



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116134381 A

(43) 申请公布日 2023.05.16

(21) 申请号 202180061016.1

(22) 申请日 2021.07.16

(30) 优先权数据

62/705,853 2020.07.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/042104 2021.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/016124 EN 2022.01.20

(71) 申请人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 埃里克·卡尔文·汉森 吴呈昊

蒂莫西·威廉·威德曼

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

专利代理师 樊英如 张静

(51) Int.Cl.

G03F 7/16 (2006.01)

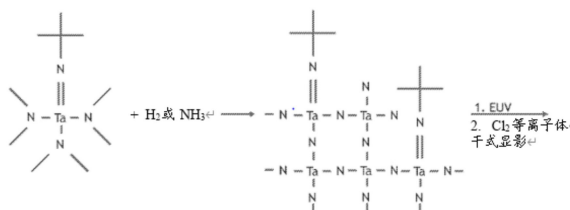
权利要求书4页 说明书43页 附图10页

(54) 发明名称

含钽光致抗蚀剂

(57) 摘要

本公开内容涉及用基于钽的前体形成的膜以及形成与使用此类膜的方法。膜可以用作光可图案化的膜或对辐射敏感的膜。在非限制性的实施方案中,辐射可包含极紫外线(EUV)或深紫外线(DUV)辐射。



1. 一种堆叠件,其包含:

半导体衬底,其具有上表面;以及

对图案化辐射敏感的膜,其被设置在所述半导体衬底的所述上表面上,其中所述膜包含钽和锡。

2. 根据权利要求1所述的堆叠件,其中所述对图案化辐射敏感的膜包含对极紫外线(EUV)敏感的膜。

3. 根据权利要求2所述的堆叠件,其中所述对图案化辐射敏感的膜包括含有钽和锡的混合有机金属膜。

4. 根据权利要求2所述的堆叠件,其中所述对图案化辐射敏感的膜包含设置在含锡层的上表面或下表面上的含钽层。

5. 根据权利要求2所述的堆叠件,其中所述对图案化辐射敏感的膜具有从约5nm至约40nm的厚度。

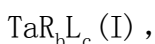
6. 一种形成膜的方法,其包括:

在衬底的表面上沉积基于钽的前体以提供对图案化辐射敏感的膜,其中所述基于钽的前体包含对图案化辐射敏感的成分。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述对图案化辐射敏感的膜包含对极紫外线(EUV)敏感的膜。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述基于钽的前体的所述对图案化辐射敏感的成分包含对EUV不稳定的基团。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述基于钽的前体包含具有下列化学式(I)的结构:



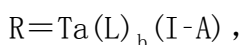
其中,

每一R独立地为对EUV不稳定的基团、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的亚氨基、或任选经取代的亚烷基;

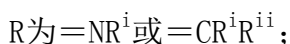
每一L独立地为对还原气体或乙炔有反应性的配体或其他成分;

$b \geq 0$; 且 $c \geq 1$ 。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述基于钽的前体包含具有下列化学式(I-A)的结构:



其中,



每一L独立地为卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、或键合至Ta的二价配体,且所述二价配体为 $-\text{NR}^i-\text{Ak}-\text{NR}^{ii}-$;

R^i 和 R^{ii} 中的每一者独立地为H、任选经取代的直链烷基、任选经取代的支链烷基、或任选经取代的环烷基;

Ak为任选经取代的亚烷基、或任选经取代的亚烯基;以及

$b \geq 1$ 。

11. 根据权利要求7-10中任一项所述的方法, 其中所述对图案化辐射敏感的膜包含氮化钽膜。

12. 根据权利要求7-10中任一项所述的方法, 其中所述沉积还包含有机金属化合物, 且其中所述基于钽的前体和所述有机金属化合物能一起被沉积。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述沉积还包含调整待沉积在所述膜中的所述基于钽的前体与所述有机金属化合物的相对量。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述调整包含改变所述基于钽的前体与所述有机金属化合物的流率和/或沉积时间。

15. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述沉积包含:

在还原气体或乙炔选择性存在时沉积所述基于钽的前体和所述有机金属化合物, 由此提供包含混合的有机金属膜的所述对图案化辐射敏感的膜, 所述混合的有机金属膜具有两种或更多种不同的金属。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述有机金属化合物包含基于锡的前体且其中所述混合的有机金属膜包含钽和锡。

17. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述沉积包含在低于约250°C或低于约100°C的温度下通过化学气相沉积进行沉积。

18. 根据权利要求7-10中任一项所述的方法, 其中所述沉积还包含有机金属化合物, 且其中所述基于钽的前体和所述有机金属化合物能按序列依次沉积。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述序列包含在所述有机金属化合物之前或之后沉积所述基于钽的前体。

20. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述沉积还包含调整在所述有机金属化合物之前或之后所述基于钽的前体的序列的次数或顺序。

21. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述沉积包含:

在室内选择性存在相对反应物时沉积所述有机金属化合物, 由此提供含有机金属的层;

用清扫气体清扫所述室;

在所述室内沉积所述基于钽的前体, 由此提供沉积在所述含有机金属的层的上表面上的含钽层;

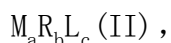
用另一清扫气体清扫所述室; 以及

将所述含钽膜暴露于还原气体或乙炔。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述有机金属化合物包含基于锡的前体, 其中所述含有机金属的层包含锡。

23. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述沉积包含: 通过原子层沉积进行沉积。

24. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述有机金属化合物包含具有下列化学式(II)的结构:



其中,

M为金属;

每一R独立地为对EUV不稳定的配体、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任

选经取代的氨基、任选经取代的烷氧基、或L；

每一L独立地为对相对反应物有反应性的配体、离子、或其他成分，其中R和L以及M能选择性地共同形成杂环基团、或其中R和L能选择性地共同形成杂环基团；

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

25. 根据权利要求24所述的方法，其中R为任选经取代的烷基且M为锡。

26. 根据权利要求24所述的方法，其中每一L独立地为H、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、或任选经取代的烷氧基。

27. 根据权利要求24所述的方法，其中所述沉积还包含相对反应物。

28. 根据权利要求7所述的方法，其中所述沉积还包含还原气体或乙炔。

29. 根据权利要求28所述的方法，其中所述还原气体包含氢(H_2)、胺(NH_3)、或三烷基胺。

30. 根据权利要求7所述的方法，其中还包含在所述沉积之后：

通过图案化辐射暴露使所述对图案化辐射敏感的膜图案化，由此提供暴露的膜，所述暴露的膜具有经辐射暴露区域和未经辐射暴露区域；以及

显影所述暴露的膜，由此移除所述经辐射暴露区域以在正型抗蚀剂膜内提供图案、或移除所述未经辐射暴露区域以在负型抗蚀剂内提供图案。

31. 根据权利要求30所述的方法，其中所述图案化辐射暴露包含在真空环境中的极紫外暴露，所述极紫外暴露具有在约10nm至约20nm的范围内的波长。

32. 根据权利要求31所述的方法，其中所述显影包含干式显影化学品或湿式显影化学品。

33. 根据权利要求33所述的方法，其中所述干式显影化学品包含等离子体中的HCl、HBr、HI、HF、 Cl_2 、 Br_2 、 BCl_3 、 BF_3 、 NF_3 、 NH_3 、 $SOCl_2$ 、 SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 CH_2F_2 和/或 CH_3F 。

34. 根据权利要求33所述的方法，其中所述湿式显影化学品包含酮、酯、醇、或二醇醚。

35. 根据权利要求34所述的方法，其中所述湿式显影化学品包含2-庚酮、环己酮、丙酮、 γ -丁内酯、乙酸正丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯、异丙醇(IPA)、丙二醇甲醚(PGME)、或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)、或其组合。

36. 一种用于形成抗蚀剂膜的装置，其包含：

沉积模块，其包含用于沉积对图案化辐射敏感的膜的室；

图案化模块，其包含具有低于300nm波长辐射源的光刻工具；

显影模块，其包含用于显影所述抗蚀剂膜的室；以及

控制器，其包含一或多个存储器设备、一或多个处理器、以及用指令编码的系统控制软件，所述指令包含用于下述操作的机器可读指令：

在所述沉积模块中，致使在半导体衬底的上表面上沉积基于钽的前体，以形成所述对图案化辐射敏感的膜作为抗蚀剂膜，其中所述基于钽的前体包含对图案化辐射敏感的成分；

在所述图案化模块中，直接通过图案化的辐射暴露并且利用低于300nm分辨率致使所述光致抗蚀剂膜图案化，从而形成具有辐射暴露区域和辐射未暴露区域的已暴露膜；以及

在所述显影模块中，致使所述已暴露膜显影，以去除所述辐射暴露区域或所述辐射未暴露区域以在所述抗蚀剂膜内提供图案。

37. 根据权利要求36所述的装置, 其中所述图案化辐射敏感膜包括极紫外线(EUV)敏感膜。

38. 根据权利要求37所述的装置, 其中所述光刻工具的所述来源是低于30nm波长辐射的来源。

39. 根据权利要求38所述的装置, 其中包括机器可读指令的所述指令还包括用于以下操作的指令:

在所述图案化模块中, 直接通过EUV暴露并且利用低于30nm分辨率致使所述光致抗蚀剂膜图案化, 从而形成具有EUV暴露区域和EUV未暴露区域的所述已暴露膜。

40. 根据权利要求39所述的装置, 其中包括机器可读指令的所述指令还包括用于以下操作的指令:

在所述显影模块中, 致使所述已暴露膜显影以去除所述EUV暴露区域或所述EUV未暴露区域, 以在所述抗蚀剂膜内提供图案。

41. 根据权利要求37至40中任一项所述的装置, 其中包括机器可读指令的所述指令还包括用于以下操作的指令:

在所述沉积模块中, 致使在选择性存在还原气体、乙炔、和/或相对反应物时还沉积有机金属化合物, 其中所述基于钽的前体和所述有机金属化合物共同沉积以提供具有两或更多种不同金属的混合的有机金属膜。

42. 根据权利要求37至40中任一项所述的装置, 其中包括机器可读指令的所述指令还包括用于以下操作的指令:

