

【發明說明書】

【中文發明名稱】金屬氧化物之旋塗式沉積方法

【英文發明名稱】METHODS OF SPIN-ON DEPOSITION OF METAL OXIDES

【技術領域】

【0001】

相關申請案之交互參照

本專利申請案主張於2016年1月28日提出申請且案名為「Methods of Spin-on Deposition of Metal Oxides」之美國臨時專利申請案第62/288,253號之優先權，其整體以參考文獻合併於此。

【0002】 本技術係關於半導體晶圓之規格化(scaling)與圖案化。

【先前技術】

【0003】 微影製程中縮小線寬的方法在歷史上涉及使用較大NA(數值孔徑)的光學元件、較短的曝光波長、或不同於空氣之界面介質(例如，水浸式)。因習知微影製程之解析度已接近理論極限，故製造商開始轉向雙重圖案化(DP)方法以克服光學限制。

【0004】 在材料的處理方法中(例如微影製程)，產生圖案化層包含將輻射敏感性材料薄層(例如光阻劑)塗布到基板的上表面。將該輻射敏感性材料轉變成可用作為蝕刻遮罩以將圖案轉移至基板上之下方層之起伏圖案。輻射敏感性材料的圖案化通常包含透過倍縮光罩(reticle)(及相關的光學元件)並使用如微影製程系統，將光化輻射曝光到該輻射敏感性材料上。隨後，可接續此曝光而移除輻射敏感性材料之照射過的區域(就正光阻劑的情況而言)，或移除未照射過的區

域(就負光阻劑的情況而言)，視所使用的顯影溶劑而定。此遮罩層可包含複數子層。

【0005】 用以將輻射或光的圖案曝光至基板上之習知微影技術具有各種挑戰，其限制受曝特徵部的尺寸並限制受曝特徵部之間的節距或間隔。減輕曝光限制之一習知技術為使用雙重圖案化方法，與當前習知微影技術所能達成者相比，該等方法允許以更小的節距對更小的特徵部進行圖案化。

【發明內容】

【0006】 為維持節距規格化，在N7(節點7)與小於N7下進行後端線(BEOL)溝槽圖案化必須實施小於36nm之節距圖案化。雖然圖案化此相當小的節距有挑戰性，其仍可透過各種方法來達成，方法包括EUV 13.5 nm微影製程、自身對齊雙重圖案化(SADP)、193nm自身對齊四重圖案化(SAQP)、或穿孔定向自組裝(DSA)。在溝槽圖案化處理中，有用的一技術為區域選擇性區塊化處理(area-selective blocking process)，其中相當長的線被切割成鍊狀或線端等，以形成最終期望的溝槽佈局。隨著節距微型化，此種區塊圖案的疊對(overlay)要求超出微影工具的能力。為在BEOL製程中持續節距規格化，這係要克服的重大挑戰。

【0007】 自身對齊區塊化(SAB)技術能夠克服在較小節點下的圖案化挑戰。SAB的概念為以區塊圖案疊對(具有較可處理的蝕刻選擇性挑戰)交換難處理的疊對要求。例如，形成多線層(multi-line layer)而具有不同材料的交替線。這些材料不同之處在於，這些材料中的一或更多者可在不蝕刻其他材料的情況下被選擇性蝕刻。當在此多線層上形成蝕刻遮罩且此蝕刻遮罩具有相當大的開口(暴露來自該多線層的多線材料)時，調諧給定的蝕刻處理而將這些材料中之一者作為目標，代表蝕刻遮罩開口實質上進一步縮小，使得結合蝕刻遮罩開口與多線

層(其中至少一材料被移除)而有效地產生結合的次解析度蝕刻遮罩(用以將圖案轉移至下方層)。若使用旋塗金屬硬遮罩(MHM)材料，此種圖案化尤其有用。

【0008】本文中之技術提供用以沉積旋塗金屬材料以產生金屬硬遮罩(MHM)結構的方法。包括TiO_x、ZrO_x、SnO_x、HfO_x、TaO_x等的有效旋塗式沉積。此種材料可有助於提供抗蝕刻性的差異，在此稱為提供多線層的不同「顏色」。透過能夠將旋塗金屬硬遮罩(MHM)與多線層一起使用，而在給定圖案上達成多重顏色分離，這可達成以切口為基礎的(slit-based)或自身對齊的區塊化策略。本文中之技術包括:識別用以填充給定起伏圖案中之特定開口的填充材料；將表面能量數值加以修改，而使得側壁表面與液態形式的填充材料間之界面的接觸角度數值達成無間隙填充。

