



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118166315 A

(43) 申请公布日 2024.06.11

(21) 申请号 202311665059.8

G03F 1/76 (2012.01)

(22) 申请日 2023.12.06

G03F 1/22 (2012.01)

(30) 优先权数据

G23C 14/54 (2006.01)

63/431,337 2022.12.09 US

(71) 申请人 ASM IP私人控股有限公司

地址 荷兰阿尔梅勒

(72) 发明人 K·A·帕特尔 Y·汤姆查克

C·德泽拉 I·祖尔科夫

D·K·戴罗伊斯特 M·吉文斯

D·皮尤米

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 焦玉恒

(51) Int. Cl.

G23C 14/24 (2006.01)

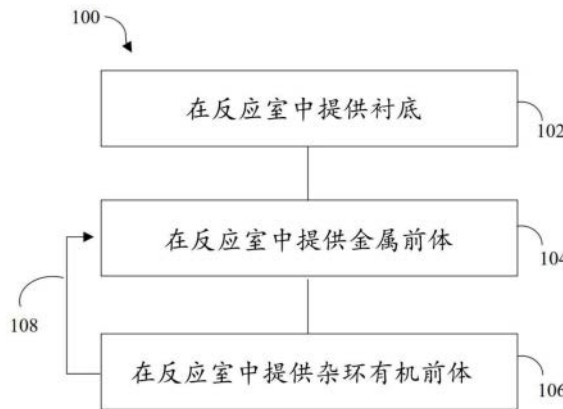
权利要求书2页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

用于沉积EUV敏感膜的方法和相关系统

(57) 摘要

用于在衬底上形成EUV敏感膜的方法和相关系统。该方法包括执行多个沉积循环。沉积循环包括第一沉积脉冲和第二沉积脉冲。第一前体脉冲包括将衬底暴露于第一前体。第一前体包括金属前体。第二前体脉冲包括将衬底暴露于第二前体。第二前体包括杂环有机化合物。



1. 一种通过循环沉积过程在衬底上形成极紫外 (EUV) 敏感膜的方法, 该方法包括: 在反应器室中提供衬底; 并且执行循环沉积过程, 该循环沉积过程包括步骤 i-ii:
 - i. 将金属前体以气相提供到反应室中; 和
 - ii. 将杂环有机前体以气相提供到反应室中;以在衬底上形成 EUV 敏感膜。
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述沉积方法是分子层沉积。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 所述杂环有机前体中的有机环选自环状羧酸酐、环状碳酸酯和环状氮杂硅烷。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述杂环有机前体在环中包含碳-碳双键或碳-碳单键。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述杂环有机前体包含马来酸酐。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述金属前体包含选自 Sn、Ti、Zn、Zr、Sb、Te、Ge、Al 和 Hf 的金属原子。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述金属前体包含至少一种选自卤化物、烷基、醇盐、烷基酰胺基和脒基的配体。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述过程还包括将共反应物以气相提供到所述反应器室中。
9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述共反应物选自水、氨、同双官能有机分子和异双官能有机分子。
10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述同双官能有机分子和异双官能有机分子包含至少一种选自醇、胺、硫醇、羧酸和羧酸卤化物的分子。
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述同双官能有机分子和异双官能有机分子中的两个官能团通过由 1-8 个碳原子构成的烷基链连接。
12. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述同双官能有机分子和异双官能有机分子中的两个官能团附接到苯环。
13. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述同双官能有机分子和异双官能有机分子中的两个官能团附接到包含 3 至 8 个碳原子的环烷烃上的独立碳原子。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述金属前体脉冲时间为 0.05 至 10 秒。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述金属前体吹扫时间为 0.1 至 120 秒。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述含环有机前体脉冲时间为 0.1 至 30 秒。
17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述含环有机前体吹扫时间为 1 至 240 秒。
18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述沉积压力为 0.1 托至 50 托。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述沉积温度在 50 至 200°C 之间。
20. 一种系统, 包括:

一个或多个反应室,其被构造成保持衬底;
金属前体容器,其被构造和布置成容纳和蒸发金属前体;
含环有机前体容器,其被构造和布置成容纳和蒸发含环有机前体;以及
控制器,其中控制器配置成控制金属前体和含环有机前体进入一个或多个反应室的气流,以通过根据权利要求1-19中任一项所述的方法在包含在反应室中的衬底上形成膜。

用于沉积EUV敏感膜的方法和相关系统

技术领域

[0001] 本公开总体涉及形成适用于制造电子器件的结构的方法。更具体地,本公开涉及在衬底表面上形成辐射敏感的、可图案化的材料的方法,以及用于执行该方法的反应器系统。

背景技术

[0002] 在电子器件的制造过程中,通过图案化衬底表面并使用例如气相蚀刻过程从衬底表面蚀刻材料,可以在衬底表面上形成特征的精细图案。随着衬底上器件密度的增加,通常越来越希望形成具有更小尺寸的特征。

[0003] 在蚀刻之前,光致抗蚀剂通常用于图案化衬底表面。可以通过以下步骤在光致抗蚀剂中形成图案:将光致抗蚀剂层施加到衬底表面,掩蔽光致抗蚀剂的表面,将光致抗蚀剂的未掩蔽部分暴露于辐射,例如紫外光,并且显影光致抗蚀剂的一部分以去除光致抗蚀剂的未掩蔽或掩蔽部分,同时在衬底表面上留下光致抗蚀剂的未掩蔽和掩蔽部分中的另一个。

[0004] 通常使用液体溶液将光致抗蚀剂旋涂到衬底表面上。虽然这种技术在一些应用中工作得相对较好,但旋涂技术可能不能在衬底表面上提供所需的(相对较低的)光致抗蚀剂厚度或厚度均匀性。因此,需要在衬底表面上形成可图案化材料的改进方法。

[0005] 极紫外(EUV)光刻技术正在成为制造20nm以下关键尺寸半导体器件的主流方法。对这一方向的广泛共识引发了对高灵敏度抗蚀剂材料的极大兴趣,该抗蚀剂材料特别设计成与EUV工具一起使用,以满足克服光源亮度问题和确保技术的成本效率所需的严格要求。EUV光刻的另一个限制是穿透深度,此外,利用下一代高数值孔径EUV工具,光束的穿透深度将低于20nm。这要求抗蚀剂厚度应小于穿透深度。通过传统的旋涂方法沉积厚度小于20nm的均匀抗蚀剂膜将是非常具有挑战性的。以及这种薄膜不能为通过干/湿蚀刻进行的图案转移提供足够的抗蚀刻性。

[0006] 本部分中阐述的问题和解决方案的任何讨论已被包括在本公开中,仅仅是为了提供本公开的背景,并且不应被认为是承认任何或所有的讨论在本发明做出时是已知的。

发明内容

[0007] 提供本发明内容是为了以简化的形式介绍一些概念。这些概念在以下公开的示例实施例的详细描述中被进一步详细描述。本发明内容不旨在标识所要求保护的主题的关键特征或必要特征,也不旨在用于限制所要求保护的主题的范围。

[0008] 本公开的各种实施例涉及在衬底表面上形成辐射敏感的可图案化材料的方法,以及用于形成该材料的系统。虽然下面更详细地讨论了本公开的各种实施例解决现有方法的缺点的方式,但总的来说,本公开的各种实施例提供了使用沉积技术形成相对薄、均匀的辐射敏感的可图案化材料的方法。

