



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202217446 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：110126442

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/16 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/36 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2020/07/17 美國

62/705,853

(71)申請人：美商蘭姆研究公司(美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：漢森 艾瑞克 卡爾文 HANSEN, ERIC CALVIN (US)；吳呈昊 WU, CHENGHAO

(CN)；魏德曼 蒂莫西 威廉 WEIDMAN, TIMOTHY WILLIAM (US)

(74)代理人：許峻榮

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：46 項 圖式數：7 共 102 頁

(54)名稱

含鉭光阻

(57)摘要

本發明係關於以鉭系前驅物形成的膜層以及形成與使用此類膜層的方法。膜層可用以作為光可圖案化之膜層或對輻射敏感之膜層。在非限制性的實施例中，輻射可包含極紫外光(EUV)或深紫外光(DUV)輻射。

The present disclosure relates to a film formed with a tantalum-based precursor, as well as methods for forming and employing such films. The film can be employed as a photopatternable film or a radiation-sensitive film. In non-limiting embodiments, the radiation can include extreme ultraviolet (EUV) or deep ultraviolet (DUV) radiation.

指定代表圖：

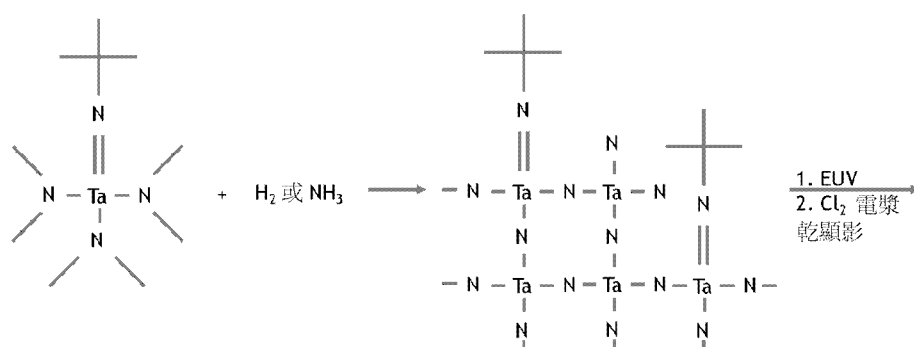


圖 1A



【發明摘要】

【中文發明名稱】 含鉭光阻

【英文發明名稱】 PHOTORESISTS CONTAINING TANTALUM

【中文】本發明係關於以鉭系前驅物形成的膜層以及形成與使用此類膜層的方法。膜層可用以作為光可圖案化之膜層或對輻射敏感之膜層。在非限制性的實施例中，輻射可包含極紫外光(EUV)或深紫外光(DUV)輻射。

【英文】The present disclosure relates to a film formed with a tantalum-based precursor, as well as methods for forming and employing such films. The film can be employed as a photopatternable film or a radiation-sensitive film. In non-limiting embodiments, the radiation can include extreme ultraviolet (EUV) or deep ultraviolet (DUV) radiation.

【指定代表圖】 圖 1A

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 含鉭光阻

【英文發明名稱】 PHOTORESISTS CONTAINING TANTALUM

【技術領域】

【0001】 [交互參考之先前申請案] 本申請案係主張2020年7月17日申請之美國專利臨時申請案 US 62/705,853作為優先權母案，將其所有內容包含於此作為參考。

【0002】 本發明係關於以鉭系前驅物所形成的膜層以及此類膜層的形成及使用方法。此膜層可用以作為光可圖案化之膜層或對輻射敏感之膜層。在非限制性之實施例中，輻射可包含極紫外光(EUV)或深紫外光(DUV)輻射。

【先前技術】

【0003】 此處所提供的背景說明係用以大致上說明本發明之背景。在此背景段落中所提及之本發明人的作品以及在申請時不能算作是先前技術的說明並非為本發明人明示或暗示自認之與本發明相對的先前技術。

【0004】 在半導體處理中圖案化膜層通常是製造半導體的重要步驟。圖案化涉及光微影。在光微影例如 193 nm 光微影中，圖案係藉由下列方式印刷：自光源射出光子至遮罩上並將圖案印刷至正型光阻上，藉此使光阻在顯影之後產生化學反應而移除部分之光阻而形成圖案。

【0005】 先進技術節點(如半導體之國際技術路線圖)包含節點 22 nm、16 nm、及更小的節點。例如在 16 nm 節點的技術中，鑲嵌結構中的典型通孔或線的寬度通常不大於約 30 nm。微縮先進半導體積體電路(IC)及其他裝置上的特徵部趨動了光微影而改善解析度。

【0006】 極紫外光(EUV)光微影可藉著移動至比其他光微影方法更小的成像源波長而延伸光微影技術。領先之光微影設備(亦被稱為掃描設備)可使用接近 10-20 nm、或 11-14 nm 波長如 13.5 nm 波長的 EUV 光源。EUV 輻射在寬廣範圍之固體及流體材料(包含石英及水蒸氣)內會受到強吸收，因此在真空中操作。

【發明內容】

【0007】 本發明係關於使用鉭(Ta)系前驅物以提供一種對圖案化輻射敏感之膜層(如對 EUV 敏感之膜層)。在一實施例中，Ta 系前驅物為一種對 EUV 有活性的有機鉭化合物，其可單獨使用而沉積光阻(PR)膜層。或者，Ta 系前驅物係與另一有機金屬化合物(如有機錫化合物)一起使用以提供混合金屬之對 EUV 敏感的 PR 膜層。此類膜層可由汽相沉積形成且能被濕式或乾式顯影。

【0008】 在半導體處理中大部分因為氮化鉭(TaN)的機械穩定性而將其廣泛使用作為硬遮罩，且其高 EUV 吸收率使其能作為 EUV 光微影遮罩中的吸收劑。文中所用之 TaN 一詞係指組成中任何有用的化學計量之量，包含 TaN、Ta₂N、Ta₃N₅、Ta₄N₅、Ta₄N、Ta₅N₆、及 Ta₆N_{2.5}、及其混合物。

【0009】 因此在一非限制性實例中，文中的 Ta 系前驅物可為含有機鉭氮之化合物，因而其可提供 TaN 系 PR 膜層。此類 TaN 系 PR 可表現出較佳的穩定性因而提供較厚的 PR 膜層；可耐受可損傷僅錫(Sn)系 PR 膜層的嚴峻顯影化學品；及/或能抵抗可損傷僅錫(Sn)系 PR 膜層的蝕刻化學品。又，此類 Ta 系前驅物使膜層能受到光圖案化，是以可促進此類 Ta 系膜層用作圖案化硬遮罩。

【0010】 在第一態樣中，本發明提供一種堆疊，此堆疊包含：一半導體基板，具有一上表面；及一對圖案化輻射敏感之膜層，係設置在該半導體基板之該上表面上，其中該膜層包含 Ta。在其他實施例中，該膜層更包含 Sn。在更其

他的實施例中，該膜層更包含氮(N)。在某些實施例中，該膜層包含氮化鉭及/或氧化錫。

【0011】 在某些實施例中，該對圖案化輻射敏感之膜層包含一混合有機金屬膜層，此混合有機金屬膜層包含 Ta 及 Sn。在其他實施例中，該膜層包含設置於一含 Sn 膜層之一上表面或底表面上的一含鉭膜層。在更其他的實施例中，該膜層包含複數交替之含 Ta 膜層及含錫膜層。非限制性之含 Ta 膜層可包含氮化鉭且非限制性之含 Sn 膜層可包含有機錫之氧化物。

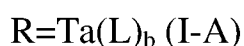
【0012】 在第二態樣中，本發明提供一種方法(如膜層形成方法)，此方法包含：在一半導體基板之一表面上沉積一 Ta 系前驅物以提供一對圖案化輻射敏感之膜層，其中該 Ta 系前驅物包含一對圖案化輻射敏感之成分。在某些實施例中，該 Ta 系前驅物之該對圖案化輻射敏感之成分包含一對 EUV 不安定之基團。在其他實施例中，該 Ta 系前驅物之該對圖案化輻射敏感之成分包含一亞胺基基團。

【0013】 在某些實施例中，該 Ta 系前驅物包含具有下列化學式(I)的結構：



其中，每一 R 係獨立地為對 EUV 不安定的基團、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的亞胺基、或選擇性取代的亞烷基；每一 L 係獨立地為對還原氣體或炔烴有反應性的配位基或其他成分； $b \geq 0$ ；及 $c \geq 1$ 。

【0014】 在其他實施例中，Ta 系前驅物包含具有下列化學式(I-A)的結構：



其中，R 為 $=\text{NR}^i$ 或 $=\text{CR}^i\text{R}^{ii}$ ；每一 L 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、或鍵結至 Ta 的二價配位基，且該二價配位基為

$-NR^i-Ak-NR^{ii}-$ ； R^i 及 R^{ii} 中的每一者係獨立地為 H、選擇性取代的線性烷基、選擇性取代的分支烷基、選擇性取代的環烷基；Ak 為選擇性取代的亞烷基、或選擇性取代的亞烯基；及 $b \geq 1$ 。

【0015】在某些實施例中，該沉積更包含一有機金屬化合物。在其他實施例中，該 Ta 系前驅物及該有機金屬化合物可共同沉積或依序沉積(如交替週期之方式)。在某些實施例中，該沉積更包含調整欲沉積在該膜層中之該 Ta 系前驅物與該有機金屬化合物的一相對量。在其他實施例中，該調整包含改變該鉭系前驅物與該有機金屬化合物的一流率及/或一沉積時間。

【0016】在某些實施例中，該沉積更包含以一順序依序沉積該 Ta 系前驅物與該有機金屬化合物。在特定的實施例中，該順序包含在該有機金屬化合物之前或之後沉積該 Ta 系前驅物。在其他實施例中，該沉積更包含調整在該有機金屬化合物之前或之後該 Ta 系前驅物的一次數或順序。

【0017】在特定的實施例中，該沉積包含：在一還原氣體或一炔烴選擇性存在時沉積該 Ta 系前驅物及該有機金屬化合物，藉此提供包含該經混合之有機金屬膜層之該對圖案化輻射敏感膜層，該經混合之有機金屬膜層具有兩或更多種不同的金屬。在某些實施例中，該有機金屬化合物包含一 Sn 系前驅物且該經混合之有機金屬膜層包含 Ta 及 Sn。在特定的實施例中，該沉積包含在以下之溫度下以化學汽相沉積(CVD)進行沉積：低於約 250°C、或低於約 100°C、或自 0°C 至約 250°C 的溫度(如自約 0°C 至 50°C、0°C 至 80°C、0°C 至 90°C、0°C 至 95°C、10°C 至 50°C、10°C 至 80°C、10°C 至 90°C、10°C 至 95°C、10°C 至 100°C、10°C 至 130°C、10°C 至 150°C、10°C 至 180°C、10°C 至 200°C、20°C 至 50°C、20°C 至 80°C、20°C 至 90°C、20°C 至 95°C、20°C 至 100°C、20°C 至 130°C、20°C 至 150°C、20°C 至 180°C、20°C 至 200°C、20°C 至 230°C、20°C 至 250°C、25°C 至 50°C、25°C 至 80°C、25°C 至 90°C、25°C 至 95°C、25°C 至 100°C、25°C 至

130°C、25°C 至 150°C、25°C 至 180°C、25°C 至 200°C、25°C 至 230°C、25°C 至 250°C、30°C 至 50°C、30°C 至 80°C、30°C 至 90°C、30°C 至 95°C、30°C 至 100°C、30°C 至 130°C、30°C 至 150°C、30°C 至 180°C、30°C 至 200°C、30°C 至 230°C、或 30°C 至 250°C)。在特定的實施例中，在一較低之溫度下以 CVD 進行沉積以確保在該膜層留下該對 EUV 敏感之成分。

【0018】 在其他實施例中，該沉積包含：在一腔室中於一相對反應物選擇性存在時沉積該有機金屬化合物，藉此提供一含有機金屬之膜層；以一吹淨氣體(如一惰性氣體如文中所述之任何惰性氣體)吹淨該腔室；在該腔室中沉積該 Ta 系前驅物，藉此提供沉積在該含有機金屬之膜層之一上表面上的一含 Ta 膜層；以另一吹淨氣體(如一惰性氣體如文中所述之任何惰性氣體)吹淨該腔室；及將該含 Ta 膜層暴露至一還原氣體或一炔烴。在某些實施例中，該有機金屬化合物包含一 Sn 系前驅物且該含有機金屬之膜層包含 Sn。在特定的實施例中，該沉積包含以原子層沉積方式進行沉積。

【0019】 在某些實施例中，該有機金屬化合物包含具有下列化學式(II)的結構：



其中，M 為金屬(如任何文中所述之金屬)；每一 R 係獨立地為對 EUV 不安定的配位基、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的烷氧基、或 L；每一 L 係獨立地為對相對反應物有反應性的配位基、離子、或其他成分，其中 R 及 L 及 M 可共同選擇性地形成雜環基團、或其中 R 及 L 可共同選擇性地形成雜環基團； $a \geq 1$ ； $b \geq 1$ ；及 $c \geq 1$ 。在其他實施例中，R 為選擇性取代的烷基且 M 為錫。在更其他的實施例中，每一 L 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、

選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、或選擇性取代的烷氧基。

【0020】 在其他實施例中，該沉積更包含一或多種相對反應物。非限制性之相對反應物包含含氧之相對反應物，其包含 O_2 、 O_3 、水、過氧化物、過氧化氫、氧電漿、水電漿、醇類、二元醇、多元醇、氟化之二元醇、氟化之多元醇、氟化之乙二醇、甲酸、及經成分之其他來源、以及其組合。

【0021】 在某些實施例中，該沉積更包含一還原氣體、氫氣、或一炔烴。非限制性之還原氣體及炔烴包含氫(H_2)、氨(NH_3)、四烷基胺(如 NR_3 ，其中每一 R 係獨立地為選擇性取代的烷基)、及乙炔。

【0022】 在第三態樣中，本發明提供一種方法(如光阻使用方法)，其包含：在一基板之一表面上沉積一 Ta 系前驅物以提供一對圖案化輻射敏感之膜層作為一光阻膜層；藉著一圖案化輻射暴露圖案化該光阻膜層，藉此提供一經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有已暴露至輻射的區域及未暴露至輻射的區域；及顯影該經曝光之膜層，藉此移除該已暴露至輻射的區域以在一正型光阻膜層內提供一圖案、或移除該未暴露至輻射的區域以在一負型光阻中提供一圖案。在某些實施例中，該沉積包含使用一相對反應物(如一含氧之相對反應物，如文中所述之任何含氧的相對反應物)。

【0023】 在某些實施例中，該方法包含(如在該沉積之後)：以一 EUV 曝光圖案化該光阻膜層，藉此提供一經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有已暴露至 EUV 的區域及未暴露至 EUV 的區域。在某些實施例中，該光阻膜層係位於一封蓋層下方。在其他實施例中，該 EUV 輻射在一真空環境中具有一波長介於約 10 nm 至約 20 nm 的一範圍。

【0024】 在某些實施例中，該顯影包含乾式顯影化學品或濕式顯影化學品。在特定的實施例中，該乾式顯影化學品包含被選擇性提供為電漿的一或多種鹵

素或其他氣體(如 HCl、HBr、HI、HF、Cl₂、Br₂、BCl₃、BF₃、NF₃、NH₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂、CH₃F 等以及其組合如與 N₂、O₂ 等之組合)。在其他實施例中，該濕式顯影化學品包含一有機顯影劑如酮(如 2-庚酮、環己酮、或丙酮)、酯(如 γ -丁內酯、乙酸正丁酯、或 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP))、醇(如異丙醇(IPA))、或醚如二醇醚(如丙二醇甲醚(PGME)或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA))、及其組合。

【0025】在第四態樣中，本發明提供一種光阻膜層形成設備。在某些實施例中，該設備包含：一沉積模組；一圖案化模組；一顯影模組；及一控制器，包含一或多個記憶體裝置、一或多個處理器、及編碼具有複數指令的系統控制軟體，該指令包含機器可讀之指令。

【0026】在某些實施例中，該沉積模組包含用以沉積一對圖案化輻射敏感之膜層(如對 EUV 敏感的膜層)的一腔室。在其他實施例中，該圖案化模組包含具有次 300 nm 波長輻射之光源(例如該光源可為次 30 nm 波長輻射之一光源)的一光微影設備。在更其他的實施例中，該顯影模組包含用以顯影該光阻膜層的一腔室。

【0027】在某些實施例中，該複數指令所包含之該機器可讀指令係用以(例如在該沉積模組中)：於一半導體基板之一上表面上沉積一 Ta 系前驅物，以形成該對圖案化輻射敏感之膜層作為一光阻膜層，其中該 Ta 系前驅物包含一對圖案化輻射敏感的成分。

【0028】在更進一步的實施例中，該複數指令所包含之該機器可讀指令係用以(例如在該沉積模組中)：在一還原氣體、一炔烴、及/或一相對反應物選擇性存在時更沉積一有機金屬化合物。在特定的實施例中，該 Ta 系前驅物及該有機金屬化合物係共同沉積以提供具有兩或更多種不同金屬之一經混合之有機金屬膜層。在某些實施例中，該光阻膜層包含具有 Ta 及 Sn 兩者之該經混合之有

機金屬膜層。在其他實施例中，該 Ta 系前驅物及該有機金屬化合物係以交替週期沉積以提供一含有機金屬之膜層及沉積在該含有機金屬之膜層之一上表面上的一含 Ta 膜層。在某些實施例中，該光阻膜層包含複數該含 Ta 膜層及含 Sn 膜層。

【0029】 在某些實施例中，該複數指令所包含之該機器可讀指令係用以(例如在該圖案化模組中)：圖案化輻射曝光(如 EUV 曝光)直接以次 300 nm 解析度(如以次 30 nm 解析度)圖案化該光阻膜層，藉此形成一經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有已經輻射曝光之區域及未經輻射曝光之區域。在其他實施例中，該經曝光之膜層具有經 EUV 曝光之區域或未經 EUV 曝光之區域。在更其他的實施例中，該複數指令所包含之該機器可讀指令係用以(例如在該顯影模組中)：顯影該經曝光之膜層以移除已經輻射曝光之區域或未經輻射曝光之區域，以在該光阻膜層內提供一圖案。在特定的實施例中，該複數指令所包含之該機器可讀指令係用以：移除已經 EUV 曝光之區域或未經 EUV 曝光之區域。

【0030】 在文中的任何實施例中，該對圖案化輻射敏感膜層包含一對極紫外光(EUV)敏感的膜層、一對深紫外光(DUV)敏感之膜層、一光阻膜層、或一光可圖案化之膜層。

【0031】 在文中的任何實施例中，該對圖案化輻射敏感之膜層包含一有機金屬材料、一有機金屬氧化物材料、一氮化鈮材料、一氧化錫材料、及/或一有機錫氧化物材料。

【0032】 在文中的任何實施例中，該對圖案化輻射敏感之膜層所具有之一厚度係自約 5 nm 至約 50 nm(如約 5 nm 至 10 nm、5 nm 至 20 nm、5 nm 至 30 nm、5 nm 至 40 nm、8 nm 至 20 nm、8 nm 至 30 nm、8 nm 至 40 nm、8 nm 至 50 nm、10 nm 至 20 nm、10 nm 至 30 nm、10 nm 至 40 nm、或 10 nm 至 50 nm)。

【0033】在文中的任何實施例中，該 Ta 系前驅物包含如文中所述之具有表示式(I)或(I-A)的一結構。

【0034】在文中的任何實施例中，該有機金屬化合物包含如文中所述之具有表示式(II)、(II-A)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)的一結構。

【0035】在文中的任何實施例中，該沉積包含提供或沉積一蒸汽形式的該 Ta 系前驅物及/或該有機金屬化合物。在其他實施例中，該沉積包含提供一蒸汽形式的一還原氣體、一碳氫化合物、一炔烴及/或一相對反應物。在特定的實施例中，該沉積包含化學汽相沉積(CVD)、原子層沉積(ALD)、或分子層沉積(MLD)、及其電漿增強之形式。

【0036】在文中的任何實施例中，沉積該 Ta 系前驅物更包含提供一還原氣體、一碳氫化合物、或一炔烴。在某些實施例中，該炔烴為乙炔。

【0037】在文中的任何實施例中，沉積該有機金屬化合物更包含提供一相對反應物。非限制性之該相對反應物包含一含氧之相對反應物，其包含 O₂、O₃、水、過氧化物、過氧化氫、氧電漿、水電漿、醇類、二元醇、多元醇、氟化之二元醇、氟化之多元醇、氟化之乙二醇、甲酸、及烴成分之其他來源、以及其組合。

【0038】在文中的任何實施例中，在沉積該 Ta 系前驅物或該有機金屬化合物之後，該方法更包含以一吹淨氣體(如惰性氣體或載氣，如氬(Ar)、氮(N₂)、氧(O₂)、周遭空氣、或其混合物)吹淨一腔室。下面將說明額外細節。

定義

【0039】文中可交換使用的「醯氧基」或「鏈烷醯氧基」係指文中所定義之經由氧基團而附接至母分子基團的醯基或烷醯基。在特定的實施例中，鏈烷

醯氧基為-O-C(O)-Ak 其中 Ak 為文中所定義的烷基團。在某些實施例中，未經取代的鏈烷醯氧基為 C₂₋₇ 鏈烷醯氧基團。例示性的鏈烷醯氧基團包含乙醯氧基。

【0040】「烯基」係指具有一或多個雙鍵之選擇性取代的 C₂₋₂₄ 烷基團。烯基團可為有環的(如 C₃₋₂₄ 環烯基)或無環的。烯基團亦可為經取代或未經取代的。例如，烯基團可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基所述。

【0041】「亞烯基」係指烯基團的多價(如二價)形式，烯基團為具有一或多個雙鍵之選擇性取代的 C₂₋₂₄ 烷基團。亞烯基可為有環的(如 C₃₋₂₄ 環烯基)或無環的。亞烯基可為經取代或未經取代的。例如，亞烯基可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基所述。例示性的非限制性亞烯基包含-CH=CH-或-CH=CHCH₂-。

【0042】「烷氧基」係指-OR，其中 R 為文中所述之選擇性取代的烷基團。例示性之烷氧基包含甲氧基、乙氧基、丁氧基、三鹵烷氧基如三氟甲氧基等。烷氧基可為經取代或未經取代的。例如，烷氧基可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基所述。例示性之未經取代的烷氧基包含 C₁₋₃、C₁₋₆、C₁₋₁₂、C₁₋₁₆、C₁₋₁₈、C₁₋₂₀、或 C₁₋₂₄ 烷氧基。

【0043】「烷基」及字首「alk」係指 1 至 24 個碳原子之有分支或無分支的飽和碳氫基團，例如甲基(Me)、乙基(Et)、*n*-丙基(*n*-Pr)、異丙基(*i*-Pr)、環丙基、*n*-丁基(*n*-Bu)、異丁基(*i*-Bu)、*s*-丁基(*s*-Bu)、*t*-丁基(*t*-Bu)、環丁基、*n*-戊基、異戊基、*s*-戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、二十基等。烷基可為有環的(如 C₃₋₂₄ 環烷基)或無環的。烷基可為有分支或無分支的。烷基亦可為經取代或未經取代的。例如，烷基可包含鹵烷基，其中烷基為受到文中所述之一或多個鹵基團取代的。在另一實例中，烷基團可具有一、二、三、或四個(在烷基團具有兩或更多碳的情況)取代基團，取代基團係獨立地選自由下列者所構成的族群：(1) C₁₋₆ 烷氧基(如-O-Ak，其中 Ak

為選擇性取代的 C₁₋₆ 烷基)；(2) 氨基(如-NR^{N1}R^{N2}，其中 R^{N1} 及 R^{N2} 中的每一者獨立地為 H 或選擇性取代的烷基，或 R^{N1} 及 R^{N2} 中之每一者附接至氮原子而與氮原子共同形成雜環基)；(3) 芳基；(4) 芳基烷氧基(如-O-Lk-Ar，其中 Lk 為選擇性取代之烷基的二價形式而 Ar 為選擇性取代的芳基)；(5) 芳醯基(如-C(O)-Ar，其中 Ar 為選擇性取代的芳基)；(6) 氰基(如-CN)；(7) 羧醛(如-C(O)H)；(8) 羧基(如-CO₂H)；(9) C₃₋₈ 環烷基(如單價飽和或不飽和之非芳香環 C₃₋₈ 碳氫基團)；(10) 鹵素(如 F、Cl、Br、或 I)；(11) 雜環(如 5-、6-、或 7 元環，除非特別指出並非如此，否則包含一個、二個、三個、或四個非碳之異原子如氮、氧、磷、硫、或鹵素)；(12) 雜環氧基(如-O-Het，其中 Het 為文中所述之雜環)；(13) 雜環醯基(如-C(O)-Het，其中 Het 為文中所述之雜環)；(14) 羥基(如-OH)；(15) N-保護之氨基；(16) 硝基(如-NO₂)；(17) 氧基(如=O)；(18)-CO₂R^A，其中 R^A 係選自由下列者所構成的族群 (a)C₁₋₆ 烷基、(b)C₄₋₁₈ 芳基、及(c)(C₄₋₁₈ 芳基)C₁₋₆ 烷基(如-Lk-Ar，其中 Lk 為選擇性取代之烷基團的二價形式而為選擇性取代的芳基)；(19)-C(O)NR^BR^C，其中 R^B 及 R^C 中的每一者獨立地選自由下列者所構成的族群(a)氫、(b)C₁₋₆ 烷基、(c)C₄₋₁₈ 芳基、及(d)(C₄₋₁₈ 芳基)C₁₋₆ 烷基(如-Lk-Ar，其中 Lk 為選擇性取代之烷基團的二價形式而 Ar 為選擇性取代的芳基)；及(20)-NR^GR^H，其中 R^G 及 R^H 中的每一者獨立地選自由下列者所構成的族群(a)氫、(b)N-保護之基團、(c)C₁₋₆ 烷基、(d)C₂₋₆ 烯基(如具有一或多個雙鍵之選擇性取代的烷基)、(e)C₂₋₆ 炔基(如具有一或多個三鍵之選擇性取代的烷基)、(f)C₄₋₁₈ 芳基、(g)(C₄₋₁₈ 芳基)C₁₋₆ 烷基(如 Lk-Ar，其中 Lk 為選擇性取代之烷基團的二價形式而 Ar 為選擇性取代的芳基)、(h) C₃₋₈ 環烷基、及(i)(C₃₋₈ 環烷基)C₁₋₆ 烷基(如-Lk-Cy，其中 Lk 為選擇性取代之烷基團的二價形式而 Cy 為如文中所述之選擇性取代的環烷基)，其中在一實施例中沒有兩個基團經由一羰基基團鍵結至氮原子。烷基團可為具有一或多個取代基團(如

一或多個鹵素或烷氧基)的一級、二級、或三級烷基團。在某些實施例中，未經取代的烷基團為 C₁₋₃、C₁₋₆、C₁₋₁₂、C₁₋₁₆、C₁₋₁₈、C₁₋₂₀、或 C₁₋₂₄ 烷基團。

【0044】「亞烷基」係指文中所述之烷基團的多價(如二價)形式。例示性之亞烷基包含甲烯、乙烯、丙烯、丁烯等。在某些實施例中，亞烷基為 C₁₋₃、C₁₋₆、C₁₋₁₂、C₁₋₁₆、C₁₋₁₈、C₁₋₂₀、C₁₋₂₄、C₂₋₃、C₂₋₆、C₂₋₁₂、C₂₋₁₆、C₂₋₁₈、C₂₋₂₀、或 C₂₋₂₄ 亞烷基。亞烷基可為有分支或無分支的。亞烷基亦可為經取代或未經取代的。例如，亞烷基可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基所述。

【0045】「炔基」係指具有一或多個三鍵結之選擇性取代的 C₂₋₂₄ 烷基團。炔基團可為有環的或無環的，實例為乙炔基、1-丙炔基等。炔基團亦可為經取代或未經取代的。例如，炔基團可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基所述。

【0046】「氨基」係指-NR^{N1}R^{N2}，其中 R^{N1} 及 R^{N2} 中之每一者獨立地為 H、選擇性取代的烷基、或選擇性取代的芳基，或 R^{N1} 及 R^{N2} 中之每一者附接至氮原子而與氮原子共同形成文中所定義的雜環基。

