



(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 202407473 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112120807

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/36 (2006.01)**G03F7/38 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2022/06/06

美國

63/349,187

(71)申請人：美商英培雅股份有限公司 (美國) INPRIA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：謝佩 彼特 德 SCHEPPER, PETER DE (BE)；卡迪諾 布萊恩 J CARDINEAU, BRIAN J. (US)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：7 共 48 頁

(54)名稱

在氧化鹵素供給環境中有機金屬阻劑之基於氣體的顯影

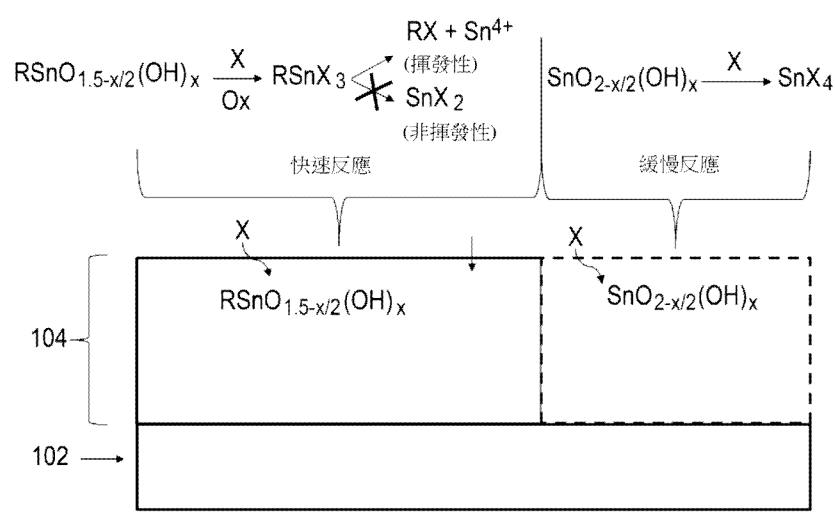
(57)摘要

一種對以輻射圖案化並具有潛像之有機錫組成物實行乾式顯影的方法。該方法包含：以包含鹵系顯影劑及氧源化合物之氣體顯影一結構，其中該結構包含具有組成物層之基板，該組成物層具有潛像，該潛像具有至少部分縮合之錫氧化物-氫氧化物的區域、且具有帶有碳-錫鍵之有機錫組成物的分離區域，並且其中顯影係至少部分地移除帶有碳-錫鍵之有機錫組成物。與氧化環境接觸可作為一分離步驟而實行，且隨後進行基於鹵素之熱顯影。合適的設備係提供所需的處理。

A method provides for performing a dry development of an organotin composition patterned with radiation and having a latent image. The method comprises developing a structure with a gas comprising a halogen based developer and an oxygen source compound, wherein the structure comprises a substrate with layer of composition with a latent image with regions with at least partially condensed tin oxide-hydroxide and separate regions with an organotin composition having carbon-tin bonds, and wherein the developing results in at least partial removal of the organotin composition having carbon-tin bonds. Contact with an oxidizing environment can be performed as a separate step followed by the halogen based thermal development. Suitable apparatuses provide for the desired processing.

指定代表圖：

符號簡單說明：
102:基板
104:有機錫阻劑



第 4 圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】 在氧化鹵素供給環境中有機金屬阻劑之基於氣體的顯影

【英文發明名稱】 GAS-BASED DEVELOPMENT OF
ORGANOMETALLIC RESIST IN AN OXIDIZING HALOGEN-
DONATING ENVIRONMENT

【中文】

一種對以輻射圖案化並具有潛像之有機錫組成物實行乾式顯影的方法。該方法包含：以包含鹵系顯影劑及氧源化合物之氣體顯影一結構，其中該結構包含具有組成物層之基板，該組成物層具有潛像，該潛像具有具至少部分縮合之錫氧化物-氫氧化物的區域、且具有帶有碳-錫鍵之有機錫組成物的分離區域，並且其中顯影係至少部分地移除帶有碳-錫鍵之有機錫組成物。與氧化環境接觸可作為一分離步驟而實行，且隨後進行基於鹵素之熱顯影。合適的設備係提供所需的處理。

【英文】

A method provides for performing a dry development of an organotin composition patterned with radiation and having a latent image. The method comprises developing a structure with a gas comprising a halogen based developer and an oxygen source compound, wherein the structure comprises a substrate with layer of composition with a latent image with

regions with at least partially condensed tin oxide-hydroxide and separate regions with an organotin composition having carbon-tin bonds, and wherein the developing results in at least partial removal of the organotin composition having carbon-tin bonds. Contact with an oxidizing environment can be performed as a separate step followed by the halogen based thermal development. Suitable apparatuses provide for the desired processing.

【指定代表圖】第4圖

【代表圖之符號簡單說明】

102: 基板

104: 有機錫阻劑

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 在氧化鹵素供給環境中有機金屬阻劑之基於氣體的顯影

【英文發明名稱】 GAS-BASED DEVELOPMENT OF ORGANOMETALLIC RESIST IN AN OXIDIZING HALOGEN-DONATING ENVIRONMENT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於經輻射圖案化之有機金屬圖案化組成物的乾式顯影，該乾式顯影在顯影期間使用鹵化物氣體顯影劑以及使用含氧化合物提供氧化環境。本發明還關於實行乾式顯影之設備。本發明之其他態樣係關於輻照後處理流程（post irradiation process flow），該輻照後處理流程涉及以富含氧氣之氣氛實行的曝光後烘烤（post-exposure bake），然後在氧化氣氛中對經圖案化的基板實行乾式顯影。

【先前技術】

【0002】 半導體圖案化需要高效能及高解析度之光阻以使越來越小的特徵（feature）成為可能。半導體裝置之製作通常包含由沈積、圖案化及蝕刻所構成之許多重複處理步驟，以實現所需的裝置。通常使用微影製程（lithographic process）來達成圖案化。在微影技術中，使用光阻及顯影製程而將輻射之空中圖案（aerial pattern）轉換成物理圖案。顯影製程通常包含移除經輻照光阻之經輻照部分或未經輻照部分。

【發明內容】

【0003】 本發明之一態樣係關於一種以包含鹵化物及氧化劑之熱蒸氣製程（thermal vapor process）來對金屬氧化物光阻圖案進行顯影的方法。

【0004】 本發明之另一態樣係關於一種用於對金屬氧化物光阻圖案進行顯影的多步驟方法，其中該方法係包含以包含氧化劑之熱處理對金屬氧化物光阻進行曝光，並以鹵化物組成物對金屬氧化物光阻圖案進行顯影。

【0005】 本發明之另一態樣係關於一種用於對金屬氧化物光阻圖案進行顯影的多步驟方法，該多步驟方法包含：在熱處理中將金屬氧化物光阻暴露於鹵化物組成物，隨後在熱處理中將金屬氧化物光阻暴露於氧化劑，然後在熱處理中將金屬氧化物光阻暴露於鹵化物組成物。在進行熱處置後，可實行電漿去浮渣處理（plasma descumming process）。

【0006】 本發明之另一態樣係關於一種用於對金屬氧化物光阻圖案進行顯影的多步驟方法，其中該方法包含以包含鹵化物之熱蒸氣處理對金屬氧化物光阻進行顯影，並將該金屬氧化物光阻圖案暴露於包含以下的液體清洗／去浮渣組成物（liquid rinse/descum composition）：醇、醚、酯、羧酸、或酮、或前述的混合物。

【0007】 本發明之另一態樣係關於一種用於對金屬氧化物光阻圖案進行顯影的多步驟方法，其中該方法包含以包含鹵化物之熱蒸氣處理來對金屬氧化物光阻進行顯影，並將該金屬氧化物光阻圖案暴露於包含以下的氣體清洗／去浮渣組成物：醇、醚、酯、羧酸、或酮、或前述的混合物。

【0008】 在再一態樣中，本發明係關於一種對以輻射圖案化且具有潛像之有機錫組成物實行乾式顯影的方法。輻照可有效地使碳-錫鍵裂解。該方法可包含以包含鹵系顯影劑及氧源化合物之氣體顯影一結構。該結構可

包含具有組成物層之基板，該組成物層具有圖案，該圖案具有具至少部分縮合之錫氧化物-氫氧化物的區域、且具有帶有碳-錫鍵之有機錫組成物的分離區域，並且該接觸可至少部分地移除帶有碳-錫鍵之有機錫組成物。

【0009】在又一態樣中，本發明係關於一種顯影室（development chamber），包含：

殼體（enclosure），配置成經由幫浦及合適的壓力感測器之操作來達成一受控的壓力；

基板支架（substrate support），位於該殼體內；

顯影能量源（development energy source），包含加熱器、冷卻器及／或電漿源，配置成朝向安裝於該基板支架上之基板遞送能量；

鹵化物顯影劑源（halide developer source），配置成將鹵化物顯影劑之氣體自貯存器經由流量調節器（flow regulator）而遞送至該殼體中；以及

氧化化合物源（oxygen compound source），配置成將含氧化合物之蒸氣自貯存器經由流量調節器遞送至該殼體中。

【0010】在其他態樣中，本發明係關於一種用於對經輻照之基板進行轉換以沿著表面形成一物理圖案的方法。該方法包含在殼體中實行曝光後烘烤（post-exposure bake，PEB）並顯影該圖案。曝光後烘烤（PEB）的實行涉及具有以下表面之基板：該表面具有由具有碳-金屬鍵之有機金屬輻射敏感性材料之輻照區及未輻照區所產生的圖案。為了實行PEB，於包含氧源分子的氣氛中，在至少約200托（torr）之壓力下於60°C至約250°C之溫度下實行加熱達約0.1分鐘至約30分鐘。該顯影係包含將鹵系顯影氣體引