[0009] 根据本公开的示例性实施例,提供了一种通过循环沉积过程在衬底上形成极紫外

(EUV)敏感膜的方法。形成膜的方法可以包括在反应器室中提供衬底；并且执行循环沉积过程。循环沉积过程可以包括以下步骤：将金属前体以气相提供到反应室中；并且将杂环有机前体以气相提供到反应室中；以及在衬底上形成EUV敏感膜。

[0010] 根据本公开的其他示例性实施例，提供了一种反应器系统。示例性系统包括：一个或多个反应室，其被构造成保持衬底；金属前体容器，其被构造和布置成容纳和蒸发金属前体；以及杂环有机前体容器，其被构造和布置成容纳和蒸发杂环有机前体。示例性系统还可以包括控制器，其配置成控制金属前体和杂环有机前体进入一个或多个反应室的气流，以通过根据本文所述的一种或多种方法或方法步骤的方法在包含在反应室中的衬底上形成膜。

[0011] 通过参考附图对某些实施例的以下详细描述，这些和其他实施例对于本领域技术人员来说将变得显而易见；本发明不限于所公开的任何特定实施例。

附图说明

[0012] 当结合以下说明性附图考虑时，通过参考详细描述和权利要求，可以获得对本公开的示例性实施例的更完整理解。

[0013] 图1A至图1C示出了根据本公开的示例性实施例的方法。

[0014] 图2示出了根据本公开的示例性实施例的系统。

[0015] 图3示意性地示出了根据本公开的示例性实施例的形成EUV敏感膜的方法的实施例。

[0016] 图4示意性地示出了根据本公开的示例性实施例的形成EUV敏感膜的方法的实施例。

[0017] 图5示出了在衬底上形成图案的方法的示例性实施例。

[0018] 应当理解，附图中的元件是为了简单和清楚而示出的，并不一定是按比例绘制的。例如，图中的一些元件的尺寸可能相对于其他元件被夸大，以有助于提高对本公开的所示实施例的理解。

具体实施方式

[0019] 尽管下面公开了某些实施例和示例，但本领域技术人员将理解，本发明延伸到具体公开的实施例和/或本发明的用途及其明显的修改和等同物之外。因此，意图是所公开的本发明的范围不应被下面描述的具体公开的实施例所限制。

[0020] 本发明总体涉及通过循环沉积过程在衬底上形成极紫外 (EUV) 敏感膜的方法。形成膜的方法可以包括在反应室中提供衬底；并且执行循环沉积过程。循环沉积过程可以包括以下步骤：将金属前体以气相提供到反应室中；并且将杂环有机前体以气相提供到反应室中，以及在衬底上形成EUV敏感膜。

[0021] 如本文所用，术语“衬底”可以指任何一种或多种底层材料，包括可被改性的或其上可形成器件、电路或膜的任何一种或多种底层材料。“衬底”可以是连续的或非连续的；刚性的或柔性的；实心的或多孔的；以及它们的组合。衬底可以是任何形式，例如板或工件。板状衬底可以包括各种形状和尺寸的晶片。衬底可以由半导体材料制成，包括例如硅、硅锗、氧化硅、砷化镓、氮化镓和碳化硅。在一些情况下，在衬底表面上形成辐射敏感的可图案化

材料之前,衬底可以在衬底表面处或附近包括底层、吸收层和硬掩模层中的一个或多个。

[0022] 连续衬底可以延伸到发生沉积过程的处理室的边界之外。在一些过程中,连续衬底可以移动通过处理室,使得过程继续,直至到达衬底的末端。可以从连续衬底进给系统提供连续衬底,从而允许以任何合适的形式制造和输出连续衬底。

[0023] 连续衬底的非限制性示例可包括薄片、膜、卷、箔或柔性材料。连续衬底也可以包括其上安装有非连续衬底的载体或薄片。

[0024] 在一些实施例中,膜是指在垂直于厚度方向的方向上延伸的层。在一些实施例中,层是指在表面上形成的具有一定厚度的材料,或者膜或非膜结构的同义词。膜或层可以由具有某些特性的离散的单个膜或层或者多个膜或层构成,并且相邻膜或层之间的边界可以是或可以不是清晰的,并且可以是或可以不是基于物理、化学和/或任何其他特性、形成过程或顺序和/或相邻膜或层的功能或目的而建立的。此外,层或膜可以是连续的或不连续的。

[0025] 在本公开中,气体可以包括在常温常压下为气体的材料、蒸发的固体和/或蒸发的液体,并且可以由单一气体或气体混合物构成,这取决于情况。在一些情况下,例如在材料沉积的情况下,术语前体可以指参与产生另一种化合物的化学反应的化合物,特别是指构成膜基质或膜主骨架的化合物。在某些情况下,术语前体和反应物可以互换使用。术语“惰性气体”是指在可感知的程度上不参与化学反应的气体和/或其他相对非反应性的气体,从该气体中可以形成受激物种(例如使用等离子体)以激发前体或与前体相互作用,但与反应物不同,它不会在可感知的程度上成为膜基质的一部分。

[0026] 术语化学气相沉积可以指一种气相过程,其中前体和通常的反应物被提供给反应室和/或在反应室内持续重叠的一段时间。在一些情况下,前体单独可以例如与衬底表面反应或以气相反应,以在衬底表面上形成材料。在一些情况下,前体可以与使用稀有气体形成的活性物质反应。在一些情况下,前体和反应物(例如来自任一者的受激物质)可以反应以在衬底表面上形成材料。

[0027] 术语“循环沉积过程”或“循环的沉积过程”可以指将前体(和/或反应物)顺序引入反应室以在衬底上沉积层,并且包括处理技术,例如原子层沉积(ALD)、分子层沉积(MLD)、循环化学气相沉积(循环CVD)以及包括ALD分量和循环CVD分量的混合循环沉积过程。循环沉积过程可以包括等离子体增强过程,例如脉冲等离子体增强化学气相沉积过程。

[0028] 术语原子层沉积可以指在处理室中进行沉积循环(通常是多个连续的沉积循环)的气相沉积过程。这里使用的术语原子层沉积也意味着包括由相关术语指定的过程,例如化学气相原子层沉积等。

[0029] 术语分子层沉积可以指气相沉积过程,其中在处理室中进行沉积循环,通常是多个连续沉积循环,以形成包含有机分子的层。这里使用的术语分子层沉积也意味着包括由相关术语指定的过程,原子层沉积(ALD),例如化学气相原子层沉积、原子层外延(ALE)、分子束外延(MBE)、气体源MBE或有机金属MBE,以及当用前体/反应气体和吹扫气体(例如惰性载气)的交替脉冲执行时的化学束外延。

[0030] 提供了根据通过循环沉积过程的方法形成的EUV敏感层。形成膜的方法可以包括在反应室中提供衬底;并且执行循环沉积过程。循环沉积过程可以包括以下步骤:将金属前体以气相提供到反应室中;并且将杂环有机前体以气相提供到反应室中,以在衬底上形成

EUV敏感膜。

[0031] 在本公开中,连续可以指不破坏真空、不作为时间线中断、没有任何材料介入步骤、不改变一个或多个条件、紧接其后、作为下一步骤或者在一些实施例中在两个结构或层之间没有介入离散的物理或化学结构或层中的一个或多个。例如,在一种方法的两个或更多个步骤和/或循环中,可以连续供应反应物和/或惰性或稀有气体。

