



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110462525 B

(45) 授权公告日 2024.07.26

(21) 申请号 201880019856.X

(72) 发明人 W·A·沃伊特恰克 朴起永

(22) 申请日 2018.03.22

水谷笃史

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京博思佳知识产权代理有限公司 11415

申请公布号 CN 110462525 A

专利代理人 艾佳

(43) 申请公布日 2019.11.15

(51) Int.CI.

62/476,182 2017.03.24 US

G03F 7/42 (2006.01)

62/617,688 2018.01.16 US

C07C 311/48 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 83/14 (2006.01)

2019.09.20

G03F 7/075 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G03F 7/40 (2006.01)

PCT/US2018/023697 2018.03.22

H01L 21/3105 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02018/175682 EN 2018.09.27

JP 2013161833 A, 2013.08.19

(73) 专利权人 富士胶片电子材料美国有限公司

US 2016291477 A1, 2016.10.06

地址 美国罗得岛州

审查员 林梦娜

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

表面处理方法及用于所述方法的组合物

(57) 摘要

本发明提供了用于处理表面的方法及用于所述方法的组合物,其中表面处理层形成于所述表面上,从而在所述表面经受半导体制造过程中的典型清洁步骤时使图案塌缩最小化或防止图案塌缩。

1. 一种用于处理半导体基材的方法,所述半导体基材具有设置在所述基材的表面上的图案,所述方法包括:

使所述表面与表面处理组合物接触,其中所述表面处理组合物包含至少一种非质子溶剂与至少一种表面处理剂,所述至少一种非质子溶剂包含硅氧烷,所述至少一种表面处理剂包含含Si化合物,且所述表面处理组合物在所述表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少50度的水接触角;

其中,所述图案包含具有至多20 nm尺寸的形貌;以及

其中,所述至少一种表面处理剂为所述表面处理组合物的1 wt%至3wt%。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述表面包含SiO<sub>2</sub>、SiN、TiN、SiOC、SiON、Si、SiGe、Ge或W。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述至少一种非质子溶剂还包含选自由下列组成的组的非质子溶剂:碳酸酯溶剂、内酯、酮、芳香烃、二醇二烷基醚、二醇烷基醚乙酸酯、酯、脲、内酰胺、二甲亚砜、和N-甲基吡咯啶酮。

4. 如权利要求1所述的方法,其中,所述至少一种非质子溶剂还包含碳酸酯溶剂。

5. 如权利要求4所述的方法,其中,所述碳酸酯溶剂为碳酸丙烯酯。

6. 如权利要求1所述的方法,其中,所述至少一种非质子溶剂还包含内酯。

7. 如权利要求6所述的方法,其中,所述内酯为γ-丁内酯。

8. 如权利要求1所述的方法,其中,所述至少一种非质子溶剂为所述表面处理组合物的90 wt%至99.9 wt%。

9. 如权利要求1所述的方法,其中,所述含Si化合物为二硅氮烷。

10. 如权利要求9所述的方法,其中,所述二硅氮烷为六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、N-甲基六甲基二硅氮烷、1,3-二苯基四甲基二硅氮烷或1,1,3,3-四苯基-1,3-二甲基二硅氮烷。

11. 如权利要求1所述的方法,其中,所述含Si化合物包含三甲基硅烷基基团。

12. 如权利要求11所述的方法,其中,所述含Si化合物为N-(三甲基硅烷基)二甲胺、N-(三甲基硅烷基)二乙胺、4-三甲基硅氧基-3-戊烯-2-酮、双-三甲基硅烷基硫酸酯、甲氧基三甲基硅烷、N-烯丙基-N,N-双(三甲基硅烷基)胺、N-(三甲基硅烷基)二乙胺、N,N-双-三甲基硅烷基脲或三-三甲基硅烷基亚磷酸酯。

13. 如权利要求1所述的方法,其中,所述含Si化合物为氨基硅烷。

14. 如权利要求13所述的方法,其中,所述氨基硅烷为双(二甲氨基)二甲基硅烷或苯乙基二甲基(二甲氨基)硅烷。

15. 如权利要求1所述的方法,其中,所述至少一种表面处理剂为所述表面处理组合物的2 wt%。

16. 如权利要求1所述的方法,其中,所述表面处理组合物还包含催化剂。

17. 如权利要求16所述的方法,其中,所述催化剂为苯并三唑、邻苯二甲酸酐、乙酸酐、甲磺酸、硫酸、或三氟甲磺酸。

18. 如权利要求16所述的方法,其中,所述催化剂为所述表面处理组合物的0.1 wt%至1 wt%。

19. 如权利要求1所述的方法,其中,所述表面处理组合物还包含水,所述水为所述表面

处理组合物的至多2 wt%。

20. 如权利要求1所述的方法,其中,所述表面处理组合物不含水。

21. 如权利要求1所述的方法,其中,所述表面处理组合物在表面上形成表面处理层,使所述表面具有至少65度的水接触角。

22. 如权利要求1所述的方法,还包括,在使所述表面与所述表面处理组合物接触之前,使所述表面与至少一种含水清洁溶液接触。

23. 如权利要求22所述的方法,其中,所述至少一种含水清洁溶液包含水、醇、氢氧化铵水溶液、盐酸水溶液、过氧化氢水溶液、有机溶剂或其组合。

24. 如权利要求22所述的方法,还包括,在使所述表面与所述至少一种含水清洁溶液接触之后,但在使所述表面与所述表面处理组合物接触之前,使所述表面与第一漂洗溶液接触。

25. 如权利要求24所述的方法,还包括,使所述表面与所述表面处理组合物接触之后,使所述表面与第二漂洗溶液接触。

26. 如权利要求1所述的方法,还包括干燥所述表面。

27. 如权利要求1所述的方法,还包括移除所述表面处理层。

28. 一种表面处理组合物,包含:

至少一种非质子溶剂,包含硅氧烷,以及

至少一种表面处理剂,所述表面处理剂为含Si化合物,所述含Si化合物包含三甲基硅烷基基团、氨基甲硅烷基基团、或二硅氮烷基团,条件是所述二硅氮烷基团不包含Si-H键,