【0047】「芳基」係指包含任何碳系芳香基的基團，其包含但不限於苯基、苄基、蒽基(anthracenyl)、蒽基(anthryl)、苯并環丁烯基、苯并環辛烯基、二苯基、屈基、二氫茚基、螢蒽基、二環戊二烯并苯基、茚基、萘基、菲基、苯氧基苄基、茈基、茈基、三聯苯等，其包含融合苯-C₄₋₈環烷基自由基(如文中所定義的)如二氫茚基、四氫萘基、芴基等。芳基一詞亦包含異原子芳基，其被定義為包含芳香基內具有至少一異原子之芳香基的基團。異原子的實例包含但不限於氮、氧、硫、及磷。類似地，無異原子芳基一詞亦被包含於芳基一詞中，其被定義為包含不具有異原子之芳香基的基團。芳基可為經取代或未經取代的。芳基可為具有一、二、三、四、或五個取代基取代的，如任何文中針對烷基所述者。

【0048】「亞芳基」係指文中所述之芳基團的多價(如二價)形式。例示性之亞芳基包含亞苯基、亞萘基、亞聯苯基、三亞苯基、二苯醚、茚烯、蒽烯基、或亞菲基。在某些實施例中，亞芳基為 C₄₋₁₈、C₄₋₁₄、C₄₋₁₂、C₄₋₁₀、C₆₋₁₈、C₆₋₁₄、C₆₋₁₂、或 C₆₋₁₀ 亞芳基。亞芳基可為有分支或無分支的。亞芳基亦可為經取代或未經取代的。例如，亞芳基可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基或芳基所述。

【0049】「羰基」係指-C(O)-基團，其亦可以>C=O 表示。

【0050】除非特別指出並非如此，「環烯基」係指自三至八個碳所形成之單價飽和或不飽和之非芳香或芳香環狀之具有一或多個雙鍵的碳氫基團。環烯基亦可為經取代或未經取代的。例如，環烯基可為具有一或多個取代基取代的，取代基包含文中針對烷基所述之取代基。

【0051】除非特別指出並非如此，「環烷基」係指自三至八個碳所形成之單價飽和或不飽和之非芳香或芳香環狀碳氫基團，其實例為環丙基、環丁基、環戊基、環戊二烯基、環己基、環庚基、二環[2.2.1]庚基等。環烷基亦可為經取代或未經取代的。例如，環烷基可為具有一或多個取代基取代的，取代基包含文中針對烷基所述之取代基。

【0052】「鹵素」係指 F、Cl、Br、或 I。

【0053】「鹵烷基」係指具有一或多個鹵素之經取代之文中所定義的烷基團。

【0054】「雜原子烷基」係指包含一、二、三、或四個非碳異原子(如獨立地選自由氮、氧、磷、硫、硒、或鹵素所構成之族群)之文中所定義之烷基團。

【0055】「雜原子亞烷基」係指包含一、二、三、或四個非碳異原子(如獨立地選自由氮、氧、磷、硫、硒、或鹵素所構成之族群)之文中所定義之亞烷基

團的二價形式。雜原子亞烷基可為經取代或未經取代的。例如，雜原子亞烷基可為具有一或多個取代基取代的，如文中針對烷基所述。

【0056】「雜環基」係指含有一、兩、三或四個非碳雜原子(例如，獨立選自由氮、氧、磷、硫、硒或鹵素所組成之群組)之 3-、4-、5-、6-或 7-元環(例如 5-、6-或 7-元環)，除非另有說明。3-元環具有零至一個雙鍵，4-及 5-元環具有零至兩個雙鍵，而 6-及 7-元環具有零至三個雙鍵。術語「雜環基」亦包括雙環、三環及四環基，其中上述雜環狀環之任一者稠合至獨立選自由芳環、環己烷環、環己烯環、環戊烷環、環戊烯環及另一單環雜環狀環所組成之群組中的一、兩或三個環，例如吲哚基(indolyl)、喹啉基(quinolyl)、異喹啉基(isoquinolyl)、四氫喹啉基(tetrahydroquinolyl)、苯並呋喃基(benzofuryl)、苯並噻吩基(benzothieryl)及類似者。雜環包括吡啶基(acridinyl)、腺嘌呤基(adenyl)、咯嗪基(alloxazinyl)、氮雜金剛烷基(azaadamantanyl)、氮雜苯並咪唑基(azabenzimidazolyl)、氮雜雙環壬基(azabicyclononyl)、氮雜環庚基(azacycloheptyl)、氮雜環辛基(azacyclooctyl)、氮雜環壬基(azacyclononyl)、氮雜次黃嘌呤基(azahypoxanthinyl)、氮雜吡啶基(azaindazolyl)、氮雜吲哚基(azaindolyl)、氮雜癸因基(azecinyl)、氮雜環庚烷基(azepanyl)、氮雜庚因基(azepinyl)、吡丁啶基(azetidiny)、氮雜環丁二烯基(azetyl)、吡丙啶基(aziridinyl)、次乙亞胺基(azirinyl)、氮雜環辛烷基(azocanyl)、吡辛因基(azocinyl)、氮雜環壬烷基(azonanyl)、苯並咪唑基(benzimidazolyl)、苯並異噻唑基(benzisothiazolyl)、苯並異噁唑基(benzisoxazolyl)、苯並二氮雜庚因基(benzodiazepinyl)、苯並二吡辛因基(benzodiazocinyl)、苯並二氫呋喃基(benzodihydrofuryl)、苯並二氧庚因基(benzodioxepinyl)、苯並二氧雜環己烯基(benzodioxinyl)、苯並二氧雜環己基(benzodioxanyl)、苯並二氧辛因基(benzodioxocinyl)、苯並二氧雜環戊烯基(benzodioxolyl)、苯並二噻庚因基(benzodithiepinyl)、苯並二硫雜環己二烯基(benzodithiinyl)、苯並二氧辛因基

(benzodioxocinyl)、苯並呋喃基(benzofuranyl)、苯並吩嗪基(benzophenazinyl)、苯並吡喃酮基(benzopyranonyl)、苯並吡喃基(benzopyranyl)、苯並芘基(benzopyrenyl)、苯並吡喃酮基(benzopyronyl)、苯並喹啉基(benzoquinoliny)、苯並喹啉基(benzoquinoliziny)、苯並硫二氮庚因基(benzothiadiazepiny)、苯並噻二唑基(benzothiadiazoly)、苯並硫氮庚因基(benzothiazepiny)、苯並硫吡辛因基(benzothiazocinyl)、苯並噻唑基(benzothiazoly)、苯並噻吩基(benzothienyl)、苯並苯硫基(benzothiophenyl)、苯並噻嗪酮基(benzothiazinonyl)、苯並噻嗪基(benzothiaziny)、苯並噻喃基(benzothiopyranyl)、苯並噻喃酮基(benzothiopyronyl)、苯並三氮庚因基(benzotriazepiny)、苯並三嗪酮基(benzotriazinonyl)、苯並三嗪基(benzotriaziny)、苯並三唑基(benzotriazoly)、苯並氧硫雜環己二烯基(benzoxathiiny)、苯並三氧庚因基(benzotrioxepiny)、苯並氧二氮庚因基(benzoxadiazepiny)、苯並氧硫氮庚因基(benzoxathiazepiny)、苯並氧硫庚因基(benzoxathiepy)、苯並氧硫辛因基(benzoxathiocinyl)、苯並氧氮庚因基(benzoxazepiny)、苯並噁嗪基(benzoxaziny)、苯並氧吡辛因基(benzoxazocinyl)、苯並噁唑啉酮基(benzoxazolinonyl)、苯並噁唑啉基(benzoxazolinyl)、苯並噁唑基(benzoxazoly)、苄基磺內醯胺基(benzylsultamyl)、苄基亞磺內醯胺基(benzylsultimyl)、雙吡嗪基(bipyraziny)、雙吡啶基(bipyridiny)、卡唑基(carbazoly)(例如 4H-卡唑基)、卡啉基(carboliny)(例如 β-卡啉基)、色滿酮基(chromanonyl)、吡基(chromanyl)、吡烯基(chromenyl)、吡啉基(cinnoliny)、香豆素基(coumariny)、胞苷基(cytdiny)、胞嘧啶基(cytosiny)、十氫異喹啉基(decahydroisoquinoliny)、十氫喹啉基(decahydroquinoliny)、二氮雜二環辛烷基(diazabicyclooctyl)、二氮雜環丁二稀基(diazetyl)、二氮丙啶亞硫醯基(diaziridinethionyl)、二氮丙啶酮基(diaziridinonyl)、二吡丙啶基(diaziridiny)、二次乙亞胺基(diaziriny)、二苯異喹啉基(dibenzisoquinoliny)、二苯並吡啶基

(dibenzoacridinyl)、二苯並呋喃基(dibenzofuranyl)、二苯並咪唑基(dibenzimidazolyl)、二苯並呋喃基(dibenzofuranyl)、二苯並吩嗪基(dibenzophenazinyl)、二苯並吡喃酮基(dibenzopyranonyl)、二苯並吡喃酮基(dibenzopyronyl)(咕吨酮基/xanthonyl)、二苯並喹啉(dibenzoquinolinalinyl)、二苯並硫氮庚因基(dibenzothiazepinyl)、二苯並硫庚因基(dibenzothiepinyl)、二苯並苯硫基(dibenzothiophenyl)、二苯並氧庚因基(dibenzoxepinyl)、二氫氮庚因基(dihydroazepinyl)、二氫氮雜環丁二烯基(dihydroazetyl)、二氫呋喃基(dihydrofuranyl、dihydrofuryl)、二氫異喹啉基(dihydroisoquinoliny)、二氫吡喃基(dihydropyranyl)、二氫吡啶基(dihydropyridinyl、dihydroypyridyl)、二氫喹啉基(dihydroquinoliny)、二氫噻吩基(dihydrothienyl)、二氫吲哚基(dihydroindolyl)、二氧雜環己基(dioxanyl)、二噁嗪基(dioxazinyl)、二氧吲哚基(dioxindolyl)、二環氧乙烷基(dioxiranyl)、二環氧乙烯基(dioxenyl)、二氧雜環己烯基(dioxinyl)、二氧苯並呋喃基(dioxobenzofuranyl)、二氧雜環戊烯基(dioxolyl)、二氧四氫呋喃基(dioxotetrahydrofuranyl)、二氧硫代嗎啉基(dioxothiomorpholinyl)、二噻環己基(dithianyl)、二噻唑基(dithiazolyl)、二噻吩基(dithienyl)、硫雜環己二烯基(dithiinyl)、呋喃基(furanyl)、呋呋基(furazanyl)、呋喃甲醯基(furoyl)、呋喃基(furyl)、鳥嘌呤基(guaninyl)、均哌嗪基(homopiperazinyl)、均哌啶基(homopiperidinyl)、次黃嘌呤基(hypoxanthinyl)、乙內醯脲基(hydantoinyl)、咪唑啉啶基(imidazolidinyl)、咪唑啉基(imidazoliny)、咪唑基(imidazolyl)、吲唑基(indazolyl)(例如 1H-吲唑基)、吲哚烯基(indolenyl)、吲哚啉基(indoliny)、吲哚噻基(indoliziny)、吲哚基(indolyl)(例如，1H-吲哚基或 3H-吲哚基)、靛紅基(isatinyl、isatyl)、異苯並呋喃基(isobenzofuranyl)、異吡啶基(isochromanly)、異吡啶基(isochromenyl)、異吲唑基(isoindazolyl)、異吲哚啉基(isoindoliny)、異吲哚基(isoindolyl)、異吡唑醯基(isopyrazolonyl)、異吡唑基(isopyrazolyl)、異噁唑啉基(isoxazolidiniyl)、異噁唑基(isoxazolyl)、異喹啉基(isoquinoliny)、異喹啉基

(isoquinoliny) 、異噻唑啉基(isothiazolidiny) 、異噻唑基(isothiazoly) 、嗎啉基(morpholiny) 、萘並吡啉基(naphthindazoly) 、萘並吡咯基(naphthindoly) 、二氮雜萘基(naphthiridiny) 、萘並吡喃基(naphthopyrany) 、萘並噻唑基(naphthothiazoly) 、萘並硫酮基(naphthothioxoly) 、萘並三唑基(naphthotriazoly) 、萘並氧代吡咯基(naphthoxindoly) 、喹啉基(naphthyridiny) 、八氫異喹啉基(octahydroisoquinoliny) 、氧雜雙環庚烷基(oxabicycloheptyl) 、氧雜脲嘧啶(oxauracil) 、噁二唑基(oxadiazoly) 、噁嗪基(oxaziny) 、噁吡丙啉基(oxaziridiny) 、噁唑啉基(oxazolidiny) 、噁唑啉酮基(oxazolidony) 、噁唑啉基(oxazolinyl) 、噁唑酮基(oxazolonyl) 、噁唑基(oxazoly) 、氧雜環庚烷基(oxepanyl) 、氧雜環丁烷酮基(oxetanonyl) 、氧雜環丁烷基(oxetanyl) 、氧雜環丁二烯基(oxetyl) 、氧雜環丁烷基(oxtenayl) 、氧吡咯基(oxindoly) 、環氧乙烷基(oxiranyl) 、氧代苯並異噻唑基(oxobenzoisothiazoly) 、氧代吡啶基(oxochromeny) 、氧代異喹啉基(oxoisoquinoliny) 、氧代喹啉基(oxoquinoliny) 、氧代硫雜環戊基(oxothiolany) 、啡啉基(phenanthridiny) 、啡啉基(phenanthroliny) 、啡嗪基(phenaziny) 、啡噻嗪基(phenothiaziny) 、啡噻吩基(phenothiényl)(苯並硫代呋喃基/benzothiofuranyl) 、啡噁噻基(phenoxathiiny) 、啡噁嗪基(phenoxaziny) 、酞嗪基(phthalaziny) 、酞嗪酮基(phthalazonyl) 、酞基(phthalidyl) 、苯並吡咯烷酮基(phthalimidiny) 、哌嗪基(piperaziny) 、哌啉基(piperidiny) 、哌啉酮基(piperidonyl)(例如，4-哌啉酮基) 、喋啉基(pteridiny) 、嘌呤基(puriny) 、哌喃基(pyranyl) 、吡嗪基(pyraziny) 、吡唑啉基(pyrazolidiny) 、吡唑啉基(pyrazolinyl) 、吡唑並嘧啶基(pyrazolopyrimidiny) 、吡唑基(pyrazoly) 、噻嗪基(pyridaziny) 、吡啉基(pyridiny) 、吡啉並吡嗪基(pyridopyraziny) 、吡啉並嘧啶基(pyridopyrimidiny) 、吡啉基(pyridyl) 、嘧啶基(pyrimidiny) 、嘧啶基(pyrimidyl) 、吡喃酮基(pyronyl) 、吡咯啉基(pyrrolidiny) 、吡咯啉酮基(pyrrolidonyl)(例如，2-吡咯啉酮基) 、吡咯啉基(pyrroliny) 、吡咯噻烷基

(pyrrolizidinyl)、吡咯基(pyrrolyl)(例如, 2H-吡咯基)、吡喃鎗(pyrylium)、喹唑啉基(quinazoliny)、喹啉基(quinoliny)、喹嗟基(quinoliziny)(例如, 4H-喹嗟基)、喹噁啉(quinoxaliny)、喹寧環基(quinuclidiny)、硒雜吡嗟基(selenaziny)、硒雜唑基(selenazoly)、硒吩基(selenophenyl)、琥珀醯亞胺基(succinimidyl)、環丁砜基(sulfolany)、四氫呋喃基(tetrahydrofurany、tetrahydrofuryl)、四氫異喹啉基(tetrahydroisoquinoliny、tetrahydroisoquinoly)、四氫吡啶基(tetrahydropyridiny、tetrahydropyridyl)、哌啶基(piperidyl)、四氫哌喃基(tetrahydropyrany)、四氫吡喃酮基(tetrahydropyronyl)、四氫喹啉基(tetrahydroquinoliny、tetrahydroquinoly)、四氫噻吩基(tetrahydrothienyl)、四氫苯硫基(tetrahydrothiophenyl)、四嗟基(tetraziny)、四唑基(tetrazoly)、噻二嗟基(thiadiaziny)(例如, 6H-1,2,5-噻二嗟基或 2H,6H-1,5,2-二噻二嗟基)、噻二唑基(thiadiazoly)、噻噁基(thianthrenyl)、噻環己基(thianyl)、硫茛基(thianaphthenyl)、硫氮庚因基(thiazepiny)、噻嗟基(thiaziny)、噻唑烷二酮基(thiazolidinediony)、噻唑啉基(thiazolidiny)、噻唑基(thiazoly)、噻吩基(thienyl)、硫雜環庚烷基(thiepanyl)、硫雜庚因基(thiepiny)、氧雜環丁烷基(thietany)、硫雜雜環丁烯基(thietyl)、硫雜環丙基(thiirany)、硫雜環辛烷基(thiocany)、硫代色滿酮基(thiochromanony)、硫代吡基(thiochromany)、硫代吡烯基(thiochromenyl)、硫代二嗟基(thiodiaziny)、噻二唑基(thiodiazoly)、噻茛酚基(thioindoxyl)、硫代嗎啉基(thiomorpholiny)、苯硫基(thiophenyl)、噻喃基(thiopyrany)、硫代吡喃酮基(thiopyronyl)、硫代三唑基(thiotriazoly)、硫代脲唑基(thiourazoly)、硫氧雜環己基(thioxany)、硫氧雜環戊烯基(thioxoly)、胸嘧啶基(thymidiny)、胸苷基(thyminy)、三嗟基(triaziny)、三唑基(triazoly)、三噻環己基(trithianyl)、脲嗟基(uraziny)、脲唑基(urazoly)、脲丁啉基(uretidity)、脲啉基(uretiny)、脲嘧啶基(uricyl)、脲苷基(uridiny)、咕吨基(xanthenyl)、黃嘌呤基(xanthiny)、吡硫酮基(xanthiony) 及類似者, 以及其修飾形式(例如, 包括一

或更多側氧基及/或胺基)及其鹽類。雜環基可為經取代或未經取代。例如，雜環基可經一或更多取代基取代，如本文對芳基所述。

【0057】「羥基」係指-OH。

【0058】「亞胺基」係指-NR-，其中 R 可為 H 或選擇性取代的烷基。

【0059】「氧基」係指=O 基團。

【0060】文中所用之「約」一詞係指任何指定數值的 $\pm 10\%$ 。如文中所用，此詞係用以修飾任何指定的數值、數值範圍、或一或多個範圍的端點。

【0061】文中所用之「頂」、「底」、「上」、「下」、「之上」、「之下」係用以提供結構之間的相對關係。使用此些詞不表示或不需要一特定結構必須位於設備中的一特定位置處。

【0062】自下列的說明及請求項將明白本發明之其他特徵及優點。

【圖式簡單說明】

【0063】圖 1A-1B 之概圖例示沉積用之前驅物及其他反應劑。提供(A)包含非限制性的 Ta 系前驅物($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)與還原氣體(如 H_2 或 NH_3)反應而提供 TaN 系 PR 膜層；(B)在非限制性的 Sn 系前驅物 ($\text{Sn}(\text{iPr})(\text{NMe}_2)_3$)的存在下更進一步反應而提供包含 Ta 及 Sn 之經混合之有機金屬膜層。

【0064】圖 2A 之概圖例示提供逐層化之膜層用之前驅物及其他反應劑。提供的反應包含：在週期 A 中非限制性的 Sn 系前驅物 ($\text{Sn}(\text{iPr})(\text{NMe}_2)_3$)與相對反應物(如 H_2O)反應以形成 SnO 系膜層；在週期 B 中非限制性的 Ta 系前驅物 ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)與還原氣體(如 H_2 或 NH_3)反應以提供 TaN 系膜層。藉著交替週期 A 與 B 可形成逐層化之膜層。

【0065】圖 3A-3C 之圖例示在沉積期間使用 Ta 系前驅物的非限制性方法。提供：(A)包含沉積 Ta 系前驅物之例示性方法 300 的方塊圖；(B)包含沉積 Ta 系

前驅物及 Sn 系前驅物之另一例示性方法 320 的方塊圖；及(C)包含以交替週期沉積 Ta 系前驅物及 Sn 系前驅物之更另一例示性方法 340 的方塊圖。

【0066】圖 4 顯示乾式顯影用之處理站 400 之一實施例的概圖。

【0067】圖 5 顯示多站處理設備 500 之一實施例的概圖。

【0068】圖 6 顯示感應耦合電漿設備 600 之一實施例的概圖。

【0069】圖 7 顯示半導體處理叢集設備架構 700 之一實施例的概圖。

【實施方式】

【0070】本發明係關於半導體處理之領域，尤其在沉積期間使用 Ta 系前驅物。此類 Ta 系前驅物可提供包含 Ta 的沉積膜層，此膜層可表現出對 EUV 的敏感性及/或較佳的機械穩定性。

【0071】目前可以 CVD 處理的 EUV PR 包含具有受限機械穩定性的低密度 Sn 系膜層。此類 Sn 系 PR 膜層的軟性化學本質可能會導致較低的機械穩定性，而限制了在顯影之前 PR 膜層的厚度，容易導致印刷特徵部的線倒塌。又，Sn 系 PR 膜層的機械不穩定性可能會限制濕式或乾式顯影僅能使用攻擊性較弱的化學品，這會限制圖案化最佳化的機會。藉著將 Ta 系前驅物包含至此類膜層中可在純 Ta 膜層或 Ta/Sn 混合膜層中觀察到較佳之結構穩定性。又，藉著增加膜層內對 EUV 有吸收性的 Ta 原子可增進 EUV 敏感性。

【0072】在文中參考本發明之特定實施例的細節。在附圖中例示特定實施例的實例。雖然將搭配此些特定實施例說明本發明，但應瞭解其意不在將本發明限制至此類特定實施例。相對地，在本發明的精神及範疇內其意在包含替代物、修改物、及等效物。在下面的敘述中將列舉各種特定細節以提供對本發明的全面瞭解。本發明可在缺乏部分或全部此些特定細節的情況下實施。在其他的情況下，不詳細說明習知的處理操作以免不必要地模糊本發明。

【0073】 EUV 光微影使用已經圖案化之 EUV 光阻形成用於蝕刻下層的遮罩。EUV 光阻 可為液態旋塗技術所產生之聚合物系之化學放大光阻(CAR)。CAR 的替代方案為光可直接圖案化之含金屬氧化物之膜層如 Inpria Corp.(Corvallis, OR)所販售者以及例如載於 U.S. Pat Pub. Nos. US 2017/0102612、US 2016/0216606、及 US 2016/0116839 中者，將上述者之至少光可圖案化之含金屬氧化物之膜層的相關說明包含於此作為參考。此類膜層可藉由旋塗技術或乾式汽相沉積加以產生。可藉由 EUV 曝光直接圖案化含金屬氧化物之膜層(即毋須使用分離的光阻)，EUV 曝光在真空環境中提供次 30 nm 的圖案解析度，例如在 2018 年六月 12 日發證之名為「EUV PHOTOPATTERNING OF VAPOR-DEPOSITED 金屬 OXIDE-CONTAINING HARDMASKS」的美國專利及/或 2019 年五月 9 日申請之名為「METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS」的國際申請案 PCT/US19/31618 (後公開為 WO 2019/217749)中所述，將其至少關於光可直接圖案化之金屬氧化物膜層之組成、水、及圖案化而形成 EUV 光阻遮罩的相關說明包含於此。一般而言，圖案化涉及以 EUV 輻射曝光 EUV 光阻以在光阻中形成光圖案、接著根據光圖案顯影而移除部分光阻以形成遮罩。

【0074】 光可直接圖案化之 EUV 或 DUV 光阻可由下列者所構成或包含下列者：金屬及/或金屬氧化物與有機成分的混合物。金屬/金屬氧化物由於其下列特性而有極佳前途：其可促進 EUV 或 DUV 光子吸收、產生二次電子、及/或對下方膜層堆疊及裝置層展現出較高的蝕刻選擇比。

【0075】 一般而言，藉由控制光阻之化學品及/或顯影化學品的溶解度或反應性可將光阻用作為正型光阻或負型光阻。有利地具有可用作為負型光阻或正型光阻的 EUV 或 DUV 光阻，且本發明包含使用及顯影被用作為負型或正型光阻的膜層。

使用 Ta 系前驅物(複數前驅物)之方法

【0076】 本發明大致上包含如文中所述之使用 Ta 系前驅物的任何有用方法。如文中所述，此類方法可包含任何有用的光微影處理、沉積處理、輻射曝光處理、顯影處理、及施加後之處理。

【0077】 尤其，鉭系前驅物可包含對圖案化輻射敏感成分。此類成分可為雙鍵配位基，其可具有對 EUV 不安定之基團的功能。如圖 1A 中所見，在還原氣體(如 H₂ 或 NH₃)存在時提供非限制性的 Ta 系前驅物(Ta(=N-*t*-Bu)(NMe₂)₃)，以提供 TaN 系 PR 膜層，TaN 系 PR 膜層可更暴露至 EUV 並受到顯影(如藉由 Cl₂ 及電漿的乾式顯影)。

【0078】 在特定的實施例中，僅使用單一前驅物沉積 Ta 系 PR 膜層可以 CVD 進行。此類膜層可表現出特定的特徵如所得 PR 的較佳機械穩定性，允許使用更有攻擊性的濕式及乾式顯影化學品，因而導致較佳的圖案化品質。此類膜層亦可得到類似於 Sn 系 PR 的 EUV 敏感性。又，可以負型化學品圖案化及顯影此類膜層而得到 TaN 硬遮罩，此可減少完整堆疊處理的蝕刻步驟數目。

【0079】 藉著包含其他金屬前驅物亦可形成混合金屬膜層。如圖 1B 中所見，在還原氣體(如 H₂ 或 NH₃)及有機金屬化合物如 Sn 系前驅物(Sn(*i*-Pr)(NMe₂)₃)存在時提供非限制性的 Ta 系前驅物(Ta(=N-*t*-Bu)(NMe₂)₃)。沉積得到具有 Ta-N 鍵結以及對 EUV 不安定之配位基的混合金屬(Ta/Sn)膜層，對 EUV 不安定之配位基係由 Ta 系前驅物中之雙鍵配位基以及 Sn 系前驅物中的 *i*-Pr 基團所提供。可將此混合金屬膜層更進一步暴露至 EUV 並加以顯影(如藉由以 HBr 接著以 Cl₂ 電漿的乾式顯影)。文中將說明其他非限制性的 Ta 系前驅物及金屬前驅物。

【0080】 沉積可同時或依序進行。如圖 1B 中所見，可同時沉積 Ta 系前驅物及 Sn 系前驅物以提供混合金屬膜層。或者，如圖 2 中所示，可以在週期中提

供前驅物，藉此由進行週期 A 然後進行週期 B 的方式交替沉積含 Sn 膜層及含 Ta 膜層。選擇性地，週期 A 與 B 之間可進行吹淨步驟。

【0081】在特定的實施例中，混合金屬 Sn 系與 Ta 系 PR 膜層的共沉積可以 CVD 或 ALD 進行。此類膜層可表現出特別的特性，如 PR 中對 EUV 敏感之成分的較低密度，這會導致較高的 PR EUV 敏感性；所得之 PR 的較佳機械穩定性，允許使用更有攻擊性的濕式及乾式顯影化學品，導致較佳的圖案化品質。此類膜層亦允許較厚的 PR 膜層，藉此允許已經顯影之圖案化 PR 被用作為蝕刻硬遮罩，減少完整堆疊處理的蝕刻步驟數目。此類混合金屬膜層在堆疊內可具有含 Ta 膜層(複數膜層)、含 Sn 膜層(複數膜層)、及混合含 Ta/Sn 膜層的任何有用組合及配置以及梯度膜層，梯度膜層在較靠近基板處具有較高的 EUV 吸收。在一實例中，使用含 Ta 膜層作為覆蓋層，及/或含 Sn 膜層係更靠近基板。在另一實例中，堆疊包含較下方之含 Sn 膜層、較上方之含 Ta 膜層、及介於較下方膜層與較上方膜層之間的中間含 Ta/Sn 膜層。在更另一實例中，在堆疊內可組合圖 1A-1B 及圖 2 中的任何膜層。

【0082】圖 3A-3C 提供具有各種操作(包含選擇性操作)之例示性方法的流程圖。在文中的任何方法中可進行選擇性的步驟以更進一步調變、修改、或處理對 EUV 敏感之膜層(複數膜層)、基板、光阻膜層(複數膜層)、及/或覆蓋層(複數膜層)。