[0032] 在本公开中,术语“约”可以指精确值或比该值多或少10%。

[0033] 在本公开中,变量的任何两个数字可以构成该变量的可行范围,并且所指出的任何范围可以包括或不包括端点。此外,所指出的变量的任何值(不管它们是否用“约”表示)可以指精确值或近似值,并且包括等同物,并且在一些实施例中可以指平均值、中值、代表性、多数等。此外,在本公开中,术语“包括”、“由…构成”、“具有”在一些实施例中可以独立地指通常或广义地包括、包含、基本由…组成或由…组成。根据本公开的方面,术语的任何定义的含义不一定排除术语的普通和习惯含义。

[0034] 本文描述了一种形成EUV敏感层(即对极紫外光敏感的层)的方法。极紫外光可被描述为波长从至少1nm到至多50nm的电磁辐射。可替代地,极紫外光可被称为低波长紫外光或低能x射线。

[0035] 根据本公开的一些实施例,描述了一种通过循环沉积过程在衬底上形成极紫外(EUV)敏感膜的方法。该方法包括以下步骤:在反应器室中提供衬底;将金属前体以气相提供到反应室中;并且将杂环有机前体以气相提供到反应室中;以在衬底上形成EUV敏感膜。根据一实施例,金属前体在杂环有机前体之前被提供到反应器中。根据一实施例,杂环有机前体在金属前体之前被提供到反应器中。根据一实施例,将杂环有机前体和金属前体至少部分重叠地提供到反应器中。

[0036] 在一些实施例中,如本文所述的形成EUV敏感层的方法可被分类为原子层沉积(ALD)过程,或分子层沉积(MLD)过程。在图案化步骤之后,这种EUV敏感层可以用作后续蚀刻步骤的掩模。另外或可替代地,在图案化步骤之后,这种EUV敏感层可以用于在曝光和未曝光区域中的一个上相对于另一个局部地和选择性地生长其他材料层。

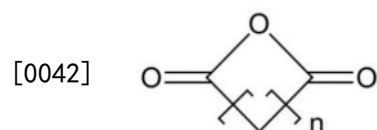
[0037] 根据这里描述的方法形成的EUV敏感层比使用液体配方形成的EUV敏感层具有若干优点。例如,本发明的EUV敏感层可以在较低厚度下具有相同或改善的EUV灵敏度,它们可以提供更好的分辨率,并且它们可以简化过程。例如,根据本文所述方法形成的EUV敏感层可以直接形成在衬底上,而不需要存在中间胶层。

[0038] 根据一实施例,杂环有机前体中的有机环选自环状脱水物、环状碳酸酯和环状氮杂硅烷。

[0039] 根据一实施例,杂环有机前体在环中包含碳-碳双键或碳-碳单键。

[0040] 根据一实施例,有机环包括5或6元环。

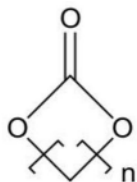
[0041] 根据一实施例,环状羧酸酐可以具有以下通式:



[0043] 其中,n的值是1至6的整数。

[0044] 根据一实施例,环状碳酸酯可以具有以下通式:

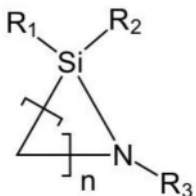
[0045]



[0046] 其中,n的值是1至6的整数。

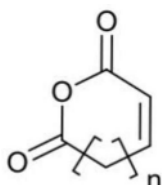
[0047] 根据一实施例,环状氮杂硅烷可以具有以下通式:

[0048]

[0049] 其中,n的值是1至6的整数;R₁、R₂和R₃可以独立地是任何C1-C6烷基、烷氧基或氨基烷基。

[0050] 根据一实施例,环状羧酸酐可以具有以下通式:

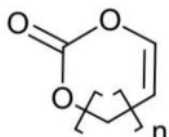
[0051]



[0052] 其中,n的值是0-5的整数;图中的碳-碳双键的位置是为了说明的目的,并且可以占据环中的其他位置。在一些实施例中,碳-碳双键可以与酸酐基团相隔0、1、2或3个碳原子。

[0053] 根据一实施例,环状碳酸酯可以具有以下通式:

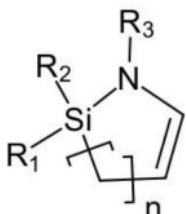
[0054]



[0055] 其中,n的值是0-5的整数;图中的碳-碳双键的位置是为了说明的目的,并且可以占据环中的其他位置。

[0056] 根据一实施例,环状氮杂硅烷可以具有以下通式:

[0057]

[0058] 其中,n的值是0-5的整数;图中碳-碳双键的位置是为了说明的目的,并且可以占据环中的其他位置;R₁、R₂和R₃可以独立地是任何C1-C6烷基、烷氧基或氨基烷基。

[0059] 根据一实施例,杂环有机前体可以是环状羧酸酐,选自丙二酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、戊二酸酐、谷氨酸酐、己二酸酐、3,6-二氢-2,7-氧杂环庚二酮、邻苯二甲酸酐、均苯四酸二酐和3-氧杂双环[3.1.0.]己烷-2,4-二酮。根据一实施例,环状羧酸酐可以是马来酸

酐。

[0060] 根据一实施例,杂环有机前体可以是选自碳酸亚乙酯、碳酸三亚甲基酯、碳酸四亚甲基酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸脱氢三亚甲基酯和4,7-二氢-1,3-二氧杂环庚因-2-酮的环状碳酸酯。

[0061] 根据一实施例,杂环有机前体可以是选自以下的环状氮杂硅烷:N-正丁基-氮杂-2,2-二甲氧基硅环戊烷、N-(2-氨基乙基)-2,2,4-三甲基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、(N,N-二甲基氨基丙基)-氮杂-2-甲基-2-甲氧基硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-1,6-二氮杂-2-硅杂环辛烷、N-甲基-氮杂-2,2,4-三甲基硅杂环戊烷和N-烯丙基-氮杂-2,2-去甲氧基硅环戊烷。

[0062] 根据一实施例,金属前体包括选自Sn、Ti、Zn、Zr、Al、Sb、Te、Ge、In、Si和Hf的金属原子。

[0063] 根据一实施例,金属前体包含选自烷基、杂配型烷基、四正戊基、二烷基、酰氨基、醇盐、烷基酰氨基、卤化物和脒基的配体。根据一实施例,当共反应物也被提供到反应室中时,配体包含卤化物,因为卤化物可能不与酸酐反应,但可能与包含Si-N键的分子反应,例如氮杂硅烷。

[0064] 根据一实施例,该过程还包括将共反应物以气相提供到反应室中。本发明不受任何特定理论或操作模式的约束,据信当金属前体包含不具有良好开环性质的配体(例如卤化物)时,可以将这种共反应物加入到该过程中,以增强杂环有机前体的开环性质。根据一实施例,共反应物在金属前体之后被提供到反应室中。在另一实施例中,在杂环有机前体之后,将共反应物提供到反应室中。在另一实施例中,共反应物在金属前体和杂环有机前体之前被提供给反应室。

