(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-500209
(P2025-500209A)
(43)公表日　令和7年1月9日(2025.1.9)

| (51)国際特許分類 | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *H01L 21/027(2006.01)* | | H01L | 21/30 | 569F | 5F146 |
| | | H01L | 21/30 | 569E | |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全103頁）

(21)出願番号　特願2024-535618(P2024-535618)
(86)(22)出願日　令和4年12月16日(2022.12.16)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月13日(2024.8.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/081845
(87)国際公開番号　WO2023/115023
(87)国際公開日　令和5年6月22日(2023.6.22)
(31)優先権主張番号　63/265,558
(32)優先日　令和3年12月16日(2021.12.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　592010081
ラム リサーチ コーポレーション
ＬＡＭ ＲＥＳＥＡＲＣＨ ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国，カリフォルニア ９４５３８，フレモント，クッシング パークウェイ ４６５０
(74)代理人　110000028
弁理士法人明成国際特許事務所
(72)発明者　ウー・チェンガオ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州９４５３８ フレモント，クッシング・パークウェイ，４６５０
(72)発明者　ハンセン・エリック・カルヴィン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州９４
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　高吸収金属含有フォトレジストに対する現像戦略

(57)【要約】
【解決手段】本開示は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素を含む放射線感受性膜を現像または処理するための酸の使用に関する。酸は、ネガ型現像プロセスによってパターンを形成するために、または残留レジスト成分をさらに除去することによって現像されたパターンを処理するために用いられ得る。
【選択図】図２Ａ

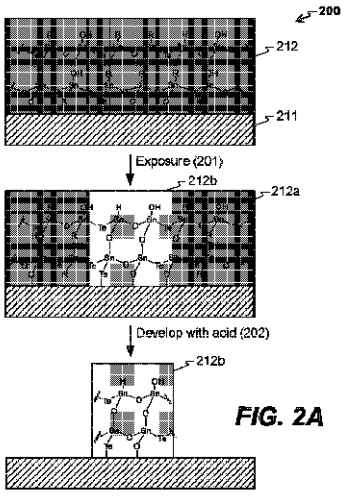


FIG. 2A

【特許請求の範囲】
【請求項１】
方法であって、
放射線感受性レジスト膜をパターニング放射線源に露光し、それによって露光領域および非露光領域を有する露光レジスト膜を提供することであって、前記レジスト膜は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素を含むことと、
前記非露光領域を除去することによって前記露光レジスト膜を現像し、それによってネガ型現像プロセスによりパターンを形成することと、
任意選択で前記パターンを処理することと
を備え、
前記方法は、
酸の存在下で前記現像を実施すること、または
酸の存在下で前記パターンの前記処理を実施すること
のいずれかを備える、
方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法であって、
前記方法は、酸の存在下で前記現像を実施することを含む、方法。
【請求項３】
請求項２に記載の方法であって、
前記現像は、乾式現像プロセスを含む、方法。
【請求項４】
請求項３に記載の方法であって、
前記現像は、酸の蒸気、または前記酸を供給するように構成された反応剤の蒸気を前記露光膜に送給することを含む、方法。
【請求項５】
請求項４に記載の方法であって、
前記酸を供給するように構成された前記反応剤は、ハロゲン化ボラン、トリクロロボラン（$BCl_3$）、トリブロモボラン（$BBr_3$）、トリヨードボラン（$BI_3$）、ハロゲン化シラン、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）、テトラブロモシラン（$SiBr_4$）、テトラヨードシラン（$SiI_4$）、または塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラ

ン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせを含む、方法。

【請求項６】

請求項４に記載の方法であって、

前記酸は、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはハロゲン化シリルを含む、方法。

【請求項７】

請求項６に記載の方法であって、

前記無機酸は、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ化水素（ＨＩ）、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、方法。

【請求項８】

請求項６に記載の方法であって、

前記有機酸は、少なくとも約１５Ｔｏｒｒの蒸気圧を含む、方法。

【請求項９】

請求項８に記載の方法であって、

前記有機酸は、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、またはそれらの組み合わせを含む、方法。

【請求項１０】

請求項２～９に記載の方法であって、

前記現像は、酸素含有試薬の蒸気を送給することをさらに含む、方法。

【請求項１１】

請求項２に記載の方法であって、

前記現像は、湿式現像プロセスを含む、方法。

【請求項１２】

請求項１１に記載の方法であって、

前記現像は、溶媒中の前記酸を送給することを含む、方法。

【請求項１３】

請求項１２に記載の方法であって、

前記溶媒は、水性溶媒または有機溶媒であり、または前記溶媒は、水、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、またはそれらの組み合わせを含む、方法。

【請求項１４】

請求項１２に記載の方法であって、

前記酸は、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはハロゲン化シリルを含む、方法。

【請求項１５】

請求項１４に記載の方法であって、

前記無機酸は、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ化水素（ＨＩ）、リン酸、硫酸、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、方法。

【請求項１６】

請求項１４に記載の方法であって、

前記有機酸は、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、クエン酸、またはそれらの組み合わせを含む、方法。
【請求項１７】
請求項１～１６に記載の方法であって、
前記現像は、約－１０℃～２００℃の温度で行われ、前記非露光領域内に存在する揮発性生成物を除去する、方法。
【請求項１８】
請求項１～１７に記載の方法であって、
前記現像の後に、
プラズマベースのエッチングプロセスを実施すること
をさらに含む、方法。
【請求項１９】
請求項１～１８に記載の方法であって、
前記現像の後に、
現像後ベーク（ＰＤＢ）を実施すること
をさらに含む、方法。
【請求項２０】
請求項１に記載の方法であって、
前記方法は、酸の存在下で前記パターンの前記処理を実施することを含む、方法。
【請求項２１】
請求項２０に記載の方法であって、
前記現像は、酸性現像液の使用を含む、方法。
【請求項２２】
請求項２０に記載の方法であって、
前記現像は、蒸気ベースの酸性エッチャントの使用を含む、方法。
【請求項２３】
請求項２２に記載の方法であって、
前記蒸気ベースの酸性エッチャントは、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、三塩化ホウ素（$BCl_3$）、四塩化ケイ素（$SiCl_4$）、水素ガス（$H_2$）と塩素ガス（$Cl_2$）の組み合わせ、または水素ガス（$H_2$）と臭素ガス（$Br_2$）の組み合わせ、塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプ

ロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせを含む、方法。

【請求項２４】

請求項２０～２３に記載の方法であって、

前記処理は、前記高いパターニング放射線吸収断面積を有する前記２つ以上の元素のうちの少なくとも１つを含む残留種を除去することを含む、方法。

【請求項２５】

請求項２４に記載の方法であって、

前記処理は、乾式プロセスを含む、方法。

【請求項２６】

請求項２５に記載の方法であって、

前記処理は、前記酸の蒸気、または前記酸を供給するように構成された反応剤の蒸気を前記露光膜に送給することを含む、方法。

【請求項２７】

請求項２６に記載の方法であって、

前記酸は、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、無機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、またはカルボン酸を含む、方法。

【請求項２８】

請求項２７に記載の方法であって、

前記酸を供給するように構成された前記反応剤は、ハロゲン化ボラン、トリクロロボラン（$BCl_3$）、トリブロモボラン（$BBr_3$）、トリヨードボラン（$BI_3$）、ハロゲン化シラン、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）、テトラブロモシラン（$SiBr_4$）、テトラヨードシラン（$SiI_4$）、塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、

ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせを含む、方法。

【請求項２９】

請求項２６～２８に記載の方法であって、

前記処理は、酸素含有試薬の蒸気を送給することをさらに含む、方法。

【請求項３０】

請求項２４に記載の方法であって、

前記処理は、湿式プロセスを備える、方法。

【請求項３１】

請求項３０に記載の方法であって、

前記処理は、溶媒中の前記酸を送給することを備える、方法。

【請求項３２】

請求項３１に記載の方法であって、

前記酸は、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはハロゲン化シリルを含む、方法。

【請求項３３】

請求項３０～３２に記載の方法であって、

前記処理の後に、

溶媒で前記パターンをリンスすること

をさらに備える、方法。

【請求項３４】

方法であって、

放射線感受性レジスト膜をパターニング放射線源に露光し、それによって露光領域および非露光領域を有する露光レジスト膜を提供することであって、前記レジスト膜は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素を含むことと、

酸で前記非露光領域を除去することによって前記露光レジスト膜を現像し、それによってネガ型乾式現像プロセスによりパターンを形成することと、

プラズマベースのエッチングプロセスで前記パターンを処理することと

を備える、方法。

【請求項３５】

請求項３４に記載の方法であって、

前記現像は、酸素含有試薬を備える、方法。

【請求項３６】

請求項３４に記載の方法であって、

前記現像の後に、

現像後ベーク（ＰＤＢ）を実施すること

をさらに備える、方法。

【請求項３７】

請求項１～３６に記載の方法であって、

前記レジスト膜は、極紫外線（ＥＵＶ）感受性フォトレジスト層またはＥＵＶ感受性無機フォトレジスト層を備える、方法。
【請求項３８】
請求項３７に記載の方法であって、
前記パターニング放射線源は、ＥＵＶ放射線源を備える、方法。
【請求項３９】
請求項１～３８に記載の方法であって、
前記レジスト膜は、スズ（Ｓｎ）、インジウム（Ｉｎ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）、テルル（Ｔｅ）、それらの酸化物、それらの合金、またはそれらの組み合わせを備える、方法。
【請求項４０】
請求項１～３９に記載の方法であって、
前記レジスト膜は、化学気相堆積（ＣＶＤ）膜、スピンオン膜、有機金属酸化物膜、有機金属酸化水酸化物膜、酸化スズ膜、または有機スズ酸化物膜を備える、方法。
【請求項４１】
請求項１～４０に記載の方法であって、
前記露光の前に、
基板の表面上に前記放射線感受性レジスト膜を塗布することと、
任意選択で前記レジスト膜と前記基板との間に放射線吸収層を設けることと
をさらに備える、方法。
【請求項４２】
請求項１～４０に記載の方法であって、
前記露光の前に、
基板の表面上に放射線吸収層を設けることと、
前記放射線吸収層の表面上に前記放射線感受性レジスト膜を塗布することと
をさらに備える、方法。
【請求項４３】
請求項４１または４２に記載の方法であって、
前記塗布は、
式（Ｉ）または（ＩＩ）を有する構造を含む１つまたは複数の前駆体を前記基板の前記表面に供給することであって、
$M_aR_b$（Ｉ）、
Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、
各Ｒは、独立して、Ｈ、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたシクロアルキル、任意選択で置換されたシクロアルケニル、任意選択で置換されたアルケニル、任意選択で置換されたアルキニル、任意選択で置換されたアルコキシ、任意選択で置換されたアルカノイルオキシ、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ、任意選択で置換されたトリアルキルシリル、オキソ、アニオン性配位子、中性配位子、または多座配位子であり、
$a \geqq 1$、および$b \geqq 1$であり、または
$M_aR_bL_c$（ＩＩ）
Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、
各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアルコキシ、またはＬであり、
各Ｌは、独立して、配位子、アニオン性配位子、中性配位子、多座配位子、イオン、または逆反応剤と反応する他の部分であり、ＲおよびＬは、Ｍと一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成することができ、またはＲおよびＬは、一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成することができ、

ａ≧１、ｂ≧１、およびｃ≧１である
ことを備える、方法。
【請求項４４】
請求項４１または４２に記載の方法であって、
前記塗布は、
ＩｎＲ$_3$、Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、またはジケトネートであり、
ＳｎＲ$_2$またはＳｎＲ$_4$、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアリール、シクロペンタジエニル、またはジケトネートであり、
ＢｉＲ$_3$、Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、モノ－Ｃ$_{1-12}$アルキルアミノ、ジ－Ｃ$_{1-12}$アルキルアミノ、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ、またはジケトネートであり、
ＳｂＲ$_3$、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、または任意選択で置換されたアミノであり、および
ＴｅＲ$_2$またはＴｅＲ$_4$、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアリール、ヒドロキシル、オキソ、または任意選択で置換されたトリアルキルシリルである
からなる群から選択される１つまたは複数の前駆体を供給すること
を備える、方法。
【請求項４５】
請求項４１または４２に記載の方法であって、
前記塗布は、
テルル（Ｔｅ）を含む第１の前駆体およびスズ（Ｓｎ）を含む第２の前駆体を前記基板の前記表面に供給することであって、前記第１および第２の前駆体は各々、前記基板に任意の順序でまたは同時に供給されること
を備える、方法。
【請求項４６】
請求項４１または４２に記載の方法であって、
前記放射線吸収層を前記設けることは、第１の前駆体を供給することを含み、
前記放射線感受性レジスト膜を前記塗布することは、第２の前駆体を供給することを含み、
前記第１の前駆体は、高いＥＵＶ吸収断面積を有する第１の原子を含み、前記第２の前駆体は、高いＥＵＶ吸収断面積を有する第２の原子を含み、前記第１の原子と前記第２の原子は、異なっている、
方法。
【請求項４７】
請求項４６に記載の方法であって、
前記第１の原子は、テルル（Ｔｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、インジウム（Ｉｎ）、またはアンチモン（Ｓｂ）を含み、前記第２の原子は、スズ（Ｓｎ）を備える、方法。
【請求項４８】
基板を処理するための装置であって、
（ａ）１つまたは複数のプロセスチャンバをであって、各プロセスチャンバは、任意選択でチャックまたは台座を備える１つまたは複数のプロセスチャンバと、
前記プロセスチャンバへの１つまたは複数の入口および関連する流量制御ハードウェアと、
（ｂ）少なくとも１つのプロセッサおよびメモリを有するコントローラであって、
前記少なくとも１つのプロセッサと前記メモリは、互いに通信可能に接続され、
前記少なくとも１つのプロセッサは、前記流量制御ハードウェアと少なくとも動作可能に接続され、

前記メモリは、前記少なくとも１つのプロセッサを制御して少なくとも前記流量制御ハードウェアを制御し、方法１～４７のいずれかを引き起こすためのコンピュータ実行可能命令を記憶する
コントローラと
を備える、装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
参照による援用
本出願の一部として、本明細書と同時にＰＣＴ出願願書が提出される。この同時出願されたＰＣＴ出願願書に明記され、本出願が利益または優先権を主張する各出願は、参照によりその全体があらゆる目的で本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本開示は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素を含む放射線感受性膜を現像または処理するための酸の使用に関する。酸は、ネガ型現像プロセスによってパターンを形成するために、または残留レジスト成分をさらに除去することによって現像されたパターンを処理するために用いられ得る。
【背景技術】
【０００３】
半導体製作が進歩し続けるにつれてフィーチャサイズは縮小し続けており、新しい処理方法が必要とされている。進歩が見られる領域の１つは、例えばリソグラフィ放射に敏感なフォトレジスト材料を使用するパターニングの分野である。
【０００４】
ここで提供される背景の説明は、本開示の内容を概ね提示することを目的とする。この背景技術のセクションで説明されている範囲内における、現時点で名前を挙げられている発明者らによる研究、ならびに出願の時点で先行技術として別途みなされ得ない説明の態様は、明示または暗示を問わず、本開示に対抗する先行技術として認められない。
【発明の概要】
【０００５】
本明細書の様々な実施形態は、基板上でフォトレジスト（ＰＲ）材料を現像または処理するための方法、材料、装置、およびシステムに関する。特に、ＰＲ膜は、２つ以上の高吸収元素を含む。そのような元素の組み合わせを有することにより膜の吸収性質を高めることができるが、現像中に該元素を除去または可溶化するのは困難な場合がある。本明細書では、酸（蒸気または液体形態）を用いて、２つ以上の高吸収元素を有するそのような膜を除去する方法およびプロセスが説明される。そのような元素の非限定的な例には、スズ（Ｓｎ）、インジウム（Ｉｎ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）、テルル（Ｔｅ）、それらの酸化物、それらの合金、またはそれらの組み合わせが挙げられる。
【０００６】
一例では、酸を用いて、ネガ型現像プロセスによってパターンを形成することができる。ネガ型現像が有機金属フォトレジスト（ＰＲ）と共に用いられる場合、放射線露光領域を処理し、緻密な金属酸化物（ＭＯｘ）含有ネットワークを提供することができる。酸を乾式現像プロセスまたは湿式現像プロセスとして使用して、非露光領域を除去することができる。酸の使用は、そのような領域が２つ以上の異なる高吸収元素を有し得る場合であっても、該領域の除去を支援することができる。
【０００７】
別の例では、酸を用いて、残留レジスト成分をさらに除去することによって現像されたパターンを処理することができる。酸の使用は、残留種が２つ以上の高吸収元素を有する場合であっても、現像後に残ったそのような種の除去を支援することができる。例えば、そのような残留種は、揮発性金属種を含む場合がある。ここで、酸は、乾式処理プロセスまたは湿式処理プロセスとして供給することができる。

【０００８】
したがって、第１の態様では、本開示は、放射線感受性レジスト膜をパターニング放射線源に露光し、それによって露光領域および非露光領域を有する露光レジスト膜を提供することであって、レジスト膜は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素を含むことと、非露光領域を除去することによって露光レジスト膜を現像し、それによってネガ型現像プロセスによりパターンを形成することと、任意選択でパターンを処理することとを含む、方法を特徴とする。いくつかの実施形態では、方法は、酸の存在下で前記現像を実施すること、または酸の存在下でパターンの前記処理を実施することのいずれかを含む。

【０００９】
いくつかの実施形態では、方法は、酸の存在下で前記現像を実施することを含む。特定の実施形態では、前記現像は、乾式現像プロセスを含む。

【００１０】
いくつかの実施形態では、前記現像は、酸の蒸気を露光膜に送給することを含む。非限定的な酸には、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはハロゲン化シリルが挙げられる。特定の実施形態では、無機酸は、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ化水素（ＨＩ）、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、有機酸は、少なくとも約１５Ｔｏｒｒの蒸気圧を含む。他の実施形態では、有機酸は、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、またはそれらの組み合わせを含む。

【００１１】
いくつかの実施形態では、前記現像は、酸を供給するように構成された反応剤の蒸気を露光膜に送給することを含む。酸を供給するように構成された非限定的な反応剤には、トリクロロボラン（$BCl_3$）、トリブロモボラン（$BBr_3$）、トリヨードボラン（$BI_3$）を含むハロゲン化ボラン、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）、テトラブロモシラン（$SiBr_4$）、テトラヨードシラン（$SiI_4$）を含むハロゲン化シラン、塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラ

ン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【００１２】

いくつかの実施形態では、前記現像は、酸素含有試薬の蒸気を送給することをさらに含む。非限定的な酸素含有試薬は、酸素（$O_2$）、オゾン（$O_3$）、過酸化水素（$H_2O_2$）を含み、または他の試薬は、１つまたは複数の酸素原子を含む。

【００１３】

いくつかの実施形態では、前記現像は、湿式現像プロセスを含む。特定の実施形態では、前記現像は、溶媒中の酸を送給することを含む。非限定的な酸には、無機酸（例えば、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ化水素（ＨＩ）、リン酸、硫酸、およびそれらの組み合わせ）、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、クエン酸、またはそれらの組み合わせ）、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、本明細書に記載のいずれか、またはこれらのいずれかの組み合わせが挙げられる。非限定的な溶媒には、水、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、またはそれらの組み合わせなどの水性溶媒または有機溶媒が挙げられる。

【００１４】

いくつかの実施形態では、前記現像は、約－１０℃～２００℃の温度で行われ、非露光領域内に存在する揮発性生成物を除去する。さらなる実施形態では、方法は、（例えば、前記現像の後に）プラズマベースのエッチングプロセスを実施することを含む。他の実施形態では、方法は、（例えば、前記現像の後に）現像後ベーク（ＰＤＢ）を実施することを含む。

【００１５】

いくつかの実施形態では、方法は、酸の存在下でパターンの前記処理を実施することを含む。非限定的な酸には、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはこれらのいずれかの組み合わせなど、本明細書に記載の酸が挙げられる。

【００１６】

いくつかの実施形態では、前記現像は、酸性現像液の使用を含む。任意選択で、そのような酸性現像液を使用してパターンを形成することができ、その後、本明細書に記載のように、パターンを酸の存在下で処理することができる。特定の実施形態では、前記現像は、蒸気ベースの酸性エッチャントの使用を含む。非限定的な蒸気ベースの酸性エッチャントには、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、三塩化ホウ素（$BCl_3$）、四塩化ケイ素（$SiCl_4$）、水素ガス（$H_2$）と塩素ガス（$Cl_2$）の組み合わせ、または水素ガス（$H_2$）と臭素ガス（$Br_2$）の組み合わせ、または塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチ

ル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【００１７】

いくつかの実施形態では、前記処理は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素のうちの少なくとも１つを含む残留種を除去することを含む。特定の実施形態では、前記処理は、乾式プロセスを含む。例えば、前記処理は、酸の蒸気、または酸を供給するように構成された反応剤の蒸気を露光膜に送給することを含むことができる。

【００１８】

他の実施形態では、前記処理は、湿式プロセスを含む。特定の実施形態では、前記処理は、溶媒中の酸を送給することを含む。非限定的な酸には、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、本明細書に記載のいずれかの酸、またはこれらのいずれかの組み合わせが挙げられる。

【００１９】

いくつかの実施形態では、方法は、（例えば、前記処理の後に）溶媒（例えば、本明細書に記載のいずれかの溶媒）でパターンをリンスすることをさらに含む。そのようなリンスの後、任意選択の乾燥動作を実施することができる。

【００２０】

第２の態様では、本開示は、放射線感受性レジスト膜をパターニング放射線源に露光し、それによって露光領域および非露光領域を有する露光レジスト膜を提供することであって、レジスト膜は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つ以上の元素を含むことと、酸で非露光領域を除去することによって露光レジスト膜を現像し、それによってネガ型乾式現像プロセスによりパターンを形成することと、プラズマベースのエッチングプロセスでパターンを処理することとを含む方法を包含する。

【００２１】

いくつかの実施形態では、前記現像は、酸素含有試薬（例えば、本明細書に記載のいずれか）を含む。

【００２２】

いくつかの実施形態では、方法は、（例えば、前記現像の後に）現像後ベーク（ＰＤＢ）を実施することをさらに含む。

【００２３】

いくつかの実施形態では、レジスト膜は、極紫外線（ＥＵＶ）感受性フォトレジスト層またはＥＵＶ感受性無機フォトレジスト層を含む。さらなる実施形態では、パターニング

放射線源は、ＥＵＶ放射線源を含む。

【００２４】

いくつかの実施形態では、方法は、（例えば、前記露光の前に）基板の表面上に放射線感受性レジスト膜を塗布することと、任意選択でレジスト膜と基板との間に放射線吸収層を設けることとをさらに含む。他の実施形態では、方法は、（例えば、前記露光の前に）基板の表面上に放射線吸収層を設けることをさらに含む。

【００２５】

いくつかの実施形態では、方法は、放射線吸収層の表面上に放射線感受性レジスト膜を塗布することをさらに含む。特定の実施形態では、前記塗布は、式（Ｉ）、式（ＩＩ）を有する構造を含む１つまたは複数の前駆体、または本明細書に記載のいずれかの前駆体を基板の表面に供給することを含む。他の実施形態では、前記塗布は、テルル（Ｔｅ）を含む第１の前駆体およびスズ（Ｓｎ）を含む第２の前駆体を基板の表面に供給することであって、第１および第２の前駆体は各々、基板に任意の順序でまたは同時に供給されることを含む。

【００２６】

さらに他の実施形態では、放射線吸収層を前記設けることは、第１の前駆体を供給することを含み、放射線感受性レジスト膜を前記塗布することは、第２の前駆体を供給することを含み、第１の前駆体は、高いＥＵＶ吸収断面積を有する第１の原子を含み、第２の前駆体は、高いＥＵＶ吸収断面積を有する第２の原子を含み、第１の原子と第２の原子は、異なっている。特定の実施形態では、第１の原子は、テルル（Ｔｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、インジウム（Ｉｎ）、またはアンチモン（Ｓｂ）を含み、第２の原子は、スズ（Ｓｎ）を含む。

【００２７】

第３の態様では、本開示は、基板を処理するための装置であって、１つまたは複数のプロセスチャンバをであって、各プロセスチャンバは、任意選択でチャックまたは台座を含む１つまたは複数のプロセスチャンバと、プロセスチャンバへの１つまたは複数の入口および関連する流量制御ハードウェアと、少なくとも１つのプロセッサおよびメモリを有するコントローラとを含む装置を包含する。

【００２８】

いくつかの実施形態では、少なくとも１つのプロセッサとメモリは、互いに通信可能に接続され、少なくとも１つのプロセッサは、流量制御ハードウェアと少なくとも動作可能に接続され、メモリは、少なくとも１つのプロセッサを制御して少なくとも流量制御ハードウェアを制御し、本明細書に記載の方法のいずれかを引き起こすためのコンピュータ実行可能命令を記憶する。

【００２９】

第４の態様では、本開示は、レジスト膜を形成するための装置であって、堆積モジュールと、パターニングモジュールと、現像モジュールと、任意選択の処理モジュールと、１つまたは複数のメモリデバイス、１つまたは複数のプロセッサ、および機械可読命令を含む命令でコード化されたシステム制御ソフトウェアを含むコントローラとを含む、装置を特徴とする。

【００３０】

いくつかの実施形態では、堆積モジュールは、レジスト膜（例えば、ＥＵＶ感受性膜などのパターニング放射線感受性膜）を堆積するためのチャンバを含み、チャンバは、半導体基板を収容するように構成することができる。他の実施形態では、パターニングモジュールは、３００ｎｍ未満の波長の放射線源を有するフォトリソグラフィツールを含む（例えば、源は、３０ｎｍ未満の波長の放射線源であり得る）。いくつかの実施形態では、現像モジュールは、レジスト膜を現像するためのチャンバを含む。他の実施形態では、処理モジュールは、レジスト膜（例えば、パターンを有するレジスト膜）を処理するためのチャンバを含む。

【００３１】

さらなる実施形態では、命令は、（例えば、堆積モジュールにおいて）半導体基板の上面に任意選択の逆反応剤の存在下で前駆体の堆積を引き起こしてレジスト膜を形成するための機械可読命令を含む。いくつかの実施形態では、このような堆積により、レジスト膜としてパターニング放射線感受性膜を形成することができる。

【００３２】

いくつかの実施形態では、命令は、（例えば、パターニングモジュールにおいて）パターニング放射線露光によって（例えば、ＥＵＶ露光によって）直接、３００ｎｍ未満の解像度で（例えば、または３０ｎｍ未満の解像度で）レジスト膜のパターニングを引き起こし、それによって放射線露光エリアおよび放射線非露光エリアを有する露光膜を形成するための機械可読命令を含む。他の実施形態では、露光膜は、ＥＵＶ露光エリアおよびＥＵＶ非露光エリアを有する。

【００３３】

他の実施形態では、命令は、（例えば、現像モジュールにおいて）膜の現像を引き起こして放射線露光エリアまたは放射線非露光エリアを除去し、レジスト膜内にパターンを提供するための機械可読命令を含む。特定の実施形態では、機械可読命令は、ＥＵＶ露光エリアまたはＥＵＶ非露光エリアの除去を引き起こすための命令を含む。いくつかの実施形態では、そのような現像は、１つまたは複数の酸を現像モジュールに送給することを含むことができる。

【００３４】

さらに他の実施形態では、命令は、（例えば、処理モジュールにおいて）膜の処理を引き起こして膜から残留種を除去するための機械可読命令を含む。いくつかの実施形態では、そのような処理は、１つまたは複数の酸を処理モジュールに送給することを含むことができる。

【００３５】

本明細書のいずれかの実施形態では、酸は、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、無機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、またはカルボン酸を含む。そのような酸は、乾式プロセス（例えば、蒸気として）または湿式プロセス（例えば、液体として）内で供給することができる。

【００３６】

本明細書のいずれかの実施形態では、酸を供給するように構成された反応剤には、トリクロロボラン（$BCl_3$）、トリブロモボラン（$BBr_3$）、トリヨードボラン（$BI_3$）を含むハロゲン化ボラン、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）、テトラブロモシラン（$SiBr_4$）、テトラヨードシラン（$SiI_4$）を含むハロゲン化シラン、塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメ

チルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジクロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。本明細書では、さらに他の反応剤が説明される。

【００３７】

本明細書のいずれかの実施形態では、パターニング放射線感受性膜は、極紫外線（ＥＵＶ）感受性膜、ＥＵＶ感受性無機フォトレジスト層、遠紫外線（ＤＵＶ）感受性膜、フォトレジスト膜、またはフォトパターニング可能な膜を含む。

【００３８】

本明細書のいずれかの実施形態では、レジスト膜は、スズ（Ｓｎ）、インジウム（Ｉｎ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）、テルル（Ｔｅ）、それらの酸化物、それらの合金、またはそれらの組み合わせを含む。

【００３９】

本明細書のいずれかの実施形態では、レジスト膜は、化学気相堆積（ＣＶＤ）膜、スピンオン膜、有機金属酸化物膜、有機金属酸化水酸化物膜、酸化スズ膜、または有機スズ酸化物膜を含む。

【００４０】

本明細書のいずれかの実施形態では、（例えば、レジスト膜を提供するための）前駆体は、式（Ｉ）：

$M_aR_b$（Ｉ）、

を有する構造を含み、

Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、各Ｒは、独立して、Ｈ、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたシクロアルキル、任意選択で置換されたシクロアルケニル、任意選択で置換されたアルケニル、任意選択で置換されたアルキニル、任意選択で置換されたアルコキシ、任意選択で置換されたアルカノイルオキシ、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ、任意選択で置換されたトリアルキルシリル、オキソ、アニオン性配位子、中性配位子、または多座配位子であり、ａ≧１、およびｂ≧１である。

【００４１】

本明細書のいずれかの実施形態では、（例えば、レジスト膜を提供するための）前駆体は、式（ＩＩ）：

$M_aR_bL_c$（ＩＩ）

を有する構造を含み、

Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアルコキシ、またはＬであり、各Ｌは、独立して、配位子、アニオン性配位子、中性配位子、多座配位子、イオン、または逆反応剤と反応する他の部分であり、ＲおよびＬは、Ｍと一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成す

ることができ、またはＲおよびＬは、一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成することができ、ａ≧１、ｂ≧１、およびｃ≧１である。

【００４２】

本明細書のいずれかの実施形態では、（例えば、レジスト膜を提供するための）前駆体は、以下から選択される１つまたは複数の前駆体を含む：ＩｎＲ$_3$、Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、またはジケトネートであり、ＳｎＲ$_2$またはＳｎＲ$_4$、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアリール、シクロペンタジエニル、またはジケトネートであり、ＢｉＲ$_3$、Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、モノ－Ｃ$_{1-12}$アルキルアミノ、ジ－Ｃ$_{1-12}$アルキルアミノ、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ、またはジケトネートであり、ＳｂＲ$_3$、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、または任意選択で置換されたアミノであり、またはＴｅＲ$_2$またはＴｅＲ$_4$、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアリール、ヒドロキシル、オキソ、または任意選択で置換されたトリアルキルシリルである。

【００４３】

本明細書のいずれかの実施形態では、レジスト膜を前記提供すること、またはレジスト膜を前記堆積することは、逆反応剤を供給することをさらに含む。非限定的な逆反応剤には、酸素またはカルコゲニド前駆体、ならびに本明細書に記載のいずれかのもの（例えば、酸素（Ｏ$_2$）、オゾン（Ｏ$_3$）、水、過酸化物、過酸化水素、酸素プラズマ、水プラズマ、アルコール、ジヒドロキシアルコール、ポリヒドロキシアルコール、フッ素化ジヒドロキシアルコール、フッ素化ポリヒドロキシアルコール、フッ素化グリコール、ギ酸、およびヒドロキシル部分の他の源を含む酸素含有逆反応剤、ならびにそれらの組み合わせ）が挙げられる。

【００４４】

本開示の他の特徴および利点は、以下の説明および特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１Ａ】図１Ａは、非限定的なパターニング構造の概略図である。基板１０１、および３０％という比較的低いＥＵＶ吸収を有する均質な膜１０２を有する構造が示されている。

【図１Ｂ】図１Ｂは、非限定的なパターニング構造の概略図である。基板１１１、および９０％という比較的高いＥＵＶ吸収を有する均質な膜１１２を有する別の構造が示されている。

【図１Ｃ】図１Ｃは、非限定的なパターニング構造の概略図である。基板１２１および勾配膜１２２を有する構造が示されている。

【図１Ｄ】図１Ｄは、非限定的なパターニング構造の概略図である。基板１３１、膜１３２、および膜１３２の下の放射線吸収層１３３を有する構造が示されている。

【００４６】

【図１Ｅ】図１Ｅは、様々な元素の極紫外線（ＥＵＶ）光吸収断面積を示す非限定的なグラフである。内殻電子の励起に関連するＥＵＶ光（９２ｅＶ、１３．５ｎｍ）の吸収は、化学結合にほとんど依存しない可能性がある。

【００４７】

【図２Ａ】図２Ａは、パターニング構造を作製および使用するための非限定的な方法の概略図である。

【図２Ｂ】図２Ｂは、パターニング構造を作製および使用するための非限定的な方法の概略図である。

【図２Ｃ】図２Ｃは、パターニング構造を作製および使用するための非限定的な方法の概

略図である。
【００４８】
【図３Ａ】図３Ａは、非限定的な第１の前駆体と非限定的な第２の前駆体との間の反応スキームを示す図である。
【図３Ｂ】図３Ｂは、非限定的な第１の前駆体と非限定的な第２の前駆体との間の反応スキームを示す図である。
【図３Ｃ】図３Ｃは、非限定的な第１の前駆体と非限定的な第２の前駆体との間の反応スキームを示す図である。
【図３Ｄ】図３Ｄは、非限定的な第１の前駆体と非限定的な第２の前駆体との間の反応スキームを示す図である。
【００４９】
【図４Ａ】図４Ａは、レジスト膜と共に酸を用いる非限定的な方法の概略図である。酸を用いたネガ型現像プロセスを使用する非限定的な方法４００が示されている。
【図４Ｂ】図４Ｂは、レジスト膜と共に酸を用いる非限定的な方法の概略図である。ネガ型現像プロセスおよびその後の酸による処理を使用する別の非限定的な方法４５０が示されている。
【００５０】
【図５Ａ】図５Ａは、レジスト膜を作製および使用するための非限定的な方法の概略ブロック図である。
【図５Ｂ】図５Ｂは、レジスト膜を作製および使用するための非限定的な方法の概略ブロック図である。
【図５Ｃ】図５Ｃは、レジスト膜を作製および使用するための非限定的な方法の概略ブロック図である。
【図５Ｄ】図５Ｄは、レジスト膜を作製および使用するための非限定的な方法の概略ブロック図である。
【図５Ｅ】図５Ｅは、レジスト膜を作製および使用するための非限定的な方法の概略ブロック図である。
【００５１】
【図６】図６は、乾式現像のためのプロセスステーション６００の一実施形態の概略図である。
【００５２】
【図７】図７は、マルチステーション処理ツール７００の一実施形態の概略図である。
【００５３】
【図８】図８は、誘導結合プラズマ装置８００の一実施形態の概略図である。
【００５４】
【図９】図９は、半導体プロセスクラスタツールアーキテクチャ９００の一実施形態の概略図である。
【００５５】
【図１０】図１０は、乾式堆積装置１０００の一例の断面概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００５６】
本明細書では、本開示の特定の実施形態を詳細に参照する。特定の実施形態の例は、添付の図面に示されている。本開示は、これらの特定の実施形態と併せて説明されるが、本開示をそのような特定の実施形態に限定することを意図していないことが理解されるであろう。逆に、本開示の精神および範囲内に含まれ得る代替物、修正物、および均等物をカバーすることを意図している。以下の説明では、本開示の完全な理解を提供するために、多数の具体的な詳細が記載されている。本開示は、これらの具体的な詳細の一部または全部なしで実践することができる。他の例では、本開示を不必要に曖昧にしないように、周知のプロセス動作は詳細に説明されていない。
【００５７】

本開示は、２つ以上の高吸収元素を含むフォトレジスト（ＰＲ）膜を処理する方法に関する。異なる原子は、放射線吸収に対して異なる感度を示し得る。膜内の高吸収元素の濃度を増加させることによって、膜の吸収性質を高めることができる。そのような元素の非限定的な例には、スズ（Ｓｎ）、インジウム（Ｉｎ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）、テルル（Ｔｅ）、ならびに本明細書に記載の他の元素が挙げられる。かかる膜はまた、該元素を含む吸収層を含むように構成することができ、本明細書の方法およびプロセスは、そのような吸収層を有する膜を現像するために使用することができる。

【００５８】

ＰＲ膜における放射線感度をさらに改善することができる別の戦略は、膜組成が垂直に傾斜し、結果として深さに依存する放射線感度をもたらす膜を形成することである。高い吸収係数を有する均質なＰＲでは、膜の深さ全体にわたって光強度が減少するため、底部が十分に露光されることを保証するためにより高い放射線量を用いることができる。膜の上部と比較して膜の底部で高い放射線吸収率を有する原子の密度を増加させることによって（例えば、放射線吸収の増加に伴う勾配を形成することによって）、より吸収性の高い膜の底部に向かって吸収（および二次電子の効果）をより均一に分散しながら、利用可能な光子をより効率的に使用することが可能になる。そのような勾配膜を現像するために、本明細書の方法およびプロセスを使用することができる。パターニング構造および膜の他の例が、図１Ａ～図１Ｄに記載されている。

【００５９】

特に、本明細書の方法は、乾式プロセスまたは湿式プロセスの一部として酸を用いて、２つ以上の高吸収元素を有する膜を現像または処理する。２つ以上の異なる元素の存在により放射線吸収を改善することができるが、そのような元素を含む望ましくない領域を除去するのは困難な場合がある。２つの元素（例えば、スズ（Ｓｎ）およびテルル（Ｔｅ））を有するバイメタル膜の例を挙げると、Ｔｅ含有種は、低い揮発性を示す可能性があるために除去することが困難であり得る。さらに、ほとんどの溶媒は、Ｓｎ含有種とＴｅ含有種の両方を溶解しない。酸含有現像プロセス（例えば、放射線非露光領域を除去するため）および酸含有処理プロセス（例えば、現像後の残留金属含有種を除去するため）が本明細書に記載されており、そのようなプロセスは、湿式または乾式であり得る。

【００６０】

１つの非限定的な実施形態では、本開示は、高吸収金属含有フォトレジスト（ＰＲ）膜（例えば、ＳｎおよびＴｅを含むバイメタルＰＲ）のための乾式現像方法を包含する。特定の非限定的な実施形態では、ＰＲ膜は、極紫外線（ＥＵＶ）リソグラフィと併せて用いられる。膜に組み込まれたこのような高吸収金属元素（例えば、Ｔｅ、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）など）の存在により、ＥＵＶ吸収がさらに促進され、リソグラフィコストが削減される可能性がある。

【００６１】

新しい元素の組み込みは一般にＰＲの組成および性質を変更し、そのような変更には追加の現像方法が必要になる場合がある。酸（例えば、無機酸；塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）などのハロゲン化水素；トリフルオロ酢酸などの有機酸、または本明細書に記載の他のもの）の蒸気を使用することによって、そのようなバイメタルＰＲ膜（または２つ以上の高吸収元素を有する他の膜）を現像することができ、それによってネガ型パターンが生成される。

【００６２】

いくつかの実施形態では、現像は、酸を含む蒸気、または酸を供給するように構成された反応剤を含む蒸気を供給することを含む。非限定的な酸および試薬については、本明細書で説明される。一例では、酸は、ハロゲン含有酸（例えば、ＨＢｒ、ＨＣｌ、ＨＩ、ＨＦなど）を含み、試薬は、そのような酸を供給することができるものを含む。そのような試薬の例には、ハロゲン化ホウ素（例えば、$BX_3$、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩである）、ハロゲン化ケイ素（例えば、$SiX_4$、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩである）、ハロゲン化水素（例えば、ＨＸ、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩである）、水素ガ

ス（$H_2$）、およびハロゲンガス（例えば、$X_2$、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、またはＢｒである）、ならびにそれらの組み合わせ（例えば、$H_2$と$X_2$の組み合わせ）が挙げられる。

【００６３】

一実施形態では、無機酸分子（ＨＣｌ、ＨＢｒ、場合によってはＨＩなど）の蒸気、ならびに分解または加水分解してこれらの酸分子を生成することができる分子（例えば、$BCl_3$または$SiCl_4$）の蒸気は、非露光膜（例えば、非露光有機スズテルル膜）を選択的に除去することができ、それによってネガ型パターンが生成される。しかし、特定の元素（例えば、Ｔｅ$Cl_2$および／または$TeBr_2$などのハロゲン化テルル）の反応生成物は、他の元素（例えば、Ｓｎ$Cl_4$および／または$SnBr_4$などのハロゲン化スズ）よりもはるかに低い揮発性を有する。より低い揮発性種は、反応生成物を気化させるために、堆積中（例えば、最大２００℃）または現像後のハードベークステップ中、より高い温度を使用することによって除去することができる。

【００６４】

無機酸分子に加えて、酸は、有機酸であってもよい。特定の実施形態では、酸は高い蒸気圧を有し、非露光膜を選択的に除去する。有機酸の非限定的な例には、トリフルオロ酢酸、ギ酸、酢酸などが挙げられる。

【００６５】

特定の実施形態では、現像は、より一貫したエッチング結果を得るために、酸素含有試薬（例えば、酸素ガス（$O_2$）、オゾン（$O_3$）、過酸化水素（$H_2O_2$）など）と組み合わせた酸の使用を含むことができる。

【００６６】

任意の有用なプロセス条件を、現像中に適用することができる。例えば、プロセスは、約３Ｔｏｒｒ未満（例えば、１０ｍＴｏｒｒ～２Ｔｏｒｒなど）の圧力、約－１０℃～１５０℃（例えば、－１０℃～１００℃または０℃～１５０℃）の温度、および１～１０００標準立方センチメートル毎分（ｓｃｃｍ）、例えば、約１～５００ｓｃｃｍの流量で行われてもよい。

【００６７】

さらに、現像は、任意の有用な温度を含んでもよい。乾式現像プロセスの場合、動作温度は、非露光領域内の揮発性反応生成物（例えば、ハロゲン化テルル、酢酸テルル、および他の金属または半金属含有種）を除去するために１５０℃までの温度を含むことができる。別の実施形態では、プロセスは、より揮発性の種に対する現像後ベーク（ＰＤＢ）動作（例えば、最大２５０℃の温度でのＰＤＢ）を含むことができる。

【００６８】

一部の金属または半金属含有種の揮発性が低いため、乾式現像プロセスにより、残留レジスト成分が基板上に残る可能性がある。そのような成分を除去するために、現像後にプラズマベースのエッチング動作が任意選択で実施されてもよい。プラズマは、以下の任意の有用な化学物質、不活性ガス、または反応性ガスを含むことができる：フルオロカーボン（$C_xF_yH_z$（ｘは、１～６であり、ｙは、１～１２であり、ｚは、０～１２である）、$C_xF_y$（ｘは、１～６であり、ｙは、２～１２である）、四フッ化炭素（$CF_4$）、ヘキサフルオロ－２－ブチン（$C_4F_6$）、フルオロメタン（$CH_3F$）、ジフルオロメタン（$CH_2F_2$）、トリフルオロメタン（$CHF_3$）、オクタフルオロシクロブタン（$C_4F_8$）、およびそれらの組み合わせを含む）；水素（$H_2$）；ホウ素含有ガス、そのような塩化ホウ素（$BCl_3$）、三フッ化ホウ素（$BF_3$）、ボラン（$BH_3$）、ジボラン（$B_2H_6$）など；ハロゲン化水素、例えば塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）など；ハロゲン含有ガス、例えば塩素（$Cl_2$）、三フッ化窒素（$NF_3$）、臭素（$Br_2$）、フッ素（$F_2$）など；酸素含有ガス、例えば酸素（$O_2$）、オゾン（$O_3$）、二酸化炭素（$CO_2$）、一酸化炭素（ＣＯ）、亜酸化窒素（$N_2O$）、一酸化窒素（ＮＯ）など；不活性ガス、例えばアルゴン（Ａｒ）、窒素（$N_2$）、ヘリウム（Ｈｅ）、クリプトン（Ｋｒ）など；およびそれらの組み合わせ。

【００６９】

そのようなプラズマは、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）または容量結合プラズマ（ＣＣＰ）であってもよいリモートプラズマまたはｉｎ　ｓｉｔｕプラズマであり得る。さらなるプラズマ条件には、約５０Ｗ～約２０００Ｗのプラズマに設定されたＩＣＰ、約０Ｖ～５００Ｖの印加バイアスを含む、本明細書に記載のいずれかの条件が挙げられる。

【００７０】

１つの非限定的な実施形態では、本明細書の方法およびプロセスは、堆積、露光、および現像が乾式プロセスのみを含むすべての乾式プロセスを包含する。別の実施形態では、方法およびプロセスは、乾式堆積、乾式露光、乾式現像、および現像されたパターンの乾式処理を含む。さらに他の実施形態では、乾式堆積、乾式露光、および湿式現像を含む方法、湿式堆積、乾式露光、および乾式現像を含む方法、湿式堆積、乾式露光、および湿式現像を含む方法、乾式堆積、乾式露光、湿式現像、および現像されたパターンの湿式処理を含む方法、乾式堆積、乾式露光、湿式現像、および現像されたパターンの乾式処理を含む方法、湿式堆積、乾式露光、乾式現像、および現像されたパターンの湿式処理を含む方法、湿式堆積、乾式露光、乾式現像、および現像されたパターンの乾式処理を含む方法、湿式堆積、乾式露光、湿式現像、および現像されたパターンの湿式処理を含む方法、ならびに湿式堆積、乾式露光、湿式現像、および現像されたパターンの乾式処理を含む方法など、１つまたは複数の湿式プロセスが実施されてもよい。

