



(10) 授权公告号 CN 114080570 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 28

(21) 申请号 202080049603.4

(22) 申请日 2020.07.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114080570 A

(43) 申请公布日 2022.02.22

(30) 优先权数据
62/871,346 2019.07.08 US(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.07(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/068936 2020.07.06(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/004985 EN 2021.01.14

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 M·D·拉曼 S·K·穆伦 赵俊衍

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 姜煌

(51) Int.Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

G03F 7/09 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105319874 A, 2016.02.10

审查员 王万明

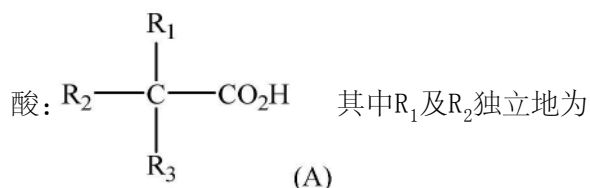
权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

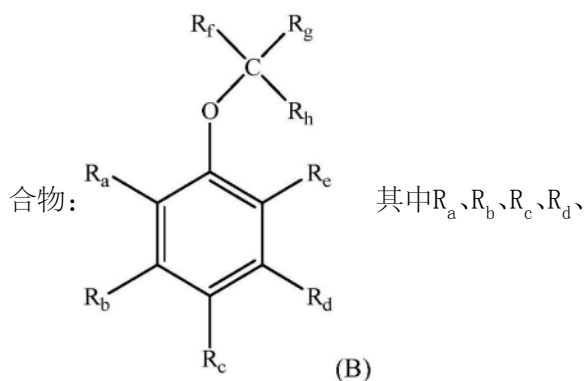
用于移除边缘保护层及残余金属硬掩模组分的冲洗剂及其使用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于从晶圆/基板的边缘及至少一个近表面移除边缘保护层及残余硬掩模组分(例如,金属)的冲洗剂及其使用方法,其中该冲洗剂包括(i)乙酸及/或结构(A)的卤化乙



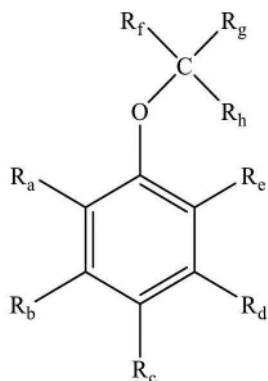
氢或卤素且 R_3 为卤素,及(ii)具有结构(B)的化



1. 一种冲洗剂,其包含

(i) 介于15重量%与35重量%之间的乙酸及

(ii) 介于85重量%与65重量%之间的具有结构B的化合物:



其中R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者可独立地为氢、经取代或未经取代的C₁₋₆烷基、经取代或未经取代的C₁₋₆烷基羰基、卤素或羟基。

2. 根据权利要求1的冲洗剂,其中R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者可独立地为经取代或未经取代的卤化C₁₋₆烷基。

3. 根据权利要求1或2的冲洗剂,其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

4. 根据权利要求1或2的冲洗剂,其中该冲洗剂含有15重量%的乙酸。

5. 根据权利要求1或2的冲洗剂,其中该冲洗剂含有20重量%的乙酸。

6. 根据权利要求1或2的冲洗剂,其中该冲洗剂含有25重量%的乙酸。

7. 根据权利要求1或2的冲洗剂,其中该冲洗剂含有30重量%的乙酸。

8. 根据权利要求1或2的冲洗剂,其中该冲洗剂含有35重量%的乙酸。

9. 一种清洁晶圆或基板的方法,其包括:用根据权利要求1或2的冲洗剂洗涤该晶圆或基板。

10. 根据权利要求9的方法,其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

11. 根据权利要求9的方法,其中该冲洗剂含有15重量%的乙酸,且其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

12. 根据权利要求9的方法,其中该冲洗剂含有20重量%的乙酸,且其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

13. 根据权利要求9的方法,其中该冲洗剂含有25重量%的乙酸,且其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

14. 根据权利要求9的方法,其中该冲洗剂含有30重量%的乙酸,且其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

15. 根据权利要求9的方法,其中该冲洗剂含有35重量%的乙酸,且其中结构B中的R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g及R_h中的每一者为氢。

16. 根据权利要求9的方法,其进一步包括选自由以下组成的组的一个或多个步骤:

(a) 将掩蔽剂涂覆于该晶圆或基板的边缘及至少一个近表面上;

(b) 加热该经涂覆的掩蔽剂以在该晶圆或基板的边缘及至少一个近表面上形成边缘保护层;

(c) 将硬掩模组合物涂覆至该晶圆或基板及该边缘保护层；

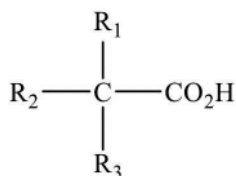
(d) 移除与该边缘保护层接触的经涂覆的硬掩模组合物的至少一部分，其中该移除包括用至少一种边缘珠粒移除剂材料冲洗该硬掩模组合物；

(e) 加热该经涂覆的硬掩模组合物以形成硬掩模；及

(f) 进行至少一次涂覆后烘烤。

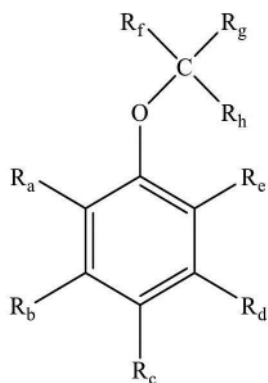
17. 一种冲洗剂，其包含

(i) 介于1重量%与10重量%之间的结构A的卤化乙酸：



其中 R_1 及 R_2 独立地为氢或卤素且 R_3 为卤素；及

(ii) 介于99重量%与90重量%之间的具有结构B的化合物：



其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者可独立地为氢、经取代或未经取代的 C_{1-6} 烷基、经取代或未经取代的 C_{1-6} 烷基羰基、卤素或羟基。

18. 根据权利要求17的冲洗剂，其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者可独立地为经取代或未经取代的卤化 C_{1-6} 烷基。

19. 根据权利要求17或18的冲洗剂，其中结构B中的 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者为氢。

20. 根据权利要求17或18的冲洗剂，其中在结构A的卤化乙酸中， R_1 及 R_2 各自为氢且 R_3 为选自氟、溴、碘及氯中的卤素。

21. 根据权利要求17或18的冲洗剂，其中在结构A的卤化乙酸中， R_1 、 R_2 及 R_3 中的两者或更多者为选自氟、溴、碘及氯中的卤素。

22. 根据权利要求17或18的冲洗剂，其中结构A的卤化乙酸为二氟乙酸，且其中结构B中的 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者为氢。

23. 根据权利要求17或18的冲洗剂，其中结构A的卤化乙酸为三氟乙酸，且其中结构B中的 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者为氢。

24. 一种清洁晶圆或基板的方法，其包括：

用根据权利要求17或18的冲洗剂洗涤该晶圆或基板。

25. 根据权利要求24的方法，其进一步包括选自由以下组成的组的一个或多个步骤：

(a) 将掩蔽剂涂覆于该晶圆或基板的边缘及至少一个近表面上；

- (b) 加热该经涂覆的掩蔽剂以在该晶圆或基板的边缘及至少一个近表面上形成边缘保护层;
- (c) 将硬掩模组合物涂覆至该晶圆或基板及该边缘保护层;
- (d) 移除与该边缘保护层接触的经涂覆的硬掩模组合物的至少一部分,其中该移除包括用至少一种边缘珠粒移除剂材料冲洗该硬掩模组合物;
- (e) 加热该经涂覆的硬掩模组合物以形成硬掩模;及
- (f) 进行至少一次涂覆后烘烤。

用于移除边缘保护层及残余金属硬掩模组分的冲洗剂及其使用方法

[0001] 背景

[0002] 领域

[0003] 所公开的主题涉及一种用于在光刻图案化工艺中移除边缘保护层的冲洗剂及其用途。新颖冲洗剂经配制以从晶圆/基板表面移除边缘保护层及残余硬掩模组分(例如,金属)两者。

[0004] 相关技术

[0005] 多个抗反射层及硬掩模用于高级光刻图案化工艺。举例而言,在光刻胶未提供足够的抗干式蚀刻性的情况下,充当硬掩模且在基板蚀刻期间具有高抗蚀刻性的光刻胶的底层及/或抗反射涂层为优选的。一种方法为将硅、钛、锆、铝或其他金属材料并入至有机光刻胶层下方的层中。另外,可将另一高碳含量抗反射或掩蔽层置放于含金属抗反射层的下方以形成高碳膜/硬掩模膜/光刻胶的三层。这样的层可用于改良成像工艺的光刻性能。然而,光刻及蚀刻工具中的金属污染以及制造期间晶圆之间的交叉污染可以是应避免的问题。