[0065] 根据一实施例,共反应物选自水、氨、同双官能有机分子和异双官能有机分子。

[0066] 根据一实施例,同双官能有机分子和异双官能分子包含至少一种选自醇、胺、硫醇、羧酸和羧酰卤的分子。

[0067] 根据一实施例,同双官能有机分子和异双官能分子是具有两个官能团的分子。双官能单元中的两个官能团通过由1-8个碳原子构成的烷基链连接。

[0068] 根据一实施例,同双官能有机分子和异双官能有机分子中的两个官能团附接到苯环。

[0069] 根据一实施例,同双官能有机分子和异双官能有机分子中的两个官能团附接到包含3至8个碳原子的环烷烃上的独立碳原子。

[0070] 本发明不受任何特定理论或操作模式的约束,据信通过使含环杂环有机化合物前体与金属前体结合,这些含环杂环有机化合物在与各种表面封端基团接触时经历开环反应,并与金属前体一起形成有机金属框架。来自有机化合物的双键和共轭可以是膜的EUV敏感成分,而来自金属前体的不同金属中心可以是膜的EUV吸收成分。换句话说,在EUV曝光时,金属中心吸收辐射,然后提供能量引发有机化合物双键的交联或解离。这两种机制可以提供不同种类的膜性质,即负性或正性抗蚀剂,这取决于哪种有机共反应物和金属前体组合与特定显影方法(即湿法和干法显影)一起使用。

[0071] 根据本公开的另一面,提供了一种用于在衬底上沉积EUV敏感膜的沉积组件。该组件包括一个或多个反应室,其被构造和布置成保持衬底,前体注射器系统,其被构造和布置成将金属前体和杂环有机前体以气相提供到反应室中。沉积组件还包括第一前体容器,

其被构造和布置成容纳和蒸发金属前体。沉积组件还包括第二前体容器,其被构造和布置成容纳和蒸发杂环有机前体。沉积组件被构造和布置成通过前体注射器系统向反应室提供金属前体和杂环有机前体,以在衬底上沉积EUV敏感膜。

[0072] 在一些实施例中,该组件还包括共反应物容器,其被构造和布置成容纳和蒸发如以上公开中所述的共反应物,共反应物输入被构造和布置成将共反应物以气相提供到反应室中,并且该组件被构造和布置成经由反应物注射器系统向反应室提供共反应物。

[0073] 在一些实施例中,该组件还包括用于控制反应室温度的温度控制器。反应室中的温度可以设定在50°C和200°C之间,例如75°C和175°C之间,例如100°C和150°C之间,如以上公开中所述。

[0074] 通过附图中描绘的以下示例性实施例来进一步解释本公开。本文呈现的图示并不意味着是任何特定材料、结构或装置的实际视图,而仅仅是描述当前公开的实施例的示意性表示。应当理解,附图中的元件是为了简单和清楚而示出的,并不一定是按比例绘制的。例如,图中一些元件的尺寸可能相对于其他元件被夸大,以帮助提高对本公开的所示实施例的理解。附图中描绘的结构和设备可以包含额外的元件和细节,为了清楚起见,可以省略这些元件和细节。

[0075] 图1A和图1B示出了根据本公开的方法100的示例性实施例。方法100可用于在衬底上形成极紫外(EUV)敏感膜。该膜可以在形成结构或器件的过程中使用,例如本文所述的结构和器件。然而,除非另有说明,方法不限于这些应用。

[0076] 在步骤102期间,将衬底提供到反应器的反应室中。反应室可以形成原子层沉积(ALD)或分子层沉积(MLD)反应器的一部分。反应室可以是单晶片反应器。可替代地,反应器可以是分批反应器。方法100的各个阶段可以在单个反应室中进行,或者可以在多个反应器室中进行,例如组合工具的反应室。在一些实施例中,方法100在组合工具的单个反应室中执行,但结构或器件的其他、之前或之后的制造步骤在同一组合工具的附加反应室中执行。可选地,包括反应室的反应器可以设置有加热器,以通过升高衬底和/或反应物和/或前体中的一个或多个的温度来激活反应。

[0077] 在步骤102期间,可以使衬底达到期望的温度和压力,以在反应室104中提供金属前体和/或在反应室106中提供杂环有机前体。反应室内的温度(例如衬底或衬底支撑件的温度)可以是例如约70°C至约130°C,或约80°C至约120°C。作为另一示例,反应室内的温度可以是约90°C至约110°C。反应室内的示例性温度可以是70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C和130°C。

[0078] 反应室内的压力可以小于500托,例如400托、100托、50托或20托、5托、1托或0.1托。不同的压力可以用于不同的过程步骤。

[0079] 在包含衬底104的反应室中提供金属前体。在不将本公开限制于任何特定理论的情况下,在反应室中提供金属前体期间,金属前体可以化学吸附在衬底上。在反应室中提供金属前体的持续时间(金属前体脉冲时间)可以是例如0.01秒、0.5秒、1秒、1.5秒、2秒、2.5秒、3.5秒、4秒、4.5秒或5秒。在一些实施例中,在反应室中提供金属前体的持续时间(金属前体脉冲时间)可以大于5秒或大于10秒或约20秒。

[0080] 当在反应室106中提供杂环有机前体时,它可以与化学吸附的金属前体或其衍生物反应,以形成EUV敏感膜。在反应室中提供杂环有机前体的持续时间(杂环有机前体脉

冲时间)可以是例如0.5秒、1秒、2秒、3秒、3.5秒、4秒、5秒、6秒、7秒、8秒、10秒、12秒、15秒、30秒、40秒、50秒或60秒。在一些实施例中,在反应室中提供杂环有机前体的持续时间小于15秒或小于10秒或约3秒。

[0081] 在一些实施例中,金属前体可以在提供到反应室中之前被加热。在一些实施例中,杂环有机前体可以在提供给反应室之前被加热。在一些实施例中,杂环有机前体在提供给反应室之前可以保持在环境温度下。

[0082] 以任何顺序执行的步骤104和106可以形成沉积循环,导致包括金属和有机链的材料沉积。在一些实施例中,可以重复沉积的两个步骤,即在反应室(104和106)中提供金属前体和杂环有机前体(循环108)。这样的实施例包含多个沉积循环。沉积材料的厚度可以通过调节沉积循环的次数来调节。可以重复沉积循环(循环108),直到获得期望的材料厚度。例如,可以执行约50、100、150、200、250、300、400、500、600、700、800、1200或1500个沉积循环。

[0083] 取决于沉积条件、沉积循环次数等,可以沉积可变厚度膜。例如,膜的厚度可以在约0.2nm和60nm之间,或者在约2nm和40nm之间,或者在约0.5nm和25nm之间,或者在约1nm和50nm之间,或者在约10nm和60nm之间。膜可以具有例如约0.2nm、0.3nm、0.5nm、1nm、1.5nm、2nm、2.5nm、3nm、3.5nm、4nm、4.5nm、5nm、6nm、8nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、50nm、70nm、85nm或100nm的厚度。可以根据所讨论的应用来选择期望的厚度。

[0084] 金属前体和杂环有机前体可以在单独的步骤(104和106)中提供在反应室中。图1B示出了根据本发明的实施例,其中步骤104和106被吹扫步骤105和107分开。在这样的实施例中,沉积循环包括一个或多个吹扫步骤105、107。在吹扫步骤期间,前体可以通过惰性气体比如氩气(Ar)、氮气(N₂)或氦气(He)和/或真空压力暂时彼此分离。金属前体和杂环有机前体的分离也可以是空间的。金属前体105之后的吹扫步骤的持续时间可以是例如0.1秒、1秒、2秒、3秒、3.5秒、4秒、5秒、6秒、7秒、8秒、10秒、12秒、15秒、30秒、40秒、50秒或60秒。杂环有机前体107之后的吹扫步骤的持续时间可以是例如5秒、6秒、7秒、8秒、10秒、12秒、15秒、30秒、40秒、50秒、60秒、80秒、100秒或120秒。