【0083】圖 3A 顯示使用 Ta 系前驅物的例示性方法 302。如所見，在操作 302 中使用 Ta 系前驅物沉積膜層，操作 302 可選擇性地包含還原氣體、碳氫化合物、炔烴、或其某些組合的存在。

【0084】當僅使用 Ta 系前驅物時，則所得膜層可包含純 Ta 系 PR 膜層。此類膜層在暴露至 EUV 光子時會形成 TaN 且可作為負型 PR，負型 PR 所得到的圖案具有高機械穩定性且對顯影化學品具有彈性。在 CVD 或 ALD 方法中可利

用還原氣體(如 H_2 、 NH_3 、 $NR^{N1}R^{N2}R^{N3}$ ，其中 R^{N1} 、 R^{N2} 、及 R^{N3} 中的每一者係獨立地為選擇性取代之烷基如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正丁基等)部分與 Ta 前驅物反應俾使所得之 Ta 系膜層包含某些對 EUV 不安定的有機成分，以製備 Ta 系 PR。

【0085】 在選擇性的步驟 304 中可清理基板之背側表面或晶邊及/或移除在先前步驟中沉積之光阻之邊珠。此類清理或移除步驟對於移除沉積光阻膜層之後可能存在的粒子可能是有用的。移除步驟可包含以濕式金屬氧化物(MeOx)邊珠移除(EBR)步驟處理晶圓。

【0086】 在另一實例中，方法可包含選擇性的步驟 306：對於已沉積之光阻膜層進行施加後之烘烤(PAB)，藉此自膜層移除剩餘的水氣而形成膜層；或以任何有用的方式預先處理光阻膜層。選擇性的 PAB 可在膜層沉積之後及 EUV 曝光之前進行；且 PAB 可涉及熱處理、化學暴露、及水氣的組合以增加膜層的 EUV 敏感性，藉此減少為了在膜層中建立圖案所需的 EUV 劑量。在特定的實施例中，在高於約 $100^{\circ}C$ 的溫度下、或在自約 $100^{\circ}C$ 至約 $200^{\circ}C$ 的溫度下、或在自約 $100^{\circ}C$ 至約 $250^{\circ}C$ 的溫度下進行 PAB 步驟。在某些實例中，在方法中不進行 PAB。

【0087】 在操作 308 中將膜層暴露至 EUV 輻射以建立圖案。一般而言，EUV 曝光會在膜層的化學組成中造成變化，產生蝕刻選擇比的對比，此對比可用以移除部分膜層。此類對比可提供文中所述之正型光阻或負型光阻。EUV 曝光可包含如在真空環境中具有約 10 nm 至約 20 nm 波長範圍的曝光(如在真空環境中約 13.5nm)。

【0088】 操作 310 為經曝光膜層的選擇性曝光後烘烤(PEB)，藉此移除剩餘的水氣、促進膜層內的化學縮合、或增加經曝光之膜層之蝕刻選擇比的對比、或以任何有用的方式對膜層進行後處理。在更另一實例中，方法可包含額外步

驟 312：對於經曝光之光阻膜層進行曝光後之烘烤(PEB)，藉此自膜層移除剩餘的水氣或促進膜層內的化學縮合；或以任何有用的方式對光阻層進行後處理。非限制性之 PEB 溫度實例包含例如自約 90°C 至 600°C、100°C 至 400°C、125°C 至 300°C、170°C 至 250°C 或更高、190°C 至 240°C、以及文中所述的其他溫度。在一實例中，可熱處理(如選擇性地在各種化學品的存在時)經曝光之膜層以促進光阻被暴露至剝除劑(如鹵素系蝕刻劑如 HCl、HBr、H₂、Cl₂、Br₂、BCl₃、或其組合以及文中所述之任何鹵素系顯影處理；水性鹼性顯影溶液；或有機顯影溶液)或正型顯影劑時經 EUV 曝光之部分內的反應性。在另一實例中，可熱處理經曝光之膜層以更交聯光阻之經 EUV 曝光之部分內的配位基，藉此提供在暴露至剝除劑(如負型顯影劑)時可被選擇性移除之未經 EUV 曝光的部分。

【0089】接著在操作 312 中顯影 PR 圖案。在顯影的各種實施例中，移除已經曝光的部分(以在正型光阻內提供圖案)、或移除未經曝光的部分(以在負型光阻內提供圖案)。在各種實施例中，此些步驟可為乾式處理或濕式處理。在特定的實施例中，顯影步驟為乾式處理(如利用氣態蝕刻劑如 HBr、HCl、HBr、HI、HF、Cl₂、Br₂、BCl₃、BF₃、NF₃、NH₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂、及/或 CH₃F 以及文中所述的其他鹵素，及在選擇性存在的電漿下)。在其他實施例中，顯影步驟為濕式處理(如利用文中所述之有機溶劑)。

【0090】對於純的 Ta 系 PR 膜層而言，濕式顯影可藉由非極性溶劑完成，非極性溶劑能識別 PR 之未經曝光區域中的非極性小分子量物種與經光微影曝光材料之印制區域中的稠密高分子量物種。非限制性之溶劑包含如醇(如異丙醇(IPA))、酮(如 2-庚酮、環己酮、或丙酮)、或二醇醚(如丙二醇甲醚(PGME)或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA))、以及文中所述之其他者以及其組合。乾式顯影可包含鹵素蝕刻化學品(如 Cl₂、NF₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂、及/或 CH₃F 蝕刻、或任何文中所述者)。

【0091】對於混合 Ta 系與 Sn 系 PR 膜層而言，濕式顯影可藉由非極性溶劑(如針對 Ta 系膜層所述者)完成。乾式顯影可包含鹵素蝕刻化學品，包含鹵素(如在單一步驟或一系列步驟中的 HBr、BCl₃、Cl₂、及/或 NF₃ 蝕刻)的混合物。

【0092】顯影步驟可包含使用氣相之鹵素化學品(如 HBr 化學品)、或使用液相之水性或有機溶劑。顯影步驟可包含可與任何有用之化學品(如鹵素化學品或水性化學品)組合之任何有用的實驗條件如低壓條件(如自約 1 mTorr 至約 100 mTorr 之條件)、電漿暴露(如在真空的存在下)、及/或熱條件(如自約 -10°C 至約 100°C 的條件)。顯影可包含如鹵素系蝕刻劑如 HCl、HBr、H₂、Cl₂、Br₂、BCl₃、NF₃、或其組合、及任何文中所述之鹵素系顯影處理；水性鹼性顯影溶液；或有機顯影溶液。在特定的實施例中，顯影可包含更有攻擊性的條件如經延長的顯影時間、較高的壓力條件(如自約 100 mTorr 至 900 mTorr 之條件)、較高溫度之條件(如自 20°C 至 120°C 之條件)、較強的乾蝕刻劑(如 NF₃)、或具有較強之酸或鹼(如含磷之無機酸)的顯影劑。額外的顯影處理條件係於文中說明。

【0093】在另一實施例中，方法可包含(如在顯影後)硬化經圖案化之膜層，藉此提供設置在基板上表面上之光阻遮罩。硬化步驟可包含任何有用的處理以更進一步交聯或反應未經 EUV 曝光或經 EUV 曝光的區域，如暴露至電漿(如 O₂、Ar、He、或 CO₂ 電漿)的步驟、暴露至紫外光輻射、退火(如在約 180°C 至約 240°C 的溫度下)、熱烘烤、或對於顯影後烘考(PDB)步驟有用的其組合。文中說明額外的施加後處理且其對於文中所述之任何方法而言可為選擇性步驟。

【0094】沉積可包含使用其他金屬前驅物。如圖 3B 中所示，方法 320 可包含操作 322，以 Ta 系前驅物及 Sn 系前驅物沉積膜層，其可選擇性地包含相對反應物、還原氣體、碳氫化合物、及/或炔烴的存在。此類處理可包含 ALD 或 CVD，其中混合 Ta 系及 Sn 系 PR 可以下列方式製備：藉著(在還原氣體(如文中所述之任何者)存在或不存在下)流動 Ta 系前驅物及 Sn 系前驅物並使其成長為

期望膜層厚度。可改變前驅物之濃度、流率、及/或沉積時間以細調混合金屬、類合金膜層的組成及特性。以此方式，可最佳化沉積為膜層之 Ta 系及 Sn 系前驅物的相對量。

【0095】 所得之膜層為混合金屬膜層，可對其選擇性清理 324 及選擇性進行 PAB 或前處理 326。混合金屬膜層可為 PR 膜層，因此 EUV 曝光 328 產生 PR 圖案且顯影 332 在膜層內提供圖案。經曝光之膜層可選擇性地經歷 PEB 或後處理 330。

【0096】 可以任何有用方式提供此類前驅物。如圖 3C 中所見，方法 340 可包含在 Sn 系前驅物 342B 之前或之後以 Ta 系前驅物 342A 沉積 342 膜層。可以任何有用方式依序提供前驅物。某些例示性之順序可包含一或多個週期，如交替含 Ta 膜層及含 Sn 膜層的 n 個週期(如 n 係自 1 至 100)。欲使用的順序可由數個因素中的任一者決定，以建立或甚至客製化具有下列條件的膜層：期望厚度、期望平均之對圖案化輻射之敏感性、期望輪廓或對圖案化輻射敏感性之梯度、期望機械特性、或其某些組合。如所示，操作 342A 產生含 Ta 膜層且操作 342B 產生 Sn 系膜層。此些操作 342A、342B 可選擇性地在相對反應物、還原氣體、碳氫化合物、或炔烴的存在下進行。

【0097】 除了以 CVD 沉積之外，可以兩或更多步驟的 ALD 製備混合 Ta 系及 Sn 系 PR 膜層。在一實例中，兩步驟處理可包含(i)以 Sn 系前驅物及選擇性之相對反應物沉積 Sn 系氧化物，接著氣體吹淨，再接下來(ii)以 Ta 系前驅物及選擇性之還原氣體/炔烴施行 Ta 系氧化物或氮化物之沉積，接著氣體吹淨，其中可重覆(i)及(ii)中的每一者直到達到期望之膜層厚度。可以相反之順序進行操作(i)及(ii)，意即先沉積 Ta 系前驅物然後再沉積 Sn 系前驅物。或者，可以任何有用方式重覆操作(i)及(ii)，例如進行 n 個週期之(i)(如(i)₁、(i)₂、... (i)_n)；進行 n 個週期之(ii)(如(ii)₁、(ii)₂、... (ii)_n)；進行 n 個週期之(i)接著進行 m 個週期之(ii)(如

(i)₁、(i)₂、... (i)_n、(ii)₁、(ii)₂、... (ii)_m，其中 n 可等於或不等於 m)；或(i)之後進行(ii)重覆 n 個週期(如(i)₁，(ii)₁，.... (i)_n，(ii)_m，其中 n 可等於或不等於 m)。

【0098】在另一實例中，三步驟操作可包含(i)以 Sn 系前驅物及選擇性之相對反應物沉積 Sn 系氧化物，接著氣體吹淨；(ii)以 Ta 系前驅物及選擇性之還原氣體/炔烴施行 Ta 系氧化物或氮化物之沉積，接著氣體吹淨；及(iii)施加還原氣體(如文中所述之任何者)，接著氣體吹淨，可重覆上述者直到達到期望之膜層厚度。

【0099】所得之膜層可為逐層之膜層，可對其選擇性地清理 344 及選擇性地進行 PAB 或前處理 346。逐層之膜層可為 PR 膜層，因此 EUV 曝光 348 可產生 PR 圖案且顯影 352 在膜層內提供圖案。經曝光之膜層可選擇性地經歷 PEB 或後處理 350。

【0100】在沉積、圖案化、及/或顯影步驟期間可使用任何有用類型的化學品。此類步驟可基於使用氣相化學品的乾式處理、或使用液相化學品的濕式處理。各種實施例包含以汽相沉積、(EUV)微影光圖案化、乾式剝除、及乾式顯影組合所有膜層形成的乾式操作。各種其他實施例包含文中所述之乾式處理操作有利地與濕式處理操作如旋塗 EUV 光阻(濕式處理)的組合，例如 Inpria Corp.所販售之 EUV 光阻可與乾式顯影結合、或與文中所述之其他濕式或乾式處理結合。在各種實施例中，晶圓清理可為如文中所述的濕式處理，但其他處理為乾式處理。在其他的實施例中，可使用濕式顯影處理。

【0101】不限於本發明之技術的任何機制、功能、或用途，本發明之技術的乾式處理相對於濕式處理可提供各種優點。例如，相對於使用旋塗技術所施加之膜層，可使用文中所述之乾式汽相沉積技術沉積更薄且更無缺陷的膜層，在乾式汽相沉積技術中可藉由增加或減少沉積步驟的長度或順序而簡單地調制及控制沉積膜層的厚度。

【0102】 在其他實施例中，可組合乾式及濕式操作以提供乾式/濕式處理。針對文中所述的任何處理(如針對光微影處理、沉積處理、EUV 曝光處理、顯影處理、前處理、後處理等)，各種特定操作可包含濕式、乾式、或濕式與乾式實施例。例如，濕式沉積可與乾式顯影組合；或濕式沉積可與濕式顯影組合；或乾式沉積可與濕式顯影組合；或乾式沉積可與乾式顯影組合。是以，此些組合的任何者可與文中所述之濕式或乾式之施加前處理及施加後處理組合。

【0103】 因此，在某些非限制性實施例中，乾式處理可提供更多的調變性且提供更進一步的關鍵尺寸(CD)控制與除渣移除。乾式顯影可改善效能(如避免因濕式顯影中之表面張力所造成的線倒塌)及/或促進產率(如藉由避免濕式顯影軌道設備)。其他優點可包含消除有機溶劑顯影劑的使用、減少對黏著問題的敏感度、避免施加及移除濕式光阻化學品的需要(如避免除渣及圖案扭曲)、改善線邊緣之粗糙度、在裝置的地形上方直接圖案化、提供可針對特定基板及半導體裝置設計調變硬遮罩化學品的能力、及避免其他基於溶解度的限制。額外細節、材料、處理、步驟、及設備係於文中說明。

Ta 系之前驅物(複數前驅物)

【0104】 在文中的方法及處理中可使用任何有用的 Ta 系前驅物以及其他金屬化合物(如有機金屬化合物)。文中將說明非限制性之 Ta 系前驅物及有機金屬化合物。

【0105】 Ta 系前驅物可包含能提供對輻射敏感之可圖案化膜層(或對圖案化輻射敏感之膜層或光可圖案化之膜層)的任何前驅物(如文中所述者)。此類輻射可包含經由圖案化遮罩照射所提供的 EUV 輻射或 DUV 輻射，藉此成為圖案化的輻射。膜層本身可藉由曝光至此類輻射而改變，因此膜層為對輻射敏感的。

【0106】在特定的實施例中，Ta 系前驅物為一種有機金屬化合物，其包含至少一 Ta 中心及可與還原氣體或炔烴反應的至少一配位基。在某些非限制性之實施例中，Ta 系前驅物亦包含有機成分，此有機成分在圖案化輻射存在時可藉由下列方式反應：自金屬中心被移除或消除、或與膜層內的其他成分反應或聚合。

【0107】在某些實施例中，Ta 系前驅物包含具有下列化學式(I)的結構：



其中：

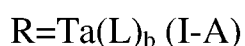
每一 R 係獨立地為對 EUV 不安定的基團、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的亞胺基、或選擇性取代的亞烷基；

每一 L 係獨立地為對還原氣體或炔烴有反應性的配位基或其他成分；

$b \geq 0$ ；及 $c \geq 0$ 。

在其他實施例中，b 為 1 且 c 為 3。在其他實施例中， $c \geq 1$ 。在更其他的實施例中， $b \geq 1$ 。在特定的實施例中，L 為選擇性取代的氨基(如- $\text{NR}^{\text{N}1}\text{R}^{\text{N}1}$ ，其中 $\text{R}^{\text{N}1}$ 及 $\text{R}^{\text{N}2}$ 中的每一者係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基如甲基、乙基、丁基、異丙基、第三丁基、正丁基等)。在某些實施例中，R 為對 EUV 不安定的基團，其包含雙鍵配位基(如= NR^{i} 或= $\text{CR}^{\text{i}}\text{R}^{\text{ii}}$ ，其中 R^{i} 及 R^{ii} 中的每一者係獨立地為 H、選擇性取代的線性烷基、選擇性取代的分支烷基、或選擇性取代的環烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正丁基等)。

【0108】在其他實施例中，Ta 系前驅物包含具有下列化學式(I-A)的結構：



其中：

R 為 $=NR^i$ 或 $=CR^iR^{ii}$ ；

每一 L 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、或鍵結至 Ta 的二價配位基，且該二價配位基為 $-NR^i-Ak-NR^{ii}-$ ；

R^i 及 R^{ii} 中的每一者係獨立地為 H、選擇性取代的線性烷基、選擇性取代的分支烷基、選擇性取代的環烷基；

Ak 為選擇性取代的亞烷基、或選擇性取代的亞烯基；及

$b \geq 1$ 。

【0109】在某些實施例中，選擇性取代的氨基為 $-NR^1R^2$ ，其中 R^1 及 R^2 中的每一者係獨立地為 H 或烷基；或其中 R^1 及 R^2 與其每一者附接之氮原子一起形成文中所定的雜環基團。在其他實施例中，選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基為 $-N(SiR^1R^2R^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 、及 R^3 中的每一者係獨立地為選擇性取代之烷基。在更其他的實施例中，選擇性取代的三烷基矽基為 $-SiR^1R^2R^3$ ，其中 R^1 、 R^2 、及 R^3 中的每一者係獨立地為選擇性取代之烷基。化學式(I)及(I-A)用之取代基 R 及 L 中的任何者可用來作為文中所述之化學式(II)、(II-A)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)中之 R 或 L。

【0110】在某些實施例中，Ta 系前驅物為 $R=Ta(NR^{N1}R^{N2})_3$ ，其中 R^{N1} 及 R^{N2} 中的每一者係獨立地為選擇性取代之烷基(如甲基、乙基、丁基、異丙基、第三丁基、正丁基等)，且 R 為雙鍵配位基(如 $=NR^i$ 或 $=CHR^i$ ，其中 R^i 為選擇性取代之烷基如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正丁基等)。在此類前驅物中，雙鍵配位基具有氮源及對 EUV 不安定之基團的雙重功能，而三氨基系配位基具有能附接至沉積基板表面上之現在功能基板之反應性位置的功能。

【0111】非限制性之 Ta 系前驅物包含五(二甲基氨基)鉭(V) ($Ta[NMe_2]_5$)、t-戊基亞胺基三(二甲基氨基)鉭(V) ($Ta(=N-CHMe_2Et)(NMe_2)_3$)、(t-甲基亞胺基)三

(二乙基氨基)鉭(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、(t-丁基亞胺基)三(二甲基氨基)鉭(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、及(t-丁基亞胺基)三(乙基甲基氨基)鉭(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NMeEt})_3$)。

其他的金屬前驅物

【0112】 文中之方法可包含 Ta 系前驅物與任何有用金屬前驅物的組合使用。在特定的實例中，金屬前驅物為 Sn 系前驅物、有機金屬化合物、或下面所述之任何其他金屬前驅物。

【0113】 金屬前驅物可包含能提供對輻射敏感之可圖案化膜層(或對圖案化輻射敏感之膜層或光可圖案化之膜層)的任何前驅物(如文中所述者)。此類輻射可包含經由圖案化遮罩照射所提供的 EUV 輻射、DUV 輻射、或 UV 輻射，藉此成為圖案化的輻射。膜層本身可藉由曝光至此類輻射而改變，因此膜層為對輻射敏感的。在特定的實施例中，金屬前驅物為有機金屬化合物，其包含至少一金屬中心。

【0114】 金屬前驅物可具有任何有用數目及類型的配位基(複數配位基)。在某些實施例中，配位基之特徵在於其可與存在之相對反應物或存在之圖案化輻射反應的能力。例如，金屬前驅物可包含可與相對反應物反應的配位基(如二烷基胺基團、或氧烷基團)，其可在金屬中心之間導入鏈結(如-O-鏈結)。在另一情況中，金屬前驅物可包含在圖案化的輻射存在時消除的配位基。此類配位基可包含具有 β -氫之分支或線性烷基團。

【0115】 金屬前驅物可為任何有用的含金屬前驅物如有機金屬化合物、有機金屬化合物、金屬鹵化物、或封蓋劑(如文中所述)。在一非限制性實例中，有機金屬化合物包含具有下列化學式(II)的結構：



其中：

M 為具有高 EUV 吸收橫剖面的金屬或原子；

每一 R 係獨立地為對 EUV 不安定的配位基、鹵素、選擇性取代之烷基、選擇性取代之芳基、選擇性取代之氨基、選擇性取代之氧烷基、或 L；

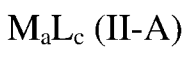
每一 L 係獨立地為對相對反應物有反應性的配位基(如陰離子配位基、中性配位基、或多牙配位基)、離子、或其他成分，其中 R 及 L 及 M 可選擇性地共同形成雜環基團、或其中 R 及 L 可選擇性地共同形成雜環基團；

$a \geq 1 ; b \geq 1 ; \text{ 及 } c \geq 1。$

【0116】 在某些實施例中，R 為選擇性取代的烷基且 M 為錫。在其他實施例中，每一 L 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、或選擇性取代的烷氧基。在特定的實施例中，L 為選擇性取代的氨基(如-NR¹R²，其中 R¹ 及 R² 中的每一者係獨立地為選擇性取代的烷基)。

【0117】 在某些實施例中，有機金屬化合物為 SnRL₃，其中每一係獨立地為選擇性取代的氨基(如-NR¹R²，其中 R¹ 及 R² 中的每一者係獨立地為選擇性取代的烷基(如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正丁基等))且 R 為選擇性取代的烷基(如甲基、乙基、丁基、異丙基、第三丁基、正丁基等)。

【0118】 在某些實施例中，金屬前驅物內的每一配位基可為與相對反應物具有反應性的配位基。在一實例中，金屬前驅物包含具有下列化學式(II)的結構，其中每一 R 係獨立地為 L。在另一實例中，金屬前驅物包含具有下列化學式(II-A)的結構：



其中：

M 為具有高 EUV 吸收橫剖面的金屬或原子；

每一 L 係獨立地為對相對反應物具有反應性的配位基、離子、或其他成分，其中兩個 L 可共同選擇地形成雜環基團；

$a \geq 1$ ；及 $c \geq 1$ 。

在化學式(II-A)的特定實施例中，a 為 1。在更進一步的實施例中，c 為 2、3、或 4。

【0119】 在另一非限制性實例中，金屬前驅物包含具有下列化學式(III)的結構：



其中

M 為具有高 EUV 吸收橫剖面的金屬原子；

每一 R 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的鏈烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、氧基、陰離子配位基、中性配位基、或多牙配位基；

$a \geq 1$ ；且 $b \geq 1$ 。

【0120】 對於文中的任何化學式而言，M 可為具有高圖案化輻射-吸收橫剖面(如等於或大於 $1 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 的 EUV 吸收橫剖面)的金屬、類金屬原子、或原子。在某些實施例中，M 為錫(Sn)、碲(Te)、鉍(Bi)、鉭(Ta)、銻(Sb)、銫(Cs)、銦(In)、鉬(Mo)、鈦(Hf)、碘(I)、鋯(Zr)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、銀(Ag)、鉑(Pt)、鉛(Pb)。在更進一步的實施例中，在化學式 (II)、(II-A)、或(III) 中 M 為 Sn、a 為 1 且 c 為 4。在其他實施例中，在化學式(II)、(II-A)、或(III)中 M 為 Sn、a 為 1 且 c 為 1 或 2。在特定的實施例中，M 為 Sn(II)(如在化學式(II)、(II-A)、或(III)中)，藉此提供 Sn(II)系化合物作為金屬前驅物。在其他實施例中，

M 為 Sn(IV)(如在化學式(II)、(II-A)、或(III)中), 藉此提供 Sn(IV)系化合物作為金屬前驅物。在特定的實施例中, 前驅物包含碘(如在高碘酸中的碘)。

【0121】 對於文中的任何化學式而言, 每一 R 或 L 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基(如-OR¹ 其中 R¹ 可為選擇性取代的烷基)、選擇性取代的鏈烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、氧基、陰離子配位基(如氧負離子、氯、氫、醋酸、亞胺基二乙酸等)、中性配位基、或多牙配位基。

【0122】 在某些實施例中, 選擇性取代的氨基為-NR¹R² 其中每一 R¹ 及 R² 係獨立地為 H 或烷基; 或 R¹ 及 R² 共同與其每一者所附接的氮原子形成文中所定義的雜環基團。在其他實施例中, 選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基為-N(SiR¹R²R³)₂ 其中每一 R¹、R²、及 R³ 係獨立地為選擇性取代的烷基。在其他的實施例中, 選擇性取代的三烷基矽基為-SiR¹R²R³ 其中每一 R¹、R²、及 R³ 係獨立地為選擇性取代的烷基。

【0123】 在其他實施例中, 化學式包含-NR¹R² 作為第一個 R(或第一個 L) 及-NR¹R² 作為第二個 R(或第二個 L), 其中 R¹ 及 R² 中的每一者係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基; 其中來自第一個 R(或第一個 L)的 R¹ 及來自第二個 R(或第二個 L)的 R¹ 與其每一者所附接的氮原子及金屬原子形成文中所定義的雜環基團。在其他的實施例中, 化學式包含-OR¹ 作為第一個 R 及-OR¹ 作為第二個 R, 其中每一 R¹ 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基; 或來自第一個 R 的 R¹ 及來自第二個 R 的 R¹ 與其每一者所附接的氧原子及金屬原子形成文中所定義的雜環基團。

【0124】 在某些實施例中, R 或 L 中的至少一者(如在化學式(II)、(II-A)、或(III)中之 R 或 L)為選擇性取代的烷基。非限制性的烷基團包含例如 C_nH_{2n+1},

其中 n 為 1、2、3、或更大例如甲基、乙基、 n -丙基、異丙基、 n -丁基、異丁基、 s -丁基、或 t -丁基。在各種實施例中， R 或 L 具有至少一 β -氫或 β -氟。

【0125】 在某些實施例中，每一 R 或 L 、或至少一 R 或 L (如在化學式(II)、(II-A)、或(III)中之 R 或 L)為鹵素。尤其，金屬前驅物可為金屬鹵化物。非限制性的金屬鹵化物包含 SnBr_4 、 SnCl_4 、 SnI_4 、及 SbCl_3 。

【0126】 在某些實施例中，每一 R 或 L 、或 R 或 L 中的至少一者(如在化學式(II)、(II-A)、或(III)中之 R 或 L)可包含氮原子。在特定的實施例中，一或多個 R 或 L 可為選擇性取代的氨基、選擇性取代的單烷基氨基(如- NR^1H 其中 R^1 為選擇性取代的烷基)、選擇性取代的二烷基氨基(如- NR^1R^2 其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為選擇性取代的烷基)、或選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基。非限制性的 R 及 L 取代基可包含例如- NMe_2 、- NHMe 、- NEt_2 、- NHEt 、- NMeEt 、- $\text{N}(\text{t-Bu})$ - $[\text{CHCH}_3]_2$ - $\text{N}(\text{t-Bu})$ -(tbba)、- $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 、及- $\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

【0127】 在某些實施例中，每一 R 或 L 、或 R 或 L 中的至少一者(如在化學式(II)、(II-A)、或(III)中之 R 或 L)可包含矽原子。在特定的實施例中，一或多個 R 或 L 可為選擇性取代的三烷基矽基或選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基。非限制性的 R 或 L 取代基可包含例如- SiMe_3 、- SiEt_3 、- $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 、及- $\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

【0128】 在某些實施例中，每一 R 或 L 、或 R 或 L 中的至少一者(如在化學式 (II)、(II-A)、或(III)中之 R 或 L)可包含氧原子。在特定的實施例中，一或多個 R 或 L 可為選擇性取代的烷氧基或選擇性取代的鏈烷醯氧基。非限制性的 R 或 L 取代基包含例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基($i\text{-PrO}$)、 t -丁氧基($t\text{-BuO}$)、醋酸(- $\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_3$)、及- $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O}(\text{acac})$ 。

【0129】 文中的任何化學式可包含一或多個中性配位基。非限制性的中性配位基包含選擇性取代的胺、選擇性取代的醚、選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯烴、選擇性取代的炔烴、選擇性取代的苯、氧基、或一氧化碳。