[0006] 用于减少集成电路组件的制造期间的金属污染的一种工艺及设备描述于美国专利第8,791,030号(“Iwao”)中,其在此以全文并入本文中。根据Iwao,将掩蔽剂供应至晶圆/基板的边缘且烘烤,以在晶圆/基板的边缘形成掩蔽膜(又称为边缘保护层(“EPL”)或边缘掩蔽层)。随后将硬掩模组合物涂布在晶圆/基板及EPL上。使用边缘珠粒移除剂(“EBR”)移除覆盖边缘保护层的硬掩模组合物的部分且烘烤硬掩模组合物以形成硬掩模。随后用EPL移除溶液来移除EPL。结果为硬掩模与晶圆/基板的边缘间隔开,由此减少污染。

[0007] 形成EPL的掩蔽剂描述于标题为“光刻组合物及其使用方法”的专利申请PCT/EP2018/056322(作为W0/2018/167112公开)中,该申请以全文引用的方式并入本文中。其中所公开的组合物在电子装置的制造期间防止基板/晶圆边缘处出现金属污染。如PCT/EP2018/056322中所解释,期望经涂覆的EPL能够在实现及/或维持商业上可接受的工艺时间的速率下被容易地移除而不会对硬掩模具有负面或损害效应(诸如可通过湿式蚀刻而发生)。

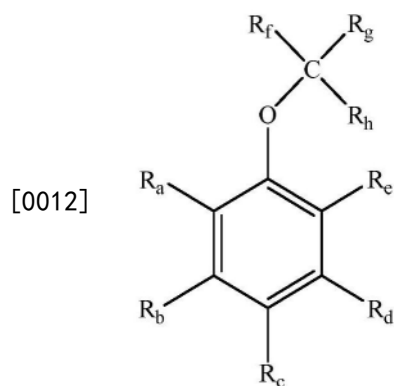
[0008] PCT/EP2018/056322进一步阐述了如本文图2a-f中所说明的用于制造电子装置的方法中用于涂覆掩蔽剂以形成EPL的通用工艺。在该工艺中,将金属硬掩模组合物或金属氧化物光刻胶组合物(统称为“硬掩模”或“硬掩模组合物”)涂覆于基板及EPL上(参见图2c)。随后用EBR及/或背面冲洗剂(“BR”)材料冲洗EPL及硬掩模组合物以移除与EPL接触的硬掩模组合物的至少一部分(参见图2d)。尽管如此,即使在使用EBR或BR冲洗之后,与EPL接触的硬掩模组合物的一个或多个部分仍可能存留。举例而言,硬掩模组合物可部分穿透EPL或底切EPL边缘。因而,在EBR冲洗期间可能不会移除一定量的硬掩模及/或该硬掩模与EPL接触的组分。迄今为止,尚未鉴别出提供用于EPL及硬掩模的剩余残余组分(例如,金属)两者的同时移除的组合物或工艺/方法。取而代之的,移除EPL的步骤必须后接后续处理步骤(例如,用额外EBR冲洗),在该步骤中硬掩模的任何剩余残余组分从晶圆/基板的边缘及近表面移除。此额外步骤成本高且费时,且因此在利用EPL时,与实现及/或维持商业上可接受的工艺

时间不一致。

[0009] 因此,持续需要能够以比已知EPL冲洗剂更快的速率移除EPL及硬掩模的任何剩余残余组分同时避免对硬掩模产生负面或损害效应的材料。如下文所论述,所公开的主题解决本领域中已知的关于移除EPL及硬掩模的任何剩余残余组分的缺点。所公开的主题提供用于从晶圆/基板的边缘及近表面快速且高效地移除经涂覆的EPL以及剩余硬掩模组分及残余物的组合物以及制造方法及工艺。

[0010] 概述

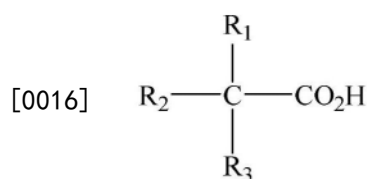
[0011] 在一个方面中,所公开的主题涉及一种用于在光刻工艺中从晶圆/基板表面的边缘移除EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)的冲洗剂,其中该冲洗剂包括(i)介于约15重量%与约35重量%之间的乙酸及(ii)介于约85重量%与约65重量%之间的具有结构B的化合物:



[0013] 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者可独立地为氢、经取代或未经取代的烷基(其优选为 C_{1-6} 烷基)、经取代或未经取代的卤化烷基(其优选为卤化 C_{1-6} 烷基)、经取代或未经取代的烷基羰基(其优选为 C_{1-6} 烷基羰基)、卤素及羟基。在另一方面中,具有结构B的化合物为苯甲醚(即其中结构B中的 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者为氢)。

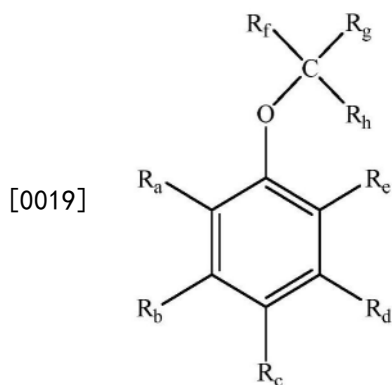
[0014] 在另一方面中,所公开的主题涉及一种用于在光刻工艺中从晶圆/基板表面的边缘移除EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)的冲洗剂,其中该冲洗剂包括:

[0015] (i) 介于约1重量%与约10重量%之间的结构A的卤化乙酸:



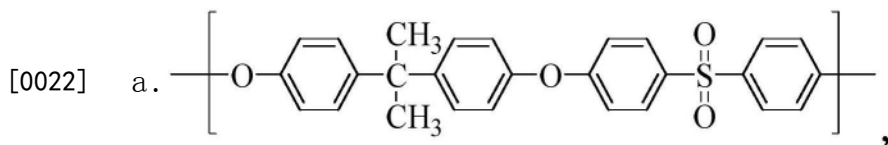
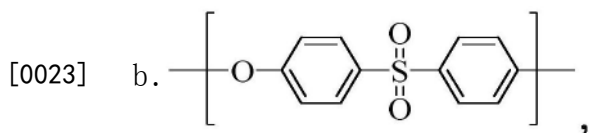
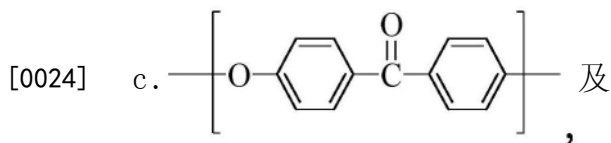
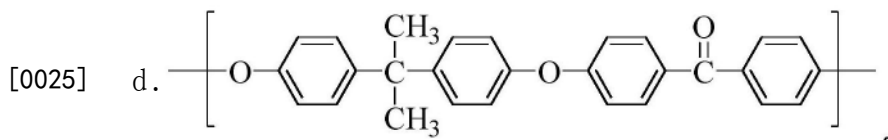
[0017] 其中 R_1 及 R_2 独立地为氢或卤素且 R_3 为卤素;及

[0018] (ii) 介于约99重量%与约90重量%之间的具有结构B的化合物:



[0020] 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者独立地为氢、经取代或未经取代的烷基(其优选为 C_{1-6} 烷基)、经取代或未经取代的卤化烷基(其优选为卤化 C_{1-6} 烷基)、经取代或未经取代的烷基羰基(其优选为 C_{1-6} 烷基羰基)、卤素及羟基。在另一方面中,具有结构A的化合物为三氟乙酸(即其中结构A中的 R_1 、 R_2 及 R_3 中的每一者为氟)或二氟乙酸(即其中 R_3 及 R_1 与 R_2 中的一者为氟,且 R_1 与 R_2 中的另一者为氢)。在又一方面中,具有结构B的化合物为苯甲醚(即其中结构B中的 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者为氢)。

[0021] 在另一方面中,该冲洗剂在光刻工艺中从晶圆/基板表面的边缘及近表面移除由PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂形成的EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)方面尤其有效。在另一方面中,冲洗剂溶液对于移除由PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂形成的EPL尤其有效。在又一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂,其中该掩蔽剂包括具有下式中的一或多者的聚合物单元:



[0026] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)介于约15重量%与约35重量%之间的乙酸及(ii)介于约85重量%与约65重量%之间的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约15重量%的乙酸及(ii)优选约85重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。

[0027] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约20重量%的乙酸及(ii)优选约80重量%的苯

甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约25重量%的乙酸及(ii)优选约75重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。

[0028] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约30重量%的乙酸及(ii)优选约70重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。

[0029] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约35重量%的乙酸及(ii)优选约65重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。

[0030] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)介于约1重量%与约10重量%之间的三氟乙酸及/或二氟乙酸及(ii)介于约99重量%与约90重量%之间的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。

[0031] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约1重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)优选约99重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0032] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约2重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)优选约98重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0033] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约3重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)约97重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0034] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约4重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)优选约96重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0035] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约5重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)约95重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0036] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约6重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)约94重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0037] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约7重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)优选约93重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

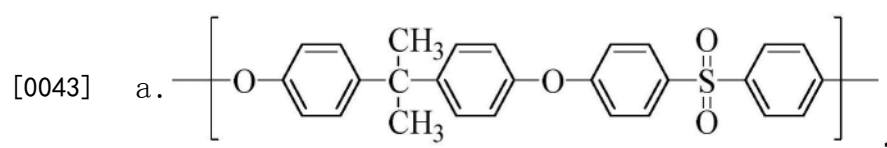
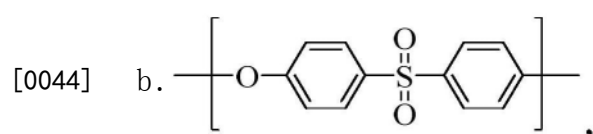
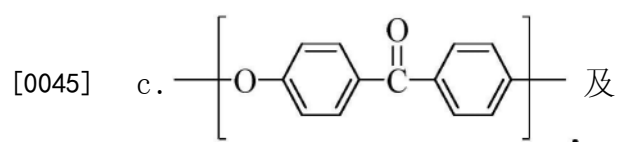
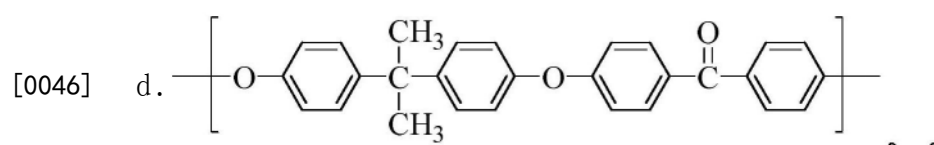
[0038] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约8重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)约92重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0039] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约9重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)约91重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0040] 在另一方面中,该冲洗剂包括(i)约10重量%的结构A的卤化乙酸及(ii)优选约90重量%的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

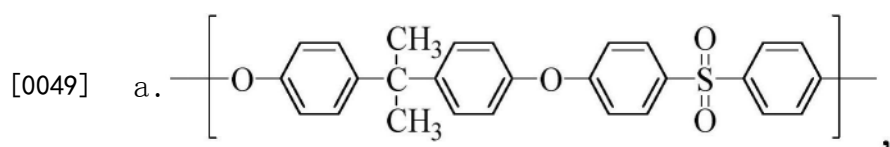
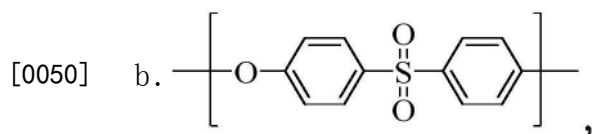
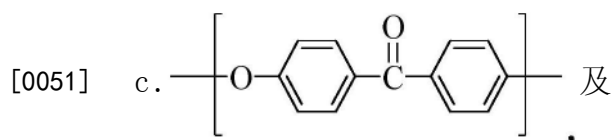
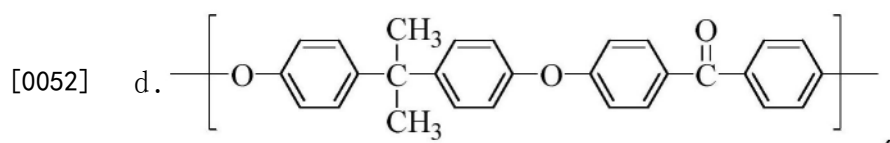
[0041] 在另一方面中,所公开的主题涉及一种在光刻工艺中(包括在电子装置的制造中)使用该冲洗剂以从晶圆/基板的边缘及近表面移除EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)的方法及工艺。

[0042] 在一个方面中,该方法及工艺包括通过用该冲洗剂洗涤该晶圆/基板来移除该EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)的步骤。因此,该方法和工艺可以称为清洁晶圆或基板的方法,包括用冲洗剂清洗晶圆或基板。在另一方面中,该方法及工艺包括用掩蔽剂处理晶圆/基板边缘及近表面以形成EPL的步骤。在又一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂。在又一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂,其中该掩蔽剂包括具有下式中的一或多者的聚合物单元:

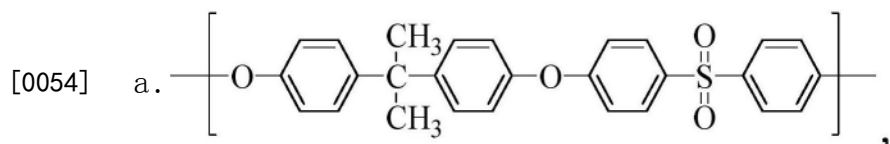
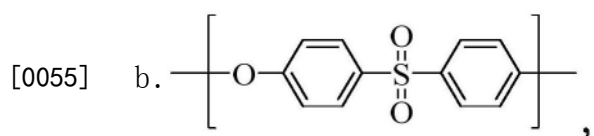
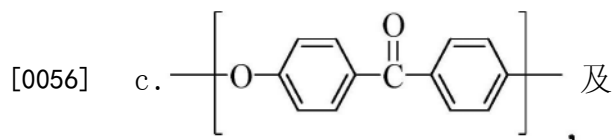
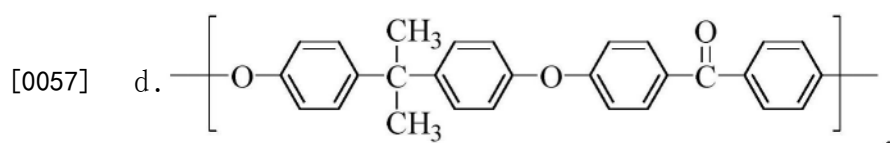


[0047] 在另一方面中,该方法及工艺包括一个或多个选自由以下组成的组的额外步骤:(a) 加热该掩蔽剂以形成该EPL;(b) 将硬掩模组合物涂覆至该基板及该EPL;(c) 通过用EBR及/或BR材料冲洗该硬掩模组合物及EPL来移除与该EPL接触的硬掩模组合物的至少一部分;(d) 加热该硬掩模组合物以形成硬掩模;及(e) 进行至少一次涂覆后烘烤。

[0048] 在另一方面中,该方法及工艺在不存在插入步骤的情况下包括依序进行以下步骤:(i) 用掩蔽剂处理晶圆/基板边缘及近表面;(ii) 加热经涂覆的掩蔽剂以形成EPL;(iii) 将硬掩模组合物涂覆至该基板及该EPL;(iv) 通过用EBR及/或BR材料冲洗该硬掩模组合物及EPL来移除与该EPL接触的硬掩模组合物的至少一部分;(v) 加热该硬掩模组合物以形成硬掩模;(vi) 通过用该冲洗剂洗涤该晶圆/基板来移除该EPL及残余硬掩模组分;及(vii) 任选地进行至少一次涂覆后烘烤。本领域技术人员将认识到,依序进行前述步骤并不排除在所依序进行的步骤之前或之后进行步骤(例如,供应晶圆/基板)。在另一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂。在又一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂,其中该掩蔽剂包括具有下式中的一或多者的聚合物单元:

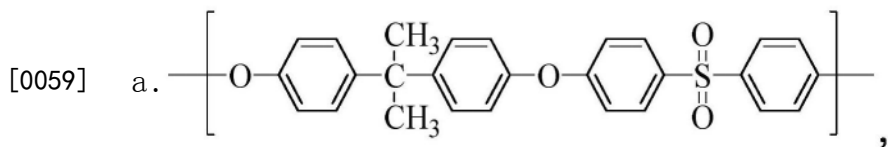
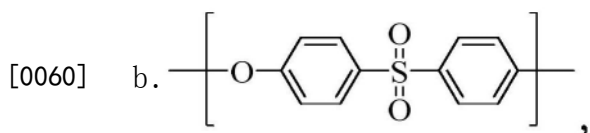
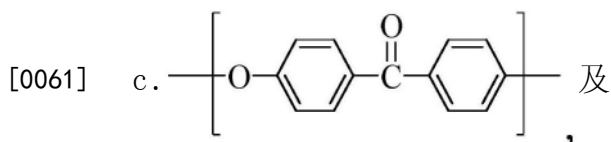
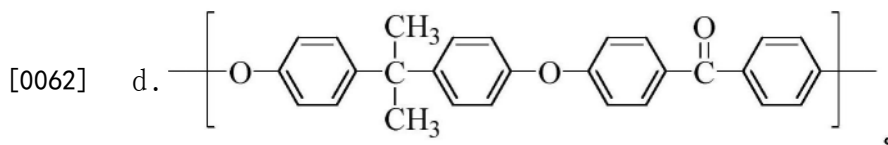


[0053] 在另一方面中,所公开的主题涉及涂覆且将边缘保护层及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)从晶圆/基板移除的方法及工艺,该方法及工艺包括以下步骤:(a)将掩蔽剂涂覆于该晶圆/基板的边缘及近表面;(b)加热该掩蔽剂以在该晶圆/基板的边缘及近表面形成该EPL;(c)将硬掩模组合物涂覆至该晶圆/基板及该EPL;(d)通过用至少一种EBR及/或BR材料冲洗该硬掩模组合物来移除与该EPL接触的硬掩模组合物的至少一部分;(e)加热该硬掩模组合物以形成硬掩模;(f)用冲洗剂洗涤该晶圆/基板,该冲洗剂包括:(i)介于约15重量%与约35重量%之间的乙酸及(ii)介于约85重量%与约65重量%之间的苯甲醚及/或具有结构B的化合物;及(g)任选地进行至少一次涂覆后烘烤步骤。在另一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂。在又一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂,其中该掩蔽剂包括具有下式中的一或多者的聚合物单元:



[0058] 在另一方面中,所公开的主题涉及涂覆且将边缘保护层及残余硬掩模组分(例如,

诸如锡或钛的金属)从晶圆/基板移除的方法及工艺,该方法及工艺包括以下步骤:(a)将掩蔽剂涂覆于该晶圆/基板的边缘及近表面;(b)加热该掩蔽剂以在该晶圆/基板的边缘及近表面形成该EPL;(c)将硬掩模组合物涂覆至该晶圆/基板及该EPL;(d)通过用至少一种EBR及/或BR材料冲洗该硬掩模组合物来移除与该EPL接触的硬掩模组合物的至少一部分;(e)加热该硬掩模组合物以形成硬掩模;(f)用冲洗剂洗涤该晶圆/基板,该冲洗剂包括:(i)介于约1重量%与约10重量%之间的结构A的卤化乙酸及(ii)介于约99重量%与约90重量%之间的苯甲醚及/或具有结构B的化合物;及(g)任选地进行至少一次涂覆后烘烤步骤。在另一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂。在又一方面中,该掩蔽剂为PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂,其中该掩蔽剂包括具有下式中的一或多者的聚合物单元:



[0063] 在另一方面中,结构A的卤化乙酸为三氟乙酸及二氟乙酸中的至少一者。

[0064] 附图简述

[0065] 随附图包括在内以提供对所公开的主题的进一步理解且并入及构成本说明书的一部分,其说明所公开的主题的实施方案且与本说明书一起用以解释所公开的主题的原理。在图中:

[0066] 图1说明在其上涂覆有EPL的晶圆/基板;

[0067] 图2a-f说明针对使用本文所公开的冲洗剂溶液的方法及工艺的一个实施方案的示意性图示。在图2a中,掩蔽剂被涂覆于基板的边缘上。在图2b中,掩蔽剂经加热以形成EPL。在图2c中,硬掩模组合物被涂覆于基板及EPL上。在图2d中,硬掩模组合物及EPL经EBR冲洗以移除与EPL接触的硬掩模组合物的至少一部分。在图2e中,硬掩模组合物经加热以形成硬掩模。在图2f中,用冲洗剂从晶圆/基板的边缘移除EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属);

[0068] 图3为说明在使用包括乙酸及苯甲醚的所公开冲洗剂的不同配制剂使EPL从晶圆/基板表面的边缘移除之后存在于该晶圆/基板表面上的残余金属(即钛)含量的图表;及

[0069] 图4为说明在使用包括三氟乙酸及苯甲醚的所公开冲洗剂的不同配制剂使EPL从晶圆/基板表面的边缘移除之后存在于该晶圆/基板表面上的残余金属(即钛)含量的图表。

[0070] 定义

[0071] 除非另外说明,否则对于本申请,用于本说明书及权利要求中的以下术语应具有以下含义。

[0072] 在此申请中,除非另外具体说明,否则单数的使用包括复数,且措辞“一(a/an)”及“该”意谓“至少一个(种)”。此外,术语“包括(including)”以及其他形式(诸如“包括(includes)”及“包括(included)”)的使用不具限制性。同样,除非另外具体说明,否则诸如“要素(element)”或“组分(component)”的术语涵盖包括一个单元的要素或组分及包括超过一个单元的要素或组分两者。如本文中所使用,除非另外指示,否则连接词“及”意欲为包括性的且连接词“或”不意欲为排他性的。举例而言,词组“或替代地”意欲为排他性的。如本文中所使用,术语“及/或”是指前述要素的任何组合,包括使用单个要素。

[0073] 当与可测量数值变量结合使用时,术语“约”或“大约”是指变数的所指示值及在所指示值的实验误差内(例如,在平均值的95%置信界限内)或在所指示值的百分比(例如,±10%、±5%)内的变量的所有值,以范围较大的为准。

[0074] 如本文中所使用,“C_{x-y}”表示链中的碳原子数。举例而言,C₁₋₆烷基是指具有1至6个碳的链的烷基链(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基)。除非另外具体说明,否则该链可为直链或支链。

[0075] 除非另外指示,否则“烷基”是指可为直链、支链(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基等)、环状(例如,环己基、环丙基、环戊基等)或多环状(例如,降冰片基、金刚烷基等)的烃基。这些烷基部分可经取代或未经取代。

[0076] “卤化烷基”是指如上文所定义的直链、环状或支链饱和烷基,其中一个或多个氢已由卤素(例如,F、Cl、Br及I)替代。因此,举例而言,氟化烷基(又称为“氟烷基”)是指如上文所定义的直链、环状或支链饱和烷基,其中一个或多个氢已由氟替代(例如,三氟甲基、全氟乙基、2,2,2-三氟乙基、全氟异丙基、全氟环己基等)。这样的卤烷基部分(例如,氟烷基部分)若未经全卤化/多卤化,则可未经取代或进一步经取代。

[0077] “烷氧基(alkoxy)”(又称为“烷基氧基(alkyloxy)”)是指如上文所定义的烷基,其经由氧基(-O-)部分连接(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、1,2-异丙氧基、环戊氧基、环己氧基等)。这些烷氧基部分可经取代或未经取代。

[0078] “烷基羰基”是指如上文所定义的烷基,其经由羰基(-C(=O-))部分连接(例如,甲基羰基、乙基羰基、丙基羰基、丁基羰基、环戊基羰基等)。这些烷基羰基部分可经取代或未经取代。

[0079] “卤基(halo)”或“卤基(halide)”是指卤素(例如,F、Cl、Br及I)。

[0080] “羟基”(又称为“氢氧基”)是指-OH基团。

[0081] 除非另外指示,否则当提及烷基、烷氧基、氟化烷基等时,术语“经取代”是指还含有一个或多个取代基的这些部分中的一者,该取代基包括但不限于以下取代基:烷基、经取代的烷基、未经取代的芳基、经取代的芳基、烷基氧基、烷基芳基、卤烷基、卤基、羟基、氨基及氨基烷基。类似地,术语“未经取代”是指其中除氢之外无取代基存在的这些相同部分。

[0082] 本文所用的章节标题是出于组织目的且不应理解为限制所描述的主题。本申请中所引用的所有文献或文献的部分(包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍及论文)在本文中出于任何目的明确地以全文引用的方式并入本文中。在所并入的文献及类似材料中的任