[0085] 吹扫反应室103、105可以防止或减轻金属前体和杂环有机前体之间的气相反应,并且使得能够发生可能的自饱和表面反应。多余的化学物质和反应副产物(如果有的话)可以在衬底与下一个反应化学物质接触之前从衬底表面去除,例如通过吹扫反应室或通过移动衬底。然而,在一些实施例中,可以移动衬底以分别接触金属前体和杂环有机前体。因为在一些实施例中,反应可能自饱和,所以可能不需要对衬底进行严格的温度控制和对前体进行精确的剂量控制。然而,衬底温度优选使得入射气体物种不会凝结成单层或多层,也不会表面上热分解。

[0086] 当执行方法100时,EUV敏感膜被沉积到衬底上。沉积过程可以是循环沉积过程,并且可以包括循环CVD、ALD、MLD或混合循环CVD/MLD过程。例如,在一些实施例中,与CVD过程相比,特定ALD过程的生长速率可能较低。一种提高生长速率的方法可以是在比ALD过程中通常采用的沉积温度更高的沉积温度下操作,导致化学气相沉积过程的一些部分,但是仍利用金属前体和杂环有机前体的顺序引入。这种过程可被称为循环CVD。在一些实施例中,循环CVD过程可以包括将两种或更多种前体引入到反应室中,其中在反应室中的两种或更多种前体之间可以有一段重叠时间,从而导致沉积的ALD分量和沉积的CVD分量。这被称为

混合过程。根据进一步示例,循环沉积过程可以包括一种反应物或前体的连续流动和另一种化学成分进入反应室的周期性脉冲。在步骤104期间,反应室内的温度和/或压力可以与上面结合步骤102提到的任何压力和温度相同或相似。

[0087] 在一些实施例中,使金属前体与衬底表面104接触,通过惰性气体或真空105部分或基本完全去除过量的金属前体,并且使杂环有机前体与包含金属前体的衬底表面接触。金属前体可以在一个或多个脉冲104中与衬底表面接触。换句话说,金属前体104的脉冲可以重复。衬底表面上的金属前体可以与杂环有机前体反应以形成EUV敏感膜。杂环有机前体106的脉冲也可以重复。在一些实施例中,可以首先在反应室106中提供杂环有机前体。此后,可以吹扫105反应室,并且在一个或多个脉冲104中在反应室中提供金属前体。

[0088] 例如,如果EUV敏感膜在50和200°C之间的温度下沉积,并且沉积循环(提供金属前体和杂环有机前体,通过吹扫分离)重复150和250次之间,则可能获得厚度在约2nm和40nm之间的材料,例如20nm或30nm。

[0089] 图1C示出了方法100的示例性实施例。除了图1A和1B的上述公开,根据图1C的实施例公开了步骤109,其中将共反应物提供到反应室中。在不将本公开内容限制于任何具体理论的情况下,共反应物可以与金属前体反应以优化可以促进杂环有机化合物的开环反应的表面官能团。在反应室中提供共反应物的持续时间(共反应物脉冲时间)可以是例如0.01秒、0.5秒、1秒、1.5秒、2秒、2.5秒、3秒、3.5秒、4秒、4.5秒或5秒。在一些实施例中,在反应室中提供共反应物的持续时间(共反应物脉冲时间)可以大于5秒或大于10秒或约20秒。步骤109期间反应室内的温度和/或压力可以与上面结合步骤102所述的任何压力和温度相同或相似。

[0090] 步骤109可以与步骤104和/或106同时执行,或者在步骤104和/或106之前或之后执行。在一些实施例中,可以重复沉积的三个步骤,即向反应室(104、106和109)中提供金属前体、杂环有机前体和共反应物(循环108)。这样的实施例包含多个沉积循环。沉积膜的厚度可以通过调节沉积循环的次数来调节。可以重复沉积循环(循环108),直到获得期望的膜厚度。例如,可以执行约50、100、150、200、250、300、400、500、600、700、800、1200或1500个沉积循环。

[0091] 图1C还示出了步骤106和109被吹扫步骤分开,并且在反应物脉冲之后提供了吹扫步骤110。在一实施例中,吹扫步骤105、107和110是可选的,并且沉积循环可以包括一个或多个吹扫步骤105、107、110。在吹扫步骤期间,前体可以通过惰性气体比如氩气(Ar)、氮气(N₂)或氦气(He)和/或真空压力暂时彼此分离,即通过简单地排出未使用的反应物和反应产物而不提供任何吹扫气体。

[0092] 图2以示意方式示出了根据本公开的沉积组件200。沉积组件200可用于执行本文所述的方法和/或形成本文所述的结构或器件或其一部分。

[0093] 在图示的示例中,沉积组件200包括一个或多个反应室202、前体注射器系统201、金属前体容器204、杂环有机前体容器206、吹扫气体源208、排气源210和控制器212。

[0094] 反应室202可以包括任何合适的反应室,例如ALD、CVD或MLD反应室。

[0095] 金属前体容器204可以包括容器和一种或多种如本文所述的金属前体一单独或与一种或多种载气(例如惰性气体)混合。杂环有机前体容器206可以包括容器和一种或多种如本文所述的杂环有机前体一单独或与一种或多种载气混合。吹扫气体源208可以包括一

种或多种如本文所述的惰性气体。尽管示出了三个源容器204-208,但沉积组件200可以包括任何合适数量的源容器。源容器204-208可以通过管线214-218联接到反应室202,管线214-218可以各自包括流量控制器、阀、加热器等。在一些实施例中,金属前体容器中的金属前体可被加热。在一些实施例中,加热容器,使得金属前体达到约60°C和约160°C之间的温度,例如约100°C和约145°C之间,例如85°C、100°C、110°C、120°C、130°C或140°C。

[0096] 排气源210可以包括一个或多个真空泵。

[0097] 控制器212包括电子电路和软件,以选择性地操作包括在沉积组件200中的阀、歧管、加热器、泵和其他部件。这种电路和部件用于从相应源204-208引入前体和吹扫气体。控制器212可以控制气体脉冲序列的定时、衬底和/或反应室202的温度、反应室202内的压力以及各种其他操作,以提供沉积组件200的正确操作。控制器212可以包括控制软件,以电动或气动地控制阀来控制前体和吹扫气体流入和流出反应室202。控制器212可以包括执行特定任务的模块,例如软件或硬件部件。模块可以配置为驻留在控制系统的可寻址存储介质上,并且配置为执行一个或多个过程。

[0098] 沉积组件200的其他配置是可能的,包括不同数量和种类的前体和反应物源以及吹扫气体源。此外,应当理解,有许多阀、导管、前体源和吹扫气体源的布置可用于实现选择性地和以协调的方式将气体供给到反应室202中的目标。此外,作为沉积组件的示意性表示,为了简化说明,已经省略了许多部件,并且这些部件可以包括例如各种阀、歧管、净化器、加热器、容器、通风口和/或旁路。

[0099] 在沉积组件200的操作期间,诸如半导体晶片(未示出)的衬底从例如衬底处理系统转移到反应室202。一旦衬底被转移到反应室202,来自气体源204-208的一种或多种气体,例如前体、反应物、载气和/或吹扫气体,被引入反应室202。