【0130】 文中的任何化學式可包含一或多個多牙(如二牙)配位基。非限制性的多牙配位基包含二酮酸(如乙醯乙酮(acac)或-OC(R¹)-Ak-(R¹)CO-或-OC(R¹)-C(R²)-(R¹)CO-)、雙牙螯合二氮(如-N(R¹)-Ak-N(R¹)-或-N(R³)-CR⁴-CR²=N(R¹)-)、芳香基(如-Ar-)、脒基(如-N(R¹)-C(R²)-N(R¹)-)、氨基烷氧化物(如-N(R¹)-Ak-O-或-N(R¹)₂-Ak-O-)、二氮二烯基(如-N(R¹)-C(R²)-C(R²)-N(R¹)-)、環戊二烯基、吡唑酯、選擇性取代的雜環、選擇性取代的亞烷基、或選擇性取代的雜原子亞烷基。在特定的實施例中，每一 R¹ 係獨立地為 H、選擇性取代的烷基、選擇性取代的鹵烷基、或選擇性取代的芳基；每一 R² 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基；R³ 及 R⁴ 共同形成選擇性取代的雜環；Ak 為選擇性取代的亞烷基；且 Ar 為選擇性取代的亞芳基。

【0131】 在特定的實施例中，金屬前驅物包含錫。在某些實施例中，錫前驅物包含 SnR 或 SnR₂ 或 SnR₄ 或 R₃SnSnR₃，其中每一 R 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基、選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷氧基、選擇性取代的氨基(如-NR¹R²)、選擇性取代的 C₂₋₁₂ 烯基、選擇性取代的 C₂₋₁₂ 炔基、選擇性取代的 C₃₋₈ 環烷基、選擇性取代的芳基、環戊二烯基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基(如-N(SiR¹R²R³)₂)、選擇性取代的鏈烷醯氧基(如醋酸)、二酮酸(如-OC(R¹)-Ak-(R²)CO-)、或雙牙螯合二氮(如-N(R¹)-Ak-N(R¹)-)。在特定的實施例中，每一 R¹、R²、及 R³ 係獨立地為 H 或 C₁₋₁₂ 烷基(如甲基、乙基、異丙基、*t*-丁基、或新戊基)；且 Ak 為選擇性取代的 C₁₋₆ 亞烷基。非限制性的錫前驅物包含 SnF₂、SnH₄、SnBr₄、SnCl₄、SnI₄、四甲基錫(SnMe₄)、四乙基錫(SnEt₄)、三甲基錫氯化物(SnMe₃Cl)、二甲基錫二氯化物(SnMe₂Cl₂)、甲基錫三氯化物(SnMeCl₃)、四烯丙基錫、四乙烯基錫、六苯基二錫(IV)(Ph₃Sn-SnPh₃ 其中 Ph 為苯基)、二丁基二苯基錫(SnBu₂Ph₂)、三甲基(苯基)錫(SnMe₃Ph)、三甲基(苯基乙炔基)錫、三環己基錫氯化物、三丁基錫 氯化物(SnBu₃H)、二丁基錫二乙酸酯

($\text{SnBu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、錫(II)乙醯乙酮($\text{Sn}(\text{acac})_2$)、 $\text{SnBu}_3(\text{OEt})$ 、 $\text{SnBu}_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{SnBu}_3(\text{OMe})$ 、 $\text{Sn}(t\text{-BuO})_4$ 、 $\text{Sn}(n\text{-Bu})(t\text{-BuO})_3$ 、四(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$)、四(乙基甲基氨基)錫($\text{Sn}(\text{NMeEt})_4$)、四(二乙基氨基)錫(IV) ($\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$)、(二甲基氨基)三甲基 錫(IV)($\text{Sn}(\text{Me})_3(\text{NMe}_2)$)、 $\text{Sn}(i\text{-Pr})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(n\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(s\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(i\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(t\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(t\text{-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Sn}(t\text{-Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{tbba})$ 、 $\text{Sn}(\text{II})(1,3\text{-二}(1,1\text{-二甲基乙基})\text{-}4,5\text{-二甲基}\text{-}(4R,5R)\text{-}1,3,2\text{-二氮 stannolidin-2-ylidene})$ 、或二[二(三甲基矽基)氨基]錫($\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$)。

【0132】 在其他實施例中，金屬前驅物包含鉍，如 BiR_3 ，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基、單- C_{1-12} 烷基氨基(如- NR^1H)、二- C_{1-12} 烷基氨基(如- NR^1R^2)、選擇性取代的芳基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基(如- $\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$)、或二酮酸(如- $\text{OC}(\text{R}^4)\text{-Ak-}(\text{R}^5)\text{CO-}$)。在特定的實施例中，每一 R^1 、 R^2 、及 R^3 係獨立地為 C_{1-12} 烷基(如甲基、乙基、異丙基、*t*-丁基、或新戊基)；且每一 R^4 與 R^5 中的每一者係獨立地為 H 或選擇性取代的 C_{1-12} 烷基(如甲基、乙基、異丙基、*t*-丁基、或新戊基)。非限制性的鉍前驅物包含 BiCl_3 、 BiMe_3 、 BiPh_3 、 $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 、及 $\text{Bi}(\text{thd})_3$ 其中 thd 為 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸。

【0133】 在其他實施例中，金屬前驅物包含碲，例如 TeR_2 或 TeR_4 ，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基(如甲基、乙基、異丙基、*t*-丁基、及新戊基)、選擇性取代的 C_{1-12} 烷氧基、選擇性取代的芳基、羥基、氧基、或選擇性取代的三烷基矽基。非限制性的碲前驅物包含二甲基碲(TeMe_2)、二乙基碲(TeEt_2)、二(*n*-丁基)碲($\text{Te}(n\text{-Bu})_2$)、二(異丙基)碲($\text{Te}(i\text{-Pr})_2$)、二(*t*-丁基)碲($\text{Te}(t\text{-Bu})_2$)、*t*-丁基碲氫化物($\text{Te}(t\text{-Bu})(\text{H})$)、 $\text{Te}(\text{OEt})_4$ 、二(三甲基矽基)碲($\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$)、及二(三乙基矽基)碲($\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$)。

【0134】 金屬前驅物亦可包含銻。非限制性之銻前驅物包含 Cs(OR) ，其中 R 為選擇性取代之 C_{1-12} 烷基或選擇性取代之芳基。其他銻前驅物包含 Cs(Ot-Bu) 及 Cs(Oi-Pr) 。

【0135】 金屬前驅物可包含銻，如 SbR_3 ，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代之 C_{1-12} 烷基(如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、及新戊基)、選擇性取代之 C_{1-12} 烷氧基、烷氧基、或選擇性取代之氨基(如 $\text{-NR}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 及 R^2 中的每一者係獨立地為 H 或選擇性取代之 C_{1-12} 烷基)。非限制性之銻前驅物包含 SbCl_3 、 Sb(OEt)_3 、 Sb(On-Bu)_3 、及 $\text{Sb(NMe}_2)_3$ 。

【0136】 其他金屬前驅物包含銦前驅物，如 InR_3 ，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代之 C_{1-12} 烷基(如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、及新戊基)、或二酮酸鹽(如 $\text{-OC(R}^4\text{)-Ak-(R}^5\text{)CO-}$ ，其中 R^4 及 R^5 中之每一者係獨立地為 H 或 C_{1-12} 烷基)。非限制性之銦前驅物包含 InCp ，其中 Cp 為環戊二烯基、 InCl_3 、 InMe_3 、 In(acac)_3 、 $\text{In(CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、及 In(thd)_3 。

【0137】 更其他的金屬前驅物包含鉬前驅物，如 MoR_4 、 MoR_5 、或 MoR_6 其中每一 R 係獨立地為選擇性取代之 C_{1-12} 烷基(如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、及新戊基)、選擇性取代之烯丙基(如烯丙基如 C_3H_5 、或烯丙基之氧化物如 $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$)、選擇性取代之烷基亞胺基(如 =N-R^1)、乙腈、選擇性取代之氨基(如 $\text{-NR}^1\text{R}^2$)、鹵素(如氯或溴)、羰基、二酮酸鹽(如 $\text{-OC(R}^3\text{)-Ak-(R}^3\text{)CO-}$)、或二牙螯合二氮(如 $\text{-N(R}^3\text{)-Ak-N(R}^3\text{)-}$ 或 $\text{-N(R}^4\text{)-CR}^5\text{-CR}^2\text{=N(R}^3\text{)-}$)。在特定的實施例中，每一 R^1 及每一 R^2 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基；每一 R^3 係獨立地為 H 、選擇性取代的烷基、選擇性取代的鹵烷基、或選擇性取代的芳基；及 R^4 及 R^5 ，可共同形成選擇性取代的雜環基。非限制性之鉬前驅物包含 Mo(CO)_6 、二(t -丁基亞胺基)二(二甲基氨基)鉬(VI)、或 $\text{Mo(NMe}_2)_2(\text{=Nt-Bu})_2$ 、鉬(VI)二氧化物二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)、或 $\text{Mo(=O)}_2(\text{thd})_2$ 、或鉬烯丙基錯合物如 $\text{Mo}(\eta^3\text{-}$

烯丙基)X(CO)₂(CH₃CN)₂ 其中烯丙基可為 C₃H₅ 或 C₅H₅O 且 X 可為 Cl、Br、或烷基(如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、或新戊基)。

【0138】 金屬前驅物亦可包含鈐前驅物，如 HfR₃ 或 HfR₄，其中每一 R 係獨立地為選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基、選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷氧基、單 C₁₋₁₂ 烷基氨基(如-NR¹H，其中 R¹ 為選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基)、雙 C₁₋₁₂ 烷基氨基(如-NR¹R²，其中 R¹ 及 R² 中的每一者係獨立地為選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基)、選擇性取代的芳基(如苯基、苯、或環戊二烯基、及其取代形式)、選擇性取代的烯丙基(如烯丙基、或烯丙基之氧化物)、或二酮酸鹽(如-OC(R⁴)-Ak-(R⁵)CO-，其中 R⁴ 及 R⁵ 中的每一者係獨立地為 H 或選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基)。非限制性之鈐前驅物包含 Hf(*i*-Pr)(NMe₂)₃；Hf(η-C₆H₅R¹)(η-C₃H₅)₂，其中 R¹ 為 H 或烷基；HfR¹(NR²R³)₃，其中 R¹、R²、及 R³ 中的每一者係獨立地為選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基(如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、或新戊基)；HfCp₂Me₂；Hf(Ot-Bu)₄；Hf(OEt)₄；Hf(NEt₂)₄；Hf(NMe₂)₄；Hf(NMeEt)₄；及 Hf(thd)₄。

【0139】 更其他的金屬前驅物及非限制性的取代基係於文中說明。例如，金屬前驅物可為上述之具有化學式(II)、(II-A)、或(III)之結構的任何者；或具有下述化學式(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)之結構的任何者。在化學式(II)、(II-A)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)中的任何者中可使用如文中所述之取代基 M、R、X、或 L 中的任何者。

【0140】 可在梯度層內提供存在於 Ta 系前驅物、金屬前驅物、還原氣體、碳氫化合物、炔烴、及/或相對反應物中的各種原子。在文中所討論之技術的某些實施例中，可更進一步改善光阻(PR)膜層中之 EUV 敏感性的非限制性策略為產生一膜層，在此膜層中膜層的組成係垂直漸變，造成深度相依之 EUV 敏感性。在具有高吸收係數之均質 PR 中，隨著膜層深度減少的光強度必須要更高的 EUV 劑量才能確保底部充分受到曝光。相對於膜層頂部藉著在膜層底部處增加具有

高 EUV 吸收力之原子的密度(即產生增加 EUV 吸收的梯度)，能更有效率地使用 EUV 光子同時朝向具有高度吸收膜層的底部有更均勻分佈的吸收(及二次電子的效應)。在一非限制性實例中，梯度膜層包含 Te、I、或朝向膜層底部(如更靠近基板)的其他原子。

【0141】 在 PR 膜層中加工出垂直組成梯度的策略尤其可應用至乾式沉積方法如 MLD、CVD、及 ALD，且可藉著在沉積期間調變不同反應物之間的流率來達成。可加工獲得之組成梯度的類型包含：不同高吸收金屬之間的比值、具有 EUV 可切斷之有機基團之金屬原子的百分比、Ta 系前驅物、Sn 系前驅物、包含高吸收元素之其他金屬前驅物及/或相對反應物的百分比、及上述者之組合。

【0142】 EUV PR 膜層中的組成梯度亦能提供額外的優點。例如，高 EUV 吸收元素在膜層之底部中的高密度 可有效地產生更多二次電子，二次電子可更佳地曝光膜層的上部。此外，此類組成梯度亦可與未鍵結至大終端取代基之 EUV 吸收物種的較高分例直接相關。例如，在 Sn 系光阻的實例中，可包含具有四個離去基團的錫前驅物，藉此提昇在介面處能改善黏著之 Sn-O-基板鍵結的形成。

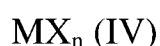
【0143】 此類梯度膜層可藉著使用文中所述的任何金屬前驅物(如 Ta 系、Sn 系、或其他金屬系前驅物)及/或相對反應物形成。更其他的膜層、方法、前驅物、及其他化合物係載於下列文獻中：同名為「SUBSTRATE SURFACE MODIFICATION WITH HIGH EUV ABSORBERS FOR HIGH PERFORMANCE EUV PHOTORESISTS」之 2019 年十月 2 日申請之美國專利臨時申請案 US 62/909,430 及 2020 年十月 1 日申請之國際專利申請案 PCT/US20/53856(公開為國際專利公開案 WO 2021/067632)；及 2020 年六月 24 日申請之名為「PHOTORESIST WITH MULTIPLE PATTERNING RADIATION-ABSORBING ELEMENTS AND/OR VERTICAL COMPOSITION GRADIENT」之國際專利申

請案 PCT/US20/70172，上述者之揭露內容係至少關於光可直接圖案化之金屬氧化物膜層而形成 EUV 光阻遮罩之組成、沉積、及圖案化，將其內容包含於此作為參考。

【0144】 又，在每一膜層(如單一膜層)內可使用兩或更多不同的前驅物。例如，可使用文中之任何含金屬之前驅物中的兩或多者形成合金。在一非限制性實例中，可使用錫前驅物與 RTeH 、 RTeD 、或 TeR_2 前驅物形成碲化錫，錫前驅物包含 -NR_2 配位基，其中 R 為烷基尤其是第三丁基或異丙基。在另一實例中，金屬碲化物可利用包含烷氧基或鹵素配位基的第一金屬前驅物(如 SbCl_3)與包含三烷基矽基配位基的含碲前驅物(如二(三甲基矽基)碲)形成。

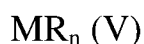
【0145】 對 EUV 敏感之材料以及其處理方法及設置的其他實例係載於美國專利 US 9,996,004 及國際專利 WO 2019/217749 中，將上述每一者之所有內容包含於此作為參考。

【0146】 如文中所述，膜層及方法可與任何有用的前驅物一起使用。在某些實例中，金屬前驅物包含具有下列化學式(IV)的金屬鹵化物：



其中 M 為金屬、 X 為鹵素、且取決於 M 之選擇 n 為 2 至 4。 M 用之例示性金屬包含 Sn 、 Te 、 Bi 、或 Sb 。例示性之金屬鹵化物包含 SnBr_4 、 SnCl_4 、 SnI_4 、及 SbCl_3 。

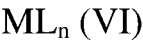
【0147】 另一非限制性的含金屬前驅物包含具有下列化學式(V)的金屬鹵化物：



其中 M 為金屬；每一 R 係獨立地為 H 、選擇性取代的烷基、氨基(如 -NR_2 其中每一 R 係獨立地為烷基)、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基(如 $\text{-N(SiR}_3)_2$ 其

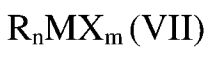
中每一 R 係獨立地為烷基)、或選擇性取代的三烷基矽基(如-SiR₃ 其中每一 R 係獨立地為烷基);且取決於 M 之選擇, n 為 2 至 4。M 用之例示性金屬包含 Sn、Te, Bi, or Sb。烷基團可為 C_nH_{2n+1}, 其中 n 為 1、2、3 或更大的數字。例示性之有機金屬劑包含 SnMe₄、SnEt₄、TeR_n、RTeR、*t*-丁基碲氫化物(Te(*t*-Bu)(H))、二甲基碲(TeMe₂)、二(*t*-丁基)碲(Te(*t*-Bu)₂)、二(異丙基)碲(Te(*i*-Pr)₂)、二(三甲基矽基)碲(Te(SiMe₃)₂)、二(三乙基矽基)碲(Te(SiEt₃)₂)、三(二(三甲基矽基)胺基)鉍(Bi[N(SiMe₃)₂]₃)、Sb(NMe₂)₃ 等。

【0148】 另一非限制性的含金屬前驅物可包含具有下列化學式(VI)的封蓋劑:



其中 M 為金屬;每一 L 係獨立地為選擇性取代的烷基、氨基 (如-NR¹R² 其中 R¹ 與 R² 中的每一者可為 H 或烷基如任何文中所述者)、烷氧基(如-OR 其中 R 為烷基如任何文中所述者)、鹵素、或其他有機取代基;且取決於 M 之選擇, n 為 2 至 4。M 用之例示性金屬包含 Sn、Te、Bi、或 Sb。例示性之配位基包含二烷基氨基(如二甲基氨基、甲基乙基氨基、及二乙基氨基)、烷氧基(如 *t*-丁氧基及異丙氧基)、鹵素(如 F、Cl、Br、及 I)、或其他有機取代基(如乙醯丙酮或 *N*²,*N*³-二-第三丁基-丁烷-2,3-二氨基)。非限制性的封蓋劑包含 SnCl₄; SnI₄; Sn(NR₂)₄, 其中每一 R 係獨立地為甲基或乙基;或 Sn(*t*-BuO)₄。在某些實施例中, 存在多種配位基。

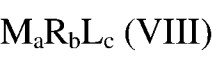
【0149】 含金屬前驅物可包含具有經基取代基的封蓋劑, 其為具有下列化學式(VII)者:



其中 M 為金屬、R 為具有 β-氫之 C₂₋₁₀ 烷基或經取代的烷基、X 為在與受到暴露之經基團之經基團反應時適合離開的基團。在各種實施例中, n = 1 至 3

且 $m = 4 - n$ 、 $3 - n$ 、或 $2 - n$ ，只要 $m > 0$ (或 $m \geq 1$)。例如，R 可為在 β 位置具有異原子取代基之 *t*-丁基、*t*-戊基、*t*-己基、環己基、異丙基、異丁基、*sec*-丁基、*n*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基、或其衍生物。適合的異原子包含鹵素(F、Cl、Br、或 I)、或氧(-OH 或-OR)。X 可為二烷基氨基(如二甲基氨基、甲基乙基氨基、或二乙基氨基)、烷氧基(如 *t*-丁氧基、異丙氧基)、鹵素(如 F、Cl、Br、或 I)、或其他有機配位基。具有烴基取代基之封蓋劑的實例包含 *t*-丁基三(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(t\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、*n*-丁基三(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(n\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、*t*-丁基三(二乙基氨基)錫($\text{Sn}(t\text{-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、二(*t*-丁基)二(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(t\text{-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$)、*sec*-丁基三(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(s\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、*n*-戊基三(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(n\text{-戊基})(\text{NMe}_2)_3$)、*i*-丁基三(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(i\text{-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、*i*-丙基三(二甲基氨基)錫($\text{Sn}(i\text{-Pr})(\text{NMe}_2)_3$)、*t*-甲基三(*t*-丁氧基)錫($\text{Sn}(t\text{-Bu})(t\text{-BuO})_3$)、*n*-丁基三(*t*-丁氧基)錫($\text{Sn}(n\text{-Bu})(t\text{-BuO})_3$)、或異丙基三(*t*-丁氧基)錫($\text{Sn}(i\text{-Pr})(t\text{-BuO})_3$)。

【0150】 在各種實施例中，含金屬前驅物包含可存活於汽相反應之每一金屬原子上的至少一烷基團，但配位至金屬原子的其他配位基或離子可被相對反應物取代。因此另一非限制性的含金屬前驅物包含具有下列化學式(VIII)的有機金屬化學劑：



其中 M 為金屬；R 為選擇性取代的烷基；L 為對相對反應物具有反應性的配位基、離子、或其他部分； $a \geq 1$ ； $b \geq 1$ ；及 $c \geq 1$ 。在特定的實施例中， $a = 1$ 且 $b + c = 4$ 。在某些實施例中，M 為 Sn、Te、Bi、或 Sb。在特定的實施例中，每一 L 係獨立地為氨基(如- NR^1R^2 其中 R^1 與 R^2 中的每一者為 H 或烷基如任何文中所述者)、烷氧基(如-OR 其中 R 為烷基如任何文中所述者)、或鹵素(如 F、Cl、Br、或 I)。例示性之化學劑包含 SnMe_3Cl 、 SnMe_2Cl_2 、 SnMeCl_3 、 $\text{SnMe}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{SnMe}_2(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{SnMe}_3(\text{NMe}_2)$ 等。

【0151】 在其他實施例中，非限制性的含金屬前驅物包含具有下列化學式 (IX) 的有機金屬化學劑：



其中 M 為金屬； L 為對相對反應物具有反應性的配位基、離子、或其他部分； $a \geq 1$ ；及 $c \geq 1$ 。在特定的實施例中， $c = n - 1$ 且 n 為 2、3、或 4。在某些實施例中， M 為 Sn 、 Te 、 Bi 、或 Sb 。相對反應物較佳地具有取代反應性部分之配位基或離子(如文中之化學式中的 L) 的能力，因此藉由化學鍵結鏈結至少兩個金屬原子。

【0152】 在文中的任何實施例中， R 可為選擇性取代的烷基(如 C_{1-10} 烷基)。在一實施例中，烷基係具有一或多個鹵素取代基(如具有鹵素取代基的 C_{1-10} 烷基包含一、二、三、四、或更多鹵素如 F 、 Cl 、 Br 、或 I)。例示性之 R 取代基包含 C_nH_{2n+1} ，其中較佳地 $n \geq 3$ ；且 $C_nF_xH_{(2n+1-x)}$ ，其中 $1 \leq x \leq 2n+1$ 。在各種實施例中， R 具有至少一 β -氫或 β -氟。例如， R 可選自由下列者所構成的族群： i -丙基、 n -丙基、 t -丁基、 i -丁基、 n -丁基、 sec -丁基、 n -戊基、 i -戊基、 t -戊基、 sec -戊基、及其混合物。

【0153】 在文中的任何實施例中， L 可為可輕易被相對反應物取代以產生 $M-OH$ 部分的任何部分，例如選自由下列者所構成的部分：氨基(如 $-NR^1R^2$ 其中 R^1 與 R^2 中的每一者可為 H 或烷基如任何文中所述者)、烷氧基(如 $-OR$ 其中 R 為烷基如任何文中所述者)、羧酸、鹵素(如 F 、 Cl 、 Br 、或 I)、及其混合物。

【0154】 例示性之有機金屬劑包含 $SnMeCl_3$ 、 $(N^2,N^3\text{-二-}t\text{-丁基-丁烷-2,3-二胺基})\text{錫(II)}$ ($Sn(tbba)$)、二(二(三甲基矽基)胺基)錫(II)、四(二甲基氨基)錫(IV) ($Sn(NMe_2)_4$)、 t -丁基 三(二甲基氨基)錫($Sn(t\text{-丁基})(NMe_2)_3$)、 i -丁基 三(二甲基氨基)錫($Sn(i\text{-Bu})(NMe_2)_3$)、 n -丁基 三(二甲基氨基)錫($Sn(n\text{-Bu})(NMe_2)_3$)、 sec -丁基 三(二甲基氨基)錫($Sn(s\text{-Bu})(NMe_2)_3$)、 i -丙基(三)二甲基氨基錫

(Sn(*i*-Pr)(NMe₂)₃)、*n*-丙基三(二乙基氨基)錫(Sn(*n*-Pr)(NEt₂)₃)、及類似的烷基(三)(*t*-丁氧基)錫化合物例如 *t*-丁基三(*t*-丁氧基)錫(Sn(*t*-Bu)(*t*-BuO)₃)。在某些實施例中，有機金屬化學劑為部分氟化的。

光微影處理

【0155】 EUV 光微影使用 EUV 光阻，EUV 光阻可為液相旋塗技術所產生之聚合物系之化學放大光阻、或乾式汽相沉積技術所產生之金屬氧化物系之光阻。此類 EUV 光阻可包含文中所述之任何對 EUV 敏感的膜層或材料。光微影方法可包含圖案化光阻，例如：以 EUV 輻射曝光 EUV 光阻以形成光圖案、接著根據光圖案移除一部分光阻而顯影圖案以形成遮罩。

【0156】 亦應瞭解，雖然本發明係關於光微影圖案化技術及材料如 EUV 光微影，但其亦可應用至其他下一世代之光微影技術。除了 EUV(包含目前使用及研究之標準之 13.5 nm EUV 波長)外，與此類光微影最相關的輻射源為 DUV(深 UV，通常指使用 248 nm 或 193 nm 準分子雷射源)、X 射線(在 X 射線之較低能量範圍處正式包含 EUV)、及電子束(可涵蓋廣泛的能量範疇)。此類方法包含下列者：基板(如選擇性地具有被暴露的羥基團)係與含金屬之前驅物(如任何文中所述者)接觸而形成金屬氧化物(如包含金屬氧化物鍵結之網路的膜層，其可包含其他非金屬及非氧基團)膜層作為基板表面上的影像化/PR 層。特定的方法可取決於半導體基板上所用的特定材料及應用以及最終的半導體裝置。是以，此說明書中所述之方法僅為可用於現今技術中的例示性方法及材料。

【0157】 光可直接圖案化之 EUV 光阻可由下列者所構成或包含下列者：金屬及/或金屬氧化物與有機化合物之混合物。金屬/金屬氧化物由於其下列特性而有極佳前途：其可促進 EUV 光子吸收、可產生二次電子、及/或對下方膜層堆

疊及裝置層展現出較高的蝕刻選擇比。應注意，本發明包含已乾式及濕式(溶劑)方案。對於濕式顯影而言，可將晶圓暴露至顯影溶劑、乾燥、接著進行烘烤。

包含乾式沉積之沉積處理

【0158】如上所討論的，本發明提供在半導體基板上產生影像化層的方法，可利用光微影技術圖案化影像化層。方法包含：在蒸氣中產生經聚合之有機金屬材料並將其沉積至基板上的步驟。在某些實施例中，乾式沉積可使用任何有用之含金屬前驅物(如文中所述之 Ta 系前驅物、金屬前驅物、有機金屬化合物、金屬鹵化物、封蓋劑、或有機金屬劑)。在其他實施例中，可使用旋塗化學品。沉積處理可包含將沉積對 EUV 敏感的材料作為光阻膜層。例示性之對 EUV 敏感的材料係於文中說明。

【0159】本發明之技術包含將對 EUV 敏感的膜層沉積在基板上的方法，此類膜層可操作作用為後續 EUV 光微影及處理所用的光阻。

【0160】此類對 EUV 敏感的膜層包含在暴露至 EUV 時會發生變化的材料，變化例如是在低密度富 M-OH 材料中失去鍵結至金屬原子之大附加配位基而允許其交聯至更緻密之 M-O-M 鍵結之金屬氧化物材料。在其他實施例中，EUV 曝光造成鍵結至金屬原子之配位基之間的更進一步交聯，藉此提供更緊密鍵結之 M-L-M 的有機金屬材料，其中 L 為配位基。在更其他的實施例中，EUV 曝光會造成配位基損失，以提供可藉由正型顯影劑移除的 M-OH 材料。

【0161】通過 EUV 圖案化可產生在物理或化學特性上不同於未經曝光區域的膜層區域。在接續的處理中可利用此些特性如溶解未經曝光或經曝光之區域、或將材料選擇性地沉積在經曝光或未經曝光之區域上。在某些實施例中，在進行此類接續處理的條件下，未經曝光的膜層具有斥水性的表面而經曝光之膜層具有親水性的表面(一般認同，經曝光與未經曝光之區域的親水性特性為相