其中,所述表面处理组合物被配置为在表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少50度的水接触角,所述表面具有图案,所述图案包括尺寸至多为20nm的特征;以及

其中,所述至少一种表面处理剂为所述表面处理组合物的1 wt%至3wt%。

29. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述至少一种非质子溶剂还包含选自由下列组成的组的非质子溶剂:碳酸酯溶剂、内酯、酮、芳香烃、硅氧烷、二醇二烷基醚、二醇烷基醚乙酸酯、酯、脲、内酰胺、二甲亚砜、和N-甲基吡咯烷酮。

30. 如权利要求29所述的组合物,其中,所述至少一种非质子溶剂还包含碳酸酯溶剂。

31. 如权利要求30所述的组合物,其中,所述碳酸酯溶剂为碳酸丙烯酯。

32. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述至少一种非质子溶剂还包含内酯。

33. 如权利要求32所述的组合物,其中,所述内酯为 $\gamma$ -丁内酯。

34. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述至少一种非质子溶剂为所述表面处理组合物的90 wt%至99.9 wt%。

35. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述含Si化合物为二硅氮烷。

36. 如权利要求35所述的组合物,其中,所述二硅氮烷为六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、N-甲基六甲基二硅氮烷、1,3-二苯基四甲基二硅氮烷、或1,1,3,3-四苯基-1,3-二甲基二硅氮烷。

37. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述含Si化合物包含三甲基硅烷基基团。

38. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述含Si化合物为N-(三甲基硅烷基)二甲胺、N-(三甲基硅烷基)二乙胺、4-三甲基硅氧基-3-戊烯-2-酮、双-三甲基硅烷基硫酸酯、甲氧基三甲基硅烷、N-烯丙基-N,N-双(三甲基硅烷基)胺、N-(三甲基硅烷基)二乙胺、N,N-双-三

甲基硅烷基脲、或三-三甲基硅烷基亚磷酸酯。

39. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述含Si化合物包含氨基甲硅烷基。

40. 如权利要求39所述的组合物,其中,所述含Si化合物为双-二甲氨基二甲基硅烷或苯乙基二甲基(二甲氨基)硅烷。

41. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述至少一种表面处理剂为所述表面处理组合物的2 wt%。

42. 如权利要求28所述的组合物,所述组合物还包含催化剂。

43. 如权利要求42所述的组合物,其中,所述催化剂为苯并三唑、邻苯二甲酸酐、乙酸酐、甲磺酸、硫酸、或三氟甲磺酸。

44. 如权利要求42所述的组合物,其中,所述催化剂为所述表面处理组合物的0.1 wt%至1 wt%。

45. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述表面处理组合物还包含水,所述水为所述表面处理组合物的至多2 wt%。

46. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述表面处理组合物不含水。

47. 如权利要求28所述的组合物,其中,所述表面处理组合物在表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少65度的水接触角。

48. 一种表面处理组合物,包含:

90 wt%至99.5 wt%的至少两种非质子溶剂,所述至少两种非质子溶剂包含硅氧烷以及选自由下列组成的组的溶剂:内酯、酮、芳香烃、硅氧烷、二醇二烷基醚、二醇烷基醚乙酸酯、酯、脲、内酰胺、二甲亚砜、和N-甲基吡咯烷酮,以及

1 wt%至3 wt%的至少一种表面处理剂,所述表面处理剂为含Si化合物,所述含Si化合物包含三甲基硅烷基基团、氨基甲硅烷基基团、或二硅氮烷基团,条件是所述二硅氮烷基团不包含Si-H键,

其中,所述表面处理组合物被配置为在表面上形成表面处理层,使得所述表面具有至少50度的水接触角,并且所述表面具有图案,所述图案包括尺寸至多为20nm的特征。

49. 如权利要求48所述的组合物,还包含催化剂或水。

50. 一种表面处理组合物,

由碳酸丙烯酯和六甲基二硅氮烷组成,或

由碳酸丙烯酯、六甲基二硅氮烷和至少一种共溶剂组成,

其中,所述六甲基二硅氮烷为所述组合物的0.5wt%至10wt%,并且所述至少一种共溶剂选自由水、内酯、酮、芳烃、硅氧烷、乙二醇二烷基醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、酯、脲、内酰胺、二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮组成的组,以及

其中,所述表面处理组合物被配置为在表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少约50度的水接触角,所述表面具有图案,所述图案包括尺寸至多为20nm的特征。

51. 如权利要求50所述的组合物,其中,所述六甲基二硅氮烷为所述组合物的0.5 wt%至9.5 wt%。

52. 如权利要求50所述的组合物,其中,所述至少一种共溶剂包含水、硅氧烷、或芳香烃。

## 表面处理方法及用于所述方法的组合物

### 技术领域

[0001] 本申请主张2018年1月16日提交的美国临时申请案编号62/617,688以及2017年3月24日交的美国临时申请案编号62/476,182的优先权,它们的内容以引用方式整体并入本文中。

[0002] 技术领域

[0003] 本发明一般涉及表面的液体处理,更尤其涉及需要形成疏水层的表面的液体处理。

### 背景技术

[0004] 在低于20nm的临界尺寸,在清洁与干燥期间的FinFET与电介质叠层的图案塌缩已成为半导体制造过程中的主要问题。图案塌缩的传统理论暗示漂洗与干燥期间的高毛细力是导致塌缩现象的主要因素。然而,其他化学与基材特性也可能起重要作用,也就是,液体表面张力与黏度、基材机械强度、图案密度与纵横比,以及清洁剂对基材表面的化学损害。

### 发明内容

[0005] 已发现到,赋予半导体基材(例如,硅或铜晶圆)表面疏水层(例如,疏水单层)的低表面张力改性液可使在清洁或干燥期间驱使图案塌缩的毛细力最小化。不希望受限于理论,据信当接触角,即液体(例如,水)接触基材表面时产生的角度处于或接近90度时,拉普拉斯压力是最小化的。这与低表面张力流体的存在结合可大大地减少造成图案塌缩的力量。