[0100] 在一示例中,参考图3,其示意性地示出了如本文所述的形成EUV敏感膜的方法的实施例。在所示的实施例中,进行一个或多个沉积循环。沉积循环包括第一脉冲和第二脉冲。第一脉冲包括将衬底暴露于TDMASn。第二脉冲包括将衬底暴露于马来酸酐。形成EUV敏感膜。选择沉积循环的次数允许控制EUV敏感层的厚度,较高次数的沉积循环对应于较厚的EUV敏感层。因此,在衬底上形成了包括无机-有机杂化聚合物膜的EUV敏感膜。然后通过光掩模将衬底暴露于EUV辐射,以在衬底上形成曝光和未曝光区域。在未曝光区域,EUV敏感膜基本保持不变。在曝光区域,EUV敏感膜在EUV辐射的影响下至少部分分解,以形成挥发性反应产物,例如 CO_2 、 C_xH_y 、 NC_xH_y ,并可选地进一步形成有机残余物或浮渣。在当前示例中,分解的膜是包含 SnO_x 的膜。应当理解,“EUV辐射”可以指波长为至少10nm到至多100nm,或至少11nm到至多50nm,或至少12nm到至多20nm,或至少13nm到至多14nm的电磁辐射。

[0101] 在另一示例中,参考图4,其示意性地示出了如本文所述的形成EUV敏感膜的方法的实施例。在所示的实施例中,进行一个或多个沉积循环。沉积循环包括第一脉冲、第二脉冲和第三脉冲。第一脉冲包括将衬底暴露于金属前体。第二脉冲包括将衬底暴露于共反应物。第三脉冲包括将衬底暴露于含环有机前体,例如杂环有机前体。形成EUV敏感膜。选择沉积循环的次数允许控制EUV敏感层的厚度,较高次数的沉积循环对应于较厚的EUV敏感层。因此,在衬底上形成包括有机聚合物膜的EUV敏感膜。然后通过光掩模将衬底暴露于EUV辐射,以在衬底上形成曝光和未曝光区域。在未曝光区域,EUV敏感膜基本保持不变。在曝光区域,EUV敏感膜在EUV辐射的影响下至少部分分解,形成挥发性反应产物,例如 CO 、

CO₂,并可选地进一步形成有机残留物或浮渣。在当前示例中,分解的膜是包含金属氧化物的膜,副产物是交联聚合物。

[0102] 在另一示例中,参考图5。图5示出了在衬底上形成图案的方法500的示例性实施例。方法500包括提供衬底510的步骤。然后,通过这里描述的方法在衬底520上形成EUV敏感膜。然后将EUV敏感膜曝光530于EUV辐射,从而形成曝光区域和未曝光区域。在EUV曝光530之后,可以选地使用本领域已知的抗蚀剂显影技术对EUV敏感膜进行显影540。示例性显影剂包括氢氧化四甲铵的水溶液。然而,应当理解,显影步骤540不是必须执行的,因为在一些实施例中,EUV曝光导致曝光区域中的EUV敏感膜被移除。即使在这样的实施例中,衬底暴露于显影剂溶液仍是有用的,例如作为从曝光区域去除抗蚀剂残留物的手段。本示例性实施例还包括蚀刻步骤550,其中衬底暴露于蚀刻剂。蚀刻剂可以有利地相对于EUV敏感膜的未曝光区域选择性地蚀刻包含在衬底中的表面层。应当理解,合适的蚀刻化学物质本身在本领域中有所描述,并且包括氟基蚀刻化学物质,例如Ar等离子体,其采用包括含氟蚀刻剂的等离子体气体,例如SF₆、C₄F₈或CF₄。在蚀刻步骤550之后,根据当前描述的实施例的方法结束560。因此,包含在衬底中的表面层可被图案化。然后,根据需要,可以对衬底进行进一步的处理步骤。

[0103] 本文呈现的图示并不意味着是任何特定材料、结构或设备的实际视图,而仅仅是用于描述本公开的实施例的理想化表示。

[0104] 所示出和描述的特定实施方式是对本发明的说明,并不旨在以任何方式限制这些方面和实施方式的范围。实际上,为了简洁起见,系统的传统制造、连接、准备和其他功能方面可能没有详细描述。此外,各图中所示的连接线旨在表示各种元件之间的示例性功能关系和/或物理联接。许多替代或附加的功能关系或物理连接可以存在于实际系统中,和/或在一些实施例中可以不存在。

[0105] 应当理解,这里描述的配置和/或方法本质上是示例性的,并且这些具体实施例或示例不应被认为是限制性的,因为许多变化是可能的。这里描述的特定例程或方法可以代表任意数量的处理策略中的一个或多个。因此,所示出的各种动作可以所示出的顺序、以其他顺序来执行,或者在某些情况下被省略。