對於彼此的特性)。例如，可藉由槓桿膜層之化學組成、密度、及交聯的差異而進行材料移除。如文中更進一步所說明的，移除可以濕式處理或乾式處理進行。

【0162】形成在基板表面上之 EUV 可圖案化之膜層的厚度可根據表面特性、所用材料、及處理條件而變化。在各種實施例中，膜層厚度範圍可自約 0.5 nm 至約 100 nm。較佳地，膜層具有充分厚度以在 EUV 圖案化的條件下吸收大部分的 EUV 光。例如，光阻膜層的總吸收可為 30% 或小少(如 10% 或更少、或 5% 或更少)，因此光阻膜層之底部處的光阻材料係充分曝光。在某些實施例中，膜層厚度可自 10 nm 至 20 nm。不限於本發明之任何機制、功能、或用途，一般相信，不若濕式旋塗處理，乾式處理對於基板的表面黏著特性具有較少的限制，因此可應用至廣泛不同的基板。又，如上所討論的，沉積膜層可緊密順形表面特徵部，在基板(如具有下方特徵部的基板)上方形成遮罩時提供優點而不「填充」或以其他方式平坦化此類特徵部。

【0163】膜層(如影像化層)可由以任何有用的方式所沉積的金屬氧化物層所構成。可使用文中所述之任何對 EUV 敏感的材料如含金屬之前驅物(如金屬鹵化物、封蓋劑、或有機金屬化學劑)沉積或施加此類金屬氧化物層。在例示性之處理中，經聚合之有機金屬材料係以汽相或原位形成在基板表面上以提供金屬氧化物層。可使用金屬氧化物層作為膜層、黏著層、或封蓋層。

【0164】選擇性地，金屬氧化物層可包含羥基終結的金屬氧化物層，其可藉著使用封蓋劑(如任何文中所述者)與含氧相對反應物而加以沉積。可使用此類羥基終結的金屬氧化物層作為其他膜層之間如基板與膜層之間及/或光阻層與下層之間的黏著層。

【0165】例示性之沉積技術(如膜層所用者)包含任何文中所述者如 ALD(如熱 ALD 及電漿增強 ALD)、旋塗沉積、包含 PVD 共濺射之 PVD、CVD(如 PE-CVD 或 LP-CVD)、濺射沉積、包含電子束共蒸發之之電子束沉積等、或其

組合如具有 CVD 成分的 ALD，例如含金屬的前驅物與相對反應物依時間或空間分離的連續類 ALD 處理。

【0166】本發明適用之前驅物及其沉積作為 EUV 光阻膜層的方法的進一步說明可在名為「METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS」的國際專利申請案 PCT/US19/31618 中找到，其係 2019 年五月 9 日申請並公開為 WO2019/217749。除了 Ta 系前驅物、其他金屬前驅物、及相對反應物之外，薄膜可包含選擇性的材料以改飾膜層的化學或物理特性，如修飾膜層對 EUV 的敏感性或增進蝕刻抵抗能力。此類選擇性的材料可例如在汽相形成期間在將膜層沉積至基板上之前、之後、或之前與之後藉由摻雜的方式導入。在某些實施例中，可導入緩和的遠端 H₂ 電漿以利用 Sn-H 置換某些 Sn-L 鍵結，此可增加光阻在 EUV 下的反應能力。

【0167】一般而言，方法可包含混合金屬前驅物(如 Ta 系之前驅物、Sn 系之前驅物、有機金屬化合物、或含金屬之前驅物如有機金屬化學劑)之蒸氣流與相對反應物之選擇性蒸氣流以形成經聚合之有機金屬材料，然後將有機金屬材料沉積至半導體基板的表面上。在某些實施例中，混合含金屬之前驅物與選擇性的相對反應物可形成經聚合之有機金屬材料。具有通常知識者當明白，處理的混合及沉積態樣可在實質連續的處理中同時進行。

【0168】在例示性之連續 CVD 處理中，金屬前驅物源之兩或更多的氣流係沿著分離的入口路徑以及選擇性的相對反應物源被導至 CVD 設備的沉積室，在沉積室中其以氣相混合並反應而在基板上形成經團聚之聚合材料(如藉由金屬-氧-金屬鍵結之形成)或膜層。例如可利用分離的噴射入口或雙充氣室噴淋頭導入氣流。配置設備俾使金屬前驅物及選擇性的相對反應物之氣流在沉積室中混合，使金屬前驅物與選擇性之相對反應物反應形成經聚合之有機金屬材料或膜

層(如金屬氧化物塗層或例如藉由金屬-氧-金屬鍵結形成而產生之團聚之聚合材料)。

【0169】對於沉積金屬氧化物而言，一般在較低的壓力如自 0.1 Torr 至 10 Torr 的壓力下進行 CVD 處理。在某些實施例中，在自 1 Torr 至 2 Torr 的壓力下進行處理。基板的溫度係較佳地低於反應物流的溫度。例如，基板的溫度可自 0°C 至 250°C、或自周遭溫度(如 23°C)至 150°C。

【0170】對於沉積之團聚聚合物材料而言，大致上在較低的壓力如自 10 mTorr 至 10 Torr 的壓力下進行 CVD 處理。在某些實施例中，在自 0.5 至 2 Torr 的壓力下進行處理。基板的溫度較佳地處於或低於反應物流的溫度。例如，基板的溫度可自 0°C 至 250°C、或自周遭溫度(如 23°C)至 150°C。在各種處理中，在基板上沉積經聚合之有機金屬材料的沉積速率係與表面溫度成反比。不限於本發明技術的任何機制、功能、或使用，一般相信，當相對反應物交聯金屬原子時來自於此類汽相反應的產物的分子量變得更大，接著凝結或以其他方式沉積在基板上。

【0171】使用乾式沉積方法的潛在優點為可輕易地在膜層成長時調變其組成。在 CVD 處理中，這可藉著在沉積期間改變金屬前驅物及相對反應物的相對流而加以達成。沉積可在 30°C 至 200°C 之間的溫度下及 0.01 Torr 至 100 Torr 之間(通常介於約 0.1 Torr 與 10 Torr 之間)的壓力下進行。

【0172】亦可藉由 ALD 處理沉積膜層(如金屬氧化物塗層或經團聚之聚合材料如藉由金屬-氧-金屬鍵結形成的材料)。例如，在不同的時間處導入金屬前驅物與選擇性的相對反應物，代表一 ALD 週期。金屬前驅物在表面上表面，每一週期每一次僅形成一材料單層。這能極佳地控制表面各處之膜層厚度的均勻度。ALD 處理通常在較低的壓力如自 0.1 Torr 至 10 Torr 的壓力下進行。在某些實施例中，處理係於自 1 Torr 至 2 Torr 的壓力下進行。基板的溫度可自 0°C 至

250°C、或自周遭溫度(如 23°C)至 150°C。處理可為熱處理或較佳地可為電漿輔助沉積。

【0173】可修改文中之沉積方法中的任一者以使用兩或更多種不同的金屬前驅物。在一實施例中，前驅物可包含相同金屬但不同配位基。在另一實施例中，前驅物可包含不同的金屬基團。在一非限制性的情況中，各種揮發性含金屬的前驅物的交替流可提供混合的金屬層例如使用 Ta 系前驅物與 Sn 基系前驅物。又，可修改文中的任何沉積方法以使用兩或更多種不同的相對反應物。

【0174】又，可修改文中之沉積方法中的任一者以在膜層內提供一或多膜層。在一實施例中，在每一層中使用不同的金屬前驅物。在另一情況中，在每一層中使用相同前驅物，但最上層可具有不同的化學組成(如藉著調變或改變金屬前驅物而提供金屬-配位基鍵結的不同密度、不同金屬、或不同鍵結配位基)。

【0175】文中之處理可用以達到表面修飾。在某些重覆中，可在晶圓上方通過金屬前驅物的蒸氣。可加熱晶圓以提供反應進行所需的熱能。在某些重覆中，加熱可介於約 50°C 至約 250°C 之間。在某些情況中，可使用經由泵抽及/或吹淨步驟所分離之相對反應物的脈動。例如，可在前驅物脈動之間脈動相對反應物，造成類 ALD 或 ALD 之成長。在其他情況中，可同時流動前驅物及相對反應物兩者。對表面修飾有用之元素的實例包含 I、F、Sn、Bi、Sb、Te、及其氧化物或其化合物的合金。

【0176】文中之處理可用以藉由 ALD 或 CVD 沉積薄金屬氧化物或金屬。實例包含 SnO_x、BiO_x、及 Te。在沉積之後，可以文中他處所述之烷基取代之前驅物(具有 M_aR_bL_c 形式)覆蓋膜層。可使用相對反應物更佳地移除配位基，且可重覆數週期以確保基板表面的完全飽和。接著表面準備好受到對 EUV 敏感之膜層的沉積。一可能的方法為產生 SnO_x 的薄膜。可能的化學包含藉著循環四

(二甲基氨基)錫與相對反應物如水或 O_2 電漿而成長 SnO_2 。在成長之後，可使用封蓋劑。例如，可在表面上方流動異丙基三(二甲基氨基)錫之蒸氣。

【0177】可在任何的有用表面上進行沉積處理。文中所指之「表面」為本發明之技術之膜層欲沉積於其上的表面、或在處理期間欲暴露至 EUV 的表面。此類表面可存在於基板上(如膜層欲沉積於其上的表面)、膜層上(如覆蓋層欲沉積於其上的表面)、或下層上。

【0178】可使用任何有用的基板，其包含尤其適合積體電路及其他半導體裝置製造用之光微影處理的任何材料。在某些實施例中，基板為矽晶圓。基板可為矽晶圓，其上已產生有具有不規則表面地形的(「下方之地形特徵部」)。

【0179】此類下方之地形特徵部可包含在此技術之方法進行之前的處理期間材料已被移除(如藉由蝕刻)的區域、或已添加(如藉由沉積)材料的區域。此類前處理可包含在重覆處理中之此技術方法或其他處理方法，藉著重覆處理可在基板上形成兩或更多層的特徵部。不限於本發明之技術的任何機制、功能、或用途，一般相信，在某些實施例中，本發明之技術方法相對於利用旋塗方法在基板表面上沉積光微影膜層的方法提供優點。此類優點可來自於本發明技術之膜層對於下方特徵部的順形性而不「填充」或以其他方式平坦化此類特徵部以及在廣泛各種類型的材料表面上沉積膜層的能力。

【0180】在某些實施例中，可製備進入的晶圓，使其具有期望材料的基板表面、光阻圖案將移轉至最上層的材料中。雖然取決於整合可變化材料選擇，一般期望所選擇之材料相對於 EUV 光阻或影像化層可以高選擇比(即遠遠較快地受到蝕刻)蝕刻。適合的基板材料可包含施加用以促進圖案化處理的各種碳系膜層(如可灰化之硬遮罩(AHM))、矽系膜層(如矽、氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、或碳氮氧化矽以及其經摻雜之形式，包含 SiO_x 、 SiO_xN_y 、 $SiO_xC_yN_z$ 、 $a-Si:H$ 、多晶 Si、或 SiN)、或任何其他(大致上為犧牲型)膜層。

【0181】在某些實施例中，基板為硬遮罩，其係用於下方半導體材料的光微影蝕刻中。硬遮罩可包含各種材料中的任一者，各種材料包含非晶碳(a-C)、 SnO_x 、 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 SiO_xC 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、錫、W、摻雜有 W 的 C、 WO_x 、 HfO_2 、 ZrO_2 、及 Al_2O_3 。例如，基板可較佳地包含 SnO_x 如 SnO_2 。在各種實施例中，膜層可具有自 1 nm 至 100 nm、或自 2 nm 至 10 nm 的厚度。

【0182】在某些非限制性的實施例中，基板包含下層。可將下層沉積在硬遮罩上或其他膜層上且如文中所述下層通常位於成像層(或膜層)的下方。可使用下層改善 PR 的敏感度、增加 EUV 吸收率、及/或增加 PR 的圖案化效能。在欲圖案化之基板上存在著會產生明顯地形的裝置特徵部時，下層的另一重要功能為覆蓋已存在的地形並將其平坦化，俾以在平坦表面上進行接續的圖案化步驟使圖案的所有區域皆位於焦距中。對於此類應用，可利用旋塗技術施加下層(或複數下層中的至少一者)。當所使用之 PR 材料具有大量的無機成分如其主要展現出金屬氧化物架構時，下層可有利地為以旋塗方式或乾式真空沉積處理所施加的碳系膜層。膜層可包含具有碳系及氫系組成之各種可灰化之硬遮罩(AHM)膜層且膜層可摻雜有額外元素如鎢、硼、氮、或氟。

【0183】在某些實施例中，對於未來的操作而言可使用表面活化操作活化表面(如基板及/或膜層的表面)。例如，對於 SiO_x 表面而言，可使用水或氧/氫電漿在表面上產生羥基團。對於碳系或碳氫系的表面而言，可使用各種處理(如水、氫/氧、 CO_2 電漿、或臭氧 處理)羧酸/或羥基團。此類對於改善光阻特徵部對基板的黏著性是很重要的，若不改善黏著性，在處理或顯影期間的溶劑內可能會脫層或拔除。

【0184】亦可引發表面中的粗糙度而增加能用於互動的表面區域而增進黏著性以及直接改善機械黏著性。例如，首先可使用利用 Ar 的濺射處理或其他非反應性的離子轟擊而產生粗糙表面。接著，可以如上所述之期望的表面官能

基(如羥基團及/或羧酸基團)終結表面。在碳上可使用組合方案，其中可使用化學反應性的含氧電漿例如 CO_2 、 O_2 、或 H_2O (或 H_2 與 O_2 的混合物)蝕刻去除具有局部非均勻性的膜層薄層並同時以 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OOH}$ 、或 $-\text{COOH}$ 基團終結。這可在偏壓或無偏壓下進行。搭配上上述之表面修飾策略，對於直接黏著至無機金屬氧化物系之光阻而言或為了更進一步官能化的中間表面修飾而言，此方案可具有粗糙化表面及化學活化基板表面的雙重功能。

【0185】 在各種實施例中，表面(如基板及/或膜層的表面)包含在其表面上受到暴露的羥基團。一般而言，表面可為包含或已經處理而產生已經暴露之羥基表面的任何表面。可藉著使用氧電漿、水電漿、或臭氧表面處理基板而在表面上形成此類羥基團。在其他實施例中，可處理膜層的表面以提供受到暴露的羥基團，將封蓋層施加於受到暴露的羥基團上。在各種實施例中，羥基終結之金屬氧化物層具有自 0.1 nm 至 20 nm、或自 0.2 nm 至 10 nm、或自 0.5 nm 至 5 nm 的厚度。

EUV 曝光處理

【0186】 膜層之 EUV 曝光可提供經 EUV 曝光之區域，此區域具有包含金屬原子(M)之活化反應性中心，反應性中心係藉由經 EUV 中介的斷裂事件所產生。此類反應性中心可包含懸置之金屬鍵結、M-H 基團、斷裂之 M-配位基團、或二聚化之 M-M 鍵結、或 M-O-M 橋。在其他實施例中，EUV 曝光藉由膜層內的光聚合配位基而提供經交聯之有機成分；或 EUV 曝光釋放因配位基內之鍵結光分解所產生的氣相副產物。

【0187】 EUV 曝光在真空環境中可具有約 10 nm 至約 20 nm 的波長範圍如自 10 nm 至 15 nm 如 13.5 nm 的波長。尤其，圖案化可提供經 EUV 曝光之區域及未經 EUV 曝光之區域以形成圖案。

【0188】 本發明之技術可包含利用 EUV 以及 DUV 或電子束的圖案化。在此類圖案化中，輻射被聚焦至影像化層的一或多個區域上。通常進行曝光以使影像化層包含未被暴露至輻射的一或多個區域。所得之影像化層可包含複數已經曝光及未經曝光的區域而產生圖案，圖案係與藉由在基板的後續處理中添加材料至基板或自基板移除材料所形成之電晶體或半導體裝置其他特徵部的生成一致。文中之有用的 EUV、DUV、及電子束輻射方法及設備包含已知的方法及設備。

【0189】 在某些 EUV 光微影技術中，利用光阻處理圖案化有機硬遮罩(如 PECVD 非晶氫化之碳的可灰化硬遮罩)。在光阻曝光期間，光阻中及下方的基板中吸收 EUV 輻射，產生高能光電子(如約 100 eV)並因此而聯級產生能橫向擴散數奈米的低能二次電子(如約 10 eV)。此些電子增加光阻中之化學反應的程度進而增加其 EUV 劑量敏感度。然而，在本質上為隨機的二次電子圖案會疊加於光學影像上。此非所欲的二次電子曝光會導致解析度下降、可觀察到的線邊緣粗糙度(LER)、及圖案化光阻的線寬變異。在接續的圖案轉移蝕刻期間會將此些缺陷複製至欲圖案化的材料中。

【0190】 文中將說明結合了膜層形成(沉積/凝結)及光微影之得到遠遠較佳之 EUV 光微影(EUVL)效能如較低之線邊緣粗糙度的真空整合之金屬硬遮罩處理及相關之真空整合的硬體。

【0191】 在各種文中所述的實施例中，可使用沉積(如凝結)處理(如在 PECVD 設備如 Lam Vector®中進行之 ALD 或 MOCVD)形成含金屬膜層之膜層，此類對光敏感的金屬鹽或含有機金屬之化合物(有機金屬化合物)在 EUV (如 10 nm 至 20 nm 等級的波長下)如 EUVL 光源(如 13.5 nm = 91.8 eV)的波長下具有強吸收。此膜層在 EUV 曝光時光分解並形成在接續蝕刻(如在導體蝕刻設備如 Lam 2300® Kiyo®)期間作為圖案轉移層的金屬遮罩。

【0192】在沉積之後，(通常在高度真空下)藉著暴露至 EUV 光束圖案化 EUV 可圖案化的膜層。對於 EUV 曝光而言，接著可在與光微影平臺(如晶圓步進設備如荷蘭 Veldhoven 之 ASML 所供給的 TWINSCAN NXE: 3300B®平臺)整合的腔室中沉積含金屬的膜層並於真空下傳送以避免在曝光前發生反應。藉由下列事實促進與光微影設備之整合：由於周遭氣體例如 H_2O 、 O_2 等對入射光子的強光學吸收，EUVL 亦需要高度低壓。在其他實施例中，可在相同的腔室中進行對光敏感之金屬膜層的沉積及 EUV 曝光。

包含濕式或乾式顯影的顯影處理

【0193】藉由任何有用的顯影處理可移除經 EUV 曝光或未經 EUV 曝光之區域。在一實施例中，經 EUV 曝光之區域可具有活化之反應性中心如懸置之金屬鍵結、M-H 基團、或二聚化之 M-M 鍵結。在特定的實施例中，藉著使用一或多個乾式顯影處理(如鹵素化學品)可選擇性地移除 M-H 基團。在其他實施例中，藉著使用濕式顯影處理如使用熱乙醇及水提供可溶之 $M(OH)_n$ 基團可選擇性地移除 M-M 鍵結。在更其他的實施例中，經 EUV 曝光的區域可使用濕式顯影(如使用正型顯影劑)或乾式顯影移除。在某些實施例中，未經 EUV 曝光的區域係使用濕式顯影(如使用負型顯影劑)或乾式顯影移除。

【0194】乾式顯影處理可包含使用鹵素例如 HCl-或 HBr-系之處理。雖然本發明不限於任何特定的理論或操作機制，但應瞭解，方案應槓桿乾式沉積的 EUV 光阻膜層與清理化學品(如 HCl、HBr、及 BCl_3)的化學反應性，以利用蒸氣或電漿提供揮發性產物。可以上至 1 nm/s 的蝕刻速率移除乾式沉積之 EUV 光阻膜層。乾式沉積的 EUV 光阻膜層藉由此些化學品的快速移除可應用至腔室清理、背側清理、晶邊清理、及 PR 顯影。雖然可利用在各種溫度下的蒸氣(如大於 $-10^\circ C$ 之溫度下的 HCl 或 HBr、或大於 $80^\circ C$ 之溫度下的 BCl_3)移除膜層，但亦可使用

電漿更加速或促進反應性。

【0195】電漿處理包含使用已知之設備與技術的變壓器耦合電漿(TCP)、感應耦合電漿(ICP)、或電容耦合電漿(CCP)。例如，處理可在下列條件下進行：壓力 > 0.5 mTorr(例如自 1 mTorr 至 100 mTorr)、功率位準 < 1000 W(如 < 500 W)。溫度可自 30°C 至 300°C (如 30°C 至 120°C)、流率為 100 至 1000 每分鐘標準立方公分(sccm)如約 500 sccm、進行自 1 至 3000 秒(如 10 秒至 600 秒)。

【0196】當鹵素反應物流為氫氣及鹵素氣體流時，使用遠端電漿/UV 輻射自 H_2 與 Cl_2 及/或 Br_2 產生自由基，且氫與鹵素自由基流至反應室以接觸晶圓之基板層上之已經圖案化的 EUV 光阻。在無偏壓下，適合的電漿功率範圍可自 100 W 至 500 W。應瞭解，雖然此些條件適用於某些處理反應器如加州 Fremont 之科林研發公司所販售的 Kiyo 蝕刻設備，但根據處理反應器的能力可使用較廣泛範圍的處理條件。

【0197】在熱顯影處理中，在真空室(如烤箱)中將基板暴露至乾式顯影化學品(如路易斯酸)。適合的腔室可包含真空線、乾式顯影氫鹵素化學品氣體(如 HBr 、 HCl)線、及溫度控制用之加熱器。在某些實施例中，腔室內部可覆有抗腐蝕膜層如有機聚合物或無機塗層。一此類塗層為聚四氟乙烯((PTFE)如 Teflon 1M)。在本發明之熱處理中可使用此類材料而沒有被電漿暴露所移除的風險。

【0198】取決於光阻膜層以及其組成及特性，乾式顯影的處理條件可為 100 sccm 至 500 sccm 之反應物流(如 500 sccm HBr 或 HCl)、 -10°C 至 120°C (如 -10°C)的溫度、1 mTorr 至 500 mTorr(如 300 mTorr)的壓力、無電漿、持續約 10 秒至 1 分鐘的時間。

【0199】在各種實施例中，本發明之方法以汽相沉積、(EUV)微影光圖案化、及乾式顯影組合膜層沉積、形成的所有乾式步驟。在此類處理中，在 EUV 掃描設備中光圖案化之後，基板可直接去乾式顯影/蝕刻室。此類處理可避免與

濕式顯影相關的材料及製造成本。乾式處理亦可提供較高的調變並提供更進一步的 CD 控制及/或除渣移除。

【0200】 在各種實施例中，可藉由在流動包含化學式 R_xZ_y 之化合物之乾式顯影氣體之後以熱電漿(如包含可能經光活化的電漿如燈加熱的或 UV 燈加熱的)、或熱與電漿之方法的混合方法乾式顯影 EUV 光阻(包含某些量的金屬、金屬氧化物、及有機成分)，其中 $R = B、Al、Si、C、S、SO$ 且 $x > 0$ ， $Z = Cl、H、Br、F、CH_4$ 且 $y > 0$ 。乾式顯影可造成正型，其中 R_xZ_y 物種選擇性地移除已經曝光的材料並留在未經曝光的剩餘部分作為遮罩。在某些實施例中，根據本發明以乾式顯影移除有機錫氧化物系之光阻膜層的已經曝光部分。正型 乾式顯影可藉由下列方式達到：暴露至包含氫鹵素或氫與鹵素(包含 HCl 及/或 HBr)之氣流而不擊發電漿、或暴露至 H_2 與 Cl_2 及/或 Br_2 之氣流及遠端電漿或自電漿所產生之 UV 輻射以產生自由基，選擇性地乾式顯影(移除)經 EUV 曝光的區域。

【0201】 亦可使用濕式顯影方法。在特定的實施例中，使用此類濕式顯影方法移除已經 EUV 曝光之區域以提供正型光阻或負型光阻。例示性之非限制性濕式顯影可包含使用鹼性顯影劑(如水性鹼性顯影劑)如：銨如氫氧化銨(NH_4OH)；銨系離子液如四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)、或其他四烷基氫氧化銨；有機胺如有機單胺、二胺、三胺(如二乙基胺、乙二胺、三乙烯四胺)；或烷醇胺如單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或二甘醇胺。在其他實施例中，鹼性顯影劑可包含含氮之鹼如具有化學式 $R^{N1}NH_2$ 、 $R^{N1}R^{N2}NH$ 、 $R^{N1}R^{N2}R^{N3}N$ 、或 $R^{N1}R^{N2}R^{N3}R^{N4}N^+X^{N1-}$ 的化合物，其中 R^{N1} 、 R^{N2} 、 R^{N3} 、及 R^{N4} 中的每一者係獨立地為有機取代基(如選擇性取代的烷基或任何文中所述者)、或可結合在一起之兩或更多個有機取代基， X^{N1-} 可包含 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、或其他本領域中已知之四級銨陽離子物種。此些鹼亦可包含雜環之氮化合物，某些者已於文中說明。

【0202】其他顯影方法可包含使用包含鹵素(如 HCl 或 HBr)、有機酸(如甲酸、乙酸、或檸檬酸)、或有機氟化合物(如三氟乙酸)之酸性顯影劑(如水性酸性顯影劑、有機溶劑中之酸性顯影劑);或使用有機顯影劑如酮(如 2-庚酮、環己酮、或丙酮)、酯(如 γ -丁內酯 或 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP))、醇(如異丙醇 (IPA))、或醚如二醇醚(如丙二醇甲醚(PGME)或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA))、及其組合。

【0203】在特定的實施例中，正型顯影劑為水性鹼性顯影劑(如包含 NH_4OH 、TMAH、TEAH、TPAH、或 TBAH)。在其他實施例中，負型顯影劑為水性酸性顯影劑、有機溶劑中之酸性顯影劑、或有機顯影劑(如 HCl、HBr、甲酸、三氟乙酸、2-庚酮、IPA、PGME、PGMEA、或其組合)。

施加後的處理

【0204】文中的方法可包含如下面將述之任何有用的施加後處理。

【0205】為了背側及晶邊清理處理，可將蒸氣及/或電漿限制至晶圓的特定區域以確保僅移除背側及晶邊而晶圓正面上的膜層不會有任何衰退。正在受到移除之乾式沉積的 EUV 光阻膜層通常係由 Sn、O、及 C 所構成，但相同的清理方案可延伸至其他金屬氧化物光阻及材料的膜層。此外，亦可將此方案用於膜層剝除及 PR 重工。

【0206】取決於光阻膜層及組成與特性，適合乾式晶邊及背側清理的處理條件可為：100 sccm 至 500 sccm 之反應物流(如 500 sccm 的 HCl、HBr、或 H_2 及 Cl_2 、 Br_2 、 BCl_3 、或 H_2)、 -10°C 至 120°C (如 20°C)之溫度、20 mTorr 至 500 mTorr(如 300 mTorr)的壓力、高頻(如 13.56 MHz)下 0 至 500W 的電漿功率、約 10 秒至 20 秒之持續時間。應瞭解，雖然此些條件係用於某些處理反應器如加州 Fremont 之科林研發公司所販售之 Kiyo 蝕刻設備，但根據處理反應器的能力可使用更廣泛範圍的處理條件。

【0207】 光微影處理通常涉及一或多個烘烤步驟以促進用以在光阻之已經曝光區域與未經曝光區域之間產生化學對比所需的化學反應。高於大量生產 (HVM) 而言，此類烘烤步驟通常在軌道設備上進行，晶圓在軌道設備中於周遭空氣或在某些情況下在 N_2 流中於預設溫度下在熱板上接受烘烤。在此些烘烤步驟期間更仔細地控制烘烤周遭以及周遭中額外反應性氣體成分的導入有助於進一步減少劑量需求及/或改善圖案保真性。

【0208】 根據本發明的各種態樣，對金屬及/或金屬氧化物系之光阻在沉積後的一或多個後處理(如施加後之烘烤(PAB))及/或曝光後之處理(如曝光後之烘烤(PEB))及/或顯影後之處理(如顯影後之烘烤 (PDB))能增加已經曝光之光阻與未經曝光之光阻之間的材料特性差異因此能減少為了尺寸所需的劑量(DtS)、改善 PR 輪廓、及改善接續乾式顯影之後的線邊緣及寬度粗糙(LER/LWR)。此類處理可涉及具有溫度、氣體氛圍、及水氣控制的熱處理，可在後續的處理中得到經改善的乾式顯影效能。在某些實例中，可使用遠端電漿。