[0006] 一般而言,本发明提供了用于处理半导体基材(例如,图案化晶圆)的图案化表面的方法与组合物,其中在所述表面上形成疏水层,从而在所述表面经受半导体制造过程中的典型清洁与干燥步骤时使图案塌缩最小化或防止图案塌缩。本文公开的方法应用在所述表面上形成疏水层的组合物,以使经处理的表面具有至少约50度的水接触角。

[0007] 在一些实施方案中,本发明的特征在于表面处理方法。此类方法可以,举例来说,通过下列进行:使表面处理组合物接触基材(例如,半导体基材)的表面,所述表面处理组合物包括下列(例如,由下列组成或基本上由下列组成):至少一种非质子溶剂与至少一种表面处理剂,其中所述表面处理剂包括含Si化合物,并且所述表面处理组合物在所述表面上形成表面处理层(例如,疏水单层),以使所述表面具有至少约50度的水接触角。

[0008] 在一些实施方案中,本发明的特征在于用于处理半导体基材的方法,所述半导体基材具有设置在所述基材的表面上的图案。所述方法可包括使表面处理组合物接触所述表面,其中所述表面处理组合物包括下列(例如,由下列组成或基本上由下列组成):至少一种非质子溶剂与至少一种表面处理剂,所述至少一种表面处理剂包括含Si化合物,并且所述表面处理组合物在所述表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少约50度的水接触角。所述图案包括具有至多约20nm尺寸的形貌。

[0009] 在一些实施方案中,本发明的特征在于用于清洁具有设置在晶圆表面上的图案的

晶圆的方法。此类方法可以,举例来说,通过下列进行:a)使含水清洁剂接触所述表面;b)任择地,使第一漂洗溶液接触所述表面;c)使表面处理组合物接触所述表面,其中所述表面处理组合物包括下列(例如,由下列组成或基本上由下列组成):至少一种非质子溶剂与至少一种表面处理剂,所述至少一种表面处理剂包括含Si化合物,并且所述表面处理组合物在所述表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少约50度的水接触角;d)使所述表面与第二漂洗溶液接触;e)干燥所述表面;以及f)移除所述表面处理层。在一些实施方案中,所述图案包括具有至多约20nm尺寸的形貌。

[0010] 在一些实施方案中,本发明的特征在于表面处理组合物包括下列(例如,由下列组成或基本上由下列组成):至少一种非质子溶剂与至少一种表面处理剂,其中所述表面处理剂为含Si化合物,所述含Si化合物含有三甲基硅烷基基团、氨基甲硅烷基基团、或二硅氮烷基团,并且所述表面处理组合物在表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少约50度的水接触角。在一些实施方案中,当所述含Si化合物包括二硅氮烷基团时,所述二硅氮烷基团不包括Si-H键。

[0011] 在一些实施方案中,本发明内容的特征在于表面处理组合物包括下列(例如,由下列组成或基本上由下列组成):(a)约90wt%至约99.5wt%的至少一种非质子溶剂,其选自由下列组成的组:内酯、酮、芳香烃、硅氧烷、二醇二烷基醚、二醇烷基醚乙酸酯、酯、脲、内酰胺、二甲亚砜、与N-甲基吡咯烷酮,以及(b)约0.5wt%至约10wt%的至少一种表面处理剂,其中所述表面处理剂为含Si化合物,所述含Si化合物含有三甲基硅烷基基团、氨基甲硅烷基基团、或二硅氮烷基团。在一些实施方案中,当所述含Si化合物包括二硅氮烷基团时,前提是所述二硅氮烷基团不包括Si-H键。

[0012] 在一些实施方案中,本发明的特征在于表面处理组合物由下列组成:碳酸丙烯酯、六甲基二硅氮烷,以及任择地,至少一种共溶剂。

## 具体实施方式

[0013] 在一些实施方案中,本发明涉及表面处理方法。此类方法可以,举例来说,通过下列进行:使表面处理组合物接触基材(例如,半导体基材)的表面(例如,具有图案的表面),所述表面处理组合物包括至少一种(例如,两种、三种、或四种)非质子溶剂与至少一种(例如,两种、三种、或四种)表面处理剂。所述表面处理剂可为含Si化合物。一般而言,所述表面处理组合物在所述表面上形成表面处理层(例如,疏水单层),以使所述表面具有至少约50度的水接触角。

[0014] 可由本文所述的表面处理组合物处理的半导体基材通常由硅、硅锗、氮化硅、铜、第III-V族化合物例如GaAs、或其任何组合构成。在一些实施方案中,所述半导体基材可为硅晶圆、铜晶圆、二氧化硅晶圆、氮化硅晶圆、氮氧化硅晶圆、碳掺杂氧化硅晶圆、SiGe晶圆、或GaAs晶圆。所述半导体基材可另含外暴露的集成电路结构,例如互连形貌(例如,金属线与电介质材料)。用于互连形貌的金属与金属合金包括,但不限于,铝、铝与铜的合金、铜、钛、钽、钴、镍、硅、多晶硅氮化钛、氮化钽、锡、钨、SnAg、SnAg/Ni、CuNiSn、CuCOCu和CoSn。所述半导体基材还可含有由层间电介质层、氧化硅层、氮化硅层、氮化钛层、碳化硅层、碳氧化硅层、氮氧化硅层、氧化钛层、与碳掺杂氧化硅层。

[0015] 在一些实施方案中,欲通过本文所述的表面处理组合物处理的半导体基材表面包

括含有SiO<sub>2</sub>、SiN、TiN、SiOC、SiON、Si、SiGe、Ge、或W的形貌。在一些实施方案中,所述基材半导体表面包括含有SiO<sub>2</sub>及/或SiN的形貌。