入殼體中，以實質上移除未經輻照之有機金屬輻射敏感性材料，並形成一物理圖案。

【0011】 在一些態樣中，本發明係關於一種用於對經輻照之基板進行轉換以沿著表面形成一物理圖案的方法，該方法包含以下步驟：顯影一物理圖案；將其上具有物理圖案的基板進行氧化；以及，使經氧化的圖案化基板與鹵素顯影氣體接觸，以改善圖案顯影。物理圖案之顯影可如下實行：將鹵素顯影氣體引入殼體中，以實質上移除未經輻照之有機金屬輻射敏感性材料；以及，形成一物理圖案。將其上具有物理圖案的基板進行氧化之步驟可在包含氧源分子之氣氛下實行約0.1分鐘至約30分鐘，以形成經氧化的圖案化基板。

【圖式簡單說明】

【0012】 第1圖為在未經輻照區與經輻照區中具有不同組成物之圖案化有機錫光阻的側視圖。

【0013】 第2圖為鹵化物（X）物質與未經輻照區及經輻照區中之塗層組成物間發生理想化反應的示意圖。

【0014】 第3圖為以鹵化物物質進行乾式顯影所產生之圖案及不期望之殘留物的示意性側視圖。

【0015】 第4圖為於存在氧化劑之情況下，在鹵化物物質與未經輻照區及經輻照區中之塗層組成物間發生理想化反應的示意性側視圖。

【0016】 第5圖為以鹵化物物質及氧化劑進行乾式顯影所獲得之圖案的示意性側視圖。

【0017】第6圖為處理系統的示意性立體圖，其中表示有與處理室連接的蒸氣遞送系統。

【0018】第7圖為具有蓮蓬頭蒸氣分配單元（showerhead vapor distribution unit）之處理系統的示意性立體圖。

【實施方式】

【0019】提供用於在輻射敏感性錫系圖案化組成物（稱為「阻劑（resist）」）中之乾式顯影一潛像的製程，其中該製程係經設計為藉由維持氧化環境以減少自圖案顯影存留之殘留物而更加高效且有效。乾式顯影係使用鹵化物供給蒸氣（halide donating vapor）以及氧化蒸氣而達成。此種顯影係將經輻照之阻劑轉化成具有足夠蒸氣壓之產物，該產物可在熱驅動處理（thermal driven process）中被同時或依序移除。另外，在基於鹵化物之熱顯影期間，除了使用氧化氣體之外還可實行單獨的氧化步驟，或者作為使用氧化氣體之替代選擇而可實行單獨的氧化步驟。錫系圖案化組成物通常包含在氧代-氫氧代網路（oxo-hydroxo network）內之未經輻照的組成物中的至少一個輻射敏感性碳-錫鍵。吸收輻射可裂解碳-錫鍵。藉由輻照後顯影前製程（post-irradiation pre-development process）及／或顯影後清洗，可進一步提高圖案品質。具體而言，曝光後烘烤步驟可引入氧化氣氛，該氧化氣氛可被帶入乾式顯影中，此對於熱驅動乾式顯影而言可為特別方便的。該些圖案形成的改善對於開發極紫外（extreme ultraviolet，EUV）光微影之潛力尤其有效。

【0020】圖案化之總體目標係獲得一具有輻射敏感性塗層（其具有藉由圖案化輻射而形成之潛像）的結構，並且基於該圖案選擇性地移除材料

以形成一經物理圖案化的結構。實行選擇性移除材料的能力係仰賴材料中符合輻射之潛像的對比度，且顯影製程係利用此材料中之對比度來實行選擇性移除。顯影製程之品質可取決於該對比度、該顯影製程及影像的清晰度。一般而言，存在一個主要的顯影步驟，在主要顯影步驟期間，移除大部分材料（但非全部材料）以形成物理圖案。在主要顯影步驟之前及／或之後，可於顯影製程中添加額外步驟。舉例而言，一或多個預備步驟（preliminary step）可影響具有潛像之塗層材料以增加對比度。舉例而言，一或多個後續步驟（subsequent step）可移除浮渣及／或以其他方式改善圖案品質。本文之主要目的係改善基於鹵化物之乾式顯影製程。涉及使用氧化蒸氣的改善可併入主要顯影步驟及／或預備步驟及／或後續步驟中。具體而言，曝光後（顯影前）烘烤步驟可包含氧化氣氛，該氧化氣氛可與鹵化物組成物一起製備用於顯影步驟之圖案化材料。錫+4鹵化物通常較錫+2鹵化物更具揮發性，因此期望避免將錫+4還原成錫+2，並相應地避免形成揮發性較低的物質（例如， SnCl_2 ）之可能性。此外，氧化 $\text{Sn}+2$ 化合物以形成 $\text{Sn}+4$ 物質可在處理期間減輕錫+2物質的歧化（disproportionation），該歧化可能導致錫金屬的形成。可在顯影之後實行清洗步驟，以移除在氧化環境中所形成之任何殘留物。亦可使用一或多個額外的或替代性的預備步驟及／或後續步驟來達成所需的圖案品質。舉例而言，在使用鹵化物組成物進行第一次顯影後，於氧化環境中實行烘烤步驟以將非揮發性的 $\text{Sn}+2$ 物質轉化為 $\text{Sn}+4$ 物質可能為期望的， $\text{Sn}+4$ 物質可在使用鹵化物組成物進行後續顯影的期間更好地被移除。在基於鹵化物之顯影步驟後，可於氧化氣氛中實行一步驟，以將任何所形成的錫+2氧化回錫+4。在氧化步驟期間可

加熱、或可不加熱。在氧化步驟後，可實行另一個基於鹵化物的氣相顯影步驟以使錫+4材料揮發（例如，藉由形成 SnX_4 ，其中X為鹵化物原子）。若需要，則可以另一個氧化步驟及另一個基於鹵化物的氣相顯影步驟來重複該循環。若實行單獨的氧化步驟，則在基於鹵化物的顯影步驟期間，可使用氧化氣體、或者可不使用氧化氣體，但通常期望在基於鹵化物的顯影步驟期間仍使用氧化氣體。

【0021】近年來，已顯示出金屬氧化物氫氧化物材料為能夠達成極高解析度的有效光阻組成物。為了使高解析度的圖案化成為可能，該等金屬氧化物氫氧化物材料係被沈積為薄塗層，並且相對於傳統聚合物光阻材料具有高的蝕刻對比度，因此能夠更高效地將圖案轉移至下伏基板（underlying substrate）中。金屬氧化物氫氧化物光阻之實例包含鉛及鋅之氧化物氫氧化物，其已闡述於：Stowers（斯托爾斯）等人之標題為「經圖案化的無機層、基於輻射之圖案化組成物及相應之方法（Patterned Inorganic Layers, Radiation Based Patterning Compositions And Corresponding Methods）」的美國第9,176,377B2號專利、以及Stowers等人之標題為「用於高解析度微影之可溶液處理之硬遮罩（Solution Processible Hardmasks for High Resolution Lithography）」之美國第9,281,207B2號專利，所述二個美國專利皆以引用方式併入本文中。具體而言，已顯示出有機錫氧化物氫氧化物光阻會達成高解析度及高敏感度。有機錫氧化物氫氧化物光阻包含如以下所述之有機錫材料：Meyers（邁耶斯）等人之標題為「基於有機金屬溶液之高解析度圖案化組成物（Organometallic Solution Based High Resolution Patterning

Compositions)」的美國第9,310,684B2號專利('684專利)、Meyers等人之標題為「基於有機金屬溶液之高解析度圖案化組成物及相應之方法 (Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods)」的美國第10,642,153號專利、以及標題為「有機錫氧化物氫氧化物圖案化組成物、前驅物及圖案化 (Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions, Precursors, and Patterning)」之美國第10,228,618B2號專利('618專利),所述美國專利全部以引用方式併入本文中。具體而言,已經基於近似由式 $R_zSnO_{(2-z/2-x/2)}(OH)_x$ (其中 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x + z \leq 4$, 且R為與錫原子形成碳鍵之烴基或有機基團)表示之有機錫組成物(例如,烷基錫氧化物氫氧化物)而開發了有機金屬輻射敏感性阻劑。該等組成物之特別有效的形式為單烷基錫氧化物氫氧化物,其中在上式中 $z = 1$ 。具體而言,R可為具有1至31個碳原子之部分,其中一或多個碳原子視需要經一或多個雜原子官能基(例如,含有O、N、Si、Ge、Sn、Te及/或鹵素原子之基團、或烷基、或進一步以苯基或氰基官能化之環烷基)取代。在一些實施態樣中,R可包含 ≤ 10 個碳原子,並且可為例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、三級丁基、異丁基或三級戊基。R基團可為直鏈、支鏈(即,在與金屬鍵結之碳原子處為二級或三級)或環狀烴基。每一R基團通常獨立地具有1至31個碳原子,其中具有二級鍵結碳原子(secondary-bonded carbon atom)之基團具有3至31個碳原子,且具有三級鍵結碳原子之基團具有4至31個碳原子,R基團視需要具有不飽和碳鍵或芳族碳鍵。具體而言,支鏈烷基配位基對一些圖案化組成物而言可能是理想的。氧代-氫氧代塗層材料之形成可包含沈積具有

可水解之鍵結的錫組成物，例如 RSnL_3 ，其中 L 為可水解的配位基，例如烷氧化物、二烷基胺、乙炔化物或其他合適的可水解配位基。可水解的配位基可於以下情況發生水解以形成氧代-氫氧代網路：在塗層沈積期間及／或在沈積後之塗層中（即，在沈積後完成水解）。申請人已開發了可有效且高效形成具有不同 R 基（視需要具有各種雜原子）且具有 C-Sn 鍵之廣泛的圖案化組成物之方法，此係於Edson（埃德森）等人之標題為「利用方便的配位基提供反應物來生產有機錫組成物之方法（Methods to Produce Organotin Compositions With Convenient Ligand Providing Reactants）」的美國第2022/00064192號公開專利申請案中進一步闡述，該美國專利申請案以引用方式併入本案中。