[0106] 本公开的主题包括各种过程、系统和配置的所有新颖和非显而易见的组合和子组合,以及在此公开的其他特征、功能、动作和/或属性,及其任何和所有等同物。

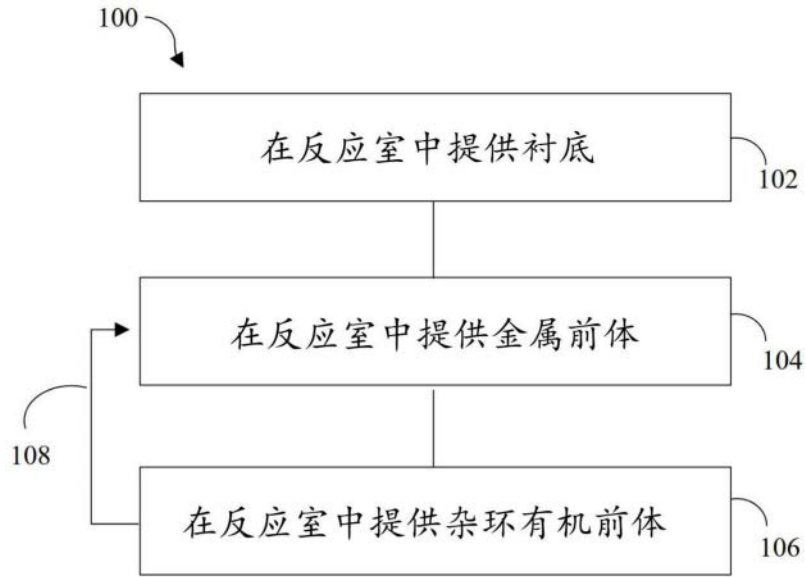


图1A

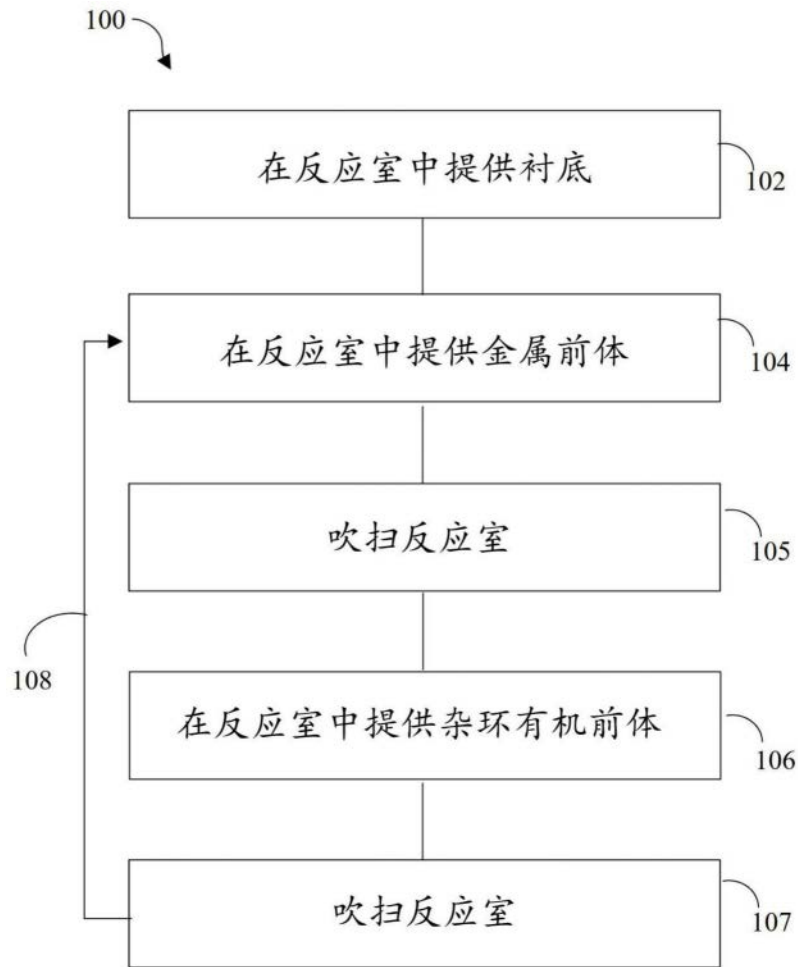


图1B

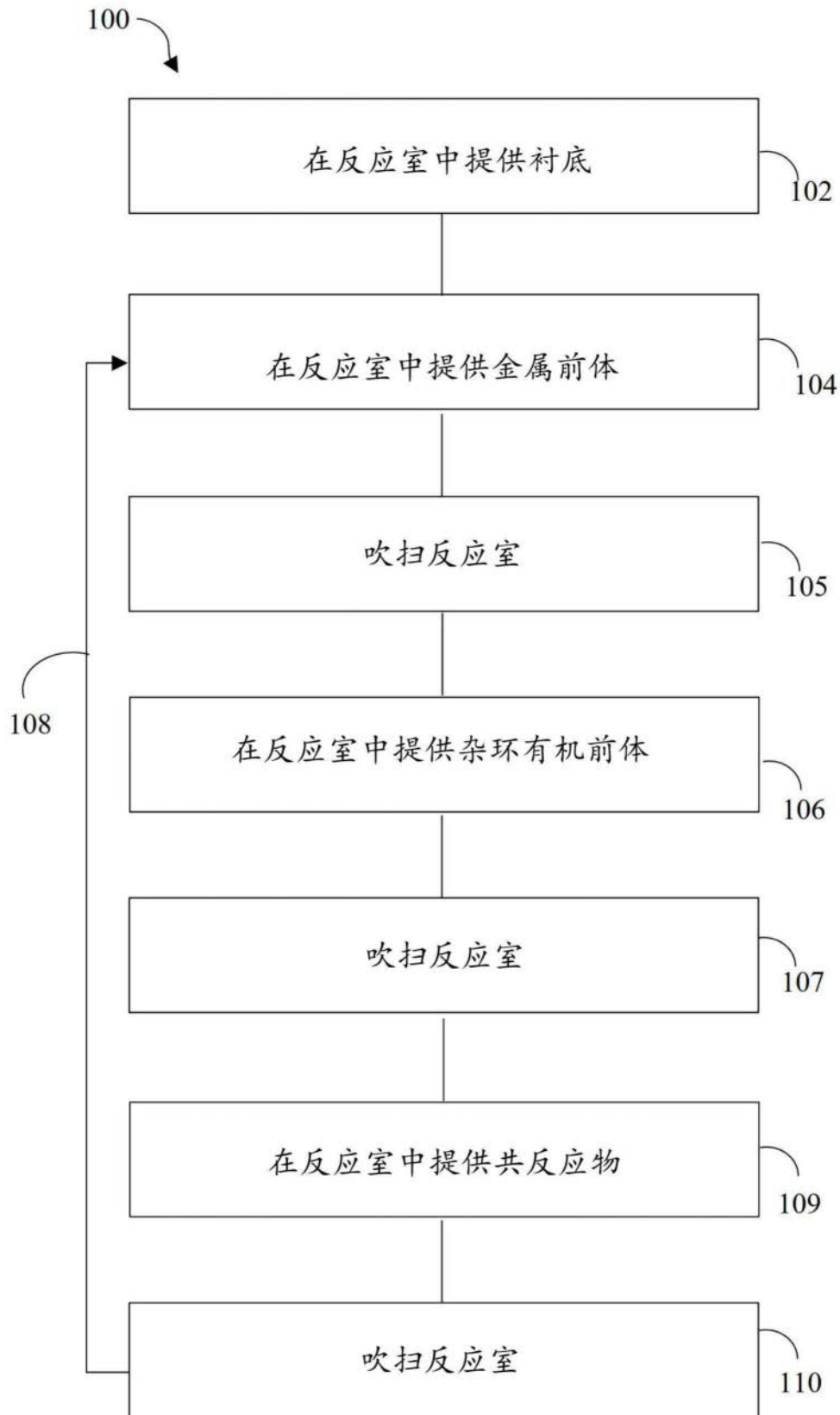