在所述沉积模块中, 致使在选择性存在还原气体、乙炔、和/或相对反应物时还沉积有机金属化合物, 其中所述基于钽的前体和所述有机金属化合物以交替循环沉积以提供含有有机金属的层和设置在所述含有有机金属的层的上表面上的含钽层。

43. 一种方法, 其包含:

提供设置在半导体衬底的上表面上的对图案化辐射敏感的膜, 其中所述膜包含钽、或钽与锡; 以及

通过图案化辐射暴露使所述对图案化辐射敏感的膜图案化, 由此提供暴露的膜, 所述暴露的膜具有已经辐射暴露区域和未经辐射暴露区域。

44. 根据权利要求43所述的方法, 其还包含:

在所述图案化之后, 利用湿式化学品显影所述暴露的膜。

45. 根据权利要求43所述的方法, 其还包含:

在提供所述对图案化辐射敏感的膜之后, 在低于250°C或低于180°C的温度下进行涂敷后烘烤。

46. 根据权利要求43所述的方法, 其还包含: 在所述图案化之后, 在低于250°C或低于180°C的温度下进行暴露后烘烤。

含钽光致抗蚀剂

通过引用并入

[0001] PCT申请表作为本申请的一部分与说明书同时提交。如在同时提交的PCT申请表中所标识的本申请要求享有其权益或优先权的每个申请均通过引用全文并入本文且用于所有目的。本申请要求于2020年7月17日申请的美国临时专利申请No.62/705,853的权益，其全部公开内容都通过引用合并于此

技术领域

[0002] 本公开内容涉及利用基于钽的前体形成的膜、以及用于形成及利用该膜的方法。该膜可使用作为可光图案化膜或辐射敏感膜。在非限制性实施方案中，辐射可包括极紫外线(EUV)或深紫外线(DUV)辐射。

背景技术

[0003] 这里提供的背景描述是为了总体呈现本技术的背景的目的。当前指定的发明人的工作在其在此背景技术部分以及在提交申请时不能确定为现有技术的说明书的各方面中描述的范围内既不明确也不暗示地承认是针对本技术的现有技术。

[0004] 在半导体制造中，半导体处理中的薄膜图案化通常是重要的步骤。图案化涉及光刻。在光刻技术(例如，193nm光刻)中，图案是通过以下方式印刷的：从光子源发射光子至掩模上并且将图案印刷至光敏感的光致抗蚀剂上，由此在光致抗蚀剂中引起化学反应，其在显影后去除光致抗蚀剂的某些部分以形成图案。

[0005] 先进技术节点(如国际半导体技术发展蓝图(International Technology Roadmap for Semiconductors)所定义的)包括22nm、16nm以及其他的节点。在16nm节点中，例如，在镶嵌结构中的典型的通孔或线的宽度通常不大于约30nm。先进半导体集成电路(IC)及其他设备上的特征的缩放正驱动光刻技术以改善分辨率。

[0006] 极紫外线(EUV)光刻可通过移动至比用其他光刻方法所能实现的更小的成像源波长而扩展光刻技术。大约10-20nm、或11-14nm波长(例如13.5nm波长)的EUV光源可用于尖端光刻工具(也称为扫描机)。EUV辐射在许多固体与流体材料(包括石英与水蒸气)中被强吸收，因此在真空中进行操作。

发明内容

[0007] 本公开内容涉及使用基于钽(Ta)的前体以提供一种对图案化辐射敏感的膜层(例如对EUV敏感的膜层)。在一实施方案中，基于Ta的前体为一种对EUV有活性的有机钽化合物，其可单独使用以沉积光致抗蚀剂(PR)膜层。或者，基于Ta的前体与另一有机金属化合物(例如有机锡化合物)一起使用以提供混合金属的对EUV敏感的PR膜层。此类膜层可由气相沉积形成且能被湿式或干式显影。

[0008] 在半导体处理中大部分因为氮化钽(TaN)的机械稳定性而将其广泛使用作为硬掩模，且其高EUV吸收率使其能作为EUV光刻掩模中的吸收剂。本文中所用的Ta_n是指组成中任

何有用的化学计量的量,包含TaN、Ta₂N、Ta₃N₅、Ta₄N₅、Ta₄N、Ta₅N₆、和Ta₆N_{2.5}、及其混合物。

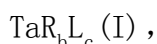
[0009] 因此在一非限制性实例中,本文中的基于Ta的前体可为含有机钽氮的化合物,因而其可提供基于Ta的PR膜。此类基于Ta的PR可表现出增强的稳定性,因而提供更厚的PR膜;耐受会损伤仅基于锡(Sn)的PR膜的苛性显影化学品;和/或抵抗会损伤仅基于锡(Sn)的PR膜的蚀刻化学品。此外,此类基于Ta的前体使膜能被光图案化,因而促进此类基于Ta的膜用作图案化硬掩模。

[0010] 在第一方面,本发明提供了一种堆叠件,该堆叠件包含:半导体衬底,其具有上表面;以及对图案化辐射敏感的膜,其被设置在该半导体衬底的上表面上,其中该膜包含Ta。在其他实施方案中,该膜还包含Sn。在还有的其他的实施方案中,该膜还包含氮(N)。在某些实施方案中,该膜包含氮化钽和/或氧化钽。

[0011] 在一些实施方案中,该对图案化辐射敏感的膜包含混合有机金属膜,该混合有机金属膜包含Ta和Sn。在其他实施方案中,该膜包含设置于含Sn膜的上表面或底表面上的含钽层。在还有的其他的实施方案中,该膜包含多个交替的含Ta层和含锡层。非限制性的含Ta层可包含氮化钽且非限制性的含Sn层可包含有机锡的氧化物。

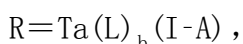
[0012] 在第二方面,本发明提供一种方法(例如膜形成方法),此方法包含:在半导体衬底的表面上沉积基于Ta的前体以提供对图案化辐射敏感的膜,其中该基于Ta的前体包含对图案化辐射敏感的成分。在一些实施方案中,该基于Ta的前体的该对图案化辐射敏感的成分包含对EUV不稳定的基团。在其他实施方案中,该基于Ta的前体的对图案化辐射敏感的成分包含亚氨基基团。

[0013] 在一些实施方案中,该基于Ta的前体包含具有下列化学式(I)的结构:



其中,每一R独立地为对EUV不稳定的基团、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的亚氨基、或任选经取代的亚烷基;每一L独立地为对还原气体或炔烃有反应性的配体或其他成分; $b \geq 0$;和 $c \geq 1$ 。

[0014] 在其他实施方案中,基于Ta的前体包含具有下列化学式(I-A)的结构:



其中,R为 $=\text{NR}^i$ 或 $=\text{CR}^i\text{R}^{ii}$;每一L独立地为卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、或键合至Ta的二价配体,且该二价配体为 $-\text{NR}^i-\text{Ak}-\text{NR}^{ii}-$;Rⁱ和Rⁱⁱ中的每一者独立地为H、任选经取代的直链烷基、任选经取代的支链烷基、任选经取代的环烷基;Ak为任选经取代的亚烷基、或任选经取代的亚烯基;并且 $b \geq 1$ 。

[0015] 在一些实施方案中,所述沉积还包含有机金属化合物。在其他实施方案中,该基于Ta的前体和该有机金属化合物可共同沉积或按顺序沉积(例如交替循环的方式)。在一些实施方案中,该沉积还包含调整待沉积在该膜中的基于Ta的前体与有机金属化合物的相对量。在其他实施方案中,该调整包含改变基于钽的前体与有机金属化合物的流率和/或沉积时间。

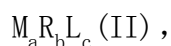
[0016] 在一些实施方案中,该沉积还包含按序列依次沉积基于Ta的前体与有机金属化合物。在特定的实施方案中,该序列包含在有机金属化合物之前或之后沉积基于Ta的前体。在其他实施方案中,该沉积还包含调整在有机金属化合物之前或之后基于Ta的前体的序列的

次数或顺序。

[0017] 在特定的实施方案中,该沉积包含:在还原气体或炔烃选择性存在时沉积基于Ta的前体和有机金属化合物,由此提供包含混合的有机金属膜的对图案化辐射敏感膜,该混合的有机金属膜具有两或更多种不同的金属。在一些实施方案中,有机金属化合物包含基于Sn的前体且该混合的有机金属膜包含Ta和Sn。在特定的实施方案中,该沉积包含在以下的温度下以化学气相沉积(CVD)进行沉积:低于约250℃、或低于约100℃、或从0℃至约250℃的温度(例如从约0℃至50℃、0℃至80℃、0℃至90℃、0℃至95℃、10℃至50℃、10℃至80℃、10℃至90℃、10℃至95℃、10℃至100℃、10℃至130℃、10℃至150℃、10℃至180℃、10℃至200℃、20℃至50℃、20℃至80℃、20℃至90℃、20℃至95℃、20℃至100℃、20℃至130℃、20℃至150℃、20℃至180℃、20℃至200℃、20℃至230℃、20℃至250℃、25℃至50℃、25℃至80℃、25℃至90℃、25℃至95℃、25℃至100℃、25℃至130℃、25℃至150℃、25℃至180℃、25℃至200℃、25℃至230℃、25℃至250℃、30℃至50℃、30℃至80℃、30℃至90℃、30℃至95℃、30℃至100℃、30℃至130℃、30℃至150℃、30℃至180℃、30℃至200℃、30℃至230℃、或30℃至250℃)。在特定的实施方案中,在较低的温度下执行通过CVD进行的沉积以确保在该膜留下对EUV敏感的成分。

[0018] 在其他实施方案中,该沉积包含:在室中于相对反应物选择性存在时沉积有机金属化合物,由此提供含有机金属的层;以清扫气体(例如惰性气体,诸如本文中所述的任何惰性气体)清扫该室;在该室中沉积基于Ta的前体,由此提供沉积在该含有机金属的层的上表面上的含Ta层;以另一清扫气体(例如惰性气体,诸如本文中所述的任何惰性气体)清扫该室;以及将该含Ta层暴露于还原气体或炔烃。在一些实施方案中,有机金属化合物包含基于Sn的前体且该含有机金属的层包含Sn。在特定的实施方案中,该沉积包含以原子层沉积方式进行沉积。