【0022】儘管不希望受理論之限制，威信在暴露於電離輻射（ionizing radiation）（例如，EUV光子、UV光子及離子束）期間， Sn-C 鍵會發生裂解。此種裂解可導致烷基的揮發，並生成配位數未得到滿足的高反應性 Sn 位點（site）。儘管可對機制進行推測，但尚無直接的量測來闡明鍵裂解之具體機制。裂解機制可能取決於 R -配位基之組成。由於 Sn-C 鍵之裂解，隨後可因 Sn 位點之間的交聯及／或縮合而發生緻密化（densification），其中該 Sn 位點係因與塗層中其他部分發生反應而產生及／或係透過與處理環境中之物質（例如，水）發生反應而產生。如此一來，將塗層輻照於輻射圖案會產生潛像，該潛像在塗層中具有相應密度的圖案化，其中經輻照的區域通常較未經輻照的區域更為緻密。在典型的EUV微影製程中，在暴露於EUV輻射之後，塗層係暴露於環境空氣中，其中在塗層之經輻照區域內可與水、 O_2 及／或 CO_2 發生進一步反應，以驅動縮合網路之形成，藉此在經

輻照區域與未經輻照區域之間生成顯著的化學對比度。曝光後加熱步驟可促進此縮合過程，並使得能夠在較低的輻射劑量（dose）下達成所需的縮合程度。

【0023】為實現具有化學對比度之物理影像，通常在負型製程（其中未經輻照的材料係被選擇性地移除）、或正型製程（其中經輻照的材料係被選擇性地移除）中對光阻進行顯影。有機錫光阻可在任一型式中操作，但處理之最佳化可有利於選擇特定的配位基，以便使用特定的型式進行有利的顯影。有機錫氧化物氫氧化物塗層之經輻照區域通常為親水性的，且因此可溶於水性酸或鹼，但不溶於有機溶劑；反之，未經輻照區域通常為疏水的，且因此可溶於有機溶劑，但不溶於水性酸或鹼。用於該等有機錫氧化物光阻之一些有用的顯影劑組成物已闡述於：Jiang（江）等人之標題為「有機金屬光阻顯影劑組成物及處理方法（Organometallic Photoresist Developer Compositions and Processing Methods）」的美國第2020/0326627號公開專利申請案（以下稱為'627申請案），該美國專利申請案以引用方式併入本文中。本文中之乾式顯影處理具體係指負型處理。

【0024】為了實行處理，可使用氣相製程來進行顯影，該顯影亦被稱為乾式顯影，其中光阻塗層係暴露於流動的蒸氣或氣態顯影劑組成物，以移除不需要的材料並形成一物理圖案。乾式顯影製程之一些實例已闡述於：Voloskiy（沃洛茨基）等人之標題為「阻劑之乾式顯影（Dry development of resists）」的PCT第2020/132281 A1號公開案、以及Tan（譚）等人之標題為「利用鹵化物化學成分進行光阻顯影（Photoresist Development With Halide Chemistries）」的PCT第PCT/US2020/039615號專利申請案（以下

稱為'615申請案)，該PCT公開案及PCT專利申請案二者係以引用方式併入本文中。該等乾式顯影方法通常包含基於使用鹵化物化學成分之氣相顯影劑（vapor developer）組成物。在此類乾式顯影製程中，可藉由將經輻照之基板暴露於電漿或熱處理，同時使包含含有鹵化物（F、Cl、Br、I）之小分子之鹵化物蒸氣（例如，HBr、HCl、BCl₃等）流動來達成顯影。在一些情形中，乾式顯影可提供優於濕式顯影之優點，例如減少圖案塌陷以及對顯影劑組成物（即，蒸氣及／或電漿氣體）進行精細控制。在本文所述之製程的替代方案旨在減少浮渣之形成，其中浮渣係指意欲移除且存留於潛像之一部分或相鄰邊緣中的殘留物。

【0025】 在本文中闡述了用於有機錫光阻塗層之經改善的乾式顯影方法，該等方法使用氧化劑來改善經圖案化的有機錫塗層之顯影。儘管不希望受理論之限制，但認為鹵化物係藉由結合至塗層中之Sn原子而與有機錫材料交互作用，以形成揮發性R_nSnX_{4-n}（X = 鹵化物，n = 0、1或2）物質，該等物質隨後例如藉由蒸發而自基板移除。一般而言，未經輻照區域之緻密性係小於經輻照區域，且因此可更容易被鹵化物顯影劑移除。然而，已認識到，對在一些有機錫組成物而言，由鹵化作用所產生的產物可能是不穩定的，並且可能在原位（in-situ）及／或在揮發及／或移除之前分解，從而在基板上留下不需要的非揮發性及／或不可溶的殘留物，例如SnCl₂或SnBr₂。舉例而言，Hänssgen, D.（漢斯根D.）、Puff, H.（帕夫H.）及Beckerman, N.（貝克曼N.）在《有機金屬化學雜誌》（*J. Organomet. Chem.*）1985,293,191（以引用方式併入本案中）闡述了三級丁基三氯化錫（tert-butyltin trichloride，(CH₃)₃CSnCl₃）在低溫（cryogenic temperature）以

上會快速分解成 SnCl_2 及三級丁基氯（*tert*-butyl chloride）。該分解反應包含將 $\text{Sn}+4$ 還原成 $\text{Sn}+2$ 。儘管Hänssgen等人並未闡述三級丁基三溴化錫（*tert*-butyltin tribromide）或三級丁基三碘化錫（*tert*-butyltin triiodide）之穩定性，但預期該等三溴化物組成物及三碘化物組成物可發生與三氯化物組成物中類似之分解反應。錫+2鹵化物在本文中所述的處理條件下係不揮發。因此，在顯影製程期間，藉由在有機錫塗層內驅動氧化及／或保持氧化的 Sn 原子（+4氧化態）來阻止 SnX_2 （其中X為鹵化物或其他 $\text{Sn}+2$ 物質）之形成可為期望的。將錫保持在+4氧化態以繼續利用圖案對比度可為特別期望的。儘管可期望在顯影期間藉由使用氧化氣體而將錫保持於+4氧化態，但無論在基於鹵化物之顯影步驟期間在氣氛中是否包含有氧化氣體，在基於鹵化物之熱顯影後及後續的基於鹵化物之熱顯影前，可使用單獨的熱氧化步驟。可重複使用氧化步驟及後續的基於鹵化物之熱顯影，以具有額外的顯影循環。可在曝光後（顯影前）烘烤步驟中包含氧化劑，以在基於鹵化物之熱顯影步驟前使材料處於氧化環境中。

【0026】如上所述，在一些實施態樣中，完整的顯影製程可包含多個步驟。處理可包含一主要顯影步驟，在主要顯影步驟中大部分目標材料係被移除。本文所主要關注之製程中的主要顯影步驟為乾式製程，其中包含並移除蒸氣反應物及蒸氣副產物。可使用利用反應性氣體之一或多個顯影前步驟來改善顯影製程。具體而言，在顯影前步驟之情境下闡述了曝光後烘烤之適應性。可使用一或多個顯影後步驟來改善顯影後的圖案，且顯影後步驟可為乾式步驟或濕式步驟（即，基於溶液）。以下將進一步闡述作

為顯影後去浮渣步驟之電漿蝕刻。可藉由各步驟間的相互作用以及對主要顯影步驟之改善，以改善達成圖案化結構之整體顯影製程。

【0027】塗層之製備：

【0028】有機錫光阻組成物可有效地用於輻射圖案化，尤其用於 EUV 圖案化。一般而言，任何合適的沈積製程皆可用於在基板上形成可輻射圖案化之塗層。合適的沈積製程可包含例如溶液沈積技術，例如：旋塗、噴塗、浸塗、刀口塗佈（knife edge coating）、印刷（例如，噴墨印刷及絲網印刷（screen printing））等。可輻射圖案化之有機錫塗層之製備係描述於上述'684專利及'618專利中。

【0029】在一些實施態樣中，可藉由氣相沈積方法來形成可輻射圖案化之有機錫塗層。氣相沈積方法一般包含化學氣相沈積（chemical vapor deposition，CVD）、物理氣相沈積（physical vapor deposition，PVD）、原子層沈積（atomic layer deposition，ALD）、及前述的改進方法。於典型的氣相沈積製程中，有機錫組合物可與小分子氣相試劑（例如， H_2O 、 O_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 CH_3OH 、 HCOOH 、 CH_3COOH 等）反應，該等小分子氣相試劑係用作生產輻射敏感性有機錫氧化物及氧化物氫氧化物塗層的 O 源及 H 源。可輻射圖案化有機錫塗層之氣相沈積已描述於：上述'618 專利、以及 Wu（吳）等人之標題為「製造可 EUV 圖案化硬遮罩之方法（Methods for Making EUV Patternable Hard Masks）」的 PCT 第 WO 2019/217749 號公開申請案（以引用方式併入本文中）。輻射敏感性有機錫塗層之生產一般可藉由使揮發性有機錫前驅物 R_3SnL_3 與小的氣相分子進行反應來達成。

該反應可包含有機錫前驅物之水解／縮合，以使可水解的配位基水解，同時保持 Sn-C 鍵實質上不變。

【0030】關於基於輻射之圖案化的代表性製程（一般而言，例如極紫外（EUV）微影製程）的概述，係將光阻材料作為薄膜沈積或塗佈於基板上、進行曝光前烘烤、以輻射圖案進行曝光來生成潛像、進行曝光後烘烤、然後藉由溶液（「濕式」）製程或熱處理及／或電漿處理（「乾式」）製程進行顯影，以生成光阻之顯影圖案。若需要，可使用更少的步驟，並且可使用額外的步驟來製備具有用於顯影之潛像的塗層、及／或移除殘留物以提高圖案保真度。在本文中特別感興趣之處理包含乾式顯影步驟，儘管在一些實施態樣中，該乾式顯影製程可與初始濕式顯影及／或後續濕式清洗步驟結合。

【0031】可輻射圖案化之塗層所選擇的厚度可取決於所需製程。對於在單圖案化 EUV 微影（single-patterning EUV lithography）中的使用而言，一般係以產生具有低缺陷率及圖案化再現性的圖案來選擇塗層厚度。在一些實施態樣中，合適的塗層厚度可介於約 1 奈米及約 100 奈米之間，在又一些實施態樣中，在約 1.5 奈米至 50 奈米之間，且在又一些實施態樣中，在約 2 奈米至 25 奈米之間。此項技術領域中具有通常知識者將理解，塗層厚度之額外範圍係可設想到的，且該等額外範圍係在本揭露的範圍內。藉由氣相沈積技術製備的可輻射圖案化之塗層的塗層厚度一般可藉由適當選擇製程之反應時間或循環次數來控制。溶液沈積塗層之塗層厚度可基於黏度、溶液負載（solution loading）及濕塗層厚度來進行選擇。