【0209】 在施加後之處理(如 PAB)的情況中，在沉積之前及曝光之前可使用具有溫度、氣體氛圍(如空氣、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 O_3 、 CH_4 、 CH_3OH 、 N_2 、 H_2 、 NH_3 、 N_2O 、 NO 、Ar、He、或其混合物)或真空、及水氣控制的熱處理，以改變未經曝光之金屬及/或金屬氧化物光阻的組成。此改變可增加材料對 EUV 的敏感度因此在曝光及乾式顯影可達到較低之為了尺寸所需的劑量及邊緣粗糙度。

【0210】 在曝光後之處理(如 PEB)的情況中，可使用具有溫度、氣體氛圍(如空氣、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 O_3 、 CH_4 、 CH_3OH 、 N_2 、 H_2 、 NH_3 、 N_2O 、 NO 、Ar、He、或其混合物)或真空、及水氣控制的熱處理，以改變未經曝光之光阻與已經曝光之光阻的組成。此改變可增加未經曝光之光阻與已經曝光之光阻之間的組成/材料特性差異以及未經曝光之光阻與已經曝光之光阻之間之乾式顯影蝕

刻氣體的蝕刻率差異。藉此可達到較高的蝕刻選擇比。由於較佳的選擇比，可獲得具有較佳表面粗糙度及/或較少光阻剩餘物/殘渣的較方正 PR 輪廓。在特定的實施例中，PEB 可在空氣及選擇性存在的水氣及 CO₂ 中進行。

【0211】顯影後之處理(如顯影後之烘烤或 PDB)的情況中，可使用具有溫度、氣體氛圍(如空氣、H₂O、CO₂、CO、O₂、O₃、CH₄、CH₃OH、N₂、H₂、NH₃、N₂O、NO、Ar、He、或其混合物)或真空(如與 UV 搭配使用)、及水氣控制的熱處理，以改變未經曝光之光阻的組成。在特定的實施例中，條件亦包含使用電漿(如包含 O₂、O₃、Ar、He、或其混合物)。此改變可增加材料硬度，若將膜層用作為蝕刻下方基板時的光阻遮罩增加材料硬度是有利的。

【0212】在此些情況中，在替代性的實施例中，熱處理可被遠端電漿處理所取代以增加反應性物種以降低反應用的能量阻障並增加產率。遠端電漿可產生更多的反應性自由基因此降低處理用的反應溫度/時間，導致產率增加。

【0213】因此，可施行一或多個處理以修飾光阻本身以增加乾式顯影選擇比。此熱或輻射修飾增加未經曝光之材料與已經曝光之材料之間的對比，因而增加接續之乾式顯影步驟的選擇比。可藉著調整處理條件包含溫度、氣流、水氣、壓力、及/或功率，調變所得之未經曝光之材料與已經曝光之材料特性之間的差異。乾式顯影所致能之不受濕式顯影劑溶劑中之材料溶解度限制的大處理範圍使吾人能施加更積極的條件以更進一步增加可達到之材料對比。所得之高材料對比可加寬乾式顯影用的處理窗，因而能增加產率、降低成本、及改善缺陷。

【0214】經濕式顯影的光阻膜層的實質限制為有限溫度的烘烤。由於濕式顯影仰賴材料溶解度，加熱至或超過 220°C 例如可大幅度地增加含金屬之 PR 膜層之已經曝光及未經曝光之兩種區域中的交聯程度至兩區域在濕式顯影溶劑中變得不可溶，俾使膜層可不再被濕式顯影。例如，對於濕式旋塗或濕式顯影之

含金屬的 PR 膜層而言，可在例如低於 180°C、低於 200°C、或低於 250°C 的溫度下進行烘烤如 PAB、PEB。對於經乾式顯影的光阻膜層(其仰賴 PR 之已經曝光區域及未經曝光區域之間的蝕刻率差異(即選擇比)而僅移除光阻之已經曝光部分或僅移除光阻之未經曝光區域)而言，PAB、PEB、或 PDB 中的處理溫度可在遠遠較廣的範圍內變化以調變及最佳化處理，例如：對於 PAB、PEB 及/或 PDB 而言溫度係自約 90°C 至 250°C 如 90°C 至 190°C、90°C 至 600°C、100°C 至 400°C、1250°C 至 300°C、及約 1700°C 至 250°C 或更高如 190°C 至 240°C。已發現在所述的溫度範圍內的較高處理溫度會降低蝕刻率及得到更高的選擇比。

【0215】在特定的實施例中，PAB、PEB、及/或 PDB 處理可在下列條件下進行：100 sccm 至 10000 sccm 之氣流氛圍範圍、數個百分比上至(如 20%-50%)的水氣含量、介於大氣至真空的壓力、約 1 至 15 分鐘如約 2 分鐘的期間。

【0216】可使用此些發現調變處理條件以客製化或最佳化特定材料及情況用之處理。例如，特定 EUV 劑量搭配約 20%濕度下之空氣的 220°C 至 250°C PEB 熱處理約 2 分鐘所達到的選擇比係類似於約 30%較高 EUV 劑量不搭配此類熱處理所得到的選擇比。因此，取決於半導體處理條件的選擇比需求/限制，可使用熱處理如文中所述之處理降低所需之 EUV 劑量。或者，若需要較高的選擇比且可客製化較高劑量，在已經曝光與未經曝光的區域之間可獲得比濕式顯影遠遠更高(上至 100 倍)的選擇比。

【0217】其他步驟可包含原位量測，在原位量測中可評估光微影處理期間的物理及結構特性(如關鍵尺寸、膜層厚度等)。用以施行原位量測的模組包含例如散射測量、橢圓量測、下游質量光譜、及/或電漿增強之下游光學發射光譜模組。

設備

【0218】本發明亦包含用以進行文中所述之任何方法的任何設備。在一實施例中，沉積膜層用的設備包含：沉積模組，包含用以藉著在選擇性之相對反應物存在時提供 Ta 系前驅物或其他金屬前驅物以沉積對 EUV 敏感的材料作為膜層的腔室；圖案化模組，包含具有次 30 nm 波長輻射之光源的 EUV 光微影設備；及顯影模組，包含用以顯影膜層的腔室。

【0219】設備亦可包含控制器，控制器具有此類模組所用的指令。在一實施例中，控制器包含一或多個記憶體裝置、一或多個處理器、及系統控制軟體，軟體編碼有進行膜層沉積用的指令。此類包含可包含：在沉積模組中於基板或光阻層之上表面上沉積膜層，膜層係藉由 Ta 系前驅物或其他金屬前驅物與選擇性的還原氣體、炔烴、及/或相對反應物所沉積；在圖案化模組中 EUV 曝光直接以次 30 nm 解析度圖案化膜層，藉此經由覆蓋層在膜層內形成圖案；及在顯影模組中顯影膜層。在特定的實施例中，顯影模組係用以移除經 EUV 曝光或未經 EUV 曝光之區域，藉此在膜層內提供圖案。

【0220】圖 4 顯示具有處理腔體 402 之處理站 400 之一實施例的概圖，處理腔體 402 係用以維持適合施行所述之剝除及顯影實施例的低壓環境。可將複數處理站 400 包含於一共同的低壓處理設備環境中。例如，圖 5 顯示多站處理設備 500 之一實施例如加州 Fremont 之科林研發公司所販售之 VECTOR®處理設備。在某些實施例中，可藉由一或多個電腦控制器 450 以程式方式調整處理站 400 的一或多個硬體參數如下面詳細討論者。

【0221】處理站可用以作為叢集設備中的一模組。圖 7 顯示一半導體處理叢集設備架構，其具有適合實施文中所述之實施例的真空整合沉積及圖案化模

組。此類叢集處理設備架構可包含如參考圖 6 及圖 7 所述之光阻沉積、光阻曝光 (EUV 掃描設備)、光阻乾式顯影及蝕刻模組。

【0222】在某些實施例中，可在相同的模組中連續地進行某些處理功能如乾式顯影及蝕刻。本發明之實施例係關於如文中所述用於下列者的方法及設備：(如乾式顯影/蝕刻室或濕式顯影/蝕刻室)接收晶圓，晶圓包含在 EUV 掃描設備中光圖案化之後之經光圖案化的 EUV 光阻膜層，EUV 光阻膜層係設置在欲接受顯影/蝕刻室蝕刻的膜層或膜層堆疊上：顯影經圖案化之 EUV 光阻膜層；及接著利用經圖案化的 EUV 光阻作為遮罩蝕刻下層。

【0223】回到圖 4，處理站 400 係與反應物輸送系統 401a 流體交流，反應物輸送系統 401a 係用以藉由連接件 405 將處理氣體輸送至分散噴淋頭 406。反應物輸送系統 401a 包含用以混合及/或調整欲輸送至噴淋頭 406 之處理氣體的混合容器 404。一或多個混合容器入口閥 420 可控制處理氣體至混合容器 404 的導入。當使用電漿曝光時，亦可將電漿輸送至噴淋頭 406 或處理站 400 中產生電漿。處理氣體可包含例如文中所述的 Ta 系前驅物、Sn 系前驅物、金屬前驅物、還原氣體、炔烴、碳氫化合物、相對反應物、或惰性氣體。

【0224】圖 4 包含用以蒸發欲供給至混合容器 404 之液體反應物的選擇性蒸發點 403。液體反應物可包含金屬前驅物(如 Ta 系前驅物及/或、Sn 系前驅物)、或相對反應物。在某些實施例中，可提供蒸發點 403 上游的液流控制器(LFC)以控制蒸發及輸送至處理站 400 之液體的質量流量。例如，LFC 可包含位於 LFC 下游的一熱質量流量計(MFM)。接著可調整 LFC 的柱塞閥以回應與 MFM 電交流之比例-積分-微分(PID)控制器所提供的反饋控制訊號。

【0225】噴淋頭 406 朝向基板 412 分散處理氣體。在圖 4 所示的實施例中，基板 412 係位於噴淋頭 406 下方且被顯示為座落於平臺 408 上。噴淋頭 406 可具

有任何適合的形狀且可具有任何適合數目與配置的接口以將處理氣體分散至基板 412。

【0226】在某些實施例中，可舉升或降低平臺 408 以將基板 412 暴露至基板 412 與噴淋頭 406 之間的體積。當明白，在某些實施例中，可藉由適合的電腦控制器 450 以程式方式調整平臺高度。

【0227】在某些實施例中，可藉由加熱器 410 控制平臺 408 之溫度。在某些實施例中，在如所揭露之實施例中所述將已經光圖案化之光阻非電漿熱曝光至乾式顯影化學品如 HBr、HCl、或 BCl₃ 的期間，可將平臺 408 加熱至高於 0°C 且上至 300°C 或更高的溫度例如 50°C 至 120°C 之間例如約 65°C 至 80°C 之間的溫度。

【0228】又，在某些實施例中，處理站 400 的壓力控制可藉由蝶閥 418 所提供。如圖 4 的實施例所示，蝶閥 418 壓抑下游真空泵浦(未顯示)所提供的真空。然而在某些實施例中，處理站 400 的壓力控制亦可藉由變化導入處理站 400 之一或多種氣體的流率來加以調整。

【0229】在某些實施例中，可調整噴淋頭 406 相對於平臺 408 的位置以變化基板 412 與噴淋頭 406 之間的體積。又，應瞭解，在本發明的範疇內可藉由任何適當的機構來變化平臺 408 及/或噴淋頭 406 的垂直位置。在某些實施例中，平臺 408 可包含用以旋轉基板 412 之位向的一旋轉軸。當明白，在某些實施例中，可藉由一或多個適合的電腦控制器 450 以程式方式進行此些例示性調整的一或多者。

【0230】在使用電漿時例如在溫和之基於電漿之乾式顯影實施例及/或以相同方式進行蝕刻操作的實施例中，噴淋頭 406 及平臺 408 係與用以對電漿 407 供給能量的射頻(RF)電源 414 與匹配網路 416 電交流。在某些實施例中，可藉著控制處理站壓力、氣體濃度、RF 電源、RF 源頻率及電漿功率脈衝時點中的一或

多者來控制電漿能量。例如，可在任何適當的功率下操作 RF 電源 414 與匹配網路 416 以產生具有期望之自由基物種組成的電漿。適合之功率的實例係上至約 500 W。

【0231】在某些實施例中，可藉由輸入/輸出控制(IOC)序列指令提供控制器 450 用的指令。在一實例中，設定處理階段用之條件的指令可被包含在處理配方的對應配方階段中。在某些情況中，處理配方階段可依順序配置，故一處理階段的所有指令係與該處理階段同步執行。在某些實施例中，可將用以設定一或多個反應器參數的指令包含於一配方階段中。例如，一配方階段可包含用以設定乾式顯影化學品反應物氣體如 HBr 或 HCl 之流率的指令、及該配方階段用的時間延遲指令。在某些實施例中，控制器 450 可包含下面所述之與圖 5 之系統控制器 550 相關之特徵中的任何一者。

【0232】如上所述，可將一或多個處理站包含於多站處理設備中。圖 5 概略地顯示具有入口加載鎖 502 及出口加載鎖 504 的一多站處理設備 500 的一實例，入口加載鎖 502 及出口加載鎖 504 中的任一者或兩者可包含遠端電漿源。大氣壓下的機器人 506 係用以移動來自晶圓盒的基板，基板係經由艙 508 藉由大氣接口 510 而被載入入口加載鎖 502 中。機器人 506 將晶圓放置在入口加載鎖 502 中的平臺 512 上、大氣接口 510 關閉、然後加載鎖泵抽降壓。當入口加載鎖 502 包含遠端電漿源時，在晶圓被導入處理室 514 之前，晶圓可在加載鎖中暴露至遠端電漿處理以處理氮化矽表面。又，亦可在入口加載鎖 502 中加熱晶圓以例如移除水氣及吸附的氣體。接下來，處理室 514 的腔室傳送接口 516 開啟，另一機器人(未顯示)將晶圓放置到處理反應器中所示之第一站之平臺上。雖然圖 5 所示之實施例包含加載鎖，但應明白，在某些實施例中可提供晶圓進入處理站中的直接進入。

【0233】 所示之處理室 514 包含四個處理站，在圖 5 中的實施例中被編號為 1-4。每一站具有一經加熱的平臺(處理站 1 的 518 處)以及複數氣體線入口。當明白，在某些實施例中，每一處理站可具有不同或複數的用途。例如，在某些實施例中，一處理站可在乾式顯影及蝕刻處理模式之間切換。此外又或者，在某些實施例中，處理室 514 可包含一或多個乾式顯影及蝕刻處理站的匹配對。雖然所示之處理室 514 包含四站，但應瞭解根據本發明之處理室可具有任何適當數目的站點。例如，在某些實施例中，處理室可具有四或更多站，但在其他實施例中處理室可具有三或更少站。

【0234】 圖 5 例示用以在處理室 514 內傳送晶圓之晶圓搬運系統 590 的一實施例。在某些實施例中，晶圓搬運系統 590 可在各種處理站之間及/或處理站與加載鎖之間傳送晶圓。當明白，可使用任何適合的晶圓搬運系統。非限制性的實例包含晶圓轉盤及晶圓搬運機器人。圖 5 亦例示用以控制處理設備 500 之處理條件及硬體狀態的系統控制器 550 的一實施例。系統控制器 550 可包含一或多個記憶體裝置 556、一或多個大量儲存裝置 554、及一或多個處理器 552。處理器 552 可包含 CPU 或電腦、類比及/或數位輸入/輸出連接件、步進機馬達控制器板等。

【0235】 在某些實施例中，系統控制器 550 控制處理設備 500 的所有活動。系統控制器 550 可在處理器 552 上執行儲存在大量儲存裝置 554 中且儲入記憶體裝置 556 中的系統控制軟體 558。或者，可將控制邏輯硬編碼至控制器 550 中。針對此些目的可使用應用特定積體電路、可程式化之邏輯裝置(如場可程式化之閘極陣列、或複數 FPGA)等。在下面討論中使用到「軟體」或「程式碼」之處，可使用功能相當的硬編碼邏輯來代替。系統控制軟體 558 可包含用以控制下列者的指令：時序、氣體混合物、氣體流率、腔室及/或站壓力、腔室及/或站溫度、晶圓溫度、目標功率位準、RF 功率位準、基板平臺、夾頭及/或基座位置、及製

程工具 500 所執行之特定製程的其他參數。可以任何適合的方式配置系統控制軟體 558。例如，可撰寫各種處理設備元件之子程式或控制物件，以控制用以進行各種處理設備處理用之處理設備元件的操作。可以任何適合的電腦可讀程式語言編碼系統控制軟體 558。

【0236】在某些實施例中，系統控制軟體 558 可包含用以控制上述各種參數的輸入/輸出(I/O)序列指令。在某些實施例中可使用儲存在與系統控制器 550 相關之大量儲存裝置 554 及/或記憶體裝置 556 上的其他電腦軟體及/或程式。為了此目的之程式或程式區段的實例包含基板定位程式、處理氣體控制程式、壓力控制程式、加熱器控制程式、及電漿控制程式。

【0237】基板定位程式可包含某些處理工具元件的程式碼，此些處理工具元件係用以將基板加載至平臺 518 上並控制基板與處理工具 500 之其他部件之間之間距。

【0238】處理氣體控制程式可包含用以控制氣體組成(例如文中所述之 HBr 或 HCl 氣體)與流率的程式碼、及選擇性地控制在沉積前流入一或多個處理站的氣體以穩定處理站中的壓力的程式碼。壓力控制程式可包含用以藉由調節如處理站之排放系統中之節流閥、流至處理站中之氣體等而控制處理站中之壓力的程式碼。

【0239】加熱器控制程式可包含用以控制流至用以加熱基板之加熱單元之電流的程式碼。或者，加熱器控制程式可控制輸送至基板之熱傳輸氣體(如氦氣)之輸送。

【0240】電漿控制程式可包含用以根據文中實施例設定施加至一或多個處理站中之處理電極之 RF 功率位準的程式碼。

【0241】壓力控制程式可包含用以根據文中實施例而維持反應室中之壓力的程式碼。

【0242】 在某些實施例中，有與系統控制器 550 相關的使用者介面。使用者介面可包含顯示螢幕、該設備及/或處理條件的圖形化軟體顯示、及使用者輸入裝置如指向裝置、鍵盤、觸控螢幕。

【0243】 在某些實施例中，系統控制器 550 所調整的參數可與處理條件相關。非限制性實例包含處理氣體組成與流率、溫度、壓力、電漿條件(如 RF 偏壓功率位準)等。可以配方形式將這些參數提供予使用者，可利用使用者介面進入配方。

【0244】 可由系統控制器 550 的類比及/或數位輸入連接件提供來自各種處理設備感測器之用以監控處理的訊號。控制處理的訊號係於處理設備 500 的類比及數位輸出連接件上輸出。可被監測之處理設備感測器的非限制性實例包含質量流量控制器、壓力感測器(如壓力計)、熱耦等。可使用經適當程式化的反饋與控制演算法以及來自這些感測器的數據，維持處理條件。

【0245】 系統控制器 550 可提供用以實施上述沉積處理的程式指令。程式指令可控制各種處理參數如 DC 功率位準、RF 偏壓功率位準、壓力、溫度等。指令可控制參數以操作根據文中之各種實施例的乾式顯影及/或蝕刻處理。

【0246】 系統控制器 550 通常包含一或多個記憶體裝置及一或多個處理器，處理器可用以執行指令俾使設備能進行根據所揭露之實施例的方法。可將包含用以根據所揭露之實施例控制處理操作之指令的機器可讀媒體耦合至系統控制器。

【0247】 在某些實施例中，系統控制器 550 為系統的一部分，系統可為上述實例的一部分。此類系統可包含半導體處理設備，半導體處理設備包含處理工具或複數處理工具、處理室或複數處理室、處理平臺或複數處理平臺、及/或特定的處理元件(晶圓平臺、氣體流動系統等)。這些系統係與一些電子裝置整合，這些電子裝置係用以在半導體晶圓或基板的處理之前、期間及之後控制系統的

操作。此些電子裝置係稱為「控制器」，其可控制系統或複數系統的各種元件或子部件。取決於處理條件及/或系統類型，系統控制器 550 可被程式化以控制文中所揭露的任何處理，處理包含處理氣體的輸送、溫度設定(如加熱及/或冷卻)、壓力設定、真空設定、功率設定、射頻(RF)產生器設定、RF 匹配電路設定、頻率設定、流率設定、流體輸送設定、位置與操作設定、晶圓傳輸進入或離開設備與連接至特定系統或與特定系統具有界面的其他傳輸設備及/或加載互鎖機構。

【0248】 概括地說，系統控制器 550 可被定義為具有各種積體電路、邏輯、記憶體及/或軟體的電子裝置，其可接收指令、發佈指令、控制操作、致能清理操作、致能終點量測等。積體電路可包含儲存了程式指令之具有韌體形式的晶片、數位訊號處理器(DSP)、被定義為特殊應用積體電路(ASIC)的晶片、及/或能執行程式指令(如軟體)的一或多個微處理器或微控制器。程式指令可為與系統控制器 550 通訊之具有各種獨立設定(或程式檔案)形式的指令，其定義為了在半導體晶圓上、或針對半導體晶圓、或對系統進行特定處理所用的操作參數。在某些實施例中，操作參數為製程工程師為了完成一或多膜層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路及/或晶圓之晶粒之製造期間的一或多個處理步驟所定義之配方的一部分。

【0249】 在某些實施例中系統控制器 550 為整合至系統、耦合至系統、藉由網路連接至系統、或其組合的電腦的一部分或控制器耦合至電腦。例如，系統控制器 550 可位於「雲端」中或工廠主機電腦系統的全部或部分中，這允許使用者遠端接取晶圓處理。電腦可致能遠端接取系統以監控製造操作的目前進展、檢視過去製造操作的歷程、自複數處理操作檢視驅勢或效能度量、改變現有處理的參數、設定處理步驟以符合現有處理、或開始一新的處理。在某些實施例中，遠端電腦(或伺服器)可經由電腦網路對系統提供處理配方，電腦網路包

含區域網路或網際網路。遠端電腦可包含使用者介面，使用者介面讓使用者能進入或程式化參數及/或設定，然後自遠端電腦與系統通訊。在某些實例中，系統控制器 550 接收數據形式的指令，此些指令指定在一或多個操作期間欲進行之每一處理步驟用的複數參數。應瞭解，複數參數係特別針對欲施行之處理的類型及控制器用以交界或控制之設備的類型。因此如上所述，可分散系統控制器 550 如藉著包含一或多個藉由網路互連並朝向共同目的如文中所述之處理與控制工作的離散控制器。為了此類目的的分散控制器的實例包含處理室上的一或多個積體電路，其係與一或多個位於遠端(例如位於平臺位準處或為遠端電腦的一部分)的積體電路通訊而共同控制處理室中的處理。

【0250】 不受限地，例示性的系統可包含電漿蝕刻室或模組、沉積室或模組、旋轉沖洗室或模組、金屬鍍室或模組、清理室或模組、邊緣蝕刻室或模組、物理氣相沉積(PVD)室或模組、化學氣相沉積(CVD)室或模組、ALD 室或模組、原子層蝕刻(ALE)室或模組、離子植入室或模組、軌道室或模組、EUV 光微影室(掃描設備)或模組、乾式顯影室或模組、及和半導體晶圓之製造相關或用於製造的任何其他半導體製程系統。

【0251】 如上所述，取決於設備所欲進行的處理步驟或複數步驟，系統控制器 550 可與下列的一或多者通訊交流：其他設備電路或模組、其他設備的元件、叢集設備、其他設備的界面、相鄰設備、鄰近設備、位於工廠內的設備、主電腦、另一控制器、或半導體製造工廠中用以將晶圓容器載入與載出設備位置及/或裝載接口的材料運輸用設備。

【0252】 現在將說明在某些實施例中適合用於實施某些實施例之蝕刻操作的感應耦合電漿(ICP)反應器。雖然文中說明 ICP 反應器，但應瞭解，在某些實施例中亦可使用電容耦合電漿反應器。

【0253】圖 6 概略顯示適合施行文中某些實施例或實施例態樣如乾式顯影及/或蝕刻之感應耦合電漿設備 600 的橫剖面圖，設備 600 的一實例為加州 Fremont 之科林研發公司所製造的 Kiyo®反應器。在其他實施例中，實施亦可使用具有能進行文中所述之乾式顯影及/或蝕刻處理之功能的其他設備或設備類型。

【0254】感應耦合電漿設備 600 包含結構上由室壁 601 與窗 611 所定義的整體處理室。室壁 601 通常係由不銹鋼或鋁所製成。窗 611 可由石英、或其他介電材料所製成。選擇性的內電漿格柵 650 將整體處理室分隔為上子室 602 與下子室 603。在大部分的實施例中，可移除電漿格柵 650，藉此使用由子室 602 與 603 所構成的室空間。夾頭 617 係位於下子室 603 內接近內部底表面之處。夾頭 617 係用以接收半導體晶圓 619 並在進行蝕刻及沉積處理時將半導體晶圓 619 支撐於其上。夾頭 617 可為當晶圓 619 存在時用以支撐晶圓 619 的靜電夾頭。在某些實施例中，一邊緣環(未顯示)環繞夾頭 617 且具有在夾頭 617 上存在晶圓 619 時與晶圓 619 上表面近乎持平的上表面。夾頭 617 亦包含靜電電極以夾持與釋放晶圓。為了此目的可提供濾波器及 DC 夾持電源(未顯示)。

【0255】亦可提供用以將晶圓 619 舉升離開夾頭 617 的其他控制系統。利用 RF 電源 623 可使夾頭 617 帶電。RF 電源 623 係經由連接件 627 而連接至匹配電路 621。匹配電路 621 係經由連接件 625 而連接至夾頭 617。在此方式下，RF 電源 623 係連接至夾頭 617。在各種實施例中可將靜電夾頭之偏壓功率定為約 50 V，或取決於根據所揭露之實施例所進行的處理而將其設定為一不同的偏壓功率。例如，偏壓功率可介於約 20 V 至約 100 V 之間、或介於約 30 V 至約 150 V 之間。

【0256】用以產生電漿的元件包含位於窗 611 上方的線圈 633。在某些實施例中，在所揭露的實施例中並未使用線圈。線圈 633 係自導電材料所製造且

包含至少完整的一圈。圖 6 中所示之例示性之線圈 633 包含三圈。具有「X」之線圈 633 符號的橫剖面代表線圈 633 旋轉地延伸進入紙面。相反地，具有「•」之線圈 633 符號代表線圈 633 旋轉地延伸出紙面。用以產生電漿的元件亦包含用以將 RF 功率供給至線圈 633 的 RF 電源 641。一般而言，RF 電源 641 係經由連接件 645 而連接至匹配電路 639。匹配電路 639 係經由連接件 643 而連接至線圈 633。以此方式，RF 電源 641 係連接至線圈 633。選擇性的法拉第屏 649 係位於線圈 633 與窗 611 之間。法拉第屏 649 可維持與線圈 633 空間分隔的關係。在某些實施例中，法拉第屏 649 係緊鄰窗 611 並設置在窗 611 的上方。在某些實施例中，法拉第屏係介於窗 611 與夾頭 617 之間。在某些實施例中，法拉第屏並未維持與線圈 633 空間分離的關係。例如，法拉第屏可位於窗的正下方而無間隙。線圈 633、法拉第屏 649、及窗 611 每一者係以實質上彼此平行的方式配置。法拉第屏 649 可避免金屬或其他物種沉積至處理室的介電窗 611 上。

【0257】處理氣體可經由位於上子室中的一或多個主氣體流動入口 660 及/或經由一或多個側氣體流動入口 670 流至處理室中。類似地，雖然未明確顯示，但可使用類似的氣體流動入口將處理氣體供給至電容耦合電漿製程室。可使用真空泵浦如一或兩階段的機械乾式泵浦及/或渦輪分子泵浦 640 以將處理氣體抽出處理室並維持處理室內的壓力。例如，可使用真空泵浦在 ALD 的吹淨操作期間排空下子室 603。可使用閥控制的導管將真空泵浦流體連接至處理室以選擇性地控制真空泵浦所提供的真空環境的施加。這可藉著在操作性電漿處理期間使用閉迴路控制式的流動限制裝置如節流閥(未顯示)或擺閥(未顯示)來達成。類似地，亦可使用連接至電容耦合電漿處理室的真空泵浦及閥控制流體連接件。

【0258】在設備 600 的操作期間，可經由氣體流動入口 660 及/或 670 供給一或多種處理氣體。在某些實施例中，可僅經由主氣體流動入口 660 或可僅經由側氣體流動入口 670 供給處理氣體。在某些情況中，例如可以更複雜的氣體