[0019] 在一些实施方案中,有机金属化合物包含具有下列化学式(II)的结构:



其中,M为金属(例如本文中所述的任何金属);每一R独立地为对EUV不稳定的配体、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的烷氧基、或L;每一L独立地为对相对反应物具有反应性的配体、离子、或其他成分,其中R和L与M可共同选择性地形成杂环基团、或其中R和L可共同选择性地形成杂环基团; $a \geq 1$; $b \geq 1$; 和 $c \geq 1$ 。在其他实施方案中,R为任选经取代的烷基且M为锡。在还有的其他的实施方案中,每一L独立地为H、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、或任选经取代的烷氧基。

[0020] 在其他实施方案中,该沉积还包含一或多种相对反应物。非限制性的相对反应物包含含氧的相对反应物,其包含 O_2 、 O_3 、水、过氧化物、过氧化氢、氧等离子体、水等离子体、醇类、二元醇、多元醇、氟化的二元醇、氟化的多元醇、氟化的乙二醇、甲酸、和羟成分的其他来源、以及其组合。

[0021] 在一些实施方案中,该沉积还包含还原气体、氢气、或炔烃。非限制性的还原气体和炔烃包含氢(H_2)、胺(NH_3)、四烷基胺(例如 NR_3 ,其中每一R独立地为任选经取代的烷基)、以及乙炔。

[0022] 在第三方面,本发明提供了一种方法(例如使用抗蚀剂的方法),其包含:在衬底的

表面上沉积基于Ta的前体以提供对图案化辐射敏感的膜作为抗蚀剂膜;通过图案化辐射暴露图案化该抗蚀剂膜,由此提供暴露的膜,该暴露的膜具有已暴露于辐射的区域和未暴露于辐射的区域;和显影该暴露的膜,由此移除该已暴露于辐射的区域以在正型抗蚀剂膜内提供图案、或移除该未暴露于辐射的区域以在负型抗蚀剂中提供图案。在一些实施方案中,该沉积包含使用相对反应物(例如含氧的相对反应物,如本文中所述的任何含氧的相对反应物)。

[0023] 在一些实施方案中,该方法包括(例如,在该沉积之后):通过EUV暴露,图案化该光致抗蚀剂层,从而提供具有EUV已暴露区域和EUV未暴露区域的暴露膜。在一些实施方案中,该光致抗蚀剂层在该覆盖层下方。在其他实施方案中,该EUV辐射具有在真空环境中约10nm至约20nm范围内的波长。

[0024] 在一些实施方案中,该显影包含干式显影化学品或湿式显影化学品。在特定的实施方案中,该干式显影化学品包含被选择性提供为等离子体的一或多种卤素或其他气体(例如HCl、HBr、HI、HF、Cl₂、Br₂、BCl₃、BF₃、NF₃、NH₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂、CH₃F等以及其组合如与N₂、O₂等的组合)。在其他实施方案中,该湿式显影化学品包含一有机显影剂如酮(例如2-庚酮、环己酮、或丙酮)、酯(例如γ-丁内酯、乙酸正丁酯、或3-乙氧基丙酸乙酯(EEP))、醇(例如异丙醇(IPA))、或醚,如二醇醚(例如丙二醇甲醚(PGME)或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA))、和其组合。

[0025] 在第四方面,本公开内容的特征为一种形成光致抗蚀剂膜的装置。在一些实施方案中,该装置包括:沉积模块;图案化模块;显影模块;和控制器,其包括一个或更多存储器设备、一个或更多处理器、以及系统控制软件,该系统控制软件用包括机器可读指令的指令编码。

[0026] 在一些实施方案中,该沉积模块包括用于沉积图案化辐射敏感膜(例如,EUV敏感膜)的室。在其他实施方案中,该图案化模块包括光刻工具,该光刻工具具有低于300nm波长的辐射源(例如,其中该来源可以是低于30nm波长的辐射源)。在还有的其他实施方案中,该显影模块包括用于显影该抗蚀剂膜的室。

[0027] 在一些实施方案中,该指令包含机器可读指令以用于(例如在该沉积模块中):在半导体衬底的上表面上沉积基于Ta的前体,以形成该对图案化辐射敏感的膜作为抗蚀剂膜,其中基于Ta的前体包含对图案化辐射敏感的成分。

[0028] 在更进一步的实施方案中,所述指令包含机器可读指令以用于(例如在该沉积模块中):在还原气体、炔烃、和/或相对反应物选择性存在时还沉积有机金属化合物。在特定的实施方案中,基于Ta的前体和有机金属化合物共同沉积以提供具有两或更多种不同金属的混合的有机金属膜。在一些实施方案中,该抗蚀剂膜包含具有Ta和Sn两者的混合的有机金属膜。在其他实施方案中,基于Ta的前体和有机金属化合物以交替循环沉积来提供含有有机金属的层和沉积在该含有有机金属的层的上表面上的含Ta层。在一些实施方案中,该抗蚀剂膜包含多个含Ta层和含Sn层。

[0029] 在一些实施方案中,所述指令包括机器可读指令以用于(例如,在该图案化模块中)直接通过图案化的辐射暴露(例如,通过EUV暴露)、利用低于300nm分辨率(例如,或利用低于30nm分辨率)致使该抗蚀剂膜图案化,从而形成具有辐射暴露区域和辐射未暴露区域的已暴露膜。在其他实施方案中,该已暴露膜具有EUV暴露区域和EUV未暴露区域。在还有的

其他实施方案中,所述指令包括机器可读指令以用于(例如,在该显影模块中)造成已暴露膜的显影,以去除辐射暴露区域或辐射未暴露区域以在该抗蚀剂膜内提供图案。在特定实施方案中,机器可读指令包括用于致使EUV暴露区域或EUV未暴露区域去除的指令。

[0030] 在本文的任何实施方案中,该图案化辐射敏感膜包括极紫外线(EUV)敏感膜、深紫外线(DUV)敏感膜、光致抗蚀剂膜、或可光图案化膜。

[0031] 在文中的任何实施方案中,该对图案化辐射敏感膜包含有机金属材料、有机金属氧化物材料、氮化钽材料、氧化锡材料、和/或有机锡氧化物材料。

[0032] 在本文中的任何实施方案中,该对图案化辐射敏感膜所具有的厚度是从约5nm至约50nm(例如5nm至10nm、5nm至20nm、5nm至30nm、5nm至40nm、8nm至20nm、8nm至30nm、8nm至40nm、8nm至50nm、10nm至20nm、10nm至30nm、10nm至40nm、或10nm至50nm)。

[0033] 在本文中的任何实施方案中,基于Ta的前体包含如本文中所述的具有化学式(I)或(I-A)的结构。

[0034] 在本文中的任何实施方案中,有机金属化合物包含如本文中所述的具有化学式(II)、(II-A)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)的结构。

[0035] 在本文中的任何实施方案中,该沉积包含提供或沉积蒸气形式的基于Ta的前体和/或有机金属化合物。在其他实施方案中,该沉积包含提供蒸气形式的还原气体、碳氢化合物、炔烃和/或相对反应物。在特定的实施方案中,该沉积包含化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)、或分子层沉积(MLD)、以及其等离子体增强的形式。

[0036] 在本文中的任何实施方案中,沉积基于Ta的前体还包含提供还原气体、碳氢化合物、或炔烃。在一些实施方案中,该炔烃为乙炔。

[0037] 在本文中的任何实施方案中,沉积有机金属化合物还包含提供相对反应物。非限制性的该相对反应物包含含氧的相对反应物,其包含 O_2 、 O_3 、水、过氧化物、过氧化氢、氧等离子体、水等离子体、醇类、二元醇、多元醇、氟化的二元醇、氟化的多元醇、氟化的乙二醇、甲酸、和羟成分的其他来源、以及其组合。

[0038] 在本文中的任何实施方案中,在沉积基于Ta的前体或有机金属化合物之后,该方法还包含以清扫气体(例如惰性气体或载气,如氩(Ar)、氮(N_2)、氧(O_2)、环境空气、或其混合物)清扫室。下面将说明额外细节。

定义

[0039] 本文中可交换使用的“酰氧基”或“链烷酰氧基”是指本文中所定义的经由氧基团而附接至母分子基团的酰基或烷酰基。在特定的实施方案中,链烷酰氧基为 $-O-C(O)-Ak$,其中Ak为本文中所定义的烷基团。在一些实施方案中,未经取代的链烷酰氧基为 C_{2-7} 链烷酰氧基团。示例性的链烷酰氧基团包含乙酰氧基。

[0040] “烯基”是指具有一个或更多双键的任选经取代的 C_{2-24} 烷基。烯基可以是环状(例如, C_{3-24} 环烯基)或非环状。烯基也可以是经取代或未经取代的。例如,烯基可经一个或更多取代基取代,如本文对烷基所述的。

[0041] “亚烯基”是指烯基(其为具有一个或更多双键的任选经取代的 C_{2-24} 烷基)的多价(例如,二价)形式。亚烯基可为环状(例如, C_{3-24} 环亚烯基)或非环状。亚烯基可以是经取代或未经取代的。例如,亚烯基可经一个或更多取代基取代,如本文对烷基所述的。示例性的非限制性亚烯基包括 $-CH=CH-$ 或 $-CH=CHCH_2-$ 。

[0042] “烷氧基”是指-OR,其中R为任选经取代的烷基,如本文所述的。示例性烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丁氧基、三卤代烷氧基,例如三氟甲氧基等。烷氧基可以是经取代或未经取代的。例如,烷氧基可经一个或更多取代基取代,如本文对烷基所述的。示例性的未经取代的烷氧基包括 C_{1-3} 、 C_{1-6} 、 C_{1-12} 、 C_{1-16} 、 C_{1-18} 、 C_{1-20} 或 C_{1-24} 烷氧基。