【0009】當然，為了明確性的緣故，已如所述般提出相異步驟之討論順序。整體上，可依任何適合的順序執行該等步驟。此外，雖然相異的各個特徵、技術、配置等，在此可能於本發明的不同地方被討論，但吾人意欲各觀念可個別單獨地或彼此結合地去執行。因此，本發明可用許多不同的方式，去實施以及看待。

【0010】注意此發明內容段落，未詳細說明每個實施例、及/或本發明或所主張發明的增值地新穎性樣態。替代地，本發明內容僅提供不同實施例的基礎討論，以及超越先前技術的新穎性之對應點。對於本發明與實施例的額外細節及/或可能的觀點，讀者請參考如以下進一步討論之實施方式部分以及本發明的相應圖式。

【圖式簡單說明】

【0011】關於本發明的多種實施例以及許多伴隨的好處，藉由參考結合隨附圖式而考量的下列詳細說明，其更完整的認識將立即變得明顯。該等圖式未必按比例繪製，相反地，其重點在於描繪特徵、原則和概念。

【0012】圖1依據本發明所揭露之實施例，係為顯示製程流程之例示性基板片段的示意橫剖面圖。

【0013】圖2依據本發明所揭露之實施例，係為顯示表面改質之例示性基板片段的示意橫剖面圖。

【0014】圖3依據本發明所揭露之實施例，係為顯示製程流程之例示性基板片段的示意橫剖面圖。

【0015】圖4係為顯示填充材料中之空隙之基板片段的放大影像。

【0016】圖5依據本發明之技術，係為顯示無空隙填充之基板片段的放大影像。

【實施方式】

【0017】本文中之技術提供用以沉積旋塗金屬材料以產生金屬硬遮罩(MHM)結構的方法。包括TiO_x、ZrO_x、SnO_x、HfO_x、TaO_x等的有效旋塗式沉積。此種材料可有助於提供抗蝕刻性的差異，在此稱為提供多線層的不同「顏色」。透過能夠將旋塗金屬硬遮罩(MHM)與多線層一起使用，而在給定圖案上達成多重顏色分離，這可達成使用以切口為基礎的或自身對齊的區塊化策略。

【0018】在此旋塗金屬氧化物(MeO_x)整合期間的一挑戰為間隙填充。在SAQP圖案中針對18nm以下的空間進行填充間隙(其中深寬比達到5-6:1)顯著地具有挑戰性。然而，本文中之技術解決在先進節點下之狹窄節距的後端線(BEOL)溝槽圖案化中的若干挑戰。

【0019】本文中之技術解決旋塗MeOx材料之間隙填充問題。透過將溶劑系統(MeOx材料沉積其中)的表面能量與溝槽/開口之側壁及/或地板的表面能量加以匹配，而達成溝槽的無空隙填充。本文中之技術包括若干方法，藉由該等方法可提升側壁及/或地板的表面能量。此種方法包括表面處理，例如使用含氧、含氮、含氫、及含氟氣體的蝕刻後處理。另一處理包括使用稀釋氫氟酸(dHF)、硫酸-過氧化氫(SPN)等的蝕刻後濕式清潔。另一處理包括在塗佈器/顯影器系統中使用溶劑的塗佈前處理，溶劑包括異丙醇、去離子水、氫氧化四甲基銨(TMAH)、六甲基二矽氮烷(HMDS)等。另一選擇為形成保形薄膜，例如透過原子層沉積(ALD)、化學氣相沉積(CVD)、直流疊加(direct current superposition)等。

【0020】旋塗MeOx(金屬氧化物)材料之不佳的間隙填充表現的一原因為溝槽表面(及/或地板表面)與旋塗MeOx系統的表面能量之間的不匹配。例如，若旋塗MeOx材料為親水性，且若溝槽的表面(包括側壁與地板)為疏水性，則親水性材料不會完全潤濕溝槽且因此將在烘烤處理期間產生間隙。

【0021】如本文中所揭露的，表面能量的仔細匹配達成旋塗MeOx材料的無空隙之間隙填充。有許多替代性實施例。若干實施例包括：蝕刻後處理，使用單一氣體或氣體混合物並在任何電漿蝕刻腔室或其他處理腔室中進行；蝕刻後濕式清潔，使用特定化學配方；及塗佈前處理，使用特定溶劑並在徑跡工具(塗佈器/顯影器工具)中進行。因此，本文中之技術達成若干旋塗MeOx材料的無空隙及無缺陷之間隙填充。例如，針對5nmBEOL溝槽圖案化，此種填充技術達成自身對齊區塊(SAB)整合。