【0032】 基板一般具有可使塗層材料沈積於其上的表面，且該基板可包含複數個層，其中該表面與最上層相關。基板並無特別限制，且可包含任何合理的材料，例如：矽、二氧化矽、其他無機材料（例如陶瓷）、半導體晶圓及聚合物材料。

【0033】 於沈積及形成可輻射圖案化之塗層後，在以輻射進行曝光之前，可採用進一步的處理。在一些實施態樣中，塗層可在約30°C與300°C之間加熱，在又一些實施態樣中，在約50°C與200°C之間加熱，且在又一些實施態樣中，在約80°C與150°C之間加熱。在一些實施態樣中，加熱可實行約10秒至約10分鐘，在又一些實施態樣中，實行約20秒至約5分鐘，且在又一些實施態樣中，實行約30秒至約4分鐘。上述明確範圍內之溫度及加熱持續時間的額外範圍係可設想到的且可預期的。

【0034】 圖案化及顯影：

【0035】 一般可藉由遮罩將輻射引導至經塗佈的基板，或者可使輻射束可控地在基板上方掃描。一般而言，輻射可包括電磁輻射、電子束（ β 輻射）或其他合適的輻射。一般而言，電磁輻射可具有期望波長或波長範圍，例如：可見光輻射、紫外線輻射或 X 射線輻射。輻射圖案可達成之解析度一般取決於輻射波長，並且更高解析度圖案一般可用更短波長之輻射來達成。因此，可期望使用紫外光、X 射線輻射或電子束來達成具有特別高解析度的圖案。

【0036】 根據以引用方式併入本文中的國際標準 ISO 21348(2007)，紫外光係在長於或等於 100 奈米且短於 400 奈米之波長之間延伸。氟化氬雷射器（krypton fluoride laser）可用作 248 奈米紫外光之來源。根據所接

受之標準，紫外範圍可以幾種方式細分，例如：自長於或等於 10 奈米至短於 121 奈米之極紫外線（EUV）、以及自長於或等於 122 奈米至短於 200 奈米之遠紫外線（far ultraviolet, FUV）。來自氟化氬雷射器（argon fluoride laser）之 193 奈米線可於 FUV 中用作輻射源。13.5 奈米之 EUV 光已被用於微影，並且此光係從使用高能雷射或放電脈衝而激發之 Xe 或 Sn 電漿源所產生。軟 X 射線可被定義為自長於或等於 0.1 奈米至短於 10 奈米。

【0037】基於塗層材料之設計，在具有縮合塗層材料之經輻照區域與 Sn-C 鍵實質上保持不變的未經輻照塗層材料之間可存在材料性質之大的對比。對於使用輻照後熱處理之實施態樣，輻照後熱處理可在約 45°C 至約 250°C 之溫度下實行，在額外的實施態樣中，在約 50°C 至約 190°C 之溫度下實行，且在又一些實施態樣中，在約 60°C 至約 175°C 之溫度下實行。曝光後加熱一般可實行至少約 0.1 分鐘，在又一些實施態樣中，實行約 0.5 分鐘至約 30 分鐘，且在額外的實施態樣中，實行約 0.75 分鐘至約 10 分鐘。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，在上述明確範圍內之輻照後加熱溫度及時間的額外範圍係可設想到的，且該等額外範圍係在本揭露之範圍內。如以下章節所述，在材料性質中的此種高對比係進一步促進顯影後於圖案中形成具有平滑邊緣的高解析度線。

【0038】一般而言，曝光後加熱步驟對於進一步使 R-基團裂解並由此提高圖案對比度而言可為重要的。申請人已發現，在實行熱處理及顯影前且在輻照後的延遲（曝光後延遲-PED）可改善圖案化結果。延遲之休息時間（rest time）可為至少約 20 分鐘，在又一些實施態樣中，為至少約 25 分鐘，且在其他實施態樣中，為約 30 分鐘至約 3 天。PED 可在例如惰性氣體、氧氣、空氣或改質空氣（例如，CO₂ 分壓可為 450 ppm 或大於 450 ppm 之經

CO₂增強之空氣及／或水含量被調整至目標值之空氣)之至少約200托之壓力至超過一大氣壓之壓力下實行，以獲得一致的製程結果。PED可在室溫或40°C至約130°C之溫度下實行。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內之PED參數的額外範圍係可被設想到的，且該等額外範圍係在本揭露之範圍內。PED的使用係進一步闡述於：Telecky (特萊基) 等人之標題為「無機阻劑圖案化之製程環境 (Process Environment for Inorganic Resist Patterning)」的美國第2021/0271170A號公開專利申請案 (以下稱為'170申請案)，該美國專利申請案以引用方式併入本案中。

【0039】 曝光後烘烤可在不同的氣氛下實行。在'170申請案中，發現曝光後處理係期望在至少為200托之壓力下完成。在曝光後烘烤 (PEB) 期間之氣氛可在各種氣氛下有效地實行。如在'170申請案中所示，CO₂濃度之相對適度的增加可期望增大圖案化之臨界尺寸，此表明可使用較低的劑量來達成目標解析度。在'170申請案中所使用的空氣未經乾燥，因此其亦含有水蒸氣。在本發明之乾式 (指基於氣體且並非不含水蒸氣) 圖案化之情境下，用於PEB之氣氛可相當於顯影前曝光所需的蒸氣物質，例如：O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、NO、NO₂及／或CO₂。很可能該等物質中之一些物質仍保持與阻劑材料相關聯，或者已經為後續顯影步驟修改了阻劑材料。錫+4離子可接受多達6個配位基，因此在未完全縮合的材料中，在一組特定的條件下可能存在有更多弱結合之中性配位基。具體而言，生成氧化環境之物質可影響乾式顯影步驟。

【0040】 熱顯影後氧化步驟可類似於PEB步驟進行。氧化步驟可涉及或可不涉及加熱。在氧化步驟期間，氣氛通常包含O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、

NO及／或NO₂。氣氛可包含如針對PEB所闡述的空氣及／或惰性氣體，並且壓力範圍及時間將同樣適用於此。

【0041】可在曝光後烘烤之後實行顯影。鑒於在曝光後烘烤期間之氣氛係被選擇為與氣相顯影步驟之背景氣氛相同或類似，顯影可相對直接地自PEB進行，並且PEB可被認為是對於所欲氣體之基板預曝光（preexposure）的至少一部分。在氣體驅動顯影步驟之情境中，背景氣氛意指氣氛中的除鹵化物顯影劑之外的額外氣體組分。若壓力改變，則可相應地調整泵送速率及／或流速。可以不同於乾式顯影所需氣氛之氣氛來實行PEB處理，該氣氛被選擇用來改善經輻照材料之縮合，在此種情形中，可適當地交換晶圓周圍之氣氛，並且可期望容許晶圓與經改變的氣氛平衡。

【0042】無論PEB被設計用來製備進行顯影之基板的程度如何，乾式顯影製程皆可藉由包含以下的參數進行表徵：腔室（chamber）氣氛之組成、腔室壓力、流速及溫度。關於組成，在一些實施態樣中，腔室氣氛包含鹵化物顯影劑、氧化氣體及視需要的額外氣體。若基於鹵化物之顯影係與單獨的氧化步驟結合，則腔室氣氛可包含鹵化物顯影劑及視需要的額外氣體（例如，二鹵化物及惰性氣體），儘管在顯影步驟中仍可包含氧化氣體。合適的鹵化物顯影劑包含例如HF、HCl、HBr、HI、BCl₃等。醯基鹵化物（acyl halide，RCOX）（例如，CH₃OC₂H₅）及羰基鹵化物（carbonyl halide，COX₂）（例如，COF₂及COCl₂）係與水反應以形成對應的鹵化氫，並且將為合適的鹵化物顯影劑，其中X為F、Cl、Br或I，且R為具有1至5個碳原子之烷基。通常，可使用鹵化物顯影劑化合物之混合物。可將鹵化物顯影劑引入腔室中以建立所需的氣體分壓，該氣體分壓可被認為與總壓力及其他

氣體構成成分無關。鹵化物顯影劑之分壓可為約50毫托（mT）至約25托，在又一些實施態樣中為約100毫托至約15托，且在額外的實施態樣中為約100毫托至約10托。鹵化物顯影劑之流速可取決於腔室氣氛之周轉率（turnover rate）及腔室大小，並且對於處理而言，該流速可為至少約10 sccm（標準立方公分／分鐘），在一些實施態樣中為約50 sccm至約10,000 sccm，在又一些實施態樣中為約100 sccm至約2500 sccm。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內之鹵化物顯影劑參數的額外範圍係可設想到的，且該等額外範圍係在本揭露之範圍內。顯影製程之其他氣體組分的合適參數係如下所述。

【0043】參照第1圖，示意性地示出了在顯影之前，基板102上之經圖案化之有機錫阻劑104之側視圖，其中未經輻照區域106的大部分為由式 $\text{RSnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 表示之有機錫氧化物氫氧化物組成物，其中 $0 < x < 3$ 。有機錫氧化物氫氧化物組成物通常包含具有Sn-C鍵之烷基配位基，並且其中Sn原子係整合至Sn-O鍵及／或Sn-OH鍵之網路中以形成氧化物氫氧化物網路。經輻照區域108的大部分係缺乏碳（即，Sn-C鍵濃度較低）及通常較未經輻照區域更為緻密（即，Sn-O-Sn鍵濃度較高），且通常由式 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x'/2))}(\text{OH})_{x'}$ 表示，其中 $0 < x' < 4$ ，及z通常顯著小於1，即，R對Sn之比率小於1。應理解，對有機錫材料進行輻照會導致Sn-C之裂解，並且經輻照區域之確切組成可取決於所遞送之輻射劑量以及膜之後續處理。舉例而言，額外的加熱（例如，曝光後烘烤）或額外的輻射曝光（例如，EUV或UV泛光曝光（flood exposure））可影響經輻照材料及未經輻照材料二者之組成。在任何情形中，相較於經輻照區域，未經輻照區域通常緻密性更低且更富