一者以与本申请中的术语的定义相矛盾的方式定义术语的情况下,以本申请为准。

[0083] 详细说明

[0084] 应理解,前文一般描述及以下详细描述均为说明性及解释性的,且并不限制如所要求保护的主体。本领域技术人员根据本说明书中所提供的描述将显而易知所公开的主题的目标、特征、优势及构想,且本领域技术人员基于本文中呈现的描述将可容易地实践所公开的主题。出于解释目的包括对任何“优选实施方案”及/或展示用于实践所公开的主题的优选模式的实施例进行的描述,且“优选实施方案”及/或实施例并不意欲限制权利要求的范围。

[0085] 本领域技术人员还将显而易见,可在不脱离本文所公开的主题的精神及范围的情况下,基于本说明书中所描述的方面来在如何实践所公开的主题的方面进行各种修改。

[0086] 如上文所阐述,所公开的主题涉及一种冲洗剂,该冲洗剂包括(i)乙酸及/或结构A的卤化乙酸及(ii)苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物(即,处于结构B的范围内的除苯甲醚以外的化合物),该冲洗剂可用于在光刻工艺中从晶圆/基板表面的边缘及近表面移除EPL及残余硬掩模组分(例如,诸如锡或钛的金属)。

[0087] 冲洗剂组分

[0088] 冲洗剂包括呈不同浓度的(i)乙酸(CAS 64-19-7)或结构A的卤化乙酸及(ii)苯甲醚(CAS 100-66-3;又称为甲氧基苯或甲基苯基醚)及/或苯甲醚的衍生物。冲洗剂包括例如介于约15重量%至约35重量%之间的乙酸及介于约85重量%与约65重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。冲洗剂可替代地包括介于约1重量%与约10重量%之间的结构A的卤化乙酸及介于约99重量%与约90重量%之间的苯甲醚及/或具有结构B的化合物。

[0089] 本领域技术人员将认识到,超过约35重量%的乙酸或超过约10重量%的结构A的卤化乙酸的量一般而言将对晶圆/基板及/或压印于其上的其他特征(feature)具有不利影响,尽管这样的组合物在移除EPL及残余硬掩模组分时有效。然而,在晶圆/基板经得起暴露于较高重量百分比的乙酸或结构A的卤化乙酸的程度上,所公开的冲洗剂可包括超过约35重量%的乙酸的量或超过约10重量%的结构A的卤化乙酸的量。

[0090] 本领域技术人员还将容易认识到,可在这些范围内调整乙酸及/或结构A的卤化乙酸以及苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的量,且其所有这样的组合均处于所公开的主题的范围内,且乙酸及/或结构A的卤化乙酸与苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的组合相对量不一定需要等于100重量%。在一个实施方案中,举例而言,冲洗剂包括约20重量%的乙酸及约75重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在另一实施方案中,冲洗剂包括约30重量%的乙酸及约70重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在又一实施方案中,冲洗剂可包括约32.5重量%的乙酸及约67重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在又一实施方案中,冲洗剂可包括约18.5重量%的乙酸及约75重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在其他实施方案中,冲洗剂可包括约2重量%的结构A的卤化乙酸及约98重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在其他实施方案中,冲洗剂可包括约4重量%的结构A的卤化乙酸及约96重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在其他实施方案中,冲洗剂可包括约10重量%的结构A的卤化乙酸及约90重量%的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。

[0091] 本领域技术人员将进一步认识到,包括介于“约15重量%与约35重量%”之间的乙酸或介于“约1重量%与约10重量%”之间的结构A的卤化乙酸的冲洗剂并非经严格定界的

范围,且可包括略微超出那些范围的乙酸及/或结构A的卤化乙酸的量。在一个实施方案中,举例而言,包括介于“约15重量%与约35重量%”之间的乙酸及/或介于“约1重量%与约10重量%”之间的结构A的卤化乙酸的冲洗剂可包括 $\pm 10\%$ 重量百分比的乙酸及/或结构A的卤化乙酸。因此,包括“约15重量%”的乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于13.5重量%与16.5重量%之间的乙酸。包括“约20重量%的乙酸”的冲洗剂的实施方案可包括介于18重量%与22重量%之间的乙酸。包括“约30重量%”的乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于27重量%与33重量%之间的乙酸。类似地,包括“约2重量%”的结构A的卤化乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于1.8重量%与2.2重量%之间的结构A的卤化乙酸。包括“约4重量%”的结构A的卤化乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于3.6重量%与4.4重量%之间的结构A的卤化乙酸。包括“约10重量%”的结构A的卤化乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于9重量%与11重量%之间的结构A的卤化乙酸。

[0092] 在一个实施方案中,举例而言,包括介于“约15重量%与约35重量%”之间的乙酸及/或介于“约1重量%与约10重量%”之间的结构A的卤化乙酸的冲洗剂可包括 $\pm 5\%$ 重量百分比的乙酸及/或结构A的卤化乙酸。因此,包括“约15重量%”的乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于14.25重量%与15.75重量%之间的乙酸。包括“约20重量%”的乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于19重量%与21重量%之间的乙酸。包括“约30重量%”的乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于28.5重量%与31.5重量%之间的乙酸。类似地,包括“约2重量%”的结构A的卤化乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于1.9重量%与2.1重量%之间的结构A的卤化乙酸。包括“约4重量%”的卤化乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于3.8重量%与4.2重量%之间的结构A的卤化乙酸。包括“约10重量%”的结构A的卤化乙酸的冲洗剂的实施方案可包括介于9.5重量%与10.5重量%之间的结构A的卤化乙酸。

[0093] 本领域技术人员将进一步认识到,包括介于“约85重量%与约65重量%”之间或介于“约99重量%与约90重量%”之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂并非经严格定义的范围,且可包括略微超出那些范围的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的量。在一个实施方案中,举例而言,包括介于“约85重量%与约65重量%”之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂可包括 $\pm 10\%$ 重量百分比的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。因此,包括“约85重量%”的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂的实施方案可包括介于93.5重量%与76.5重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。包括“约80重量%”的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂的实施方案可包括介于88重量%与72重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。包括“约70重量%”的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂的实施方案可包括介于77重量%与63重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。

[0094] 在另一实施方案中,举例而言,包括介于“约85重量%与约65重量%”之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂可包括 $\pm 5\%$ 重量百分比的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。因此,包括“约85重量%”的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂的实施方案可包括介于89.25重量%与80.75重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。包括“约80重量%”的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂的实施方案可包括介于84重量%与76重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。包括“约70重量%”的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的冲洗剂的实施方案可包括介于76.5重量%与73.5重量%之间的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。

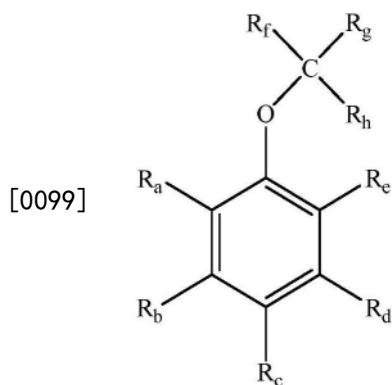
[0095] 在另一实施方案中,冲洗剂基本上由以下组成:呈不同浓度的(i)乙酸及/或结构

的卤化乙酸及(ii)苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在这样的实施方案中,乙酸及/或结构A的卤化乙酸与苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的组合量并非等于100重量%,且可包括实质上不会改变冲洗剂的有效性的其他成分(例如,包括水的一种或多种额外溶剂、常见添加剂及/或杂质)。因此,在其他实施方案中,冲洗剂可包括具有不同量的水的乙酸及/或结构A的卤化乙酸。在一个这样的实施方案中,冲洗剂可包括具有超过1重量%的水的乙酸及/或结构A的卤化乙酸。在另一该实施方案中,冲洗剂可包括无水乙酸(又称为冰乙酸)(即,具有小于1重量%的水的乙酸)。举例而言,这样的实施方案还可包括具有不同量的杂质的乙酸、无水/冰乙酸及/或结构A的卤化乙酸的不同技术等级(例如,试剂级、痕量级、超痕量级、电子级、HPLC级等)。