【００７１】

別の非限定的な実施形態では、本開示は、高吸収金属含有ＰＲ膜（例えば、ＳｎおよびＴｅを含むバイメタルＰＲ）のための湿式現像方法を包含する。特に、湿式現像は、溶媒中の酸を膜に送給することを含む。非限定的な酸および溶媒には、本明細書のいずれかのものが挙げられる。一実施形態では、酸は、無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはハロゲン化シリルである。別の実施形態では、溶媒は、水性溶媒、有機溶媒、ならびにそれらの組み合わせまたは混合物である。

【００７２】

異なる溶媒または溶媒混合物中の酸溶液を使用することで、この高吸収ＰＲ膜を現像することができ、それによってネガ型パターンが生成される。酸濃度と溶媒／溶媒混合物のタイプの両方が、レジストの選択性、エッチング速度、ひいては露光感度に影響を与える可能性がある。

【００７３】

機構によって限定されることを望むものではないが、このタイプの高吸収レジストに対する湿式現像戦略は、露光および露光後ベーク（ＰＥＢ）時の溶解度スイッチに依存する。例えば、Ｔｅのような元素を膜に組み込むことによって、Ｔｅを欠く膜と比較してＥＵＶ吸収が増加することが実証されている。しかし、非露光および露光Ｓｎ－Ｔｅ膜の両方が、ほとんどの一般的な有機溶媒に溶解しない場合がある。本明細書では、異なる溶媒または溶媒混合物中の酸溶液が非露光ＳｎＴｅレジスト材料を選択的に除去し、それによってネガ型パターンを生成することができることが説明される。そのような酸溶液は、２つ以上の高吸収元素を含む本明細書に記載のいずれかの膜に使用することができる。いくつかの非限定的な実施形態では、湿式現像は、ＰＥＢ動作を含む。

【００７４】

非限定的な酸には、本明細書に記載のいずれかのものが挙げられる。一実施形態では、酸は、ハロゲン化水素、リンオキソ酸、または硫黄オキソ酸などの無機酸であり、これは約０．０１％（ｖ／ｖ）以上の濃度で選択性およびより高いエッチング速度を示した。有機酸などの弱酸は、高濃度で用いることができる（例えば、溶媒中の酸の最大約１０％（ｖ／ｖ）または１５％（ｖ／ｖ））。

【００７５】

様々な溶媒を、１つまたは複数の酸内で組み合わせることが可能である。上述の酸を伴う水性溶媒と様々な有機溶媒（例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、２－ヘプタノン、プロピレングリコールメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールメチル

エーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、酢酸ｎ－ブチルなど）の両方が、湿式現像液として機能することができる。溶媒／溶媒混合物の選択は、選択性およびエッチング速度に影響を与える可能性がある。さらに他の非限定的な溶媒には、アルコール（例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ））、ケトン（例えば、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、またはアセトン）、エステル（例えば、酢酸ｎ－ブチル、γ－ブチロラクトン、または３－エトキシプロピオン酸エチル（ＥＥＰ））、またはエーテル、例えばグリコールエーテル（例えば、プロピレングリコールメチルエーテル（ＰＧＭＥ）またはプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ））、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

【００７６】

パターニング構造

本明細書の方法およびプロセスを用いて、本明細書に記載のレジスト膜を現像または処理することができる。一実施形態では、レジスト膜はパターニング構造内に設けられ、パターニング構造は、基板の表面上に配置されたレジスト膜（またはイメージング層）を含むことができる。他の実施形態では、パターニング構造は、レジスト膜、基板、およびレジスト膜と基板との間に配置された放射線吸収層を含む。特定の実施形態では、放射線吸収層の存在により、レジスト膜の放射線吸収率および／またはパターニング性能が増加する。他の実施形態では、レジスト膜は、放射線吸収率および／またはパターニング性能を増加させる原子を含む。

【００７７】

一般に、層を通る光子の吸収は、深さに依存する。均質な層または膜が放射線に露光されるとき、層の下側部分は、その下側部分に達する光子が少ないため、その同じ層の上側部分と比較してより低い線量の放射線に露光される。したがって、層の深さ全体を通して十分かつ均一な露光を確実にするために、層は放射線の十分な透過をもたらさなければならない。図１Ａに見られるように、均質なレジスト膜１０２が基板１０１の上面に配置される。放射線に露光されると、均質な層を通る光吸収１０５は深さに依存し、基板に向かうにつれて（および層１０２の下側部分において）低くなる値１０５ａを有し、かつ基板から離れるにつれて（および層１０２の上側部分において）高くなる値１０５ｂを有する。１つの非限定的な例では、図１Ａのレジスト膜１０２は、ＥＵＶ吸収が３０％と比較的低く、透過率が７０％である均質な有機酸化スズフォトレジストである。

【００７８】

吸着を増加させるために、１つの戦略は、放射線の吸収がより高い材料を用いることを含むことができる。しかし、そのような戦略は効果の低い抵抗をもたらす可能性がある。例えば、図１Ｂのパターニング構造は、ＥＵＶ吸収が９０％と比較的高く、透過率が１０％である均質な膜１１２であり得る。ＥＵＶ吸収およびその結果生じる化学物質がフォトレジストの上部に偏るので、このフォトレジストは、一般にパターニング用途にはあまり効果的ではない。

【００７９】

レジスト膜におけるＥＵＶ感度をさらに改善することができる別の戦略は、膜組成が垂直に傾斜し、結果として深さに依存するＥＵＶ感度をもたらす膜を形成することである。高い吸収係数を有する均質なＰＲでは、膜の深さ全体にわたって光強度が減少するため、底部が十分に露光されることを保証するためにより高いＥＵＶ線量が必要となる。膜の上部と比較して膜の底部で高いＥＵＶ吸収率を有する原子の密度を増加させることによって（例えば、ＥＵＶ吸収の増加に伴う勾配を形成することによって）、より吸収性の高い膜の底部に向かって吸収（および二次電子の効果）をより均一に分散しながら、利用可能なＥＵＶ光子をより効率的に使用することが可能になる。

【００８０】

傾斜膜は、任意の有用な原子または濃度勾配を含むことができる。一例では、傾斜膜は、少なくとも第１の濃度の第１の金属（Ｍ１）および第２の濃度の第２の金属（Ｍ２）によって特徴付けられ、Ｍ１とＭ２は、異なっている。別の例では、傾斜膜は、高いＥＵＶ

吸収断面積を有する１つまたは複数の原子の濃度勾配によって特徴付けられる。さらに別の例では、傾斜膜は、膜層全体にわたって垂直に変化する第１の金属（Ｍ１）の濃度によって特徴付けられる。高いＥＵＶ吸収断面積を有する非限定的な原子には、ヨウ素（Ｉ）、テルル（Ｔｅ）、インジウム（Ｉｎ）、スズ（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、またはそれらの組み合わせが挙げられる。さらに別の例では、傾斜膜は、炭素含有量（例えば、アルキル含有量）の濃度勾配によって特徴付けられる。

【００８１】

図１Ｃは、傾斜膜を有する例示的なパターニング構造を示す。特に、構造は、上面を有する基板１２１（例えば、半導体基板）と、基板１２１の上面に配置された膜１２２とを含むことができ、膜１２２は、ＥＵＶ吸光度および／または金属含有量および／または金属タイプの変化によって特徴付けられる垂直勾配を有する。放射線に露光されると、傾斜層を通る光吸収１２５は深さに依存し、基板に向かうにつれて（および層１２２の下側部分において）低くなる値１２５ａを有し、かつ基板から離れるにつれて（および層１２２の上側部分において）高くなる値１２５ｂを有する。全体として、勾配は、レジスト層１２２の上部部分と下側部分との間でより均一な吸収１２５を提供する。

【００８２】

一例では、傾斜膜１２２は、膜の上部部分に第１の濃度の第１の金属（Ｍ１）を含み、かつ膜の底部部分に第２の濃度の第２の金属（Ｍ２）を含むことができ、Ｍ１とＭ２は、異なっている。一例では、第１の濃度は、第２の濃度よりも高い。別の例では、第１の濃度は、第２の濃度よりも低い。非限定的な勾配には、線形勾配、指数関数的勾配、シグモイド勾配などが挙げられる。特定の実施形態では、ＥＵＶ応答性有機部分の勾配密度膜は、膜内のすべての深さでＥＵＶ露光領域のより均質な膜性質をもたらすことができ、これにより現像プロセスが改善され、ＥＵＶ感度が改善され、かつ／またはパターニング品質が改善される（例えば、線幅粗さ（ＬＷＲ）および／またはラインエッジ粗さ（ＬＥＲ）が改善される）可能性がある。

【００８３】

多くの場合、基板上に堆積されたレジスト材料は、レジスト膜の厚さに沿った組成勾配を含む。いくつかのそのような場合では、フォトレジスト材料は、Ｍ１に加えてＭ２を含み、Ｍ２は、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属であり、Ｍ１とは異なっており、フォトレジスト材料における組成勾配は、フォトレジスト材料内の異なる垂直位置で異なるＭ１：Ｍ２の比率をもたらす。いくつかの実施形態では、レジスト材料における組成勾配により、レジスト材料内の異なる垂直位置で異なるＭ１：Ｒ（配位子）の比率が得られる場合がある。いくつかのそのような場合では、Ｒに結合した金属原子の割合が、フォトレジスト材料内の異なる垂直位置で変化する可能性がある。

【００８４】

いくつかの実施形態では、フォトレジスト材料における組成勾配は、フォトレジスト材料内の異なる垂直位置で異なる濃度のヨウ素（Ｉ）、テルル（Ｔｅ）、または高い放射線吸収断面積を有する別の原子をもたらし得る。様々な実施形態において、組成勾配は、フォトレジスト材料の上部と比較して、フォトレジスト材料の底部により高い密度の高ＥＵＶ吸収元素を提供することができ、底部は、上部よりも前に堆積される。ＩおよびＴｅは、任意の有用な方式で導入され得る。一例では、ヨウ素は、前駆体の堆積中にヨウ化水素（ＨＩ）または適切なヨウ化アルキルとして導入され得、ヨウ素源の流量は、堆積全体にわたって変化させることができ、または堆積中の特定の時点で導入され得る。別の例では、ヨウ素は、任意選択のプラズマの存在下でヨウ素蒸気（$I_2$）として導入することができる。さらに別の例では、テルルは、堆積中に前駆体または逆反応剤として導入され得、テルル源の流量は、堆積全体にわたって変化させることができ、または堆積中の特定の時点で導入され得る。

【００８５】

同様の戦略（また、塩基化学物質としてトリス（ｔ－ブトキシ）イソプロピルスズおよび水を用いる）を、水と一緒に低濃度のＨＩ（または適切なヨウ化アルキル）を使用する

ヨウ素の勾配導入に用いて、界面付近でのヨウ素による勾配ドーピングを達成することができる。他のＳｎ含有前駆体およびＩ含有反応剤を、この方式で用いることが可能である。

【００８６】

さらに別の戦略は、酸素よりもはるかに高いＥＵＶ吸収係数を有する元素を導入するために、代替の（または追加の）逆反応剤を水に導入することを伴う。一例はテルルの組み込みであり、この場合、Ｔｅ含有反応剤が気相逆反応剤として実行可能な選択肢を提供する。堆積が進行するにつれて、Ｔｅ含有逆反応剤：Ｓｎ含有前駆体の比率が減少し、それによって膜の初期部分と比較してＴｅが比較的少なく、かつＳｎが比較的多い膜が形成され得る。様々な実施形態において、膜は、例えば汚染および取り扱いの問題を最小限に抑えるのに役立つように、膜の上面付近でＴｅフリーの組成に移行してもよい。

【００８７】

レジスト膜における垂直組成勾配を操作する戦略は、ＣＶＤおよびＡＬＤなどの乾式堆積法に特に適用可能であり、堆積中に異なる反応剤（または前駆体）間の流量比を調節することによって実現することができる。操作することができる組成勾配のタイプには、異なる高吸収金属間の比率、ＥＵＶ切断可能な嵩高い基を有する金属原子の割合（または関連して、金属原子とＥＵＶ切断可能な嵩高い基との間の比率）、高吸収元素（ＴｅおよびＩなど）を含む嵩高い基または逆反応剤の割合（または関連して、金属原子と、ＴｅおよびＩなどの追加の高吸収元素との間の比率）、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【００８８】

一実施形態では、図１Ｃのレジスト膜１２２は、全体で６０％のＥＵＶ吸収と４０％の透過率をもたらす組成勾配を有する傾斜スズベースのＥＵＶフォトレジストである。図１Ｃの組成勾配によってもたらされるＥＵＶ吸収勾配の増加により、レジスト膜１２２の厚さ全体にわたってより均一な吸収が得られる。勾配はアルキル含有量に基づいて形成することができ、より高い$SnO_2$様性質を有する領域を含めることにより、膜内のＥＵＶ吸収を増加させることができる。与えられた例はすべて、膜の表面に向かってＳｎ－アルキル含有量が増加しているが、交互のＳｎ－アルキル重領域とＳｎ－アルキル軽領域の積層層が存在する概念も想定される。

【００８９】

様々なアルキル基を有する傾斜Ｓｎベースのレジストを製造する一例は、テトラキス（ジメチルアミノ）スズおよびイソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズ前駆体と、逆反応剤としての水の使用を伴う。テトラキス（ジメチルアミノ）スズは、少量～有意な量の成分として最初に導入され、アルキル基に結合していない比較的高密度のＳｎ成分（本質的に$SnO_2$およびＳｎ－ＯＨ誘導体）を生成することが可能である。テトラキス（ジメチルアミノ）スズ：イソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズ前駆体の比率は、膜が成長するにつれて減少し得る。これにより、膜の上側面に向かって膜中のＳｎ－Ｒ結合の量が増加する膜を製造することができる。（このプロセスによって製造された膜の吸収の増加の一例については、以下で説明される）。このプロセスは、ＡＬＤまたはＣＶＤ法のいずれかによって実施され得る。

【００９０】

吸収勾配を伴う関連アプローチは、両方ともアルキル基を有する２つの前駆体を使用する、いくぶんスズベースのレジスト膜の使用を目標としているが、一方は他方よりも１つまたは複数のアルキル配位子を含む。例えば、イソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズおよびジイソプロピルジ（ジメチルアミノ）スズを使用することができる。最初に、ジイソプロピルジ（ジメチルアミノ）スズの流れが膜堆積中に導入され、膜が堆積されるにつれて比率がイソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズの流れと比較して増加する。これにより、膜の底部と比較して表面上の２つのアルキル基に結合したＳｎの量がより多くなる膜が得られる。

【００９１】

傾斜膜を形成する別の方法は、膜の最初の堆積中に金属中心に結合したアルキル基の一

部を除去するためのプラズマの使用を伴う。例えば、Ｓｎ－アルキル結合は、プラズマの存在下で、真空紫外線（ＶＵＶ）またはプラズマからの電子もしくはイオンの衝撃のいずれかによって容易に切断される。理想的には、アルキル基を単に除去するが膜をエッチングしない条件のプラズマが使用される。例えば、$O_2$、Ａｒ、Ｈｅ、または$CO_2$プラズマが使用され得る。膜が堆積されるにつれて、アルキル基を除去するためのプラズマの効率が低下し（すなわち、プラズマの電力が低下する）、最終的にはオフになる。これにより、膜の底部よりも膜の表面に多くのＭ－アルキル結合を有する傾斜膜が得られる可能性がある。

【００９２】

ＥＵＶレジスト膜における組成勾配は、様々な利点を提供することができる。例えば、膜の底部における高密度の高ＥＵＶ吸収元素により、より多くの二次電子を効果的に生成することができ、膜の上側部分より良好に露光することができる。加えて、そのような組成勾配はまた、嵩高い末端置換基に結合していないより高い割合のＥＵＶ吸収種と直接相関することができる。例えば、Ｓｎベースのレジストの場合、４つの脱離基を有するスズ前駆体の組み込みが可能であり、それによって界面でのＳｎ－Ｏ－基板結合の形成が促進されて接着が改善する。

【００９３】

レジスト膜の下に放射線吸収層を使用することによって、レジスト膜を通した放射線吸収を増加させることができる。例えば、レジスト膜と比較して、膜の底部に高いＥＵＶ吸収率を有する原子の密度が増加した吸収層を設けることによって、吸収（および二次電子の影響）をパターニング構造の底部に向かってより均一に分散しながら、利用可能なＥＵＶ光子をより効率的に使用することが可能になる。さらに、場合によっては、吸収層はより多くの二次電子を効果的に生成することができ、これによりパターニング構造の下側部分をより良好に露光することができる。

【００９４】

図１Ｄに見られるように、パターニング構造は、レジスト膜１３２、ならびにレジスト膜１３２の下にあり基板１３１の上にある放射線吸収層１３３を含むことができる。吸収層のない構造と比較して、層１３２の下側部分１３５ａと上側部分１３５ｂとの間の光吸収をより均一にすることができる。放射線に露光されると、層を通る光吸収１３５が吸収層１３３の影響を受け、その結果、レジスト膜の底部の放射線露光を支援し得る追加の二次電極１３４が生成される可能性がある。このようにして、吸収層のないレジスト膜における光吸収と比較して、光吸収１３５を改善することが可能である。

【００９５】

吸収層は、Ｉ、Ｔｅ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、および／またはＢｉなどの高い光吸収断面積（または高吸収元素）を有する元素（例えば、金属原子または非金属原子）を含むことができる。吸収層はまた、ＥＵＶ不安定基を含むことができ、これも変化し得、アルキル基$C_nH_{2n+1}$（好ましくはｎ≧３）を含み、かつフッ素置換アルキル基を含み得る。そのような元素および不安定基は、スパッタ堆積、ＰＶＤ共スパッタリングを含む物理気相堆積（ＰＶＤ）、化学気相堆積（ＣＶＤ）、プラズマ強化ＣＶＤ（ＰＥ－ＣＶＤ）、低圧ＣＶＤ（ＬＰ－ＣＶＤ）、原子層堆積（熱ＡＬＤおよびプラズマ強化ＡＬＤ（ＰＥ－ＡＬＤ）を含むＡＬＤ）、スピンコート堆積、プラズマベースの堆積、熱誘導分解、プラズマ誘導分解、電子ビーム（ｅビーム）共蒸着を含むｅビーム堆積など、または１つまたは複数の前駆体（例えば、本明細書に記載のいずれか）を用いたそれらの組み合わせなど、任意の有用な方式で層として提供することができる。吸収層は、基板の表面上に配置されたフォトレジスト層または表面修飾層であり得る。

【００９６】

吸収層およびレジスト膜の一方または両方は、高吸収元素を含むことができる。一例では、吸収層とレジスト膜の両方が高吸収元素を含む。吸収層およびレジスト膜の各々の元素は、同じであっても異なっていてもよい。

【００９７】

特定の非限定的な例では、吸収層は、レジスト膜と比較して増加した放射線吸収率を有することによって特徴付けられる。例えば、吸収層は、嵩高い末端置換基に結合していないより高い割合のＥＵＶ吸収種を含むことができる。別の例では、吸収層は、レジスト膜中に存在する元素よりも高い吸収係数を有する元素を含むことができる。例えば、レジスト膜はＳｎを含むことができ、吸収層はＴｅ（例えば、Ｔｅ単独、またはＴｅとＳｎの混合物）を含むことができる。さらに別の例では、高吸収元素の濃度は、レジスト膜中よりも吸収層中の方が高い。

【００９８】

吸収層の厚さは、統合スキームに応じて変化する。得られる吸収層は、５ｎｍよりも深く生成された二次電子が膜を突き抜けてレジスト層に侵入する可能性が低いため、０．３ｎｍから５ｎｍの範囲で非常に薄くすることができる。しかし、フォトレジスト膜に対して高いエッチング選択性でエッチングすることができる任意のＥＵＶ吸収層をさらに厚く塗布することもでき、場合によっては、エッチングマスクとして下層膜を使用して下層デバイス層を選択的に除去することが可能であるエッチング化学物質が存在する場合、これが有利であることが判明する可能性がある。

【００９９】

一例では、吸収層は、金属酸化物またはアルキル基末端を有する金属である。薄い金属酸化物または金属は、ＡＬＤまたはＣＶＤによって堆積され得る。例には、ＳｎＯｘ、ＢｉＯｘ、およびＴｅが挙げられる。堆積に続いて、膜は、$MR_xL_y$の形態のアルキル置換前駆体でキャップされてもよく、Ｍは、好ましくは高いＥＵＶ吸収を有する金属であり、Ｒは、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Ｌは、薄い金属酸化物または金属の表面と反応する配位子であり、ｘは、１以上の整数であり、ｙは、１以上の整数である。配位子をより良好に除去するために逆反応剤を使用することができ、基板表面の完全な飽和を確実にするために複数のサイクルが繰り返されてもよい。その後、表面は、ＥＵＶ感受性レジスト膜を堆積する準備が整う。１つの可能な方法は、ＳｎＯｘの薄膜を生成することである。可能な化学反応には、テトラキス（ジメチルアミノ）スズおよび水または$O_2$プラズマなどの逆反応剤を循環させることによる$SnO_2$の成長が挙げられる。成長後、キャッピング剤を使用することができる。例えば、イソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズの蒸気を表面の上に流すことが可能である。

【０１００】

吸収層は、光子または放射線の吸収を調節することに加えて、他の機能性を提供することができる。一例では、吸収層は光応答性接着層とすることができ、放射線への露光により、上にあるレジスト膜への接着を強化することができる。放射線露光の前に、吸収層の上面は、パターニング放射線への露光下で切断可能な不安定部分を含む場合がある。露光すると、不安定部分は反応中心を提供することができ、その後、吸収層とレジスト膜との間の共有結合の形成に関与する。このようにして、吸収層の上面を光応答性表面として特徴付けることができ、吸収層自体を光応答性接着層として特徴付けることができる。

【０１０１】

吸収層の堆積の利点は、基板よりも高いＥＵＶ断面積を有する任意の元素で観察され得る。最も用いられる炭素ベースの下層は、比較的小さいＥＵＶ断面積を有する。したがって、多種多様な元素が表面修飾に適している可能性がある。いくつかの特に適切な元素は、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｉ、Ｐｂ、およびＢｉを含む、高いＥＵＶ吸収断面積を示し、ドライエッチングプロセスを使用して効果的に除去することができる元素である（図１Ｅ参照）。これらの元素の合金および酸化物、ならびに他の化合物も使用することが可能である。

【０１０２】

表面修飾されることによるレジスト膜および／または吸収層。表面修飾を達成する方法の１つは、ＥＵＶ吸収元素を含む反応種を使用することによるものである。一部の反復において、反応種の蒸気がウエハの上を通過することがある。ウエハを加熱して、反応を進行させるための熱エネルギーを提供することができる。一部の反復において、加熱は５０

～２５０℃であり得る。場合によっては、ポンプおよび／またはパージステップによって分離された反応剤のパルスが使用されてもよい。場合によっては、反応剤パルスの間に逆反応剤をパルスすることができ、その結果ＡＬＤまたはＡＬＤ様成長が生じる。他の場合には、反応剤と逆反応剤の両方が同時に流されてもよい。表面修飾に有用な元素の例には、Ｉ、Ｆ、Ｓｎ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｔｅ、およびこれらの化合物の酸化物または合金が挙げられる。

【０１０３】

この技法による表面修飾のいくつかの例には、純粋な元素またはそれらの十分に揮発性の化合物のいずれかの蒸発／昇華が挙げられる。コーティングが、様々なスパッタリングまたは物理気相堆積技法によって適用されてもよい。

【０１０４】

修飾プロセスは、アルキル基（例えば、ｔ－ブチル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｉ－プロピルなど）またはフッ素置換アルキル基、例えば、－ＣＦ$_3$、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$などのＥＵＶ不安定基で終端された表面を残すことができる。そのような修飾は、基板の表面、吸収層の表面、および／またはレジスト膜の表面上に提供することができる。

【０１０５】

原子層堆積（ＡＬＤ）技法もまた、そのような薄膜を制御可能に適用するために有利に使用され得る。このようにして、スズ、アンチモン、ビスマス、および／またはテルルの薄く高度にＥＵＶ吸収性の層（例えば、テルル化スズ（ＳｎＴｅ）膜、テルル化アンチモン（ＳｂＴｅ）膜、またはテルル化ビスマス（ＢｉＴｅ）膜のような）は、様々な揮発性金属アルコキシドベースの前駆体とＴｅ含有前駆体（例えば、ビス（トリメチルシリル）テルルまたは本明細書に記載のいずれか）の交互の流れを使用して堆積され得る。このようなプロセスの非限定的な利点は、無機金属酸化物ベースのレジスト上層への接着を最大化するために界面を微調節することができることである。

【０１０６】

本開示に従って表面修飾を達成するために適用することができる別の方法は、プラズマ技法によるものである。プラズマ内の反応種が表面と反応して高ＥＵＶ吸収元素を堆積させるように、プラズマを照射することができる。プラズマは、リモートプラズマまたは直接プラズマであってもよい。

【０１０７】

これらのプラズマ技法のいくつかの例には、不活性キャリアガス中のヨウ素蒸気（Ｉ$_2$）の流れの中で生成されたプラズマに露光することによって修飾されるプラズマ堆積アッシング可能カーボンハードマスク（ＡＨＭ）膜が挙げられる。Ｉ$_2$プラズマを使用して、表面のＣ－Ｃ結合を破壊し、かつそれ自体を挿入して表面にＣ－Ｉの官能基を作り出すことができる反応性Ｉ$_2$または原子Ｉ種を生成することが可能である。そのようなプラズマ戦略は、主にＣ－Ｃ単結合を含むダイヤモンド様炭素膜、ならびに炭素原子間の二重結合を含む材料の両方に適用可能であり得る。あるいは、ウエハ表面の上のジヨードメタン／Ｈｅまたは他のヨウ素化炭化水素の流れで生成されるプラズマ放電に曝露することによって、ヨウ素に富む薄い層を表面上にグラフトすることができる。

【０１０８】

あるいは、揮発性有機金属前駆体の熱分解、化学反応分解、またはプラズマ誘導分解を用いて、主に元素組成を有する膜を生成することができる。例えば、テルルに富む薄い膜は、２５０℃に加熱されたＡＨＭ炭素膜上でのビス（ｔ－ブチル）テルルの熱分解によって堆積され得る。あるいは、ＲＦプラズマをビス（ｔ－ブチル）テルルおよびＨ$_2$またはＨｅの流れ中で点火し、テルルに富む層をＡＨＭ膜の表面上に堆積させることができる。同様に、そのような層は、ビス（トリメチルシリル）テルルと水蒸気との間の化学気相堆積反応によって堆積され得る。さらに別の例では、Ｓｎに富む薄い膜は、テトラキス（ジメチルアミノ）スズまたはテトラ（イソプロピル）スズなどのスズ前駆体を含む混合物中でプラズマを生成することによって形成され得、その結果、ジメチルアミノ配位子またはイソプロピル配位子の１つまたは複数の喪失により表面に結合したＳｎ含有種が得られる

。

【０１０９】

膜または吸収層は、キャッピング層を含むことができる。一実施形態では、キャッピング層は、勾配膜を提供することができる。１つのアプローチは、基板の表面上に薄い金属ＳｎまたはＳｎ合金ベースの膜を堆積することを伴う。アルキル有機金属スズ前駆体の蒸気を、チャンバに流入させることができる。アルキルスズ前駆体は、Ｓｎの酸化状態に応じて、$SnR_2$または$SnR_4$の形態を有し得る。アルキル基は、$C_nH_{2n+1}$とすることができ、ｎは、一般に２以上である。例には、テトライソプロピルスズ、テトラ（ｔ－ブチル）スズ、および本明細書に記載の他のものが挙げられる。前駆体蒸気は、適切なキャリアガス（例えば$H_2$、Ｈｅ、Ａｒ、または$N_2$）に同伴されてチャンバに流入し、ＲＦプラズマがウエハとシャワーヘッドとの間で点火され得る。その結果、元素Ｓｎに似た基本組成を有する膜が堆積される。プラズマの電力は、堆積全体にわたって調整され得、場合によっては最後に下降される場合がある。その後、プラズマ電力は停止されるが、アルキルスズ前駆体は依然として流れ続ける。その結果、アルキル基でキャップされたスズ層が得られる。次に、有機金属レジストなどのレジストを修飾層の上部に堆積させ、露光のためにＥＵＶスキャナに導入することができる。ＥＵＶ露光により、修飾された界面のアルキル基はベータ水素脱離を受ける可能性があり、その結果、界面にＳｎ－Ｈ結合が形成される。この段階において、または露光後ベーク中、Ｓｎ－Ｈ結合がレジストと反応して界面にわたってＳｎ－Ｏ－Ｓｎブリッジを形成し、露光領域における膜の接着を効果的に高めることができる。

【０１１０】

アルキル末端Ｓｎ界面修飾について説明したプロセスと同様に、有機テルル前駆体を用いて、高いＥＵＶ吸収率を提供する主にＴｅ組成の薄い膜を堆積することができる。有機Ｔｅ前駆体は、ＲＴｅＨまたは$R_2Te$の形態を有してもよく、Ｒは、アルキル基または配位子分子である。アルキル基は、$C_nH_{2n+1}$であってもよく、ｎは、３以上である。例には、水素化ｔ－ブチルテルル、ジ（ｔ－ブチル）テルル、ジ（イソプロピル）テルル、またはビス（トリメチルシリル）テルルが挙げられる。希釈剤ガスまたはキャリアガスは、$H_2$、Ｈｅ、Ａｒ、または$N_2$を含むことができ、プラズマを照射させて薄いＴｅ含有膜を堆積させることができる。ＲＦプラズマの点火により、主にＴｅ膜が堆積される。プラズマの電力は、堆積全体にわたって調整され得、最後に下降されて有機テルル前駆体を流し続けている間に消滅させられ、その結果、アルキル基でキャップされたＴｅ下層が得られる。次に、上述のスピンオンまたは乾式堆積金属有機レジストなどのＥＵＶレジストを修飾層の上部に堆積し、露光のためにＥＵＶスキャナに導入することができる。ＥＵＶ露光の際、膜の底部の（例えば、ＡＨＭ炭素下層の表面上に堆積された）Ｔｅは、レジスト材料に捕捉されなかったＥＵＶ光子を強く吸収し、それによってアルキル基の切断および界面でのＴｅ－Ｓｎ結合の形成を誘導する可能性のある二次電子の生成を最大化する。修飾された界面に存在するアルキル基はベータ水素脱離を受ける可能性があり、その結果、界面に反応性のＴｅ－Ｈ結合が形成される。ベーク時、Ｔｅ－Ｈは任意選択で上部のレジスト膜中のＳｎと反応し、安定したＳｎ－Ｔｅ結合を形成することができる。任意選択で、これらのＴｅ－Ｈ結合は、水分の導入によりＴｅ－ＯＨ結合に変換され得る。

【０１１１】

別の例では、界面にＦを組み込むと同時に、接着を調整するためにＯＨ、Ｏ、またはＣＯＯ基も含めることにより、ＥＵＶ吸収の強化を達成することができる。フルオロカーボンベースの膜（例えば、$CF_x$ポリマー膜）からの、または有機（炭素ベースの）下層のフルオロカーボン（または$NF_3$、$SF_6$、または他のＦ源）プラズマ処理からのＦの存在によって、ＥＵＶ露光領域における吸収を高めることができる。一例では、フルオロカーボンベースの膜が高ＥＵＶ吸収膜の上部に堆積される。別の例では、フッ素、炭素、および任意選択で水素を有するガスをチャンバに流し込み、フルオロカーボンベースの膜を堆積することができる。例示的なガスには、限定はしないが、$CH_2F_2$、$C_4F_6$、$CHF_3$、$CH_3F$、$CF_4$、および$C_4F_8$が挙げられる。場合によっては、$N_2$、Ａｒ、また

はＨｅなどの不活性ガス、および任意選択で水素も加えられ、$CF_x$層がウエハ上に堆積されるように選択された条件でプラズマが照射されてもよい。$CF_x$層の化学物質および堆積条件は、特定の気相化学物質に対して非常に不活性となるように調節することができる。

【０１１２】

さらに別の例では、薄い$CF_x$末端表面を形成するために、ＲＦプラズマを、任意選択で$O_2$、$H_2$、および／または$CO_2$などのガスと組み合わせて、１つまたは複数のフッ素炭化水素前駆体（例には、$CH_2F_2$、$C_4F_6$、$CHF_3$、$CH_3F$、$CF_4$、または$C_4F_8$が挙げられる）中で生成して極性部分の形成を促進し、基板表面へのＥＵＶ露光された金属酸化物ベースのレジスト材料の接着を促進することができる。プラズマが照射され、露出した有機金属膜との接着を強化することが期待される表面官能基の形成に効果的であることが示された条件下で$CF_x$層がウエハ上に堆積されるように条件が選択される。次に、レジスト（例えば、乾式堆積された有機金属膜）が、修飾された基板表面の上に塗布され、ＥＵＶパターニングが施される。

【０１１３】

ＥＵＶ露光により、遊離Ｆイオンが生成され、これはフォトレジスト現像液中での溶解に対してより耐性のある不溶性フッ化物錯体を形成する傾向を示す。他の実施形態では、ＥＵＶで生成された二次電子の結果として、Ｆまたは$CF_x$基の引き抜きを通じて表面上に反応部位が形成され得る。ウエハはその後、表面イメージングを実施することができるＡＬＤチャンバに搬入されてもよい。ＡＬＤ前駆体は、未修飾のフルオロカーボン修飾界面との反応性を示さないことがあるが、露光領域上で核形成する可能性がある。したがって、エッチングハードマスクがこの方法により形成され、例えば、表面イメージング技法の開示について参照により本明細書に組み込まれる本発明者らの先願第６２／７６７，１９８号に記載されているように、下層に転写され得る。

【０１１４】

<u>酸を用いる方法</u>

レジスト膜を現像または処理するために酸を用いる任意の方法で、本明細書の任意のパターニング構造または膜を処理することができる。

【０１１５】

図２Ａ～図２Ｃは、パターニング構造が均質なレジスト膜、傾斜レジスト膜、または吸収層を有するレジスト膜を含むことができる方法を示す。特に、図２Ａは、レジスト膜２１２を有するパターニング構造を使用する非限定的な方法２００を示す。非限定的なパターニング構造は、基板２１１の上面に配置されたレジスト膜２１２を含むことができる。分かるように、レジスト膜は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つの異なる元素を含むことができる。一実施形態では、元素には、スズ（Ｓｎ）およびテルル（Ｔｅ）が挙げられる。レジスト膜は、逆反応剤によって提供される１つまたは複数の他の原子を含むことができ、そのような原子は、酸素（Ｏ）を含むことができる。レジスト膜は、前駆体によって導入することができ、不安定なＥＵＶ切断可能な配位子として特徴付けることができる１つまたは複数の配位子（Ｒ）をさらに含み得る。このような層を含むパターニング構造は、本明細書に記載のような任意の有用な方式で形成することができる。一実施形態では、レジスト膜は、放射線感受性レジスト膜、ＥＵＶ感受性膜、またはフォトレジスト層である。

【０１１６】

動作２０１において、パターニング構造がパターニングされた放射線露光に曝露され、放射線非露光領域２１２ａおよび放射線露光領域２１２ｂを有する露光膜を提供する。パターニングは、本明細書に記載のような放射線透過領域および放射線不透過領域を有するマスクの使用を含むことができる。

【０１１７】

いくつかの実施形態では、ＥＵＶレジスト膜は、ＥＵＶ露光領域の表面上に存在する金属原子（Ｍ）およびＥＵＶ不安定配位子（Ｒ、例えば、アルキル基）を含み、アルキル基

が除去されて界面上にＭ－Ｈ基が残るようにベータ水素脱離を受けることができる。これらの基は、酸素および水分に曝露されると、Ｍ－ＯＨ基に変換され得る。露光中またはその後の露光後ベークステップ中、これらの基の一部は、膜内にすでに存在するヒドロキシル基、またはレジスト膜内のＥＵＶ誘導反応によって生成されたヒドロキシル基と反応し、露光されたレジスト膜と基板との間に強い結合を生成する可能性がある。露光後ベーク（ＰＥＢ）は、接着をさらに強化し、架橋点の数を増加させることができる。この接着の違いは、ネガ型レジストにおいて所望に応じて非露光領域を選択的に除去することを支援し得る。スピンコートされた有機レジストまたは有機金属レジストもまた、同様の機構によって利益を得ることが可能である。

【０１１８】

動作２０２において、露光膜が酸の存在下で現像される。非限定的な酸には、本明細書に記載のいずれかの酸が挙げられる。分かるように、現像によりレジスト膜２１２の放射線非露光領域２１２ａを選択的に除去し、かつ放射線露光領域２１２ｂを維持することが可能である。任意選択で、露光膜を現像前または後にベークすることができ、これにより露光膜のエッチング選択性におけるコントラストをさらに増加させ、かつ／または現像された膜の硬度を強化することができる。他の実施形態では、現像された膜は、プラズマベースのエッチングプロセスにさらに曝露される。特定の実施形態では、放射線非露光領域が除去され、それによってネガ型レジストが得られる。他の実施形態では、放射線露光領域が除去され、それによってポジ型レジストが得られる。

【０１１９】

図２Ｂは、傾斜レジスト膜２３２を有するパターニング構造を使用する非限定的な方法２２０を示す。非限定的なパターニング構造は、基板２３１の上面に配置されたレジスト膜２３２を含むことができる。分かるように、レジスト膜は、高いパターニング放射線吸収断面積を有する２つの異なる元素を含むことができ、そのような元素は、基板２３１に近接して第１の濃度２３２ａの第１の金属（ここでは、より高濃度のＴｅ）を有し、かつ膜の上面に近接して第２の濃度２３２ｂの第１の金属（ここでは、より低濃度のＴｅ）を有する垂直勾配内に提供される。さらに分かるように、レジスト膜は、逆反応剤によって提供される１つまたは複数の他の原子を含むことができ、そのような原子は、酸素（Ｏ）を含み得、かつ１つまたは複数の配位子（Ｒ）を含み得、この配位子は、前駆体によって導入することができ、不安定なＥＵＶ切断可能な配位子として特徴付けることができる。このような層を含むパターニング構造は、本明細書に記載のような任意の有用な方式で形成することができる。一実施形態では、レジスト膜は、放射線感受性レジスト膜、ＥＵＶ感受性膜、またはフォトレジスト層である。

【０１２０】

動作２２１において、パターニング構造がパターニングされた放射線露光に曝露され、放射線非露光領域２３３ａおよび放射線露光領域２３３ｂを有する露光膜を提供する。パターニングは、本明細書に記載のような放射線透過領域および放射線不透過領域を有するマスクの使用を含むことができる。

【０１２１】

膜内の２つの異なる元素の存在は、場合によっては、膜がどのように現像されるかに影響を及ぼす可能性がある。例えば、２つの元素のうちの１つがエッチングまたは現像に対してより耐性がある場合、レジスト材料を除去するために追加の現像または処理プロセスが必要になることがある。さらに、場合によっては、より少量の同じ元素であっても、単一の現像プロセスで除去される可能性がある。他の例では、膜内の両方のタイプの元素を除去するために現像条件を最適化することができる。非限定的な実施形態では、酸および酸素含有試薬（例えば、$O_2$）の存在下での現像により、膜内の様々なタイプの元素を除去することが可能である。

【０１２２】

図２Ｂに見られるように、露光膜は、所望の領域を除去するために任意の有用な方式で現像され得る。動作２２２において、露光膜が酸の存在下で現像される。非限定的な酸に

は、本明細書に記載のいずれかの酸が挙げられる。分かるように、現像によりレジスト膜２３２の放射線非露光領域２３３ａを選択的に除去し、かつ放射線露光領域２３３ｂを維持することが可能である。任意選択で、露光膜を現像前または後にベークすることができ、これにより露光膜のエッチング選択性におけるコントラストをさらに増加させ、かつ／または現像された膜の硬度を強化することができる。特定の実施形態では、放射線非露光領域が除去され、それによってネガ型レジストが得られる。他の実施形態では、放射線露光領域が除去され、それによってポジ型レジストが得られる。

【０１２３】

あるいは、動作２２３において、露光膜は、酸または本明細書に記載の他の試薬および反応剤の存在下で、任意の有用な方式で現像される。分かるように、現像によりレジスト膜２３２の放射線非露光領域２３３ａが選択的に除去され、放射線露光領域２３３ｂが選択的に維持され、残留種２３３ｃが任意の形態（例えば、連続層または非連続層）で存在することになり得る。特定の実施形態では、残留種２３３ｃは、初期レジスト層２３２内に高濃度で存在する元素を含む。ここで、残留種２３３ｃは、増加した濃度のＴｅを含む。動作２２３において、現像条件は、Ｓｎを効果的にエッチング除去するが、Ｔｅの除去にはそれほど効果的ではない条件を含むことができる。この状況では、プロセスは、Ｔｅをより効果的に除去するように構成された動作２２４をさらに含むことができる。分かるように、動作２２４において、現像された膜を酸で処理して残留種２３３ｃを除去し、それによって放射線露光領域２３３ｂを有するパターンを提供する。動作２２４の後、得られた膜は処理された膜とみなすことができる。

【０１２４】

任意選択で、露光膜を現像前にベークすることができ、これにより露光膜のエッチング選択性におけるコントラストをさらに増加させることができる。いくつかの実施形態では、現像された膜または処理された膜をベークすることができ、これにより硬度をさらに強化することができる。他の実施形態では、現像された膜または処理された膜は、プラズマベースのエッチングプロセスにさらに曝露される。

【０１２５】

本開示はまた、吸収層を有するパターニング構造を用いる任意の方法を包含し、そのような方法は、かかる構造を作製および／または使用する方法である。一実施形態では、パターニング構造を作製する方法は、パターンを受け取る基板を設けることと、基板の上面に吸収層を組み込むことと、レジスト膜を設けることとを含み、吸収層は、レジスト膜の下にあり、レジスト膜の放射線吸収率および／またはパターニング性能を増加させる。

【０１２６】

吸収層は、１つまたは複数の前駆体（例えば、本明細書に記載のいずれか）を使用することによって堆積され得る高吸収元素を含むことができる。吸収層は、主に高吸収元素を含むことができる。一実施形態では、吸収層は、Ｉ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｔｅ、またはそれらの組み合わせを含む。別の実施形態では、単一の前駆体が用いられる。さらに別の実施形態では、２つ以上の前駆体が用いられる。任意選択で、前駆体は、本明細書に記載のような１つまたは複数の逆反応剤と共に用いられる。堆積には、例えば、ＡＬＤまたはＣＶＤが挙げられ得る。

【０１２７】

図２Ｃは、任意選択で光応答性接着層としての役割を果たすことができる放射線吸収層を有するパターニング構造を使用する非限定的な方法２４０を示す。非限定的なパターニング構造は、基板２５１と、レジスト膜２５２と、レジスト膜２５２の下の吸収層２５３とを含むことができる。このような層を含むパターニング構造は、本明細書に記載のような任意の有用な方式で形成することができる。一実施形態では、レジスト膜は、放射線感受性レジスト膜、ＥＵＶ感受性膜、またはフォトレジスト層である。特定の実施形態では、吸収層は、高い放射線吸収断面積を有する任意の有用な原子（例えば、Ｉ、Ｔｅ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、および／またはＢｉ）を含む。

【０１２８】

放射線吸収層は、特にレジスト膜の下側部分付近における膜の吸収率を高めるために含めることができる。任意選択で、放射線吸収層は、光応答性であってもよい。この例では、放射線が吸収層２５３の光応答性表面をパターニングするために使用されてもよく、光応答性表面は、ＥＵＶ不安定配位子を有する。分かるように、光応答性表面は、放射線非露光領域２５３ａと、放射線露光領域２５３ｂとを含む。放射線露光領域２５３ｂでは、レジスト膜２５２と吸収層２５３との間の接着が強化される。特定の実施形態では、接着が強化されると必要な放射線量が低下され、レジスト膜および／または吸収層内に所望のパターニングされたフィーチャを提供することが可能になる。

【０１２９】

動作２４１において、パターニング構造がパターニングされた放射線露光に曝露され、放射線非露光領域２５２ａおよび放射線露光領域２５２ｂを有する露光膜を提供する。パターニングは、本明細書に記載のような放射線透過領域および放射線不透過領域を有するマスクの使用を含むことができる。

【０１３０】

吸収層の表面は、ハロ、アルキル（例えば、分岐アルキル）、ハロアルキル、または本明細書の式（Ｉ）もしくは（ＩＩ）についてのＲとして記載のいずれかなどの不安定部分を含むことができる。図２Ｃに見られるように、非限定的な吸収層は不安定部分Ｒ’を有するＴｅを含み、非限定的なレジスト膜は不安定部分Ｒを有する酸化スズ膜を含む。吸収層の非限定的な厚さは、約３～５ｎｍである。特定の場合には、吸収層の表面は、高吸収元素（例えば、Ｔｅ）および不安定部分（例えば、ｔ－ブチル）を有する有機金属前駆体で処理される。ＴｅおよびＴ－ブチル（ｔ－Ｂｕ）を含む非限定的な前駆体は、（ｔ－Ｂｕ）ＴｅＨまたは（ｔ－Ｂｕ）$_2$Ｔｅであり得る。