含碳。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，上述用於經輻照區域及未經輻照區域之式係針對教學目的而概括的，且並非意欲嚴格地代表三維材料之全部複雜性，甚至忽略由於普遍存在之微量污染物而導致之近似，申請人已經將微量污染物減少至低水準。

【0044】現在參照第2圖，示出了光阻之每一區域與鹵化物顯影劑（例如HBr、 BCl_3 ）之反應。對於通常包含緻密的Sn-O-Sn及Sn-OH網路之經輻照區域而言，可發生與鹵化物X之反應以形成揮發性 SnX_4 。然而，通常緻密性較經輻照區域小得多（即，Sn-O-Sn鍵濃度較低）之未經輻照區域可與鹵化物快速反應，以形成鹵化有機錫物質，例如 RSnX_3 。由於未經輻照區域之密度較低，在未經輻照區域中的反應係明顯更快速地發生，並且R配位基之保持可有助於鹵化產物之揮發性。對於某些R基團而言， RSnX_3 之不穩定性可導致快速分解／歧化為揮發性RX及非揮發性 SnX_2 產物。在暴露於鹵化物蒸氣之期間，除 RSnX_3 之外還可能會生成不穩定的鹵化有機錫物質，並且此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，此種不穩定性可導致不期望的副產物（例如， SnX_2 ）的形成。非揮發性金屬物質可在顯影製程結束時產生浮渣。

【0045】現在參照第3圖，示出了顯影後圖案之側視圖，其中使用鹵化物組成物實行顯影。經輻照區域基本上為完整的，並且在顯影後存留於基板上，而未經輻照區域除了不期望的殘留物之外大部分已被移除，該等殘留物包含帶有鹵化物顯影劑組成物之非揮發性反應產物。

【0046】現在參照第4圖及第5圖，相較於類似的第2圖及第3圖示意性地示出了由氧化劑之遞送而產生之改善。如本文中所述之氧化劑之遞送可

減少或消除涉及將錫+4還原成錫+2的非揮發性材料(例如, SnX_2)之形成。藉由減少不期望的副產物之形成, 可提高所需的揮發性產物之對應產率。因此, 第4圖示出了在存在有氧化劑之情況下的反應, 以避免形成 SnX_2 副產物。氧化氣體之存在可減緩鹵化反應, 但可對氣體濃度之比率進行調整, 以使得鹵化反應仍然能夠以適當的速率發生。第5圖示意性地示出了所得的更清潔的顯影結構。

【0047】 在一些實施態樣中, 本揭露闡述了在以鹵化物蒸氣對有機錫塗層進行顯影之期間能夠減輕非揮發性殘留物的形成之方法及組成物。如本文所述, 在顯影製程中引入氧化劑可改善以鹵化物組成物進行之顯影。在一些實施態樣中, 顯影劑氣氛可包含氧化劑混合物與鹵化物組成物。顯影劑氣氛可更包含惰性氣體, 該惰性氣體可用於保持腔室內之總壓力。在一些實施態樣中, 氧化劑可佔總混合物的至少1莫耳%, 在一些實施態樣中, 氧化劑可佔總混合物的至少20%莫耳, 在又一些實施態樣中, 氧化劑可佔總混合物之約50莫耳%至約99莫耳%, 且在又一些實施態樣中, 氧化劑可佔總混合物之約75莫耳%至約90莫耳%。該等數量可取決於塗層之性質、以及鹵素劑及氧化劑之強度。對於相對強之氧化劑(例如, O_3 或 H_2O_2)而言, 顯影氣氛可具有約1莫耳%至約15莫耳%之氧化劑, 在一些實施態樣中具有約1莫耳%至約12莫耳%之氧化劑, 且在又一些實施態樣中具有約2莫耳%至約10莫耳%之氧化劑。對於相對弱之氧化劑(例如, O_2 或 H_2O)而言, 顯影組成物可具有約10莫耳%至約99莫耳%之氧化劑, 在又一些實施態樣中具有約15莫耳%至約95莫耳%之氧化劑, 且在其他實施態樣中具有約50莫耳%至約90莫耳%之氧化劑, 以及具有由該等範圍以該下限及上限之不

同組合所形成之範圍的氧化劑。在處理室中的氧化劑之流速通常與鹵化物顯影劑相當，以在腔室中產生所需的氣體物質比。因此，氧化劑之流速可跨越為約1 sccm至約100,000 sccm、並且在又一些實施態樣中為約10 sccm至約25,000 sccm之大的範圍。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，在上述明確範圍內之氧化氣體參數的額外範圍為可設想到的，且該等額外範圍係在本揭露之範圍內。

【0048】此外，可期望顯影劑氣氛更包含視需要的二鹵化物（dihalide）、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 或前述的混合物，以提供另一種鹵化物源。在不將惰性氣體之貢獻計算在內的情況下，顯影氣氛可包含約0.5莫耳%至約15莫耳%之二鹵化物（若存在），且在又一些實施態樣中包含約1莫耳%至約10莫耳%之二鹵化物（若存在）。基於輔助化合物之莫耳百分比，可將二鹵化物之流速設置成與鹵化物顯影劑及氧化氣體之總流量成比例。可提供惰性氣體作為緩和劑（moderator）及／或以將壓力保持於所需值，而不必增加活性化合物之量。惰性氣體之流速可取決於目標腔室壓力，但可介於約10 sccm至約200,000 sccm之範圍內，並且在又一些實施態樣中介於約50 sccm至約100,000 sccm之範圍內。在一些實施態樣中，鹵化物顯影劑可與空氣共混以實行顯影，並且可對空氣補充或不補充額外的氧化化合物、及／或進行或不進行乾燥、部分乾燥或補水以調整水蒸氣含量。空氣係提供自然量的惰性氣體（主要為 N_2 及一些Ar）以及一些 CO_2 ，但可對空氣補充氮氣或其他惰性氣體以調整其濃度。類似地，具有空氣之組分的氣體組成物可藉由對適當的氣體物質進行混合以達成所需的氣體濃度來形成。若使用空氣，則可基於總流量之構成組分（特別是惰性氣體、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、

鹵化物顯影劑及補充物質) 來評估流速。在所揭露範圍內之額外範圍為可設想到的, 且該些額外範圍係在本揭露之範圍內。顯影劑組成物可與惰性氣體一起被遞送, 就上述顯影劑組成物之莫耳濃度而言, 不考量惰性氣體。可單獨地對惰性氣體流量進行調整, 以影響顯影速率以及流經設備之流速。

【0049】 在一些實施態樣中, 作為另外一種選擇, 氧化劑可在包含以鹵化物組成物進行顯影之多步驟製程中被遞送。舉例而言, 在一些實施態樣中, 在以鹵化物組成物進行顯影之前, 可使有機錫塗層在熱處理或電漿處理中暴露於氧化劑。如上所述, 此種在氧化氣氛中之預暴露可與PEB結合及/或作為一單獨的步驟而實行。預暴露對於提供一種預防性方法來限制浮渣形成而言可為期望的, 此可能係特別高效的。類似地, 在一些實施態樣中, 在以鹵化物組成物進行顯影之後, 可在熱處理或電漿處理中使有機錫塗層暴露於氧化劑。在一些實施態樣中, 可實行包含暴露於鹵化物組成物之主要顯影步驟, 隨後在熱處理或電漿處理中暴露於氧化劑。然後, 處理流程之後可接著進行第二顯影製程步驟(基於鹵化物之熱顯影)或浮渣移除步驟, 其可包含暴露於鹵化物組成物或對比度增強劑。第二顯影或浮渣移除步驟可為乾式製程或基於溶液之製程。在一些實施態樣中, 可實行循環製程, 其中將在熱處理中暴露於氧化劑且隨後進行之包含鹵化物之顯影製程重複一或多次。在又一些實施態樣中, 氧化劑可在鹵化物顯影劑之遞送之前、期間及之後持續存在, 或者在此延長時段之一部分中持續存在, 其中可對個別遞送步驟之時序進行調整以獲得所需的圖案化結果。舉例而言, 可利用空氣(可能補充有其他氣體)來實行PEB, 可利用空氣及添

加的鹵化物顯影劑來形成乾式顯影，並且在顯影步驟之後，可利用空氣、氮氣或其他氣體來對腔室進行沖洗。

【0050】 在一些實施態樣中，氧化劑可包含含氧物質，例如 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO_2 、 NO 、或前述的混合物。在一些實施態樣中，合適的氧化劑可包含能夠實質上將 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} 、或者犧牲性地防止 Sn^{4+} 還原成 Sn^{2+} 之氧化劑。關於該等提出之機制，申請人不希望被理論所限制。氧化劑可以例如以下任何合適的方法遞送至基板：在熱處理或電漿處理中使氧化劑蒸氣流過基板上方，或者在一些實施態樣中，作為液體組成物，該氧化劑可作為氣溶膠（aerosol）而進行遞送。

【0051】 在一些實施態樣中，熱處理可包含在與氧化劑及／或顯影組成物接觸的期間內控制基板之溫度。此種熱處理通常可包含冷卻或加熱。在一些實施態樣中，在將基板暴露於氧化劑及／或顯影組成物的期間對基板進行冷卻可能為有益的，以便更佳地控制反應速率並提高後續的圖案保真度。然而，基於熱的乾式顯影步驟可在合適的溫度下形成，該溫度通常為約 $-80^{\circ}C$ 至約 $400^{\circ}C$ ，在又一些實施態樣中為約 $-25^{\circ}C$ 至約 $250^{\circ}C$ ，在其他實施態樣中為約 $-10^{\circ}C$ 至約 $150^{\circ}C$ ，且在一些實施態樣中為約 $0^{\circ}C$ 至約 $100^{\circ}C$ 。對在一些冷卻的實施態樣而言，液態氮可為特別有用的冷卻劑。在其他實施態樣中，熱處理可包含對基板進行加熱。顯影時間可介於約2秒至約10分鐘之範圍內，在又一些實施態樣中介於約5秒至約7分鐘之範圍內，且在其他實施態樣中介於約8秒至約5分鐘之範圍內。溫度之選擇可取決於顯影氣體之濃度及組成。此項技術領域中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內之額外溫度及時間範圍為可設想到的，且該等額外溫度及時