[0096] 在另一实施方案中,冲洗剂由以下组成:呈不同浓度的(i)乙酸及/或结构A的卤化乙酸及(ii)苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物。在这样的实施方案中,乙酸及/或结构A的卤化乙酸及苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的组合量等于约100重量%,但还可包括其他少量及/或痕量的杂质,其以实质上不改变冲洗剂的有效性的这样的少量存在。举例而言,在一个该实施方案中,冲洗剂可含有2重量%或更少的总杂质及/或其他成分(例如,包括水的一种或多种额外溶剂)。在另一实施方案中,冲洗剂可含有1重量%或更少的总杂质及/或其他成分(例如,包括水的一种或多种额外溶剂)。在另一实施方案中,冲洗剂可含有0.05重量%或更少的总杂质及/或其他成分(例如,包括水的一种或多种额外溶剂)。举例而言,这样的实施方案可包括无水/冰乙酸。举例而言,这样的实施方案还可包括具有不同量的杂质的乙酸、无水/冰乙酸及/或结构A的卤化乙酸的不同技术等级(例如,试剂级、痕量级、超痕量级、电子级、HPLC级等)。举例而言,这样的实施方案还可包括以远低于0.05重量%(例如,呈ppb含量)的量存在的痕量的金属杂质。

[0097] 本领域技术人员将进一步认识到,可用于所公开的冲洗剂中的结构A的卤化乙酸包括(i)那些结构A的卤化乙酸化合物,其中 R_1 及 R_2 各自为氢且 R_3 为选自氟、溴、碘及氯中的卤素,(ii)那些结构A的卤化乙酸化合物,其中 R_1 、 R_2 及 R_3 中的两者或更多者为选自氟、溴、碘及氯中的相同卤素,及(iii)那些结构A的卤化乙酸化合物,其中 R_1 、 R_2 及 R_3 中的两者或更多者为选自氟、溴、碘及氯中的不同卤素。这样的化合物的实例包括但不限于氟乙酸、碘乙酸、溴乙酸、氯乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、二碘乙酸、三碘乙酸、二溴乙酸、三溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸以及包括两种或更多种不同卤素的卤化乙酸(例如,其中结构A中的 R_1 、 R_2 及 R_3 中的两者或更多者各自为不同卤素)。冲洗剂可进一步包括两种或更多种结构A的卤化乙酸的混合物。

[0098] 本领域技术人员将进一步认识到,包括经不同方式取代的苯甲醚化合物的苯甲醚的衍生物还可用于所公开的冲洗剂。就此而言,所公开的冲洗剂包括乙酸或结构A的卤化乙酸及以下结构B的苯甲醚及/或苯甲醚的衍生物的混合物:



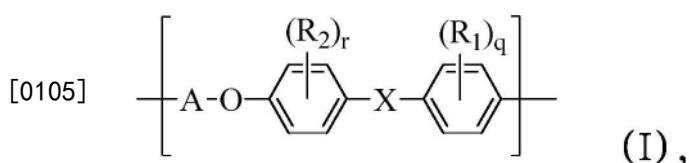
[0100] 结构B

[0101] 其中如上文所描述, R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 、 R_g 及 R_h 中的每一者可独立地为氢、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的卤化烷基、经取代或未经取代的烷基羰基、卤素及羟基。适用于所描述及/或所要求保护的冲洗剂中的苯甲醚的特定衍生物的实例包括但不限于卤化苯甲醚化合物(例如, 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及 R_e 中的一或多者各自独立地为氟、碘、溴或氯)。

[0102] EPL掩蔽剂

[0103] 所公开的冲洗剂适用于移除在晶圆/基板的边缘及近表面上所形成的EPL。在一个实施方案中, 所公开的冲洗剂适用于移除由PCT/EP2018/056322中所描述及/或要求保护的掩蔽剂所形成的EPL, 包括具有以下组分的那些掩蔽剂:

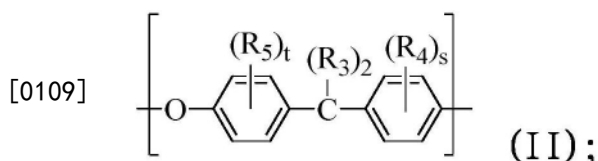
[0104] a. 包括具有结构(I)的单元的聚合物:



[0106] 其中

[0107] X选自 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 及 $-O-$ 的组;

[0108] A是直接键或A选自结构(II)的组:



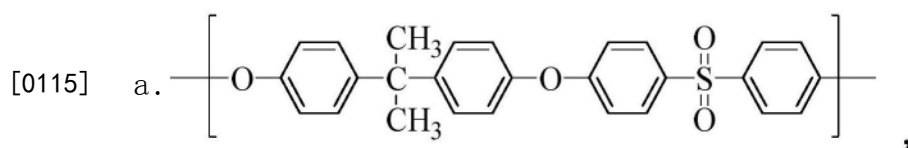
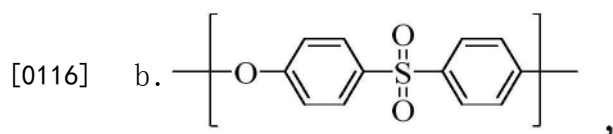
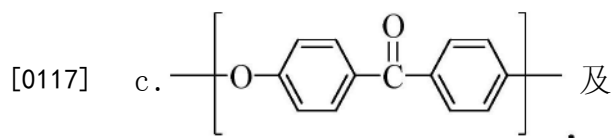
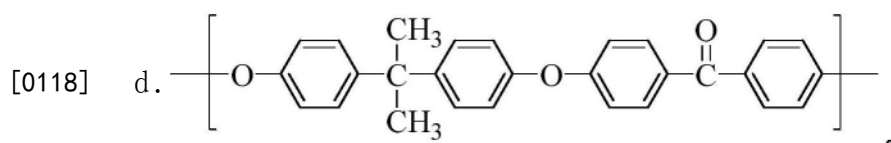
[0110] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 各自独立地选自以下的组: H、卤基、 (C_{1-3}) 烷基、 (C_{1-3}) 氟化烷基、羟基、 (C_{1-3}) 烷氧基及 (C_{1-3}) 烷基羰基; 及

[0111] q 、 r 、 s 及 t 各自独立地选自由以下组成的组: 0、1、2、3及4; 及

[0112] b. 有机溶剂,

[0113] 其中该聚合物的平均分子量小于50000。

[0114] 在EPL由PCT/EP2018/056322中所公开及/或要求保护的组合物形成的另一实施方案中, 冲洗剂在具有上文所展示的结构(I)的聚合物单元为以下中的一者且优选以下中的一者的情况下尤其有效:



[0119] 在涂覆时, EPL可例如以至少约0.5mm的宽度涂覆。替代地, EPL可以至少约0.75mm的宽度涂覆。此外, EPL可以不超过约2.0mm的宽度涂覆。替代地, EPL可以不超过约1.0mm的宽度涂覆。

[0120] 参考图1, 当将EPL涂覆于晶圆/基板1时, 将EPL涂覆于晶圆/基板的边缘2, 且涂覆于晶圆/基板的邻近于晶圆/基板的边缘的一个或多个表面(即, 顶表面3及/或底表面4)上。因此, EPL可经定位而覆盖基板的边缘且在基板的前部及/或背面延伸。举例而言, EPL可涂覆于边缘的近表面上, 且在晶圆/基板的顶表面上延伸出约0.5mm至约2.0mm的宽度, 在边缘上且随后在晶圆/基板边缘的背面上延伸出约2.5mm的宽度。

[0121] 硬掩模

[0122] 如上文所指出, 所公开的冲洗剂有利地提供从晶圆/基板的边缘及近表面同时移除经涂覆的EPL及剩余硬掩模组分(例如, 其中硬掩模已穿透或底切EPL)。可用所公开的冲洗剂移除的残余硬掩模组分的实例包括用于光刻工艺中的金属硬掩模组合物及金属氧化物光刻胶组合物两者的成分。适合的金属硬掩模及金属氧化物光刻胶组合物包括但不限于美国专利第9,315,636号、第8,568,958号、第9,201,305号、第9,296,922号、第9,409,793号及第9,499,698号以及美国专利申请第62/437,449号(2016年12月21日申请)及第14/978,232号(2015年12月22日申请)中描述的那些, 其在此以全文引用的方式并入本文中。移除或可通过所公开的冲洗剂移除的硬掩模组分包括不同金属, 包括锡、钛、锆、钽、铅、铋、铊、铟、镱、镓、铟、铝、镁、钼、锗、铁、钴、镍、铜、锌、金、银、镉、钨及铂。