[0043] “烷基”和前缀“烷”是指具有1至24个碳原子的支链或非支链饱和烃基,例如甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基(n-Pr)、异丙基(i-Pr)、环丙基、正丁基(n-Bu)、异丁基(i-Bu)、仲丁基(s-Bu)、叔丁基(t-Bu)、环丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、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、二十烷基、二十四烷基及类似物。烷基可以是环状(例如, C_{3-24} 环烷基)或非环状。烷基可以是支链或非支链。烷基也可以是经取代或未经取代的。例如,烷基可以包括卤代烷基,其中烷基经一个或更多卤素基取代,如本文所述的。在另一示例中,烷基可经一、两、三、或四个(在具有两个或更多碳的烷基的示例中)取代基取代,取代基独立选自以下项所组成的群组:(1) C_{1-6} 烷氧基(例如,-O-Ak,其中Ak为任选经取代的 C_{1-6} 烷基);(2)氨基(例如,-NR^{N1}R^{N2},其中R^{N1}和R^{N2}中的每一者独立为H或任选经取代的烷基,或R^{N1}与R^{N2}连同各自连接的氮原子一起形成杂环基);(3)芳基;(4)芳烷氧基(例如,-O-Lk-Ar,其中Lk为任选经取代的烷基的二价形式,且Ar为任选经取代的芳基);(5)芳酰基(例如,-C(O)-Ar,其中Ar为任选经取代的芳基);(6)氰基(例如,-CN);(7)羧醛基(例如,-C(O)H);(8)羧基(例如,-CO₂H);(9) C_{3-8} 环烷基(例如,一价饱和或未饱和的非芳香族环状 C_{3-8} 烃基);(10)卤素(例如,F、Cl、Br或I);(11)杂环基(例如,含有一、两、三或四个非碳杂原子(例如,氮、氧、磷、硫或卤素)的5、6或7元环,除非另有说明);(12)杂环氧基(例如,-O-Het,其中Het为杂环基,如本文所述);(13)杂环酰基(例如,-C(O)-Het,其中Het为杂环基,如本文所述的);(14)羟基(例如,-OH);(15)经N-保护氨基;(16)硝基(例如,-NO₂);(17)氧代基(例如,=O);(18)-CO₂R^A,其中R^A选自(a) C_{1-6} 烷基、(b) C_{4-18} 芳基、以及(c)(C_{4-18} 芳基) C_{1-6} 烷基(例如,-Lk-Ar,其中Lk为任选经取代的烷基的二价形式,且Ar为任选经取代的芳基)所组成的群组;(19)-C(O)NR^BR^C,其中R^B和R^C中的每一者独立地选自(a)氢、(b) C_{1-6} 烷基、(c) C_{4-18} 芳基、以及(d)(C_{4-18} 芳基) C_{1-6} 烷基(例如,-Lk-Ar,其中Lk为任选经取代的烷基的二价形式,并且Ar为任选经取代的芳基)所组成的群组;以及(20)-NR^GR^H,其中R^G和R^H中的每一者独立地选自(a)氢、(b)N-保护基、(c) C_{1-6} 烷基、(d) C_{2-6} 烯基(例如,具有一个或更多双键的任选经取代的烷基)、(e) C_{2-6} 炔基(例如,具有一个或更多三键的任选经取代的烷基)、(f) C_{4-18} 芳基、(g)(C_{4-18} 芳基) C_{1-6} 烷基(例如,Lk-Ar,其中Lk为任选经取代的烷基的二价形式,Ar为任选经取代的芳基)、(h) C_{3-8} 环烷基、以及(i)(C_{3-8} 环烷基) C_{1-6} 烷基(例如,-Lk-Cy,其中Lk为任选经取代的烷基的二价形式,且Cy为任选经取代的环烷基,如本文所述的)所组成的群组,其中在一实施方案中,未有两个基团通过羰基键合至氮原子。烷基可以是经一个或更多取代基(例如,一个或更多卤素或烷氧基)取代的伯、仲或叔烷基。在一些实施方案中,未经取代的烷基为 C_{13} 、 C_{1-6} 、 C_{1-12} 、 C_{1-16} 、 C_{1-18} 、 C_{1-20} 或 C_{1-24} 烷基。

[0044] “亚烷基”是指烷基的多价(例如,二价)形式,如本文所述。示例性亚烷基包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等。在一些实施方案中,亚烷基为 C_{1-3} 、 C_{1-6} 、 C_{1-12} 、 C_{1-16} 、 C_{1-18} 、 C_{1-20} 、 C_{1-24} 、 C_{2-3} 、 C_{2-6} 、 C_{2-12} 、 C_{2-16} 、 C_{2-18} 、 C_{2-20} 或 C_{2-24} 亚烷基。亚烷基可以是支链或非支链。亚烷基也可以是经取代或未经取代的。例如,亚烷基可经一或更多取代基取代,如本文对烷基所述的。

[0045] “炔基”是指具有一个或更多三键的任选经取代的 C_{2-24} 烷基。炔基可以是环状或非环状的,例如乙炔基、1-丙炔基及类似物。炔基也可以是经取代或未经取代的。例如,炔基可经一个或更多取代基取代,如本文对烷基所述的。

[0046] “氨基”是指 $-NR^{N1}R^{N2}$,其中 R^{N1} 和 R^{N2} 各自独立为H、任选经取代的烷基或任选经取代的芳基,或 R^{N1} 与 R^{N2} 连同各自连接的氮原子一起形成如本文所定义的杂环基。

[0047] “芳基”是指含有任何基于碳的芳香族基的基团,其包括,但不限于,苯基(phenyl)、苄基(benzyl)、蒽基(anthracenyl)、蒽基(anthryl)、苯并环丁烯基(benzocyclobutenyl)、苯并环辛烯基(benzocyclooctenyl)、联苯基(biphenyl)、蒽基(chrysenyl)、二氢茚基(dihydroindenyl)、丙[二]烯合蒽基(fluoranthenyl)、二环戊二烯并苯基(indacenyl)、茚基(indenyl)、萘基(naphthyl)、菲基(phenanthryl)、苯氧基苄基(phenoxybenzyl)、苝基(picenyl)、苝基(pyrenyl)、三联苯基(terphenyl)及类似物,包括稠合苯并- C_{4-8} 环烷基基团(fused benzo- C_{4-8} cycloalkyl radicals)(例如,如本文所定义的),举例如二氢茚基(indanyl)、四氢化萘基(tetrahydronaphthyl)、蒽基(fluorenyl)及类似物。术语芳基还包括杂芳基,其定义为含有芳香族基的基团,且芳香族基具有至少一杂原子并入芳香族基的环内。杂原子的示例包括,但不限于,氮、氧、硫及磷。类似地,术语“非杂芳基”(其还包含于术语“芳基”内)定义含有不含杂原子的芳香族基的基团。芳基可以是经取代或未经取代的。芳基可经一、两、三、四或五个取代基取代,例如本文中任何对烷基所述的。

[0048] “亚芳基”是指本文中所述的芳基团的多价(例如二价)形式。示例性的亚芳基包含亚苯基、亚萘基、亚联苯基、三亚苯基、二苯醚、茕烯(acenaphthenylene)、蒽烯基(anthrylene)、或亚菲基。在一些实施方案中,亚芳基为 C_{4-18} 、 C_{4-14} 、 C_{4-12} 、 C_{4-10} 、 C_{6-18} 、 C_{6-14} 、 C_{6-12} 、或 C_{6-10} 亚芳基。亚芳基可为有支链或无支链的。亚芳基也可以是经取代或未经取代的。例如,亚芳基可以是经一或多个取代基取代的,取代基如本文中针对烷基或芳基所述的。

[0049] “羰基”是指 $-C(O)-$ 基团,其也可以表示为 $>C=O$ 。

[0050] 除非特别指出并非如此,否则“环烯基”是指三至八个碳的单价饱和或不饱和的非芳香或芳香环状的具有一或多个双键的碳氢基团。环烯基也可以是经取代或未经取代的。例如,环烯基可以是经一或多个基团取代的,所述基团包含本文中针对烷基所述的那些。

[0051] “环烷基”是指三至八个碳(除非另有说明)的单价饱和或不饱和非芳香族或芳香族环状烃基,且示例为环丙基、环丁基、环戊基、环戊二烯基、环己基、环庚基、双环[2.2.1.]庚基及类似物。环烷基也可以是经取代或未经取代的。例如,环烷基可经一个或更多基团(包括本文对烷基所述的那些)取代。

[0052] “卤素”是指F、Cl、Br或I。

[0053] “卤代烷基”是指经一个或更多卤素取代的本文所定义的烷基。

[0054] “杂烷基”是指包含一、二、三、或四个非碳杂原子(例如,独立地选自于由氮、氧、磷、硫、硒、或卤素所构成的群组)的烷基团(如本文中所定义的)。

[0055] “杂亚烷基”是指包含一、二、三、或四个非碳杂原子(例如独立地选自由氮、氧、磷、硫、硒、或卤素所构成的群组)的本文中所定义的亚烷基团的二价形式。杂亚烷基可为经取代或未经取代的。例如,杂亚烷基可以是经一或多个取代基(如本文中针对烷基所述的)取代的。