間範圍係在本揭露之範圍內。通常，可部分地基於氣體流速及壓力來選擇處理時間及溫度。在本文中所闡述的乾式顯影處理可在初步顯影步驟（例如，基於溶液之顯影步驟或電漿顯影步驟）之後實行，在此種情形中，若需要，則可將乾式熱顯影視為一去浮渣步驟。

【0052】 在一些實施態樣中，可期望在初始鹵化物顯影製程之後實行清洗／去浮渣處理。在一些實施態樣中，清洗／去浮渣處理可包含將基板暴露於液體清洗／去浮渣組成物。清洗／去浮渣組成物可藉由此項技術領域中已知的任何方式被遞送至基板，例如在晶圓靜止（即靜態過程）或旋轉（即動態過程）時將一定體積之液體分配至晶圓之表面上。在Kocsis（柯齊士）等人之標題為「經圖案化的有機金屬光阻及圖案化方法（**Patterned Organometallic Photoresists and Method of Patterning**）」的第11,480,874B2號美國專利中闡述了使用清洗液來實行去浮渣，該美國專利以引用方式併入本文中。在'627申請案中所闡述之液體顯影劑亦可用作清洗劑。在其他實施態樣中，清洗／去浮渣處理可包含在乾熱處理或電漿處理中將基板暴露於清洗／去浮渣組成物。在一些實施態樣中，清洗／去浮渣組成物可包含醇、羧酸、酮、酯、醚、或前述的混合物。電漿蝕刻對於移除浮渣而言可為期望的。舉例而言，包含氮、氫或鹵化物之電漿可有效地用於浮渣移除及／或圖案平滑化。用於電漿處理之合適的鹵化物化合物包含例如 SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 HCl 、 BCl_3 、 HBr 、及前述的混合物等。與本文中所論述之基於熱蒸氣的顯影製程相比，此種電漿通常包含自由基及／或離子，並且通常可藉由物理蝕刻製程來對阻劑材料及／或浮渣進行蝕刻。電漿處理可在通常低於約2托之壓力下實行，並且在又一些實施態樣中在約

50毫托至約1托之壓力下實行。電漿蝕刻之流速可為約50 sccm至約1000 sccm。可使用合適的RF (radio frequency, 射頻) 頻率, 並且在約10伏特 (V) 至約500伏特之偏壓下, 電漿功率可為約10瓦特 (W) 至約1000瓦特。電漿處理通常對溫度不特別敏感, 並且可在室溫下實行。電漿處理時間可為短的, 例如為約0.1秒 (s) 至約10秒。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到, 在上述明確範圍內之電漿去浮渣之額外範圍為可設想到的, 且該等額外範圍係在本揭露之範圍內。

【0053】 在一些實施態樣中, 清洗／去浮渣組成物可視需要於存在有惰性氣體 (例如, N₂、He、Ne、Ar、Kr及／或Xe) 之情況下遞送, 此通常涉及經由系統之脈衝流動或連續流動。惰性氣體流之量可緩和顯影及／或清洗 (對比度增強) 反應。若存在, 則惰性氣體通常可在約1莫耳百分比 (莫耳%) 至約99莫耳%之範圍內選擇, 並且可為此範圍內之任何值或範圍。

【0054】 關於本文中之電漿處理, 可期望將經顯影之基板與電漿接觸以移除浮渣。在電漿處理中, 將光阻暴露於合適的化學物質, 該合適的化學物質包含一或多種氣體之離子及／或自由基。電漿處理可發生在電漿產生室中或電漿產生室附近, 使得離子及／或自由基可觸及光阻材料。電漿產生室可包含任何合適的電漿反應器, 例如電感耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 反應器、變壓器耦合電漿 (transformer-coupled plasma, TCP) 反應器或電容耦合電漿 (capacitively-coupled plasma, CCP) 反應器。可利用此項技術領域中已知的適當技術及設備來配置該等反應器。電漿強度可利用功率、電壓及頻率來進行表徵。合適的電漿功率可為約50瓦特至約1000瓦特。在基板與電漿源之間的電漿偏壓通常可介於約10伏特

與500伏特之間。該頻率通常可在高射頻範圍內。在該等電漿表徵範圍內之子範圍及數值為可設想到的，並且該等子範圍及數值係在本揭露之範圍內。

【0055】 在顯影製程之一些實施態樣中，多個入口及出口可附接至腔室，以將所需的氣體及／或蒸氣遞送至腔室中，並藉由真空或氣體流動而自腔室中移除物質。可於腔室內、或緊鄰腔室而存在有一用於基板（包含需要進行顯影之光阻）的底座（mount），使得相關的電漿所產生之離子及／或自由基可觸及該基板表面上的光阻。

【0056】 藉由以所需的流速及／或恆定壓力使清洗／去浮渣組成物流入腔室中，可將清洗／去浮渣組成物引入含有基板之電漿處理室。當設定有目標值時，流速及壓力可具有瞬態行為（transient behaviors）。若在製程中使用多於一種的清洗／去浮渣化合物（電漿產生化合物）及／或惰性氣體，則可對每一各別化合物及／或惰性氣體之分壓及／或流速進行控制。在一些實施態樣中，在腔室中的每種化合物之分壓可在約5毫托（mT）與約1000毫托之間，在其他實施態樣中在約50毫托至約800毫托之間，在其他實施態樣中在約100毫托至約700毫托之間，且在又一些實施態樣中在約250毫托至約500毫托之間。可對惰性氣體濃度進行調整，以獲得所需的腔室壓力。可利用特定的泵送速率藉由改變進入處理室中之每一各別氣體之流速來控制壓力，例如：在一些實施態樣中，流速在約100 sccm至約1000 sccm之間；在其他實施態樣中，流速在約200 sccm至約800 sccm之間；以及，在又一些實施態樣中，在約300 sccm至約600 sccm之間。此項技術領域中具有通常知識者將會理解，在上述範圍內之壓力及流速之額外範圍為可設想到的，並且該等額外範圍係在本揭露之範圍內。

【0057】 在包含鹵化物組成物之初始顯影製程之後，可期望在經圖案化的基板上進行進一步的熱處理或電漿處理。在一些實施態樣中，初始顯影製程可包含一溶劑顯影製程。已針對負型處理及正型處理二者闡述了有機錫阻劑之溶劑顯影。在初始顯影期間，基於以上論述，例如在負型顯影製程或正型顯影製程中係自基板移除大量材料。然而，在某些情形中，由於例如不完全顯影、材料不均勻性及隨機效應（stochastic effect），初始顯影製程可能會產生具有不合意的高線寬粗糙度（line-width roughness，LWR）及／或缺陷（例如，存留於基板上之浮渣、殘留物、微橋（microbridge）等）之圖案。因此，在一些實施態樣中，可期望進行進一步的熱或電漿處理來移除不需要的材料，該等不需要的材料可能更易受在本文中所述之顯影化學物質之影響。

【0058】 合適的處理系統300之示意性佈局係呈現於第6圖中。處理系統300具有蒸氣遞送系統301及處理室314。在一些實施態樣中，蒸氣遞送系統301包含製程氣體組合作件302。製程氣體組合作件302之示意性繪示旨在傳達製程氣體組合作件內潛在的一個或複數個獨立受控的製程氣體貯存器之概念。在一些實施態樣中，蒸氣遞送系統301包含製程液體組合作件303，製程液體組合作件303亦可包含一個或複數個獨立受控的貯存器。如上所述，製程氣體組合作件302及／或製程液體組合作件303可包含鹵化物源及氧化劑源，且在一些實施態樣中，可包含輔助製程氣體。在一些實施態樣中，蒸氣遞送系統301包含惰性氣體組合作件304。若將由蒸氣遞送系統來供應空氣，則空氣可來自製程氣體組合作件302中之貯存器或來自從周圍大氣中捕獲空氣之進氣口。蒸氣遞送系統301可包含空氣調節機（air conditioner）以對空氣

進行乾燥及／或補水，從而達到目標濕度水準。製程液體組合作件303可被配置成經由液體流量控制器305而將製程液體遞送至汽化單元306，汽化單元306可為起泡器（bubbler）、閃速蒸發器（flash evaporator）或其他方便的組件。惰性氣體（例如，來自惰性氣體組合作件304之惰性氣體）可被遞送至製程液體組合作件303，以便於蒸氣遞送。混合單元307係接收來自製程氣體組合作件302之製程氣體、來自汽化單元306之汽化製程液體、及／或來自惰性氣體組合作件304之惰性氣體的受控流，所述製程氣體、汽化製程液體及／或惰性氣體中之每一者係藉由一或多個入口閥308進行控制，入口閥308可包含質量流量控制器（mass flow controller）。可提供溫度控制器309來控制進入處理室314之處理蒸氣312之溫度，並且溫度控制器309可包含加熱器及／或冷卻器。在一些實施態樣中，蒸氣遞送系統301具有電漿單元310。

【0059】處理室314可包含蒸氣分配單元316。蒸氣分配單元316可具有各種形狀及設計。在一些實施態樣中，蒸氣分配單元316具有包含多埠設計（multiple port design）之蓮蓬頭形狀，其一個實施態樣示出於第7圖中。處理室314具有支架318，在一些實施態樣中，支架318可固持複數個基板（例如晶圓）。基板320位於蒸氣分配單元316之下方，並放置於支架318上。在一些實施態樣中，支架318可藉由加熱／冷卻單元322進行溫度控制。支架318可連接至電動機以為了基板處理而旋轉支架318。支架318可被手動或遙控升高或降低，以調整基板與蒸氣分配單元之間的距離。壓力閥324係控制在處理室314中的揮發性反應產物之壓力及濃度。壓力閥324可連接至真空幫浦。在一些實施態樣中，處理系統300具有直接連接至處理室314