[0123] 不考虑用于涂覆硬掩模的方法, 冲洗剂对于移除残余硬掩模组分可为有效的。就此而言, 在所公开的方法/工艺中, 可使用各种技术中的任一者将硬掩模组合物涂覆至晶圆/基板表面上以形成硬掩模。适合的技术包括但不限于: 旋涂式涂布、化学气相沉积(CVD)及原子层沉积(ALD)。当利用旋涂时, 优选使用至少一种浇注溶剂, 其中所用溶剂不应不利地影响EPL。因此, 用于硬掩模组合物适合的浇注溶剂包括但不限于丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇甲醚(PGME)、乳酸乙酯、甲氧基乙醇、乙氧基丙醇、乙氧基乙醇、1-戊醇、4-甲基-2-戊醇及其混合物。

[0124] 在所公开的方法/工艺中, 可使用各种技术中的任一者移除与EPL接触的硬掩模组

合物的部分。本领域技术人员应理解,移除与EPL接触的硬掩模组合物的部分不应对待未与EPL接触的硬掩模组合物的部分具有不利影响。适合的技术包括但不限于化学机械抛光(CMP)、等离子蚀刻及湿式蚀刻。当利用湿式蚀刻时,可使用各种溶剂中的任一者(诸如EBR),其限制条件为该溶剂对EPL或硬掩模不具有不利影响。适合的EBR包括但不限于PGMEA、PGME、乳酸乙酯、甲氧基乙醇、乙氧基丙醇、乙氧基乙醇、1-戊醇、4-甲基-2-戊醇及其混合物。

[0125] 在所公开的方法/工艺中,可通过各种技术处理硬掩模组合物以形成硬掩模。举例而言,可通过在介于约150°C与约450°C之间的温度下加热且持续介于约60秒与约120秒之间的时间来处理硬掩模组合物。

[0126] 可使用所公开主题的组合物及方法制造的典型电子装置包括但不限于计算机芯片、集成电路及半导体装置。

实施例

[0127] 现将参考本发明的较具体实施方案及为这样的实施方案提供支持的实验结果。下文给出实施例以更充分说明所公开的主题,且不应视为以任何方式限制所公开的主题。

[0128] 本领域技术人员将显而易见,可在不脱离所公开主题的精神或范围的情况下在本文提供的所公开主题及特定实施例中进行各种修改及变化。因此,意欲所公开的主题(包括由以下实施例提供的描述)覆盖出现在任何权利要求及其等效物的范围内的所公开主题的修改及变化。

[0129] 材料及方法:

[0130] MHM 082为可购自EMD Performance Material公司的含钛金属硬掩模组合物。

[0131] EPL 003为可购自EMD Performance Materials公司的聚砜的苯甲醚溶液。

[0132] U98聚合物为可购自EMD Performance Materials公司的含高碳数的聚合物(high carbon-containing polymer)。

[0133] ArF稀释剂为可购自EMD Performance Materials公司的70/30(以重量计)的PGMEA/PGME的混合物。

[0134] 使用以下操作参数通过Elan DRC II上的ICP-MS测定金属含量:

条件	设定
Ti 48	DRc 模式
水性标准	0.2、1.0、2.5、5.0 及

[0136]

	10.0 ppb
重 复 扫 描 (Replicates Scans)	3
扫描/读取	5
扫描模式	跳峰 (Peak Hopping)
停留时间	50 ms
积分时间	250 ms
DRC Neb 流量	1.12 mL/分钟
DRC 气体	0.1 mL/分钟
ICP 功率	1600 瓦特
等离子体流量	19 L/分钟
Aux 流量	1.2 mL/分钟
探测器模式	双重
样品冲洗时间	70 秒
读取延时	20 秒
样品制备	去离子水中的 1 至 10
报告单位	份/十亿份 (ppb)

[0137] 金属硬掩模 (“MHM”) 配制剂: 为了评估移除硬掩模的任何剩余组分的有效性, 通过将MHM 082 (2514.285g)、三乙醇胺 (314.285g) 及U-98聚合物 (78.57g) 合并溶解于ArF稀释剂 (12,092.857g) 中且经由0.2微米过滤器过滤来制备含有用于涂覆至晶圆/基板的掩蔽剂的MHM配制剂 (“MHM配制剂”)。

[0138] 实施例1: 在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂 (7500rpm) 在晶圆上, 且在实验室加热板上将晶圆浸入100%苯甲醚中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟, 该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢 (30%) 及33.9g HCl (37%) 的烧瓶中 (约1小时) 来制备。如上所描述, 通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为89.14ppb。

[0139] 实施例2: 在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂 (7500rpm) 在晶圆上, 且在实验室加热板上将晶圆浸入5% (以重量计) 的乙酸及95% (以重量计) 的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟, 该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢 (30%) 及33.9g HCl (37%) 的烧瓶中 (约1小时) 来制备。如上所描述, 通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为89.14ppb。

[0140] 实施例3:在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂(7500rpm)在晶圆上,且在实验室加热板上将晶圆浸入10%(以重量计)的乙酸及90%(以重量计)的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟,该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢(30%)及33.9g HCl(37%)的烧瓶中(约1小时)来制备。如上所描述,通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为90.33ppb。

[0141] 实施例4:在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂(7500rpm)在晶圆上,且在实验室加热板上将晶圆浸入20%(以重量计)的乙酸及80%(以重量计)的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟,该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢(30%)及33.9g HCl(37%)的烧瓶中(约1小时)来制备。如上所描述,通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为58.73ppb。

[0142] 实施例5:在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂(7500rpm)在晶圆上,且在实验室加热板上将晶圆浸入30%(以重量计)的乙酸及70%(以重量计)的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟,该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢(30%)及33.9g HCl(37%)的烧瓶中(约1小时)来制备。如上所描述,通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为58.84ppb。

[0143] 实施例6:在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂(7500rpm)在晶圆上,且在实验室加热板上将晶圆浸入2%(以重量计)的三氟乙酸及98%(以重量计)的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟,该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢(30%)及33.9g HCl(37%)的烧瓶中(约1小时)来制备。如上所描述,通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为49.2ppb。

[0144] 实施例7:在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂(7500rpm)在晶圆上,且在实验室加热板上将晶圆浸入4%(以重量计)的三氟乙酸及96%(以重量计)的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟,该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢(30%)及33.9g HCl(37%)的烧瓶中(约1小时)来制备。如上所描述,通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为50.89ppb。

[0145] 实施例8:在不进行任何烘烤的情况下将MHM配制剂旋涂(7500rpm)在晶圆上,且在实验室加热板上将晶圆浸入10%(以重量计)的三氟乙酸及90%(以重量计)的苯甲醚的混合物中直至移除所有膜为止。随后用HCl及过氧化氢的酸溶液洗涤晶圆持续6分钟,该溶液是通过在搅拌下将约30.4g水添加至其中添加有35.7g过氧化氢(30%)及33.9g HCl(37%)的烧瓶中(约1小时)来制备。如上所描述,通过ICP-MS测定所萃取溶液的钛含量为49.13ppb。

[0146] 结果

[0147] 如下表1中所展示,对于包括介于约15重量%与35重量%之间的乙酸及介于约85重量%与65重量%之间的苯甲醚的冲洗剂,观测到经涂覆的硬掩模的残余量(即,金属残余物的量)显著且出人意料地下降。

[0148]	乙酸/苯甲醚比 (wt%)	金属残余物 (ppb)
	0/100	89.14
	5/95	89.14
[0149]	10/90	90.33
	20/80	58.73
	30/70	58.84

[0150] 表1

[0151] 如下表1中所展示,举例而言,包括介于约20重量%与30重量%之间的乙酸及介于约80重量%与70重量%之间的苯甲醚的冲洗剂与乙酸及苯甲醚的其他混合物相比,出人意料地使残余金属含量减少35%。

[0152] 如下表2中所展示,三氟乙酸(即,结构A的卤化乙酸化合物)的使用还证实经涂覆的硬掩模的残余量(即,金属残余物的量)显著且出人意料地下降。特别地,当使用包括介于约1重量%与10重量%之间的三氟乙酸及介于约99重量%与90重量%之间的苯甲醚的冲洗剂时,观测到钛的残余量下降。

[0153]	三氟乙酸/苯甲醚比(重量%)	金属残余物 (ppb)
	0/100	89.14
	2/98	49.2
	4/96	50.89
	10/90	49.13

[0154] 表2

[0155] 如表2中所展示,举例而言,包括介于约2重量%与10重量%之间的三氟乙酸及介于约98重量%与90重量%之间的苯甲醚的冲洗剂与表1中的乙酸配制剂相比,在移除残余金属含量方面出人意料地略更有效。特别地,与表2的三氟乙酸/苯甲醚冲洗剂的平均剩余金属残余物值(49.74ppb)相比,基于表1的最有效乙酸/苯甲醚冲洗剂的平均剩余金属残余物值(58.76ppb)(即20/80及30/70),证明含三氟乙酸的冲洗剂在移除经涂覆的硬掩模的残余量方面的有效度多约15%。