【０１３１】

不安定部分Ｒ’は不動態化された表面を提供することができ、これは放射線に露光されると活性化することができる（それによって光応答性となる）。動作２４１において、パターニング構造がパターニングされた放射線露光に曝露され、レジスト膜２５２に放射線非露光領域２５２ａおよび放射線露光領域２５２ｂ、ならびに吸収層２５３に放射線非露光領域２５３ａおよび放射線露光領域２５３ｂを有する露光膜を提供する。放射線露光により、不安定部分ＲおよびＲ’が除去または切断され、したがって反応して金属間（Ｍ－Ｍ）結合（ここでは、Ｓｎ－Ｔｅ結合）を形成することができる金属反応中心、すなわち、レジスト膜２５２中のＳｎおよび吸収層２５３中のＴｅを提供する。レジスト膜において、有機スズ酸化物層におけるＳｎ－Ｒ結合の放射線誘導切断もまた、硬化を誘導し、放射線露光領域においてより凝縮した金属酸化物（酸化スズ）ネットワークを提供する。

【０１３２】

図２Ｃの動作に見られるように、動作２４２において、露光膜が酸の存在下で現像される。非限定的な酸には、本明細書に記載のいずれかの酸が挙げられる。分かるように、現像によりレジスト膜２５２の放射線非露光領域２５２ａを選択的に除去し、かつ放射線露光領域２５２ｂを維持することが可能である。そのような現像は、場合によっては、吸収層２５３の部分を選択的に除去する結果となり得る。例えば、現像により吸収層２５３の放射線非露光領域２５３ａを選択的に除去し、かつ放射線露光領域２５３ｂを維持することができる。そのような現像には、例えば、本明細書に記載の任意のハロゲン化物化学物質を使用するドライエッチング、またはプラズマエッチング（例えば、$NF_3$、$CF_4$などを含む、$CH_4$またはＦベースのプラズマを用いる）が挙げられ得る。

【０１３３】

任意選択で、露光膜を現像前または後にベークすることができ、これにより露光膜のエッチング選択性におけるコントラストをさらに増加させ、かつ／または現像された膜の硬度を強化することができる。特定の実施形態では、放射線非露光領域が除去され、それによってネガ型レジストが得られる。他の実施形態では、放射線露光領域が除去され、それによってポジ型レジストが得られる。

【０１３４】

あるいは、動作２４３において、露光膜は、酸または本明細書に記載の他の試薬および反応剤の存在下で、任意の有用な方式で現像される。分かるように、現像によりレジスト膜２５２の放射線非露光領域２５２ａが選択的に除去され、放射線露光領域２５２ｂが選択的に維持され、吸収層２５３ａの残りの部分が存在することになり得る。特定の実施形態では、吸収層２５３ａの残りの部分は、放射線非露光領域を含み、かつ高濃度の高吸収元素（例えば、Ｔｅ）を含む。

【０１３５】

動作２４３において、現像条件は、特定の元素（例えば、Ｓｎなどのレジスト膜に存在する元素）を効果的にエッチング除去するが、別の特定の元素（例えば、Ｔｅなどの吸収層に存在する元素）の除去にはそれほど効果的ではない条件を含むことができる。この状況では、プロセスは、Ｔｅをより効果的に除去するように構成された動作２４４をさらに含むことができる。分かるように、動作２４４において、現像された膜を酸で処理して吸収層の非露光領域２５３ａ内の元素を除去し、それによって放射線露光領域２５２ｂ／２５３ｂを有するパターンを提供する。動作２４４の後、得られた膜は処理された膜とみなすことができる。

【０１３６】

任意選択で、露光膜を現像前にベークすることができ、これにより露光膜のエッチング選択性におけるコントラストをさらに増加させることができる。いくつかの実施形態では、現像された膜または処理された膜をベークすることができ、これにより硬度をさらに強化することができる。他の実施形態では、現像された膜または処理された膜は、プラズマベースのエッチングプロセスにさらに曝露される。

【０１３７】

本明細書の方法は、露光前、現像後、および／または処理後に任意のさらなるステップを含むことができる。一例では、方法は、レジスト膜を設けることを含むことができる。そのような提供は、基板の表面上にレジスト膜を塗布することと、任意選択でレジスト膜と基板との間に吸収層を設けることとを含むことができる。レジスト膜を塗布すること、または吸収層を設けることは、１つまたは複数の前駆体、逆反応剤、または他の反応剤を基板に送給することを含むことができる。

【０１３８】

一例では、レジスト膜または吸収層は、第１の前駆体（吸収性の高い第１の元素を有する）、第２の前駆体（吸収性の高い第２の元素を有する）、および任意選択の逆反応剤を送給することを含むことができる。１つの非限定的な戦略は、Ｔｅを含む第１の前駆体およびＳｎを含む第２の前駆体の導入を含む。図３Ａに示すように、第１の前駆体は、ビス（トリメチルシリル）テルリド（１）を含み、第２の前駆体は、テトラ（ｔ－ブトキシ）スズ（２）を含み、堆積により、トリメチルシリル表面を有するＳｎＴｅ材料（３）のネットワークが提供され、これを（例えば、逆反応剤またはアルコールと）さらに反応させてシリル基を除去することができる。そのようなネットワークを含む層は、レジスト層および／または吸収層の一部として用いられ得る。

【０１３９】

別の非限定的な戦略は、酸素よりもはるかに高いＥＵＶ吸収係数を有する元素を導入するために、代替の（または追加の）逆反応剤を水に導入することを伴う。一例は、図３Ｂに示すように、Ｔｅの組み込みである。ビス（トリメチル）テルリド（１）は、気相共反応剤として実行可能な選択肢を提供する。いくつかの実施形態では、これは、トリス（ｔ－ブトキシ）イソプロピルスズ（４）などのアルキルスズ前駆体および水と組み合わせることができる。このようにして、膜の底部付近の反応性Ｓｎ－アルキル部分（例えば、Ｓｎ－ｉＰｒ部分）をほとんど減少させることなく、ＥＵＶ反応性膜を製造することができる。図３Ｂに示すように、堆積の最初の部分では、共反応剤は水とビス（トリメチル）テルリド（１）の両方を含む。下にある基板上に形成される初期膜は、相当量のＳｎとＴｅの両方を有する。堆積が進行するにつれて、ビス（トリメチル）テルル：トリス（ｔ－ブトキシ）イソプロピルスズの比率が減少し、それによって膜の初期部分と比較してＴｅが

比較的少なく、かつＳｎが比較的多い膜が形成され得る。様々な実施形態において、膜は、例えば汚染および取り扱いの問題を最小限に抑えるのに役立つように、膜の上面付近でＴｅフリーの組成に移行してもよい。

【０１４０】

別の例は、吸収を高めるために異なる金属をシステムに添加することであり得る。例えば、図３Ｃに示すように、トリス（ジメチルアミノ）ビスマス（６）およびイソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズ（７）を使用して、ビスマスおよびスズの金属中心（８）を有する勾配膜を合成することができる。前駆体流中のトリス（ジメチルアミノ）ビスマス：イソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズの比率は、膜が堆積されるにつれて減少させることができる。これにより、膜の上部よりも多くのビスマス金属中心を含む膜の底部を得ることが可能である。膜の上部に近づくほど、勾配膜はより多くのスズ中心（９）を含むことができ、これは、図３Ｄに示すように、トリス（ジメチルアミノ）イソプロピルスズ（７）と水を使用して合成することができる。Ｓｎと同様に、Ｂｉ原子は極めて高いＥＵＶ断面積を示すが、Ｓｎとは異なり、嵩高いＥＵＶ不安定置換基がなくても、扱いにくい二元金属酸化物に凝縮する傾向が低いようである。そのような膜は、湿式（水性および非水性）および／または乾式（例えば、適用可能な乾式現像技法を説明することを目的として参照により本明細書に組み込まれる、２０２０年６月２５日に出願された国際公開番号ＷＯ２０２０／２６４１５８号として公開された、「ＰＨＯＴＯＲＥＳＩＳＴ　ＤＥＶＥＬＯＰＭＥＮＴ　ＷＩＴＨ　ＨＡＬＩＤＥ　ＣＨＥＭＩＳＴＲＩＥＳ」と題する国際出願第ＰＣＴ／ＵＳ２０２０／０３９６１５号に記載のような、ＨＣｌまたはＨＢｒベース）現像戦略を使用して処理することが可能である。

【０１４１】

このようなパターニングおよび現像ステップのための様々なステップ、動作、および装置には、リソグラフィプロセスに有用なもの、ならびに本明細書に記載のいずれかのものが挙げられる。一例では、リソグラフィプロセスは、極紫外線（ＥＵＶ）リソグラフィの使用を含む。

【０１４２】

例えば、図４Ａは、ＥＵＶ非露光領域を除去することができるネガ型レジストを提供する例示的な方法４００を示す。分かるように、方法４００は、基板４１０の上面に膜４１１を堆積すること４０１を含む。本明細書に記載のように、膜は、ＥＵＶ感受性材料を含む。特定の実施形態では、レジスト膜４１１は、膜の上部部分付近の第１の濃度４１１ａおよび膜の下側部分付近の第２の濃度４１１ｂを有する勾配組成を含み、第１および第２の濃度４１１ａ／４１１ｂは、異なっている（例えば、濃度値、異なる原子または元素、異なる配位子などの点で異なる）。

【０１４３】

方法４００は、ＥＵＶ露光４０２によって膜をパターニングすることをさらに含むことができる。ＥＵＶ露光は、例えば、真空雰囲気中で約１０ｎｍ～約２０ｎｍの範囲の波長（例えば、真空雰囲気中で約１３．５ｎｍ）を有する露光を含み得る。パターニングは、ＥＵＶ透過領域およびＥＵＶ不透過領域を有するマスク４１４の使用を含むことができ、ＥＵＶビーム４１５が、ＥＵＶ透過領域を通って膜４１１に透過される。このようにして、膜は、ＥＵＶ非露光領域４１３ａと、ＥＵＶ露光領域４１３ｂとを含む。

【０１４４】

追加のステップは、酸で膜を現像すること４０３を含み、それによってＥＵＶ非露光領域４１３ａを選択的に除去し、ＥＵＶ露光領域４１３ｂを維持し、次いで除去領域４１６ａおよび維持領域４１６ｂを有するパターンまたはパターニングされた膜を提供する。現像動作は、本明細書に記載のいずれかの酸を含む、本明細書に記載のいずれかを含むことができる。

【０１４５】

方法は、残留レジスト成分を除去するさらなるステップを含むことができる。したがって、図４Ｂは、ＥＵＶ非露光領域を除去することができるネガ型レジストを提供する例示

的な方法４５０を示す。分かるように、方法４５０は、基板４６０の上面に膜４６１を堆積すること４５１を含む。本明細書に記載のように、膜は、ＥＵＶ感受性材料を含む。特定の実施形態では、レジスト膜４６１は、膜の上部部分付近の第１の濃度４６１ａおよび膜の下側部分付近の第２の濃度４６１ｂを有する勾配組成を含み、第１および第２の濃度４６１ａ／４６１ｂは、異なっている（例えば、濃度値、異なる原子または元素、異なる配位子などの点で異なる）。

【０１４６】

方法４５０は、ＥＵＶ露光４５２によって膜をパターニングすることをさらに含むことができる。パターニングは、ＥＵＶ透過領域およびＥＵＶ不透過領域を有するマスク４６４の使用を含むことができ、ＥＵＶビーム４６５が、ＥＵＶ透過領域を通って膜４６１に透過される。このようにして、膜は、ＥＵＶ非露光領域４６３ａと、ＥＵＶ露光領域４６３ｂとを含む。

【０１４７】

追加のステップは、膜を現像すること４５３を含み、それによってＥＵＶ非露光領域４６３ａを選択的に除去し、ＥＵＶ露光領域４６３ｂを維持し、次いで維持領域４６６ｂを有するパターンまたはパターニングされた膜を提供する。現像動作は、本明細書に記載のいずれかの酸を含む、本明細書に記載のいずれかを含むことができる。いくつかの実施形態では、現像動作により、残留レジスト成分４６６ａが形成される。他の実施形態では、方法は、残留レジスト成分を除去する剥離ステップまたは処理ステップを含み行う。

【０１４８】

方法４５０は、酸で現像された膜４５４を処理することをさらに含むことができる。処理は、乾式プロセスまたは湿式プロセスが酸を含むことを含む、本明細書に記載のいずれかの酸に対して現像された膜を曝露することを含むことができる。この点に関して、処理された膜は、残留成分フリーの維持領域４６７ｂおよび除去領域４６７ａを含むことができる。

【０１４９】

処理および現像ステップは、現像プロセス（例えば、乾式現像プロセスおよび／または湿式現像プロセス）について本明細書に記載のいずれかの条件など、同じまたは異なる条件下で行うことができる。一実施形態では、剥離ステップと現像ステップの両方は、乾式プロセスである酸の使用を含むことができる。別の実施形態では、レジスト層の剥離は、気相での酸の使用を含み、膜の現像は、液相でのハロゲン化物化学酸の使用を含む。追加の現像プロセス条件については、本明細書で説明される。

【０１５０】

任意選択で（例えば、現像後、酸処理前、または酸処理後）、方法は、（例えば、レジストマスクを提供するために）露光膜、現像された膜、またはパターニングされた膜をさらに硬化することができる。硬化ステップは、ＥＵＶ非露光領域またはＥＵＶ露光領域をさらに架橋または反応させるための任意の有用なプロセスを含むことができる。一実施形態では、硬化は、ＥＵＶ露光領域をさらに架橋または反応させるために実施される。例示的な硬化ステップには、現像後ベーキング（ＰＤＢ）ステップに有用となり得る、プラズマへの曝露、アニーリング、熱ベーキング、またはそれらの組み合わせが挙げられ得る。特定の実施形態では、硬化は、プラズマ（例えば、$O_2$、$O_3$、Ａｒ、Ｈｅ、または$CO_2$プラズマ）への曝露、任意選択で$O_2$、Ａｒ、Ｈｅ、または$CO_2$プラズマ環境の存在下での真空紫外線（ＶＵＶ）への曝露、任意選択で空気周囲環境もしくは原子状酸素の存在下、またはオゾン／$O_2$周囲環境の存在下での熱アニーリング（例えば、約１８０℃～約２４０℃の温度）、またはそれらの組み合わせを含んでもよい。

【０１５１】

一実施形態では、硬化または緻密化された膜は、酸素（Ｏ）含有ガスの非存在下でアニーリングすることによって提供される。場合によっては、アニーリングは、約１９０℃以上の温度までの加熱を含むことができる。いくつかの実施形態では、アニーリングは、真空下、不活性ガス（例えば、窒素ガス（$N_2$）、アルゴンガス（Ａｒ）、または他の非酸

化性ガス）の存在下、または酸素（Ｏ）フリーのガス、すなわち、酸素原子フリーのガスの存在下で行うことができる。酸素フリーのガスの非限定的な例には、$O_2$フリーのガスまたは$H_2O$フリーのガスが挙げられる。不活性ガスは、１つのガスまたは不活性ガスの組み合わせを含むことができる。いくつかの実施形態では、非酸化性ガスは、１％未満の酸素（Ｏ）含有ガス（例えば、１％未満の$O_2$ガス）を有するガスである。ガスは、大気圧以下で用いることが可能である。

【０１５２】

図５Ａは、任意選択の動作を含む様々な動作を有する例示的な方法５００のフローチャートを示す。本明細書のいずれかの方法でＥＵＶ感受性膜および／または基板をさらに調節、修正、または処理するために、任意選択のステップを行うことができる。

【０１５３】

分かるように、動作５０１において、任意選択の逆反応剤を伴う１つまたは複数の前駆体を用いて膜が堆積され、フォトレジスト（ＰＲ）が提供される。任意選択の動作５０２において、基板の裏面またはベベルを洗浄することができ、および／または前のステップで堆積されたフォトレジストのエッジビードを除去することができる。そのような洗浄または除去ステップは、フォトレジスト層を堆積した後に存在する可能性のある粒子を除去するのに有用であり得る。除去ステップは、湿式金属酸化物（ＭｅＯｘ）エッジビード除去（ＥＢＲ）ステップでウエハを処理することを含むことができる。

【０１５４】

任意選択の動作５０３において、塗布後ベーク（ＰＡＢ）または別の塗布後処理を実施することができる。そのような処理は、酸（蒸気または液体形態）に対する非露光材料のエッチング耐性を改善することができる。別の例では、このような処理により非露光領域と露光領域との間の疎水性の差（またはコントラスト）が減少する可能性があるため、ＰＡＢ動作は行われない。さらに別の例では、ＰＡＢの使用により層から残留水分が除去され、硬化したレジスト膜が形成される。ＰＡＢは、膜のＥＵＶ感度を増加させる熱処理、化学曝露、および／または水分の何らかの組み合わせを伴い、それによって膜にパターンを現像するためのＥＵＶ線量を低減することができる。特定の実施形態では、ＰＡＢステップは、約１００℃を超える温度、または約１００℃～約２００℃、または約１００℃～約２５０℃の温度で行われる。他の実施形態では、ＰＡＢステップは、Ｏ含有ガスの非存在下、約１９０℃～約３５０℃の温度で行われる。別の例では、塗布後処理は、膜を不活性ガスまたは$CO_2$に曝露することを含み、これは任意選択で冷却または加熱を含むことができる。不活性ガスの使用は、金属－酸素－金属種を提供することができ、$CO_2$の使用は、膜内に金属炭酸種を提供することができる。

【０１５５】

動作５０４において、膜がＥＵＶ放射線に露光され、パターンを現像する。一般に、ＥＵＶ露光は膜の化学組成の変化を引き起こし、膜の一部を除去するために使用することができるエッチング選択性におけるコントラストをもたらす。そのようなコントラストは、本明細書に記載のようにネガ型レジストを提供することができる。ＥＵＶ露光は、例えば、真空雰囲気中で約１０ｎｍ～約２０ｎｍの範囲の波長（例えば、真空雰囲気中で約１３．５ｎｍ）を有する露光を含むことができる。

【０１５６】

動作５０５は、露光膜の任意選択の露光後ベーク（ＰＥＢ）であり、それによって残留水分をさらに除去し、膜内での化学凝縮を促進し、または露光膜のエッチング選択性におけるコントラストを増加させ、または任意の有用な方式で膜を後処理する。一例では、このような処理により非露光領域と露光領域との間のコントラストが減少する可能性があるため、ＰＥＢ動作は行われない。別の例では、露光膜を（例えば、任意選択で様々な化学種の存在下で）熱処理し、剥離剤またはネガ型現像液（例えば、蒸気または液体形態のＨＣｌ、ＨＢｒ、ＨＩ、またはそれらの組み合わせなどのハロゲンベースの酸）に曝露されると、レジストのＥＵＶ露光部分またはＥＵＶ非露光部分内の反応性を促進することができる。別の例では、露光膜を熱処理し、レジストのＥＵＶ露光部分内の配位子をさらに架

橋することができ、それによって剥離剤（例えば、ネガ型現像液）への曝露時に選択的に除去することができるＥＵＶ非露光部分を提供する。さらに別の例では、ＰＥＢは省略される。

【０１５７】

次に、ＰＲパターンは、ネガ型現像またはネガ型現像によって現像することができる。一例では、ＰＲパターンは、（例えば、本明細書に記載の）ネガ現像によって現像される。現像の様々な実施形態において、非露光領域は除去される（ネガ型レジスト内にパターンを提供するため）。現像の他の様々な実施形態において、露光領域は除去される（ポジ型レジスト内にパターンを提供するため）。これらのステップは、乾式プロセス（例えば、本明細書に記載のいずれか）であってもよいし、１つまたは複数の現像液または現像溶液を使用して、その後に任意のリンス（例えば、脱イオン水または別の溶媒を用いる）を使用する湿式プロセスであってもよい。特定の実施形態では、現像ステップは、スズベースの膜に適用される乾式プロセスである。他の実施形態では、現像ステップは、スズベースの膜に適用される湿式プロセスである。

【０１５８】

一例では、動作５０６は、酸（例えば、酸性蒸気）を含む１つまたは複数の現像液を使用する１つまたは複数の乾式プロセスを含む。別の例では、動作５０８は、酸（例えば、酸性溶液）を含む１つまたは複数の現像液を使用する１つまたは複数の湿式プロセスを含む。湿式プロセスの後に、任意選択のリンス動作（例えば、脱イオン水または別の溶媒を用いる）または任意選択の乾燥動作（例えば、空気を用いる、または任意選択の熱を伴う不活性条件下で）が任意選択で続いてもよい。任意選択で、湿式現像は、プレウェッティングステップ（例えば、本明細書に記載のいずれかのような水性溶媒の使用による）、リンスステップ（例えば、本明細書に記載のいずれかのような水性溶媒の使用による）、および／または乾燥ステップを含むか、またはそれらが続くことができる。酸性現像（リンス動作の有無にかかわらず）をｎ回繰り返すことができ、ｎは、１、２、３、４、５、またはそれ以上である。

【０１５９】

現像後、１つまたは複数の任意選択の動作が行われてもよい。例えば、方法は、現像後に存在する残留種を除去するための処理動作を含むことができる。一例では、任意選択の動作５０７は、プラズマベースのプロセス、ベーキング動作、または酸ベースの処理動作で乾式現像されたＰＲパターンを処理することを含む。別の例では、任意選択の動作５０９は、プラズマベースのプロセス、ベーキング動作、または酸ベースの処理動作で湿式現像されたＰＲパターンを処理することを含む。湿式プロセスが用いられる場合、このようなプロセスの後に、任意選択のリンス動作（例えば、脱イオン水または別の溶媒を用いる）または任意選択の乾燥動作（例えば、空気を用いる、または任意選択の熱を伴う不活性条件下で）が続いてもよい。

【０１６０】

方法は、酸によるフォトレジストパターンの処理を含むことができる。そのような方法は現像を含むことができ、現像は、処理動作と同じ酸および／または同じ条件を含んでも含まなくてもよい。図５Ｂは、任意選択の動作を含む様々な動作を有する例示的な方法５１０のフローチャートを示す。分かるように、動作５１１において、フォトレジスト（ＰＲ）を有する膜が堆積される。

【０１６１】

方法は、図５Ａに関して説明した様々な任意選択の動作を含む。同様に、図５Ｂの例示的な方法５１０は、基板の裏面もしくはベベルを洗浄し、かつ／または前のステップで堆積されたフォトレジストのエッジビードを除去するための任意選択の動作５１２と、ＰＡＢもしくは別の塗布後処理のための任意選択の動作５１３と、ＰＥＢもしくは別の露光後処理のための任意選択の動作５１５とを含むことができる。

【０１６２】

動作５１４において、膜がＥＵＶ放射線に露光され、パターンを現像する。次に、ＰＲ

パターンは、ネガ型現像またはポジ型現像によって現像することができる。動作５１６を実施してＰＲパターンを乾式現像することができ、動作５１７を実施して酸でＰＲパターンを処理することができる（例えば、それによって現像後に存在する残留種を除去することができ、酸は、蒸気形態または液体形態で供給することができる）。あるいは、動作５１８を実施してＰＲパターンを湿式現像することができ、動作５１９を実施して酸でＰＲパターンを処理することができる（例えば、それによって現像後に存在する残留種を除去することができ、酸は、蒸気形態または液体形態で供給することができる）。

【０１６３】

ＰＲ膜は、任意の有用な方式で堆積させることができる。図５Ｃは、任意選択の動作を含む様々な動作を有する例示的な方法５２０のフローチャートを示す。分かるように、動作５２１において、膜および吸収層が堆積される。特に、動作５２１ａは、任意選択の逆反応剤と共に前駆体（例えば、動作５２１ｂで用いられたものとは異なる第１の前駆体）を用いて、吸収層を設けることを含む。動作５２１ｂは、任意選択の逆反応剤と共に前駆体（例えば、第２の前駆体）を用いて、バルクフォトレジスト（ＰＲ）を提供することを含む。

【０１６４】

方法は、基板の裏面もしくはベベルを洗浄し、かつ／または前のステップで堆積されたフォトレジストのエッジビードを除去するための任意選択の動作５２２をさらに含む。他の任意選択の動作には、ＰＡＢもしくは別の塗布後処理のための動作５２３、および／またはＰＥＢもしくは別の露光後処理のための動作５２５が挙げられる。

【０１６５】

動作５２４において、膜がＥＵＶ放射線に露光され、パターンを現像する。次に、ＰＲパターンは、ネガ型現像またはポジ型現像によって現像することができる。

【０１６６】

次に、ＰＲパターンは、ネガ型現像またはポジ型現像によって現像することができる。動作５２６を実施して酸でＰＲパターンを乾式現像することができ、任意選択の動作５２７を実施してＰＲパターンを処理することができる（例えば、それによって現像後に存在する残留種を除去することができ、処理は、任意選択で蒸気形態または液体形態の酸を含んでもよい）。あるいは、動作５２８を実施して酸でＰＲパターンを湿式現像することができ、任意選択の動作５２９を実施してＰＲパターンを処理することができる（例えば、それによって現像後に存在する残留種を除去することができ、処理は、任意選択で蒸気形態または液体形態の酸を含んでもよい）。

【０１６７】

乾式プロセスが用いられてもよい。特定の場合には、乾式プロセスのみが方法において用いられる。図５Ｄは、任意選択の動作を含む様々な動作を有する例示的な方法５３０のフローチャートを示す。分かるように、動作５３１において、膜および吸収層が堆積される。特に、動作５３１ａは、任意選択の逆反応剤と共に前駆体（例えば、動作５３１ｂで用いられたものとは異なる第１の前駆体）を用いて、吸収層を設けることを含む。動作５３１ｂは、任意選択の逆反応剤と共に前駆体（例えば、第２の前駆体）を用いて、バルクフォトレジスト（ＰＲ）を提供することを含む。

【０１６８】

任意選択の動作は、基板の裏面もしくはベベルを洗浄し、かつ／または前のステップで堆積されたフォトレジストのエッジビードを除去するための動作５３２と、ＰＡＢもしくは別の塗布後処理のための動作５３３と、ＰＥＢもしくは別の露光後処理のための動作５３５とを含むことができる。

【０１６９】

動作５３４において、膜がＥＵＶ放射線に露光され、乾式プロセスでパターンを現像する。次に、ＰＲパターンは、ネガ型現像またはポジ型現像によって乾式現像することができる。動作５３６を実施して酸でＰＲパターンを乾式現像することができ、任意選択の動作５３７を実施してＰＲパターンを処理することができる（例えば、それによって乾式現

像後に存在する残留種を除去することができ、酸は、任意選択で蒸気形態で供給することができる）。

【０１７０】

現像後プロセスは、乾式プロセスを含むこともできる。図５Ｅは、任意選択の動作を含む様々な動作を有する例示的な方法５４０のフローチャートを示す。分かるように、動作５４１において、膜および吸収層が堆積される。特に、動作５４１ａは、任意選択の逆反応剤と共に前駆体（例えば、動作５４１ｂで用いられたものとは異なる第１の前駆体）を用いて、吸収層を設けることを含む。動作５４１ｂは、任意選択の逆反応剤と共に前駆体（例えば、第２の前駆体）を用いて、バルクフォトレジスト（ＰＲ）を提供することを含む。

【０１７１】

任意選択の動作は、基板の裏面もしくはベベルを洗浄し、かつ／または前のステップで堆積されたフォトレジストのエッジビードを除去するための動作５４２と、
ＰＡＢもしくは別の塗布後処理のための動作５４３と、
ＰＥＢもしくは別の露光後処理のための動作５４５とを含むことができる。

【０１７２】

動作５４４において、膜がＥＵＶ放射線に露光され、乾式プロセスでパターンを現像する。次に、ＰＲパターンは、ネガ型現像またはポジ型現像によって乾式現像することができる。動作５４６を実施して酸でＰＲパターンを乾式現像することができ、動作５４７を実施して乾式プロセスでＰＲパターンを処理することができる。特に、動作５４７は、蒸気形態の酸でＰＲパターンを処理する（例えば、それによって処理されたパターンを提供する）動作５４７ａと、蒸気（例えば、ガス）の存在下でプラズマでＰＲパターンを処理する動作５４７ｂとをさらに含むことができる。

【０１７３】

いくつかの実施形態では、ＰＡＢおよびＰＥＢは、ネガ型プロセスで実施されてもよい（または実施されなくてもよい）。機構によって限定されることを望むものではないが、本明細書に記載のネガプロセスは、レジスト成分を除去するために酸を用いて、さらには現像（例えば、乾式現像）および／または処理（例えば、酸処理）後に存在する可能性がある残留レジスト成分を除去するために酸を用いる。特定の実施形態では、残留レジスト成分は、残留金属ハロゲン化物種、または少なくとも１つの高吸収元素を含む他の残留種を含むことができる。

【０１７４】

本明細書のいずれかの実施形態では、方法は、（例えば、現像後に）パターニングされた膜をリンスし、さらに硬化し、かつ／またはベークすることを含み、それによって基板の上面に配置されたレジストマスクを設けることができる。硬化ステップは、ＥＵＶ非露光領域またはＥＵＶ露光領域をさらに架橋または反応させるための任意の有用なプロセス、例えばプラズマ（例えば、$O_2$、$O_3$、Ａｒ、Ｈｅ、または$CO_2$プラズマ）に曝露するステップ、紫外線放射に露光するステップ、アニーリング（例えば、約１８０℃～約２４０℃の温度で）するステップ、熱ベーキングするステップ、または現像後ベーキング（ＰＤＢ）ステップに有用となり得るそれらの組み合わせを含むことができる。

【０１７５】

堆積、パターニング、現像、および／または処理ステップ中、任意の有用なタイプの化学物質を用いることができる。そのようなステップは、気相で化学物質を用いる乾式プロセス、または湿相で化学物質を用いる湿式プロセスに基づくことができる。様々な実施形態は、気相堆積による膜形成および（ＥＵＶ）リソグラフィフォトパターニングによる乾式動作を、乾式／湿式現像動作および任意選択の乾式／湿式処理動作と組み合わせることを含む。

【０１７６】

したがって、高性能の乾式堆積ＥＵＶフォトレジスト材料を効果的にパターニングし、ネガ型画像を与えるか、または処理されたポジ型画像を提供することができることが実証

された。これにより、蒸気または液体形態の希酸を含む酸の適用も可能になり、ＥＵＶＰＲ膜を伴う新規のプロセスフローを提供することができる。

【０１７７】

酸

酸は、蒸気として、または液体として（例えば、任意選択の溶媒と共に）供給することができる。酸には、任意の有用な酸、例えば無機酸、ハロゲン含有酸、ハロゲン化水素、有機酸、リンオキソ酸、硫黄オキソ酸、カルボン酸、またはハロゲン化シリルが挙げられ得る。

【０１７８】

いくつかの実施形態では、無機酸は、炭素原子を欠く無機酸である。一実施形態では、無機酸は、フッ素、塩素、臭素、および／またはヨウ素を含むハロゲン含有酸（例えば、ハロゲン化水素）、リンオキソ酸、または硫黄オキソ酸である。非限定的なハロゲン化水素には、フッ化水素（ＨＦ）、塩化水素（ＨＣｌ）、臭化水素（ＨＢｒ）、ヨウ化水素（ＨＩ）、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【０１７９】

いくつかの実施形態では、酸は、リンオキソ酸（例えば、リン酸）、硫黄オキソ酸（例えば、硫酸）、またはカルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、クエン酸、およびそれらの組み合わせ）である。

【０１８０】

他の実施形態では、酸は、有機酸または有機ハロゲン化物化合物である。有機酸の非限定的な例には、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、クエン酸などが挙げられる。非限定的な有機ハロゲン化物化合物には、トリフルオロ酢酸を含む有機フッ素化合物、有機塩素化合物、有機臭素化合物、または有機ヨウ素化合物が挙げられる。

【０１８１】

特定の実施形態では、酸は、酸を供給するように構成された反応剤によって供給され得る。非限定的な反応剤には、トリクロロボラン（$BCl_3$）、トリブロモボラン（$BBr_3$）、トリヨードボラン（$BI_3$）を含むハロゲン化ボラン、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）、テトラブロモシラン（$SiBr_4$）、テトラヨードシラン（$SiI_4$）を含むハロゲン化シラン、塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、塩化トリプロピルシリル、臭化トリプロピルシリル、ヨウ化トリプロピルシリル、塩化トリイソプロピルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、塩化トリイソブチルシリル、臭化トリイソブチルシリル、ヨウ化トリイソブチルシリル、塩化トリｓｅｃブチルシリル、臭化トリｓｅｃブチルシリル、ヨウ化トリｓｅｃブチルシリル、塩化トリｔｅｒｔブチルシリル、臭化トリｔｅｒｔブチルシリル、ヨウ化トリｔｅｒｔブチルシリル、塩化ジメチル－エチル－シリル、塩化ジメチル－プロピル－シリル、塩化ジメチル－イソプロピル－シリル、塩化ジメチル－ブチル－シリル、塩化ジメチル－イソブチル－シリル、塩化ジメチル－ｓｅｃブチル－シリル、塩化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、臭化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化ジメチル－ｔｅｒｔブチル－シリル、塩化メチル－ジエチル－シリル、臭化メチル－ジエチル－シリル、ヨウ化メチル－ジエチル－シリル、塩化メチル－ジプロピル－シリル、塩化メチル－ジイソプロピル－シリル、塩化メチル－ジブチル－シリル、塩化メチル－ジイソブチル－シリル、塩化メチル－ジｓｅｃブチル－シリル、塩化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、臭化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリル、ヨウ化メチル－ジｔｅｒｔブチル－シリルを含むハロゲン化トリアルキルシリル、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジブロモシラン、ジエチルジヨードシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジプロピルジブロモシラン、ジプロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジブチルジクロロシラン、ジブチルジブロモシラン、ジブチルジヨードシラン、ジイソブチルジ

クロロシラン、ジイソブチルジブロモシラン、ジイソブチルジヨードシラン、ジｓｅｃブチルジクロロシラン、ジｓｅｃブチルジブロモシラン、ジｓｅｃブチルジヨードシラン、ジｔｅｒｔブチルジクロロシラン、ジｔｅｒｔブチルジブロモシラン、ジｔｅｒｔブチルジヨードシラン、メチル－エチル－ジクロロシラン、メチル－エチル－ジブロモシラン、メチル－エチル－ジヨードシラン、メチル－プロピル－ジクロロシラン、メチル－イソプロピル－ジクロロシラン、メチル－ブチル－ジクロロシラン、メチル－イソブチル－ジクロロシラン、メチル－ｓｅｃブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジクロロシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジブロミドシラン、メチル－ｔｅｒｔブチル－ジヨードシランを含むジアルキルジハロシラン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。酸を形成するために、ハロゲン化ボランは、水素ガス（$H_2$）、ハロゲン化物ガス（例えば、塩素ガス（$Cl_2$）または臭素ガス（$Br_2$））、または水素含有試薬（例えば、ＨＣｌ、ＨＢｒ、またはＨＩなどのハロゲン化水素）の存在下で供給され得る。別の実施形態では、水素ガス（$H_2$）およびハロゲン化物ガス（例えば、塩素ガス（$Cl_2$）または臭素ガス（$Br_2$））は、組み合わされて酸を形成する。さらに別の実施形態では、ハロゲン化シランは、水素ガス（$H_2$）、ハロゲン化物ガス（例えば、塩素ガス（$Cl_2$）または臭素ガス（$Br_2$））、または水素含有試薬（例えば、ＨＣｌ、ＨＢｒ、またはＨＩなどのハロゲン化水素）の存在下で供給され得る。任意選択で、酸は、反応剤をプラズマに露光することによって供給することができる。

【０１８２】

酸は、乾式プロセスまたは湿式プロセスで用いることができる。乾式プロセスでは、酸は、酸素含有試薬の蒸気と組み合わせて使用することができる。非限定的な酸素含有試薬には、酸素ガス（$O_2$）、オゾン（$O_3$）、過酸化水素（$H_2O_2$）などが挙げられる。

【０１８３】

湿式プロセスでは、酸は、溶媒と共に供給することができる。非限定的な溶媒には、水性溶媒（例えば、水）または有機溶媒、例えばアルコール（例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ））、ケトン（例えば、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、またはアセトン）、エーテル、例えばグリコールエーテル（例えば、プロピレングリコールメチルエーテル（ＰＧＭＥ）またはプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ））、またはエステル（例えば、酢酸ｎ－ブチル、γ－ブチロラクトン、または３－エトキシプロピオン酸エチル（ＥＥＰ））、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。他の実施形態では、溶媒は、２つ以上の異なる溶媒の組み合わせを含む。

【０１８４】

酸の使用は、約５秒～３分（例えば、約１０秒～６０秒）などの任意の曝露時間を含むことができる。そのような曝露時間は、非露光領域を除去することによる現像、または残留種を除去することによる処理に十分な時間であればよい。

【０１８５】

水性酸は、溶媒（例えば、水などの水性溶媒）中の約０．０１％（ｖ／ｖ）～２０％（ｖ／ｖ）の酸の濃度を含む、任意の有用な濃度で供給することができる。他の実施形態では、濃度は、溶媒中の酸の約０．０１％（ｖ／ｖ）～２％（ｖ／ｖ）、０．０１％（ｖ／ｖ）～５％（ｖ／ｖ）、または０．０１％（ｖ／ｖ）～１０％（ｖ／ｖ）である。

【０１８６】

<u>前駆体</u>

本明細書の層（例えば、吸収層）および膜（例えば、レジスト膜）は、$1\times10^7 cm^2/mol$以上など、高い光吸収断面積を有する元素（例えば、１、２、３、またはそれ以上の元素を含む金属原子または非金属原子）を含んでもよい。そのような元素は、１つまたは複数の前駆体を堆積してレジスト膜を提供することによって供給することができる。

【０１８７】

いくつかの実施形態では、膜は、放射線感受性膜（例えば、ＥＵＶ感受性膜）である。次いでこの膜は、本明細書でさらに説明するように、ＥＵＶレジストとしての役割を果た

すことができる。特定の実施形態では、層または膜は、放射線（例えば、ＥＵＶまたはＤＵＶ放射線）によって除去、切断、または架橋することができる１つまたは複数の配位子（例えば、ＥＵＶ不安定配位子）を含むことができる。

【０１８８】

前駆体は、放射線に感応するパターニング可能な膜、パターニング可能な層、および／または吸収層（またはパターニング放射線感受性膜、フォトパターニング可能な膜、放射線感受性吸収層、フォトパターニング可能な吸収層）を提供することができる。そのような放射線は、パターニングされたマスクを通して照射することによって提供されるＥＵＶ放射線、ＤＵＶ放射線、またはＵＶ放射線を含むことができ、それによってパターニングされた放射線となる。膜または吸収層自体は、放射線感受性または感光性となるように、そのような放射線に露光されることによって改変され得る。特定の実施形態では、前駆体は、少なくとも１つの金属中心を含む有機金属化合物である。

【０１８９】

前駆体は、任意の有用な数およびタイプの配位子を有することができる。いくつかの実施形態では、配位子は、逆反応剤の存在下、またはパターニングされた放射線の存在下で反応するその能力によって特徴付けることができる。例えば、前駆体は、金属中心間の連結（例えば、－Ｏ－連結）を導入することができる、逆反応剤と反応する配位子を含むことができる。別の例では、前駆体は、パターニングされた放射線の存在下で脱離する配位子を含むことができる。そのようなＥＵＶ不安定配位子は、ベータ水素を有する分枝または直鎖アルキル基、ならびに式（Ｉ）または（ＩＩ）のＲについて本明細書に記載のいずれかを含むことができる。一実施形態では、前駆体は、２、３、またはそれ以上の疎水性配位子（例えば、任意選択で置換されたアルキル、アルケニル、またはアルキニルを含む有機配位子）を有するキャッピング剤である。

【０１９０】

他のＥＵＶ不安定配位子には、分枝または直鎖であり得るアルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基が挙げられる。さらに他のＥＵＶ不安定配位子には、１つ、２つ、または３つの環を有するアリール基などのアリール基が挙げられる。そのようなアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、およびアリール基は、１つまたは複数のハロ（例えば、１つまたは複数のフルオロ）で置換され得る。非限定的な不安定配位子には、任意選択で置換された$C_{1-12}$アルキル、任意選択で置換された$C_{2-12}$アルケニル、任意選択で置換された$C_{2-12}$アルキニル、任意選択で置換された$C_{1-12}$ハロアルキル、任意選択で置換された$C_{2-12}$ハロアルケニル、任意選択で置換された$C_{2-12}$ハロアルキニル、任意選択で置換されたアリール、または任意選択で置換されたハロアリールが挙げられる。

【０１９１】

前駆体は、有機金属剤、金属ハロゲン化物、またはキャッピング剤（例えば、本明細書に記載のような）などの任意の有用な金属含有前駆体または半金属含有前駆体であり得る。非限定的な例では、前駆体は、式（Ｉ）：

$M_aR_b$（Ｉ）

を有する構造を含み、

Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、

Ｒは、独立して、Ｈ、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたシクロアルキル、任意選択で置換されたシクロアルケニル、任意選択で置換されたアルケニル、任意選択で置換されたアルキニル、任意選択で置換されたアルコキシ、任意選択で置換されたアルカノイルオキシ、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ、任意選択で置換されたトリアルキルシリル、オキソ、アニオン配位子、中性配位子、または多座配位子であり、

ａ≧１、およびｂ≧１である。

【０１９２】

別の非限定的な例では、前駆体は、式（ＩＩ）：

$M_aR_bL_c$（ＩＩ）

を有する構造を含み、
Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、
各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアルコキシ、またはＬであり、
各Ｌは、独立して、逆反応剤と反応する配位子、アニオン配位子、中性配位子、多座配位子、イオン、または他の部分であり、ＲおよびＬは、Ｍと一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成することができ、またはＲおよびＬは、一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成することができ、
ａ≧１、ｂ≧１、およびｃ≧１である。

【０１９３】
いくつかの実施形態では、前駆体内の各配位子は、逆反応剤と反応する配位子であり得る。一例では、前駆体は、式（ＩＩ）を有する構造を含み、各Ｒは、独立して、Ｌである。別の例では、前駆体は、式（ＩＩａ）：

$M_aL_c$（ＩＩａ）

を有する構造を含み、
Ｍは、高いＥＵＶ吸収断面積を有する金属または原子であり、
各Ｌは、独立して、逆反応剤と反応する配位子、イオン、または他の部分であり、２つのＬは、一緒になって、任意選択でヘテロシクリル基を形成することができ、
ａ≧１、およびｃ≧１である。
式（ＩＩａ）の特定の実施形態では、ａは、１である。さらなる実施形態では、ｃは、２、３、または４である。

【０１９４】
本明細書のいずれかの式について、Ｍは、高いパターニング放射線吸収断面積（例えば、$1\times10^{7}cm^{2}/mol$以上のＥＵＶ吸収断面積）を有する金属、半金属、または原子であり得る。いくつかの実施形態では、Ｍは、スズ（Ｓｎ）、ビスマス（Ｂｉ）、テルル（Ｔｅ）、セシウム（Ｃｓ）、アンチモン（Ｓｂ）、インジウム（Ｉｎ）、モリブデン（Ｍｏ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ヨウ素（Ｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、銀（Ａｇ）、白金（Ｐｔ）、および鉛（Ｐｂ）である。さらなる実施形態では、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）において、Ｍは、Ｓｎであり、ａは、１であり、ｃは、４である。他の実施形態では、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）において、Ｍは、Ｓｎであり、ａは、１であり、ｃは、２である。特定の実施形態では、Ｍは、Ｓｎ（ＩＩ）（例えば、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）であり、それによってＳｎ（ＩＩ）ベースの化合物である前駆体を提供する。他の実施形態では、Ｍは、Ｓｎ（ＩＶ）（例えば、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）であり、それによってＳｎ（ＩＶ）ベースの化合物である金属前駆体を提供する。特定の実施形態では、前駆体は、ヨウ素を含む（例えば、過ヨウ素酸塩におけるような）。

【０１９５】
本明細書のいずれかの式について、各Ｒは、独立して、Ｈ、ハロ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたシクロアルキル、任意選択で置換されたシクロアルケニル、任意選択で置換されたアルケニル、任意選択で置換されたアルキニル、任意選択で置換されたアルコキシ（例えば、$-OR^{1}$、$R^{1}$は、任意選択で置換されたアルキルであり得る）、任意選択で置換されたアルカノイルオキシ、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ、任意選択で置換されたトリアルキルシリル、オキソ、アニオン配位子（例えば、オキシド、クロリド、ヒドリド、アセテート、イミノジアセテート、プロパノエート、ブタノエート、ベンゾエートなど）、中性配位子、または多座配位子である。

【０１９６】
いくつかの実施形態では、任意選択で置換されたアミノは、$-NR^{1}R^{2}$であり、各$R^{1}$

および$R^2$は、独立して、Ｈまたはアルキルであり、または$R^1$および$R^2$は、各々が結合している窒素原子と一緒になって、本明細書で定義されるヘテロシクリル基を形成する。他の実施形態では、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノは、－Ｎ（$SiR^1R^2R^3$）$_2$であり、各$R^1$、$R^2$、および$R^3$は、独立して、任意選択で置換されたアルキルである。さらに他の実施形態では、任意選択で置換されたトリアルキルシリルは、－$SiR^1R^2R^3$であり、各$R^1$、$R^2$、および$R^3$は、独立して、任意選択で置換されたアルキルである。

【０１９７】

他の実施形態では、式は、－$NR^1R^2$である第１のＲ（または第１のＬ）および－$NR^1R^2$である第２のＲ（または第２のＬ）を含み、各$R^1$および$R^2$は、独立して、Ｈまたは任意選択で置換されたアルキルであり、または第１のＲ（または第１のＬ）からの$R^1$および第２のＲ（または第２のＬ）からの$R^1$は、各々が結合している窒素原子および金属原子と一緒になって、本明細書で定義されるヘテロシクリル基を形成する。さらに他の実施形態では、式は、－$OR^1$である第１のＲおよび－$OR^1$である第２のＲを含み、各$R^1$は、独立して、Ｈまたは任意選択で置換されたアルキルであり、または第１のＲからの$R^1$および第２のＲからの$R^1$は、各々が結合している酸素原子および金属原子と一緒になって、本明細書で定義されるヘテロシクリル基を形成する。