【0022】圖4圖解使用習知技術的間隙填充困難的範例。圖4為具有被金屬氧化物材料207填充之開口的基板片段的放大圖。然而應注意，金屬氧化物材料207的沉積在開口(被金屬氧化物填充)的底部產生空隙211。

【0023】本文中之技術包括用以在基板上沉積材料的方法。接收或以其他方式提供具有起伏圖案的基板。起伏圖案界定暴露底層的開口。起伏圖案提供界定開口的側壁表面。下方層提供界定開口的地板表面。換句話說，起伏圖案具有延伸至下方層的溝槽、或孔洞、或其他開口。這些溝槽或開口具有側部表面與底部表面。起伏圖案提供側部表面，而下方層的頂部表面作為給定孔洞或溝槽的地板表面或底部表面。在一些實施例中，起伏圖案可界定具有小於40奈米之臨界尺寸的開口。

【0024】側壁表面具有第一表面能量數值，而地板表面具有第二表面能量數值。各個材料或表面的這些表面能量數值可相同或不同，視所使用的特定材料而定。圖1圖解界定開口的例示性基板片段。注意此基板片段包括起伏圖案150與下方層135。起伏圖案150包括兩個不同材料的線。字母「A」與「B」顯示於這些材料上方。字母「C」顯示於起伏圖案中的開口上方。做為非限制性範例，註記字母C的開口可為待填充含金屬材料的溝槽。

【0025】填充材料經識別或經選擇以透過經由旋塗式沉積被沉積於基板上的方式來填充所界定之開口。填充材料可包括金屬氧化物或其他含金屬材料。

【0026】執行表面能量改質處理。表面能量改質處理將第一表面能量數值與第二表面能量數值中之至少一者加以修改，使得側壁表面或地板表面與液態形式的填充材料間之界面的接觸角度數值小於60度。此種表面能量改質處理可因此以側壁表面、地板表面、或兩者作為目標。視所選擇的表面能量改質處理的類型而定，側壁表面與液態形式的填充材料間之界面的接觸角度數值可小於60度、小於30度、或小於20度。

【0027】執行表面能量改質處理可包括將第二表面能量數值加以修改，使得地板表面與液態形式的填充材料間之界面的接觸角度數值小於60度、小於30度、或小於20度，視所執行的改質處理的類型而定。

【0028】本文中之技術提供若干用以將待填充之表面的表面能量加以修改的替代性處理。一例示性處理為在電漿處理系統中將基板暴露至電漿產物。圖2圖解此種例示性處理。電漿170可形成於基板的工作表面上方，使得電漿產物與基板表面發生反應或撞擊基板表面以改變表面能量。電漿產物的等向性流動有益於改質側壁表面。

【0029】在另一實施例中，可將可與表面發生反應或改變表面的液體基改質劑沉積於起伏圖案上。此種液體基處理可包括執行蝕刻後濕式清潔。使用特定的清潔化學品(基於起伏圖案材料與下方層的材料來選擇)，可同時清潔並改質基板。

【0030】替代性改質技術包括將保型薄膜沉積於起伏圖案上，例如透過原子層沉積、化學氣相沉積、直流疊加、或其組合。

【0031】注意可執行一或更多改質處理。在一些製程技術中，第一改質處理可用以改質側壁表面，而第二改質處理可用以改質地板表面。此外，可執行二或更多處理以視所需改質給定的一表面。在已執行一或更多改質處理之後，經由旋塗式沉積將填充材料(可為含金屬的)沉積於基板上。執行此沉積使得填充材料填充所界定之開口，其中填充材料接觸側壁表面及地板表面。在針對給定的一填充材料調諧表面能量之情況下，此種沉積產生無空隙填充。圖3圖解在填充操作之後且在選用性平坦化步驟(用以移除填充材料的任何覆蓋層)之後的基板片段的例示性結果。

【0032】做為特定且非限制性範例，以丙醇(醇類)作為基礎的低溫鈦氧化物(TiO_x)溶劑系統沉積於基板上。在沉積此金屬氧化物之前，執行氧化性蝕刻後處理並且使用異丙醇沖洗。如圖5所示，結果為金屬氧化物的無空隙填充。