之遙控電漿單元 (remote plasma unit)。在第6圖所示之實施態樣中，遙控電漿單元具有匹配網路328及RF電源供應330。在一些實施態樣中，提供控制器326來遙控控制處理系統300之元件。顯影設備之額外設備細節在此項技術領域中為眾所周知的，如在Yamamoto (山本) 等人之標題為「清潔設備及清潔方法塗佈器／顯影器及塗佈及顯影方法、以及電腦可讀取儲存媒體 (Cleaning Apparatus and Cleaning Method Coater/Developer and Coating and Developing Method, and Computer Readable Storing Medium)」的美國第2014/0352736A1號公開專利申請案、以及Dictus (迪奇托斯) 等人之標題為「利用有機蒸氣之光阻顯影 (Photoresist Development With Organic Vapor)」的PCT第WO 2022/125388號公開申請案中所述，所述二個申請案以引用方式併入本案中。

【0060】在顯影步驟完成後，可對塗層材料進行熱處理，以進一步使材料縮合，並進一步對材料進行脫水、緻密化或自材料中移除殘留的顯影劑。對於氧化物塗層材料被併入最終裝置中的實施態樣而言，此種熱處理可為特別期望的，儘管對於塗層材料被用作光阻且最終被移除的一些實施態樣而言，若穩定塗層材料以促進進一步的圖案化是期望的，則可期望進行熱處理。具體而言，經圖案化的塗層材料之烘烤可在經圖案化的塗層材料表現出期望的蝕刻選擇性水準的條件下進行。在一些實施態樣中，經圖案化的塗層材料可被加熱至為約100°C至約600°C、在又一些實施態樣中為約175°C至約500°C、且在額外的實施態樣中為約200°C至約400°C之溫度。加熱可進行至少約1分鐘，在其他實施態樣中進行約2分鐘至約1小時，在又一些實施態樣中進行約2.5分鐘至約25分鐘。加熱可於空氣、真空或惰性氣

體環境（例如Ar或N₂）中進行。此項技術領域中具有通常知識者將會認識到，於上述明確範圍內之用於熱處理之額外溫度及時間範圍為可設想到的，並且該等額外溫度及時間範圍係在本揭露之範圍內。同樣地，包括毯式紫外曝光（blanket UV exposure）或暴露於例如O₂、O₃、H₂O₂等氧化電漿之非熱處理亦可用於類似目的。

【0061】 一旦完成圖案之顯影並且完成任何去浮渣，便可將經圖案化的材料用作進一步對基板進行處理之遮罩。該遮罩可用於蝕刻至基板中及／或沈積於基板上。如此一來，可對基板進行修改以引入各種功能性。一般而言，為了裝置的形成，係重複進行圖案化以形成所需的結構。若需要，則可使用適當的濕式或乾式蝕刻來剝離由基於金屬氧化物之圖案化材料所形成之遮罩。

【0062】 進一步的發明概念

【0063】 A1. 一種用於對經輻照基板進行轉換以沿著表面形成一物理圖案的方法，其中該經輻照基板包含以輻射進行圖案化之輻射敏感性有機錫組成物，該方法包含：

在殼體中對具有一表面之基板實行曝光後烘烤（PEB），該表面具有一圖案，該圖案由具有碳-金屬鍵之有機金屬輻射敏感性材料之輻照區域及未輻照區域所產生，其中在包含氧源分子之氣氛下，在至少約200托之壓力下在60°C至約250°C之溫度下實行加熱達約0.1分鐘至約30分鐘；

藉由將鹵系顯影氣體引入殼體中以實質上移除未經輻照之有機金屬輻射敏感性材料並形成物理圖案來對該物理圖案進行顯影。

【0064】 A2. 如發明概念A1所述之方法，其中PEB係在包含空氣之氣氛下實行。

【0065】 A3. 如發明概念A2所述之方法，其中對空氣進行調節以調整水含量及／或CO₂含量。

【0066】 A4. 如發明概念A1所述之方法，其中在將殼體調整至約-25°C至約150°C之溫度後，將鹵系顯影氣體引入殼體中。

【0067】 A5. 如發明概念A1所述之方法，其中在PEB之後及引入鹵系顯影氣體之前，不對殼體進行沖洗。

【0068】 A6. 如發明概念A1所述之方法，其中藉由與EUV輻射接觸來形成經輻照區域。

【0069】 A7. 如發明概念A1所述之方法，其中有機金屬輻射敏感性材料係包含由式 $R\text{SnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 表示之有機錫氧化物-氫氧化物組成物，其中 $0 < x < 3$ ，並且R形成碳-錫鍵且為具有1至31個碳原子之烴基，其中具有二級鍵結碳原子之基團具有3至31個碳原子，且具有三級鍵結碳原子之基團具有4至31個碳原子，R視需要具有不飽和碳鍵或芳族碳鍵。

【0070】 A8. 如發明概念A7所述之方法，其中碳-錫鍵係藉由輻射發生裂解以形成經輻照區域。

【0071】 A9. 如發明概念A1所述之方法，其中顯影為熱處理，顯影步驟在約-25°C至約250°C之溫度下實行。

【0072】 A10. 如發明概念A1所述之方法，其中該處理在壓力至少為約5托之腔室內實行。

【0073】 A11. 如發明概念A1所述之方法，其中以約50 sccm至約5000 sccm之流速提供該鹵系顯影劑。

【0074】 A12. 如發明概念A1所述之方法，其中該鹵系顯影氣體包含至少約50莫耳%之除惰性氣體之外的氧源化合物。

【0075】 A13. 如發明概念A1所述之方法，其中該鹵系顯影氣體包含空氣。

【0076】 A14. 如發明概念A1所述之方法，其中該鹵系顯影氣體包含約1莫耳%至約10莫耳%之除惰性氣體成分之外的二鹵化物。

【0077】 A15. 如發明概念A1所述之方法，更包含在完成該顯影以至少部分地移除該帶有碳-錫鍵之有機錫組成物之後，實行電漿去浮渣。

【0078】 B1. 一種用於對經輻照基板進行轉換以沿著表面形成一物理圖案的方法，其中該經輻照基板包含以輻射進行圖案化之輻射敏感性有機錫組成物，該方法包含：

藉由將鹵素顯影氣體引入殼體中以實質上移除未經輻照之有機金屬輻射敏感性材料並形成物理圖案來對物理圖案進行顯影；

在包含氧源分子之氣氛下，使具有位於基板上之物理圖案的基板經受氧化達約0.1分鐘至約30分鐘，以形成經氧化的圖案化基板；以及
使經氧化的圖案化基板與鹵素顯影氣體接觸以改善圖案顯影。

【0079】 B2. 如發明概念B1所述之方法，其中加熱在至少為約200托之壓力下在60°C至約250°C之溫度下實行。

【0080】 B3. 如發明概念B1所述之方法，其中在至少為約200托之壓力下實行經受氧化。

【0081】 B4. 如發明概念B1所述之方法，其中氧源分子包含 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、或前述的組合。

【0082】 B5. 如發明概念B1所述之方法，其中在氧化期間之氣氛包含空氣。

【0083】 B6. 如發明概念B1所述之方法，其中在不對氧化氣氛進行沖洗之情況下實行接觸步驟。

【0084】 B7. 如發明概念B1所述之方法，其中鹵素顯影氣體包含 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、鹵基鹵化物（ $RCOX$ ）、羰基鹵化物（ COX_2 ）、或前述的混合物，其中 X 為 F 、 Cl 、 Br 或 I ，且 R 為具有1至5個碳原子之烷基。

【0085】 B8. 如發明概念B1所述之方法，其中該氧源化合物包含 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO_2 、 NO 、或前述的混合物。

【0086】 B9. 如發明概念B1所述之方法，其中顯影及接觸為在約 $-25^{\circ}C$ 至約 $250^{\circ}C$ 之溫度下實行之熱處理。

【0087】 B10. 如發明概念B1所述之方法，其中顯影係在壓力至少為約5托之腔室內實行。

【0088】 B11. 如發明概念B1所述之方法，其中以約50 sccm至約5000 sccm之流速提供鹵素顯影氣體。

【0089】 B12. 如發明概念B1所述之方法，其中帶有碳-錫鍵之有機錫組成物包含由式 $RSnO_{1.5-x/2}(OH)_x$ 表示之組成物，其中 $0 < x < 3$ ，並且 R 形成碳-錫鍵且為具有1至31個碳原子之烴基，其中具有二級鍵結碳原子之基團具有3至31個碳原子，且具有三級鍵結碳原子之基團具有4至31個碳原子， R 視需要具有不飽和碳鍵或芳族碳鍵。

【0090】 B13. 如發明概念B1所述之方法，其中鹵素顯影氣體包含約1莫耳%至約10莫耳%之除惰性氣體成分之外的二鹵化物。

【0091】 [相關申請案之交叉參考]

【0092】 本申請案主張由de Schepper（德謝普）等人於2023年6月6日提出申請且標題為「有機金屬阻劑之氧化製程及顯影（Oxidizing Process and Development of Organometallic Resist）」之共同未決臨時專利申請案63/349,187之優先權，該共同未決臨時專利申請案以引用方式併入本文中。

【0093】 上述實施態樣旨在為說明性而不進行限制。額外的實施態樣係在申請專利範圍內。此外，儘管已經參考特定實施態樣闡述了本發明，但熟習此項技術者將認識到，於不背離本發明之精神及範圍的情況下，可作出形式及細節上的改變。上述文獻以引用方式之任何併入皆受限制，使得不會併入與本文之明確揭露內容相反之任何標的。就特定結構、組成及／或製程於本文中被闡述為具有組件、元件、成分或其他分區而言，應理解，除非另外特別指出，否則本文之揭露內容涵蓋該等特定實施態樣、包括該等特定組件、元件、成分、其他分區、或前述組合之實施態樣以及基本上由此等特定組件、成分或其他分區、或前述組合組成之實施態樣，該等實施態樣可包含不改變標的之基本性質的額外特徵，如於論述中所建議的。如此項技術中具有通常知識者將理解，除非另外明確指出，否則在本文中使用的用語「約」係指特定參數之量測誤差。