[0016] 一般而言,欲通过本文所述的表面处理组合物处理的半导体基材表面包括由先前半导体制造过程(例如,光刻方法,包括施加一光刻胶层,使所述光刻胶层暴露至光化辐射,使所述光刻胶层显影,蚀刻所述光刻胶层下方的半导体基材,及/或移除所述光刻胶层)形成的图案。在一些实施方案中,所述图案可包括具有至多约20nm(例如,至多约15nm、至多约10nm、或至多约5nm)及/或至少约1nm(例如,至少约2nm或至少约5nm)的至少一种(例如,两种或三种)尺寸(例如,长度、宽度、及/或深度)的形貌。

[0017] 一般而言,本文所述的表面处理组合物包括至少一种(两种、三种、或四种)非质子溶剂与至少一种(例如,两种、三种、或四种)表面处理剂。如本文所用,词语「非质子溶剂」指的是缺少结合至氧(例如,在羟基中)或氮(例如,在氨基中)的氢原子的溶剂。在一些实施方案中,所述非质子溶剂是具有相对高的偶极矩(例如,至少2.7)的极性非质子溶剂。在一些实施方案中,所述非质子溶剂选自由下列组成的组:碳酸酯溶剂(例如,碳酸丙烯酯或碳酸二甲酯)、内酯(例如,γ-丁内酯)、酮(例如,环己酮)、芳香烃(例如,甲苯、二甲苯、或均三甲苯)、硅氧烷(例如,六甲基二硅氧烷)、二醇二烷基醚(例如,二丙二醇二甲醚或丙二醇二甲醚)、二醇烷基醚乙酸酯(例如,丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA))、酯(例如,乳酸乙酯)、脲(例如,1,3-二甲基-2-咪唑啉酮或1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮)、内酰胺、二甲亚砜、与N-甲基吡咯烷酮。

[0018] 在一些实施方案中,所述非质子溶剂选自由下列组成的组:碳酸酯溶剂(例如碳酸丙烯酯)。在一些实施方案中,所述非质子溶剂选自由下列组成的组:内酯(例如γ-丁内酯)。

[0019] 在一些实施方案中,所述至少一种非质子溶剂为本文所述的表面处理组合物的至少约90wt% (例如,至少约91wt%、至少约92wt%、至少约93wt%、至少约94wt%、至少约95wt%、至少约96wt%、至少约97wt%、或至少约98wt%) 到至多约99.9wt% (例如,至多约99.5wt%、至多约99wt%、至多约98wt%、或至多约97wt%)。

[0020] 一般而言,预期用于本发明的组合物与方法中的表面处理剂为含Si化合物。在一些实施方案中,所述表面处理剂可为二硅氮烷。举例来说,所述表面处理剂可为六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、N-甲基六甲基二硅氮烷、1,3-二苯基四甲基二硅氮烷、或1,1,3,3-四苯基-1,3-二甲基二硅氮烷。

[0021] 在一些实施方案中,预期用于本发明的组合物与方法中的表面处理剂选自由包括三甲基硅烷基团的化合物组成的组。举例来说,所述表面处理剂可为N-(三甲基硅烷基)二甲胺、N-(三甲基硅烷基)二乙胺、4-三甲基硅氧基-3-戊烯-2-酮,双(三甲基硅烷基)硫酸酯、甲氧基三甲基硅烷、N-烯丙基-N,N-双(三甲基硅烷基)胺、N-(三甲基硅烷基)二乙胺、N,N-双(三甲基硅烷基)脲、或三(三甲基硅烷基)亚磷酸酯。

[0022] 在一些实施方案中,预期用于本发明的组合物与方法中的表面处理剂选自由氨基硅烷组成的组。举例来说,所述氨基硅烷可为双(二甲氨基)二甲基硅烷或苯乙基二甲基(二甲氨基)硅烷。

[0023] 在一些实施方案中,所述至少一种表面处理剂为本文所述的表面处理组合物的至少约0.5wt% (例如,至少约1wt%、至少约2wt%、至少约3wt%、至少约4wt%、至少约5wt%、至少约6wt%、至少约7wt%、或至少约8wt%) 到至多约10wt% (例如,至多约9.5wt%、至多

约9wt%、至多约8wt%、或至多约7wt%）。

[0024] 不希望受限于理论,据信本文所述的表面处理组合物可在半导体基材的图案化表面上形成表面处理层(例如,疏水层,例如疏水单层),以使所述图案化表面具有至少约50度(例如,至少约55度、至少约60度、至少约65度、至少约70度、至少约75度、至少约80度、至少约85度、至少约89度、至少约90度、至少约95度、或至少约100度)的水接触角。不希望受限于理论,据信此类表面处理层可防止或最小化在通常用于半导体制造过程的清洁或干燥步骤期间的半导体基材上的图案化形貌的塌缩。在一些实施方案中,在用本文所述的表面处理组合物处理后,图案化晶圆上的至少约70% (例如,至少约75%、至少约80%、至少约85%、至少约90%、至少约95%、至少约98%、或至少约99%)的形貌(例如,柱)在清洁或干燥步骤之后可保持不塌缩。

[0025] 在一些实施方案中,本文所述的表面处理组合物可进一步包括至少一种催化剂。例示的催化剂包括,但不限于,三唑(例如,苯并三唑)、酸酐(例如,邻苯二甲酸酐或乙酸酐)、有机酸(例如,磺酸,例如甲磺酸或三氟甲磺酸)、无机酸(例如,硫酸)。

[0026] 在一些实施方案中,所述至少一种催化剂为本文所述的表面处理组合物的至少约0.1wt% (例如,至少约0.2wt%、至少约0.3wt%、至少约0.4wt%、至少约0.5wt%、至少约0.6wt%、至少约0.7wt%、或至少约0.8wt%) 到至多约1wt% (例如,至多约0.95wt%、至多约0.9wt%、至多约0.8wt%、至多约0.7wt%、至多约0.6wt%、或至多约0.5wt%)。不希望受限于理论,据信所述催化剂可有助于所述表面处理剂在半导体基材的图案化表面上形成所述表面处理层(例如,通过促进所述表面处理剂与所述图案化表面之间的反应)。