【０１９８】

いくつかの実施形態では、ＲまたはＬ（例えば、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）の少なくとも１つは、任意選択で置換されたアルキルである。非限定的なアルキル基には、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、またはｔ－ブチルなど、ｎが１、２、３、またはそれ以上である$C_nH_{2n+1}$が挙げられる。様々な実施形態において、ＲまたはＬは、少なくとも１つのベータ水素、ベータハロゲン、またはベータフッ素を有する。他の実施形態では、ＲまたはＬの少なくとも１つは、ハロ置換アルキル（例えば、フルオロ置換アルキル）である。

【０１９９】

いくつかの実施形態では、各ＲまたはＬ、または少なくとも１つのＲまたはＬ（例えば、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）は、ハロである。特に、前駆体は、金属ハロゲン化物であり得る。非限定的な金属ハロゲン化物には、$SnBr_4$、$SnCl_4$、$SnI_4$、および$SbCl_3$が挙げられる。

【０２００】

いくつかの実施形態では、各ＲまたはＬ、または少なくとも１つのＲまたはＬ（例えば、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）は、窒素原子を含むことができる。特定の実施形態では、１つまたは複数のＲまたはＬは、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたモノアルキルアミノ（例えば、－$NR^1H$、$R^1$は、任意選択で置換されたアルキルである）、任意選択で置換されたジアルキルアミノ（例えば、－$NR^1R^2$、各$R^1$および$R^2$は、独立して、任意選択で置換されたアルキルである）、または任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノであり得る。非限定的なＲおよびＬ置換基には、例えば、－$NMe_2$、－ＮＨＭｅ、－$NEt_2$、－ＮＨＥｔ、－ＮＭｅＥｔ、－Ｎ（ｔ－Ｂｕ）－［$CHCH_3$］$_2$－Ｎ（ｔ－Ｂｕ）－（ｔｂｂａ）、－$N(SiMe_3)_2$、および－$N(SiEt_3)_2$が挙げられ得る。

【０２０１】

いくつかの実施形態では、各ＲまたはＬ、または少なくとも１つのＲまたはＬ（例えば、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）は、ケイ素原子を含むことができる。特定の実施形態では、１つまたは複数のＲまたはＬは、任意選択で置換されたトリアルキルシリルまたは任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノであり得る。非限定的なＲまたはＬ置換基には、例えば、－$SiMe_3$、－$SiEt_3$、－$N(SiMe_3)_2$、および－$N(SiEt_3)_2$が挙げられ得る。

【０２０２】

いくつかの実施形態では、各ＲまたはＬ、または少なくとも１つのＲまたはＬ（例えば

、式（Ｉ）、（ＩＩ）、または（ＩＩａ）中）は、酸素原子を含むことができる。特定の実施形態では、１つまたは複数のＲまたはＬは、任意選択で置換されたアルコキシまたは任意選択で置換されたアルカノイルオキシであり得る。非限定的なＲまたはＬ置換基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ（ｉ－ＰｒＯ）、ｔ－ブトキシ（ｔ－ＢｕＯ）、アセテート（－ＯＣ（Ｏ）－ＣＨ$_3$）、および－Ｏ＝Ｃ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ＝Ｃ（ＣＨ$_3$）－Ｏ－（ａｃａｃ）が挙げられる。

【０２０３】

本明細書のいずれかの式は、１つまたは複数の中性配位子を含むことができる。非限定的な中性配位子には、任意選択で置換されたアミン（例えば、ＮＲ$_3$またはＲ$_2$Ｎ－Ａｋ－ＮＲ$_2$、各Ｒは、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたヒドロカルビル、または任意選択で置換されたアリールであり得、Ａｋは、任意選択で置換されたアルキレンである）、任意選択で置換されたホスフィン（例えば、ＰＲ$_3$またはＲ$_2$Ｐ－Ａｋ－ＰＲ$_2$、各Ｒは、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたヒドロカルビル、または任意選択で置換されたアリールであり得、Ａｋは、任意選択で置換されたアルキレンである）、任意選択で置換されたエーテル（例えば、ＯＲ$_2$、各Ｒは、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたヒドロカルビル、または任意選択で置換されたアリールであり得る）、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたアルケン、任意選択で置換されたアルキン、任意選択で置換されたベンゼン、オキソ、または一酸化炭素が挙げられる。

【０２０４】

本明細書のいずれかの式は、１つまたは複数の多座（例えば、二座）配位子を含むことができる。非限定的な多座配位子には、ジケトネート（例えば、アセチルアセトネート（ａｃａｃ）または－ＯＣ（Ｒ$^1$）－Ａｋ－（Ｒ$^1$）ＣＯ－または－ＯＣ（Ｒ$^1$）－Ｃ（Ｒ$^2$）－（Ｒ$^1$）ＣＯ－）、二座キレート二窒素（例えば、－Ｎ（Ｒ$^1$）－Ａｋ－Ｎ（Ｒ$^1$）－または－Ｎ（Ｒ$^3$）－ＣＲ$^4$－ＣＲ$^2$＝Ｎ（Ｒ$^1$）－）、芳香族（例えば、－Ａｒ－）、アミジナート（例えば、－Ｎ（Ｒ$^1$）－Ｃ（Ｒ$^2$）－Ｎ（Ｒ$^1$）－）、アミノアルコキシド（例えば、－Ｎ（Ｒ$^1$）－Ａｋ－Ｏ－または－Ｎ（Ｒ$^1$）$_2$－Ａｋ－Ｏ－）、ジアザジエニル（例えば、－Ｎ（Ｒ$^1$）－Ｃ（Ｒ$^2$）－Ｃ（Ｒ$^2$）－Ｎ（Ｒ$^1$）－）、シクロペンタジエニル、ピラゾレート、任意選択で置換されたヘテロシクリル、任意選択で置換されたアルキレン、または任意選択で置換されたヘテロアルキレンが挙げられる。特定の実施形態では、各Ｒ$^1$は、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたハロアルキル、または任意選択で置換されたアリールであり、各Ｒ$^2$は、独立して、Ｈまたは任意選択で置換されたアルキルであり、Ｒ$^3$およびＲ$^4$は、一緒になって、任意選択で置換されたヘテロシクリルを形成し、Ａｋは、任意選択で置換されたアルキレンであり、Ａｒは、任意選択で置換されたアリーレンである。

【０２０５】

特定の実施形態では、前駆体は、スズを含む。いくつかの実施形態では、スズ前駆体は、ＳｎＲまたはＳｎＲ$_2$またはＳｎＲ$_4$またはＲ$_3$ＳｎＳｎＲ$_3$を含み、各Ｒは、独立して、Ｈ、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアミノ（例えば、－ＮＲ$^1$Ｒ$^2$）、任意選択で置換されたＣ$_{2-12}$アルケニル、任意選択で置換されたＣ$_{2-12}$アルキニル、任意選択で置換されたＣ$_{3-8}$シクロアルキル、任意選択で置換されたアリール、シクロペンタジエニル、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ（例えば、－Ｎ（ＳｉＲ$^1$Ｒ$^2$Ｒ$^3$）$_2$）、任意選択で置換されたアルカノイルオキシ（例えば、アセテート）、ジケトネート（例えば、－ＯＣ（Ｒ$^1$）－Ａｋ－（Ｒ$^2$）ＣＯ－）、または二座キレート二窒素（例えば、－Ｎ（Ｒ$^1$）－Ａｋ－Ｎ（Ｒ$^1$）－）である。特定の実施形態では、各Ｒ$^1$、Ｒ$^2$、およびＲ$^3$は、独立して、ＨまたはＣ$_{1-12}$アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、またはネオペンチル）であり、Ａｋは、任意選択で置換されたＣ$_{1-6}$アルキレンである。特定の実施形態では、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアリール、シクロ

ペンタジエニル、またはジケトネートである。非限定的なスズ前駆体には、$SnF_2$、$SnH_4$、$SnBr_4$、$SnCl_4$、$SnI_4$、テトラメチルスズ（$SnMe_4$）、テトラエチルスズ（$SnEt_4$）、塩化トリメチルスズ（$SnMe_3Cl$）、二塩化ジメチルスズ（$SnMe_2Cl_2$）、三塩化メチルスズ（$SnMeCl_3$）、テトラアリルスズ、テトラビニルスズ、ヘキサフェニルジスズ（ＩＶ）（$Ph_3Sn-SnPh_3$、Ｐｈは、フェニルである）、ジブチルジフェニルスズ（$SnBu_2Ph_2$）、トリメチル（フェニル）スズ（$SnMe_3Ph$）、トリメチル（フェニルエチニル）スズ、水素化トリシクロヘキシルスズ、水素化トリブチルスズ（$SnBu_3H$）、ジアセテートジブチルスズ（$SnBu_2(CH_3COO)_2$）、スズ（ＩＩ）アセチルアセトネート（Ｓｎ（ａｃａｃ）$_2$）、トリブチルスズエトキシド（$SnBu_3$（ＯＥｔ）、）ジブチルスズジメトキシド（$SnBu_2(OMe)_2$、トリブチルスズメトキシド（$SnBu_3$（ＯＭｅ））、スズ（ＩＶ）ｔｅｒｔ－ブトキシド（Ｓｎ（ｔ－ＢｕＯ）$_4$）、ｎ－ブチルスズトリブトキシド（Ｓｎ（ｎ－Ｂｕ）（ｔ－ＢｕＯ）$_3$）、テトラキス（ジメチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ＮＭｅ$_2$）$_4$）、テトラキス（エチルメチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ＮＭｅＥｔ）$_4$）、テトラキス（ジエチルアミノ）スズ（ＩＶ）（Ｓｎ（ＮＥｔ$_2$）$_4$）、（ジメチルアミノ）トリメチルスズ（ＩＶ）（Ｓｎ（Ｍｅ）$_3$（ＮＭｅ$_2$）、Ｓｎ（ｉ－Ｐｒ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｓｎ（ｎ－Ｂｕ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｓｎ（ｓ－Ｂｕ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｓｎ（ｉ－Ｂｕ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｓｎ（ｔ－Ｂｕ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｓｎ（ｔ－Ｂｕ）$_2$（ＮＭｅ$_2$）$_2$、Ｓｎ（ｔ－Ｂｕ）（ＮＥｔ$_2$）$_3$、Ｓｎ（ｔｂｂａ）、Ｓｎ（ＩＩ）（１，３－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４，５－ジメチル－（４Ｒ，５Ｒ）－１，３，２－ジアザスタノリジン－２－イリデン）、またはビス［ビス（トリメチルシリル）アミノ］スズ（Ｓｎ［Ｎ（ＳｉＭｅ$_3$）$_2$］$_2$）が挙げられる。

【０２０６】

他の実施形態では、前駆体は、$BiR_3$などのビスマスを含み、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換された$C_{1-12}$アルキル、モノ－$C_{1-12}$アルキルアミノ（例えば、$-NR^1H$）、ジ－$C_{1-12}$アルキルアミノ（例えば、$-NR^1R^2$）、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ（例えば、$-N(SiR^1R^2R^3)_2$）、またはジケトネート（例えば、－ＯＣ（Ｒ$^4$）－Ａｋ－（Ｒ$^5$）ＣＯ－）である。特定の実施形態では、各$R^1$、$R^2$、および$R^3$は、独立して、$C_{1-12}$アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、またはネオペンチル）であり、各$R^4$および$R^5$は、独立して、Ｈまたは任意選択で置換された$C_{1-12}$アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、またはネオペンチル）である。非限定的なビスマス前駆体には、$BiCl_3$、$BiMe_3$、$BiPh_3$、Ｂｉ（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｂｉ［Ｎ（ＳｉＭｅ$_3$）$_2$］$_3$、およびＢｉ（ｔｈｄ）$_3$が挙げられ、ｔｈｄは、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネートである。

【０２０７】

他の実施形態では、前駆体は、$TeR_2$または$TeR_4$などのテルルを含み、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換された$C_{1-12}$アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、およびネオペンチル）、任意選択で置換された$C_{1-12}$アルコキシ、任意選択で置換されたアリール、ヒドロキシル、オキソ、または任意選択で置換されたトリアルキルシリルである。非限定的なテルル前駆体には、ジメチルテルル（$TeMe_2$）、ジエチルテルル（$TeEt_2$）、ジ（ｎ－ブチル）テルル（Ｔｅ（ｎ－Ｂｕ）$_2$）、ジ（イソプロピル）テルル（Ｔｅ（ｉ－Ｐｒ）$_2$）、ジ（ｔ－ブチル）テルル（Ｔｅ（ｔ－Ｂｕ）$_2$）、水素化ｔ－ブチルテルル（Ｔｅ（ｔ－Ｂｕ）（Ｈ））、Ｔｅ（ＯＥｔ）$_4$、ビス（トリメチルシリル）テルル（Ｔｅ（ＳｉＭｅ$_3$）$_2$）、およびビス（トリエチルシリル）テルル（Ｔｅ（ＳｉＥｔ$_3$）$_2$）が挙げられる。

【０２０８】

前駆体は、$SbR_3$などのアンチモンを含むことができ、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換された$C_{1-12}$アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、およびネオペンチル）、任意選択で置換された$C_{1-12}$アルコキシ、または任意選

択で置換されたアミノ（例えば、－ＮＲ$^{1}$Ｒ$^{2}$、各Ｒ$^{1}$およびＲ$^{2}$は、独立して、Ｈまたは任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキルである）である。非限定的なアンチモン前駆体には、ＳｂＣｌ$_{3}$、Ｓｂ（ＯＥｔ）$_{3}$、Ｓｂ（Ｏｎ－Ｂｕ）$_{3}$、およびＳｂ（ＮＭｅ$_{2}$）$_{3}$が挙げられる。

【０２０９】

他の前駆体には、ＩｎＲ$_{3}$などのインジウム前駆体が挙げられ、各Ｒは、独立して、ハロ、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、およびネオペンチル）、またはジケトネート（例えば、－ＯＣ（Ｒ$^{4}$）－Ａｋ－（Ｒ$^{5}$）ＣＯ－、各Ｒ$^{4}$およびＲ$^{5}$は、独立して、ＨまたはＣ$_{1-12}$アルキルである）である。非限定的なインジウム前駆体には、ＩｎＣｐが挙げられ、Ｃｐは、シクロペンタジエニル、ＩｎＣｌ$_{3}$、ＩｎＭｅ$_{3}$、Ｉｎ（ａｃａｃ）$_{3}$、Ｉｎ（ＣＦ$_{3}$ＣＯＣＨＣＯＣＨ$_{3}$）$_{3}$、およびＩｎ（ｔｈｄ）$_{3}$である。

【０２１０】

前駆体は、ＲＩなどのヨウ素を含むことができ、Ｒは、ヨード（Ｉ）、水素（Ｈ）、任意選択で置換されたＣ$_{1-12}$アルキル、または過ヨウ素酸塩である。非限定的なヨウ素前駆体には、ヨウ化水素（ＨＩ）、ヨウ素ガス（Ｉ$_{2}$）、ジヨードメタン（ＣＨ$_{2}$Ｉ$_{2}$）、および過ヨウ素酸塩が挙げられる。

【０２１１】

さらに他の前駆体および非限定的な置換基が、本明細書で説明される。例えば、前駆体は、上述の式（Ｉ）、（ＩＩ）、および（ＩＩａ）、または以下で説明される式（ＩＩＩ）、（ＩＶ）、（Ｖ）、（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、もしくは（ＶＩＩＩ）の構造を有する任意のものであり得る。本明細書に記載の置換基Ｍ、Ｒ、Ｘ、またはＬのいずれも、式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩａ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）、（Ｖ）、（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、または（ＶＩＩＩ）のいずれにも用いることができる。

【０２１２】

前駆体および／または逆反応剤中に存在する様々な原子は、勾配膜内に供給することが可能である。本明細書で説明される技法のいくつかの実施形態では、垂直に傾斜した膜を形成することによってＰＲ膜内の吸収をさらに改善することができる非限定的な戦略。ＰＲ膜における垂直組成勾配を操作する戦略は、ＣＶＤおよびＡＬＤなどの乾式堆積法に特に適用可能であり、堆積中の異なる前駆体、反応剤、逆反応剤、またはガス間の流量比を調節することによって実現することができる。操作することができる組成勾配のタイプには、前駆体についての異なるＲまたはＬ配位子間の比率、異なるＭ原子を有する異なる前駆体の使用、異なるＲ配位子を有する異なる前駆体の使用、異なる逆反応剤の使用、および堆積中に修正または変更することができる上記の組み合わせが挙げられる。

【０２１３】

このような勾配膜は、本明細書に記載の任意の前駆体（例えば、スズまたは非スズ前駆体）および／または逆反応剤を使用することによって形成することができる。さらに他の膜、方法、前駆体、および他の化合物は、２０１９年１０月２日に出願された米国仮特許出願第６２／９０９，４３０号、および２０２０年１０月１日に出願され、国際公開番号ＷＯ２０２１／０６７６３２号として公開された国際出願第ＰＣＴ／ＵＳ２０／５３８５６号（その各々は、「ＳＵＢＳＴＲＡＴＥ　ＳＵＲＦＡＣＥ　ＭＯＤＩＦＩＣＡＴＩＯＮ　ＷＩＴＨ　ＨＩＧＨ　ＥＵＶ　ＡＢＳＯＲＢＥＲＳ　ＦＯＲ　ＨＩＧＨ　ＰＥＲＦＯＲＭＡＮＣＥ　ＥＵＶ　ＰＨＯＴＯＲＥＳＩＳＴＳ」と題する）、ならびに２０２０年６月２４日に出願され、国際公開番号ＷＯ２０２０／２６４５５７号として公開された「ＰＨＯＴＯＲＥＳＩＳＴ　ＷＩＴＨ　ＭＵＬＴＩＰＬＥ　ＰＡＴＴＥＲＮＩＮＧ　ＲＡＤＩＡＴＩＯＮ－ＡＢＳＯＲＢＩＮＧ　ＥＬＥＭＥＮＴＳ　ＡＮＤ／ＯＲ　ＶＥＲＴＩＣＡＬ　ＣＯＭＰＯＳＩＴＩＯＮ　ＧＲＡＤＩＥＮＴ」と題する国際出願第ＰＣＴ／ＵＳ２０／７０１７２号に記載されており、ＥＵＶレジストマスクを形成するための直接フォトパターニング可能な金属含有膜の組成、堆積、およびパターニングに少なくとも関連する上記の開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【０２１４】
前駆体および／または逆反応剤中に存在する様々な原子は、キャッピング層内に供給することができ、キャッピング層は、任意の有用な層または構造上に配置される。キャッピング層は、任意の有用な厚さ（例えば、約０．１ｎｍ～約５ｎｍを含む、本明細書に記載の任意の厚さ）であり得る。
【０２１５】
さらに、２つ以上の異なる前駆体を各層（例えば、膜またはキャッピング層）内で用いることができる。例えば、本明細書の任意の金属含有前駆体の２つ以上を用いて、合金を形成することができる。１つの非限定的な例では、テルル化スズは、ＲＴｅＨ、ＲＴｅＤ、または$TeR_2$前駆体と共に$-NR_2$配位子を含むスズ前駆体を用いることによって形成することができ、Ｒは、アルキル、特にｔ－ブチルまたはｉ－プロピルである。別の例では、トリアルキルシリル配位子（例えば、ビス（トリメチルシリル）テルル）を含むテルル含有前駆体と共にアルコキシまたはハロ配位子（例えば、$SbCl_3$）を含む第１の前駆体を使用することによって、金属テルル化物を形成することができる。
【０２１６】
さらに他の例示的なＥＵＶ感受性材料、ならびに処理方法および装置は、米国特許第９，９９６，００４号、国際特許公開番号ＷＯ２０２０／１０２０８５号、および国際特許公開番号ＷＯ２０１９／２１７７４９号に記載されており、上記の各々は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【０２１７】
本明細書に記載のように、本明細書の膜、層、および方法は、任意の有用な前駆体と共に用いることができる。場合によっては、前駆体は、以下の式（ＩＩＩ）：
$MX_n$（ＩＩＩ）
を有する金属ハロゲン化物を含み、
Ｍの選択に応じて、Ｍは、金属であり、Ｘは、ハロであり、ｎは、２～４である。Ｍについての例示的な金属には、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｂｉ、またはＳｂが挙げられる。例示的な金属ハロゲン化物には、$SnBr_4$、$SnCl_4$、$SnI_4$、および$SbCl_3$が挙げられる。
【０２１８】
別の非限定的な前駆体は、式（ＩＶ）：
$MR_n$（ＩＶ）
を有する構造を含み、
Ｍは、金属であり、各Ｒは、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、アミノ（例えば、$-NR_2$、各Ｒは、独立して、アルキルである）、任意選択で置換されたビス（トリアルキルシリル）アミノ（例えば、$-N(SiR_3)_2$、各Ｒは、独立して、アルキルである）、または任意選択で置換されたトリアルキルシリル（例えば、$-SiR_3$、各Ｒは、独立して、アルキルである）であり、Ｍの選択に応じて、ｎは、２～４である。Ｍについての例示的な金属には、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｂｉ、またはＳｂが挙げられる。アルキル基は、$C_nH_{2n+1}$であってもよく、ｎは、１、２、３、またはそれ以上である。例示的な有機金属剤には、$SnMe_4$、$SnEt_4$、$TeR_n$、ＲＴｅＲ、水素化ｔ－ブチルテルル（Ｔｅ（ｔ－Ｂｕ）（Ｈ））、ジメチルテルル（$TeMe_2$）、ジ（ｔ－ブチル）テルル（$Te(t-Bu)_2$）、ジ（イソプロピル）テルル（$Te(i-Pr)_2$）、ビス（トリメチルシリル）テルル（$Te(SiMe_3)_2$）、ビス（トリエチルシリル）テルル（$Te(SiEt_3)_2$）、トリス（ビス（トリメチルシリル）アミド）ビスマス（$Bi[N(SiMe_3)_2]_3$）、$Sb(NMe_2)_3$などが挙げられる。
【０２１９】
別の非限定的な前駆体は、以下の式（Ｖ）：
$ML_n$（Ｖ）
を有するキャッピング剤を含むことができ、
Ｍは、金属であり、各Ｌは、独立して、任意選択で置換されたアルキル、アミノ（例えば、$-NR^1R^2$、$R^1$および$R^2$の各々は、本明細書に記載のいずれかのようなＨまたはア

ルキルであり得る）、アルコキシ（例えば、－ＯＲ、Ｒは、本明細書に記載のいずれかのようなアルキルである）、ハロ、または他の有機置換基であり、Ｍの選択に応じて、ｎは、２～４である。Ｍについての例示的な金属には、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｂｉ、またはＳｂが挙げられる。例示的な配位子には、ジアルキルアミノ（例えば、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、およびジエチルアミノ）、アルコキシ（例えば、ｔ－ブトキシ、およびイソプロポキシ）、ハロ（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩ）、または他の有機置換基（例えば、アセチルアセトンまたは$N^2$，$N^3$－ジ－ｔｅｒｔブチル－ブタン－２，３－ジアミノ）が挙げられる。非限定的なキャッピング剤には、$SnCl_4$、$SnI_4$、$Sn(NR_2)_4$が挙げられ、Ｒの各々は、独立して、メチルまたはエチル、または$Sn(t-BuO)_4$である。いくつかの実施形態では、複数のタイプの配位子が存在する。

【０２２０】

前駆体は、以下の式（ＶＩ）：

$R_nMX_m$（ＶＩ）

を有するヒドロカルビル置換キャッピング剤を含むことができ、

Ｍは、金属であり、Ｒは、ベータ水素を有する$C_{2-10}$アルキルまたは置換アルキルであり、Ｘは、露出したヒドロキシル基のヒドロキシル基との反応による適切な脱離基である。様々な実施形態において、ｍ＞０（またはｍ≧１）である限り、ｎ＝１～３、およびｍ＝４－ｎ、３－ｎ、または２－ｎである。例えば、Ｒは、ｔ－ブチル、ｔ－ペンチル、ｔ－ヘキシル、シクロヘキシル、イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、またはベータ位置にヘテロ原子置換基を有するそれらの誘導体であり得る。適切なヘテロ原子には、ハロゲン（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）、または酸素（－ＯＨまたは－ＯＲ）が挙げられる。Ｘは、ジアルキルアミノ（例えば、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、またはジエチルアミノ）、アルコキシ（例えば、ｔ－ブトキシ、イソプロポキシ）、ハロ（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）、または別の有機配位子であってもよい。ヒドロカルビル置換キャッピング剤の例には、ｔ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(t-Bu)(NMe_2)_3$）、ｎ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(n-Bu)(NMe_2)_3$）、ｔ－ブチルトリス（ジエチルアミノ）スズ（$Sn(t-Bu)(NEt_2)_3$）、ジ（ｔ－ブチル）ジ（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(t-Bu)_2(NMe_2)_2$）、ｓｅｃ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(s-Bu)(NMe_2)_3$）、ｎ－ペンチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(n-ペンチル)(NMe_2)_3$）、ｉ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(i-Bu)(NMe_2)_3$）、ｉ－プロピルトリス（ジメチルアミノ）スズ（$Sn(i-Pr)(NMe_2)_3$）、ｔ－ブチルトリス（ｔ－ブトキシ）スズ（$Sn(t-Bu)(t-BuO)_3$）、ｎ－ブチル（トリス（ｔ－ブトキシ）スズ（$Sn(n-Bu)(t-BuO)_3$）、またはイソプロピルトリス（ｔ－ブトキシ）スズ（$Sn(i-Pr)(t-BuO)_3$）が挙げられる。

【０２２１】

様々な実施形態において、前駆体は、気相反応に耐えることができる各金属原子上に少なくとも１つのアルキル基を含み、金属原子に配位した他の配位子またはイオンは、逆反応剤によって置換することができる。したがって、別の非限定的な前駆体は、式（ＶＩＩ）：

$M_aR_bL_c$（ＶＩＩ）

を有する有機金属剤を含み、

Ｍは、金属であり、Ｒは、任意選択で置換されたアルキルであり、Ｌは、配位子、イオン、または逆反応剤と反応する他の部分であり、ａ≧１、ｂ≧１、およびｃ≧１である。特定の実施形態では、ａ＝１、およびｂ＋ｃ＝４である。いくつかの実施形態では、Ｍは、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｂｉ、またはＳｂである。特定の実施形態では、各Ｌは、独立して、アミノ（例えば、－$NR^1R^2$、$R^1$および$R^2$の各々は、本明細書に記載のいずれかのようなＨまたはアルキルであり得る）、アルコキシ（例えば、－ＯＲ、Ｒは、本明細書に記載のいずれかのようなアルキルである）、またはハロ（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）で

ある。例示的な薬剤には、$SnMe_3Cl$、$SnMe_2Cl_2$、$SnMeCl_3$、$Sn(NMe_2)_3$、$SnMe_2(NMe_2)_2$、$SnMe_3(NMe_2)$などが挙げられる。

【０２２２】

他の実施形態では、非限定的な前駆体は、式（ＶＩＩＩ）：

$M_aL_c$（ＶＩＩＩ）

を有する有機金属剤を含み、

Ｍは、金属であり、Ｌは、配位子、イオン、または逆反応剤と反応する他の部分であり、ａ≧１、およびｃ≧１である。特定の実施形態では、ｃ＝ｎ－１であり、ｎは、２、３、または４である。いくつかの実施形態では、Ｍは、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｂｉ、またはＳｂである。逆反応剤は、好ましくは、化学結合を介して少なくとも２つの金属原子を連結するように、反応性部分配位子またはイオン（例えば、本明細書の式中のＬ）を置換する能力を有する。

【０２２３】

本明細書のいずれかの実施形態では、Ｒは、任意選択で置換されたアルキル（例えば、$C_{1-10}$アルキル）であり得る。一実施形態では、アルキルは、１つまたは複数のハロで置換される（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩなどの１つ、２つ、３つ、４つ、またはそれ以上のハロを含む、ハロ置換$C_{1-10}$アルキル）。例示的なＲ置換基には、好ましくはｎ≧３である$C_nH_{2n+1}$、および$1 \leqq x \leqq 2n+1$である$C_nF_xH_{(2n+1-x)}$が挙げられる。様々な実施形態において、Ｒは、少なくとも１つのベータ水素、ベータハロゲン、またはベータフッ素を有する。例えば、Ｒは、ｉ－プロピル、ｎ－プロピル、ｔ－ブチル、ｉ－ブチル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｉ－ペンチル、ｔ－ペンチル、ｓｅｃ－ペンチル、およびそれらの混合物からなる群から選択されてもよい。

【０２２４】

本明細書のいずれかの実施形態では、Ｌは、Ｍ－ＯＨ部分、例えばアミノ（例えば、$-NR^1R^2$、$R^1$および$R^2$の各々は、本明細書に記載のいずれかのようなＨまたはアルキルであり得る）、アルコキシ（例えば、－ＯＲ、Ｒは、本明細書に記載のいずれかのようなアルキルである）、カルボキシレート、ハロ（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）、およびそれらの混合物からなる群から選択される部分を生成するために逆反応剤によって容易に置換される任意の部分であってもよい。

【０２２５】

逆反応剤は、好ましくは、化学結合を介して少なくとも２つの金属原子を連結するように、反応性部分、配位子、またはイオン（例えば、本明細書の式中のＬ）を置換する能力を有する。例示的な逆反応剤には、酸素含有逆反応剤、例えば酸素（$O_2$）、オゾン（$O_3$）、水、過酸化物（例えば、過酸化水素）、酸素プラズマ、水プラズマ、アルコール、ジヒドロキシアルコール、ポリヒドロキシアルコール、フッ素化ジヒドロキシアルコール、フッ素化ポリヒドロキシアルコール、フッ素化グリコール、ギ酸、およびヒドロキシル部分の他の源、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。様々な実施形態において、逆反応剤は、隣接する金属原子間に酸素ブリッジを形成することによって前駆体と反応する。他の潜在的な逆反応剤には、硫黄ブリッジを介して金属原子を架橋することができる硫化水素および二硫化水素、ならびにテルルブリッジを介して金属原子を架橋することができるビス（トリメチルシリル）テルルが挙げられる。加えて、ヨウ化水素がヨウ素を膜に組み込むために利用されてもよい。

【０２２６】

さらに他の非限定的な逆反応剤には、式$ZR_2$を有するカルコゲニド前駆体が挙げられ、Ｚは、硫黄、セレン、またはテルルであり、各Ｒは、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル（例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチルなど）、任意選択で置換されたアルケニル、任意選択で置換されたアリール、任意選択で置換されたアミノ、任意選択で置換されたアルコキシ、または任意選択で置換されたトリアルキルシリルである。

【０２２７】

例示的な有機金属剤には、$SnMeCl_3$、（$N^2$，$N^3$－ジ－ｔ－ブチル－ブタン－２，３－ジアミド）スズ（ＩＩ）（Ｓｎ（ｔｂｂａ））、ビス（ビス（トリメチルシリル）アミド）スズ（ＩＩ）、テトラキス（ジメチルアミノ）スズ（ＩＶ）（$Sn(NMe_2)_4$）、ｔ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ｔ－ブチル）（$NMe_2)_3$）、ｉ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ｉ－Ｂｕ）（$NMe_2)_3$）、ｎ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ｎ－Ｂｕ）（$NMe_2)_3$）、ｓｅｃ－ブチルトリス（ジメチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ｓ－Ｂｕ）（$NMe_2)_3$）、ｉ－プロピル（トリス）ジメチルアミノスズ（Ｓｎ（ｉ－Ｐｒ）（$NMe_2)_3$）、ｎ－プロピルトリス（ジエチルアミノ）スズ（Ｓｎ（ｎ－Ｐｒ）（$NEt_2)_3$）、および類似のアルキル（トリス）（ｔ－ブトキシ）スズ化合物、例えばｔ－ブチルトリス（ｔ－ブトキシ）スズ（Ｓｎ（ｔ－Ｂｕ）（ｔ－ＢｕＯ）$_3$）が挙げられる。いくつかの実施形態では、有機金属剤は、部分的にフッ素化される。

【０２２８】

いくつかの実施形態では、パターニング構造は、露出したヒドロキシル基またはヒドロキシル末端$SnO_x$を含む表面層または膜を含むことができる。本技術の機構、機能、または有用性を限定することなく、ヒドロキシル末端$SnO_x$層は、基板の表面上に堆積される材料の接着の改善、およびパターニング中のＥＵＶ（または他の放射線）の吸収の強化などの利点を提供することができると考えられる。ＥＵＶまたは他の照射に対する感度および解像度は、厚さ、密度、および短距離電荷移動特性などの$SnO_x$層の性質に依存する可能性がある。様々な実施形態において、$SnO_x$層は、０．１ｎｍ～２０ｎｍ、または０．２ｎｍ～１０ｎｍ、または０．５ｎｍ～５ｎｍの厚さを有する。

【０２２９】

いくつかの実施形態では、ヒドロキシル末端$SnO_x$層は、気相堆積によって基板の表面上に堆積される。そのような方法では、堆積は、$Sn-X_n$を酸素含有逆反応剤と反応させることを含み、Ｘは、ジアルキルアミノ（例えば、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、およびジエチルアミノ）などの配位子、アルコール（例えば、ｔ－ブトキシおよびイソプロポキシ）、ハロゲン（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩ）、または他の有機置換基（例えば、アセチルアセトン、Ｎ２，Ｎ３－ジ－ｔｅｒｔブチル－ブタン－２，３－ジアミノ）である。例えば、$Sn-X_n$は、$SnCl_4$、$SnI_4$、または$Sn(NR_2)_4$であってもよく、Ｒは、メチルもしくはエチル、または$Sn(tBuO)_4$である。いくつかの実施形態では、複数のタイプの配位子が存在する。酸素含有逆反応剤は、水、過酸化水素、ギ酸、アルコール、酸素、オゾン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されてもよい。

【０２３０】

適切な気相堆積プロセスには、化学気相堆積（ＣＶＤ）、原子層堆積（ＡＬＤ）、プラズマ強化化学気相堆積（ＰＥＣＶＤ）、またはプラズマ強化原子層堆積（ＰＥＡＬＤ）が挙げられる。いくつかの実施形態では、堆積は、$Sn-X_n$を堆積し、かつ酸素含有逆反応剤を堆積する循環プロセスにおけるＡＬＤである。いくつかの実施形態では、堆積は、$Sn-X_n$と酸素含有逆反応剤を同時に流すことによるＣＶＤである。$SnO_x$層を堆積するための本明細書における有用な材料およびプロセスは、Ｎａｚａｒｏｖ ｅｔ ａｌ．，Ａｔｏｍｉｃ Ｌａｙｅｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ ｏｆ Ｔｉｎ Ｄｉｏｘｉｄｅ Ｎａｎｏｆｉｌｍｓ：Ａ Ｒｅｖｉｅｗ，４０ Ｒｅｖ．Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．２６２（２０１５）に記載されている。$SnO_x$基板は、本明細書に記載のように、ＣＶＤまたはＡＬＤプロセスによって堆積され得る。

【０２３１】

表面活性化動作を使用して、将来の動作のために表面を活性化することができる。例えば、$SiO_x$表面の場合、水または酸素／水素プラズマを使用して、表面上にヒドロキシル基を形成することができる。炭素ベースまたは炭化水素ベースの表面の場合、水、水素／酸素、または$CO_2$プラズマ、またはオゾン処理を使用して、カルボン酸／またはヒドロキシル基を形成することができる。そのようなアプローチは、場合によっては現像に使

用される溶媒中で剥離またはリフトオフする可能性がある、基板へのレジストフィーチャの接着を改善することができる。

【０２３２】

接着はまた、相互作用に利用可能な表面積を増加させ、かつ機械的接着を直接改善するために表面に粗さを誘導することによっても強化することができる。例えば、最初にＡｒまたは他の非反応性イオン衝撃を使用するスパッタリングプロセスを使用して、粗い表面をもたらすことが可能である。次に、表面は、上述のような所望の表面官能基（例えば、ヒドロキシルおよび／またはカルボン酸基）で終端することができる。炭素上では、$CO_2$、$O_2$、$H_2O$（または$H_2$と$O_2$の混合物）などの化学的に反応性の酸素含有プラズマを使用して局所的な不均一性を有する膜の薄層をエッチング除去し、同時に－ＯＨ、－ＯＯＨ、または－ＣＯＯＨ基で終端させることができる組み合わせアプローチを用いることができる。このアプローチは、バイアスがあってもなくても行うことが可能である。上述の表面修飾戦略と併せて、このアプローチは、無機金属酸化物ベースのレジストへの直接接着のため、またはさらなる官能化のための中間表面修飾として、基板表面の粗面化および化学的活性化の二重の目的を果たすことができる。

【０２３３】

パターニング構造は、任意の有用な基板を含むことができる。例えば、所望の材料の基板表面を有する次のウエハを準備することができ、最上部の材料は、レジストパターンが転写される層である。材料の選択は統合に応じて変化し得るが、一般に、ＥＵＶレジストまたはレジスト膜に対して高い選択性で（すなわち、それらよりもはるかに速く）エッチングすることができる材料を選択することが望ましい。いくつかの実施形態では、基板は、下にある半導体材料のリソグラフィエッチングで使用されるハードマスクである。ハードマスクは、アモルファスカーボン（ａ－Ｃ）、酸化スズ（例えば、$SnO_x$）、酸化ケイ素（例えば、$SiO_2$を含む$SiO_x$）、酸窒化ケイ素（例えば、$SiO_xN_y$）、酸炭化ケイ素（例えば、$SiO_xC_y$）、窒化ケイ素（例えば、$Si_3N_4$）、酸化チタン（例えば、$TiO_2$）、窒化チタン（例えば、ＴｉＮ）、タングステン（例えば、Ｗ）、ドープカーボン（例えば、Ｗドープ Ｃ）、酸化タングステン（例えば、$WO_x$）、酸化ハフニウム（例えば、$HfO_2$）、酸化ジルコニウム（例えば、$ZrO_2$）、および酸化アルミニウム（例えば、$Al_2O_3$）を含む、様々な材料のいずれかを含むことができる。適切な基板材料には、様々な炭素ベースの膜（例えば、アッシング可能ハードマスク（ＡＨＭ）、ケイ素ベースの膜（例えば、$SiO_x$、$SiC_x$、$SiO_xC_y$、$SiO_xN_y$、$SiO_xC_yN_z$）、ａ－Ｓｉ：Ｈ、ｐｏｌｙ－Ｓｉ、またはＳｉＮ）、またはパターニングプロセスを促進するために適用される任意の他の（一般に犠牲）膜が挙げられ得る）。例えば、基板は、好ましくは、$SnO_2$などの$SnO_x$を含む。様々な実施形態において、層は、１ｎｍ～１００ｎｍの厚さ、または２ｎｍ～１０ｎｍの厚さであってもよい。

【０２３４】

有意なトポグラフィを形成する、パターニングされる基板上に存在するデバイスフィーチャがある場合、下層の別の重要な機能は、既存のトポグラフィをオーバーコートして平坦化することができることであり、それによりその後のパターニングステップは、パターンのすべての領域に焦点を合わせて平坦な表面上で実施することが可能である。そのような用途では、下層（または複数の下層の少なくとも１つ）は、一般に、スピンコーティング技法を使用して適用される。用いられるフォトレジスト材料がかなりの無機成分を有する場合、例えば、主に金属酸化物の骨格を示す場合、下層は、有利には、スピンコーティングまたは乾式真空ベースの堆積プロセスのいずれかによって適用される炭素ベースの膜であってもよい。層は、炭素ベースおよび水素ベースの組成を有する様々なＡＨＭ膜を含むことができ、タングステン、ホウ素、窒素、またはフッ素などの追加の元素でドープすることができる。

【０２３５】

様々な実施形態において、表面（例えば、基板および／または膜の）は、その表面上に露出したヒドロキシル基を含む。一般に、表面は、露出したヒドロキシル表面を含む、ま

たはもたらすように処理された任意の表面であり得る。そのようなヒドロキシル基は、酸素プラズマ、水プラズマ、またはオゾンを使用した基板の表面処理によって表面上に形成され得る。他の実施形態では、膜の表面を処理して露出したヒドロキシル基を提供し、その上にキャッピング層を適用することができる。様々な実施形態において、ヒドロキシル末端金属酸化物層は、０．１ｎｍ～２０ｎｍ、または０．２ｎｍ～１０ｎｍ、または０．５ｎｍ～５ｎｍの厚さを有する。

【０２３６】

本明細書に開示される実施態様は、ウエハ、基板、または他のワークピースなどの基板上への材料の堆積を説明する。ワークピースは、様々な形状、サイズ、および材料のものであってもよい。本出願では、「半導体ウエハ」、「ウエハ」、「基板」、「ウエハ基板」、および「部分的に製作された集積回路」という用語は、互換的に使用される。当業者であれば、「部分的に製作された集積回路」という用語が、集積回路製作の多くの段階のいずれかの間のケイ素ウエハを指し得ることを理解するであろう。半導体デバイス産業で使用されるウエハまたは基板は、約２００ｍｍ、または３００ｍｍ、または４５０ｍｍの直径を有する。特に明記しない限り、本明細書で列挙される処理の詳細（例えば、流量、電力レベルなど）は、直径３００ｍｍの基板の処理、または直径３００ｍｍの基板を処理するように構成された処理チャンバに関連しており、他のサイズの基板またはチャンバに応じて適切に拡大縮小することができる。半導体ウエハに加えて、本明細書で開示される使用される実施態様であり得る他のワークピースには、プリント回路基板などの様々な物品が挙げられる。プロセスおよび装置は、半導体デバイス、ディスプレイなどの製作に使用することが可能である。

【０２３７】

リソグラフィプロセス

半導体処理における薄膜のパターニングは、多くの場合、半導体の製作における１ステップである。パターニングは、リソグラフィを伴う。１９３ｎｍフォトリソグラフィなどのフォトリソグラフィでは、パターンは、光子源からマスク上に光子を放出し、そのパターンを感光性フォトレジスト上に印刷することによって印刷され、それによって現像後、フォトレジストの特定の部分を除去してパターンを形成する化学反応がフォトレジスト内で引き起こされる。

【０２３８】

（半導体のための国際技術ロードマップによって定義されるような）先端技術ノードは、２２ｎｍ、１６ｎｍ、およびそれ以降のノードを含む。例えば、１６ｎｍノードでは、ダマシン構造におけるビアまたはラインの幅は、約３０ｎｍ以下である。高度な半導体集積回路（ＩＣ）および他のデバイス上のフィーチャのスケーリングが、リソグラフィを推進して解像度を向上させている。

【０２３９】

極紫外線（ＥＵＶ）リソグラフィは、フォトリソグラフィ法で達成することができるよりも短いイメージングソース波長に移行することによって、リソグラフィ技術を拡張することが可能である。約１０～２０ｎｍ、または１１～１４ｎｍの波長、例えば１３．５ｎｍの波長のＥＵＶ光源は、スキャナとも呼ばれる最先端のリソグラフィツールに使用することができる。ＥＵＶ放射線は、石英および水蒸気を含む広範囲の固体および流体材料に強く吸収されるため、真空中で動作する。

【０２４０】

従来の有機化学増幅レジスト（ＣＡＲ）は、ＥＵＶリソグラフィで使用する場合、特にＥＵＶ領域における低い吸収係数および光活性化化学種の酸拡散など、いくつかの欠点を有する。低い吸収係数を克服するには、比較的厚いＣＡＲ膜が必要であるが、パターン崩壊の危険がある。さらに、酸拡散プロセス中の広いクリアリング半径により、パターニングされたＣＡＲ膜におけるライン粗さが比較的高くなる。クエンチャを使用して酸の拡散半径を減少させることができるが、その代償として感度が低下する。したがって、現在のＣＡＲのリソグラフィ性能は、一般に、所望のＥＵＶリソグラフィ性能を達成することが