【0033】在前述中，已闡述具體細節，例如處理系統的具體幾何形狀，以及使用於本文的多種元件與製程的敘述。然而，應瞭解本文之技術可在其他相

異於該等具體細節的實施例中實行，且此類細節係用於解釋而非用於限制。本文所揭露之實施例已參考隨附圖式而描述。同樣地為了解釋，已提出具體數字、材料、以及形構，來提供全面性理解。然而，實施例亦可毋須該等具體細節而實行。用相似參考符號表示具有實質上相同功能性作用的元件，故省略了任何多餘的敘述。

【0034】 多個技術被描述成許多分離的操作，以幫助了解該多個實施例。不應將敘述順序解釋為係意指該等操作必須按照順序。事實上，該等操作不需按呈現的順序執行。可依不同於所述實施例的順序執行所述操作。在其他實施例中，可實行多種額外的操作及／或省略所述操作。

【0035】 如本文中使用之「基板」或「目標基板」，通常係指涉根據本發明而被處理的物件。該基板可包括裝置的任何材料的部分或結構，特別係半導體或其他電子裝置，例如，該基板可為基座基板結構，例如半導體晶圓、倍縮遮罩、或者疊加或在基座基板結構上的層(例如薄膜)。因此，基板不限於任何特定的基座結構、表面下的或疊加的層、圖案化或未圖案化的，相反的，吾人認為其包含任何此種層或基板結構，以及任何層及／或基板結構的結合。本敘述可能指涉特定類型的基板，但僅為例示性目的。

【0036】 熟悉本技藝者亦能了解上方解釋的技術的操作，可做出多種變化，但仍達到本發明的相同目標。吾人意欲本發明的範圍涵蓋該等變化。因此，吾人意欲本發明之實施例的前述不受限制。相反地，對本發明的實施例的任何限制都呈現在下列申請專利範圍中。

【符號說明】

【0037】

135 下方層

150 起伏圖案

170 電漿

207 金屬氧化物材料

211 空隙



申請日:

IPC分類:

I643251

【發明摘要】

【中文發明名稱】金屬氧化物之旋塗式沉積方法

【英文發明名稱】METHODS OF SPIN-ON DEPOSITION OF METAL OXIDES

【中文】本文中之技術提供用以沉積旋塗金屬材料以產生金屬硬遮罩(MHM)結構的方法，在沉積處理中無空隙產生。包括TiOx、ZrOx、SnOx、HFOx、TaOx等的有效旋塗式沉積。此種材料可有助於提供材料抗蝕刻性的差異。透過能夠將旋塗金屬硬遮罩(MHM)與多線層一起使用，而可有效地使用以切口為基礎的或自身對齊的區塊化策略。本文中之技術包括:識別用以填充給定起伏圖案中之特定開口的填充材料；修改開口中之表面的表面能量數值使得側壁或地板表面與液態形式的填充材料間之界面的接觸角度數值達成無間隙或無空隙填充。

【英文】Techniques herein provide methods for depositing spin-on metal materials for creating metal hard mask (MHM) structures without voids in the deposition. This includes effective spin-on deposition of TiOx, ZrOx, SnOx, HFOx, TaOx, et cetera. Such materials can help to provide differentiation of material etch resistivity. By enabling spin-on metal hard mask (MHM) for use with a multi-line layer, a slit-based or self-aligned blocking strategy can be effectively used. Techniques herein include identifying a fill material to fill particular openings in a given relief pattern, modifying a surface energy value of surfaces within the opening such that a contact angle value of an interface between the fill material in liquid form and the sidewall or floor surfaces enables gap-free or void-free filling.

【指定代表圖】 圖2

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)



申請日:

IPC分類:

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 金屬氧化物之旋塗式沉積方法**【英文發明名稱】** METHODS OF SPIN-ON DEPOSITION OF METAL OXIDES

【中文】 本文中之技術提供用以沉積旋塗金屬材料以產生金屬硬遮罩(MHM)結構的方法，在沉積處理中無空隙產生。包括TiOx、ZrOx、SnOx、HFOx、TaOx等的有效旋塗式沉積。此種材料可有助於提供材料抗蝕刻性的差異。透過能夠將旋塗金屬硬遮罩(MHM)與多線層一起使用，而可有效地使用以切口為基礎的或自身對齊的區塊化策略。本文中之技術包括:識別用以填充給定起伏圖案中之特定開口的填充材料；修改開口中之表面的表面能量數值使得側壁或地板表面與液態形式的填充材料間之界面的接觸角度數值達成無間隙或無空隙填充。