[0056] “杂环基”是指含有一、两、三或四个非碳杂原子(例如,独立选自由氮、氧、磷、硫、硒或卤素所组成的群组)的3-、4-、5-、6-或7-元环(例如,5-、6-或7-元环),除非另有说明。3-元环具有零至一个双键,4-和5-元环具有零至两个双键,而6-和7-元环具有零至三个双键。术语“杂环基”还包括双环、三环和四环基,其中上述杂环状环中的任一者稠合至独立选自由芳环、环己烷环、环己烯环、环戊烷环、环戊烯环和另一单环杂环状环所组成的群组中的一、两或三个环,例如吲哚基(indolyl)、喹啉基(quinolyl)、异喹啉基(isoquinolyl)、四氢喹啉基(tetrahydroquinolyl)、苯并呋喃基(benzofuryl)、苯并噻吩基(benzothienyl)及类似物。杂环包括吡啶基(acridinyl)、腺嘌呤基(adenyl)、咯嗪基(alloxazinyl)、氮杂金刚烷基(azaadamantanyl)、氮杂苯并咪唑基(azabenzimidazolyl)、氮杂双环壬基(azabicyclononyl)、氮杂环庚基(azacycloheptyl)、氮杂环辛基(azacyclooctyl)、氮杂环壬基(azacyclononyl)、氮杂次黄嘌呤基(azahypoxanthinyl)、氮杂吲唑基(azaindazolyl)、氮杂吲哚基(azaindolyl)、氮杂癸因基(azecinyl)、氮杂环庚烷基(azepanyl)、氮杂庚因基(azepinyl)、吡丁啶基(azetidiny)、氮杂环丁二烯基(azetyl)、吡丙啶基(aziridinyl)、吡丙啶基(azirinyl)、氮杂环辛烷基(azocanyl)、吡辛因基(azocinyl)、氮杂环壬烷基(azonanyl)、苯并咪唑基(benzimidazolyl)、苯并异噻唑基(benzisothiazolyl)、苯并异噁唑基(benzisoxazolyl)、苯并二氮杂庚因基(benzodiazepinyl)、苯并二吡辛因基(benzodiazocinyl)、苯并二氢呋喃基(benzodihydrofuryl)、苯并二氧庚因基(benzodioxepinyl)、苯并二氧杂环己烯基(benzodioxinyl)、苯并二氧杂环己基(benzodioxanyl)、苯并二氧辛因基(benzodioxocinyl)、苯并二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)、苯并二噻庚因基(benzodithiepinyl)、苯并二硫杂环己二烯基(benzodithiinyl)、苯并二氧辛因基(benzodioxocinyl)、苯并呋喃基(benzofuranyl)、苯并吩嗪基(benzophenazinyl)、苯并吡喃酮基(benzopyranonyl)、苯并吡喃基(benzopyranyl)、苯并芘基(benzopyrenyl)、苯并吡喃酮基(benzopyronyl)、苯并喹啉基(benzoquinolinyl)、苯并喹嗪基(benzoquinoliziny)、苯并硫二氮庚因基(benzothiadiazepinyl)、苯并噻二唑基(benzothiadiazolyl)、苯并硫氮庚因基(benzothiazepinyl)、苯并硫吡辛因基(benzothiazocinyl)、苯并噻唑基(benzothiazolyl)、苯并噻吩基(benzothienyl)、苯并苯硫基(benzothiophenyl)、苯并噻嗪酮基(benzothiazinonyl)、苯并噻嗪基(benzothiazinyl)、苯并噻喃基(benzothiopyranyl)、苯并噻喃酮基(benzothiopyronyl)、苯并三氮庚因基(benzotriazepinyl)、苯并三嗪酮基(benzotriazinonyl)、苯并三嗪基(benzotriazinyl)、苯并三唑基(benzotriazolyl)、苯并氧硫杂环己二烯基(benzoxathiinyl)、苯并三氧庚因基(benzotrioxepinyl)、苯并氧二氮庚因基(benzoxadiazepinyl)、苯并氧硫氮庚因基(benzoxathiazepinyl)、苯并氧硫庚因基(benzoxathiepinyl)、苯并氧硫辛因基(benzoxathiocinyl)、苯并氧氮庚因基(benzoxazepinyl)、苯并噁嗪基(benzoxazinyl)、苯并氧吡辛因基(benzoxazocinyl)、苯并噁唑啉酮基(benzoxazolinonyl)、苯并噁唑啉基(benzoxazolinyl)、苯并噁唑基(benzoxazolyl)、苄基磺内酰胺基(benzylsultamyl)、苄基亚磺内酰胺基(benzylsultimyl)、双吡嗪基(bipyrazinyl)、双吡啶基(bipyridinyl)、咔唑基(carbazolyl)(例如,4H-咔唑基)、咔啉基(carbolinyl)(例如,

β -咔啉基)、色满酮基(chromanonyl)、苯并二氢吡喃基(chromanyl)、苯并吡喃基(chromenyl)、噌啉基(cinnoliny)、香豆素基(coumarinyl)、胞苷基(cytidinyl)、胞嘧啶基(cytosinyl)、十氢异喹啉基(decahydroisoquinoliny)、十氢喹啉基(decahydroquinoliny)、二氮杂二环辛烷基(diazabicyclooctyl)、二氮杂环丁二稀基(diazetyl)、二氮丙啶亚硫酰基(diaziridinethionyl)、二氮丙啶酮基(diaziridinonyl)、二吡丙啶基(diaziridinyl)、二吡丙啶基(diaziriny)、二苯异喹啉基(dibenzisoquinoliny)、二苯并吡啶基(dibenzoacridiny)、二苯并呋唑基(dibenzocarbazoly)、二苯并呋喃基(dibenzofuranyl)、二苯并吩嗪基(dibenzophenazinyl)、二苯并吡喃酮基(dibenzopyranonyl)、二苯并吡喃酮基(dibenzopyronyl)(咕吨酮基/xanthonyl)、二苯并喹噁啉(dibenzoquinoxaliny)、二苯并硫氮庚因基(dibenzothiazepiny)、二苯并硫庚因基(dibenzothiiepiny)、二苯并苯硫基(dibenzothiophenyl)、二苯并氧庚因基(dibenzoxepiny)、二氢氮庚因基(dihydroazepiny)、二氢氮杂环丁二烯基(dihydroazetyl)、二氢呋喃基(dihydrofuranyl)、二氢呋喃基(dihydrofuryl)、二氢异喹啉基(dihydroisoquinoliny)、二氢吡喃基(dihydropyranyl)、二氢吡啶基(dihydropyridiny)、二氢吡啶基(dihydropyridyl)、二氢喹啉基(dihydroquinoliny)、二氢噻吩基(dihydrothienyl)、二氢吲哚基(dihydroindolyl)、二氧杂环己基(dioxanyl)、二噁嗪基(dioxazinyl)、二氧吲哚基(dioxindolyl)、二环氧乙烷基(dioxiranyl)、二环氧乙烯基(dioxenyl)、二氧杂环己烯基(dioxiny)、二氧苯并呋喃基(dioxobenzofuranyl)、二氧杂环戊烯基(dioxolyl)、二氧四氢呋喃基(dioxotetrahydrofuranyl)、二氧硫代吗啉基(dioxothiomorpholiny)、二噻环己基(dithianyl)、二噻唑基(dithiazolyl)、二噻吩基(dithienyl)、硫杂环己二烯基(dithiiny)、呋喃基(furanyl)、呋吡基(furazanyl)、呋喃甲酰基(furoyl)、呋喃基(furyl)、鸟嘌呤基(guaniny)、均哌嗪基(homopiperazinyl)、均哌啶基(homopiperidinyl)、次黄嘌呤基(hypoxanthiny)、乙内酰脲基(hydantoinyl)、咪唑啉啶基(imidazolidiny)、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)、靛红基(isatiny)、靛红基(isatyl)、异苯并呋喃基(isobenzofuranyl)、异苯并二氢吡喃基(isochromanyl)、异苯并吡喃基(isochromenyl)、异吲唑基(isoindazoyl)、异吲哚啉基(isoindoliny)、异吲哚基(isoindolyl)、异吡唑酰基(isopyrazolonyl)、异吡唑基(isopyrazolyl)、异噁唑啶基(isoxazolidiniyl)、异噁唑基(isoxazolyl)、异喹啉基(isoquinoliny)、异喹啉基(isoquinoliny)、异噻唑啶基(isothiazolidiny)、异噻唑基(isothiazolyl)、吗啉基(morpholiny)、萘并吲唑基(naphthindazolyl)、萘并吲哚基(naphthindolyl)、二氮杂萘基(naphthiridinyl)、萘并吡喃基(naphthopyranyl)、萘并噻唑基(naphthothiazolyl)、萘并硫酮基(naphthothioxolyl)、萘并三唑基(naphthotriazolyl)、萘并氧代吲哚基(naphthoxindolyl)、**噻啶基**(naphthyridiny)、八氢异喹啉基(octahydroisoquinoliny)、氧杂双环庚烷基(oxabicycloheptyl)、氧杂脲嘧啶(oxauracil)、噁二唑基(oxadiazolyl)、噁嗪基(oxazinyl)、噁吡丙啶基(oxaziridinyl)、噁唑啶基(oxazolidiny)、噁唑啶酮基(oxazolidonyl)、噁唑啉基(oxazoliny)、噁唑酮基