流動入口、一或多個噴淋頭來取代圖中所示的氣體流動入口。法拉第屏 649 及/或選擇性的格柵 650 可包含內部通道與孔洞使處理氣體得以被輸送至處理室。法拉第屏 649 及選擇性之格柵 650 中的任一者或兩者可具有用以輸送處理氣體之噴淋頭的功能。在某些實施例中，可將液體蒸發及輸送系統設置在處理室之上游，俾使液體反應物或前驅物一旦被蒸發之後，經蒸發的反應物或前驅物可藉由氣體流動入口 660 及/或 670 而導入處理室中。

【0259】自 RF 電源 641 將射頻功率供給至線圈 633 以使 RF 電流流過線圈 633。流經線圈 633 之 RF 電流在線圈 633 周圍產生電磁場。電磁場在上子室 602 內產生感應電流。經產生之各種離子與自由基與晶圓 619 物理及化學作用以蝕刻晶圓 619 的特徵部並選擇性地將膜層沉積至晶圓 619 上。

【0260】若使用電漿格柵 650 而產生上子室 602 與下子室 603 兩者，則感應電流會作用於存在於上子室 602 中的氣體而在上子室 602 中產生電子-離子電漿。選擇性的內部電漿格柵 650 限制在下子室 603 中的熱電子量。在某些實施例中，設計及操作設備 600 俾使下子室 603 中的電漿為離子-離子電漿。

【0261】上電子-離子電漿與下離子-離子電漿兩者皆可包含正離子與負離子，但離子-離子電漿具有更高比例之負離子：正離子。揮發性的蝕刻及/或沉積副產物係經由接口 622 而自下子室 603 移除。文中所揭露的夾頭 617 可在介於約 10°與約 250°之間的加溫溫度下操作。溫度取決於處理操作及特定的配方。

【0262】當設備 600 被安裝至潔淨室或製造場所時其通常被耦合至複數設施(未顯示)。複數設施包含提供處理氣體、真空、溫度控制、及環境粒子控制的水電系統。當設備 600 被安裝至目標製造場所中時，此些設施係耦合至設備 600。此外，設備 600 可耦合至傳送室，傳送室可利用典型的自動化系統使機器人將半導體晶圓傳送進出設備 600。

【0263】 在某些實施例中，系統控制器 630(可包含一或多個實體或邏輯控制器)控制處理室之部分與所有操作。系統控制器 630 可包含一或多個記憶體裝置及一或多個處理器。在某些實施例中，設備 600 包含用以在進行所揭露之實施例時控制流率及時間期間的切換系統。在某些實施例中，設備 600 可具有上至約 600 ms 或上至約 750 ms 的切換時間。切換時間可取決於化學品流、所選擇之配方、反應器架構、及其他因素。

【0264】 在某些實施例中，系統控制器 630 為系統的一部分，其為上述實例的一部分。此類系統包含半導體處理設備，半導體處理設備包含處理工具或複數工具、處理室或複數處理室、處理平臺或複數處理平臺、及/或特定的處理元件(晶圓座臺、氣體流動系統等)。此些系統係與一些電子裝置整合，此些電子裝置係用以在半導體晶圓或基板處理之前、期間及之後控制系統的操作。此些電子裝置可整合至系統控制器 630 中，系統控制器 630 可控制系統或複數系統的各種元件或子部件。取決於處理參數及/或系統類型，系統控制器可被程式化以控制文中所揭露的任何處理包含輸送處理氣體、溫度設定(如加熱及/或冷卻)、壓力設定、真空設定、功率設定、射頻(RF)產生器設定、RF 匹配電路設定、頻率設定、流率設定、流體輸送設定、位置與操作設定、晶圓傳輸進入或離開設備與連接至特定系統或與特定系統交界的其他傳輸設備及/或加載互鎖機構。

【0265】 概括地說，系統控制器 630 可被定義為具有各種積體電路、邏輯、記憶體及/或軟體的電子裝置，其可接收指令、發佈指令、控制操作、致能清潔操作、致能終點量測等。積體電路可包含儲存了程式指令之具有韌體形式的晶片、數位訊號處理器(DSP)、被定義為特定應用積體電路(ASIC)的晶片及/或能執行程式指令(如軟體)的一或多個微處理器或微控制器。程式指令可為與控制器通訊之具有各種獨立設定(或程式檔案)形式的指令，其定義為了在半導體晶圓上或針對半導體晶圓進行特定製程或對系統進行特定製程所用的操作參數。在某些

實施例中，操作參數為製程工程師為了完成一或多膜層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路及/或晶圓之晶粒之製造期間的一或多個處理步驟所定義之配方的一部分。

【0266】在某些實施例中系統控制器 630 為整合至系統、耦合至系統、藉由網路連接至系統、或其組合的電腦的一部分或控制器耦合至電腦。例如，控制器可位於「雲端」中或工廠主機電腦系統的全部或部分中，這允許使用者遠端接取晶圓處理。電腦可致能遠端接取系統以監控製造操作的目前進展、檢視過去製造操作的歷程、自複數製造操作檢視驅勢或效能度量、改變現有處理的參數、設定處理步驟以符合現有處理、或開始一新的處理。在某些實例中，遠端電腦(或伺服器)可經由網路對系統提供處理配方，網路包含區域網路或網際網路。遠端電腦可包含使用者介面，使用者介面讓使用者能進入或程式化參數及/或設定，然後自遠端電腦與系統通訊。在某些實例中，系統控制器 630 接收數據形式的指令，指令指出在一或多個操作期間欲施行之每一處理步驟的參數。應瞭解，參數係特別針對欲施行之處理的類型及控制器用以交界或控制之設備的類型。因此如上所述，可分散控制器如藉著包含一或多個藉由網路互連並朝向共同目的如文中所述之處理及控制工作的離散控制器。為了此類目的的分散控制器的實例為處理室上的一或多個積體電路，其係與一或多個位於遠端(例如位於平臺位準或遠端電腦的一部分)的積體電路通訊而共同控制製程室上的處理。

【0267】不受限地，例示性的系統可包含電漿蝕刻室或模組、沉積室或模組、旋轉沖洗室或模組、金屬鍍室或模組、清潔室或模組、邊緣蝕刻室或模組、物理氣相沉積(PVD)室或模組、化學氣相沉積(CVD)室或模組、ALD 室或模組、ALE 室或模組、離子植入室或模組、軌道室或模組、EUV 光微影室(掃描設備)

或模組、乾式顯影室或模組、及和半導體晶圓之製造相關或用於製造的任何其他半導體製程系統。

【0268】如上所述，取決於設備所進行的處理步驟或複數步驟，控制器可與下列的一或多者通訊交流：其他設備的電路或模組、其他設備的元件、叢集設備、其他設備的界面、相鄰設備、鄰近設備、位於工廠內的設備、主電腦、另一控制器、或半導體製造工廠中用以將晶圓容器載入與載出設備位置及/或裝載接口的材料運輸用設備。

【0269】可使用任何適合的設備(通常被稱為掃描設備)如荷蘭 Veldhoven 之 ASML 公司所販售之 TWINSKAN NXE: 3300B®平臺進行 EUVL 圖案化。EUVL 圖案化設備可為單獨的裝置，基板係自圖案化設備移動進出以進行文中所述的沉積及蝕刻。或，如下文所述，EUVL 圖案化設備可為一較大多元件設備上的一模組。圖 7 例示具有真空整合之沉積及 EUV 圖案化及乾式顯影/蝕刻模組之半導體處理叢集設備架構，此模組係與真空傳送模組交界並適合用以進行文中所述之處理。雖然可在毋須此類真空整合設備的情況下進行處理，但在某些實施例中此類設備可為有利的。

【0270】圖 7 顯示具有真空整合之沉積及圖案化模組之半導體處理叢集設備架構，此模組係與真空傳送模組交界並適合用以進行文中所述之處理。在多個儲存設施與處理模組之間「傳送」晶圓的傳送模組的配置可被稱為「叢集設備架構」系統。沉積及圖案化模組係根據特定處理之需求而為真空整合的。在叢集設備架構上亦可包含其他模組例如蝕刻模組。

【0271】真空傳送模組(VTM)738 與四個處理模組 720a-720d 交界，可獨立最佳化四個處理模組以進行各種製造處理。例如，可使用處理模組 720a-720d 進行沉積、蒸發、ELD、乾式顯影、蝕刻、剝除、及/或其他半導體處理。例如，模組 720a 可為 ALD 反應器，在非電漿環境中操作進行如文中所述之熱原子層沉

積，其例如是加州 Fremont 之科林研發公司所販售的 Vector 設備。模組 720b 可為 PECVD 設備例如科林研發公司的 Vector®。應瞭解，圖示不必依比例繪示。

【0272】氣鎖 742 及 746(亦已知為加載互鎖裝置或傳輸模組)係與 VTM 738 及圖案化模組 740 交界。例如，如上所述，適合的圖案化模組可為荷蘭 Veldhoven 的 ASML 所供應的 TWINSKAN NXE: 3300B®平臺。此設備架構使工作件如半導體基板或晶圓能在真空下傳輸以在曝光前不生反應。可藉由下列事實促進沉積模組與光微影設備之整合：由於環境氣體例如 H₂O、O₂ 等對入射光子的強光學吸收，因此 EUVL 亦需要遠遠較低的壓力。

【0273】如上所述，此整合架構僅為所述處理之實施設備的一或可能實施例。亦可以更傳統的獨立 EUVL 掃描設備及沉積反應器(如科林研發公司的 Vector 設備，不論是單獨或與其他設備如蝕刻、剝除設備(如科林研發公司的 Kiyo 或 Gamma 設備)等整合在叢集架構中作為模組，例如參考圖 7 所述但未整合圖案化模組的叢集架構)施行。

【0274】氣鎖 742 可為「離開」加載互鎖裝置，係指將基板傳輸離開沉積模組 720a 用的 VTM 738 而到達圖案化模組 740，氣鎖 746 可為「進入」加載互鎖裝置，係指將基板自圖案化模組 740 傳輸回 VTM 738 中。進入加載互鎖裝置 746 亦可對設備的外部提供界面以接取及送出基板。每站具有使模組與 VTM 738 交界的刻面。例如，沉積處理模組 720a 具有刻面 736。當晶圓在各個站之間移動時，在每一刻面內使用感測器如所示之感測器 1-18 偵測晶圓 726 的通過。圖案化模組 740 及氣鎖 742 與 746 可類似地設有額外的刻面及感測器(未顯示)。

【0275】主 VTM 機器人 722 在模組(包含氣鎖 742 及 746)之間傳輸晶圓 726。在一實施例中機器人 722 具有一臂，在另一實施例中，機器人 722 具有雙臂且每一臂具有用以拾取晶圓如晶圓 726 而進行傳送用的末端執行器 724。在中的前端機器人 744 係用以將晶圓 726 自離開氣鎖 742 傳送至圖案化模組 740 中、自圖案

第 78 頁，共 84 頁(發明說明書)

化模組 740 傳送至氣鎖 746 中。前端機器人 744 亦可在進入加載互鎖裝置與設備的外部之間傳送晶圓 726，用以接取及送出基板。由於進入氣鎖模組 746 具有匹配大氣與真空之間之環境的能力，因此晶圓 726 能在兩種氣壓環境之間移動而不受損傷。

【0276】應注意，EUVL 設備通常在比沉積設備更高的真空下操作。若此為真，則期望增加基板在沉積與 EUVL 設備之間傳輸期間基板之真空環境，使基板在進入圖案化設備之前能除氣。離開氣鎖 742 可藉著將受到傳輸之基板維持在一較低壓力下一段時間並排放任何釋出之氣體而提供此功能，俾使圖案化設備 740 的光學元件不受到來自基板之釋出氣體污染，此較低壓力不高於圖案化模組 740 中的壓力。出口除氣之氣鎖的適合壓力係不高於 $1\text{E-}8$ Torr。

【0277】在某些實施例中，系統控制器 750(其可包含一或多個實體或邏輯的控制器)控制叢集設備及/或其各別模組的部分或所有操作。應注意，控制器可位於叢集架構的近端、或可位於製造樓層中集架構的外部、或可位於遠端位置並藉由網路而連接至叢集架構。系統控制器 750 可包含一或多個記憶體裝置及一或多個處理器。處理器可包含中央處理單元 (CPU) 或電腦、類比及/或數位輸入/輸出連接件、步進馬達控制器板等元件。用以施行適當之控制操作的指令係於處理器上執行。此些指令可儲存在與控制器相關的記憶體裝置上或其可經由網路提供。在某些實施例中，系統控制器執行系統控制軟體。

【0278】系統控制軟體可包含用以控制設備或模組操作之任何態樣之施加時序及/或強度的指令。可以任何適合的方式配置系統控制軟體。例如，可撰寫各種處理設備元件之子程式或控制物件，以控制進行各種處理設備處理所必要之處理設備元件的操作。可以任何適合的電腦可讀程式語言編碼系統控制軟體。在某些實施例中，系統控制軟體包含用以控制上述各種參數的輸入/輸出(I/O)序列指令。例如，半導體製造處理的每一階段可包含可被系統控制器操作的一

或多個指令。例如，可將設定凝結、沉積、蒸發、圖案化及/或蝕刻階段之處理條件的指令包含於對應的配方階段中。

【0279】 在各種實施例中，提供一種負型圖案遮罩的形成設備。設備可包含圖案化、沉積、及蝕刻用的處理室且控制器包含形成負型圖案遮罩用的指令。指令可包含在處理室中在半導體基板上以下列方式於化學放大(CAR)光阻中圖案化特徵部的程式碼：將基板表面暴露至 EUV 曝光、乾式顯影已經光圖案化的光阻、及利用圖案化的光阻作為遮罩蝕刻下方的膜層或膜層堆疊。

【0280】 應注意，控制晶圓移動的電腦可位於叢集架構的近端、或可位於製造樓層中集架構的外部、或可位於遠端位置並藉由網路而連接至叢集架構。

結論

【0281】 雖然在上面的敘述中已提供某些細節以提供對本發明的全面瞭解，然而應明白，在隨附之請求項的範疇內可進行某些變更及修改。本發明之實施例可在缺乏部分或全部此些特定細節的情況下實施。在其他的情況下，不詳細說明習知的程序操作以免不必要地模糊本發明之實施例。雖然將利用特定的實施例來說明本發明之實施例，但應瞭解，其意不在限制文中所述之實施例。應明白，有許多替代方式實施本發明之方法及設備。因此，本發明之實施例應被認為是例示性而非限制性的，且實施例不限於文中所列舉之細節。

【符號說明】

【0282】

- 300:方法
- 302:操作
- 304:步驟

306:步驟

308:操作

310:操作

312:操作

320:方法

322:操作

324:操作

326:操作

328:操作

330:操作

332:操作

340:方法

342:沉積

342A:Ta系前驅物

342B:Sn系前驅物

344:清理

346:PAB或前處理

348:曝光

350:PEB或後處理

400:處理站

401a:反應物輸送系統

402:處理腔體

403:蒸發點

404:混合容器

405:連接件
406:噴淋頭
408:平臺
410:加熱器
412:基板
414:RF電源
416:匹配網路
418:蝶閥
420:入口閥
450:電腦控制器
500:多站處理設備
502:入口加載鎖
504:出口加載鎖
506:機器
508:艙
510:大氣接口
512:平臺
514:處理室
516:腔室傳送接口
518:平臺
550:系統控制器
552:處理器
554:大量儲存裝置
556:記憶體裝置

558:系統控制軟體
590:晶圓搬運系統
600:感應耦合電漿設備
601:室壁
602:上子室
603:下子室
611:窗
617:夾頭
619:半導體晶圓
621:匹配電路
622:接口
623:RF電源
627:連接件
630:系統控制器
633:線圈
639:匹配電路
640:泵浦
641:RF電源
643:連接件
645:連接件
649:法拉第屏
650:內電漿格柵
660:主氣體流動入口
670:側氣體流動入口

700:半導體處理叢集設備架構

720a-720d:處理模組

722:機器人

724:末端執行器

726:晶圓

738:真空傳送模組

736:刻面

740:圖案化模組

742:氣鎖

744:機器人

746:氣鎖

750:系統控制器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種堆疊體，包含：

一半導體基板，具有一上表面；及

一對圖案化輻射敏感之膜層，係設置在該半導體基板之該上表面上，其中該膜層包含鉍及錫。

【請求項2】 如請求項1之堆疊體，其中該對圖案化輻射敏感之膜層包含一對極紫外光(EUV)敏感之膜層。

【請求項3】 如請求項2之堆疊體，其中該對圖案化輻射敏感之膜層包含具有鉍及錫的一混合有機金屬膜層。

【請求項4】 如請求項2之堆疊體，其中該對圖案化輻射敏感之膜層包含設置在一含錫層之一上表面或一下表面上的一含鉍層。

【請求項5】 如請求項2之堆疊體，其中該對圖案化輻射敏感之膜層具有自約5 nm至約40 nm的一厚度。

【請求項6】 一種膜層形成方法，包含：

在一基板之一表面上沉積一鉍系前驅物以提供一對圖案化輻射敏感之膜層，其中該鉍系前驅物包含一對圖案化輻射敏感之成分。

【請求項7】 如請求項6之膜層形成方法，其中該對圖案化輻射敏感之膜層包含一對極紫外光(EUV)敏感之膜層。

【請求項8】 如請求項7之膜層形成方法，其中該鉍系前驅物之該對圖案化輻射敏感之成分包含一對EUV不安定的基團。

【請求項9】 如請求項7之膜層形成方法，其中該鉍系前驅物包含具有下列化學式(I)的一結構：

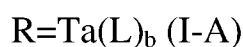


其中，每一R係獨立地為一對EUV不安定的基團、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的亞胺基、或選擇性取代的亞烷基；

每一L係獨立地為對一還原氣體或乙炔有反應性的一配位基或其他成分；

$b \geq 0$ ；及 $c \geq 1$ 。

【請求項10】如請求項9之膜層形成方法，其中該Ta系前驅物包含具有下列化學式(I-A)的結構：



其中，

R為 $=NR^i$ 或 $=CR^iR^{ii}$ ；

每一L係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代的三烷基矽基、或鍵結至Ta的一二價配位基，且該二價配位基為 $-NR^i-Ak-NR^{ii}-$ ；

R^i 及 R^{ii} 中的每一者係獨立地為H、選擇性取代的線性烷基、選擇性取代的分支烷基、或選擇性取代的環烷基；

Ak為選擇性取代的亞烷基、或選擇性取代的亞烯基；及

$b \geq 1$ 。

【請求項11】如請求項7-10中任一項之膜層形成方法，其中該對圖案化輻射敏感之膜層包含一氮化鉭膜層。

【請求項12】如請求項7-10中任一項之膜層形成方法，其中該沉積更包含一有機金屬化合物，且其中該鉭系前驅物及該有機金屬化合物係共同沉積。

【請求項13】如請求項12之膜層形成方法，其中該沉積更包含調整欲沉積在該膜層中之該鉭系前驅物與該有機金屬化合物的一相對量。

【請求項14】如請求項13之膜層形成方法，其中該調整包含改變該鉍系前驅物與該有機金屬化合物的一流率及/或一沉積時間。

【請求項15】如請求項12之膜層形成方法，其中該沉積包含：

在一還原氣體或乙炔選擇性存在時沉積該鉍系前驅物及該有機金屬化合物，藉此提供包含一經混合之有機金屬膜層之該對圖案化輻射敏感之膜層，該經混合之有機金屬膜層具有兩或更多種不同的金屬。

【請求項16】如請求項15之膜層形成方法，其中該有機金屬化合物包含一錫系前驅物且其中該經混合之有機金屬膜層包含鉍及錫。

【請求項17】如請求項15之膜層形成方法，其中該沉積包含在低於約250°C或低於約100°C之溫度下以化學汽相沉積進行沉積。

【請求項18】如請求項7-10項中任一項之膜層形成方法，其中該沉積更包含一有機金屬化合物，其中該鉍系前驅物及該有機金屬化合物可依一序列依序沉積。

【請求項19】如請求項18之膜層形成方法，其中該序列包含在該有機金屬化合物之前或之後沉積該鉍系前驅物。

【請求項20】如請求項18之膜層形成方法，其中該沉積更包含調整在該有機金屬化合物之前或之後沉積該鉍系前驅物的序列之次數或順序。

【請求項21】如請求項18之膜層形成方法，其中該沉積包含：

在一腔室中於一相對反應物選擇性存在時沉積該有機金屬化合物，藉此提供一含有機金屬之膜層；

以一吹淨氣體吹淨該腔室；

在該腔室中沉積該鉍系前驅物，藉此提供沉積在該含有機金屬之膜層之一表面上的一含鉍膜層；

以另一吹淨氣體吹淨該腔室；及

將該含鉍膜層暴露至一還原氣體或乙炔。

【請求項22】如請求項21之膜層形成方法，其中該有機金屬化合物包含一錫系前驅物，其中該含有機金屬之膜層包含錫。

【請求項23】如請求項21之膜層形成方法，其中該沉積包含以原子層沉積之方式進行沉積。

【請求項24】如請求項12之膜層形成方法，其中該有機金屬化合物包含具有下列化學式(II)的結構：



其中，

M為金屬；

每一R係獨立地為一對EUV不安定的配位基、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的氨基、選擇性取代的烷氧基、或L；

每一L係獨立地為對一相對反應物有反應性的一配位基、離子、或其他成分，其中R及L及M可選擇性地共同形成一雜環基團、或其中R及L可選擇性地共同形成一雜環基團；

$a \geq 1$ ； $b \geq 1$ ；及 $c \geq 1$ 。

【請求項25】如請求項24之膜層形成方法，其中R為選擇性取代之烷基且M為錫。

【請求項26】如請求項24之膜層形成方法，其中每一L係獨立地為H、鹵素、選擇性取代之烷基、選擇性取代之芳基、選擇性取代之氨基、選擇性取代之二(三烷基矽基)氨基、選擇性取代之三烷基矽基、或選擇性取代之烷氧基。

【請求項27】如請求項24之膜層形成方法，其中該沉積更包含一相對反應物。

【請求項28】如請求項7之膜層形成方法，其中該沉積更包含一還原氣體或乙炔。

【請求項29】如請求項28之膜層形成方法，其中該還原氣體包含氫(H₂)、氨(NH₃)、或三烷基胺。

【請求項30】如請求項7之膜層形成方法，其中更包含在該沉積之後：

藉由圖案化輻射曝光使該對圖案化輻射敏感之膜層圖案化，藉此提供一經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有經輻射曝光之區域及未經輻射曝光之區域；及

顯影該經曝光之膜層，藉此移除該經輻射曝光之區域以提供一正型光阻膜層內的一圖案、或移除該未經輻射曝光之區域以提供一負型光阻內的一圖案。

【請求項31】如請求項30之膜層形成方法，其中該圖案化輻射曝光包含在一真空環境中之極紫外光曝光，該極紫外光曝光具有的一波長落在約10 nm至約20 nm的一範圍內。

【請求項32】如請求項31之膜層形成方法，其中該顯影包含乾式顯影化學品或濕式顯影化學品。

【請求項33】如請求項32之膜層形成方法，其中該乾式顯影化學品包含電漿中的HCl、HBr、HI、HF、Cl₂、Br₂、BCl₃、BF₃、NF₃、NH₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂及/或CH₃F。

【請求項34】如請求項32之膜層形成方法，其中該濕式顯影化學品包含一酮、一酯、一醇、或一二醇醚。

【請求項35】如請求項34之膜層形成方法，其中該濕式顯影化學品包含2-庚酮、環己酮、丙酮、γ-丁內酯、乙酸正丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯、異丙醇(IPA)、丙二醇甲醚(PGME)、或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)、或其組合。

【請求項36】一種光阻膜層形成設備，包含：

第 5 頁，共 8 頁(發明申請專利範圍)

一沉積模組，包含用以沉積一對圖案化輻射敏感之膜層的一腔室；

一圖案化模組，包含具有次300 nm波長輻射之光源的一光微影設備；

一顯影模組，包含用以顯影該光阻膜層的一腔室；及

一控制器，包含一或多個記憶體裝置、一或多個處理器、及編碼具有複數指令的系統控制軟體，該指令包含用於下列者之機器可讀之指令：

在該沉積模組中於一半導體基板之一上表面上沉積一鉅系前驅物，以形成該對圖案化輻射敏感之膜層作為光阻膜層，其中該鉅系前驅物包含一對圖案化輻射敏感的成分；

在該圖案化模組中藉由圖案化輻射曝光直接以次300 nm解析度圖案化該光阻膜層，藉此形成一經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有已經輻射曝光之區域及未經輻射曝光之區域；

在該顯影模組中顯影該經曝光之膜層以移除該已經輻射曝光之區域或該未經輻射曝光之區域，以在該光阻膜層內提供一圖案。

【請求項37】 如請求項36之光阻膜層形成設備，其中該對圖案化輻射敏感之膜層包含一對極紫外光(EUV)敏感之膜層。

【請求項38】 如請求項37之光阻膜層形成設備，其中該光微影設備之該光源為一次30 nm波長輻射源。

【請求項39】 如請求項38之光阻膜層形成設備，其中該指令更包含用於下列者之機器可讀之指令：

在該圖案化模組中藉由EUV曝光直接以次30 nm解析度圖案化該光阻膜層，藉此形成該經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有已經EUV曝光之區域及未經EUV曝光之區域。

【請求項40】 如請求項39之光阻膜層形成設備，其中該指令更包含用於下列者之機器可讀之指令：

在該顯影模組中顯影該經曝光之膜層以移除該已經EUV曝光之區域或該未經EUV曝光之區域，以在該光阻膜層內提供一圖案。

【請求項41】 如請求項37至40中任一者之光阻膜層形成設備，其中該指令更包含用於下列者之機器可讀之指令：

在該沉積模組中在一還原氣體、乙炔、及/或一相對反應物選擇性存在時更沉積一有機金屬化合物，其中該鉍系前驅物及該有機金屬化合物係共同沉積以提供具有兩或更多種不同金屬之一經混合之有機金屬膜層。

【請求項42】 如請求項37至40中任一者之光阻膜層形成設備，其中該指令更包含用於下列者之機器可讀之指令：

在該沉積模組中在一還原氣體、乙炔、及/或一相對反應物選擇性存在時更沉積一有機金屬化合物，其中該鉍系前驅物及該有機金屬化合物係以交替循環沉積以提供一含有機金屬之膜層及設置在該含有機金屬之膜層之一上表面上的一含鉍膜層。