[0027] 在一些实施方案中,本文所述的表面处理组合物可进一步包括水。在一些实施方案中,所述水为本文所述的表面处理组合物的至多约2wt% (例如,至多约1.5wt%、至多约1wt%、至多约0.8wt%、至多约0.6wt%、至多约0.5wt%、至多约0.4wt%、至多约0.2wt%、或至多约0.1wt%)。在一些实施方案中,本文所述的表面处理组合物基本上不含水(除了溶剂中的微量水)。在此类实施方案中,本文所述的表面处理组合物可包括至多约1000ppm(例如,至多约100ppm、至多约10ppm、或至多约1ppm)的水。

[0028] 在一些实施方案中,本文所述的表面处理组合物可明确地排除一种或多种添加剂组分,如果不止一种的话,以任何组合方式。此类组分选自由下列组成的组:非芳香烃、环状硅氮烷(例如,杂环硅氮烷)、质子溶剂(例如,醇或酰胺)、内酯(例如,具有有5-或6-元环的那些内酯)、某些含Si化合物(例如,具有Si-H基团或甲硅烷氨基基团的那些含Si化合物)、聚合物、除氧剂、包括氢氧化季铵的季铵盐、胺、碱(例如碱性碱(例如,NaOH、KOH、LiOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、与Ca(OH)<sub>2</sub>))、表面活性剂、消泡剂、含氟化合物(例如,HF、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>、HBF<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>F和四烷基氟化铵)、氧化剂(例如,过氧化物、过氧化氢、硝酸铁、碘酸钾、过锰酸钾、硝酸、亚氯酸铵、氯酸铵、碘酸铵、过硼酸铵、过氯酸铵、过碘酸铵、过硫酸铵、四甲基亚氯酸铵、四甲基氯酸铵、四甲基碘酸铵、四甲基过硼酸铵、四甲基过氯酸铵、四甲基过碘酸铵、四甲基过硫酸铵、过氧化氢脲和过乙酸)、研磨剂、硅酸盐、羟基羧酸、不含氨基的羧酸与多羧酸、硅烷(例如,烷氧基硅烷)、除了本文所述的环硅氧烷以外的环状化合物(例如,含有至少两个环的环状化合物,例如经取代或未经取代的萘、或经取代或未经取代的联苯醚)、螯合剂(例如,唑、二唑、三唑、或四唑)、腐蚀抑制剂(例如唑或非唑腐蚀抑制剂)、缓冲剂、胍、胍盐、吡咯啶酮、聚乙烯吡咯啶酮、金属卤化物和含金属催化剂。

[0029] 在一些实施方案中,本文所述的表面处理方法可进一步包括,在使表面处理组合物接触所述表面之前,使至少一种含水清洁溶液接触基材的所述表面。在此类实施方案中,所述至少一种含水清洁溶液可包括水、醇、氢氧化铵水溶液、盐酸水溶液、过氧化氢水溶液、有机溶剂、或其组合。

[0030] 在一些实施方案中,本文所述的表面处理方法可进一步包括,在使所述至少一种含水清洁溶液接触所述表面之后,但在使所述表面处理组合物接触所述表面之前,使第一漂洗溶液(例如,水、例如异丙醇得有机溶剂、或其组合)接触基材的所述表面。在一些实施方案中,本文所述的表面处理方法可进一步包括,使所述表面与所述表面处理组合物接触之后,使一第二漂洗溶液(例如,水、例如异丙醇得有机溶剂、或其组合)接触所述表面。在一些实施方案中,本文所述的表面处理方法可进一步包括干燥所述表面(例如,在使所述第一漂洗溶液、所述表面处理组合物、或所述第二漂洗溶液接触所述表面之后)。在一些实施方案中,本文所述的表面处理方法可进一步包括从所述表面移除所述表面处理层。

[0031] 在一些实施方案中,本发明提供了用于清洁半导体基材(例如,晶圆)的方法,所述半导体基材具有配置在所述基材表面上的图案。此类方法可以,举例来说,通过下列进行:

[0032] a) 任择地,使含水清洁剂接触所述表面;

[0033] b) 任择地,使第一漂洗溶液接触所述表面;

[0034] c) 使表面处理组合物接触所述表面,其中所述表面处理组合物包括至少一种非质子溶剂与至少一种表面处理剂,其中所述至少一种表面处理剂包括含Si化合物,所述表面处理组合物在所述表面上形成表面处理层,以使所述表面具有至少约50度的水接触角;

[0035] d) 任择地,使所述表面与第二漂洗溶液接触;

[0036] e) 干燥所述表面;以及

[0037] f) 任择地,移除所述表面处理层,以形成经清洁的图案化表面。

[0038] 在此类实施方案中,所述图案可包括具有至多约20nm尺寸的形貌。

[0039] 在上述方法的步骤a)中,带有图案化表面的基材(例如,晶圆)用一种或多种含水清洁溶液处理。当所述图案化表面用一种或多种含水清洁溶液处理时,所述清洁溶液可顺序施用。所述含水清洁溶液可为单独的水或可为含有水、溶质、以及任择地有机溶剂的溶液。在一些实施方案中,所述含水清洁溶液可包括水、醇(例如,水溶性醇,例如异丙醇)、氢氧化铵水溶液、氢氯酸水溶液、过氧化氢水溶液、有机溶剂(例如,水溶性有机溶剂)、或其组合。

[0040] 在步骤b)中,来自步骤a)的清洁溶液可任择地使用第一漂洗溶液洗掉。所述第一漂洗溶液可包括水、有机溶剂(例如,异丙醇)、或含有有机溶剂的水溶液。在一些实施方案中,所述第一漂洗溶液与步骤a)中使用的清洁溶液至少部分地混溶。在一些实施方案中,当步骤a)中使用的清洁溶液对湿度不敏感或不含任何可观份量的水时,可省略步骤b)。

[0041] 在步骤c)中,所述基材表面可用上述公开内容的表面处理组合物处理,以形成具有表面处理层(例如,疏水层)的改性表面。因此形成的改性表面可为疏水的并可具有至少约50度的水接触角。在一些实施方案中,此步骤可在约20-35℃的温度进行约10秒至约300秒范围以内的处理时间。