【符號說明】

【0094】

- 102: 基板
- 104: 有機錫阻劑
- 106: 未經輻照區域
- 108: 經輻照區域
- 300: 處理系統
- 301: 蒸氣遞送系統
- 302: 製程氣體組合作
- 303: 製程液體組合作
- 304: 惰性氣體組合作
- 305: 液體流量控制器
- 306: 汽化單元
- 307: 混合單元
- 308: 入口閥
- 309: 溫度控制器
- 310: 電漿單元
- 312: 處理蒸氣
- 314: 處理室
- 316: 蒸氣分配單元
- 318: 支架
- 320: 基板
- 322: 加熱／冷卻單元

324: 壓力閥

326: 控制器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種對以輻射圖案化並具有潛像（latent image）之有機錫組成物實行乾式顯影的方法，該方法包含：

以包含鹵系顯影劑（halogen based developer）及氧源化合物（oxygen source compound）之氣體顯影一結構，其中該結構包含具有組成物層之基板，該組成物層具有潛像，該潛像具有具至少部分縮合之錫氧化物-氫氧化物的區域、且具有帶有碳-錫鍵之有機錫組成物的分離區域，並且其中該顯影係至少部分地移除該帶有碳-錫鍵之有機錫組成物。

【請求項2】 如請求項1所述之方法，其中該鹵系顯影劑包含HF、HCl、HBr、HI、醯基鹵化物（acyl halide， RCOX ）、羰基鹵化物（carbonyl halide， COX_2 ）、或其混合物，其中X為F、Cl、Br或I，且R為具有1至5個碳原子之烷基。

【請求項3】 如請求項1所述之方法，其中該鹵系顯影劑包含HF、HCl、HBr、HI、或其混合物。

【請求項4】 如請求項1所述之方法，其中該氧源化合物包含 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO_2 、NO、或其混合物。

【請求項5】 如請求項1所述之方法，其中該帶有碳-錫鍵之有機錫組成物係包含由式 $\text{RSnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 表示之組成物，其中 $0 < x < 3$ ，並且R形成碳-錫鍵且係為具有1至31個碳原子之烴基，其中具有二級鍵結碳原子（secondary-bonded carbon atom）之基團具有3至31個碳原子，且具有三

級鍵結碳原子之基團具有4至31個碳原子，該R視需要具有不飽和碳鍵或芳族碳鍵。

【請求項6】 如請求項5所述之方法，其中該至少部分縮合的錫氧化物-氫氧化物係由 $\text{RSnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 形成，其中碳-錫鍵係以輻射裂解。

【請求項7】 如請求項1所述之方法，其中該顯影為熱處理，且顯影步驟在約 -25°C 至約 250°C 之溫度下實行。

【請求項8】 如請求項7所述之方法，其中該顯影為熱處理，且該顯影步驟在約 0°C 至約 150°C 之溫度下實行。

【請求項9】 如請求項8所述之方法，其中該處理係在壓力為至少約5托（torr）之腔室內實行。

【請求項10】 如請求項1所述之方法，其中以約50 sccm（標準立方公分／分鐘）至約5000 sccm之流速提供該鹵系顯影劑。

【請求項11】 如請求項1所述之方法，其中該氣體包含至少約50莫耳%之除惰性氣體之外的氧源化合物。

【請求項12】 如請求項1所述之方法，其中該氣體包含空氣。

【請求項13】 如請求項12所述之方法，其中對該空氣之含水量進行調整以達成所需的水分壓。

【請求項14】 如請求項1所述之方法，其中該氣體包含約1莫耳%至約10莫耳%之除惰性氣體成分之外的二鹵化物（dihalide）。

【請求項15】 如請求項1之所述方法，其中輻射係使碳-錫鍵裂解。

【請求項16】 如請求項1所述之方法，更包含在該顯影步驟之前實行曝光後烘烤（post-exposure bake，PEB）步驟，包含在至少約200托之壓力下將該結構加熱至約60°C至約250°C之溫度達約0.1分鐘至約5分鐘。

【請求項17】 如請求項16所述之方法，其中PEB期間之氣氛係包含O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、CO₂、或其組合。

【請求項18】 如請求項16所述之方法，其中該PEB期間之氣氛係包含空氣。

【請求項19】 如請求項16所述之方法，其中在不清除該PEB氣氛的情形下實行該顯影步驟。

【請求項20】 如請求項1所述之方法，更包含在完成該顯影以至少部分地移除該帶有碳-錫鍵之有機錫組成物之後，實行電漿去浮渣（plasma descumming）。

【請求項21】 一種顯影室（development chamber），包含：

殼體（enclosure），配置成經由幫浦及合適的壓力感測器之操作來達成一受控的壓力；

基板支架（substrate support），位於該殼體內；

顯影能量源（development energy source），包含加熱器、冷卻器及／或電漿源，配置成朝向安裝於該基板支架上之基板遞送能量；

鹵化物顯影劑源（halide developer source），配置成將鹵化物顯影劑之氣體自貯存器經由流量調節器（flow regulator）而遞送至該殼體中；以及

氧化化合物源（oxygen compound source），配置成將含氧化合物之蒸氣自貯存器經由流量調節器遞送至該殼體中。

【請求項22】如請求項21所述之顯影室，其中該顯影能量源包含加熱器及／或冷卻器。

【請求項23】如請求項21所述之顯影室，其中該鹵化物顯影劑源包含鹵化氫源。

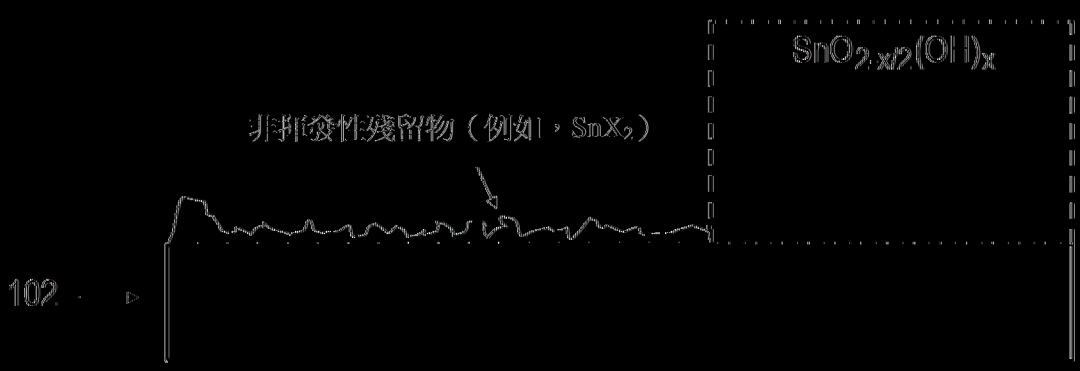
【請求項24】如請求項21所述之顯影室，其中該氧化化合物源包含空氣。

【請求項25】如請求項24所述之顯影室，更包含空氣調節機，該空氣調節機係對空氣進行乾燥或補水以達成所需的濕度水準。

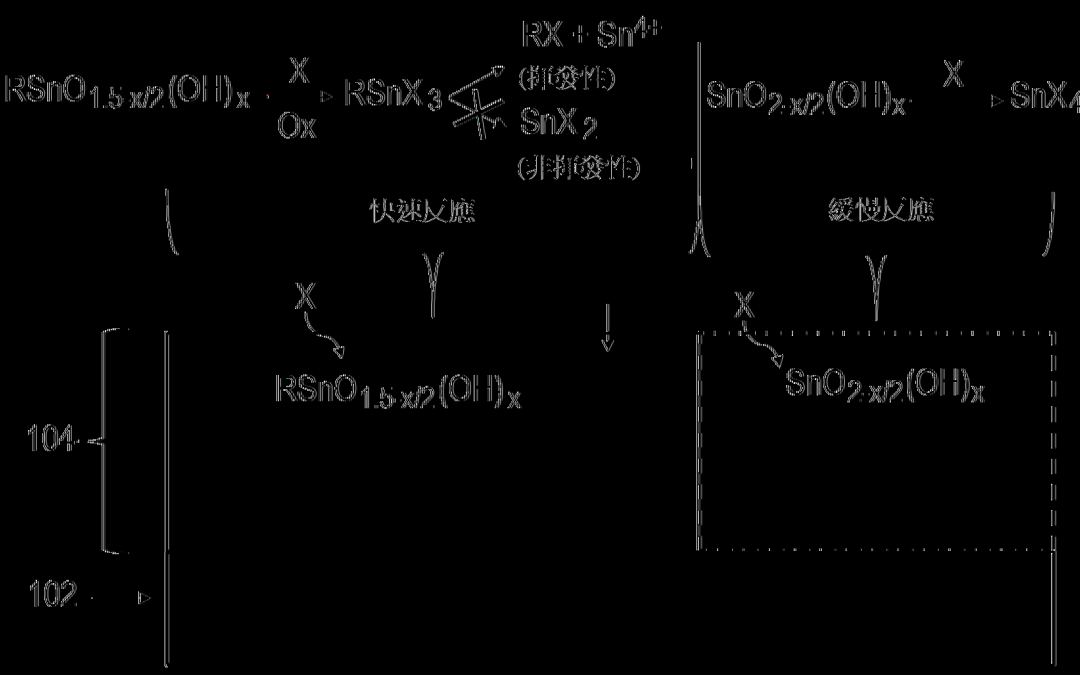
【請求項26】如請求項21所述之顯影室，更包含控制器，用於對溫度、流量及／或泵送進行監測及調整，以保持目標製程條件。

【請求項27】如請求項21所述之顯影室，該鹵化物顯影劑源係配置成朝向安裝於該基板支架上之基板遞送該氣體。

【請求項28】如請求項21所述之顯影室，其中該基板支架可支撐複數個基板。



第 3 圖



第 4 圖