(oxazolonyl)、噁唑基(oxazolyl)、氧杂环庚烷基(oxepanyl)、氧杂环丁烷酮基(oxetanonyl)、氧杂环丁烷基(oxetanyl)、氧杂环丁二烯基(oxetyl)、氧杂环丁烷基(oxtenayl)、氧吲哚基(oxindolyl)、环氧乙烷基(oxiranyl)、氧代苯并异噻唑基(oxobenzoisothiazolyl)、氧代苯并吡喃基(oxochromenyl)、氧代异喹啉基(oxoisoquinoliny)、氧代喹啉基(oxoquinoliny)、氧代硫杂环戊基(oxothiolanyl)、啡啶基(phenanthridiny)、啡啉基(phenanthroliny)、啡嗪基(phenaziny)、啡噻嗪基(phenothiaziny)、啡噻吩基(phenothiényl)(苯并硫代呋喃基/benzothiofuranyl)、啡噁基(phenoxathiiny)、啡噁嗪基(phenoxaziny)、酞嗪基(phthalaziny)、酞嗪酮基(phthalazonyl)、酞基(phthalidyl)、苯并吡咯烷酮基(phthalimidiny)、哌嗪基(piperaziny)、哌啶基(piperidiny)、哌啶酮基(piperidonyl)(例如,4-哌啶酮基)、喋啶基(pteridiny)、嘌呤基(puriny)、哌喃基(pyrany)、吡嗪基(pyraziny)、吡唑啉基(pyrazolidiny)、吡唑啉基(pyrazoliny)、吡唑并嘧啶基(pyrazolopyrimidiny)、吡唑基(pyrazoly)、哒嗪基(pyridaziny)、吡啶基(pyridiny)、吡啶并吡嗪基(pyridopyraziny)、吡啶并嘧啶基(pyridopyrimidiny)、吡啶基(pyridyl)、嘧啶基(pyrimidiny)、嘧啶基(pyrimidyl)、吡喃酮基(pyronyl)、吡咯烷基(pyrrolidiny)、吡咯烷酮基(pyrrolidonyl)(例如,2-吡咯烷酮基)、吡咯啉基(pyrroliny)、吡咯嗪烷基(pyrrolizidiny)、吡咯基(pyrrolyl)(例如,2H-吡咯基)、吡喃鎓(pyrylium)、喹啉基(quinazoliny)、喹啉基(quinoliny)、喹嗪基(quinoliziny)(例如,4H-喹嗪基)、喹噁啉(quinoxaliny)、喹啉环基(quinuclidiny)、硒杂吡嗪基(selenaziny)、硒杂唑基(selenazolyl)、硒吩基(selenophenyl)、琥珀酰亚胺基(succinimidyl)、环丁砜基(sulfolanyl)、四氢呋喃基(tetrahydrofurany)、四氢呋喃基(tetrahydrofuryl)、四氢异喹啉基(tetrahydroisoquinoliny)、四氢异喹啉基(tetrahydroisoquinolyl)、四氢吡啶基(tetrahydropyridiny)、四氢吡啶基(tetrahydropyridyl)、哌啶基(piperidyl)、四氢哌喃基(tetrahydropyrany)、四氢吡喃酮基(tetrahydropyronyl)、四氢喹啉基(tetrahydroquinoliny)、四氢喹啉基(tetrahydroquinolyl)、四氢噻吩基(tetrahydrothienyl)、四氢苯硫基(tetrahydrothiophenyl)、四嗪基(tetraziny)、四唑基(tetrazoly)、噻二嗪基(thiadiaziny)(例如,6H-1,2,5-噻二嗪基或2H,6H-1,5,2-二噻二嗪基)、噻二唑基(thiadiazolyl)、噻噁基(thianthrenyl)、噻环己基(thianyl)、硫茛萜基(thianaphthenyl)、硫氮庚因基(thiazepiny)、噻嗪基(thiaziny)、噻唑烷二酮基(thiazolidinediony)、噻唑啉基(thiazolidiny)、噻唑基(thiazoly)、噻吩基(thienyl)、硫杂环庚烷基(thiepanyl)、硫杂庚因基(thiepinyl)、氧杂环丁烷基(thietanyl)、硫杂杂环丁烯基(thietyl)、硫杂环丙基(thiirany)、硫杂环辛烷基(thiocanyl)、硫代色满酮基(thiochromanonyl)、硫代苯并二氢吡喃基(thiochromany)、硫代苯并吡喃基(thiochromenyl)、硫代二嗪基(thiodiaziny)、噻二唑基(thiodiazolyl)、噻茛萜基(thioindoxyl)、硫代吗啉基(thiomorpholiny)、苯硫基(thiophenyl)、噻喃基(thiopyrany)、硫代吡喃酮基(thiopyronyl)、硫代三唑基(thiotriazolyl)、硫代脲唑基(thiourazolyl)、硫氧杂环己基(thioxanyl)、硫氧杂环戊烯基(thioxolyl)、胸嘧啶基(thymidiny)、胸苷基(thyminy)、三嗪基(triaziny)、三唑基(triazoly)、三噻环己基(trithianyl)、脲嗪基(uraziny)、脲唑基(urazolyl)、脲丁啉基

(uretidinyl)、脲啶基(uretinyl)、脲嘧啶基(uricyl)、脲苷基(uridinyl)、咕吨基(xanthenyl)、黄嘌呤基(xanthinyl)、咕吨硫酮基(xanthionyl)及类似物,以及其修饰形式(例如,包括一个或更多氧代基和/或氨基)及其盐类。杂环基可以是经取代或未经取代的。例如,杂环基可经一个或更多取代基取代,如本文对芳基所述的。

[0057] “羟基”是指-OH。

[0058] “亚氨基”(imino)是指-NR-,其中R可以是H或任选经取代的烷基。

[0059] “氧代基(oxo)”是指=O基团。

[0060] 如本文所使用的,术语“约”意指与任何所述值相差+/-10%。如本文所使用的,该术语修饰任何所述值、值的范围或一或更多范围的端点。

[0061] 如本文所使用,术语“顶部”、“底部”、“上部”、“下部”、“上方”和“下方”用于提供结构之间的相对关系。这些术语的使用并不表示或要求特定结构必须放置在装置中的特定位置。

[0062] 本发明的其他特征及优点将根据以下描述和权利要求而变得显而易见。

附图说明

[0063] 图1A-1B呈现出用于沉积的说明性的前体和其他反应剂的示意图。提供(A)包含非限制性的基于Ta的前体($\text{Ta}(\text{=N-t-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)与还原气体(例如 H_2 或 NH_3)反应而提供基于Ta的PR膜;(B)在非限制性的基于Sn的前体($\text{Sn}(\text{iPr})(\text{NMe}_2)_3$)的存在下更进一步反应而提供包含Ta和Sn的混合的有机金属膜。

[0064] 图2呈现出用于提供分层的膜的说明性的前体和其他反应剂。提供的反应包含:在循环A中提供包含非限制性的基于Sn的前体($\text{Sn}(\text{iPr})(\text{NMe}_2)_3$)与相对反应物(例如 H_2O)的反应以形成基于SnO的膜;在循环B中提供包含非限制性的基于Ta的前体($\text{Ta}(\text{=N-t-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)与还原气体(例如 H_2 或 NH_3)的反应以提供基于Ta的膜。通过交替循环A与B可形成分层的膜。

[0065] 图3A-3C呈现出在沉积期间使用基于Ta的前体的非限制性方法的图。提供了:(A)包含沉积基于Ta的前体的示例性方法300的框图;(B)包含沉积基于Ta的前体和基于Sn的前体的另一示例性方法320的框图;和(C)包含以交替循环沉积基于Ta的前体和基于Sn的前体的又一示例性方法340的框图。

[0066] 图4呈现出用于干式显影的处理工作站400的实施方案的示意图。

[0067] 图5呈现出多站式工艺工具500的实施方案的示意图。

[0068] 图6呈现出感应耦合式等离子体装置600的实施方案的示意图。

[0069] 图7呈现出半导体处理集群工具架构700的实施方案的示意图。

具体实施方式

[0070] 本公开内容涉及半导体处理的领域,尤其在沉积期间使用基于Ta的前体。此类基于Ta的前体可提供包含Ta的沉积膜,此膜可表现出对EUV的敏感性和/或增强的机械稳定性。

[0071] 目前可以CVD处理的EUV PR包含具有受限机械稳定性的低密度的基于Sn的膜。此类基于Sn的PR膜的软化学性质可能会导致较低的机械稳定性,从而限制了在显影之前的导

致印刷特征的线倒塌的PR层的厚度。此外,基于Sn的PR膜的机械不稳定性可能会限制湿式或干式显影仅能使用侵蚀性较弱的化学品,这会限制图案化优化的机会。通过将基于Ta的前体包含至此类膜中可在纯Ta膜或Ta/Sn混合膜中观察到结构稳定性增强。此外,通过增加膜内对EUV有吸收性的Ta原子的密度来增进EUV敏感性。

[0072] 将详细参照本公开内容的具体实施方案。具体实施方案的示例描绘于附图中。虽然本公开内容将结合这些具体实施方案进行描述,但应理解,不应将本公开内容限制于这些具体实施方案。相反,其应包含落在本公开内容的精神和范围内的置换、变更和等同方案。在以下说明中,提出了许多特定细节以提供对本公开内容的彻底理解。本公开内容可以在没有这些特定细节中的一些或全部的情况下实施。在其它实例中,公知的工艺操作并未详加描述,以免不必要地使本公开内容难以理解。

[0073] EUV光刻使用EUV抗蚀剂,EUV抗蚀剂被图案化而形成掩模以用来蚀刻下伏层。EUV抗蚀剂可以是基于聚合物的化学放大抗蚀剂(CAR),CAR是通过基于液体的旋涂技术所产生。CAR的一替代方案为直接可光图案化的(photopatternable)含金属氧化物膜,该膜例如可从Inpria Corp. (Corvallis,OR)购得的、并且描述于例如美国专利公开No.US 2017/0102612、US 2016/0216606和US 2016/0116839,其通过引用并入本文,至少因为其公开了可光图案化的含金属氧化物膜。这样的膜可通过旋涂技术或干式气相沉积来生产。含金属氧化物的膜可在真空环境中通过EUV暴露直接进行图案化(即,不使用单独的光致抗蚀剂),提供低于30nm(sub-30nm)的图案化分辨率,例如,如2018年6月12日授权且发明名称为EUV PHOTOPATTERNING OF VAPOR-DEPOSITED METAL OXIDE-CONTAINING HARDMASKS的美国专利No.9,996,004、和/或2019年5月9日申请且发明名称为METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS的国际申请No.PCT/US19/31618(公开为国际公开No.WO2019/217749),这些公开内容至少涉及直接可光图案化的金属氧化物膜的组成、沉积及图案化以形成EUV抗蚀剂掩模,且并入本文中作为参考。通常,图案化涉及利用EUV辐射进行EUV抗蚀剂的暴露以在抗蚀剂中形成光图案,然后通过显影以根据光图案而去除光致抗蚀剂的一部分以形成掩模。

[0074] 直接可光图案化的EUV或DUV抗蚀剂可以由混合于有机成分内的金属和/或金属氧化物构成或包含这些成分。金属/金属氧化物因其可增强EUV或DUV光子吸收并且产生二次电子和/或相对于下伏层膜堆和设备层呈现较大蚀刻选择性而非常有前景。

[0075] 一般而言,通过控制抗蚀剂的化学品和/或显影剂的溶解度或反应性,可将光致抗蚀剂使用作为正型抗蚀剂或负型抗蚀剂。将有利于具有可作为负型抗蚀剂或正型抗蚀剂的EUV或DUV抗蚀剂,且本公开内容包含使用和显影被用作为负型或正型抗蚀剂的膜。

使用基于Ta的前体的方法

[0076] 本发明大致上包含如本文中所述的使用基于Ta的前体的任何有用方法。如本文中所述,此类方法可包含任何有用的光刻工艺、沉积工艺、辐射暴露工艺、显影工艺、和涂敷后工艺。