[0042] 在步骤d)中,在所述基材表面用所述表面处理组合物处理之后,所述表面可任择地用第二漂洗溶液漂洗。所述第二漂洗溶液可包括水、有机溶剂(例如,异丙醇)、或含有有

机溶剂的水溶液。在一些实施方案中,此步骤可在约20-70℃的温度进行。

[0043] 在步骤e)中,所述基材表面可被干燥(例如,通过使用加压气体)。不希望受限于理论,据信在用本文所述的表面处理组合物处理所述基材表面之后,在此干燥步骤期间的表面上的图案塌缩被最小化。

[0044] 在步骤f)中,在干燥步骤之后,所述表面处理层(例如,疏水层)可被任择地移除。一般而言,取决于所述改性表面的化学特性,所述表面处理层可通过众多方法移除。用于移除所述表面处理层的适宜方法包括等离子体溅射;等离子体灰化;大气压或低于大气压的热处理;用酸、碱、氧化剂或含有冷凝流体的溶剂(例如,超临界流体,例如超临界CO<sub>2</sub>)处理;蒸汽或液体处理;UV照射;或其组合。

[0045] 具有通过上述方法制备的经清洁的图案化表面的半导体基材可进一步被加工,以在所述基材上形成一个或多个电路或是可通过,举例来说,组装(例如,切割与黏合)与封装(例如,芯片密封)加工形成半导体装置(例如,集成电路装置,例如半导体芯片)。

[0046] 在一些实施方案中,本发明的特征在于包括半导体基材和通过所述半导体基材支撑的本文所述表面处理组合物的制品(例如,在制造半导体装置期间发现的中间半导体制品)。所述表面处理组合物可包括至少一种非质子溶剂与至少一种含Si化合物,例如上述的所述的那些。

[0047] 参照下列实施例更详细地说明本发明,实施例用于例示目的且不应解读为限制本发明的范围。

[0048] 实施例1

[0049] 表面处理溶液(即,制剂1-101)通过在室温下混合组分来制备。制剂1-101的组成概述于下表1。表1所列出的所有百分比都为重量百分比,除非另有指示。

[0050] 含有Si基材上的SiO<sub>2</sub>或SiN薄膜的试料切成1x1英寸的方块。将试料垂直浸入100mL搅拌中的(50RPM)表面处理溶液并保持在表1指示的相应温度。加工试料表1指示的相应时间。随后在50℃用异丙醇漂洗试料并使用加压氮气干燥。

[0051] 将试料置于AST VCA 3000接触角工具上,按照下列步骤测量接触角:

[0052] 1. 将所述SiO<sub>2</sub>或SiN试料置于平台上。

[0053] 2. 顺时针旋转垂直旋钮,使所述平台上升,直到试样正好位于针的下方。

[0054] 3. 注入一滴去离子水,轻轻接触所述试样表面,随后降低所述试样,直到所述液滴与针尖分离。

[0055] 4. 使用横向旋钮调整平台,使液滴落在视野中央。

[0056] 5. 沿着导轨移动平台,使所述液滴在视野聚焦,以取得清晰的影像。

[0057] 6. 点击“AutoFAST”按钮,以冻结影像并计算。将显示两种数字;为左右接触角。

[0058] 7. 为手动计算,使用鼠标在所述液滴周围放置五个标记。

[0059] 8. 从主菜单中选择液滴图标,以计算接触角。

[0060] 9. 这将在所述影像上创建曲线拟合与切线。屏幕的左上角将显示两种数字;为左右接触角。

[0061] 10. 在3个基材位点重复上述流程,对所得到的接触角进行平均并在表1报导平均结果。

[0062] 表1

[0063]

制剂#	溶剂 <sup>1</sup>	共溶剂	硅烷	催化剂	T (°C)	方法时间 (s)	SiO <sub>2</sub> CA <sup>2</sup>	SiN CA <sup>2</sup>
0			无处理				< 15	< 15
1	碳酸丙烯酯	--	3% HMDS <sup>3</sup>	--	25	180	90	87
2	碳酸丙烯酯	0.2% H <sub>2</sub> O	3% HMDS	--	25	180	88	89
3	碳酸丙烯酯	0.4% H <sub>2</sub> O	3% HMDS	--	25	180	88	88
4	碳酸丙烯酯	0.6% H <sub>2</sub> O	3% HMDS	--	25	180	89	89
5	碳酸丙烯酯	1% H <sub>2</sub> O	3% HMDS	--	25	180	85	88
6	碳酸丙烯酯	1.5% H <sub>2</sub> O	3% HMDS	--	25	180	84	83
7	碳酸丙烯酯	2% H <sub>2</sub> O	3% HMDS	--	25	180	63	48
8	碳酸丙烯酯	--	0.1% HMDS	--	25	180	39	36
9	碳酸丙烯酯	--	0.5% HMDS	--	25	180	54	59
10	碳酸丙烯酯	--	1% HMDS	--	25	180	68	66
11	碳酸丙烯酯	--	2% HMDS	--	25	180	81	79
12	碳酸丙烯酯	--	5% HMDS	--	25	180	92	90
13	碳酸丙烯酯	--	10% HMDS	--	25	180	90	90
14	碳酸丙烯酯	--	3% HMDS	--	25	10	88	89
15	碳酸丙烯酯	--	3% HMDS	--	25	30	91	88
16	碳酸丙烯酯	--	3% HMDS	--	25	60	90	88
17	碳酸丙烯酯	--	3% HMDS	--	25	300	92	90
18	碳酸丙烯酯	--	3% 4-三甲基硅氧基-3-戊烯-2-酮	--	25	180	83	65
19	碳酸丙烯酯	--	5% 4-三甲基硅氧基-3-戊烯-2-酮	--	25	180	80	57
20	碳酸丙烯酯	--	3% 双(二甲氨基)-二甲基硅烷	--	25	180	93	94
21	碳酸丙烯酯	--	3% 双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	--	25	180	88	74
22	碳酸二甲酯	--	3% HMDS	--	25	180	69	69
23	碳酸二乙酯	--	3% HMDS	--	25	180	67	66
24	γ-丁内酯	--	3% HMDS	--	25	180	82	84