できない。
【０２４１】
有機成分内に混合された金属および／または金属酸化物を含む直接フォトパターニング可能なＥＵＶレジストは、ＥＵＶ光子の吸収を強化し、二次電子を生成し、かつ／または下にある膜スタックおよびデバイス層に対するエッチング選択性の増加を示すことができるという点で有望である。Ｉｎｐｒｉａ　Ｃｏｒｐ．（オレゴン州コーバリス）から入手可能なスピンオン有機金属レジストは、ＣＡＲよりも実質的に高い吸収係数を有し、良好なエッチング耐性を提供しながら大幅に薄くすることができる。スピンオン配合物は、一般に、空間的に均質な膜をもたらす。
【０２４２】
有機金属ベースのフォトパターニング可能なＥＵＶレジストの乾式堆積はまた、例えば、２０１９年５月９日に出願された国際公開番号ＷＯ２０１９／２１７７４９号として公開された、「ＭＥＴＨＯＤＳ　ＦＯＲ　ＭＡＫＩＮＧ　ＥＵＶ　ＰＡＴＴＥＲＮＡＢＬＥ　ＨＡＲＤ　ＭＡＳＫＳ」と題する本出願人の先の国際出願第ＰＣＴ／ＵＳ１９／３１６１８号に記載されており、ＥＵＶレジストマスクを形成するための、直接フォトパターニング可能な有機金属ベースの金属酸化物膜の組成、乾式堆積、およびパターニングに関する上記の開示は、参照により本明細書に組み込まれる。
【０２４３】
これらの有機金属ベースのレジストのほとんどまたはすべてにおいて、金属中心以外のすべての他の元素は、低いＥＵＶ吸収断面積を有する。他の高ＥＵＶ吸収元素を、代替の金属中心もしくは逆反応剤の一部として、または有機基上の水素をフッ素もしくはヨウ素で置換することによってレジストに導入し、これによりＰＲにおけるＥＵＶ吸収をさらに増加させることができ、したがってパターニングに必要なＥＵＶ線量をさらに低減することができ、本出願人のこれまでの研究では、これらの可能性が検討されてきた。
【０２４４】
ＥＵＶリソグラフィ有機金属レジストの性能におけるさらなる改善は、感度の増加、ラインエッジ粗さの減少、および／または「Ｚ因子」と本明細書で呼ばれる用語で捉えられる解像度の改善によって企図される。本開示は、有機金属レジスト膜の下層に対処し、膜の光活性層の下にＥＵＶ吸収の高い元素を組み込んでＥＵＶフォトレジストのＥＵＶ吸収率およびパターニング性能を増加させることにより、これらのレジストの感度を改善する方法を概説する。記載された組成、構造、および方法は、乾式堆積有機金属フォトレジスト戦略、ならびにＣＡＲおよびスピンオン有機金属膜の両方に適用可能であり得る。
【０２４５】
ＥＵＶリソグラフィは、液体ベースのスピンオン技法によってもたらされるポリマーベースの化学増幅レジスト、または乾式気相堆積技法によってもたらされる金属酸化物ベースのレジストであり得るＥＵＶレジストを利用する。そのようなＥＵＶレジストは、本明細書に記載の任意のＥＵＶ感受性膜または材料を含むことができる。リソグラフィ法は、例えば、ＥＵＶ放射線でＥＵＶレジストを露光することによってレジストをパターニングしてフォトパターンを形成すること、続いて、フォトパターンに従ってレジストの一部を除去することによってパターンを現像してマスクを形成することを含むことができる。
【０２４６】
本開示は、ＥＵＶリソグラフィによって例示されるリソグラフィパターニング技法および材料に関するが、他の次世代リソグラフィ技法にも適用可能であることも理解されたい。現在使用および開発中の標準的な１３．５ｎｍ　ＥＵＶ波長を含むＥＵＶに加えて、そのようなリソグラフィに最も関連する放射線源は、一般に２４８ｎｍまたは１９３ｎｍのエキシマレーザ源の使用を指すＤＵＶ（深ＵＶ）、Ｘ線範囲のより低いエネルギー範囲でＥＵＶを正式に含むＸ線、ならびに広いエネルギー範囲をカバーすることができるｅビームである。そのような方法には、基板（例えば、任意選択で露出したヒドロキシル基を有する）を前駆体（例えば、本明細書に記載のいずれか）と接触させ、基板の表面上におけるイメージング／ＰＲ層として金属酸化物（例えば、他の非金属基および非酸素基を含み

得る、金属酸化物結合のネットワークを含む層）膜を形成する方法が挙げられる。具体的な方法は、半導体基板および最終的な半導体デバイスで使用される特定の材料および用途に依存し得る。したがって、本出願に記載の方法は、現在の技術で使用することができる方法および材料の単なる例示である。いくつかの実施形態では、リソグラフィは、１０ｎｍ～４００ｎｍの波長を有する放射線源の使用を含む。

【０２４７】

直接フォトパターニング可能なＥＵＶレジストは、金属および／または金属酸化物で構成され得るか、またはそれらを含み得る。金属／金属酸化物は、ＥＵＶ光子吸収を増強し、二次電子を生成し、かつ／または下にある膜スタックおよびデバイス層に対するエッチング選択性の増加を示すことができるという点で非常に有望である。リソグラフィ中に用いられる追加のプロセスについては、以下に詳細に説明する。

【０２４８】

乾式または湿式堆積を含む堆積プロセス

上述のように、本開示は、半導体基板上の膜のための方法を提供し、これは、ＥＵＶまたは他の次世代リソグラフィ技法を使用してパターニングすることができる。方法には、重合有機金属材料が蒸気中で発生され、基板上に堆積される方法が挙げられる。いくつかの実施形態では、乾式堆積は、任意の有用な前駆体（例えば、本明細書に記載の金属ハロゲン化物、キャッピング剤、または有機金属剤）を用いることができる。他の実施形態では、スピンオン配合物を使用することができる。堆積プロセスは、レジスト膜またはＥＵＶ感受性膜としてＥＵＶ感受性材料を適用することを含むことができる。

【０２４９】

そのようなＥＵＶ感受性膜は、ＥＵＶへの露光時、金属原子に結合した嵩高いペンダント配位子の損失などの変化を受ける材料を含む。露光領域をさらに処理して緻密なＭ－Ｏ－Ｍに富む材料を提供することができる場合、ＥＵＶ誘導切断により、ネガ型現像液の使用によって保持される中間体が提供され得る。

【０２５０】

ＥＵＶパターニングにより、非露光領域と比較して物理的または化学的性質が変化した膜の領域が形成される。これらの性質は、非露光領域もしくは露光領域のいずれかを溶解するか、または露光領域もしくは非露光領域のいずれかに材料を選択的に堆積するなど、その後の処理で利用することができる。いくつかの実施形態では、非露光膜は、疎水性表面を有し、露光膜は、そのようなその後の処理が実施される条件下で親水性表面を有する（露光領域および非露光領域の親水性性質は相互に関連することが認識されている）。例えば、材料の除去は、膜の化学組成、密度、および架橋における違いを活用することによって実施することができる。除去は、本明細書でさらに説明するように、湿式処理または乾式処理によるものであり得る。

【０２５１】

基板の表面上に形成されたＥＵＶパターニング可能な膜の厚さは、表面特性、使用される材料、および処理条件に従って変化し得る。様々な実施形態において、膜厚は、約０．５ｎｍ～約１００ｎｍの範囲であり得る。好ましくは、膜は、ＥＵＶパターニングの条件下でＥＵＶ光の大部分を吸収するのに十分な厚さを有する。例えば、レジスト膜の全体的な吸収は、レジスト膜の底部におけるレジスト材料が十分に露光されるように、７０％以下（例えば、６０％以下、５０％以下、４０％以下、３０％以下、２０％以下、１０％以下、または５％以下）であり得る。いくつかの実施形態では、膜厚は、１０ｎｍ～２０ｎｍである。本開示の機構、機能、または有用性を限定することなく、本開示のプロセスは、基板の有益な表面接着性質を有し、多種多様な基板に適用することができると考えられる。さらに、本明細書で説明されるように、堆積膜は表面フィーチャに密接に適合し、そのようなフィーチャを「埋める」あるいは平坦化することなく、下にあるフィーチャを有する基板などの基板の上にマスクを形成する際に利点を提供することができる。

【０２５２】

膜は、任意の有用な方式で堆積された金属酸化物層で構成され得る。そのような金属酸

化物層は、逆反応剤と組み合わせた前駆体（例えば、金属含有前駆体、金属ハロゲン化物、キャッピング剤、または有機金属剤）など、本明細書に記載の任意のＥＵＶ感受性材料を使用することによって堆積または適用することができる。例示的なプロセスでは、金属酸化物層を設けるために、重合有機金属材料が気相で、または基板の表面上にｉｎ　ｓｉｔｕで形成される。金属酸化物層は、膜、接着層、またはキャッピング層として用いることができる。

【０２５３】

任意選択で、金属酸化物層は、ヒドロキシル末端金属酸化物層を含むことができ、これは、酸素含有逆反応剤と共にキャッピング剤（例えば、本明細書に記載のいずれか）を用いることによって堆積させることができる。そのようなヒドロキシル末端金属酸化物層は、例えば、基板と膜との間、および／またはフォトレジスト層とキャッピング層との間など、２つの他の層間の接着層として用いることが可能である。

【０２５４】

例示的な堆積技法（例えば、膜のための）には、本明細書に記載のいずれか、例えばＡＬＤ（例えば、熱ＡＬＤおよびプラズマ強化ＡＬＤ）、スピンコート堆積、ＰＶＤ共スパッタリングを含むＰＶＤ、ＣＶＤ（例えば、ＰＥ－ＣＶＤまたはＬＰ－ＣＶＤ）、スパッタ堆積、ｅビーム共蒸着を含むｅビーム堆積など、またはそれらの組み合わせ、例えばＣＶＤ成分を用いたＡＬＤ、例えば前駆体および逆反応剤が時間または空間のいずれかで分離される不連続なＡＬＤ様プロセスが挙げられる。

【０２５５】

本開示に適用可能なＥＵＶフォトレジスト膜としての前駆体およびそれらの堆積のための方法のさらなる説明は、２０１９年５月９日に出願された国際公開番号ＷＯ２０１９／２１７７４９号として公開された、「ＭＥＴＨＯＤＳ　ＦＯＲ　ＭＡＫＩＮＧ　ＥＵＶ　ＰＡＴＴＥＲＮＡＢＬＥ　ＨＡＲＤ　ＭＡＳＫＳ」と題する国際出願第ＰＣＴ／ＵＳ１９／３１６１８号に見出すことができる。薄膜は、前駆体および逆反応剤に加えて任意選択の材料を含み、ＥＵＶに対する膜の感度を修正する、またはエッチング耐性を増強するなど、膜の化学的または物理的性質を修正することができる。そのような任意選択の材料は、基板上への堆積前、基板上への堆積中、および／または膜の堆積後の気相形成中におけるドーピングなどによって導入されてもよい。いくつかの実施形態では、穏やかなリモート$H_2$プラズマを導入することで、例えば、いくつかのＳｎ－Ｌ結合をＳｎ－Ｈで置換することができ、これによりＥＵＶ下でのレジストの反応性を増加させることができる。他の実施形態では、$CO_2$を導入していくつかのＳｎ－Ｏ結合を$Sn-CO_3$結合で置換することができ、これにより乾式現像または湿式現像に対する耐性をより高くすること可能である。

【０２５６】

一般に、方法は、前駆体（例えば、有機金属剤などの金属含有前駆体）の蒸気流を逆反応剤の任意選択の蒸気流と混合して重合有機金属材料を形成することと、有機金属材料を半導体基板の表面上に堆積することとを含むことができる。いくつかの実施形態では、前駆体と任意選択の逆反応剤を混合することで、重合有機金属材料を形成することができる。当業者には理解されるように、プロセスの混合および堆積の態様は、実質的に連続的なプロセスにおいて同時であってもよい。

【０２５７】

例示的な連続ＣＶＤプロセスでは、別々の入口経路において、前駆体および任意選択の逆反応剤の源の２つ以上のガス流がＣＶＤ装置の堆積チャンバに導入され、そこでそれらが混合して気相で反応し、基板上に（例えば、金属－酸素－金属結合形成を介して）凝集ポリマー材料または膜を形成する。ガス流は、例えば、別々の注入入口またはデュアルプレナムシャワーヘッドを使用して導入することができる。装置は、前駆体および任意選択の逆反応剤の流れがチャンバ内で混合されるように構成され、それにより前駆体および任意選択の逆反応剤を反応させ、重合有機金属材料または膜（例えば、金属－酸素－金属結合形成などを介した金属酸化物コーティングまたは凝集ポリマー材料）を形成することを

可能にする。
【０２５８】
金属酸化物を堆積するために、ＣＶＤプロセスは、一般に、０．１Ｔｏｒｒ～１０Ｔｏｒｒなどの減圧で行われる。いくつかの実施形態では、プロセスは、１Ｔｏｒｒ～２Ｔｏｒｒの圧力で行われる。基板の温度は、好ましくは、反応剤の流れの温度よりも低い。例えば、基板温度は、０℃～２５０℃、または周囲温度（例えば、２３℃）～１５０℃であり得る。
【０２５９】
凝集ポリマー材料を堆積するために、ＣＶＤプロセスは、一般に、１０ｍＴｏｒｒ～１０Ｔｏｒｒなどの減圧で行われる。いくつかの実施形態では、プロセスは、０．５～２Ｔｏｒｒで行われる。基板の温度は、好ましくは、反応剤の流れの温度以下である。例えば、基板温度は、０℃～２５０℃、または周囲温度（例えば、２３℃）～１５０℃であり得る。様々なプロセスにおいて、基板上への重合有機金属材料の堆積は、表面温度に反比例する速度で発生する。本技術の機構、機能、または有用性を限定することなく、このような気相反応からの生成物は、金属原子が逆反応剤によって架橋されるにつれて分子量が重くなり、次いで凝縮されるか、場合によっては基板上に堆積されると考えられる。様々な実施形態において、嵩高いアルキル基の立体障害により、高密度に詰まったネットワークの形成がさらに防止され、多孔性が増加した低密度膜が得られる。
【０２６０】
乾式堆積法を使用することで、成長に応じて膜の組成を調節することができる。ＣＶＤプロセスでは、これは、堆積中の第１の前駆体および第２の前駆体の相対的な流れを変更することによって達成することができる。堆積は、３０℃～２００℃で、０．０１Ｔｏｒｒ～１００Ｔｏｒｒ、より一般的には約０．１Ｔｏｒｒ～１０Ｔｏｒｒの圧力で行われ得る。
【０２６１】
膜（例えば、金属－酸素－金属結合形成などを介した金属酸化物コーティングまたは凝集ポリマー材料）はまた、ＡＬＤプロセスによって堆積させることができる。例えば、前駆体および任意選択の逆反応剤は、ＡＬＤサイクルを表す別々の時間に導入される。前駆体は表面上で反応し、各サイクルで一度に材料の単層まで形成する。これにより、表面全体にわたる膜厚の均一性に対する優れた制御が可能になり得る。ＡＬＤプロセスは、一般に、０．１Ｔｏｒｒ～１０Ｔｏｒｒなどの減圧で行われる。いくつかの実施形態では、プロセスは、１Ｔｏｒｒ～２Ｔｏｒｒで行われる。基板温度は、０℃～２５０℃、または周囲温度（例えば、２３℃）～１５０℃であり得る。プロセスは、熱プロセス、または好ましくは、プラズマ支援堆積であってもよい。
【０２６２】
本明細書の堆積法のいずれかを修正し、２つ以上の異なる前駆体の使用を可能にすることができる。一実施形態では、前駆体は、同じ金属であるが異なる配位子を含むことができる。別の実施形態では、前駆体は、異なる金属基を含むことができる。１つの非限定的な例では、様々な揮発性前駆体の交互の流れにより、第１の金属（例えば、Ｓｎ）を有する金属アルコキシド前駆体と、異なる第２の金属（例えば、Ｔｅ）を有するシリルベースの前駆体との使用など、混合金属含有層を設けることができる。
【０２６３】
本明細書のプロセスは、表面修飾を達成するために使用することができる。いくつかの反復では、前駆体の蒸気をウエハの上に通過させることができる。ウエハは、反応が進行するための熱エネルギーを提供するために加熱され得る。いくつかの反復では、加熱は、約５０℃～約２５０℃であり得る。場合によっては、ポンプおよび／またはパージステップによって分離される前駆体のパルスが使用されてもよい。例えば、第１の前駆体が、第２の前駆体パルスのパルス間にパルスされてもよく、その結果、ＡＬＤまたはＡＬＤ様成長がもたらされる。他の場合には、両方の前駆体が同時に流されてもよい。表面修飾に有用な元素の例には、Ｉ、Ｆ、Ｓｎ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｔｅ、およびこれらの化合物の酸化物ま

たは合金が挙げられる。

【０２６４】

本明細書のプロセスは、ＡＬＤまたはＣＶＤによって薄い金属酸化物または金属を堆積するために使用することができる。例には、酸化スズ（ＳｎＯｘ）、酸化ビスマス（ＢｉＯｘ）、およびＴｅが挙げられる。堆積に続いて、膜は、本明細書の他の場所で説明されるように、$M_aR_bL_c$の形態のアルキル置換前駆体でキャップされ得る。逆反応剤を使用して配位子をより良好に除去することができ、複数のサイクルを繰り返して基板表面の完全な飽和を確実にすることができる。次に、表面は、ＥＵＶ感受性膜を堆積させるための準備ができている。１つの可能な方法は、ＳｎＯｘの薄膜を発生させることである。可能な化学的性質には、テトラキス（ジメチルアミノ）スズおよび水または$O_2$プラズマなどの逆反応剤を循環させることによる$SnO_2$の成長が挙げられる。成長後、キャッピング剤を使用することができる。例えば、イソプロピルトリス（ジメチルアミノ）スズの蒸気を表面の上に流してもよい。

【０２６５】

堆積プロセスは、任意の有用な表面上で用いることができる。本明細書で言及される場合、「表面」は、本技術の膜が堆積される表面、または処理中にＥＵＶに露光される表面である。そのような表面は、基板（例えば、その上に膜が堆積される）上、または膜（例えば、その上にキャッピング層が堆積され得る）上に存在することができる。

【０２６６】

リソグラフィ処理、特に集積回路および他の半導体デバイスの製造に適した任意の材料構造を含む、任意の有用な基板を用いることができる。いくつかの実施形態では、基板は、ケイ素ウエハである。基板は、不規則な表面トポグラフィを有するフィーチャ（「下にあるトポグラフィ的フィーチャ」）がその上に形成されたケイ素ウエハであってもよい。

【０２６７】

そのような下にあるトポグラフィ的フィーチャは、この技術の方法を行う前の処理中、材料が除去された領域（例えば、エッチングによって）または材料が追加された領域（例えば、堆積によって）を含み得る。そのような事前処理は、この技術の方法または反復プロセスにおける他の処理方法を含むことができ、それによってフィーチャの２つ以上の層が基板上に形成される。本技術の機構、機能、または有用性を限定することなく、いくつかの実施形態では、本技術の方法は、スピンキャスティング法を使用してフォトリソグラフィ膜を基板の表面上に堆積させる当技術分野で知られている方法の中でも利点を提供すると考えられる。そのような利点は、そのようなフィーチャを「埋める」あるいは平坦化することなく下にあるフィーチャに本技術の膜が適合すること、および多種多様な材料表面上に膜を堆積する能力に由来し得る。

【０２６８】

いくつかの実施形態では、基板は、下にある半導体材料のリソグラフィエッチングで使用されるハードマスクである。ハードマスクは、アモルファスカーボン（ａ－Ｃ）、酸化スズ（例えば、$SnO_x$）、酸化ケイ素（例えば、$SiO_2$）、酸窒化ケイ素（例えば、$SiO_xN_y$）、酸炭化ケイ素（例えば、$SiO_xC_y$）、窒化ケイ素（例えば、$Si_3N_4$）、酸化チタン（例えば、$TiO_2$）、窒化チタン（例えば、ＴｉＮ）、タングステン（例えば、Ｗ）、ドープカーボン（例えば、Ｗドープ Ｃ）、酸化タングステン（例えば、$WO_x$）、酸化ハフニウム（例えば、$HfO_2$）、酸化ジルコニウム（例えば、$ZrO_2$）、および酸化アルミニウム（例えば、$Al_2O_3$）を含む、様々な材料のいずれかを含むことができる。例えば、基板は、好ましくは、$SnO_2$などの$SnO_x$を含むことができる。様々な実施形態において、層は、１ｎｍ～１００ｎｍの厚さ、または２ｎｍ～１０ｎｍの厚さであり得る。

【０２６９】

いくつかの非限定的な実施形態では、基板は、下層を含む。下層はハードマスクまたは他の層の上に堆積させることができ、一般に、本明細書で説明されるレジスト膜（またはイメージング層）の下にある。下層は、ＰＲの感度を改善し、ＥＵＶ吸収率を増加させ、

かつ／またはＰＲのパターニング性能を増加させるために使用され得る。有意なトポグラフィを形成する、パターニングされる基板上に存在するデバイスフィーチャがある場合、下層の別の重要な機能は、既存のトポグラフィをオーバーコートして平坦化することができることであり、それによりその後のパターニングステップは、パターンのすべての領域に焦点を合わせて平坦な表面上で実施することが可能である。そのような用途では、下層（または複数の下層の少なくとも１つ）は、スピンコーティング技法を使用して適用することができる。用いられるＰＲ材料がかなりの無機成分を有する場合、例えば、主に金属酸化物の骨格を示す場合、下層は、有利には、スピンコーティングまたは乾式真空ベースの堆積プロセスのいずれかによって適用される炭素ベースの膜であってもよい。層は、炭素ベースおよび水素ベースの組成を有する様々なアッシング可能ハードマスク（ＡＨＭ）膜を含むことができ、タングステン、ホウ素、窒素、またはフッ素などの追加の元素でドープすることができる。

【０２７０】

様々な実施形態において、表面（例えば、基板および／または膜の）は、その表面上に露出したヒドロキシル基を含む。一般に、表面は、露出したヒドロキシル表面を含む、またはもたらすように処理された任意の表面であり得る。そのようなヒドロキシル基は、酸素プラズマ、水プラズマ、またはオゾンを使用した基板の表面処理によって表面上に形成され得る。他の実施形態では、膜の表面を処理して露出したヒドロキシル基を提供し、その上にキャッピング層を適用することができる。様々な実施形態において、ヒドロキシル末端金属酸化物層は、０．１ｎｍ～２０ｎｍ、または０．２ｎｍ～１０ｎｍ、または０．５ｎｍ～５ｎｍの厚さを有する。

【０２７１】

ＥＵＶ露光プロセス

膜のＥＵＶ露光は、ＥＵＶ媒介性開裂事象によってもたらされる、金属原子（Ｍ）を含む活性化された反応中心を有するＥＵＶ露光領域を提供することができる。そのような反応中心は、ダングリング金属結合、Ｍ－Ｈ基、切断されたＭ－配位子基、二量体化Ｍ－Ｍ結合、またはＭ－Ｏ－Ｍブリッジを含み得る。

【０２７２】

ＥＵＶ露光は、真空雰囲気中で約１０ｎｍ～約２０ｎｍの範囲の波長、例えば１０ｎｍ～１５ｎｍ、例えば、１３．５ｎｍの波長を有することができる。特に、パターニングは、ＥＵＶ露光領域およびＥＵＶ非露光領域を提供し、パターンを形成することができる。

【０２７３】

本技術は、ＥＵＶ、ならびにＤＵＶまたはｅビームを使用するパターニングを含むことができる。そのようなパターニングでは、放射線は、レジスト膜の１つまたは複数の領域に集束される。露光は、レジスト膜が放射線に露光されない１つまたは複数の領域を含むように実施され得る。結果として得られるレジスト膜は、複数の露光領域および非露光領域を含むことができ、その後の基板の処理において基板に材料を追加するかまたは基板から材料を除去することによって形成される、半導体デバイスのトランジスタまたは他のフィーチャの形成と一致するパターンを形成する。本明細書で有用であるＥＵＶ、ＤＵＶ、ならびにｅビーム放射方法および機器は、当技術分野で知られている方法および機器を含む。

【０２７４】

いくつかのＥＵＶリソグラフィ技法では、有機ハードマスク（例えば、ＰＥＣＶＤ非晶質水素化炭素のアッシング可能ハードマスク）が、フォトレジストプロセスを使用してパターニングされる。フォトレジスト露光中、ＥＵＶ放射線はレジストおよびその下の基板に吸収され、高エネルギーの光電子（例えば、約１００ｅＶ）を発生させ、次に数ナノメートルだけ横方向に拡散する低エネルギーの二次電子（例えば、約１０ｅＶ）のカスケードを発生させる。これらの電子は、レジスト内の化学反応の程度を増加させ、そしてそのＥＵＶ線量感度を増加させる。しかし、本質的にランダムな二次電子パターンが光学像に重畳される。この望ましくない二次電子露光は、解像度の損失、観察可能なラインエッジ

粗さ（ＬＥＲ）、およびパターニングされたレジストにおける線幅変動をもたらす。これらの欠陥は、その後のパターン転写エッチング中にパターニングされる材料で複製される。

【０２７５】

膜形成（堆積／凝縮）と光リソグラフィを組み合わせて、結果としてＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）性能を大幅に改善する、例えばラインエッジ粗さを低減する、真空統合金属ハードマスクプロセスおよび関連する真空統合ハードウェアが本明細書に開示される。

【０２７６】

本明細書に記載の様々な実施形態において、堆積（例えば、凝縮）プロセス（例えば、Ｌａｍ　Ｖｅｃｔｏｒ（登録商標）などのＰＥＣＶＤツールで実行されるＡＬＤまたはＭＯＣＶＤ）を使用して、ＥＵＶにおいて（例えば、１０ｎｍ～２０ｎｍ程度の波長で）、例えばＥＵＶＬ光源の波長（例えば、１３．５ｎｍ＝９１．８ｅＶ）で強い吸収を有する、感光性金属塩または金属含有有機化合物（有機金属化合物）などの金属含有膜の薄膜を形成することができる。この膜は、ＥＵＶ露光時に光分解し、（例えば、Ｌａｍ　２３００（登録商標）Ｋｉｙｏ（登録商標）などの導体エッチングツールにおける）その後のエッチング中でパターン転写層である金属マスクを形成する。

【０２７７】

堆積に続いて、ＥＵＶパターニング可能な薄膜は、任意選択で比較的高真空下において、ＥＵＶ光のビームへの露光によってパターニングされる。ＥＵＶ露光の場合、金属含有膜は、露光前に反応しないように、リソグラフィプラットフォーム（例えば、オランダ国ベルドホーフェンのＡＳＭＬによって供給されるＴＷＩＮＳＣＡＮ　ＮＸＥ：３３００Ｂ（登録商標）プラットフォームなどのウエハステッパ）と統合されたチャンバ内に堆積され、真空下で移送され得る。リソグラフィツールとの統合は、$H_2O$、$O_2$などの周囲ガスによる入射光子の強い光吸収を考慮して、ＥＵＶＬも大幅に低減された圧力を必要とするという事実によって促進される。他の実施形態では、感光性金属膜堆積およびＥＵＶ露光は、同じチャンバ内で行うことができる。

【０２７８】

湿式または乾式現像を含む、現像プロセス

ＥＵＶ露光エリアまたは非露光エリア、ならびに吸収体層は、任意の有用な現像プロセスによって除去することが可能である。一実施形態では、ＥＵＶ露光領域は、ダングリング金属結合、Ｍ－Ｈ基、または二量体化Ｍ－Ｍ結合などの活性化された反応中心を有することができる。そのような反応中心はさらに反応し、ＥＵＶ露光領域内に緻密化領域を形成することができる。いくつかの実施形態では、ＥＵＶ露光領域は保持され、ＥＵＶ非露光領域は乾式または湿式現像を使用して移動される。

【０２７９】

特定の実施形態では、Ｍ－Ｈ基は、１つまたは複数の乾式現像プロセス（例えば、ハロゲン化物化学物質）を用いることによって選択的に除去することができる。他の実施形態では、Ｍ－Ｍ結合は、現像プロセスを用いることによって、例えば、熱エタノールおよび水を使用して可溶性Ｍ（ＯＨ）$_n$基を提供することによって選択的に除去することが可能である。さらに他の実施形態では、ＥＵＶ露光領域は、現像を使用することによって（例えば、ポジ型現像液を使用することによって）除去される。いくつかの実施形態では、ＥＵＶ非露光領域は、乾式現像を使用することによって除去される。

【０２８０】

本明細書に記載のように、膜を処理するために乾式現像プロセスを使用することができる（例えば、乾式現像を単独で、湿式現像前、湿式現像後、湿式処理前、または乾式処理前に使用することができる）。非限定的な乾式現像プロセスには、ＨＣｌベースまたはＨＢｒベースのプロセスなどのハロゲン化物の使用が挙げられ得る。本開示は特定の動作理論または機構に限定されるものではないが、アプローチは、乾式堆積されたＥＵＶフォトレジスト膜とクリーンな化学物質（例えば、ＨＣｌ、ＨＢｒ、および$BCl_3$）の化学反応性を活用し、蒸気またはプラズマを使用して揮発性生成物を形成すると理解される。そ

のような揮発性生成物は、任意の方式で除去することができる（例えば、本明細書に記載のような水性酸で処理することによって）。乾式堆積されたＥＵＶフォトレジスト膜は、最大１ｎｍ／秒のエッチング速度で除去することができる。これらの化学物質による乾式堆積されたＥＵＶフォトレジスト膜の迅速な除去は、チャンバ洗浄、裏面洗浄、ベベル洗浄、およびＰＲ現像に適用可能である。膜は様々な温度における蒸気（例えば、－１０℃を超える温度におけるＨＣｌもしくはＨＢｒ、または８０℃を超える温度における$BCl_3$）を使用して除去することができるが、反応性をさらに加速または増強するためにプラズマを使用することも可能である。

【０２８１】

プラズマプロセスは、当技術分野で知られている機器および技法を用いる、トランス結合プラズマ（ＴＣＰ）、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）、または容量結合プラズマ（ＣＣＰ）を含む。例えば、プロセスは、＞０．５ｍＴｏｒｒ（例えば、１ｍＴｏｒｒ～１００ｍＴｏｒｒなど）の圧力で、＜１０００Ｗ（例えば、＜５００Ｗ）の電力レベルにおいて行うことができる。温度は、１～３０００秒（例えば、１０秒～６００秒）の間、３０℃～３００℃（例えば、３０℃～１２０℃）、１００～１０００標準立方センチメートル／分（ｓｃｃｍ）、例えば、約５００ｓｃｃｍの流量であってもよい。

【０２８２】

ハロゲン化物反応剤の流れが水素ガスおよびハロゲン化物ガスである場合、リモートプラズマ／ＵＶ放射線を使用して$H_2$および$Cl_2$および／または$Br_2$からラジカルを生成し、水素およびハロゲン化ラジカルを反応チャンバに流し、そしてウエハの基板層上のパターニングされたＥＵＶフォトレジストに接触させる。適切なプラズマ電力は、バイアスなしで、１００Ｗ～５００Ｗの範囲であり得る。これらの条件は、いくつかの処理リアクタ、例えば、カリフォルニア州フリーモントのＬａｍ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社から入手可能なＫｉｙｏエッチングツールに適しているが、処理リアクタの能力に応じて、より広い範囲のプロセス条件を使用することができることを理解されたい。

【０２８３】

熱現像プロセスでは、基板は、真空チャンバ（例えば、オーブン）内で乾式現像化学物質（例えば、ルイス酸）に曝露される。適切なチャンバは、真空ライン、乾式現像ハロゲン化水素化学物質ガス（例えば、ＨＢｒ、ＨＣｌ）ライン、および温度制御のためのヒータを含むことができる。いくつかの実施形態では、チャンバ内部は、有機ポリマーまたは無機コーティングなどの耐腐食性膜でコーティングすることが可能である。そのようなコーティングの１つは、ポリテトラフルオロエチレン（（ＰＴＦＥ）、例えば、Ｔｅｆｌｏｎ（商標））である。そのような材料は、プラズマ露光による除去のリスクなしに本開示の熱プロセスで使用することができる。

【０２８４】

乾式現像についてのプロセス条件は、フォトレジスト膜ならびにそれらの組成および性質に応じて、プラズマなしで約１０秒～１分間、１００ｓｃｃｍ～５００ｓｃｃｍの反応剤流量（例えば、５００ｓｃｃｍのＨＢｒまたはＨＣｌ）、－１０℃～１２０℃（例えば、－１０℃）の温度、１ｍＴｏｒｒ～５００ｍＴｏｒｒ（例えば、３００ｍＴｏｒｒ）の圧力であり得る。

【０２８５】

様々な実施形態において、本開示の方法は、膜堆積、気相堆積による形成、（ＥＵＶ）リソグラフィフォトパターニング、および乾式現像のすべての乾式ステップを組み合わせる。そのようなプロセスでは、基板は、ＥＵＶスキャナにおけるフォトパターニングに続いて乾式現像／エッチングチャンバに直接向かうことができる。任意選択で、乾式現像後に酸性蒸気による乾式処理が実施される。他の実施形態では、乾式現像後に酸性溶液による湿式処理が実施される。

【０２８６】

他の実施形態では、本開示の方法は、膜堆積、気相堆積による形成、および（ＥＵＶ）リソグラフィフォトパターニングのすべての乾式ステップを組み合わせるが、その後に湿

式現像が続く。任意選択で、湿式現像後に酸性蒸気による乾式処理が実施される。他の実施形態では、湿式現像後に酸性溶液による湿式処理が実施される。

【０２８７】

様々な実施形態において、いくらかの量の金属、金属酸化物、および有機成分を含むＥＵＶフォトレジストは、式$R_xZ_y$の化合物を含む乾式現像ガスを流しながら、熱、プラズマ（例えば、ランプ加熱またはＵＶランプ加熱などの可能性のある光活性化プラズマを含む）、または熱とプラズマ方法の混合によって乾式現像することができ、Ｒ＝Ｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃ、Ｓ、ＳＯであり、ｘ＞０であり、Ｚ＝Ｃｌ、Ｈ、Ｂｒ、Ｆ、$CH_4$であり、ｙ＞０である。乾式現像は、$R_xZ_y$種が露光材料を選択的に除去し、マスクとして非露光対応物を残すポジ型をもたらすことができる。いくつかの実施形態では、有機スズ酸化物ベースのフォトレジスト膜の露光部分は、本開示に従って乾式現像によって除去される。ポジ型乾式現像は、プラズマを当てることなくハロゲン化水素または水素とハロゲン化物（ＨＣｌおよび／またはＨＢｒを含む）を含む流れ、またはリモートプラズマもしくはプラズマから生成されたＵＶ放射線を用いて$H_2$および$Cl_2$および／または$Br_2$の流れに曝露されてラジカルを生成するＥＵＶ露光領域の選択的乾式現像（除去）によって達成することができる。

【０２８８】

湿式現像方法もまた、用いることが可能である。特定の実施形態では、そのような湿式現像方法を使用してＥＵＶ露光領域を除去し、ネガ型レジストまたはポジ型レジストを提供する。例示的な非限定的な湿式現像には、ハロゲン化物（例えば、ＨＦ、ＨＣｌ、またはＨＢｒ）、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、またはクエン酸）、または有機ハロゲン化物化合物（例えば、トリフルオロ酢酸を含む有機フッ素化合物、有機塩素化合物、有機臭素化合物、または有機ヨウ素化合物など）を含む現像液（例えば、水性酸性現像液、非水性酸性現像液、または有機溶媒中の酸性現像液）の使用、または有機現像液、例えばアルコール（例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ））、ケトン（例えば、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、またはアセトン）、エーテル、例えばグリコールエーテル（例えば、プロピレングリコールメチルエーテル（ＰＧＭＥ）またはプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ））、またはエステル（例えば、γ－ブチロラクトンまたは３－エトキシプロピオン酸エチル（ＥＥＰ））の使用、ならびにそれらの組み合わせが挙げられ得る。他の酸（例えば、酸水溶液）については、本明細書で説明される。非限定的な組み合わせには、水と酸性現像液が挙げられる。

【０２８９】

いくつかの実施形態では、湿式現像は、中性現像液（例えば、水などのｐＨ中性現像液）または過酸化物含有現像液（例えば、過酸化水素、$H_2O_2$を含む）を含む。

【０２９０】

他の現像方法論には、水性現像液、非水性現像液、アルカリ現像液（例えば、水性アルカリ現像液または非水性アルカリ現像液）、例えばアンモニウム、例えば、水酸化アンモニウム（$[NH_4]^+[OH]^-$）、アンモニウムベースのイオン液体、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）、水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＨ）、水酸化テトラプロピルアンモニウム（ＴＰＡＨ）、水酸化テトラブチルアンモニウム（ＴＢＡＨ）、または他の第四級アルキルアンモニウム水酸化物、有機アミン、例えばモノ、ジ、およびトリ有機アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン）、またはアルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、またはジエチレングリコールアミンを含む現像液の使用が挙げられ得る。他の実施形態では、アルカリ現像液は、窒素含有塩基、例えば、式$R^{N1}NH_2$、$R^{N1}R^{N2}NH$、$R^{N1}R^{N2}R^{N3}N$、または$R^{N1}R^{N2}R^{N3}R^{N4}N^+X^{N1-}$を有する化合物を含むことができ、$R^{N1}$、$R^{N2}$、$R^{N3}$、および$R^{N4}$の各々は、独立して、有機置換基（例えば、任意選択で置換されたアルキル、任意選択で置換されたヒドロキシアルキル、または本明細書に記載のいずれかのもの）、または一緒に結合することができる２つ以上の有機置換基であり、$X^{N1-}$は、$OH^-$、$F^-$、$Cl^-$、$Br^-$、

$I^-$、または他の当技術分野で知られている第四級アンモニウムカチオン種を含んでもよい。これらの塩基はまた、当技術分野で知られているヘテロシクリル窒素化合物を含んでもよく、そのいくつかは本明細書で説明される。非限定的な組み合わせには、水と塩基性現像液が挙げられる。

【０２９１】

さらに他の現像方法論には、脱保護溶媒の使用が挙げられ得る。非限定的な脱保護溶媒には、有機酸（例えば、シュウ酸などの本明細書のいずれか）、または水酸化コリン（$[N(CH_3)_3CH_2CH_2OH]^+[OH]^-$）などのコリン（$[N(CH_3)_3CH_2CH_2OH]^+$）が挙げられる。

【０２９２】

現像液は、任意の有用な濃度で使用することができる。一実施形態では、現像液は、溶媒（例えば、水性溶媒、非水性溶媒、有機溶媒、またはそれらの組み合わせ）中に約０．５重量％～約３０重量％の現像液を含む（約１重量％～約２０重量％および１．１重量％～１０重量％の濃度を含む）。

【０２９３】

現像液は、酸化剤、界面活性剤、塩、およびキレート剤などの１つまたは複数の添加剤と共に使用することができる。添加剤は、任意選択で、現像溶液中に１０重量％未満または５重量％未満の量で存在することが可能である。非限定的な酸化剤には、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化尿素、またはそれらの混合物などの過酸化物または過酸が挙げられる。

【０２９４】

本明細書の現像液のいずれも、１つまたは複数の界面活性剤を含むことができる。界面活性剤は、正、負、または中性の電荷を含むことができ、フッ素化または非フッ素化界面活性剤からなる群から選択され得る。非限定的な界面活性剤には、アニオン性、カチオン性、および非イオン性界面活性剤、例えばアルキルフェノールエトキシレート（例えば、Ｔｒｉｔｏｎ（商標）Ｘ－１００（ポリエチレングリコールｔｅｒｔ－オクチルフェニルエーテル）、オクチルフェノールエトキシレート、またはノニルフェノールエトキシレート）、アルコールエトキシレート（例えば、ＢＲＩＪ（登録商標）５６（$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$）、ＢＲＩＪ（登録商標）５８（$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$）、または脂肪族アルコールエトキシレート）、脂肪酸エトキシレート、ポロキサマー、グリセロールの脂肪酸エステル、アセチレンジオール、アミンエトキシレート、グルコシド、グルカミド、ポリエチレングリコール、またはポリ（エチレングリコール－ｃｏ－プロピレングリコール）、パーフルオロアルキルアンモニウム（例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムまたはカルボン酸アンモニウム）、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【０２９５】

非限定的な塩には、アンモニウム、ｄブロック金属カチオン（ハフニウム、ジルコニウム、ランタンなど）、ｆブロック金属カチオン（セリウム、ルテチウムなど）、ｐブロック金属カチオン（アルミニウム、スズなど）、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、およびそれらの組み合わせの群から選択されるカチオン、ならびにフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、過酸化物、ブトキシド、ギ酸塩、シュウ酸塩、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、タングステン酸塩、モリブデン酸塩など、およびそれらの組み合わせの群から選択されるアニオンが挙げられる。非限定的なキレート剤には、ポリアミン、アルコールアミン、アミノ酸、カルボン酸、またはそれらの組み合わせが挙げられ得る。

【０２９６】

特定の実施形態では、ポジ型現像液は、水性溶媒中の酸性現像液、有機溶媒中の酸性現像液、水性アルカリ現像液（例えば、$H_2O_2$の有無にかかわらず、$NH_4OH$、ＴＭＡＨ、ＴＥＡＨ、ＴＰＡＨ、またはＴＢＡＨを含む）、水性酸性現像液（例えば、ＨＣｌまたはＨＦを含む）、有機現像液、または脱保護溶媒（例えば、シュウ酸、コリン、または水

酸化コリンを含む）である。現像液は、１つの溶媒または溶媒の組み合わせを含むことができる。

【０２９７】

湿式現像には、浸漬現像、パドル現像、およびスプレー現像を含む任意の有用なプロセスが挙げられ得る。これらのプロセスのいずれかの後またはプロセス中、基板を回転させ、同時に膜を乾燥させながら膜の溶解部分を除去することができる。

【０２９８】

現像プロセスは、湿式現像プロセスと乾式現像プロセスの両方を含むことができる。そのようなプロセスは、最初の湿式現像とそれに続く後の乾式現像、またはその逆を含むことが可能である。現像はまた、複数の湿式現像プロセスが使用されるか、複数の乾式現像プロセスが使用されるか、または複数の湿式および乾式現像プロセスが用いられるサイクルで行うこともできる。

【０２９９】

他のプロセス

方法は、以下に説明するように、任意の他の有用なプロセスを含むことができる。

【０３００】

裏面およびベベル洗浄プロセスでは、蒸気および／またはプラズマをウエハの特定の領域に限定して、ウエハの表面上の膜を劣化させることなく裏面およびベベルのみを確実に除去することが可能である。除去されるＥＵＶフォトレジスト膜は、一般に、Ｓｎ、Ｏ、およびＣで構成されるが、同じ洗浄アプローチを他の金属酸化物レジストおよび材料の膜に拡張することができる。加えて、このアプローチはまた、膜ストリップおよびＰＲリワークにも使用することができる。

【０３０１】

乾式ベベルエッジおよび裏面洗浄のための適切なプロセス条件は、フォトレジスト膜ならびに組成および性質に応じて、約１０秒～２０秒の時間にわたって、１００ｓｃｃｍ～５００ｓｃｃｍの反応剤流量（例えば、５００ｓｃｃｍのＨＣｌ、ＨＢｒ、または$H_2$および$Cl_2$または$Br_2$、$BCl_3$または$H_2$）、－１０℃～１２０℃（例えば、２０℃）の温度、２０ｍＴｏｒｒ～５００ｍＴｏｒｒ（例えば、３００ｍＴｏｒｒ）の圧力、高周波（例えば、１３．５６ＭＨｚ）における０～５００Ｗのプラズマ電力であり得る。これらの条件は、いくつかの処理リアクタ、例えば、カリフォルニア州フリーモントのＬａｍ Ｒｅｓｅａｒｃｈ社から入手可能なＫｉｙｏエッチングツールに適しているが、処理リアクタの能力に応じて、より広い範囲のプロセス条件を使用することができることを理解されたい。

【０３０２】

フォトリソグラフィプロセスは、フォトレジストの露光領域と非露光領域との間の化学的コントラストをもたらすために必要な化学反応を促進するために、１つまたは複数のベークステップを伴い得る。大量製造（ＨＶＭ）の場合、そのようなベークステップは、周囲空気または場合によっては$N_2$流の下、ウエハが予め設定された温度においてホットプレート上でベークされるトラック上で実施することができる。これらのベークステップ中におけるベーク雰囲気のより慎重な制御、ならびに雰囲気中への追加の反応性ガス成分の導入は、線量要件をさらに低減し、かつ／またはパターン忠実度を改善するのに役立ち得る。

【０３０３】

本開示の様々な態様によれば、堆積（例えば、塗布後ベーク（ＰＡＢ）または別の塗布後処理）および／または露光（例えば、省略することができる露光後ベーク（ＰＥＢ）、または別の露光後処理）および／または現像（例えば、現像後ベーク（ＰＤＢ）または別の現像後処理）後の金属および／または金属酸化物ベースのフォトレジストに対する１つまたは複数の後処理は、露光フォトレジストと非露光フォトレジストとの間の材料性質の差を増加させることが可能であり、したがって線量対サイズ（ＤｔＳ）を減少させ、ＰＲプロファイルを改善し、その後の乾式現像後のラインエッジおよび幅粗さ（ＬＥＲ／ＬＷ

Ｒ）を改善する。そのような処理は、温度、ガス雰囲気、および水分を制御する熱プロセスを伴うことができ、その後の処理における改善された乾式現像性能をもたらす。場合によっては、リモートプラズマが使用される場合がある。さらに特定の場合には、ＰＡＢおよび／またはＰＥＢおよび／またはＰＤＢは実施されない。

【０３０４】

塗布後処理（例えば、ＰＡＢ）の場合、温度（例えば、加熱または冷却を伴う）、ガス雰囲気（例えば、空気、$H_2O$、$CO_2$、ＣＯ、$O_2$、$O_3$、$CH_4$、$CH_3OH$、$N_2$、$H_2$、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、Ａｒ、Ｈｅ、またはそれらの混合物）または真空下、および水分を制御する熱プロセスを堆積後および露光前に使用して、非露光金属および／または金属酸化物フォトレジストの組成を変化させることができる。この変化により材料のＥＵＶ感度を増加させることができ、したがって露光および乾式現像後、線量対サイズおよびエッジ粗さの低下を達成することができる。

【０３０５】

露光後処理（例えば、ＰＥＢ）の場合、温度、ガス雰囲気（例えば、空気、$H_2O$、$CO_2$、ＣＯ、$O_2$、$O_3$、$CH_4$、$CH_3OH$、$N_2$、$H_2$、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、Ａｒ、Ｈｅ、またはそれらの混合物）または真空下、および水分を制御する熱プロセスを使用して、非露光フォトレジストと露光フォトレジストの両方の組成を変化させることができる。この変化により、非露光フォトレジストと露光フォトレジストとの間の組成／材料性質の差、および非露光フォトレジストと露光フォトレジストとの間の乾式現像エッチングガスのエッチング速度の差を増加させることができる。それによって、より高いエッチング選択性を達成することができる。改善された選択性により、改善された表面粗さを有し、かつ／またはフォトレジスト残留物／スカムが少なくなった、より正方形のＰＲプロファイルを得ることができる。特定の実施形態では、ＰＥＢは、空気中で、水分および$CO_2$の任意選択の存在下で実施することができる。他の実施形態では、ＰＥＢは省略することができる。