[0077] 尤其,基于钽的前体可包含对图案化辐射敏感成分。此类成分可以是双键配体,其可用作EUV不稳定的基团。如图1A中所见到的,在还原气体(例如H₂或NH₃)存在时提供非限制性的基于Ta的前体(Ta(=N-t-Bu)(NMe₂)₃),以提供基于TaN的PR膜,基于TaN的PR膜还可以暴露于EUV并被显影(例如通过Cl₂和等离子体的干式显影进行)。

[0078] 在特定的实施方案中,仅使用单一前体沉积基于Ta的PR膜可以通过CVD进行。此类膜可表现出特定的特征,如所得PR的改进的机械稳定性,从而允许使用更有侵蚀性的湿式和干式显影化学品,因而导致改进图案化质量。此类膜也可得到类似于基于Sn的PR的EUV敏感性。此外,可以负型化学品图案化和显影此类膜而得到Ta₂N硬掩模,这可减少完整堆叠件处理的蚀刻步骤的数目。

[0079] 通过包含其他金属前体也可形成混合金属膜。如图1B中所见到的,在还原气体(例如H₂或NH₃)和有机金属化合物如基于Sn的前体(Sn(i-Pr)(NMe₂)₃)存在时提供非限制性的基于Ta的前体(Ta(=N-t-Bu)(NMe₂)₃)。沉积得到具有Ta-N键以及对EUV不稳定的配体的混合金属(Ta/Sn)膜,对EUV不稳定的配体是由基于Ta的前体中的双键配体以及基于Sn的前体中的i-Pr基团所提供。可将该混合金属膜更进一步暴露于EUV并且显影(例如通过以HBr接着以Cl₂等离子体的干式显影来进行)。本文中说明其他非限制性的基于Ta的前体和金属前体。

[0080] 沉积可同时或按顺序进行。如图1B中所见到的,可同时沉积基于Ta的前体和基于Sn的前体以提供混合金属膜。替代地,如图2中所示,可以在循环中提供前体,由此由进行循环A然后进行循环B的方式交替沉积含Sn层和含Ta层。选择性地,循环A与B之间可进行清扫步骤。

[0081] 在特定的实施方案中,混合金属Sn与基于Ta的PR膜的共沉积可以通过CVD或ALD进行。此类膜可表现出特别的特性,如PR中对EUV敏感的成分的较低密度,这会导致较高的PR EUV敏感性;所得的PR的改进的机械稳定性,允许使用更有侵蚀性的湿式和干式显影化学品,导致图案化质量改进。此类膜也允许较厚的PR层,由此允许已经显影的图案化PR被用作蚀刻硬掩模,减少完整堆叠件处理的蚀刻步骤的数目。此类混合金属膜在堆叠件内可具有含Ta层、含Sn层、和混合含Ta/Sn层的任何有用组合和配置以及具有梯度的膜,具有梯度的膜在较靠近衬底处,具有较高的EUV吸收。在一实例中,使用含Ta层作为覆盖层,和/或含Sn层更靠近衬底。在另一实例中,堆叠件包含较下方的含Sn层、较上方的含Ta层、和介于较下方层与较上方层之间的中间含Ta/Sn层。在又一实例中,在堆叠件内可组合图1A-1B和图2中的任何膜和层。

[0082] 图3A-3C提供具有各种操作(包含选择性操作)的示例性方法的流程图。在本文中的任何方法中可进行可选的步骤以更进一步调节、修改、或处理对EUV敏感的膜、衬底、光致抗蚀剂层、和/或覆盖层。

[0083] 图3A显示了使用基于Ta的前体的示例性方法302。如所见到的,在操作302中使用基于Ta的前体沉积膜,操作302可选择性地包含还原气体、碳氢化合物、炔烃、或其某些组合的存在。

[0084] 当仅使用基于Ta的前体时,则所得膜可包含纯基于Ta的PR膜。此类膜在暴露于EUV光子时会形成Ta₂N且可作为负型PR,负型PR所得到的图案具有高机械稳定性且对显影化学品具有弹性。在CVD或ALD方法中可利用还原气体(例如H₂、NH₃、NR^{N1}R^{N2}R^{N3},其中R^{N1}、R^{N2}、和R^{N3}中的每一者独立地为任选经取代的烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正丁基等)部分与Ta前体反应以使所得的基于Ta的膜包含某些对EUV不稳定的有机成分,以制备基于Ta的PR。

[0085] 在可选的步骤304中可清理衬底的背侧表面或斜边和/或移除在先前步骤中沉积

的光致抗蚀剂的边珠。此类清理或移除步骤对于移除沉积光致抗蚀剂层之后可能存在的粒子可能是有用的。移除步骤可包含以湿式金属氧化物 (MeOx) 边珠移除 (EBR) 步骤处理晶片。

[0086] 在另一实例中,方法可包含可选的步骤306:对于已沉积的光致抗蚀剂层进行涂敷后的烘烤(PAB),由此从该层移除剩余的水气而形成膜;或以任何有用的方式预先处理光致抗蚀剂层。可选的PAB可在膜沉积之后和EUV暴露之前进行;且PAB可涉及热处理、化学暴露、和水气的组合以增加膜的EUV敏感性,由此减少为了在膜中形成图案所需的EUV剂量。在特定的实施方案中,在高于约100°C的温度下、或在从约100°C至约200°C的温度下、或在从约100°C至约250°C的温度下进行PAB步骤。在某些实例中,在方法中不进行PAB。

[0087] 在操作308中,将该膜暴露于EUV辐射,以形成图案。通常,EUV暴露会造成膜的化学组成的变化,从而产生蚀刻可选的对比,其可用于去除一部分的膜。这样的对比可提供正型抗蚀剂或负型抗蚀剂,如本文中所述的。EUV暴露可包含如在真空环境中具有约10nm至约20nm波长范围的暴露(例如在真空环境中约13.5nm)。

[0088] 操作310为经暴露膜的选择性暴露后烘烤(PEB),由此移除剩余的水气、促进膜内的化学缩合、或增加暴露的膜的蚀刻可选的对比、或以任何有用的方式对膜进行后处理。非限制性的PEB温度实例包含例如自约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、以及本文中所述的其他温度。在一实例中,已暴露膜可进行热处理(例如,选择性地在各种化学物质的存在下),以促进在暴露于剥离剂(例如,基于卤化物的蚀刻剂,例如HCl、HBr、H₂、Cl₂、Br₂、BCl₃或其组合,以及本文中所述的任何基于卤化物的显影工艺;碱性显影水溶液;或有机显影溶液)或正型显影剂的抗蚀剂的EUV暴露部分内的反应性。在另一实例中,已暴露膜可进行热处理,以进一步使抗蚀剂的EUV暴露部分内的配体进行交联,从而提供可在暴露于剥离剂(例如,负型显影剂)之后被选择性去除的EUV未暴露部分。

[0089] 接着在操作312中显影PR图案。在显影的各种实施方案中,移除已经暴露区域(以在正型抗蚀剂内提供图案)、或移除未暴露区域(以在负型抗蚀剂内提供图案)。在各种实施方案中,这些步骤可以是干式工艺或湿式工艺。在特定的实施方案中,显影步骤为干式工艺(例如利用气态蚀刻剂如HBr、HCl、HBr、HI、HF、Cl₂、Br₂、BCl₃、BF₃、NF₃、NH₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂、和/或CH₃F以及本文中所述的其他卤素,以及在选择性存在的等离子体下)。在其他实施方案中,显影步骤为湿式工艺(例如利用文中所述的有机溶剂)。

[0090] 对于纯的基于Ta的PR膜而言,湿式显影可通过非极性溶剂完成,非极性溶剂能识别PR的未经暴露区域中的非极性小分子量物质与经光刻暴露材料的印制区域中的稠密高分子量物质。非限制性的溶剂包含如醇(例如异丙醇(IPA))、酮(例如2-庚酮、环己酮、或丙酮)、或二醇醚(例如丙二醇甲醚(PGME)或丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA))、以及本文中所述的其他以及其组合。干式显影可包含卤素蚀刻化学品(例如Cl₂、NF₃、SOCl₂、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂、和/或CH₃F蚀刻、或任何本文中所述的)。

[0091] 对于混合基于Ta与基于Sn的PR膜而言,湿式显影可通过非极性溶剂(例如针对基于Ta的膜所述的)完成。干式显影可包含卤素蚀刻化学品,包含卤素(例如在单一步骤或一系列步骤中的HBr、BCl₃、Cl₂、和/或NF₃蚀刻)的混合物。

[0092] 显影步骤可以包含使用气相的卤素化学品(例如HBr化学品)、或使用液相的水性或有机溶剂。显影步骤可包含可与任何有用的化学品(例如卤素化学品或水性化学品)组合

的任何有用的实验条件,例如低压条件(例如从约1毫托至约100毫托的条件下)、等离子体暴露(例如在真空的存在下)、和/或热条件(例如自约-10°C至约100°C的条件下)。显影可包含如基于卤素的蚀刻剂如HCl、HBr、H₂、Cl₂、Br₂、BCl₃、NF₃、或其组合、和任何本文中所述的基于卤素显影工艺;水性碱性显影溶液;或有机显影溶液。在特定的实施方案中,显影可包含更有侵蚀性的条件,例如经延长的显影时间、较高的压力条件(例如从约100毫托至900毫托的条件)、较高温度的条件(例如从20°C至120°C的条件)、较强的干蚀刻剂(例如NF₃)、或具有较强的酸或碱(例如含磷的无机酸)的显影剂。额外的显影工艺条件在本文中说明。

[0093] 在另一实例中,该方法可包括(例如,在显影之后)使图案化膜硬化,从而提供位于衬底的顶表面上的抗蚀剂掩模。硬化步骤可包括任何有用的工艺,以使EUV未暴露区域或暴露区域进一步交联或反应,例如下列步骤:暴露于等离子体(例如,O₂、Ar、He或CO₂等离子体)、暴露于紫外线辐射、退火(例如,在约180°C至约240°C的温度)、热烘烤或其组合,其可用于显影后烘烤(PDB)步骤。额外的涂敷后工艺被描述在本文中,并且可作为本文中所述的任何方法的选择性步骤而实施。