[0064]

制剂#	溶剂 <sup>1</sup>	共溶剂	硅烷	催化剂	T (°C)	方法时间 (s)	SiO <sub>2</sub> CA <sup>2</sup>	SiN CA <sup>2</sup>
25	γ-丁内酯	--	3%双(二甲氨基)-二甲基硅烷	--	25	180	95	90
26	γ-丁内酯	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	--	25	180	65	--
27	γ-丁内酯	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5% BTA	25	180	61	57
28	γ-丁内酯	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5%邻苯二甲酸酐	25	180	67	66
29	γ-丁内酯	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5% BTA	50	180	86	76
30	γ-丁内酯	--	3% HMDS	--	25	300	86	82
31	γ-丁内酯	--	3% HMDS	0.5%邻苯二甲酸酐	25	300	90	90
32	γ-丁内酯	--	3%甲氧基三甲基硅烷	--	25	300	<10	<10
33	γ-丁内酯	--	3%甲氧基三甲基硅烷	0.5%邻苯二甲酸酐	25	300	80	11
34	γ-丁内酯	--	3% N-烯丙基-N,N-双(三甲基硅烷基)胺	--	25	300	77	--
35	γ-丁内酯	--	3% 1,1,3,3-四苯基-1,3-二甲基二硅氮烷	--	25	300	58	--
36	γ-丁内酯	--	3% N-(三甲基硅烷基)-二乙胺	--	25	300	85	--
37	γ-丁内酯	--	3% N-甲基六-甲基二硅氮烷	--	25	300	91	--
38	γ-丁内酯	--	3% 1,3-二苯基四-甲基二硅氮烷	--	25	300	63	--
39	γ-丁内酯	--	3%双(三甲基硅烷基)硫酸酯	--	25	300	65	--
40	DMSO	--	3%苯乙基二甲基-(二甲氨基)硅烷	0.5%邻苯二甲酸酐	25	180	42	48
41	DMSO	--	3% N,N,-双(三甲基硅烷基)脲	0.5%邻苯二甲酸酐	25	180	33	43
42	DMSO	--	3% N,N,-双(三甲基硅烷基)脲	--	25	180	17	21
43	DMSO	--	3%双(二甲氨基)-二甲基硅烷	--	25	180	85	86
44	DMSO	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5% BTA	25	180	83	74
45	DMSO	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5%邻苯二甲酸酐	25	180	83	74
46	DMSO	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5% BTA	50	180	85	75
47	DMSO	--	3%双-(三甲基硅烷基)硫酸酯	0.5% of 96 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	180	67	59

[0065]

制剂#	溶剂 <sup>1</sup>	共溶剂	硅烷	催化剂	T (°C)	方法时间 (s)	SiO <sub>2</sub> CA <sup>2</sup>	SiN CA <sup>2</sup>
48	DMSO	--	3%双- (三甲基硅烷基) 硫酸酯	0.5% of MSA	25	180	76	64
49	DMSO	--	3 % HMDS	--	25	300	69	64
50	DMSO	--	3 % HMDS	0.5%乙酸酐	25	300	89	87
51	DMSO	--	3 % HMDS	0.5%邻苯二甲酸酐	25	300	87	86
52	DMSO	--	3%N-甲基六-甲基二硅氮烷	0.5%邻苯二甲酸 (Phthalic)	25	300	92	92
53	DMSO	--	1.5%双- (三甲基硅烷基) 硫酸酯	0.5% BTA	25	60	80	80
54	DMSO	--	3%双- (三甲基硅烷基) 硫酸酯	0.5% BTA	25	60	88	85
55	DMSO	--	4.5%双- (三甲基硅烷基) 硫酸酯	0.5% BTA	25	60	90	91
56	NMP	--	3 % HMDS	--	25	300	66	61
57	NMP	--	3 % HMDS	0.5%乙酸酐	25	300	87	89
58	NMP	--	3 % HMDS	--	25	300	66	61
59	NMP	--	3 % HMDS	0.5%邻苯二甲酸酐	25	300	88	88
60	NMP	--	3%N-甲基六-甲基二硅氮烷	0.5% BTA	25	300	89	91
61	NMP	--	3%N-甲基六-甲基二硅氮烷	0.5%邻苯二甲酸	25	300	93	89
62	二丙二醇二甲醚	--	3%三- (三甲基硅烷基) -亚磷酸酯	0.5%邻苯二甲酸酐	25	180	58	50
63	二丙二醇二甲醚	--	3%三 (三甲基硅基) 亚磷酸酯	--	25	180	24	20
64	二丙二醇二甲醚	--	3 %双(二甲氨基)-二甲基硅烷	--	25	180	79	81
65	二丙二醇二甲醚	--	3%N-甲基六-甲基二硅氮烷	0.5% BTA	25	300	81	59
66	PGMEA4	--	3% HMDS	--	25	180	78	87
67	PGMEA	--	10 % HMDS	--	25	180	88	91
68	PGMEA	--	6 % HMDS	--	25	180	81	79
69	PGMEA	--	6 % HMDS	0.5% BTA	25	180	85	85
70	PGMEA	--	3 %双(二甲氨基)-二甲基硅烷	0.5% BTA	25	60	89	86
71	PGME5	--	3 % HMDS	--	25	300	27	30
72	PGME	--	3 % HMDS	0.5%邻苯二甲酸酐	25	300	75	24
73	异丙醇	--	3 % HMDS	--	25	300	48	41
74	异丙醇	--	3 % HMDS	0.5%邻苯二甲酸酐	25	300	80	44
75	冰醋酸	--	3 %双(二甲氨基)-二甲基硅烷	--	25	180	72	72
76	甲苯	--	3 % HMDS	--	25	300	65	64
77	甲苯	--	3 % HMDS	0.5%邻苯	25	300	83	69