【０３０６】

現像後処理（例えば、現像後ベークまたはＰＤＢ）の場合、温度、ガス雰囲気（例えば、空気、$H_2O$、$CO_2$、ＣＯ、$O_2$、$O_3$、$CH_4$、$CH_3OH$、$N_2$、$H_2$、$NH_3$、$N_2O$、ＮＯ、Ａｒ、Ｈｅ、またはそれらの混合物）または真空下（例えば、ＵＶを使用）、および水分を制御する熱プロセスを使用して、非露光フォトレジストの組成を変化させることができる。特定の実施形態では、条件はまた、プラズマ（例えば、$O_2$、$O_3$、Ａｒ、Ｈｅ、またはそれらの混合物を含む）の使用を含む。この変化により材料の硬度を増加させることができ、これは、下にある基板をエッチングする際に膜がレジストマスクとして使用される場合に有益であり得る。

【０３０７】

これらの場合、代替の実施態様では、熱プロセスをリモートプラズマプロセスに置き換え、反応種を増加させて反応に対するエネルギー障壁を低下させ、生産性を増加させることができる。リモートプラズマはより反応性の高いラジカルを生成することができ、したがって処理についての反応温度／時間を低下させ、生産性の増加につながる。

【０３０８】

したがって、１つまたは複数のプロセスを適用してフォトレジスト自体を修飾し、乾式または湿式現像の選択性を増加させることができる。この熱またはラジカル修飾は、非露光材料と露光材料との間のコントラストを増加させ、したがってその後の現像ステップの選択性を増加させることが可能である。結果として得られる非露光材料と露光材料の材料性質間の差は、温度、ガス流、水分、圧力、および／またはＲＦ電力を含むプロセス条件を調整することによって調節することができる。

【０３０９】

乾式現像または湿式現像レジスト膜の場合、ＰＡＢ、ＰＥＢ、またはＰＤＢにおける処理温度は、処理プロセスを調節および最適化するために、例えばＰＡＢの場合は約９０℃～２５０℃、ならびにＰＥＢおよび／またはＰＤＢの場合は約１７０℃～２５０℃以上に

わたって変化させることができる。特定の実施形態では、ＰＥＢは省略される。

【０３１０】

特定の実施形態では、ＰＡＢ、ＰＥＢ、および／またはＰＤＢ処理は、１００ｓｃｃｍ～１００００ｓｃｃｍの範囲のガス雰囲気流、数パーセント～最大１００％（例えば、２０％～５０％）の量の含水量で、大気圧と真空との間の圧力において、約３０秒～１５分、例えば約１～２分の期間にわたって行うことができる。特定の実施形態では、ＰＥＢは省略される。

【０３１１】

これらの発見を使用して処理条件を調節し、特定の材料および状況に合わせて処理を調整または最適化することができる。例えば、約２分間、約２０％の湿度における空気中で２２０℃～２５０℃のＰＥＢ熱処理を用いて所与のＥＵＶ線量に対して達成される選択性は、そのような熱処理なしで約３０％高いＥＵＶ線量の場合と同様にすることができる。半導体処理動作の選択性要件／制約に応じて、本明細書で説明するような熱処理を使用して必要なＥＵＶ線量を低下させることができる。または、より高い選択性が必要とされ、かつより高い線量が許容される場合、はるかに高い選択性（露光対非露光の最大１００倍）を得ることが可能である。

【０３１２】

さらに他のステップは、フォトリソグラフィプロセス中に物理的および構造的特性（例えば、限界寸法、膜厚など）を評価することが可能なｉｎ　ｓｉｔｕ計測を含むことができる。ｉｎ　ｓｉｔｕ計測を実施するモジュールには、例えば、散乱測定モジュール、偏光解析モジュール、下流質量分析モジュール、および／またはプラズマ強化下流発光分光分析モジュールが挙げられる。

【０３１３】

装置

本開示はまた、本明細書に記載のいずれかの方法を実施するように構成された任意の装置を含む。一実施形態では、膜を堆積するための装置は、１つまたは複数の前駆体を堆積して膜を提供するためのチャンバを備える堆積モジュールと、３０ｎｍ未満の波長の放射線源を有するＥＵＶフォトリソグラフィツールを備えるパターニングモジュールと、（例えば、酸または本明細書に記載の任意の現像化学物質を用いて）膜を現像するためのチャンバを備える現像モジュールとを含む。現像後処理（例えば、酸を用いる）は、現像モジュール内、別のプロセスチャンバ内、または別々の処理モジュール内で行うことができる。

【０３１４】

装置は、そのようなモジュールのための命令を有するコントローラをさらに含むことができる。一実施形態では、コントローラは、１つまたは複数のメモリデバイス、１つまたは複数のプロセッサ、および膜の堆積を行うための命令でコード化されたシステム制御ソフトウェアを含む。そのような命令は、堆積モジュールにおいて、１つまたは複数の前駆体を堆積して膜を提供すること、および任意選択で膜のＰＡＢまたは塗布後処理を行うことと、パターニングモジュールにおいて、ＥＵＶ露光によって直接３０ｎｍ未満の解像度で膜をパターニングし、それによって膜内にパターンを形成することと、現像モジュールにおいて、膜を現像することとを含むことができる。特定の実施形態では、現像モジュールは、ＥＵＶ露光領域またはＥＵＶ非露光領域の除去を行い、それによって膜内にパターンを設ける。現像モジュールは、酸の存在下でパターンを現像することを含むことができる。

【０３１５】

別の実施形態では、装置は、膜の現像後処理を行うためのプロセスチャンバを提供することができる現像後処理モジュールをさらに含む。本明細書の任意の現像後プロセスは、現像後処理モジュール内で実施することができ、そのプロセスは、パターンの酸処理、現像後ベーク（ＰＤＢ）動作、プラズマベースのエッチングプロセス、および／または本明細書に記載の他の動作を実施することを含むことができる。

【０３１６】
図６は、本明細書に記載の説明された乾式堆積および現像の実施形態の実施に適した低圧環境を維持するためのプロセスチャンバ本体６０２を有するプロセスステーション６００の一実施形態の概略図を図示する。複数のプロセスステーション６００が、共通の低圧プロセスツール環境に含まれてもよい。例えば、図７は、カリフォルニア州フリーモントのＬａｍ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社から入手可能なＶＥＣＴＯＲ（登録商標）処理ツールなどのマルチステーション処理ツール７００の一実施形態を図示する。いくつかの実施形態では、プロセスステーション６００の１つまたは複数のハードウェアパラメータ（以下で詳細に説明されるものを含む）は、１つまたは複数のコンピュータコントローラ６５０によってプログラム的に調整することができる。

【０３１７】
プロセスステーションは、クラスタツール内のモジュールとして構成することができる。図９は、本明細書に記載の実施形態の実施に適した真空統合堆積およびパターニングモジュールを有する半導体プロセスクラスタツールアーキテクチャを図示する。そのようなクラスタプロセスツールアーキテクチャは、上述のような、かつ図６、図８、および図１０を参照して以下でさらに説明するように、レジスト堆積モジュール、レジスト露光（ＥＵＶスキャナ）モジュール、レジスト現像モジュール、および／またはエッチングモジュールを含むことができる。

【０３１８】
いくつかの実施形態では、例えば乾式現像およびエッチングなど、特定の処理機能を同じモジュール内で連続して実施することができる。また、本開示の実施形態は、本明細書で説明するように、エッチングされる層または層スタック上に配置されたフォトパターニングされたＥＵＶレジスト薄膜層を含むウエハを、ＥＵＶスキャナにおけるフォトパターニングに続いて乾式現像／エッチングチャンバに受け取り、フォトパターニングされたＥＵＶレジスト薄膜層を乾式現像し、次にマスクとしてパターニングされたＥＵＶレジストを使用して下層をエッチングするための方法および装置を対象とする。

【０３１９】
他の実施形態では、すべての乾式プロセスが用いられる。本開示の実施形態は、エッチングされる層または層スタック上に配置されたフォトパターニングされたＥＵＶレジスト薄膜層を含むウエハを、ＥＵＶスキャナにおけるフォトパターニングに続いて乾式現像／エッチングチャンバに受け取り、フォトパターニングされたＥＵＶレジスト薄膜層を乾式現像し、次に酸を含む乾式処理プロセス内でパターニングされたＥＵＶレジストを処理するための方法および装置を対象とすることができる。特定の場合には、乾式現像は酸を含み、乾式処理プロセスは任意選択で省略することもできる。他の例では、乾式現像は酸を含んでも含まなくてもよく、乾式処理は酸の存在下で実施される。

【０３２０】
他の実施形態では、特に乾式プロセスの後に湿式プロセスが続く場合、またはその逆の場合、異なるモジュールが用いることができる。本開示の非限定的な実施形態は、本明細書で説明するように、ウエハを受け取り、乾式堆積プロセス（例えば、蒸気を使用）または湿式堆積プロセス（例えば、液体を使用）でＥＵＶレジスト薄膜層を堆積し、続いてＥＵＶスキャナでフォトパターニングし、次に（例えば、任意選択で酸を用いて）フォトパターニングされたＥＵＶレジスト薄膜層を湿式現像または乾式現像するための方法および装置を対象とする。本開示の他の非限定的な実施形態は、本明細書で説明するように、ウエハを受け取り、乾式堆積プロセスまたは湿式堆積プロセスでＥＵＶレジスト薄膜層を堆積し、続いてＥＵＶスキャナでフォトパターニングし、フォトパターニングされたＥＵＶレジスト薄膜層を現像し、次に酸を含む乾式処理プロセスまたは湿式処理プロセスでパターンを処理するための方法および装置を対象とする。

【０３２１】
図６に戻ると、プロセスステーション６００は、プロセスガスを分配シャワーヘッド６０６に送給するための反応剤送給システム６０１ａと流体連通する。反応剤送給システム

６０１ａは、任意選択で、シャワーヘッド６０６に送給するプロセスガスをブレンドおよび／または調整するための混合容器６０４を含む。１つまたは複数の混合容器入口弁６２０は、混合容器６０４へのプロセスガスの導入を制御することができる。プラズマ露光が使用される場合、プラズマは、シャワーヘッド６０６にも送給され得るか、またはプロセスステーション６００で生成され得る。上記のように、少なくともいくつかの実施形態では、非プラズマ熱露光が好まれる。

【０３２２】

図６は、混合容器６０４に供給される液体反応剤を気化するための任意選択の気化ポイント６０３を含む。いくつかの実施形態では、気化されてプロセスステーション６００に送給される液体の質量流量を制御するために、液体流コントローラ（ＬＦＣ）を気化ポイント６０３の上流に設けることができる。例えば、ＬＦＣは、ＬＦＣの下流に位置する熱質量流量計（ＭＦＭ）を含み得る。次に、ＬＦＣのプランジャ弁は、ＭＦＭと電気的に通信する比例積分微分（ＰＩＤ）コントローラによって提供されるフィードバック制御信号に応答して調整され得る。

【０３２３】

シャワーヘッド６０６は、プロセスガスを基板６１２に向かって分配する。図６に示す実施形態では、基板６１２は、シャワーヘッド６０６の下に位置し、台座６０８上に静止した状態で示されている。シャワーヘッド６０６は、任意の適切な形状を有してもよく、プロセスガスを基板６１２に分配するための任意の適切な数および配置のポートを有してもよい。

【０３２４】

いくつかの実施形態では、台座６０８を上昇または下降させ、基板６１２を基板６１２とシャワーヘッド６０６との間の容積に露出させることができる。いくつかの実施形態では、台座の高さは、適切なコンピュータコントローラ６５０によってプログラム的に調整することができることが理解されよう。

【０３２５】

いくつかの実施形態では、台座６０８は、ヒータ６１０を介して温度制御され得る。いくつかの実施形態では、台座６０８は、開示された実施形態に記載のようにＨＢｒ、ＨＣｌ、または$BCl_3$などのハロゲン化水素乾式現像化学物質へのフォトパターニングされたレジストの非プラズマ熱露光中、０℃超～３００℃以上、例えば５０～１２０℃、例えば約６５～８０℃の温度に加熱されてもよい。

【０３２６】

さらに、いくつかの実施形態では、プロセスステーション６００についての圧力制御は、バタフライ弁６１８によって提供され得る。図６の実施形態に示すように、バタフライ弁６１８は、下流の真空ポンプ（図示せず）によって提供される真空を絞る。しかし、いくつかの実施形態では、プロセスステーション６００の圧力制御はまた、プロセスステーション６００に導入される１つまたは複数のガスの流量を変化させることによって調整することができる。

【０３２７】

いくつかの実施形態では、シャワーヘッド６０６の位置を台座６０８に対して調整し、基板６１２とシャワーヘッド６０６との間の容積を変化させることができる。さらに、台座６０８および／またはシャワーヘッド６０６の垂直位置は、本開示の範囲内の任意の適切な機構によって変化させてもよいことが理解されよう。いくつかの実施形態では、台座６０８は、基板６１２の配向を回転させるための回転軸を含んでもよい。いくつかの実施形態では、これらの例示的な調整の１つまたは複数は、１つまたは複数の適切なコンピュータコントローラ６５０によってプログラム的に実施することができることが理解されよう。

【０３２８】

例えば穏やかなプラズマベースの乾式現像の実施形態および／または同じチャンバ内で行われるエッチング動作において、プラズマが使用され得る場合、シャワーヘッド６０６

および台座６０８は、プラズマに電力を供給するために、高周波（ＲＦ）電源６１４および整合ネットワーク６１６と電気的に通信する。いくつかの実施形態では、プラズマエネルギーは、プロセスステーション圧力、ガス濃度、ＲＦ源電力、ＲＦ源周波数、およびプラズマ電力パルスタイミングの１つまたは複数を制御することによって制御することができる。例えば、ＲＦ電源６１４および整合ネットワーク６１６は、任意の適切な電力で動作してラジカル種の所望の組成を有するプラズマを形成することができる。適切な電力の例は、最大約５００Ｗである。

【０３２９】

いくつかの実施形態では、コントローラ６５０に対する命令は、入出力制御（ＩＯＣ）シーケンス命令を介して提供され得る。一例では、プロセス段階に対する条件を設定するための命令は、プロセスレシピの対応するレシピ段階に含まれてもよい。場合によっては、プロセスレシピ段階は、プロセス段階に対するすべての命令がそのプロセス段階と同時に実行されるように、順に配置されてもよい。いくつかの実施形態では、１つまたは複数のリアクタパラメータを設定するための命令がレシピ段階に含まれてもよい。例えば、レシピ段階は、ＨＢｒまたはＨＣｌなどの乾式現像化学物質反応剤ガスの流量を設定するための命令、およびレシピ段階のための時間遅延命令を含んでもよい。いくつかの実施形態では、コントローラ６５０は、図７のシステムコントローラ７５０に関して以下で説明される特徴のいずれかを含むことができる。

【０３３０】

上述のように、１つまたは複数のプロセスステーションをマルチステーション処理ツールに含めることができる。図７は、インバウンドロードロック７０２およびアウトバウンドロードロック７０４を備え、これらのいずれかまたは両方がリモートプラズマ源を含み得るマルチステーション処理ツール７００の一実施形態の概略図を示す。ロボット７０６は、大気圧において、ポッド７０８を介してロードされたカセットから、大気圧ポート７１０を介してインバウンドロードロック７０２にウエハを移動させるように構成される。ウエハは、ロボット７０６によって、インバウンドロードロック７０２の台座７１２上に載置され、大気圧ポート７１０が閉じられ、ロードロックがポンプダウンされる。インバウンドロードロック７０２がリモートプラズマ源を含む場合、ウエハは、処理チャンバ７１４に導入される前にロードロック内で窒化ケイ素表面を処理するためにリモートプラズマ処理を受けてもよい。さらに、ウエハはまた、例えば、水分および吸収したガスを除去するためにインバウンドロードロック７０２においても加熱されてもよい。次に、処理チャンバ７１４へのチャンバ搬送ポート７１６が開かれ、別のロボット（図示せず）が、処理のためにリアクタ内に示す第１のステーションの台座上のリアクタ内にウエハを載置する。図７に図示される実施形態はロードロックを含んでいるが、いくつかの実施形態では、プロセスステーションにウエハを直接進入させてもよいことが理解されよう。

【０３３１】

図示の処理チャンバ７１４は、図７に示す実施形態において１から４まで番号が付けられた４つのプロセスステーションを含む。各ステーションは、加熱台座（ステーション１に対して７１８で示す）と、ガスライン入口とを有する。いくつかの実施形態では、各プロセスステーションは、異なる目的または複数の目的を有し得ることが理解されよう。例えば、いくつかの実施形態では、プロセスステーションは乾式現像モードとエッチングプロセスモードとの間で切り替え可能であってもよい。追加的または代替的に、いくつかの実施形態では、処理チャンバ７１４は、乾式現像およびエッチングプロセスステーションの１つまたは複数の対応する対を含んでもよい。図示の処理チャンバ７１４は４つのステーションを含むが、本開示による処理チャンバは、任意の適切な数のステーションを有してもよいことが理解される。例えば、いくつかの実施形態では、処理チャンバは、５つ以上のステーションを有してもよく、他の実施形態では、処理チャンバは、３つ以下のステーションを有してもよい。

【０３３２】

図７は、処理チャンバ７１４内でウエハを移送するためのウエハハンドリングシステム

７９０の一実施形態を図示する。いくつかの実施形態では、ウエハハンドリングシステム７９０は、様々なプロセスステーション間および／またはプロセスステーションとロードロックとの間でウエハを移送することができる。任意の適切なウエハハンドリングシステムが用いられてもよいことが理解されよう。非限定的な例として、ウエハカルーセルおよびウエハハンドリングロボットが挙げられる。図７はまた、プロセスツール７００のプロセス条件およびハードウェア状態を制御するために用いられるシステムコントローラ７５０の一実施形態を図示する。システムコントローラ７５０は、１つまたは複数のメモリデバイス７５６と、１つまたは複数の大容量記憶デバイス７５４と、１つまたは複数のプロセッサ７５２とを含むことができる。プロセッサ７５２は、ＣＰＵまたはコンピュータ、アナログおよび／またはデジタル入出力接続、ステッピングモータコントローラボードなどを含み得る。

【０３３３】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ７５０は、プロセスツール７００の活動のすべてを制御する。システムコントローラ７５０は、大容量記憶デバイス７５４に記憶され、メモリデバイス７５６にロードされ、プロセッサ７５２で実行されるシステム制御ソフトウェア７５８を実行する。あるいは、制御論理は、コントローラ７５０にハードコード化されてもよい。特定用途向け集積回路、プログラマブル論理デバイス（例えば、フィールドプログラマブルゲートアレイ、またはＦＰＧＡ）などをこれらの目的のために使用することができる。以下の説明では、「ソフトウェア」または「コード」が使用される場合は常に、機能的に同等のハードコード化された論理をその代わりに使用することができる。システム制御ソフトウェア７５８は、タイミング、ガスの混合、ガス流量、チャンバ圧力および／またはステーション圧力、チャンバ温度および／またはステーション温度、ウエハ温度、目標電力レベル、ＲＦ電力レベル、基板台座、チャック位置および／またはサセプタ位置、ならびにプロセスツール７００によって実施される特定のプロセスの他のパラメータを制御するための命令を含み得る。システム制御ソフトウェア７５８は、任意の適切な方法で構成され得る。例えば、様々なプロセスツール構成要素サブルーチンまたは制御オブジェクトは、様々なプロセスツールプロセスを実行するために使用されるプロセスツール構成要素の動作を制御するために書かれてもよい。システム制御ソフトウェア７５８は、任意の適切なコンピュータ可読プログラミング言語でコード化され得る。

【０３３４】

いくつかの実施形態では、システム制御ソフトウェア７５８は、上述の様々なパラメータを制御するための入出力制御（ＩＯＣ）シーケンス命令を含み得る。いくつかの実施形態では、システムコントローラ７５０に関連する大容量記憶デバイス７５４および／またはメモリデバイス７５６に記憶された他のコンピュータソフトウェアおよび／またはプログラムが用いられてもよい。この目的のためのプログラムまたはプログラムのセクションの例には、基板位置決めプログラム、プロセスガス制御プログラム、圧力制御プログラム、ヒータ制御プログラム、およびプラズマ制御プログラムが挙げられる。

【０３３５】

基板位置決めプログラムは、基板を台座７１８上にロードし、基板とプロセスツール７００の他の部分との間隔を制御するために使用されるプロセスツール構成要素のプログラムコードを含むことができる。

【０３３６】

プロセスガス制御プログラムは、プロセスステーションの圧力を安定化するために、ハロゲン化水素ガス組成（例えば、本明細書に記載のＨＢｒまたはＨＣｌガス）および流量を制御するためのコード、および任意選択で、堆積前にガスを１つまたは複数のプロセスステーションに流すためのコードを含むことができる。圧力制御プログラムは、例えば、プロセスステーションの排気システムのスロットル弁、プロセスステーションへのガス流などを調節することによってプロセスステーションの圧力を制御するためのコードを含み得る。

【０３３７】

ヒータ制御プログラムは、基板を加熱するために使用される加熱ユニットへの電流を制御するためのコードを含むことができる。あるいは、ヒータ制御プログラムは、基板への熱伝達ガス（ヘリウムなど）の送給を制御することができる。

【０３３８】

プラズマ制御プログラムは、本明細書の実施形態に従って１つまたは複数のプロセスステーション内のプロセス電極に適用されるＲＦ電力レベルを設定するためのコードを含むことができる。

【０３３９】

圧力制御プログラムは、本明細書の実施形態に従って反応チャンバ内の圧力を維持するためのコードを含むことができる。

【０３４０】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ７５０に関連するユーザインターフェースが存在してもよい。ユーザインターフェースは、ディスプレイ画面、装置および／またはプロセス条件のグラフィカルソフトウェアディスプレイ、ならびにポインティングデバイス、キーボード、タッチスクリーン、マイクロフォンなどのユーザ入力デバイスを含むことができる。

【０３４１】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ７５０によって調整されたパラメータは、プロセス条件に関係するものであってもよい。非限定的な例として、プロセスガス組成および流量、温度、圧力、プラズマ条件（ＲＦバイアス電力レベルなど）などが挙げられる。これらのパラメータは、レシピの形態でユーザに提供されてもよく、ユーザインターフェースを利用して入力することができる。

【０３４２】

プロセスを監視するための信号は、様々なプロセスツールセンサからシステムコントローラ７５０のアナログおよび／またはデジタル入力接続によって提供されてもよい。プロセスを制御するための信号は、プロセスツール７００のアナログおよびデジタル出力接続で出力することができる。監視することができるプロセスツールセンサの非限定的な例は、マスフローコントローラ、圧力センサ（圧力計など）、熱電対などを含む。適切にプログラムされたフィードバックおよび制御アルゴリズムをこれらのセンサからのデータと共に使用して、プロセス条件を維持することができる。

【０３４３】

システムコントローラ７５０は、上述の堆積プロセスを実施するためのプログラム命令を提供することができる。プログラム命令は、ＤＣ電力レベル、ＲＦバイアス電力レベル、圧力、温度などの様々なプロセスパラメータを制御することが可能である。命令は、本明細書に記載の様々な実施形態に従って乾式現像および／またはエッチングプロセスを動作させるパラメータを制御することができる。

【０３４４】

システムコントローラ７５０は、装置が開示された実施形態に従って方法を実施するように命令を実行するように構成された１つまたは複数のメモリデバイスおよび１つまたは複数のプロセッサを含む。開示された実施形態に従ってプロセス動作を制御するための命令を含む機械可読媒体は、システムコントローラ７５０に結合され得る。

【０３４５】

いくつかの実施態様では、システムコントローラ７５０はシステムの一部であり、そのようなシステムは上述した例の一部であってもよい。そのようなシステムは、１つまたは複数の処理ツール、１つまたは複数のチャンバ、１つまたは複数の処理用プラットフォーム、および／または特定の処理構成要素（ウエハ台座、ガス流システムなど）を含む半導体処理機器を含むことができる。これらのシステムは、半導体ウエハまたは基板の処理前、処理中、および処理後のシステム動作を制御するための電子機器と一体化されてもよい。そのような電子機器は「コントローラ」と呼ばれることがあり、１つまたは複数のシステムの様々な構成要素または副部品を制御してもよい。システムコントローラ７５０は、

処理条件および／またはシステムのタイプに応じて、本明細書に開示されるプロセスのいずれかを制御するようにプログラムされてもよい。そのようなプロセスとしては、処理ガスの送給、温度設定（例えば、加熱および／または冷却）、圧力設定、真空設定、電力設定、高周波（ＲＦ）発生器設定、ＲＦ整合回路設定、周波数設定、流量設定、流体送給設定、位置および動作設定、特定のシステムに接続または連動するツールおよび他の移送ツールに対するウエハの搬入と搬出、および／またはロードロックに対するウエハの搬入と搬出が含まれる。

【０３４６】

広義には、システムコントローラ７５０は、命令を受信し、命令を発行し、動作を制御し、洗浄動作を可能にし、エンドポイント測定を可能にするなどの様々な集積回路、論理、メモリ、および／またはソフトウェアを有する電子機器として定義されてもよい。集積回路は、プログラム命令を記憶するファームウェアの形式のチップ、デジタル信号プロセッサ（ＤＳＰ）、特定用途向け集積回路（ＡＳＩＣ）として定義されたチップ、および／または１つまたは複数のマイクロプロセッサ、すなわちプログラム命令（例えば、ソフトウェア）を実行するマイクロコントローラを含んでもよい。プログラム命令は、様々な個々の設定（またはプログラムファイル）の形式でシステムコントローラ７５０に通信される命令であって、特定のプロセスを半導体ウエハ上で、または半導体ウエハ用に、またはシステムに対して実行するための動作パラメータを定義してもよい。動作パラメータは、いくつかの実施形態では、１つまたは複数の層、材料、金属、酸化物、ケイ素、二酸化ケイ素、表面、回路、および／またはウエハダイの製作における１つまたは複数の処理ステップを実現するためプロセスエンジニアによって定義されるレシピの一部であってもよい。

【０３４７】

システムコントローラ７５０は、いくつかの実施態様では、システムと統合または結合されるか、他の方法でシステムにネットワーク接続されるコンピュータの一部であってもよく、またはそのようなコンピュータに結合されてもよく、またはそれらの組み合わせであってもよい。例えば、システムコントローラ７５０は、「クラウド」内にあってもよいし、ファブホストコンピュータシステムのすべてもしくは一部であってもよい。これにより、ウエハ処理のリモートアクセスが可能となる。コンピュータは、システムへのリモートアクセスを可能にして、製作動作の現在の進捗状況を監視し、過去の製作動作の履歴を検討し、複数の製作動作から傾向または性能基準を検討し、現在の処理のパラメータを変更し、現在の処理に続く処理ステップを設定するか、または新しいプロセスを開始してもよい。いくつかの例では、リモートコンピュータ（例えば、サーバ）は、ネットワークを通じてプロセスレシピをシステムに提供することができる。そのようなネットワークは、ローカルネットワークまたはインターネットを含んでいてもよい。リモートコンピュータは、パラメータおよび／または設定のエントリまたはプログラミングを可能にするユーザインターフェースを含んでもよく、そのようなパラメータおよび／または設定は、その後リモートコンピュータからシステムに通信される。いくつかの例では、システムコントローラ７５０は命令をデータの形式で受信する。そのようなデータは、１つまたは複数の動作中に実施される各処理ステップのためのパラメータを特定するものである。パラメータは、実施されるプロセスのタイプ、およびシステムコントローラ７５０が連動または制御するように構成されるツールのタイプに特有のものであってもよいことを理解されたい。したがって、上述したように、システムコントローラ７５０は、例えば、互いにネットワーク接続され共通の目的（本明細書で説明されるプロセスおよび制御など）に向けて協働する１つまたは複数の個別のコントローラを含むことによって分散されてもよい。このような目的のための分散型コントローラの例として、チャンバ上の１つまたは複数の集積回路であって、（例えば、プラットフォームレベルで、またはリモートコンピュータの一部として）遠隔配置されておりチャンバにおけるプロセスを制御するよう組み合わせられる１つまたは複数の集積回路と通信するものが挙げられるであろう。

【０３４８】

例示的なシステムは、プラズマエッチングチャンバまたはモジュール、堆積チャンバまたはモジュール、スピンリンスチャンバまたはモジュール、金属めっきチャンバまたはモジュール、洗浄チャンバまたはモジュール、ベベルエッジエッチングチャンバまたはモジュール、物理気相堆積（ＰＶＤ）チャンバまたはモジュール、化学気相堆積（ＣＶＤ）チャンバまたはモジュール、ＡＬＤチャンバまたはモジュール、原子層エッチング（ＡＬＥ）チャンバまたはモジュール、イオン注入チャンバまたはモジュール、追跡チャンバまたはモジュール、ＥＵＶリソグラフィチャンバ（スキャナ）またはモジュール、乾式現像チャンバまたはモジュール、ならびに半導体ウエハの製作および／または製造に関連するか使用されてもよい任意の他の半導体処理システムを含むことができるが、これらに限定されない。

【０３４９】

上記のように、ツールによって実施される１つまたは複数のプロセスステップに応じて、システムコントローラ７５０は、１つまたは複数の他のツール回路もしくはモジュール、他のツール構成要素、クラスタツール、他のツールインターフェース、隣接するツール、近接するツール、工場全体に位置するツール、メインコンピュータ、別のコントローラ、または半導体製造工場内のツール場所および／もしくはロードポートに対してウエハの容器を搬入および搬出する材料搬送に使用されるツールと通信してもよい。

【０３５０】

特定の実施形態では、いくつかの実施形態の実施に適したエッチング動作に適切であり得る誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）リアクタが、ここで説明される。ＩＣＰリアクタが本明細書では説明されるが、いくつかの実施形態では、容量結合プラズマリアクタも使用することができることを理解されたい。

【０３５１】

図８は、乾式現像および／またはエッチングなどの特定の実施形態または実施形態の態様を実施するのに適切な誘導結合プラズマ装置８００の断面図を概略的に示し、その一例は、カリフォルニア州フリーモントのＬａｍ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社によって製造されるＫｉｙｏ（登録商標）リアクタである。他の実施形態では、本明細書に記載の乾式現像および／またはエッチングプロセスを行う機能性を有する他のツールまたはツールタイプを使用して実施することができる。

【０３５２】

誘導結合プラズマ装置８００は、チャンバ壁８０１および窓８１１によって構造的に画定された総合プロセスチャンバ８２４を含む。チャンバ壁８０１は、ステンレス鋼またはアルミニウムから製作することができる。窓８１１は、石英または他の誘電体材料から製作することができる。任意選択の内部プラズマグリッド８５０は、総合プロセスチャンバを上部サブチャンバ８０２および下部サブチャンバ８０３に分割する。多くの実施形態では、プラズマグリッド８５０を除去することができ、それによってサブチャンバ８０２および８０３からなるチャンバ空間を利用することができる。チャック８１７が、底部内面近くの下部サブチャンバ８０３内に位置決めされる。チャック８１７は、エッチングおよび堆積プロセスが実施される半導体ウエハ８１９を受け入れて保持するように構成される。チャック８１７は、存在する場合、ウエハ８１９を支持するための静電チャックであり得る。いくつかの実施形態では、エッジリング（図示せず）がチャック８１７を囲み、チャック８１７の上に存在する場合、ウエハ８１９の上面とほぼ平面である上面を有する。チャック８１７はまた、ウエハ８１９をチャックおよびデチャックするための静電電極を含む。この目的のために、フィルタおよびＤＣクランプ電源（図示せず）が設けられてもよい。チャック８１７からウエハ８１９を持ち上げるための他の制御システムもまた、設けられてもよい。チャック８１７は、ＲＦ電源８２３を使用して充電させることができる。ＲＦ電源８２３は、接続８２７を通して整合回路８２１に接続される。整合回路８２１は、接続８２５を通してチャック８１７に接続される。このようにして、ＲＦ電源８２３はチャック８１７に接続される。様々な実施形態において、静電チャックのバイアス電力は、約５０Ｖに設定されてもよいし、開示された実施形態に従って実施されるプロセスに

応じて異なるバイアス電力に設定されてもよい。例えば、バイアス電力は、約２０Ｖ～約１００Ｖ、または約３０Ｖ～約１５０Ｖであってもよい。

【０３５３】

プラズマ生成のための要素は、窓８１１の上に位置決めされたコイル８３３を含む。いくつかの実施形態では、コイルは、開示された実施形態では使用されない。コイル８３３は、導電性材料から製作され、少なくとも１つの完全なターンを含む。図８に示す例示的なコイル８３３は、３ターンを含む。コイル８３３の断面は記号で示されており、「Ｘ」を有するコイルはページ内に回転して延びるが、「●」を有するコイルはページ外に回転して延びる。プラズマ生成のための要素はまた、ＲＦ電力をコイル８３３に供給するように構成されたＲＦ電源８４１を含む。一般に、ＲＦ電源８４１は、接続８４５を通して整合回路８３９に接続される。整合回路８３９は、接続８４３を通してコイル８３３に接続される。このようにして、ＲＦ電源８４１はコイル８３３に接続される。任意選択のファラデーシールド８４９ａは、コイル８３３と窓８１１との間に位置決めされる。ファラデーシールド８４９ａは、コイル８３３に対して間隔を置いて離れた関係に維持され得る。いくつかの実施形態では、ファラデーシールド８４９ａは、窓８１１のすぐ上に配置される。いくつかの実施形態では、ファラデーシールド８４９ｂは、窓８１１とチャック８１７との間にある。いくつかの実施形態では、ファラデーシールド８４９ｂは、コイル８３３に対して間隔を置いて離れた関係に維持されない。例えば、ファラデーシールド８４９ｂは、ギャップなく窓８１１の直下にあってもよい。コイル８３３、ファラデーシールド８４９ａ、および窓８１１は各々、互いに実質的に平行になるように構成される。ファラデーシールド８４９ａは、金属または他の種がプロセスチャンバ８２４の窓８１１上に堆積するのを防止することができる。

【０３５４】

プロセスガスは、上部サブチャンバ８０２に位置決めされた１つまたは複数の主ガス流入口８６０および／または１つまたは複数のサイドガス流入口８７０を介してプロセスチャンバに流入することができる。同様に、明示的に示されていないが、同様のガス流入口を使用して、処理ガスを容量結合プラズマ処理チャンバに供給することができる。真空ポンプ、例えば、１段または２段機械式ドライポンプおよび／またはターボ分子ポンプ８４０を使用して、プロセスチャンバ８２４からプロセスガスを引き出し、プロセスチャンバ８２４内の圧力を維持することができる。例えば、真空ポンプを使用して、ＡＬＤのパージ動作中に下部サブチャンバ８０３を排気することができる。真空ポンプによって提供される真空環境の適用を選択的に制御するために、弁制御導管を使用して真空ポンプをプロセスチャンバ８２４に流体接続することができる。これは、プラズマ処理動作中、スロットル弁（図示せず）または振り子弁（図示せず）などの閉ループ制御流量制限デバイスを用いて行うことができる。同様に、容量結合プラズマ処理チャンバへの真空ポンプおよび弁制御流体接続も用いることができる。

【０３５５】

装置８００の動作中、１つまたは複数のプロセスガスは、ガス流入口８６０および／または８７０を通して供給され得る。特定の実施形態では、プロセスガスは、主ガス流入口８６０のみを通して、またはサイドガス流入口８７０のみを通して供給され得る。場合によっては、図に示すガス流入口は、より複雑なガス流入口、例えば、１つまたは複数のシャワーヘッドに置き換えられてもよい。ファラデーシールド８４９ａおよび／または任意選択のグリッド８５０は、プロセスチャンバ８２４へのプロセスガスの送給を可能にする内部チャネルおよび穴を含み得る。ファラデーシールド８４９ａおよび任意選択のグリッド８５０のいずれかまたは両方が、プロセスガスを送給するためのシャワーヘッドとしての役割を果たしもよい。いくつかの実施形態では、液体気化および送給システムは、プロセスチャンバ８２４の上流に配置され得、それにより液体反応剤または前駆体が気化されると、気化した反応剤または前駆体は、ガス流入口８６０および／または８７０を介してプロセスチャンバ８２４に導入される。

【０３５６】

高周波電力は、ＲＦ電源８４１からコイル８３３に供給され、ＲＦ電流がコイル８３３を通って流れるようにする。コイル８３３を通って流れるＲＦ電流は、コイル８３３の周りに電磁場を生成する。電磁場は、上部サブチャンバ８０２内で誘導電流を生成する。様々な生成されたイオンおよびラジカルとウエハ８１９の物理的および化学的相互作用により、ウエハ８１９のフィーチャがエッチングされ、ウエハ８１９上に層を選択的に堆積させる。

【０３５７】

プラズマグリッド８５０が、上部サブチャンバ８０２と下部サブチャンバ８０３の両方が存在するように使用される場合、誘導電流は、上部サブチャンバ８０２に存在するガスに作用し、上部サブチャンバ８０２に電子－イオンプラズマを生成する。任意選択の内部プラズマグリッド８５０は、下部サブチャンバ８０３内の熱電子の数を限定する。いくつかの実施形態では、装置８００は、下部サブチャンバ８０３に存在するプラズマがイオン－イオンプラズマであるように設計および動作される。

【０３５８】

上部電子－イオンプラズマと下部イオン－イオンプラズマの両方が正イオンおよび負イオンを含むことができるが、イオン－イオンプラズマは、正イオンに対して負イオンの比率が大きい。揮発性エッチングおよび／または堆積副生成物は、ポート８２２を通して下部サブチャンバ８０３から除去され得る。本明細書に開示されるチャック８１７は、約１０℃～約２５０℃の範囲の高温で動作することができる。温度は、プロセス動作および特定のレシピに依存する。

【０３５９】

装置８００は、クリーンルームまたは製作施設に設置される場合、設備（図示せず）に結合されてもよい。設備は、処理ガス、真空、温度制御、および環境粒子制御を提供する配管を含む。これらの設備は、目的の製作施設に設置されると、装置８００に結合される。加えて、装置８００は、ロボットが自動操作を使用して半導体ウエハを装置８００に出入りすることを可能にする移送チャンバに結合され得る。

【０３６０】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ８３０（１つまたは複数の物理的または論理的コントローラを含むことができる）が、プロセスチャンバ８２４の動作の一部またはすべてを制御する。システムコントローラ８３０は、１つまたは複数のメモリデバイスと、１つまたは複数のプロセッサとを含むことができる。いくつかの実施形態では、装置８００は、開示された実施形態が実施されるときに流量および期間を制御するための切り替えシステムを含む。いくつかの実施形態では、装置８００は、最大約５００ｍｓ、または最大約７５０ｍｓの切り替え時間を有することができる。切り替え時間は、流れる化学物質、選択されたレシピ、リアクタアーキテクチャ、および他の要因に依存し得る。

【０３６１】

いくつかの実施態様では、システムコントローラ８３０はシステムの一部であり、そのようなシステムは上述した例の一部であってもよい。そのようなシステムは、１つまたは複数の処理ツール、１つまたは複数のチャンバ、１つまたは複数の処理用プラットフォーム、および／または特定の処理構成要素（ウエハ台座、ガス流システムなど）を含む半導体処理機器を含むことができる。これらのシステムは、半導体ウエハまたは基板の処理前、処理中、および処理後のシステム動作を制御するための電子機器と一体化されてもよい。そのような電子機器はシステムコントローラ８３０に一体化され、１つまたは複数のシステムの様々な構成要素または副部品を制御してもよい。システムコントローラは、処理パラメータおよび／またはシステムのタイプに応じて、本明細書に開示されるプロセスのいずれかを制御するようにプログラムされてもよい。そのようなプロセスとしては、処理ガスの送給、温度設定（例えば、加熱および／または冷却）、圧力設定、真空設定、電力設定、高周波（ＲＦ）発生器設定、ＲＦ整合回路設定、周波数設定、流量設定、流体送給設定、位置および動作設定、特定のシステムに接続または連動するツールおよび他の移送ツールに対するウエハの搬入と搬出、および／またはロードロックに対するウエハの搬入

と搬出が含まれる。

【０３６２】

広義には、システムコントローラ８３０は、命令を受信し、命令を発行し、動作を制御し、洗浄動作を可能にし、エンドポイント測定を可能にするなどの様々な集積回路、論理、メモリ、および／またはソフトウェアを有する電子機器として定義されてもよい。集積回路は、プログラム命令を記憶するファームウェアの形式のチップ、デジタル信号プロセッサ（ＤＳＰ）、特定用途向け集積回路（ＡＳＩＣ）として定義されたチップ、および／または１つまたは複数のマイクロプロセッサ、すなわちプログラム命令（例えば、ソフトウェア）を実行するマイクロコントローラを含んでもよい。プログラム命令は、様々な個々の設定（またはプログラムファイル）の形式でコントローラに通信される命令であって、特定のプロセスを半導体ウエハ上で、または半導体ウエハ用に、またはシステムに対して実行するための動作パラメータを定義してもよい。動作パラメータは、いくつかの実施形態では、１つまたは複数の層、材料、金属、酸化物、ケイ素、二酸化ケイ素、表面、回路、および／またはウエハダイの製作または除去における１つまたは複数の処理ステップを実現するためプロセスエンジニアによって定義されるレシピの一部であってもよい。

【０３６３】

システムコントローラ８３０は、いくつかの実施態様では、システムと統合または結合されるか、他の方法でシステムにネットワーク接続されるコンピュータの一部であってもよく、またはそのようなコンピュータに結合されてもよく、またはそれらの組み合わせであってもよい。例えば、コントローラは、「クラウド」内にあってもよいし、ファブホストコンピュータシステムのすべてもしくは一部であってもよい。これにより、ウエハ処理のリモートアクセスが可能となる。コンピュータは、システムへのリモートアクセスを可能にして、製作動作の現在の進捗状況を監視し、過去の製作動作の履歴を検討し、複数の製作動作から傾向または性能基準を検討し、現在の処理のパラメータを変更し、現在の処理に続く処理ステップを設定するか、または新しいプロセスを開始してもよい。いくつかの例では、リモートコンピュータ（例えば、サーバ）は、ネットワークを通じてプロセスレシピをシステムに提供することができる。そのようなネットワークは、ローカルネットワークまたはインターネットを含んでいてもよい。リモートコンピュータは、パラメータおよび／または設定のエントリまたはプログラミングを可能にするユーザインターフェースを含んでもよく、そのようなパラメータおよび／または設定は、その後リモートコンピュータからシステムに通信される。いくつかの例では、システムコントローラ８３０は命令をデータの形式で受信する。そのようなデータは、１つまたは複数の動作中に実施される各処理ステップのためのパラメータを特定するものである。パラメータは、実施されるプロセスのタイプ、およびコントローラが連動または制御するように構成されるツールのタイプに特有のものであってもよいことを理解されたい。したがって、上述したように、システムコントローラ８３０は、例えば、互いにネットワーク接続され共通の目的（本明細書で説明されるプロセスおよび制御など）に向けて協働する１つまたは複数の個別のコントローラを含むことによって分散されてもよい。このような目的のための分散型コントローラの例として、チャンバ上の１つまたは複数の集積回路であって、（例えば、プラットフォームレベルで、またはリモートコンピュータの一部として）遠隔配置されておりチャンバにおけるプロセスを制御するよう組み合わせられる１つまたは複数の集積回路と通信するものが挙げられるであろう。

【０３６４】

例示的なシステムは、プラズマエッチングチャンバまたはモジュール、堆積チャンバまたはモジュール、スピンリンスチャンバまたはモジュール、金属めっきチャンバまたはモジュール、洗浄チャンバまたはモジュール、ベベルエッジエッチングチャンバまたはモジュール、物理気相堆積（ＰＶＤ）チャンバまたはモジュール、化学気相堆積（ＣＶＤ）チャンバまたはモジュール、ＡＬＤチャンバまたはモジュール、ＡＬＥチャンバまたはモジュール、イオン注入チャンバまたはモジュール、追跡チャンバまたはモジュール、ＥＵＶリソグラフィチャンバ（スキャナ）またはモジュール、乾式現像チャンバまたはモジュー

ル、ならびに半導体ウエハの製作および／または製造に関連するか使用されてもよい任意の他の半導体処理システムを含むことができるが、これらに限定されない。

【０３６５】

上記のように、ツールによって実施される１つまたは複数のプロセスステップに応じて、コントローラは、１つまたは複数の他のツール回路もしくはモジュール、他のツール構成要素、クラスタツール、他のツールインターフェース、隣接するツール、近接するツール、工場全体に位置するツール、メインコンピュータ、別のコントローラ、または半導体製造工場内のツール場所および／もしくはロードポートに対してウエハの容器を搬入および搬出する材料搬送に使用されるツールと通信してもよい。

【０３６６】

ＥＵＶＬパターニングは、多くの場合スキャナと呼ばれる任意の適切なツール、例えばオランダ国ベルドホーフェンのＡＳＭＬによって供給されるＴＷＩＮＳＣＡＮ　ＮＸＥ：３３００Ｂ（登録商標）プラットフォームを使用して行うことができる）。堆積、ＰＡＢ、ＥＵＶ露光、現像、または他の現像後プロセス（例えば、ＰＤＢ、プラズマエッチング、酸処理など）のための処理は、別々のプロセスチャンバ内で行われてもよく、および／またはプロセスチャンバは、本明細書に記載の実施形態の実施に適した真空統合堆積およびパターニングモジュールを有するクラスタツールアーキテクチャ内のモジュールとして構成され得る。いくつかの実施形態では、例えば乾式堆積およびＰＡＢなど、特定の処理機能を同じチャンバまたはモジュール内で連続的に実施することができる。

【０３６７】

ＥＵＶＬパターニングツールは、本明細書で説明される堆積およびエッチングのためにそこから基板を出し入れするスタンドアロンデバイスであってもよい。または、以下で説明するように、ＥＵＶＬパターニングツールは、より大きなマルチ構成要素ツール上のモジュールであってもよい。図９は、本明細書に記載のプロセスの実施に適した、真空移送モジュールとインターフェースする真空統合堆積、ＥＵＶパターニング、および乾式現像／エッチングモジュールを有する半導体プロセスクラスタツールアーキテクチャを図示する。プロセスはそのような真空統合装置なしで行うことができるが、そのような装置は、いくつかの実施態様において有利であり得る。