【請求項43】 一種膜層形成方法，包含：

提供設置在一半導體基板之一上表面上的一對圖案化輻射敏感的膜層，其中該膜層包含鉍、或鉍與錫；以及

藉由圖案化輻射曝光使該對圖案化輻射敏感的膜層圖案化，藉此提供一經曝光之膜層，該經曝光之膜層具有已經輻射曝光之區域及未經輻射曝光之區域。

【請求項44】 如請求項43之膜層形成方法，更包含：

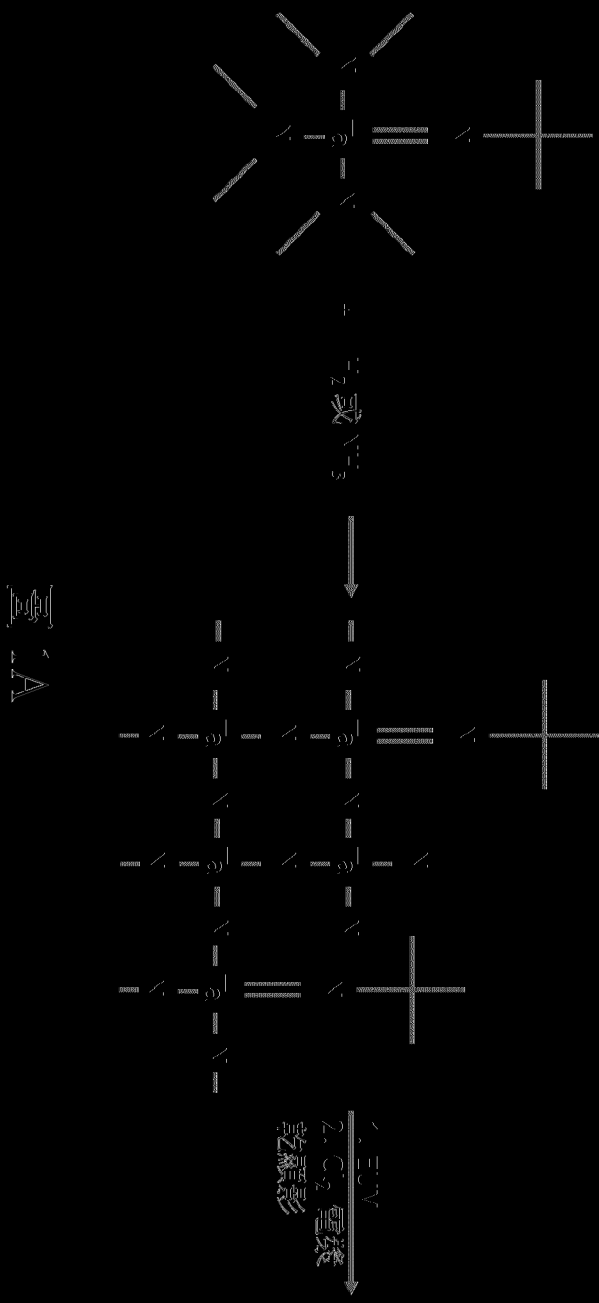
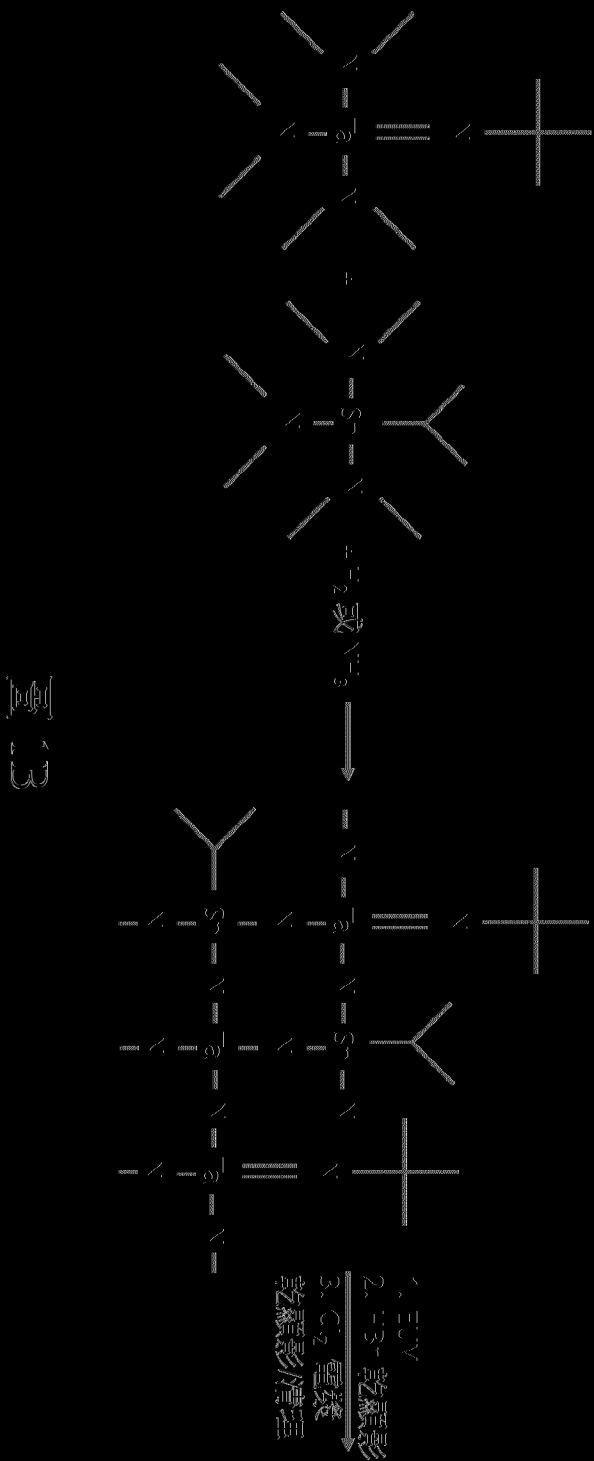
在該圖案化之後，利用一濕式化學品顯影該經曝光之膜層。

【請求項45】 如請求項43之膜層形成方法，更包含：

在提供該對圖案化輻射敏感的膜層之後，在低於250°C或低於180°C的一溫度下進行施加後烘烤。

【請求項46】 如請求項43之膜層形成方法，更包含：

在該圖案化之後，在低於 250°C 或低於 180°C 的一溫度下進行曝光後烘烤。



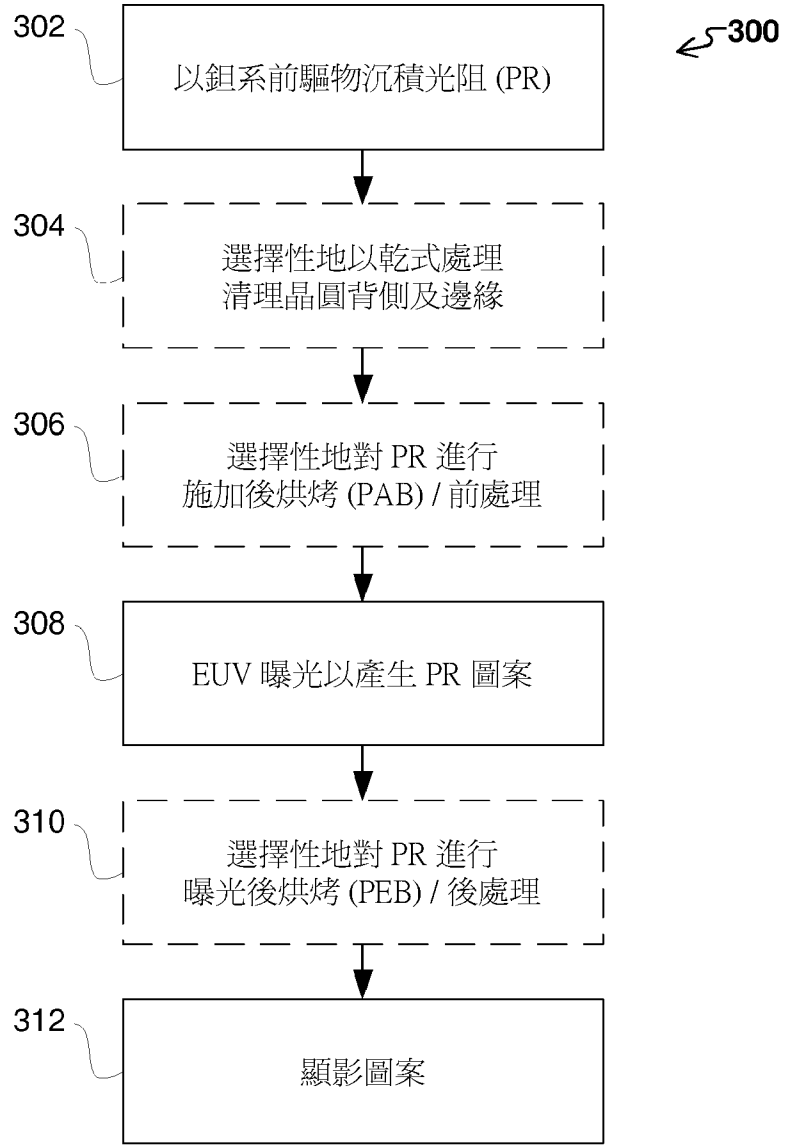


圖 3A

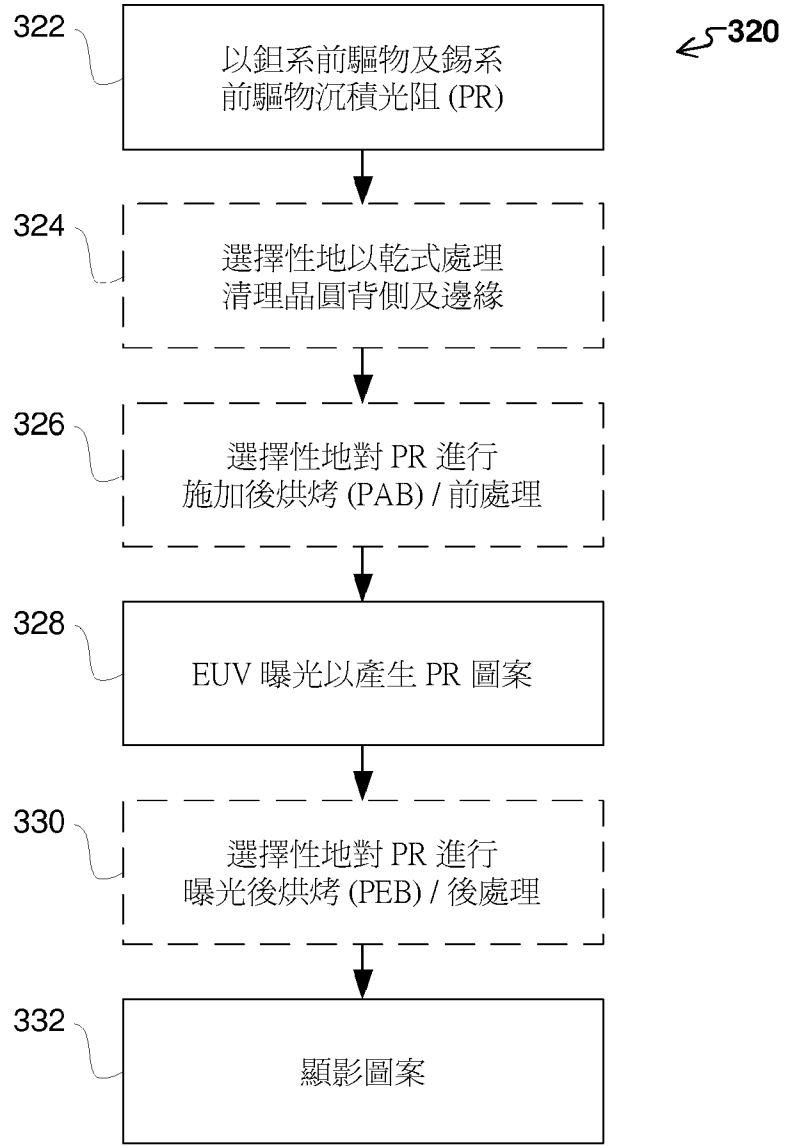


圖 3B

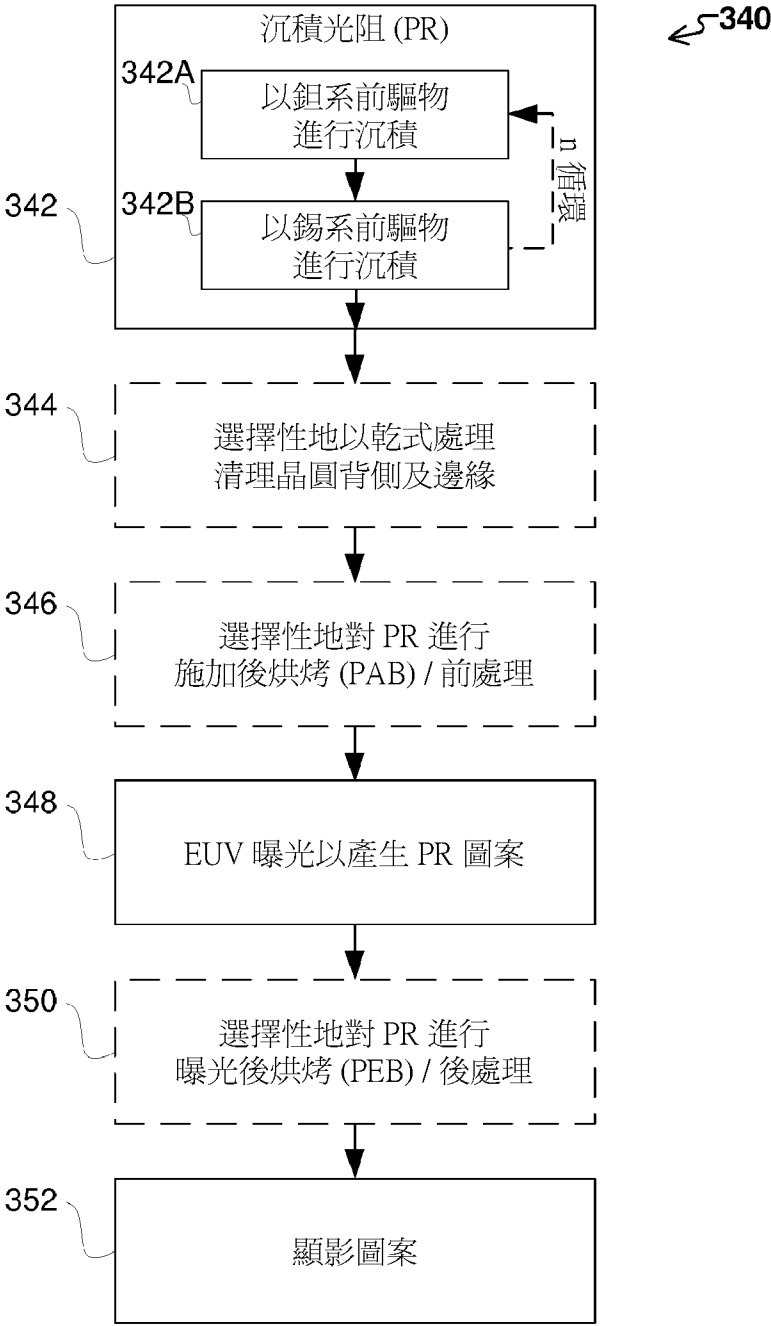
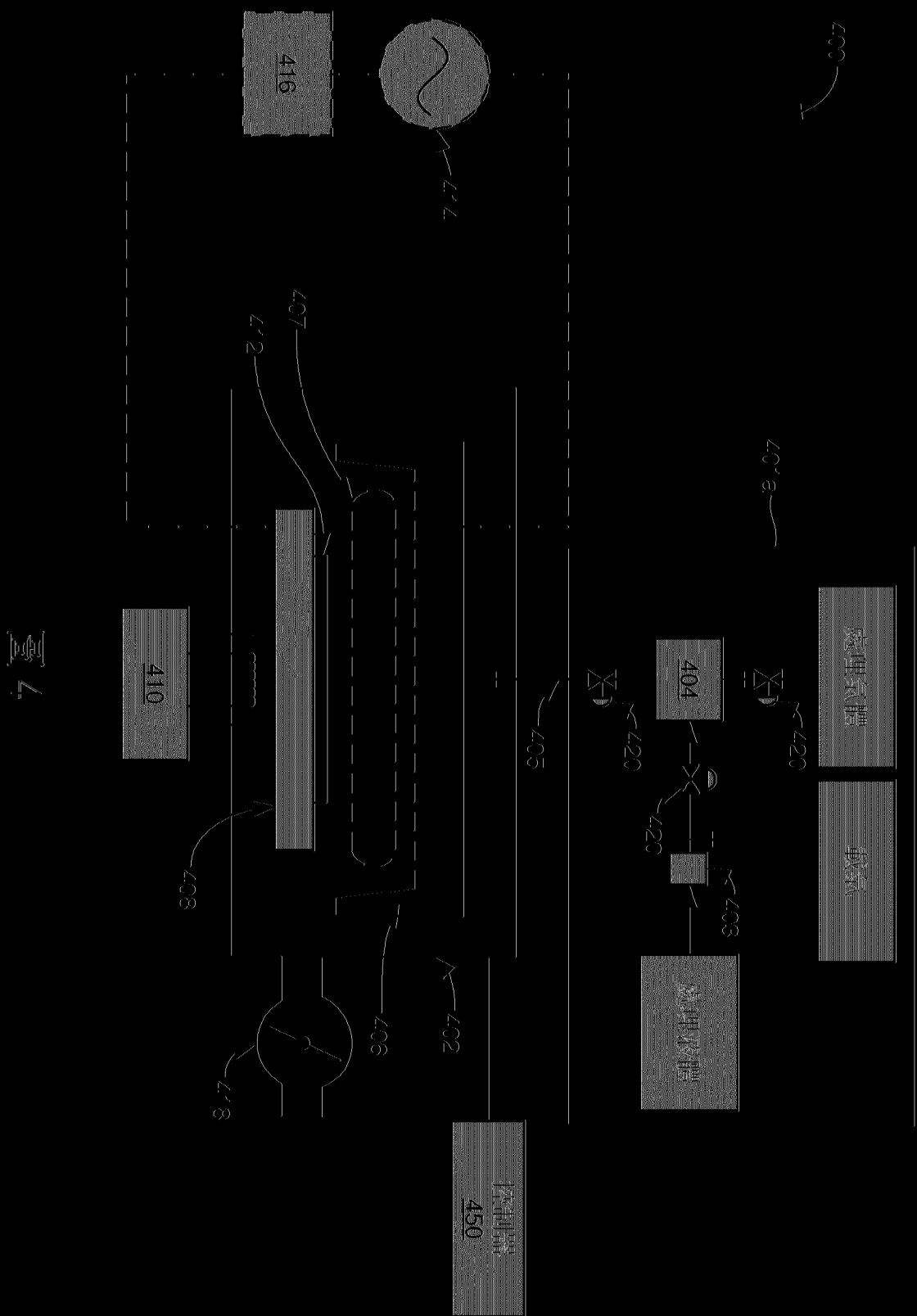
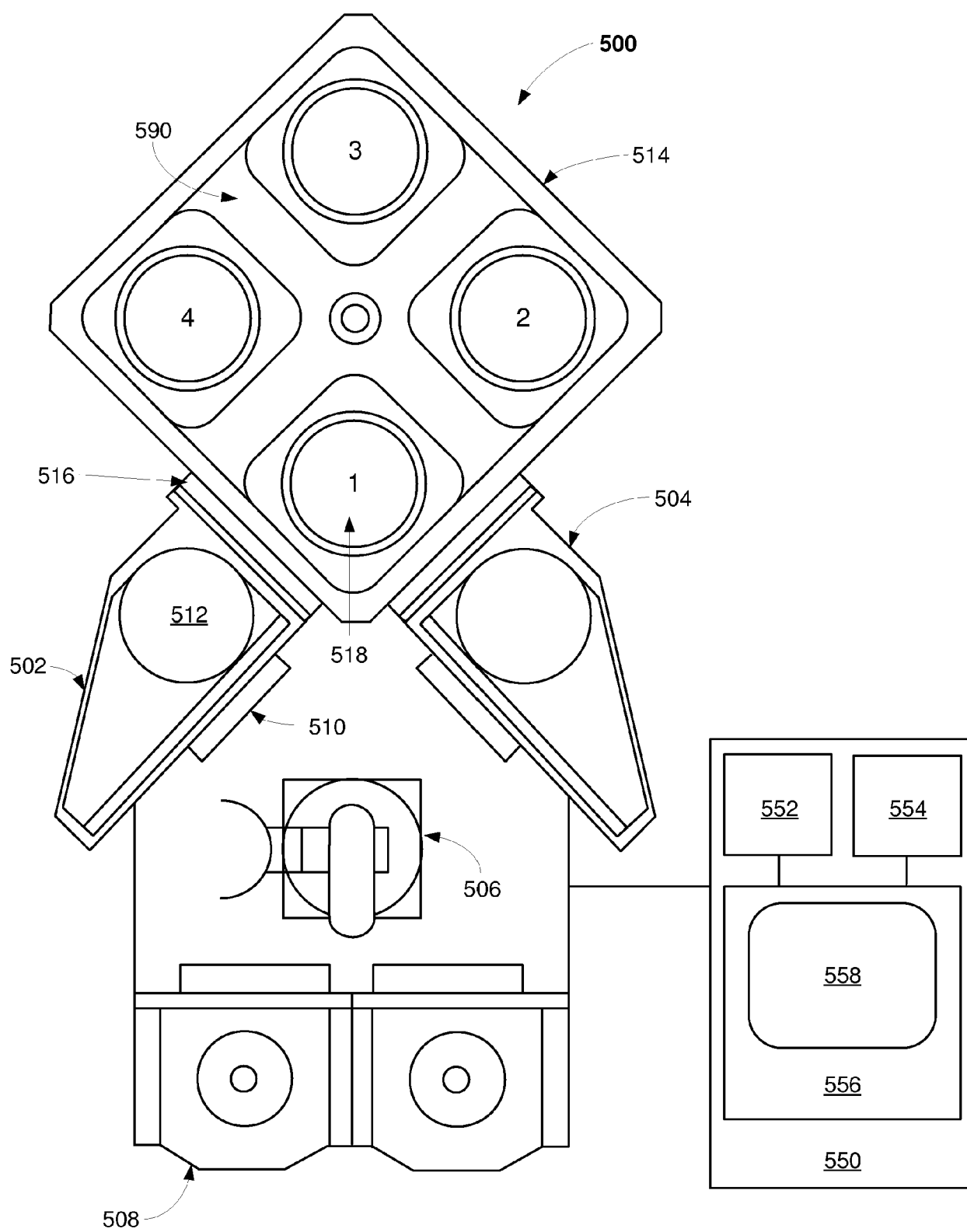
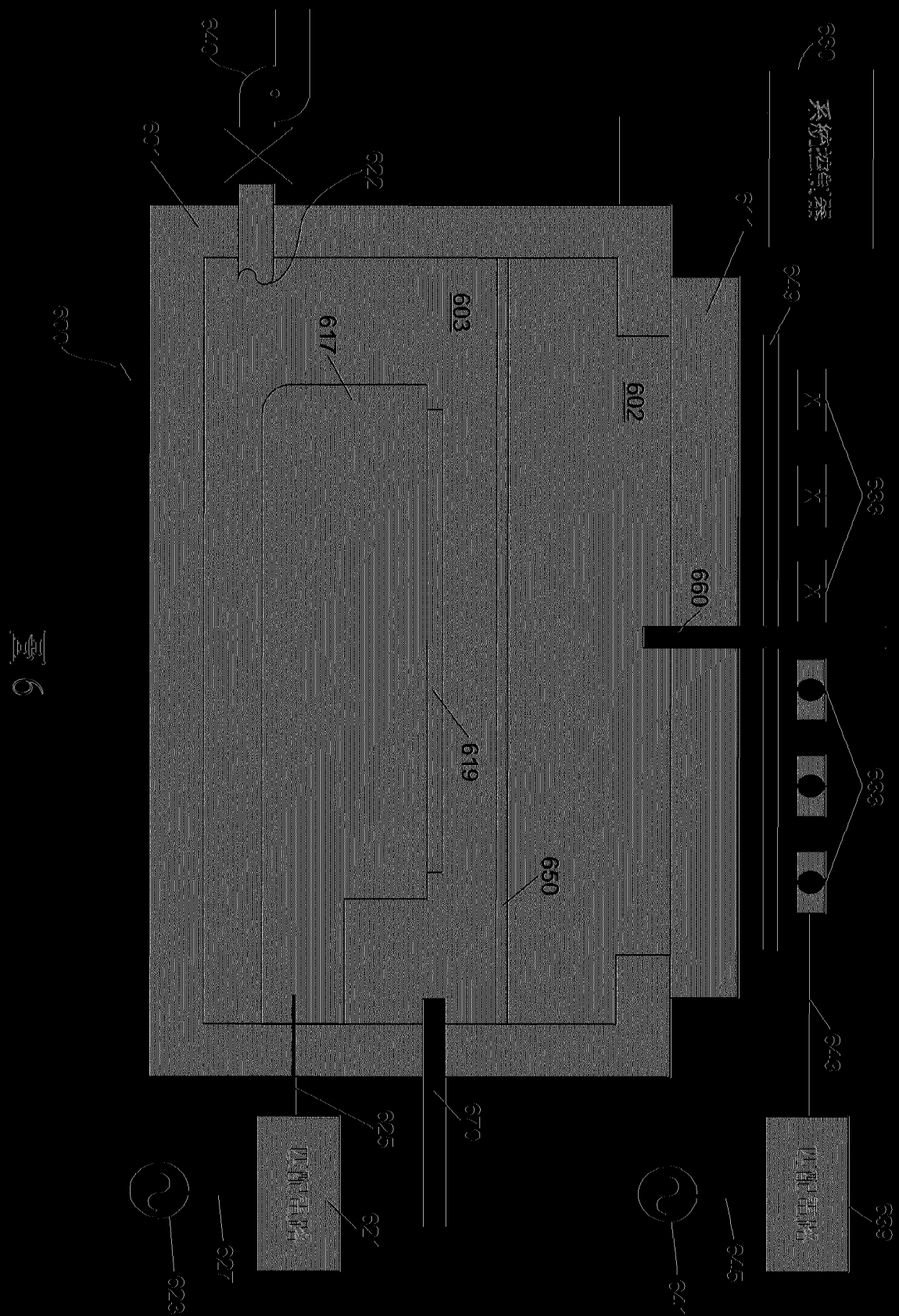
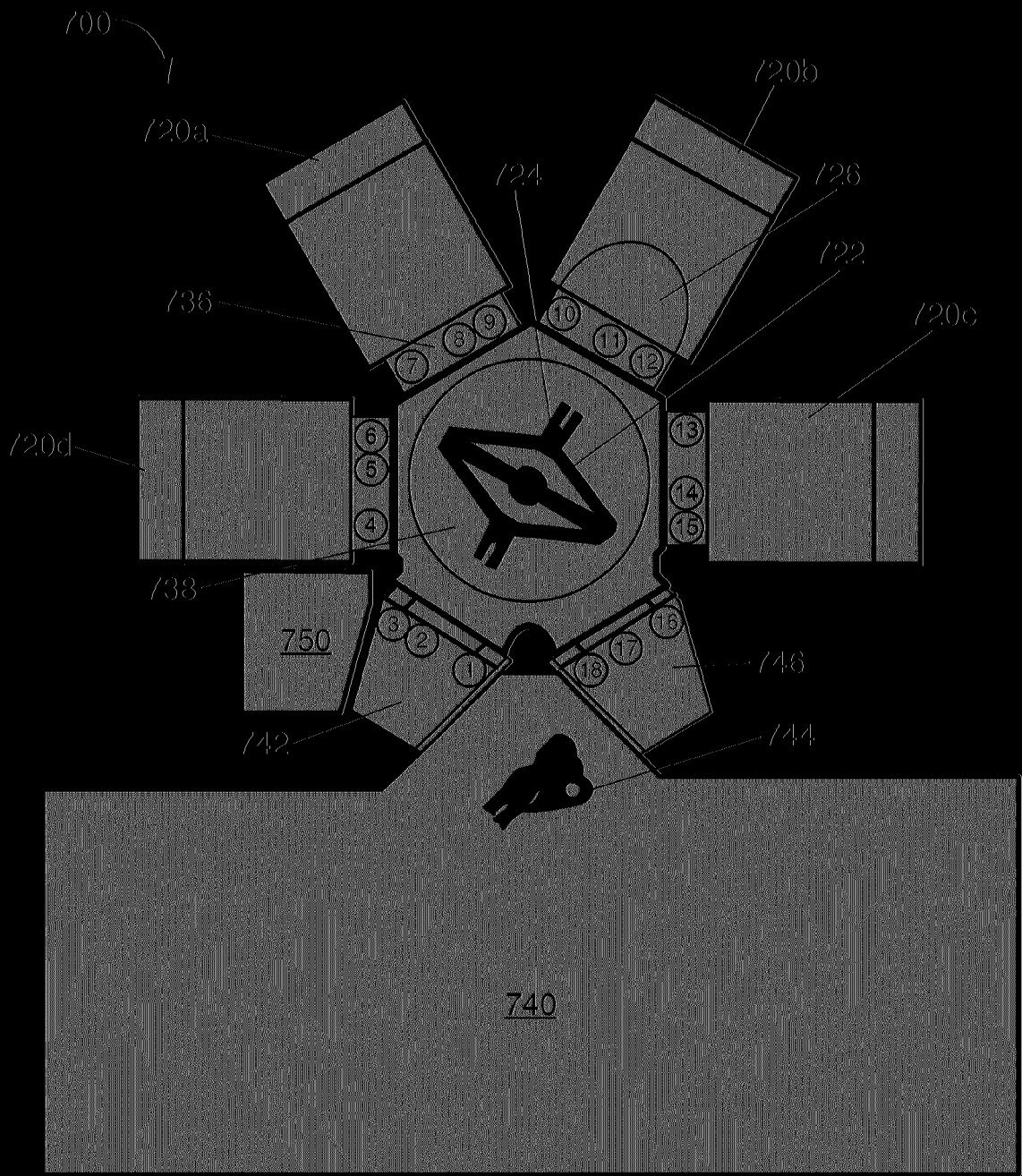


圖 3C









$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} /$