制剂#	溶剂 <sup>1</sup>	共溶剂	硅烷	催化剂	T (°C)	方法时间 (s)	SiO <sub>2</sub> CA <sup>2</sup>	SiN CA <sup>2</sup>
			二甲酸酐					
78	环己酮	--	6 % HMDS	--	25	180	84	84
79	环己酮	--	6 % HMDS	0.5% BTA	25	180	80	84
80	环己酮	--	3 %双(二甲氨基)-二甲基硅烷	0.5% BTA	25	60	81	54
81	乳酸乙酯	--	6 % HMDS	--	25	180	81	77
82	乳酸乙酯	--	6 % HMDS	0.5% BTA	25	180	75	72
83	乳酸乙酯	--	3 %双(二甲氨基)-二甲基硅烷	0.5% BTA	25	60	61	65
84	1,3-二甲基-2-咪唑啉酮	--	3 % HMDS	--	25	180	57	72
85	1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮	--	3 % HMDS	--	25	180	50	50
86	碳酸丙烯酯	6% HMDSO <sup>6</sup>	3% HMDS	--	25	30	80.6	--
87	二甲苯	6% HMDSO	3% HMDS	--	25	30	65.9	--
88	PGMEA	6% HMDSO	3% HMDS	--	25	30	57.2	--
89	碳酸二甲酯	6% HMDSO	3% HMDS	--	25	30	57.0	--
90	环己酮	6% HMDSO	3% HMDS	--	25	30	71.0	--
91	碳酸丙烯酯	6% HMDSO	3.3% HMDSA <sup>7</sup>	--	25	30	78.8	--
92	碳酸丙烯酯	6% HMDSO	4.3% TMSDMA <sup>8</sup>	--	25	30	96.1	--
93	碳酸丙烯酯	6% HMDSO	5.4% BDADMS <sup>9</sup>	--	25	30	91.6	--
94	二甲苯	6% HMDSO	0.6% TMSDMA	--	25	30	89.1	--
95	二甲苯	6% HMDSO	2.2% TMSDMA	--	25	30	88.2	--
96	碳酸丙烯酯	10%二甲苯	8% HMDS	--	25	30	95.4	--
97	碳酸丙烯酯	10%均三甲苯	8% HMDS	--	25	30	95.9	--
98	二甲苯	6%碳酸丙烯酯	2% TMSDMA	--	25	30	91.3	--
99	均三甲苯	6% PGMEA	2% TMSDMA	--	25	30	90.9	--
100	HMDSO	10%碳酸丙烯酯	2% TMSDMA	--	25	30	93.8	--
101	HMDSO	10% PGMEA	2% TMSDMA	--	25	30	92.5	--

[0066] 1溶剂补足制剂的其余部分

[0067] 2“CA”是指接触角(度)

[0068] 3“HMDS”是指六甲基二硅氮烷

[0069] 4“PGMEA”是指丙二醇甲醚乙酸酯

[0070] 5“PGME”是指丙二醇甲醚

[0071] 6“HMDSO”是指六甲基二硅氧烷

[0072] 7“HMDSA”是指七甲基二硅氮烷

[0073] 8“TMSDMA”是指N-(三甲基硅烷基)二甲胺

[0075] 9“BDADMS”是指双(二甲氨基)二甲基硅烷

[0076] 如表1所示,含有非质子溶剂与含Si化合物的制剂1-101的绝大多数在SiO<sub>2</sub>或SiN表面上表现出接近90°的接触角。

[0077] 实施例2

[0078] 表面处理溶液(即,制剂102-115)通过在室温下混合组分来制备。制剂102-115的组成概述于下表2。表2所列出的所有百分比为重量百分比,除非另有指示。

[0079] 用制剂102-115处理图案化晶圆。将高纵横比Si柱图案化晶圆切成0.5英寸乘0.5英寸的试料。随后将试料浸入搅拌中的25°C表面处理溶液,达30-180秒。将试料从表面处理溶液中移出,并在含有搅拌中的50°C异丙醇的烧杯中漂洗60秒。随后将试料从异丙醇漂洗液中移出,并用垂直于所述试料定向的N<sub>2</sub>气体分配枪以1英寸的工作距离45psi的气体压力干燥。随后通过扫描电子显微镜在三个随机选择的位点以50000x的放大倍数分析试料,并将未塌缩硅柱的数目制表。在所述三个位点的未塌缩Si-柱的平均值以占观察到的全部Si柱的百分比报导于表2。

[0080] 表2

制剂#	溶剂 <sup>1</sup>	共溶剂	硅烷	T (°C)	方法时间 (s)	未塌缩硅柱	
[0081]	102	PGMEA	3% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	94.6%
	103	PGMEA	5% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	99.6%
	104	PGMEA	10% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	99.5%
	105	碳酸二甲酯	3% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	96.8%
	106	碳酸二甲酯	5% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	98.8%
	107	碳酸二甲酯	10% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	98.4%
	108	PGMEA	1.5% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	97.8%

制剂#	溶剂 <sup>1</sup>	共溶剂	硅烷	T (°C)	方法时间 (s)	未塌缩硅柱	
[0082]	109	PGMEA	0.8% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	76.8%
	110	二甲苯	1.5% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	98.2%
	111	甲基乙基酮	1.5% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	98.6%
	112	N-丁基乳酸酯	1.5% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	30	97.5%
	113	丙酮	47.8% HMDSO	2.2% TMSDMA	25	180	91.7%
	114	碳酸丙烯酯	10%二甲苯	8% HMDS	25	30	99.5%
	115	碳酸丙烯酯	10%均三甲苯	8% HMDS	25	30	97.5%

[0083] 1溶剂补足制剂的其余部分

[0084] 如表2所示,在用制剂102-115处理后,图案化硅晶圆上的大部分硅柱在清洁或干燥过程之后都保留下来。

[0085] 尽管已参照某些实施例详细说明了本发明,但应理解的是,修改与变化落于所说明与主张的精神与范畴以内。