【０３６８】

図９は、本明細書に記載のプロセスの実施に適した、真空移送モジュールとインターフェースする真空統合堆積およびパターニングモジュールを有する半導体プロセスクラスタツールアーキテクチャを図示する。複数の保管施設および処理モジュールの間でウエハを「移送」するための移送モジュールの配置は、「クラスタツールアーキテクチャ」システムと呼ばれることがある。特定のプロセスの要件に従って、堆積およびパターニングモジュールが真空統合される。エッチング用などの他のモジュールもまた、クラスタに含めることができる。

【０３６９】

真空搬送モジュール（ＶＴＭ）９３８は、４つの処理モジュール９２０ａ～９２０ｄとインターフェースし、様々な製作プロセスを実施するために個々に最適化することができる。一例として、処理モジュール９２０ａ～９２０ｄは、堆積、蒸着、ＥＬＤ、乾式現像、エッチング、ストリップ、および／または他の半導体プロセスを実施するように実装され得る。例えば、モジュール９２０ａは、カリフォルニア州フリーモントのＬａｍ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社から入手可能なＶｅｃｔｏｒツールなど、本明細書に記載の非プラズマ熱原子層堆積を実施するように動作され得るＡＬＤリアクタであってもよい。そしてモジュール９２０ｂは、Ｌａｍ　Ｖｅｃｔｏｒ（登録商標）などのＰＥＣＶＤツールであってもよい。図は、必ずしも一定の縮尺で描かれているわけではないことを理解されたい。

【０３７０】

ロードロックまたは移送モジュールとしても知られるエアロック９４２および９４６は、ＶＴＭ９３８およびパターニングモジュール９４０とインターフェースする。例えば、上記のように、適切なパターニングモジュールは、オランダ国ベルドホーフェンのＡＳＭ

Ｌによって供給されるＴＷＩＮＳＣＡＮ　ＮＸＥ：３３００Ｂ（登録商標）プラットフォームであり得る）。このツールアーキテクチャは、露光前に反応しないように、半導体基板またはウエハなどのワークピースを真空下で移送することを可能にする。堆積モジュールとリソグラフィツールの統合は、$H_2O$、$O_2$などの周囲ガスによる入射光子の強い光吸収を考慮して、ＥＵＶＬも大幅に低減された圧力を必要とするという事実によって促進される。

【０３７１】

上記のように、この統合されたアーキテクチャは、説明されたプロセスを実施するためのツールの可能な実施形態の１つにすぎない。プロセスはまた、より従来型のスタンドアロンＥＵＶＬスキャナを用いて、およびモジュールとして、例えば図９を参照して説明されているが統合されたパターニングモジュールがない、スタンドアロンであるか、エッチング、ストリップなどの他のツール（例えば、Ｌａｍ　ＫｉｙｏまたはＧａｍｍａツール）とクラスタアーキテクチャに統合されている、Ｌａｍ　Ｖｅｃｔｏｒツールなどの堆積リアクタを用いて実施することができる。

【０３７２】

エアロック９４２は、堆積モジュール９２０ａを機能させるＶＴＭ９３８からパターニングモジュール９４０への基板の移送を指す、「搬出」ロードロックであり得、エアロック９４６は、パターニングモジュール９４０からＶＴＭ９３８に戻る基板の移送を指す、「搬入」ロードロックであってもよい。搬入ロードロック９４６はまた、基板のアクセスおよび出口のためのツールの外部へのインターフェースを提供することができる。各プロセスモジュールは、モジュールをＶＴＭ９３８にインターフェースさせるファセットを有する。例えば、堆積プロセスモジュール９２０ａは、ファセット９３６を有する。各ファセット内では、センサ、例えば図示のセンサ１～１８を使用して、それぞれのステーション間を移動する際にウエハ９２６の通過を検出する。パターニングモジュール９４０ならびにエアロック９４２および９４６は、図示されていない追加のファセットおよびセンサを同様に備えることができる。

【０３７３】

主ＶＴＭロボット９２２は、エアロック９４２および９４６を含むモジュール間でウエハ９２６を移送する。一実施形態では、ロボット９２２は１つのアームを有し、別の実施形態では、ロボット９２２は２つのアームを有し、各アームは、搬送のためにウエハ９２６などのウエハを持ち上げるエンドエフェクタ９２４を有する。フロントエンドロボット９４４は、その中において、ウエハ９２６を搬出エアロック９４２からパターニングモジュール９４０に、パターニングモジュール９４０から搬入エアロック９４６に移送するために使用される。フロントエンドロボット９４４はまた、基板のアクセスおよび出口のために、搬入ロードロックとツールの外部との間でウエハ９２６を搬送することができる。搬入エアロックモジュール９４６が大気圧と真空との間の環境を適合させる能力を有するので、ウエハ９２６は、損傷を受けることなく２つの圧力環境の間を移動することができる。

【０３７４】

ＥＵＶＬツールは、堆積ツールよりも高い真空で動作することに留意されたい。この場合、パターニングツールに入る前に基板の脱ガスを可能にするために、堆積ツールとＥＵＶＬツールとの間の移送中に基板の真空環境を増加させることが望ましい。搬出エアロック９４２は、一定期間にわたってパターニングモジュール９４０内の圧力よりも高くない低圧で移送されたウエハを保持し、かつオフガスを排出することによってこの機能を提供することができ、それによりパターニングツール９４０の光学系が基板からのオフガスによって汚染されなくなる。排出オフガスエアロックに対して適切な圧力は、１Ｅ－８Ｔｏｒｒ以下である。

【０３７５】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ（１つまたは複数の物理的または論理的コントローラを含むことができる）が、クラスタツールおよび／またはその別々のモジ

ュールの動作の一部またはすべてを制御する。コントローラは、クラスタアーキテクチャに対してローカルであり得るか、または製造フロアのクラスタアーキテクチャの外部に位置し得るか、または遠隔地に位置し、ネットワークを介してクラスタアーキテクチャに接続され得ることに留意されたい。システムコントローラ９５０は、１つまたは複数のメモリデバイスと、１つまたは複数のプロセッサとを含むことができる。プロセッサは、中央処理装置（ＣＰＵ）またはコンピュータ、アナログおよび／またはデジタル入出力接続、ステッピングモータコントローラボード、および他の同様の構成要素を含み得る。適切な制御動作を実施するための命令が、プロセッサ上で実行される。これらの命令は、コントローラに関連付けられたメモリデバイスに記憶することができ、またはネットワークを介して提供することができる。特定の実施形態では、システムコントローラは、システム制御ソフトウェアを実行する。

【０３７６】

システム制御ソフトウェアは、適用のタイミングおよび／またはツールもしくはモジュール動作の任意の態様の大きさを制御するための命令を含むことができる。システム制御ソフトウェアは、任意の適切な方法で構成され得る。例えば、様々なプロセスツール構成要素サブルーチンまたは制御オブジェクトは、様々なプロセスツールプロセスを実行するのに必要なプロセスツール構成要素の動作を制御するために書かれてもよい。システム制御ソフトウェアは、任意の適切なコンピュータ可読プログラミング言語でコード化され得る。いくつかの実施形態では、システム制御ソフトウェアは、上述の様々なパラメータを制御するための入出力制御（ＩＯＣ）シーケンス命令を含む。例えば、半導体製作プロセスの各段階は、システムコントローラによって実行される１つまたは複数の命令を含み得る。例えば、凝縮、堆積、蒸着、パターニング、および／またはエッチング段階に対するプロセス条件を設定するための命令は、対応するレシピ段階に含まれてもよい。

【０３７７】

ウエハの移動を制御するコンピュータは、クラスタアーキテクチャに対してローカルであり得るか、または製造フロアのクラスタアーキテクチャの外部に位置し得るか、または遠隔地に位置し、ネットワークを介してクラスタアーキテクチャに接続され得ることに留意されたい。図６、図７、図８、または図１０のいずれかに関して上で説明したコントローラは、図９のツールを用いて実装され得る。

【０３７８】

図１０は、（例えば、膜の蒸気ベースの堆積のための）堆積チャンバの一例を示す。分かるように、蓋１００８を含む処理チャンバ１００２を有する装置１０００が図示されている。処理チャンバ１００２は、処理チャンバ１００２の壁の１つを通るウエハ移送通路１００４を含んでもよく、ウエハ移送通路１００４は、基板１０２２が通過して処理チャンバ１００２の内部に入ることができるようなサイズであり、そこで基板１０２２は、基板支持体１０２４上に載置され得る。ウエハ移送通路１００４は、ウエハ移送通路を密閉または開放するように動作することができるゲート弁１００６または同様のドア機構を有してもよく、それによって処理チャンバ１００２内の環境をゲート弁１００６の反対側の環境から隔離することが可能である。例えば、処理チャンバ１００２には、隣り合う移送チャンバに位置するウエハハンドリングロボットを介して基板１０２２が提供されてもよい。そのような移送チャンバは、例えば、その周囲に配置された複数の処理チャンバ１００２を有し得、そのような各処理チャンバ１００２は、対応するゲート弁１００６を介して移送チャンバと接続される。

【０３７９】

ウエハ支持体１０２４は、例えば、基板１０２２を支持するためのウエハ支持面を提供するために使用され得る静電チャック（ＥＳＣ）１０２６を含み得る。ＥＳＣ１０２６は、例えば、ベースプレート１０３４の上に載置される上部プレート１０２８に接合されるベースプレート１０３４を含んでもよい。上部プレート１０２８は、例えば、セラミック材料で作製されてもよく、その中にいくつかの他の構成要素が埋め込まれていてもよい。図示の例では、上部プレート１０２８には、２つの別々の電気システムが埋め込まれてい

る。そのようなシステムの１つは、静電クランプ電極システムであり、これは、基板１０２２内に電荷を生成するために使用され得る１つまたは複数のクランプ電極１０３２を有し得、これにより基板１０２２が上部プレート１０２８のウエハ支持面に対して引き寄せられるようにする。図１０の実施態様では、双極静電クランプシステムを提供する２つのクランプ電極１０３２が存在するが、いくつかの実施態様では、単極静電クランプシステムを提供するために単一のクランプ電極１０３２のみを使用することができる。

【０３８０】

他のシステムは、処理条件中に基板１０２２の温度を制御するために使用され得る熱制御システムである。図１０では、熱制御システムは、互いに同心であり、クランプ電極１０３２の下に位置する４つの環状抵抗ヒータトレース１０３０ａ、１０３０ｂ、１０３０ｃ、および１０３０ｄを特徴とするマルチゾーン熱制御システムである。中央の抵抗ヒータトレース１０３０ａは、いくつかの実施態様では、概して円形のエリアを満たしてもよく、各抵抗ヒータトレース１０３０ａ／ｂ／ｃ／ｄは、対応する環状領域内で概して蛇行状または他の蛇行した経路をたどってもよい。各抵抗ヒータトレース１０３０ａ／ｂ／ｃ／ｄを個々に制御し、上部プレート１０２８に様々な放射状加熱プロファイルを提供することができ、そのような４ゾーン加熱システムは、例えば、場合によっては±０．５℃の温度均一性を有するように基板１０２２を維持するように制御され得る。図１０の装置１０００はＥＳＣ１０２６内の４ゾーン加熱システムを特徴とするが、他の実施態様では、４つよりも多いまたは少ないゾーンを有する単一ゾーンまたはマルチゾーン加熱システムを使用することができる。

【０３８１】

例えば、上述の温度制御機構のいくつかの実施態様では、抵抗加熱トレースの代わりにヒートポンプが使用されてもよい。例えば、いくつかの実施態様では、抵抗ヒータトレースは、その一方の側から他方の側に熱を「ポンプ」するように制御され得るペルチェ接合または他の同様のデバイスによって置き換えられるか、または増強され得る。そのような機構は、例えば、上部プレート１０２８（したがって基板１０２２）から熱を引き出し、熱をベースプレート１０３４および熱交換通路１０３６に導くために使用され得、それによって所望に応じて、基板１０２２をより迅速かつより効果的に冷却することが可能になる。

【０３８２】

ＥＳＣ１０２６はまた、例えば、上部プレート１０２８の下側に構造的支持を提供するために使用され得、熱分散システムとしても作用し得るベースプレート１０３４を含み得る。例えば、ベースプレート１０３４は、ベースプレート１０３４全体にほぼ分散して配置される１つまたは複数の熱交換通路１０３６を含んでもよく、例えば、熱交換通路１０３６は、ベースプレート１０３４の中心の周りで蛇行状、円形のスイッチバック状、または螺旋状のパターンをたどることが可能である。使用中に熱交換媒体、例えば、水または不活性フッ素化液体を、熱交換通路１０３６を通して循環させることができる。熱交換媒体の流量および温度は、ベースプレート１０３４内で特定の加熱または冷却挙動をもたらすように外部から制御され得る。

【０３８３】

ＥＳＣ１０２６は、例えば、ウエハ支持コラム１０４４と接続され、かつウエハ支持コラム１０４４によって支持されるウエハ支持ハウジング１０４２によって支持され得る。ウエハ支持コラム１０４４は、例えば、ケーブリング、流体流導管、および他の機器をベースプレート１０３４および／または上部プレート１０２８の下面に通すための配線通路１０４８の他の通過路を有してもよい。例えば、図１０には示されていないが、電力を抵抗ヒータトレース１０３０ａ／ｂ／ｃ／ｄに供給するためのケーブリングは、電力をクランプ電極１０３２に供給するためのケーブリングと同様に、配線通路１０４８を介して通されてもよい。他のケーブル、例えば、温度センサ用のケーブルもまた、配線通路１０４８を通ってウエハ支持体１０２４の内部の場所に通されてもよい。温度制御可能なベースプレート１０３４を有する実施態様では、ベースプレート１０３４間で熱交換媒体を搬送

するための導管もまた、配線通路１０４８を介して通されてもよい。過度の乱雑さを避けるために、そのようなケーブルおよび導管は図１０には図示されていないが、それでもなお存在することを理解されたい。

【０３８４】

図１０の装置１０００はまた、可動支持をウエハ支持コラム１０４４に提供することができる基板支持Ｚアクチュエータ１０４６を含む。ウエハ支持Ｚアクチュエータ１０４６を作動させ、ウエハ支持コラム１０４４、およびそれによって支持されるウエハ支持体１０２４を、処理チャンバ１００２の反応空間１０２０内で、例えば、最大数インチだけ垂直に上下に移動させることができる。これを行う際、基板１０２２とシャワーヘッド１０１０の下面との間のギャップ距離Ｘは、様々なプロセス条件に応じて調節され得る。

【０３８５】

ウエハ支持体１０２４はまた、いくつかの実施態様では、様々なプロセス条件を制御および／または微調節するために使用され得る１つまたは複数のエッジリングを含み得る。図１０では、例えば、下側エッジリング１０４０ａおよび１０４０ｂの上に位置する上側エッジリング１０３８が設けられ、これらはウエハ支持ハウジング１０４２および第３の下側エッジリング１０４０ｃによって支持される。

上側エッジリング１０３８は、例えば、一般に基板１０２２と同じ処理環境に曝露されてもよく、下側エッジリング１０４０ａ／ｂ／ｃは、一般に、処理環境から遮蔽され得る。上側エッジリング１０３８の露出が増加するため、上側エッジリング１０３８の寿命は限られており、下側エッジリング１０４０ａ／ｂ／ｃと比較してより頻繁な交換または洗浄が必要となる場合がある。

【０３８６】

装置１０００はまた、処理中および処理終了後に処理チャンバ１００２からプロセスガスを除去するためのシステムを含むことができる。例えば、処理チャンバ１００２は、ウエハ支持コラム１０４４を取り囲む環状プレナム１０５６を含んでもよい。環状プレナム１０５６は、次に、例えば、装置１０００の下の下地床の下に位置し得るような、真空ポンプと接続され得る真空フォアライン１０５２と流体的に接続することができる。レギュレータ弁１０５４が、真空フォアライン１０５２と処理チャンバ１００２との間に設けられ、真空フォアライン１０５２への流れを制御するために作動させることができる。いくつかの実施態様では、環状プレナム１０５６への流れをウエハ支持コラム１０４４の周囲にさらに均一に分散させる役割を果たし得るバッフル１０５０、例えば、環状プレートまたは他の構造を設け、基板１０２２を横切って流れる反応剤において流れの不均一性が発生する可能性を低減することができる。

【０３８７】

シャワーヘッド１０１０は、示すように、デュアルプレナムシャワーヘッド１０１０であり、第１の入口１０１６を介してプロセスガスが供給される第１のプレナム１０１２と、第２の入口１０１８を介してプロセスガスが供給される第２のプレナム１０１４とを含む。一般に、前駆体および逆反応剤の放出前に前駆体と逆反応剤との間の分離を維持するために２つのプレナムを用いることができる。シャワーヘッド１０１０は、いくつかの実施態様では、３つ以上のプレナムを有してもよい。場合によっては、前駆体を処理チャンバ１００２の反応空間１０２０に送給するために単一のプレナムが使用される。各プレナムは、シャワーヘッド１０１０のフェースプレート（フェースプレートは、最下部のプレナムと反応空間１０２０との間に介在されるシャワーヘッド１０１０の部分である）を通して、それぞれのプレナムを反応空間１０２０と流体的に接続する対応するガス分配ポートのセットを有してもよい。

【０３８８】

シャワーヘッド１０１０の第１の入口１０１６および第２の入口１０１８には、ガス供給システムを介して処理ガスを供給することができ、ガス供給システムは、本明細書で前述したように、１つまたは複数の前駆体および／または逆反応剤を提供するように構成され得る。図示の装置１０００は、複数の前駆体および複数の逆反応剤を提供するように構

成される。例えば、第１の弁マニホールド１０６８ａは、前駆体を第１の入口１０１６に供給するように構成され得る一方、第２の弁マニホールド１０６８ｂは、他の前駆体または他の逆反応剤を第２の入口１０１８に供給するように構成され得る。

【０３８９】

第１の弁マニホールド１０６８ａは、１つまたは複数の前駆体を第１の入口１０１６に供給するように構成され得る一方、第２の弁マニホールド１０６８ｂは、他の前駆体または他の反応剤を第２の入口１０１８に供給するように構成され得る。この例では、第１の弁マニホールド１０６８ａは、例えば、複数の弁Ａ１～Ａ５を含む。弁Ａ２は、例えば、第１の気化器１０７２ａと流体的に接続された１つのポート、バイパスライン１０７０ａと流体的に接続された別のポート、および別の３方弁Ａ３上のポートと流体的に接続された第３のポートを有する三方弁であってもよい。同様に、弁Ａ４は、第２の気化器１０７２ｂと流体的に接続された１つのポート、バイパスライン１０７０ａと流体的に接続された別のポート、および別の３方弁Ａ５上のポートと流体的に接続された第３のポートを有する別の三方弁であってもよい。弁Ａ５上の他のポートの１つは、第１の入口１０１６と流体的に接続され得、弁Ａ５上の残りのポートは、弁Ａ３上の残りのポートの１つと流体的に接続され得る。次に、弁Ａ３上の残りのポートは、弁Ａ１と流体的に接続され得、弁Ａ１は、弁Ａ３とパージガス源１０７４、例えば、窒素、アルゴン、または他の適切な不活性ガス（前駆体および／または逆反応剤に関する）源との間に流体的に介在することができる。いくつかの実施形態では、第１の弁マニホールドのみが用いられる。

【０３９０】

本開示の目的のために、「流体的に接続された」という用語は、「電気的に接続された」という用語が互いに接続されて電気接続を形成する構成要素に関して使用される方法と同様に、流体接続を形成するために互いに接続され得る容積、プレナム、穴などに関して使用される。「流体的に介在された」という用語は、使用される場合、少なくとも２つの他の構成要素、容積、プレナム、または穴と流体的に接続された構成要素、容積、プレナム、または穴を指すために使用され得、それによりそれらの他の構成要素、容積、プレナム、または穴の１つからそれらの構成要素、容積、プレナム、または穴の他のまたは別のものに流れる流体は、それらの構成要素、容積、プレナム、または穴の他のまたは別のものに達する前に最初に「流体的に介在された」構成要素を通って流れる。例えば、ポンプがリザーバと出口との間に流体的に介在される場合、リザーバから出口に流れた流体は、出口に達する前に最初にポンプを通って流れる。

【０３９１】

第１の弁マニホールド１０６８ａは、例えば、気化器１０７２ａおよび１０７２ｂの一方または両方からの蒸気を処理チャンバ１００２に流すか、または第１のバイパスライン１０７０ａを通して真空フォアライン１０５２に流すように制御可能とすることができる。第１の弁マニホールド１０６８ａはまた、パージガスをパージガス源１０７４から第１の入口１０１６に流すように制御可能であってもよい。

【０３９２】

例えば、蒸気を第１の気化器１０７２ａから反応空間１０２０に流すために、弁Ａ２を作動させ、第１の気化器１０７２ａからの蒸気を最初に第１のバイパスライン１０７０ａに流すことができる。この流れは、蒸気の流れが定常状態の流れ条件に達するのに十分な期間にわたって維持され得る。十分な時間が経過した後（または流量計（使用される場合）が流量が安定していることを示した後）、弁Ａ２、Ａ３、およびＡ５を作動させ、第１の気化器１０７２ａからの蒸気流を第１の入口に向けることができる。弁Ａ４およびＡ５を用いた同様の動作を実施し、蒸気を第２の気化器１０７２ｂから第１の入口１０１６に送給することが可能である。場合によっては、パージガス源１０７４からのパージガスを第１の入口１０１６に流すように弁Ａ１、Ａ３、およびＡ５を作動させることによって、第１のプレナム１０１２から蒸気のうちの１つをパージすることが望ましい場合がある。いくつかの追加の実施態様では、パージガスからのガスを第１の入口１０１６に流すのと並行して、気化器１０７２ａまたは１０７２ｂのうちの１つから蒸気を同時に流すことが

望ましい場合がある。そのような実施態様は、かかる蒸気に含まれる反応剤の濃度を希釈するために使用されてもよい。

【０３９３】

第２の弁マニホールド１０６８ｂを同様の方式で、例えば、弁Ｂ１～Ｂ５を制御することによって制御し、蒸気を気化器１０７２ｃおよび１０７２ｄから第２の入口１０１８または第２のバイパスライン１０７０ｂに供給することができることが理解されよう。第１の入口１０１６および第２の入口１０１８への前駆体、逆反応剤、および他の反応剤の流れを制御するための弁を含む単一の一体マニホールドを含む、異なるマニホールド配置も同様に利用することができることがさらに理解されよう。

【０３９４】

前述したように、いくつかの装置１０００は、より少ない数の蒸気源、例えば、２つの気化器１０７２のみを特徴とすることができ、その場合弁マニホールド１０６８は、より少ない数の弁、例えば、弁Ａ１～Ａ３のみを有するように修正されてもよい。

【０３９５】

上述したように、膜の乾式堆積を行うために使用され得る装置１０００などの装置は、処理チャンバ１００２内で特定の温度プロファイルを維持するように構成され得る。特に、そのような装置１０００は、前駆体および／または逆反応剤と直接接触する装置１００２のほとんどの機器よりも低い温度、例えば、少なくとも２５℃～５０°低い温度に基板１０２２を維持するように構成され得る。加えて、前駆体および／または逆反応剤と直接接触する装置１０００の機器の温度は、そのような機器の表面上での気化した反応剤の凝縮が阻止されるのに十分に高い高温レベルに保つことができる。同時に、基板１０２２の温度は、基板１０２２上での反応剤の凝縮、または少なくとも堆積を促進するレベルに制御することが可能である。

【０３９６】

そのような温度制御を提供するために、様々な加熱システムが装置１０００に含まれてもよい。例えば、処理チャンバ１００２は、カートリッジヒータ１０５８を受け入れるためのレセプタクルを有してもよく、例えば、概して円筒形の内部容積を有するが、正方形または長方形の外部形状を有する処理チャンバ１００２の場合、カートリッジヒータ１０５８を受け入れるための垂直穴をチャンバ１００２のハウジングの四隅に開けることが可能である。いくつかの実施態様では、シャワーヘッド１０１０は、シャワーヘッド１０１０の露出した上面全体にわたって熱を加えてシャワーヘッド温度を高く保つために使用され得るヒータブランケット１０６０で覆うことができる。気化した反応剤を気化器１０７２からシャワーヘッド１０１０に導くために使用される様々なガスラインを加熱することもまた、有益であり得る。例えば、抵抗ヒータテープをかかるガスラインの周りに巻き付け、それらを高温に加熱するために使用することが可能である。図１０に示すように、バイパスライン１０７０を含め、前駆体および／または逆反応剤が通って流れる可能性のあるガスラインのすべては、加熱されているものとして示されている。唯一の例外は、弁マニホールド１０６８から第１の入口１０１６および第２の入口１０１８へのガスラインであり、これは非常に短く、シャワーヘッド１０１０によって間接的に加熱され得る。もちろん、所望に応じて、これらのガスラインであっても積極的に加熱することができる。いくつかの実施態様では、ヒータをゲート弁１００６に近接して設け、熱をゲート弁にも提供することが可能である。

【０３９７】

装置１０００の様々な動作システムは、コントローラ１０８４によって制御することができ、コントローラ１０８４は、互いに動作可能に接続され、装置１０００の様々なシステムおよびサブシステムと通信可能に接続されてこれらのシステムに対する制御機能性を提供する１つまたは複数のプロセッサ１０８６および１つまたは複数のメモリデバイス１０８８を含み得る。例えば、コントローラ１０８４は、弁Ａ１～Ａ５およびＢ１～Ｂ５、様々なヒータ１０５８、１０６０、気化器１０７２、レギュレータ弁１０５４、ゲート弁１００６、ウエハ支持Ｚアクチュエータなどを制御するように構成することができる。

【０３９８】
膜層が基板１０２２上に堆積されると、基板１０２２は、上記のように、追加の動作（例えば、本明細書に記載のいずれか）のために、１つまたは複数の後続の処理チャンバまたはツールに移送され得る。さらなる堆積装置は、２０２０年６月２２日に出願され、国際公開番号ＷＯ２０２０／２６３７５０号として公開された「ＡＰＰＡＲＡＴＵＳ　ＦＯＲ　ＰＨＯＴＯＲＥＳＩＳＴ　ＤＲＹ　ＤＥＰＯＳＩＴＩＯＮ」と題する国際特許出願第ＰＣＴ／ＵＳ２０２０／０３８９６８号に記載されており、上記の開示は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【０３９９】
本開示の実施形態は、そのような処理および処理装置を対象とする。
【０４００】
実施例
実施例１：酸を用いた有機スズテルル（有機Ｓｎ－Ｔｅ）膜の乾式現像
本開示は、ＳｎおよびＴｅを含むバイメタルＰＲなど、吸収性の高い金属含有フォトレジスト（ＰＲ）に対する乾式現像方法の使用を包含する。酸化水酸化スズを含むＰＲと比較して、追加の吸収性の高い金属元素（例えば、Ｔｅ、Ｓｂ、Ｂｉ、および本明細書に記載の他の元素）を含むレジスト膜を組み込んでＥＵＶ吸収をさらに改善し、潜在的にリソグラフィコストを下げることができる。場合によっては、膜にＴｅのような元素を組み込むことによって、Ｔｅを欠く対照膜と比較して、ＥＵＶ吸収を最大５０％改善することができる。
【０４０１】
新しい元素を組み込むと、ＰＲの材料組成および性質が実質的に変化する可能性があり、追加の現像方法が必要になる場合がある。例えば、同様のハロゲン化物ベースの化学物質はバイメタルＳｎ－Ｔｅ　ＰＲ材料をある程度エッチングすることができるが、Ｔｅ含有反応生成物（例えば、ハロゲン化テルル化合物）の揮発性が低いこと、およびＳｎとＴｅとの間のエッチング選択性は、特に室温未満の温度においてさらなる課題を引き起こす可能性がある。酸素含有反応剤と共に酸分子（例えば、無機酸、有機酸、または本明細書に記載の他の酸）の蒸気を使用して、そのようなバイメタルレジスト材料を現像することができる。１つの非限定的な例では、乾式現像は、ハロゲン含有酸（例えば、ＨＣｌ、ＨＢｒ、ＨＩ、またはトリフルオロ酢酸）と、酸素含有反応剤として$O_2$を使用することを含む。特定の実施形態では、酸素含有反応剤を１つまたは複数のエッチングガスと混合すると、酸素含有反応剤を含まないエッチングガスと比較して、より安定したエッチングを行うことができる。
【０４０２】
ハロゲン含有酸に加えて、現像は、分解または加水分解して酸分子を生成することができる分子の使用を含み得る。そのような分子には、非露光有機Ｓｎ－Ｔｅ膜を選択的に除去してネガ型パターンを生成することができる$BCl_3$などが挙げられ得る。
【０４０３】
無機酸分子に加えて、有機酸を用いて非露光領域を選択的に除去することができる。いくつかの実施形態では、有機酸は、適度に高い蒸気圧を有する。非限定的な有機酸には、トリフルオロ酢酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、および本明細書（例えば、表１）に記載の他の酸が挙げられる。特定の実施形態では、有機酸は、２５℃で約１Ｔｏｒｒ以上の蒸気圧を有する。

【表１】

[Table 1]

表1

| 名前 | 蒸気圧 [Torr, 25° C] |
|---|---|
| トリフルオロ酢酸 | 110 Torr |
| ギ酸 | 42.6 Torr |
| 酢酸 | 15.7 Torr |
| プロピオン酸 | 3.53 Torr |
| 酪酸 | 1.65 Torr |
| グリコール酸 | 0.02 Torr |

【０４０４】

現像後、酸への曝露の結果として形成された生成物を除去するために、追加の動作を実施することができる。一例では、さらなる動作は、高温（例えば、最大約１５０℃の温度、約０℃～２００℃、０℃～１７５℃、または０℃～１５０℃の温度、またはベーク動作について本明細書に記載の温度）への曝露を含むことができる。別の例では、例えば、約０℃～３００℃、０℃～２５０℃、または０℃～２００℃の温度でのハードベーク動作への曝露をさらに含むことができる。私の機構に限定されることを望むものではないが、高温は、非露光エリアでの酸曝露から形成された反応生成物を気化させるのに有用であり得る。反応生成物は、膜内の元素と酸からの原子との間の反応から生じるあらゆる生成物であり得る。非限定的な反応生成物は金属ハロゲン化物を含むことができ、膜は金属を供給し、酸はハロゲンを供給するハロゲン含有酸である。金属ハロゲン化物の例には、$MX_2$、$MX_3$、または$MX_4$が挙げられ、Ｍは、高吸収元素（例えば、Ｔｅ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、および／またはＢｉ）であり、Ｘは、ハロゲンである。金属ハロゲン化物には、ハロゲン化テルル（例えば、$TeCl_2$、$TeBr_2$、$TeI_2$など）も挙げられ得る。別の非限定的な反応生成物は金属酢酸塩を含むことができ、膜は金属を供給し、酸は酢酸塩を供給する酢酸塩含有酸である。

【０４０５】

さらに別の例では、さらなる動作は、プラズマへの曝露を含むことができる。機構によって限定されることを望むものではないが、プラズマは、現像動作または酸への曝露の結果として形成される残留種または他の生成物を除去するために使用され得る。プラズマは、任意の化学物質、不活性ガス、または反応性ガス、例えばハロゲン化水素（例えば、ＨＣｌ、ＨＢｒ、ＨＦなど）または他のハロゲン含有分子（例えば、$BCl_3$、$C_xF_y$、$C_xF_yH_z$など）を含むことができる。

【０４０６】

特定の実施形態では、ここで説明される乾式現像戦略は、吸収性の高い金属含有レジスト材料（例えば、有機Ｓｎ－Ｔｅ膜）に対してすべての乾式プロセス（例えば、堆積から現像まで）を可能にすることができる。

【０４０７】

<u>実施例２：酸を用いた有機スズテルル（有機Ｓｎ－Ｔｅ）膜の湿式現像</u>

本開示は、ＳｎおよびＴｅを含むバイメタルＰＲなど、吸収性の高い金属含有フォトレジスト（ＰＲ）に対する湿式現像方法の使用を包含する。異なる溶媒または溶媒混合物中の酸溶液を使用して、そのようなバイメタルレジスト材料を現像し、ネガ型パターンを生

成することができる。酸濃度と溶媒／溶媒混合物のタイプの両方が、選択性およびエッチング速度、ひいてはレジストの露光感度に影響を与える可能性がある。

【０４０８】

特定の実施形態では、異なる溶媒または溶媒混合物中の酸溶液は、非露光レジスト材料を選択的に除去し、ネガ型パターンを生成することができる。一実施形態では、溶液中の無機酸が用いられ、このプロセスでは、０．１％（ｖ／ｖ）という低い濃度であっても、より良好な選択性およびより高いエッチング速度が示された。非限定的な無機酸には、ハロゲン化水素（例えば、ＨＣｌ、ＨＢｒ、ＨＩ、およびそれらの組み合わせ）、リン酸、硫酸、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【０４０９】

他の実施形態では、溶液中の有機酸が用いられる。非限定的な有機酸には、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。そのような有機酸は、任意の有用な濃度、例えば溶媒（例えば、水などの水性溶媒）中、約０．１％（ｖ／ｖ）を超える、または約０．１％（ｖ／ｖ）～１０％（ｖ／ｖ）の酸で使用することができる。

【０４１０】

任意の溶媒が、溶液中で用いられてもよい。一実施形態では、溶媒は、水性溶媒、例えば、水である。別の実施形態では、溶媒は、有機溶媒である。非限定的な有機溶媒には、アルコール（例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ））、ケトン（例えば、２－ヘプタノン、アセトンなど）、エーテル（例えば、プロピレングリコールメチルエーテル（ＰＧＭＥ）またはプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ））、エステル（例えば、酢酸ｎ－ブチル、γ－ブチロラクトン、または３－エトキシプロピオン酸エチル（ＥＥＰ））、ならびにそれらの組み合わせが挙げられ、これらは湿式現像液として使用することができる。溶媒／溶媒混合物の選択は、選択性および／またはエッチング速度に影響を与える可能性がある。

【０４１１】

<u>定義</u>

「酸」とは、プロトンを供与することが可能な、または電子対と共有結合を形成することが可能な任意の分子、イオン、または化合物を意味する。

【０４１２】

「アシルオキシ」または「アルカノイルオキシ」とは、本明細書で互換的に使用される場合、オキシ基を介して親分子基に結合した、本明細書で定義されるアシル基またはアルカノイル基を意味する。特定の実施形態では、アルカノイルオキシは、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ａｋであり、Ａｋは、本明細書で定義されるアルキル基である。いくつかの実施形態では、非置換アルカノイルオキシは、$C_{2-7}$アルカノイルオキシ基である。例示的なアルカノイルオキシ基には、アセトキシが挙げられる。

【０４１３】

「アルケニル」とは、１つまたは複数の二重結合を有する任意選択で置換された$C_{2-24}$アルキル基を意味する。アルケニル基は、環式（例えば、$C_{3-24}$シクロアルケニル）または非環式であり得る。アルケニル基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、アルケニル基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。非限定的な非置換アルケニル基には、アリルおよびビニルが挙げられる。いくつかの実施形態では、非置換アルケニル基は、$C_{2-6}$、$C_{2-8}$、$C_{2-10}$、$C_{2-12}$、$C_{2-16}$、$C_{2-18}$、$C_{2-20}$、$C_{2-24}$、$C_{3-8}$、$C_{3-10}$、$C_{3-12}$、$C_{3-16}$、$C_{3-18}$、$C_{3-20}$、または$C_{3-24}$アルケニル基である。

【０４１４】

「アルケニレン」とは、アルケニル基の多価（例えば、二価）形態を意味し、これは、１つまたは複数の二重結合を有する任意選択で置換された$C_{2-24}$アルキル基である。アルケニレン基は、環状（例えば、$C_{3-24}$シクロアルケニル）または非環状とすることができる。アルケニレン基は、置換または非置換であり得る。例えば、アルケニレン基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる

。例示的な非限定的なアルケニレン基には、－ＣＨ＝ＣＨ－または－ＣＨ＝ＣＨＣＨ$_2$－が挙げられる。

【０４１５】

「アルコキシ」とは、－ＯＲを意味し、Ｒは、本明細書で説明される任意選択で置換されたアルキル基である。例示的なアルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、トリハロアルコキシ、例えばトリフルオロメトキシなどが挙げられる。アルコキシ基は、置換または非置換であり得る。例えば、アルコキシ基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。例示的な非置換アルコキシ基には、Ｃ$_{1-3}$、Ｃ$_{1-6}$、Ｃ$_{1-12}$、Ｃ$_{1-16}$、Ｃ$_{1-18}$、Ｃ$_{1-20}$、またはＣ$_{1-24}$アルコキシ基が挙げられる。

【０４１６】

「アルキル」および接頭語「アルク」とは、１～２４個の炭素原子の分枝または非分枝の飽和炭化水素基、例えばメチル（Ｍｅ）、エチル（Ｅｔ）、ｎ－プロピル（ｎ－Ｐｒ）、イソプロピル（ｉ－Ｐｒ）、シクロプロピル、ｎ－ブチル（ｎ－Ｂｕ）、イソブチル（ｉ－Ｂｕ）、ｓ－ブチル（ｓ－Ｂｕ）、ｔ－ブチル（ｔ－Ｂｕ）、シクロブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ｓ－ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エイコシル、テトラコシルなどを意味する。アルキル基は、環状（例えば、Ｃ$_{3-24}$シクロアルキル）または非環状とすることができる。アルキル基は、分岐または非分岐であり得る。アルキル基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、アルキル基は、ハロアルキルを含むことができ、アルキル基は、本明細書で説明される１つまたは複数のハロ基によって置換される。別の例では、アルキル基は、以下からなる群から独立して選択される１、２、３個、または２個以上の炭素のアルキル基の場合には４個の置換基で置換することができる：（１）Ｃ$_{1-6}$アルコキシ（例えば、－Ｏ－Ａｋ、Ａｋは、任意選択で置換されたＣ$_{1-6}$アルキルである）、（２）アミノ（例えば、－ＮＲ$^{N1}$Ｒ$^{N2}$、Ｒ$^{N1}$およびＲ$^{N2}$の各々は、独立して、Ｈまたは任意選択で置換されたアルキルであり、またはＲ$^{N1}$およびＲ$^{N2}$は、各々が結合している窒素原子と一緒になって、ヘテロシクリル基を形成する）、（３）アリール、（４）アリールアルコキシ（例えば、－Ｏ－Ｌｋ－Ａｒ、Ｌｋは、任意選択で置換されたアルキルの二価形態であり、Ａｒは、任意選択で置換されたアリールである）、（５）アリーロイル（例えば、－Ｃ（Ｏ）－Ａｒ、Ａｒは、任意選択で置換されたアリールである）、（６）シアノ（例えば、－ＣＮ）、（７）カルボキシアルデヒド（例えば、－Ｃ（Ｏ）Ｈ）、（８）カルボキシル（例えば、－ＣＯ$_2$Ｈ）、（９）Ｃ$_{3-8}$シクロアルキル（例えば、一価の飽和または不飽和非芳香族環状Ｃ$_{3-8}$炭化水素基）、（１０）ハロ（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）、（１１）ヘテロシクリル（例えば、別段の指定がない限り、窒素、酸素、リン、硫黄、またはハロなどの１、２、３、または４個の非炭素ヘテロ原子を含む５、６、または７員環）、（１２）ヘテロシクリルオキシ（例えば、－Ｏ－Ｈｅｔ、Ｈｅｔは、本明細書で説明されるヘテロシクリルである）、（１３）ヘテロシクリロイル（例えば、－Ｃ（Ｏ）－Ｈｅｔ、Ｈｅｔは、本明細書で説明されるヘテロシクリルである）、（１４）ヒドロキシル（例えば、－ＯＨ）、（１５）Ｎ－保護アミノ、（１６）ニトロ（例えば、－ＮＯ$_2$）、（１７）オキソ（例えば、＝Ｏ）、（１８）－ＣＯ$_2$Ｒ$^A$、Ｒ$^A$は、（ａ）Ｃ$_{1-6}$アルキル、（ｂ）Ｃ$_{4-18}$アリール、および（ｃ）（Ｃ$_{4-18}$アリール）Ｃ$_{1-6}$アルキル（例えば、－Ｌｋ－Ａｒ、Ｌｋは、任意選択で置換されたアルキル基の二価形態であり、Ａｒは、任意選択で置換されたアリールである）からなる群から選択される、（１９）－Ｃ（Ｏ）ＮＲ$^B$Ｒ$^C$、Ｒ$^B$およびＲ$^C$の各々は、独立して、（ａ）水素、（ｂ）Ｃ$_{1-6}$アルキル、（ｃ）Ｃ$_{4-18}$アリール、および（ｄ）（Ｃ$_{4-18}$アリール）Ｃ$_{1-6}$アルキル（例えば、－Ｌｋ－Ａｒ、Ｌｋは、任意選択で置換されたアルキル基の二価形態であり、Ａｒは、任意選択で置換されたアリールである）からなる群から選択される、ならびに（２０）－ＮＲ$^G$Ｒ$^H$、Ｒ$^G$およびＲ$^H$の各々は、独立して、（ａ）水素、（ｂ）Ｎ－保護基、（ｃ）Ｃ$_{1-6}$アルキル、（ｄ）Ｃ$_{2-6}$アルケニル（例えば、１つまたは複数の二重結合を有する任意選択で置換されたアルキル）、（ｅ）Ｃ$_{2-6}$アルキニル（例えば、１

つまたは複数の三重結合を有する任意選択で置換されたアルキル）、（ｆ）$C_{4-18}$アリール、（ｇ）（$C_{4-18}$アリール）$C_{1-6}$アルキル（例えば、Ｌｋ－Ａｒ、Ｌｋは、任意選択で置換されたアルキル基の二価形態であり、Ａｒは、任意選択で置換されたアリールである）、（ｈ）$C_{3-8}$シクロアルキル、および（ｉ）（$C_{3-8}$シクロアルキル）$C_{1-6}$アルキル（例えば、－Ｌｋ－Ｃｙ、Ｌｋは、任意選択で置換されたアルキル基の二価形態であり、Ｃｙは、本明細書で説明される任意選択で置換されたシクロアルキルである）からなる群から選択され、一実施形態では、カルボニル基を介して窒素原子に結合する基は２つも存在しない。アルキル基は、１つまたは複数の置換基（例えば、１つまたは複数のハロまたはアルコキシ）で置換された第一級、第二級、または第三級アルキル基であり得る。いくつかの実施形態では、非置換アルキル基は、$C_{1-3}$、$C_{1-6}$、$C_{1-8}$、$C_{1-10}$、$C_{1-12}$、$C_{1-16}$、$C_{1-18}$、$C_{1-20}$、$C_{1-24}$、$C_{2-6}$、$C_{2-8}$、$C_{2-10}$、$C_{2-12}$、$C_{2-16}$、$C_{2-18}$、$C_{2-20}$、$C_{2-24}$、$C_{3-8}$、$C_{3-10}$、$C_{3-12}$、$C_{3-16}$、$C_{3-18}$、$C_{3-20}$、または$C_{3-24}$アルキル基である。

【０４１７】

「アルキレン」とは、本明細書で説明されるアルキル基の多価（例えば、二価）形態を意味する。例示的なアルキレン基には、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが挙げられる。いくつかの実施形態では、アルキレン基は、$C_{1-3}$、$C_{1-6}$、$C_{1-12}$、$C_{1-16}$、$C_{1-18}$、$C_{1-20}$、$C_{1-24}$、$C_{2-3}$、$C_{2-6}$、$C_{2-12}$、$C_{2-16}$、$C_{2-18}$、$C_{2-20}$、または$C_{2-24}$アルキレン基である。アルキレン基は、分岐または非分岐であり得る。アルキレン基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、アルキレン基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。

【０４１８】

「アルキニル」とは、１つまたは複数の三重結合を有する任意選択で置換された$C_{2-24}$アルキル基を意味する。アルキニル基は、環式または非環式であることができ、エチニル、１－プロピニルなどによって例示される。アルキニル基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、アルキニル基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。いくつかの実施形態では、非置換アルキニル基は、$C_{2-6}$、$C_{2-8}$、$C_{2-10}$、$C_{2-12}$、$C_{2-16}$、$C_{2-18}$、$C_{2-20}$、$C_{2-24}$、$C_{3-8}$、$C_{3-10}$、$C_{3-12}$、$C_{3-16}$、$C_{3-18}$、$C_{3-20}$、または$C_{3-24}$アルキニル基である。

【０４１９】

「アルキニレン」とは、アルキニル基の多価（例えば、二価）形態を意味し、これは、１つまたは複数の三重結合を有する任意選択で置換された$C_{2-24}$アルキル基である。アルキニレン基は、環状または非環状とすることができる。アルキニレン基は、置換または非置換であり得る。例えば、アルキニレン基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。例示的な非限定的なアルキニレン基には、－Ｃ≡Ｃ－または－Ｃ≡ＣＣＨ$_2$－が挙げられる。

【０４２０】

「アミノ」とは、－ＮＲ$^{N1}$Ｒ$^{N2}$を意味し、Ｒ$^{N1}$およびＲ$^{N2}$の各々は、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、または任意選択で置換されたアリールであり、またはＲ$^{N1}$およびＲ$^{N2}$は、各々が結合している窒素原子と一緒になって、本明細書で定義されるヘテロシクリル基を形成する。