图1C

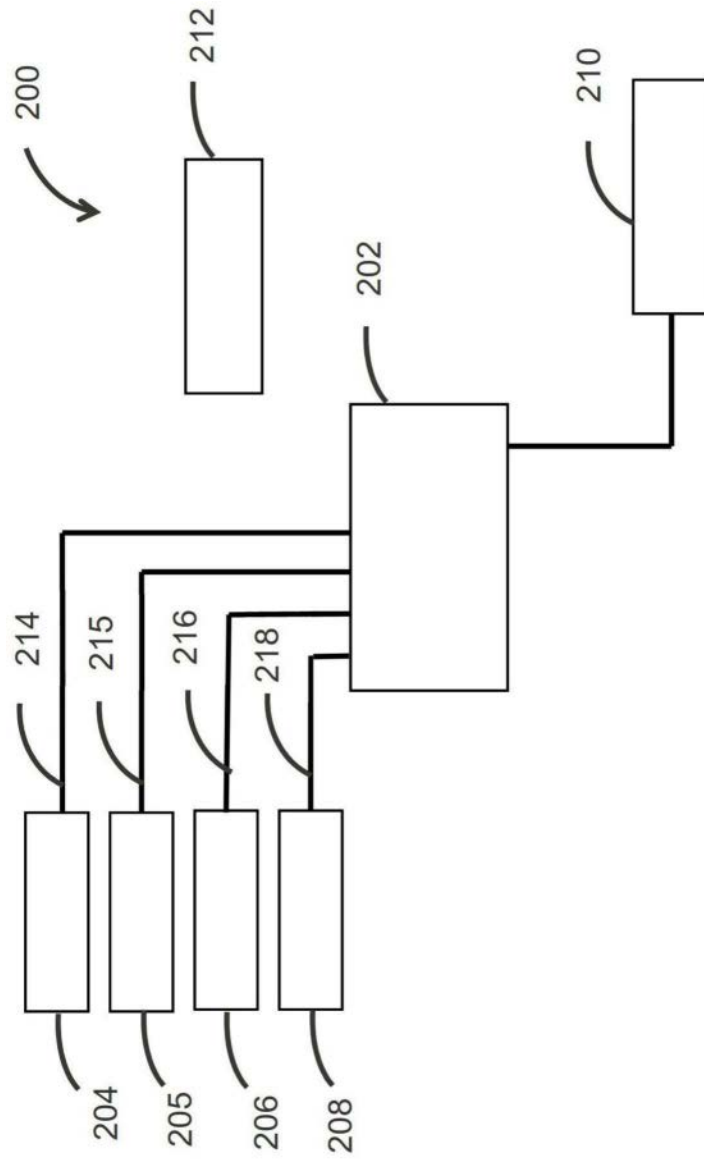


图2

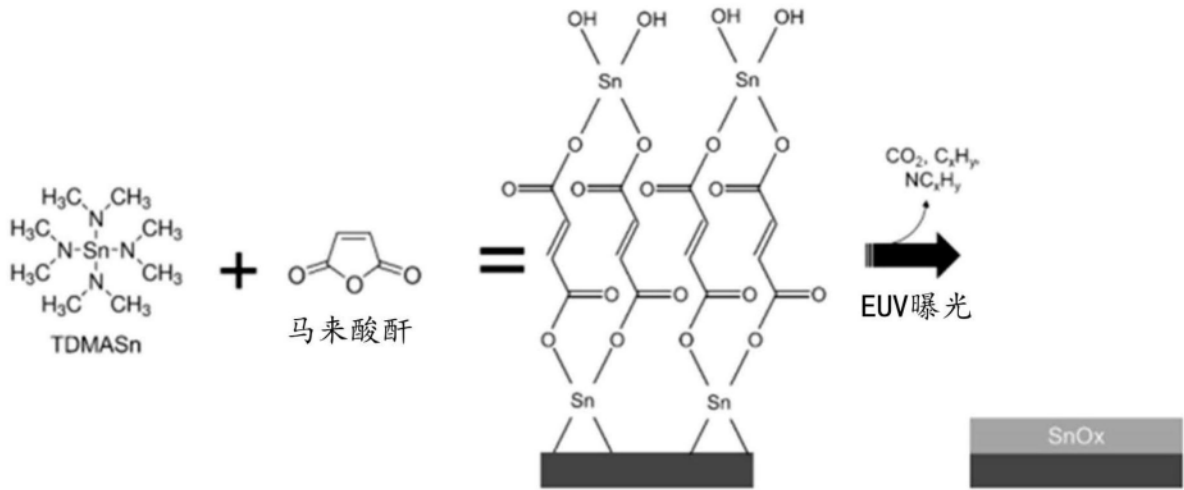


图3

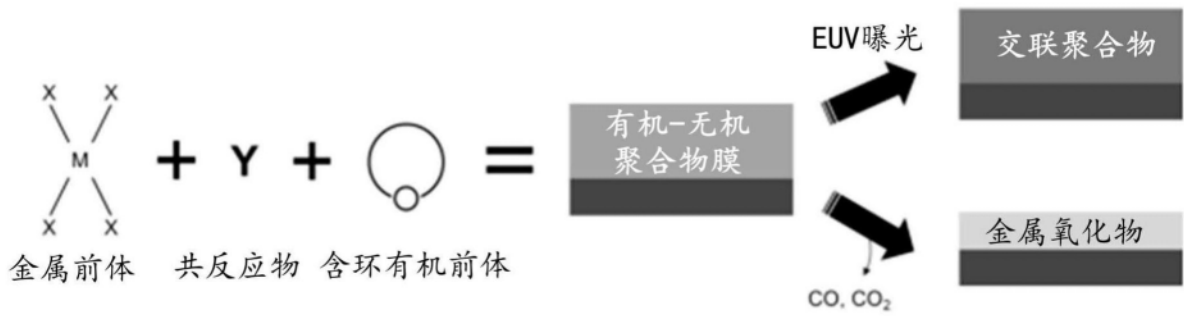


图4

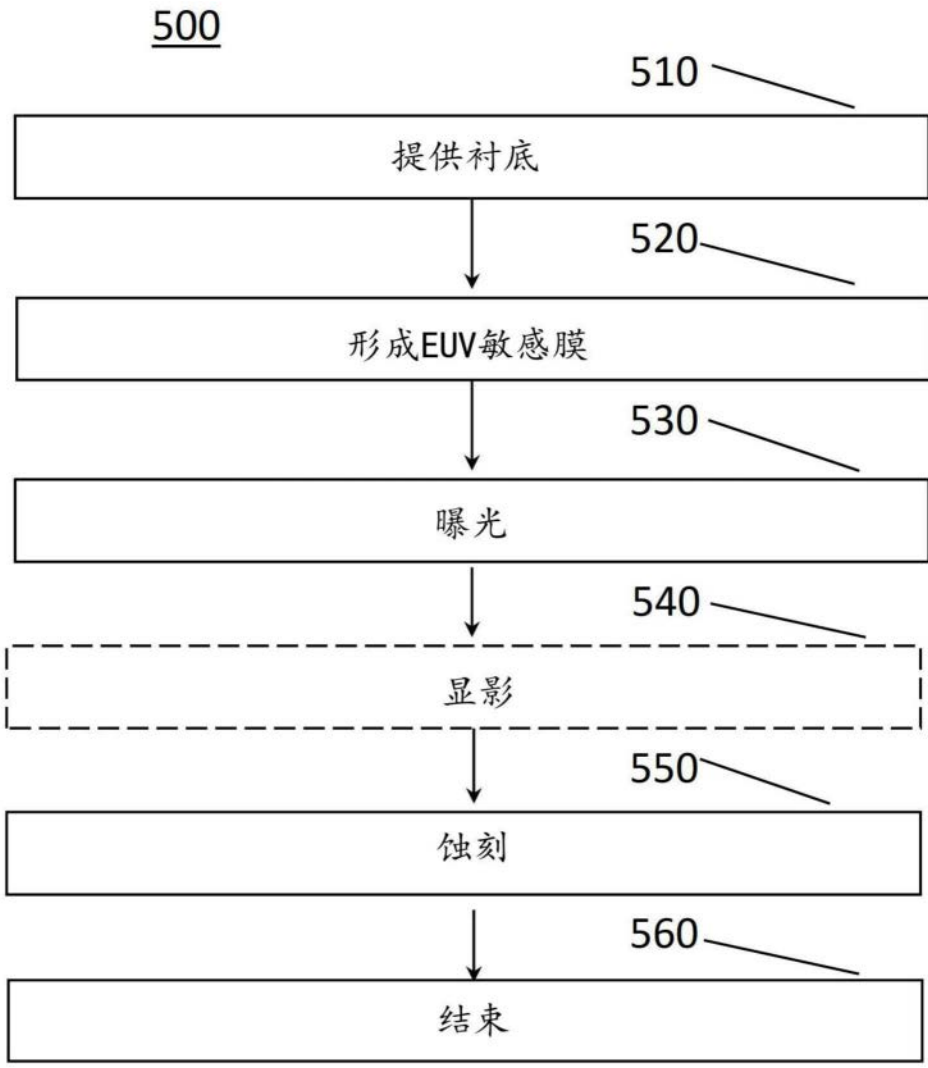


图5