【英文】 Techniques herein provide methods for depositing spin-on metal materials for creating metal hard mask (MHM) structures without voids in the deposition. This includes effective spin-on deposition of TiOx, ZrOx, SnOx, HFOx, TaOx, et cetera. Such materials can help to provide differentiation of material etch resistivity. By enabling spin-on metal hard mask (MHM) for use with a multi-line layer, a slit-based or self-aligned blocking strategy can be effectively used. Techniques herein include identifying a fill material to fill particular openings in a given relief pattern, modifying a surface energy value of surfaces within the opening such that a contact angle value of an interface between the fill material in liquid form and the sidewall or floor surfaces enables gap-free or void-free filling.

【指定代表圖】 圖2

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

【代表圖之符號簡單說明】

- 135 下方層
- 170 電漿

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用以在基板上沉積材料的方法，該方法包含下列步驟：

接收具有起伏圖案的一基板，該起伏圖案界定暴露一下方層的開口，該起伏圖案提供界定該開口的側壁表面，該下方層提供界定該開口的地板表面，該側壁表面具有第一表面能量數值，該地板表面具有第二表面能量數值；

識別包含一金屬硬遮罩材料的填充材料，其用以透過經由旋塗式沉積而沉積於該基板上的方式來填充所界定之該開口；

執行表面能量改質處理，該表面能量改質處理將該第一表面能量數值與第二表面能量數值中之至少一者加以修改，使得該側壁表面或該地板表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於60度；並且

在執行該表面能量改質處理之後，經由旋塗式沉積將該填充材料沉積於該基板上，使得該填充材料填充所界定之該開口並接觸該側壁表面及該地板表面。

【第2項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟包括將該第一表面能量數值加以修改，使得該側壁表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於60度。

【第3項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟使得該側壁表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於30度。

【第4項】如申請專利範圍第3項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟使得該側壁表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於20度。

【第5項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟包括將該第二表面能量數值加以修改，使得該地板表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於60度。

【第6項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟使得該地板表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於30度。

【第7項】如申請專利範圍第6項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟使得該地板表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於20度。

【第8項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟包括在一電漿處理系統中將該基板暴露至電漿產物。

【第9項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟包括在該起伏圖案上沉積一液體基改質劑。

【第10項】如申請專利範圍第9項之用以在基板上沉積材料的方法，其中在該起伏圖案上沉積該液體基改質劑之步驟包括執行蝕刻後濕式清潔。

【第11項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟包括在該起伏圖案上沉積一保型薄膜。

【第12項】如申請專利範圍第11項之用以在基板上沉積材料的方法，其中執行該表面能量改質處理之步驟包括執行選自由下列所組成之群組中的處理：原子層沉積、化學氣相沉積、及直流疊加。

【第13項】如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中該起伏圖案界定具有小於40奈米之臨界尺寸的該開口。

【第14項】 如申請專利範圍第1項之用以在基板上沉積材料的方法，其中該金屬硬遮罩材料包含金屬氧化物。

【第15項】 一種用以在基板上沉積材料的方法，該方法包含下列步驟：

接收具有一起伏圖案的一基板，該起伏圖案界定暴露一下方層的開口，該起伏圖案提供界定該開口的側壁表面，該下方層提供界定該開口的地板表面，該側壁表面具有第一表面能量數值，該地板表面具有第二表面能量數值；

識別填充材料，其用以透過經由旋塗式沉積而沉積於該基板上的方式來填充所界定之該開口；

執行表面能量改質處理，該表面能量改質處理將該第一表面能量數值與第二表面能量數值中之至少一者加以修改，使得該側壁表面或該地板表面與液態形式的該填充材料間之界面的接觸角度數值小於60度；並且

在執行該表面能量改質處理之後，經由旋塗式沉積將該填充材料沉積於該基板上，使得該填充材料填充所界定之該開口並接觸該側壁表面及該地板表面，其中將該填充材料沉積於該基板上之步驟包括使用與該第一表面能量數值匹配的一沉積溶劑系統。

【第16項】 如申請專利範圍第15項之用以在基板上沉積材料的方法，其中將該填充材料沉積於該基板上之步驟包括使用與該第二表面能量數值匹配的該沉積溶劑系統。