[0156] 尽管已以一定程度的特殊性描述及说明所公开及要求保护的主体,但应理解本公开仅借助于实施例来进行公开,且本领域技术人员可在不脱离所公开及要求保护的主体

精神及范围的情况下采取对条件及步骤次序进行多种改变。

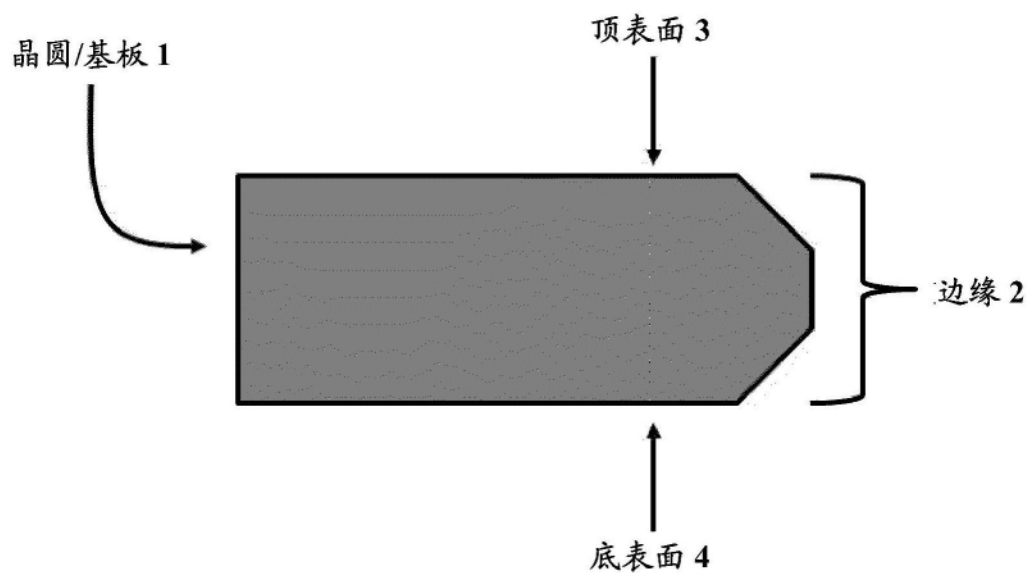


图1

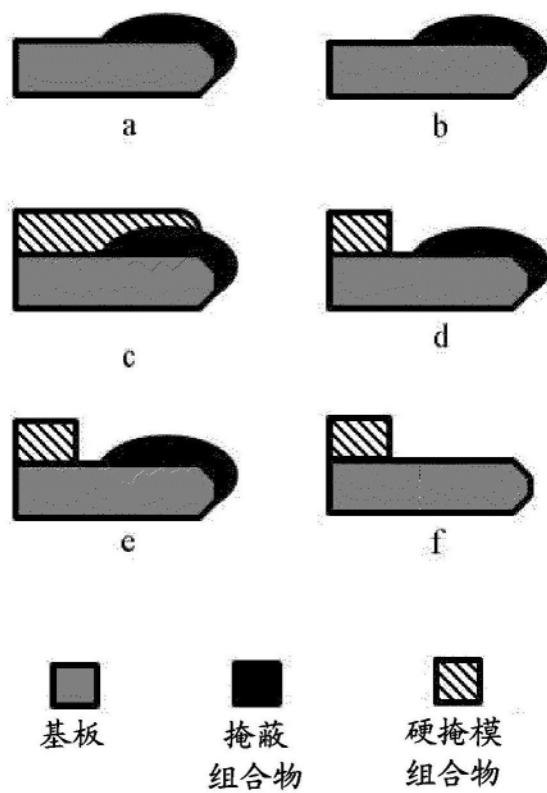


图2a-f

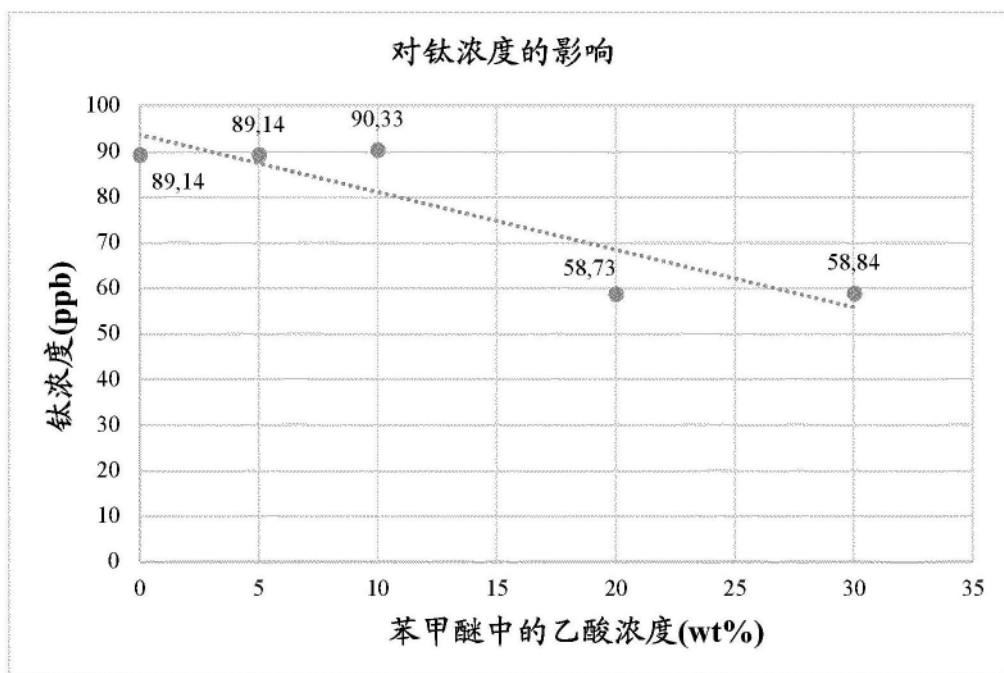


图3

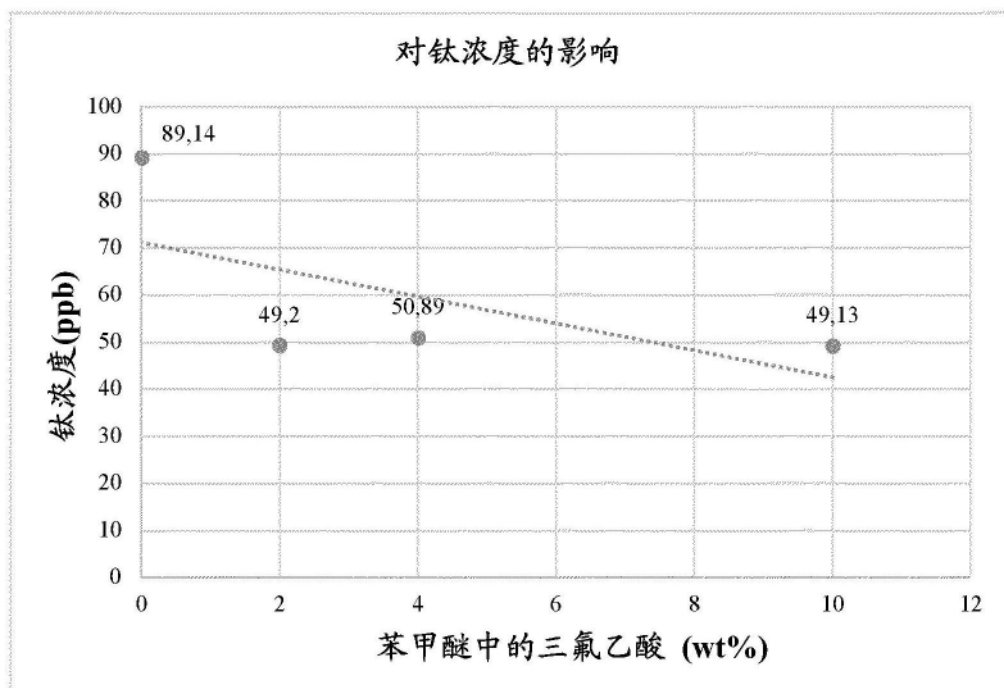


图4