【０４２１】

「アリール」とは、限定はしないが、例えば、インダニル、テトラヒドロナフチル、フルオレニルなどの縮合ベンゾ－$C_{4-8}$シクロアルキルラジカル（例えば、本明細書で定義される）を含む、フェニル、ベンジル、アントラセニル、アントリル、ベンゾシクロブテニル、ベンゾシクロオクテニル、ビフェニリル、クリセニル、ジヒドロインデニル、フルオランテニル、インダセニル、インデニル、ナフチル、フェナントリル、フェノキシベンジル、ピセニル、ピレニル、テルフェニルなどを含む任意の炭素ベースの芳香族基を含む基を意味する。アリールという用語はまた、芳香族基の環内に組み込まれた少なくとも１つのヘテロ原子を有する芳香族基を含む基として定義されるヘテロアリールを含む。ヘテ

ロ原子の例には、限定はしないが、窒素、酸素、硫黄、およびリンが挙げられる。同様に、アリールという用語にも含まれる非ヘテロアリールという用語は、ヘテロ原子を含まない芳香族基を含む基を定義する。アリール基は、置換または非置換であり得る。アリール基は、１、２、３、４、または５個の置換基、例えばアルキルについて本明細書で説明される置換基で置換することができる。

【０４２２】

「アリーレン」とは、本明細書で説明されるアリール基の多価（例えば、二価）形態を意味する。例示的なアリーレン基には、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、トリフェニレン、ジフェニルエーテル、アセナフテニレン、アントリレン、またはフェナントリレンが挙げられる。いくつかの実施形態では、アリーレン基は、$C_{4-18}$、$C_{4-14}$、$C_{4-12}$、$C_{4-10}$、$C_{6-18}$、$C_{6-14}$、$C_{6-12}$、または$C_{6-10}$アリーレン基である。アリーレン基は、分岐または非分岐であり得る。アリーレン基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、アリーレン基は、アルキルまたはアリールについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。

【０４２３】

「（アリール）（アルキ）レン」とは、本明細書に記載のアルキレン基またはヘテロアルキレン基に結合した、本明細書に記載のアリーレン基を含む二価形態を意味する。いくつかの実施形態では、（アリール）（アルキ）レン基は、－Ｌ－Ａｒ－または－Ｌ－Ａｒ－Ｌ－または－Ａｒ－Ｌ－であり、Ａｒは、アリーレン基であり、各Ｌは、独立して、任意選択で置換されたアルキレン基または任意選択で置換されたヘテロアルキレン基である。

【０４２４】

「カルボニル」とは、－Ｃ（Ｏ）－基を意味し、＞Ｃ＝Ｏ、またはＣＯ基として表すこともできる。

【０４２５】

「カルボキシル」とは、$-CO_2H$基を意味する。

【０４２６】

「カルボン酸」とは、１つまたは複数のカルボキシル基を有する、本明細書で定義される酸を意味する。カルボン酸の例には、モノカルボン酸（単一のカルボキシル基を有する）またはジカルボン酸（２つのカルボキシル基を有する）が挙げられる。

【０４２７】

「カルボキシアルキル」とは、本明細書で定義される１つまたは複数のカルボキシル基によって置換された、本明細書で定義されるアルキル基を意味する。

【０４２８】

「カルボキシアリール」とは、本明細書で定義される１つまたは複数のカルボキシル基によって置換された、本明細書で定義されるアリール基を意味する。

【０４２９】

「環状無水物」とは、別段の指定がない限り、環内に－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－基を有する３、４、５、６、または７員環（例えば、５、６、または７員環）を意味する。「環状無水物」という用語はまた、二環式、三環式、および四環式基を含み、上記の環のいずれかは、アリール環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロペンタン環、シクロペンテン環、および別の単環式複素環からなる群から独立して選択される１つ、２つ、または３つの環に縮合している。例示的な環状無水物基には、１つまたは複数の水素を除去することによって、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソクロマン－１，３－ジオン、オキセパンジオン、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、ナフタル酸無水物、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物などから形成されるラジカルが挙げられる。他の例示的な環状無水物基には、ジオキソテトラヒドロフラニル、ジオキソジヒドロイソベンゾフラニルなどが挙げられる。環状無水物基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、環状無水物基は、ヘテロシクリルについて本明細書で説明されるものを含む１つまたは複数の基で置

換することができる。
【０４３０】
「シクロアルケニル」とは、別段の指定がない限り、１つまたは複数の二重結合を有する３～８個の炭素の一価の不飽和非芳香族または芳香族環状炭化水素基を意味する。シクロアルケニル基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、シクロアルケニル基は、アルキルについて本明細書で説明されるものを含む１つまたは複数の基で置換することができる。
【０４３１】
「シクロアルキル」とは、別段の指定がない限り、３～８個の炭素の一価の飽和または不飽和非芳香族または芳香族環式炭化水素基を意味し、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、ビシクロ［２．２．１．］ヘプチルなどによって例示される。シクロアルキル基はまた、置換または非置換であり得る。例えば、シクロアルキル基は、アルキルについて本明細書で説明されるものを含む１つまたは複数の基で置換することができる。
【０４３２】
「ハロ」とは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩを意味する。
【０４３３】
「ハロアルケニル」とは、１つまたは複数のハロで置換された、本明細書で定義されるアルケニル基を意味する。
【０４３４】
「ハロアルキル」とは、１つまたは複数のハロで置換された、本明細書で定義されるアルキル基を意味する。
【０４３５】
「ハロアルキニル」とは、１つまたは複数のハロで置換された、本明細書で定義されるアルキニル基を意味する。
【０４３６】
「ハロアリール」とは、１つまたは複数のハロで置換された、本明細書で定義されるアリール基を意味する。
【０４３７】
「ヘテロアルキル」とは、１、２、３、または４個の非炭素ヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、リン、硫黄、セレン、またはハロからなる群から独立して選択される）を含む、本明細書で定義されるアルキル基を意味する。
【０４３８】
「ヘテロアルキレン」とは、１、２、３、または４個の非炭素ヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、リン、硫黄、セレン、またはハロからなる群から独立して選択される）を含む、本明細書で定義されるアルキル基の二価形態を意味する。ヘテロアルキレン基は、置換または非置換であり得る。例えば、ヘテロアルキレン基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。
【０４３９】
「ヘテロシクリル」とは、別段の指定がない限り、３、４、５、６、または７員環（例えば、５、６、または７員環）を意味し、１、２、３、または４個の非炭素ヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、リン、硫黄、セレン、またはハロからなる群から独立して選択される）を含む。３員環は、０～１個の二重結合を有し、４および５員環は、０～２個の二重結合を有し、６および７員環は、０～３個の二重結合を有する。「ヘテロシクリル」という用語はまた、二環式、三環式、および四環式基を含み、上記の複素環のいずれかは、アリール環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロペンタン環、シクロペンテン環、およびインドリル、キノリル、イソキノリル、テトラヒドロキノリル、ベンゾフリル、ベンゾチエニルなどの別の単環式複素環からなる群から独立して選択される１つ、２つ、または３つの環に縮合している。複素環には、アクリジニル、アデニル、アロキサジニル、アザアダマンタニル、アザベンゾイミダゾリル、アザビシクロノニル、アザシクロヘプ

チル、アザシクロオクチル、アザシクロノニル、アザヒポキサンチニル、アザインダゾリル、アザインドリル、アゼシニル、アゼパニル、アゼピニル、アゼチジニル、アゼチル、アジリジニル、アジリニル、アゾカニル、アゾシニル、アゾナニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾジアゼピニル、ベンゾジアゾシニル、ベンゾジヒドロフリル、ベンゾジオキセピニル、ベンゾジオキシニル、ベンゾジオキサニル、ベンゾジオキソシニル、ベンゾジオキソリル、ベンゾジチエピニル、ベンゾジチイニル、ベンゾジオキソシニル、ベンゾフラニル、ベンゾフェナジニル、ベンゾピラノニル、ベンゾピラニル、ベンゾピレニル、ベンゾピロニル、ベンゾキノリニル、ベンゾキノリジニル、ベンゾチアジアゼピニル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾチアゼピニル、ベンゾチアゾシニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾチオフェニル、ベンゾチアジノニル、ベンゾチアジニル、ベンゾチオピラニル、ベンゾチオピロニル、ベンゾトリアゼピニル、ベンゾトリアジノニル、ベンゾトリアジニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾキサチイニル、ベンゾトリオキセピニル、ベンゾオキサジアゼピニル、ベンゾオキサチアゼピニル、ベンゾオキサチアゼピニル、ベンゾオキサチオシニル、ベンゾオキサゼピニル、ベンゾオキサジニル、ベンゾオキサゾシニル、ベンゾオキサゾリノニル、ベンゾオキサゾリニル、ベンゾオキサゾリル、ベンジルスルタミルベンジルスルチミル、ビピラジニル、ビピリジニル、カルバゾリル（例えば、４Ｈ－カルバゾリル）、カルボリニル（例えば、β－カルボリニル）、クロマノニル、クロマニル、クロメニル、シンノリニル、クマリニル、シトジニル、シトシニル、デカヒドロイソキノリニル、デカヒドロキノリニル、ジアザビシクロオクチル、ジアゼチル、ジアジリジンチオニル、ジアジリジノニル、ジアジリジニル、ジアジリニル、ジベンゾイソキノリニル、ジベンゾアクリジニル、ジベンゾカルバゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾフェナジニル、ジベンゾピラノニル、ジベンゾピロニル（キサントニル）、ジベンゾキノキサリニル、ジベンゾチアゼピニル、ジベンゾチエピニル、ジベンゾチオフェニル、ジベンゾオキセピニル、ジヒドロアゼピニル、ジヒドロアゼチル、ジヒドロフラニル、ジヒドロフリル、ジヒドロイソキノリニル、ジヒドロピラニル、ジヒドロピリジニル、ジヒドロピリジル、ジヒドロキノリニル、ジヒドロチエニル、ジヒドロインドリル、ジオキサニル、ジオキサジニル、ジオキシンドリル、ジオキシラニル、ジオキセニル、ジオキシニル、ジオキソベンゾフラニル、ジオキソリル、ジオキソテトラヒドロフラニル、ジオキソチオモルホリニル、ジチアニル、ジチアゾリル、ジチエニル、ジチイニル、フラニル、フラザニル、フロイル、フリル、グアニニル、ホモピペラジニル、ホモピペリジニル、ヒポキサンチニル、ヒダントイニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、イミダゾリル、インダゾリル（例えば、１Ｈ－インダゾリル）、インドレニル、インドリニル、インドリジニル、インドリル（例えば、１Ｈ－インドリルまたは３Ｈ－インドリル）、イサチニル、イサチル、イソベンゾフラニル、イソクロマニル、イソクロメニル、イソインダゾイル、イソインドリニル、イソインドリル、イソピラゾロニル、イソピラゾリル、イソキサゾリジニル、イソキサゾリル、イソキノリニル、イソキノリニル、イソチアゾリジニル、イソチアゾリル、モルホリニル、ナフチンダゾリル、ナフチンドリル、ナフチリジニル、ナフトピラニル、ナフトチアゾリル、ナフトチオキソリル、ナフトトリアゾリル、ナフトキシンドリル、ナフチリジニル、オクタヒドロイソキノリニル、オキサビシクロヘプチル、オキサウラシル、オキサジアゾリル、オキサジニル、オキサジリジニル、オキサゾリジニル、オキサゾリドニル、オキサゾリニル、オキサゾロニル、オキサゾリル、オキセパニル、オキセタノニル、オキセタニル、オキセチル、オキテナイル、オキシインドリル、オキシラニル、オキソベンゾイソチアゾリル、オキソクロメニル、オキソイソキノリニル、オキソキノリニル、オキソチオラニル、フェナントリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノチエニル（ベンゾチオフラニル）、フェノキサチイニル、フェノキサジニル、フタラジニル、フタラジニル、フタリジル、フタルイミジニル、ピペラジニル、ピペリジニル、ピペリドニル（例えば、４－ピペリドニル）、プテリジニル、プリニル、ピラニル、ピラジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピラゾロピリミジニル、ピラゾリル、ピリダジニル、ピリジニル、ピリドピラジニル、ピリドピリミジニル、ピリジル、ピリミジニル、ピリミジル、ピロニ

ル、ピロリジニル、ピロリドニル（例えば、２－ピロリドニル）、ピロリニル、ピロリジジニル、ピロリル（例えば、２Ｈ－ピロリル）、ピリリウム、キナゾリニル、キノリニル、キノリジニル（例えば、４Ｈ－キノリジニル）、キノキサリニル、キヌクリジニル、セレナジニル、セレナゾリル、セレノフェニル、スクシンイミジル、スルホラニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロフリル、テトラヒドロイソキノリニル、テトラヒドロイソキノリル、テトラヒドロピリジニル、テトラヒドロピリジル（ピペリジル）、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロピロニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロキノリル、テトラヒドロチエニル、テトラヒドロチオフェニル、テトラジニル、テトラゾリル、チアジアジニル（例えば、６Ｈ－１，２，５－チアジアジニルまたは２Ｈ，６Ｈ－１，５，２－ジチアジニル）、チアジアゾリル、チアントレニル、チアニル、チアナフテニル、チアゼピニル、チアジニル、チアゾリジンジオニル、チアゾリジニル、チアゾリル、チエニル、チエパニル、チエピニル、チエタニル、チエチル、チイラニル、チオカニル、チオクロマノニル、チオクロマニル、チオクロメニル、チオジアジニル、チオジアゾリル、チオインドキシル、チオモルホリニル、チオフェニル、チオピラニル、チオピロニル、チオトリアゾリル、チオウラゾリル、チオキサニル、チオキソリル、チミジニル、チミニル、トリアジニル、トリアゾリル、トリチアニル、ウラジニル、ウラゾリル、ウレチジニル、ウレチニル、ウリシル、ウリジニル、キサンテニル、キサンチニル、キサンチオニルなど、ならびにそれらの修飾形態（例えば、１つまたは複数のオキソおよび／またはアミノを含む）、およびそれらの塩が挙げられる。ヘテロシクリル基は、置換または非置換であり得る。例えば、ヘテロシクリル基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。

【０４４０】

「ヒドロカルビル」とは、炭化水素から水素原子を除去することによって形成される一価の基を意味する。非限定的な非置換ヒドロカルビル基には、本明細書で定義されるアルキル、アルケニル、アルキニル、およびアリールが挙げられ、これらの基は、炭素原子および水素原子のみを含む。ヒドロカルビル基は、置換または非置換であり得る。例えば、ヒドロカルビル基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。他の実施形態では、本明細書の任意のアルキル基またはアリール基は、本明細書で定義されるヒドロカルビル基で置き換えることができる。

【０４４１】

「ヒドロキシル」とは、－ＯＨを意味する。

【０４４２】

「ヒドロキシアルキル」とは、１～３個のヒドロキシル基によって置換された、本明細書で定義されるアルキル基を意味するが、１個以下のヒドロキシル基がアルキル基の単一の炭素原子に結合され得るという条件付きであり、この基はヒドロキシメチル、ジヒドロキシプロピルなどによって例示される。

【０４４３】

「ヒドロキシアリール」とは、１～３個のヒドロキシル基によって置換された、本明細書で定義されるアリール基を意味するが、１個以下のヒドロキシル基がアリール基の単一の炭素原子に結合され得るという条件付きであり、この基はヒドロキシフェニル、ジヒドロキシフェニルなどによって例示される。

【０４４４】

「イソシアナト」とは、－ＮＣＯを意味する。

【０４４５】

「オキシド」とは、－Ｏ$^{-}$基を意味する。

【０４４６】

「オキソ」とは、＝Ｏ基を意味する。

【０４４７】

「オキソ酸」とは、１つまたは複数の酸素原子を含む、本明細書で定義される酸を意味する。非限定的なオキソ酸には、リンオキソ酸（例えば、１つまたは複数のリン原子を含

む、本明細書で定義されるオキソ酸）または硫黄オキソ酸（例えば、１つまたは複数の硫黄原子を含む、本明細書で定義されるオキソ酸）が挙げられる。

【０４４８】

「ホスフィン」とは、ヒドロカルビル部分を有する三価または四価のリンを意味する。いくつかの実施形態では、ホスフィンは、－ＰＲ$^{P}_{3}$基であり、各Ｒ$^{P}$は、独立して、Ｈ、任意選択で置換されたアルキル、または任意選択で置換されたアリールである。ホスフィン基は、置換または非置換であり得る。例えば、ホスフィン基は、アルキルについて本明細書で説明される１つまたは複数の置換基で置換することができる。

【０４４９】

「セレノール」とは、－ＳｅＨ基を意味する。

【０４５０】

「テルロール」とは、－ＴｅＨ基を意味する。

【０４５１】

「チオイソシアナト」とは、－ＮＣＳを意味する。

【０４５２】

「チオール」とは、－ＳＨ基を意味する。

【０４５３】

本明細書で使用される場合、「上部」、「底部」、「上側」、「下側」、「上方」、および「下方」という用語は、構造間の相対的な関係を提供するために使用される。これらの用語の使用は、特定の構造が装置内の特定の場所に位置されなければならないことを示したり要求したりするものではない。

【０４５４】

結論

放射線感受性膜を現像または処理するために酸を使用するためのプロセスおよび装置。場合によっては、乾式堆積（例えば、化学気相堆積（ＣＶＤ）による）ＥＵＶフォトパターニング可能なレジスト膜のネガ型現像のための（乾式または湿式プロセスにおける）酸の使用が開示される。他の例では、残留レジスト成分を除去するための（乾式または湿式プロセスにおける）酸の使用もまた開示される。

【０４５５】

本明細書に記載の例および実施形態は、例示のみを目的としており、当業者にはこれに照らして様々な修正または変更が示唆されることが理解される。明確にするために様々な詳細が省略されているが、様々な設計代替案を実装することが可能である。したがって、本例は限定的なものではなく例示的なものであるとみなされるべきであり、本開示は本明細書に与えられた詳細に限定されるものではなく、本開示の範囲内で修正することができる。

【０４５６】

以下のサンプルの特許請求の範囲は、本開示の特定の実施形態をさらに説明するために提供される。本発明は、必ずしもこれらの実施形態に限定されるものではない。

【図面】

【図１Ａ】

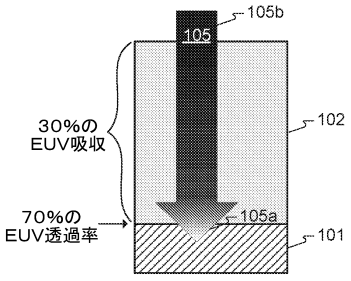



FIG. 1A

【図１Ｂ】

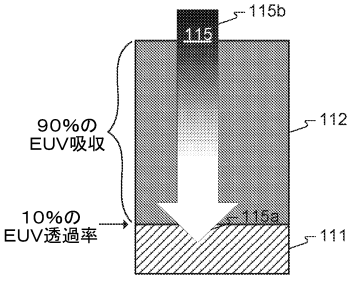



FIG. 1B

【図１Ｃ】

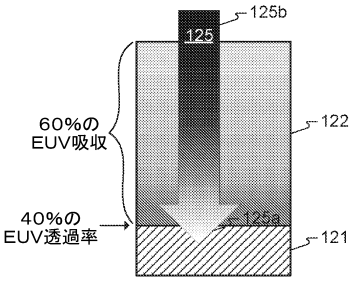



FIG. 1C

【図１Ｄ】

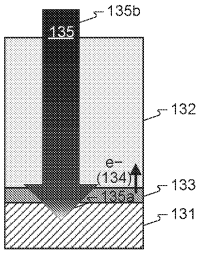



FIG. 1D

【図１Ｅ】

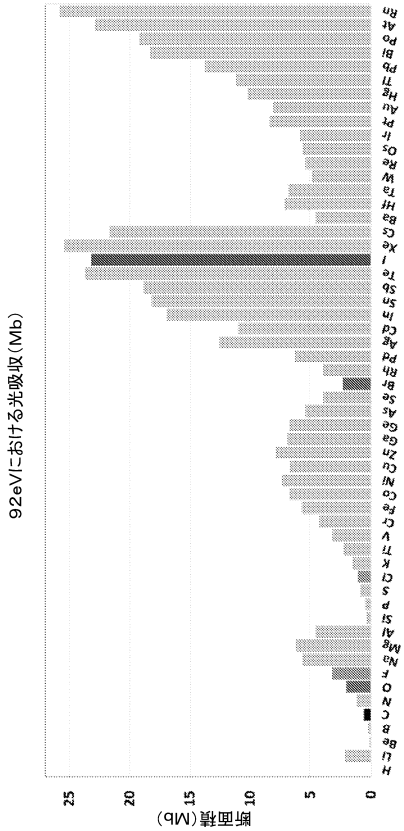



FIG. 1E

【図２Ａ】

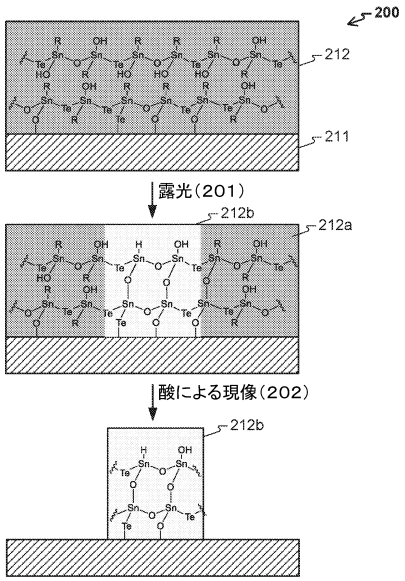



FIG. 2A

【図２Ｂ】

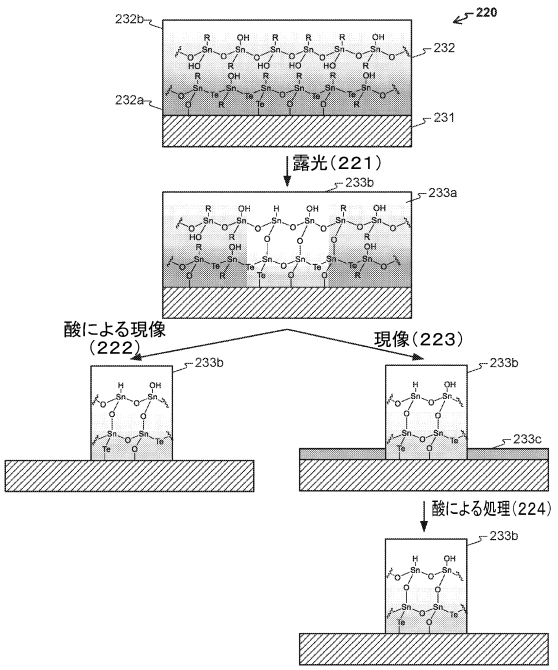



FIG. 2B

【図２Ｃ】

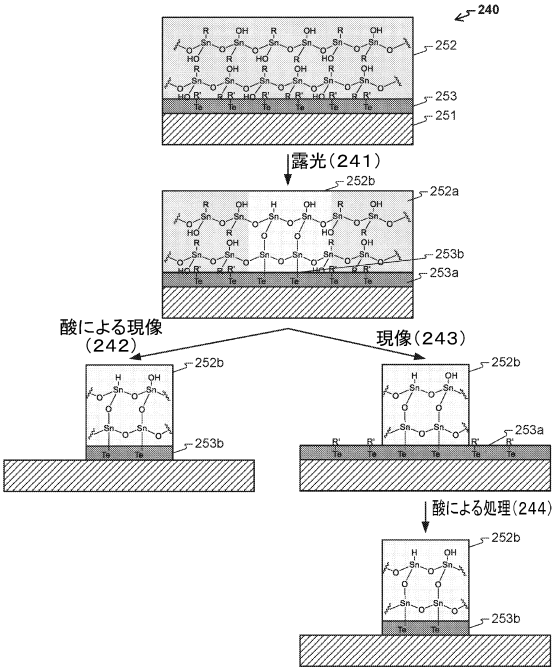



FIG. 2C

【図３Ａ】

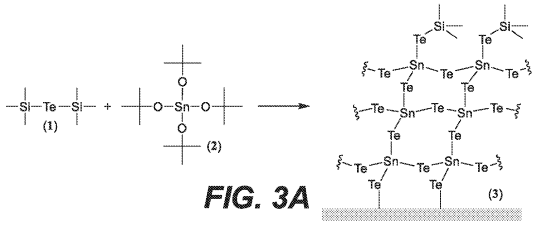



FIG. 3A

【図３Ｂ】

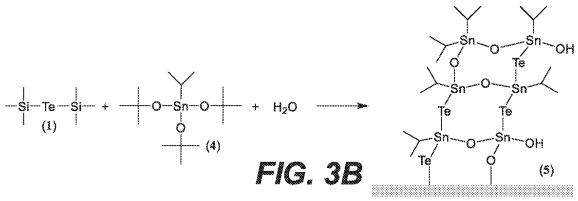



FIG. 3B

【図３Ｃ】

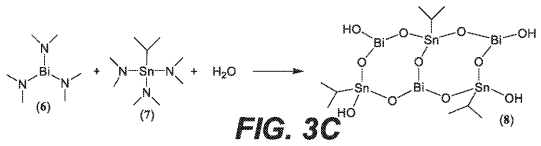



FIG. 3C

【図３Ｄ】

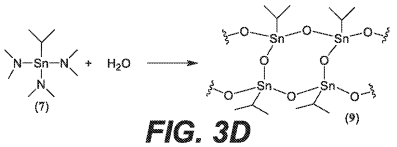



FIG. 3D

【図４Ａ】

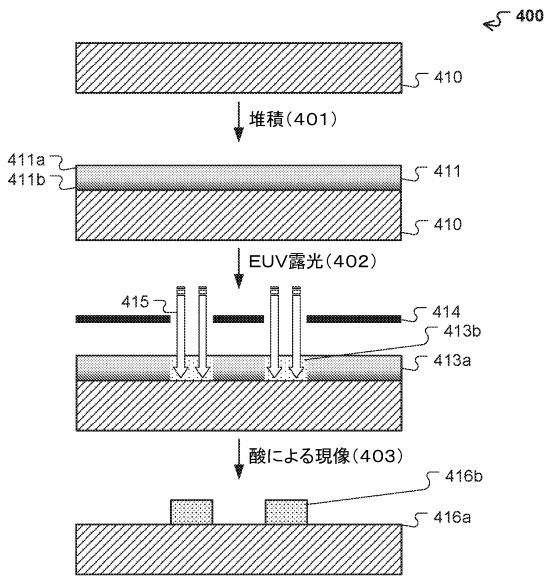



FIG. 4A

【図４Ｂ】

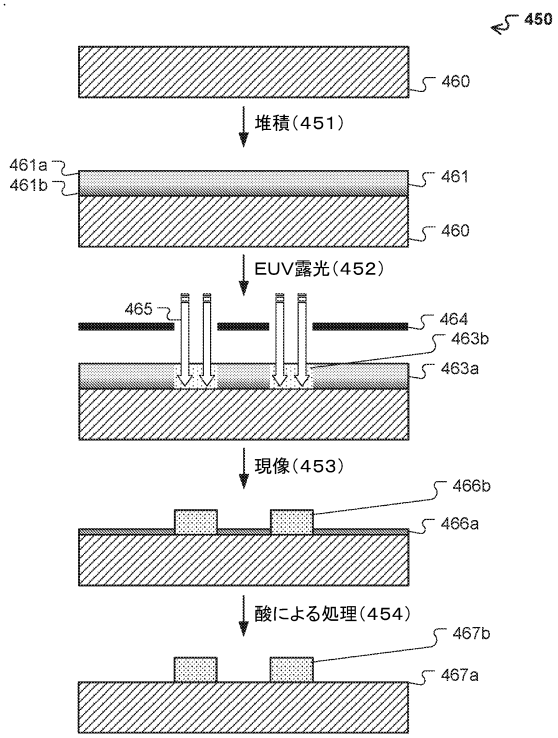



FIG. 4B

【図５Ａ】

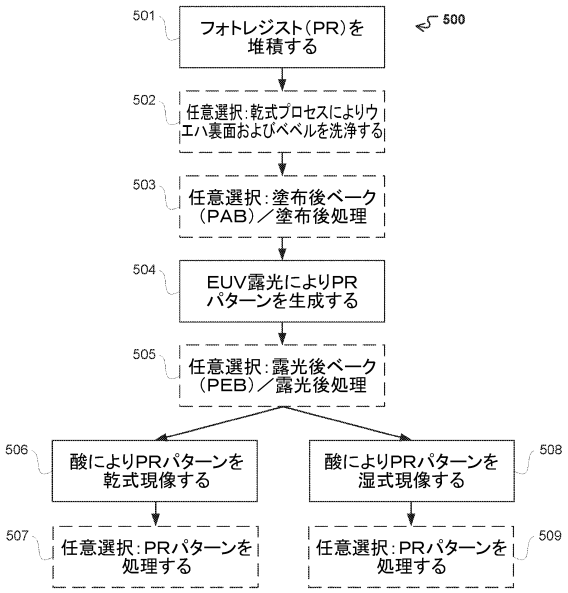



FIG. 5A

【図５Ｂ】

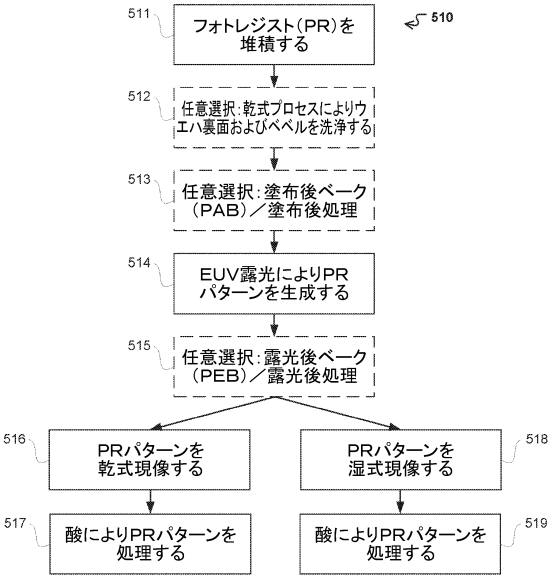



FIG. 5B

【図５Ｃ】

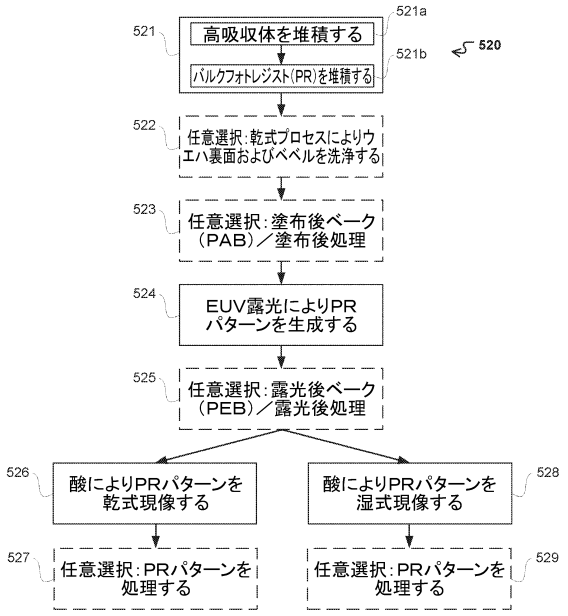



FIG. 5C

【図５Ｄ】

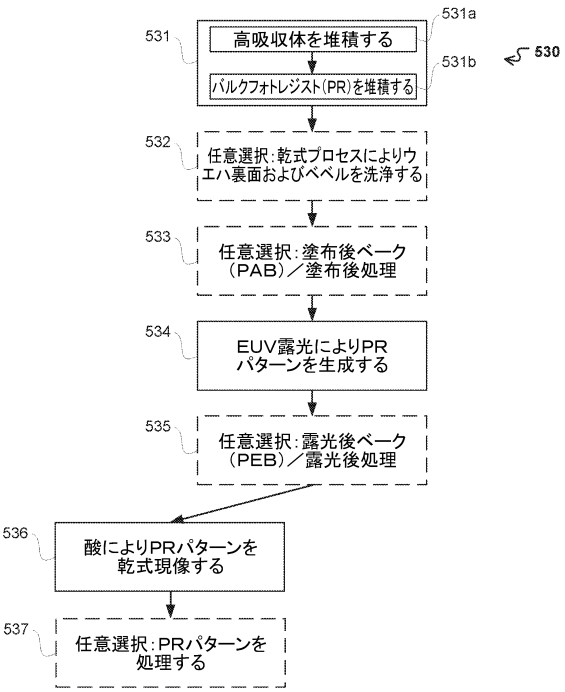



FIG. 5D

【図５Ｅ】

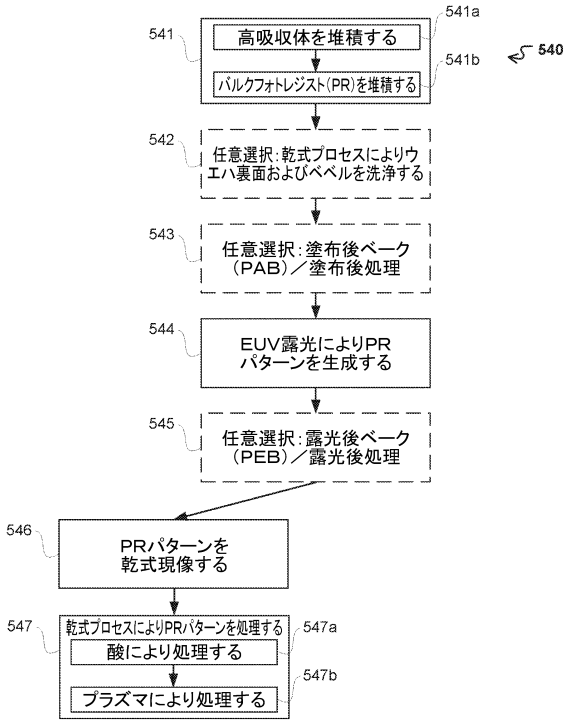



FIG. 5E

【図６】

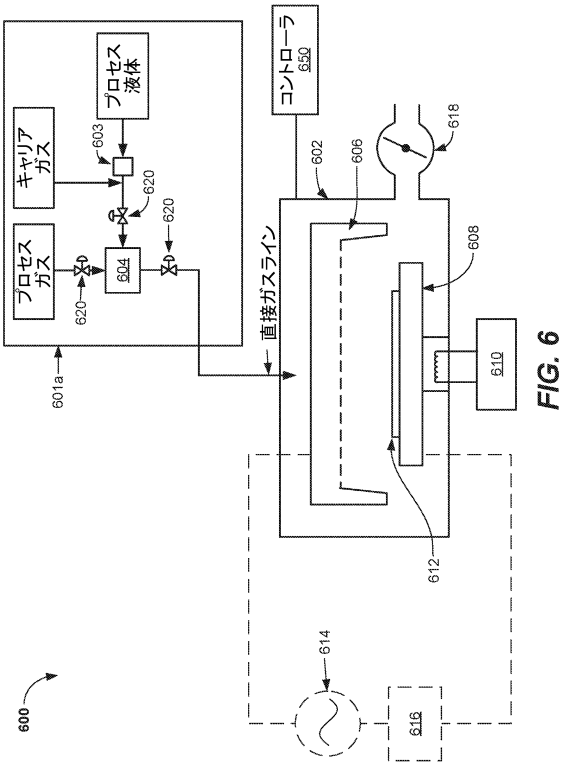



FIG. 6

【図７】

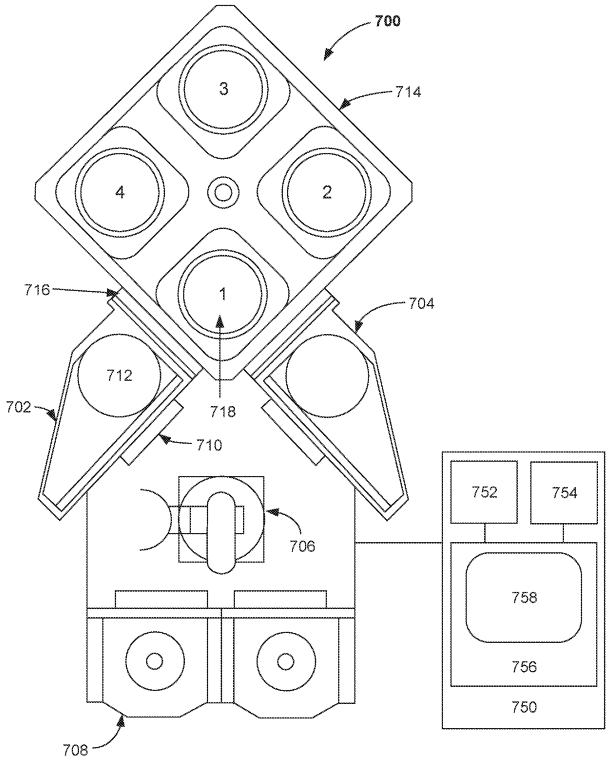



FIG. 7

【図８】

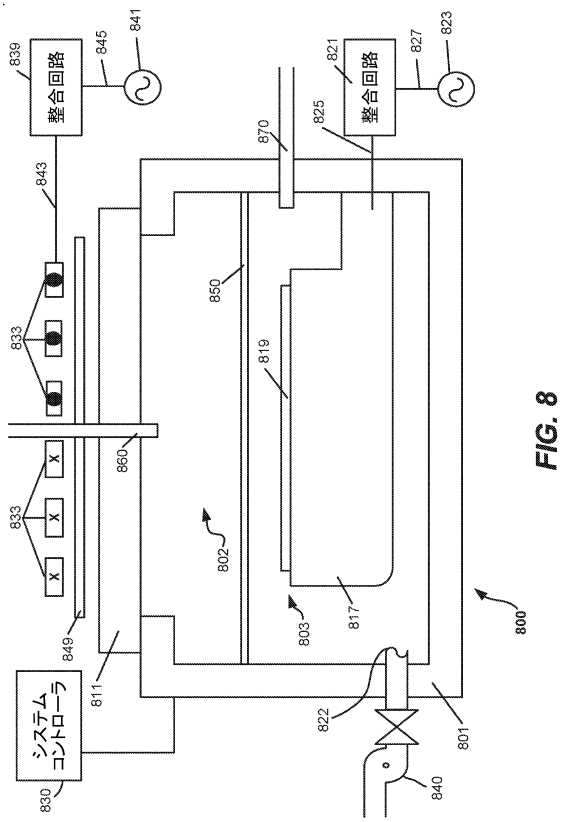



FIG. 8

【図９】

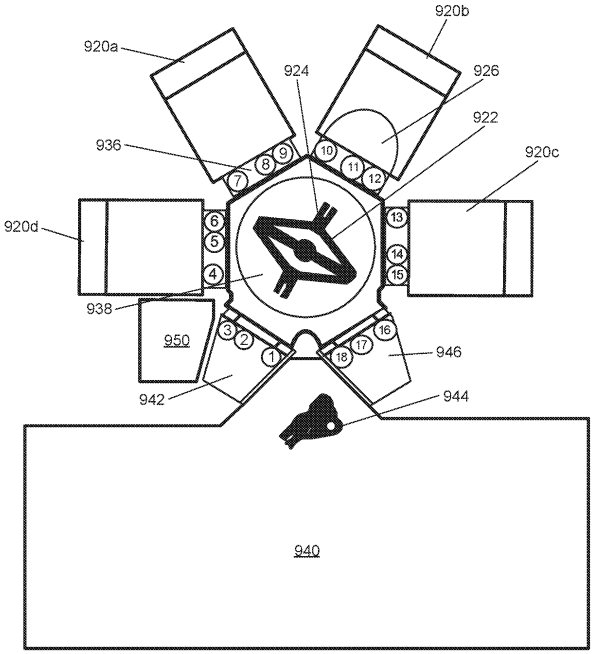



FIG. 9

【図１０】

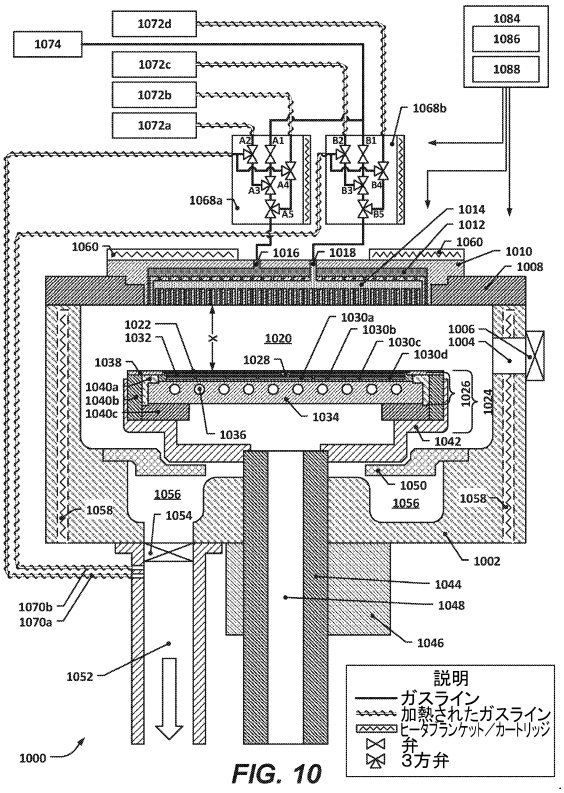



FIG. 10

【国際調査報告】

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/US2022/081845**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**G03F 7/36**(2006.01)i; **G03F 7/32**(2006.01)i; **G03F 7/40**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/09**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/36(2006.01); G03F 7/004(2006.01); G03F 7/09(2006.01); G03F 7/16(2006.01); G03F 7/32(2006.01); G03F 7/38(2006.01); G03F 7/40(2006.01); H01L 21/02(2006.01); H01L 21/027(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: acid, radiation-sensitive resist film, negative tone development process, pattern, plasma-based etch process

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | WO 2021-067632 A2 (LAM RESEARCH CORPORATION) 08 April 2021 (2021-04-08)<br>paragraphs [0006], [0013], [0028], [0101], [0116], [0188], [0189], [0196]-[0198], [0202], [0206], [0207] | 1-9,11-16,34-36 |
| Y | | 20-23 |
| Y | US 2016-0041471 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 11 February 2016 (2016-02-11)<br>paragraphs [0035]-[0046]; and figs. 6-10 | 20-23 |
| X | US 2021-0305040 A1 (TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30)<br>paragraphs [0027]-[0104] | 1-6,8,11-13 |
| A | US 2019-0041755 A1 (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 07 February 2019 (2019-02-07)<br>the whole document | 1-9,11-16,20-23,34-36 |

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **17 April 2023** | **19 April 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br>**Korean Intellectual Property Office**<br>**189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon**<br>**35208, Republic of Korea**<br>Facsimile No. **+82-42-481-8578** | Authorized officer<br>**HEO, Joo Hyung**<br>Telephone No. **+82-42-481-5373** |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/US2022/081845**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | US 2021-0271170 A1 (INPRIA CORPORATION) 02 September 2021 (2021-09-02)<br>the whole document | 1-9,11-16,20-23,34-36 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/US2022/081845**

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☑ Claims Nos.: **25-28,30-32,38,47**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

As claims 25-28, 30-32, 38 and 47 each refer to an unsearchable claim which does not comply with PCT Rule 6.4(a), claims 25-28, 30-32, 38 and 47 are unclear (PCT Article 6).

3. ☑ Claims Nos.: **10,17-19,24,29,33,37,39-46,48**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/US2022/081845**

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| WO | 2021-067632 | A2 | 08 April 2021 | CN | 114730133 | A | 08 July 2022 |
| | | | | EP | 4038454 | A2 | 10 August 2022 |
| | | | | JP | 2022-550568 | A | 02 December 2022 |
| | | | | KR | 10-2022-0076488 | A | 08 June 2022 |
| | | | | TW | 202129421 | A | 01 August 2021 |
| | | | | US | 2022-0365434 | A1 | 17 November 2022 |
| | | | | WO | 2021-067632 | A3 | 14 May 2021 |
| US | 2016-0041471 | A1 | 11 February 2016 | None | | | |
| US | 2021-0305040 | A1 | 30 September 2021 | CN | 113156770 | A | 23 July 2021 |
| | | | | DE | 102021101486 | A1 | 30 September 2021 |
| | | | | KR | 10-2021-0122679 | A | 12 October 2021 |
| | | | | TW | 202205374 | A | 01 February 2022 |
| US | 2019-0041755 | A1 | 07 February 2019 | CN | 108604535 | A | 28 September 2018 |
| | | | | CN | 108604535 | B | 20 December 2022 |
| | | | | JP | 2017-147328 | A | 24 August 2017 |
| | | | | JP | 6742748 | B2 | 19 August 2020 |
| | | | | KR | 10-2018-0100172 | A | 07 September 2018 |
| | | | | KR | 10-2119331 | B1 | 04 June 2020 |
| | | | | TW | 201742112 | A | 01 December 2017 |
| | | | | TW | I653663 | B | 11 March 2019 |
| | | | | US | 10754251 | B2 | 25 August 2020 |
| | | | | WO | 2017-141737 | A1 | 24 August 2017 |
| US | 2021-0271170 | A1 | 02 September 2021 | EP | 4115242 | A1 | 11 January 2023 |
| | | | | KR | 10-2022-0147617 | A | 03 November 2022 |
| | | | | TW | 202201126 | A | 01 January 2022 |
| | | | | WO | 2021-178302 | A1 | 10 September 2021 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

５３８ フレモント，クッシング・パークウェイ，４６５０
(72)発明者 ウェイドマン・ティモシー・ウィリアム
アメリカ合衆国 カリフォルニア州９４５３８ フレモント，クッシング・パークウェイ，４６５０
(72)発明者 コイル・ジェイソン・フィリップ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州９４５３８ フレモント，クッシング・パークウェイ，４６５０
(72)発明者 ヴァティス・レイモンド・ニコラス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州９４５３８ フレモント，クッシング・パークウェイ，４６５０

Ｆターム（参考） 5F146 LA12 LA14