[0094] 沉积可包含使用其他金属前体。如图3B中所示,方法320可包含操作322,以基于Ta的前体和基于Sn的前体沉积膜,其可选择性地包含相对反应物、还原气体、碳氢化合物、和/或炔烃的存在。这种工艺可以包含ALD或CVD,其中混合基于Ta的和基于Sn的PR可以下列方式制备:通过(在还原气体(例如本文中所述的任何一者)存在或不存在下)使基于Ta的前体和基于Sn的前体流动并使其生长为期望膜厚度。可改变前体的浓度、流率、和/或沉积时间以微调混合金属、类合金膜的组成和特性。以此方式,可优化沉积为膜的基于Ta和基于Sn的前体的相对量。

[0095] 所得的膜为混合金属膜,可对其选择性清洁324和选择性进行PAB或预处理326。混合金属膜可以是PR膜,因此EUV暴露328产生PR图案且显影332在膜内提供图案。暴露的膜可选择性地经历PEB或后处理330。

[0096] 可以任何有用方式提供此类前体。如图3C中所见到的,方法340可包含在基于Sn的前体342B之前或之后以基于Ta的前体342A沉积342膜。可以任何有用方式按顺序提供前体。某些示例性的顺序可包含一或多个循环,如交替含Ta层和含Sn层的n个循环(例如n是从1至100)。待使用的顺序可由数个因素中的任一者确定,以建立或甚至定制具有下列条件的膜:期望厚度、期望平均的对图案化辐射的敏感性、期望轮廓或对图案化辐射敏感性的梯度、期望的机械特性、或其某些组合。如图所示,操作342A产生含Ta层且操作342B产生基于Sn的层。这些操作342A、342B可选择性地在相对反应物、还原气体、碳氢化合物、或炔烃的存在下进行。

[0097] 除了以CVD沉积之外,可以两个或更多步骤的ALD制备混合的基于Ta和基于Sn的PR膜。在一实例中,两步骤工艺可以包含(i)以基于Sn的前体和可选的相对反应物沉积基于Sn的氧化物,接着气体清扫,再接下来(ii)以基于Ta的前体和可选的还原气体/炔烃执行基于Ta的氧化物或氮化物的沉积,接着进行气体清扫,其中可重复(i)和(ii)中的每一者直到达到期望的膜厚度。可以相反的顺序进行操作(i)和(ii),意即先沉积基于Ta的前体然后再沉积基于Sn的前体。替代地,可以任何有用方式重复操作(i)和(ii),例如进行n个循环的(i)(例如(i)1、(i)2、…(i)n);进行n个循环的(ii)(例如(ii)1、(ii)2、…(ii)n);进行n个循环的(i),接着进行m个循环的(ii)(例如(i)1、(i)2、…(i)n、(ii)1、(ii)2、…(ii)m,其中n可

等于或不同于m);或(i)之后进行(ii)重复n个循环(例如(i)1、(ii)1、....(i)n、(ii)m,其中n可等于或不同于m)。

[0098] 在另一实例中,三步骤操作可包含(i)以基于Sn的前体和可选的相对反应物沉积基于Sn的氧化物,接着进行气体清扫;(ii)以基于Ta的前体和可选的还原气体/炔烃执行基于Ta的氧化物或氮化物的沉积,接着进行气体清扫;和(iii)施加还原气体(例如本文中所述的任何者),接着进行气体清扫,可重复上述操作直到达到期望的膜厚度。

[0099] 所得的膜可以是分层的膜,可对其选择性地清洁344和选择性地进行处理PAB或预处理346。分层的膜可以是PR膜,因此EUV暴露348可产生PR图案且显影352在膜内提供图案。暴露的膜可选择性地经历PEB或后处理350。

[0100] 在沉积和/或显影步骤期间可采用任何有用类型的化学物。这样的步骤可基于采用气相化学物的干式工艺或采用湿相化学物的湿式工艺。多种实施方案包括组合通过气相沉积的成膜、(EUV)光刻光图案化、干式剥离及干式显影的所有干式操作。多种其他实施方案包括有利地与湿式处理操作组合的本文所述的干式处理操作,例如旋涂EUV光致抗蚀剂(湿式工艺)(例如可从Inpria公司获得)可以与本文所述的干式显影或其他湿式或干式工艺组合。在多种实施方案中,晶片清洁可以是如本文所述的湿式工艺,而其他工艺为干式工艺。在还有的其他实施方案中,可使用湿式显影工艺。

[0101] 不限制本技术的机制、功能或用途,本技术的干式工艺可提供相对于湿式工艺的各种优点。例如,相较于使用旋涂技术,本文中所述的干式气相沉积技术可用于沉积更薄且更无缺陷的膜,其中沉积膜的确切厚度可通过增加或减少沉积步骤或序列的长度来调节和控制。

[0102] 在其他实施方案中,可将干式与湿式操作组合,以提供干式/湿式工艺。对于本文中的任何工艺(例如,对于光刻工艺、沉积工艺、EUV暴露工艺、显影工艺、预处理工艺、涂敷后工艺等),各种特定操作可包括湿式、干式、或湿式与干式实施方案。例如,可将湿式沉积与干式显影组合;或可将湿式沉积与湿式显影组合;或可将干式沉积与湿式显影组合;或可将干式沉积与干式显影组合。接着,可将这些中的任何一者与湿式或干式施加前和涂敷后工艺组合,如本文中所述的。

[0103] 因此,在一些非限制性的实施方案中,干式工艺可提供更多的可调性并提供进一步的关键尺寸(CD)控制和残渣去除。干式显影可改善性能(例如,防止由于在湿式显影中的表面张力而造成线倒塌)和/或提高产能(例如,通过避免湿式显影轨道)。其他优点可包括:消除有机溶剂显影剂的使用、降低对粘附问题的敏感性、避免施加和去除湿式光致抗蚀剂配方的需要(例如,避免残渣和图案变形)、改善线边缘粗糙度、直接在设备形貌上进行图案化、提供调整硬掩模化学品至特定衬底和半导体设备设计的能力、和避免其他基于溶解度的限制。额外的细节、材料、处理、步骤和装置被描述于本文中。

基于Ta的前体

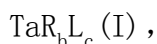
[0104] 在本文中的方法和工艺中可使用任何有用的基于Ta的前体以及其他金属化合物(例如有机金属化合物)。本文中将说明非限制性的基于Ta的前体和有机金属化合物。

[0105] 基于Ta的前体可包含能提供对辐射敏感的可图案化膜(或对图案化辐射敏感的膜或光可图案化的膜)的任何前体(例如本文中所述的)。此类辐射可包含经由图案化掩模照射所提供的EUV辐射或DUV辐射,由此成为图案化的辐射。膜本身可通过暴露于此类辐射而

改变,因此膜对辐射敏感。

[0106] 在特定的实施方案中,基于Ta的前体为一种有机金属化合物,其包含至少一个Ta中心和可与还原气体或炔烃反应的至少一个配体。在某些非限制性的实施方案中,基于Ta的前体还包含有机成分,此有机成分在图案化辐射存在时可通过下列方式反应:从金属中心被移除或消除、或与膜内的其他成分反应或聚合。

[0107] 在一些实施方案中,基于Ta的前体包含具有下列化学式(I)的结构:



其中:

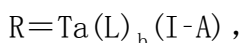
每一R独立地为对EUV不稳定的基团、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的亚氨基、或任选经取代的亚烷基;

每一L独立地为对还原气体或炔烃有反应性的配体或其他成分;

$b \geq 0$; 和 $c \geq 0$ 。

在其他实施方案中, b 为1且 c 为3。在其他实施方案中, $c \geq 1$ 。在还有的其他的实施方案中, $b \geq 1$ 。在特定的实施方案中,L为任选经取代的氨基(例如 $-\text{NR}^{\text{N1}}\text{R}^{\text{N1}}$,其中 R^{N1} 和 R^{N2} 中的每一者独立地为H或任选经取代的烷基,例如甲基、乙基、丁基、异丙基、叔丁基、正丁基等)。在一些实施方案中,R为对EUV不稳定的基团,其包含双键配体(例如 $=\text{NR}^{\text{i}}$ 或 $=\text{CR}^{\text{i}}\text{R}^{\text{ii}}$,其中 R^{i} 和 R^{ii} 中的每一者独立地为H、任选经取代的直链烷基、任选经取代的支链烷基、或任选经取代的环烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正丁基等)。

[0108] 在其他实施方案中,基于Ta的前体包含具有下列化学式(I-A)的结构:



其中:

R为 $=\text{NR}^{\text{i}}$ 或 $=\text{CR}^{\text{i}}\text{R}^{\text{ii}}$;

每一L独立地为卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、或键合至Ta的二价配体,且该二价配体为 $-\text{NR}^{\text{i}}-\text{Ak}-\text{NR}^{\text{ii}}-$;

R^{i} 和 R^{ii} 中的每一者独立地为H、任选经取代的直链烷基、任选经取代的支链烷基、任选经取代的环烷基;Ak为任选经取代的亚烷基、或任选经取代的亚烯基;以及

$b \geq 1$ 。

[0109] 在一些实施方案中,任选经取代的氨基为 $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中 R^1 和 R^2 中的每一者独立地为H或烷基;或其中 R^1 和 R^2 与其每一者附接的氮原子一起形成本文中所定义的杂环基团。在其他实施方案中,任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基为 $-\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$,其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 中的每一者独立地为任选经取代的烷基。在还有的其他的实施方案中,任选经取代的三烷基甲硅烷基为 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$,其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 中的每一者独立地为任选经取代的烷基。用于化学式(I)和(I-A)的取代基R和L中的任何一者可用来作为本文中所述的化学式(II)、(II-A)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)中的R或L。

[0110] 在一些实施方案中,基于Ta的前体为 $\text{R}=\text{Ta}(\text{NR}^{\text{N1}}\text{R}^{\text{N2}})_3$,其中 R^{N1} 和 R^{N2} 中的每一者独立地为任选经取代的烷基(例如甲基、乙基、丁基、异丙基、叔丁基、正丁基等),且R为双键配体(例如 $=\text{NR}^{\text{i}}$ 或 $=\text{CHR}^{\text{i}}$,其中 R^{i} 为任选经取代的烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正丁基等)。在此类前体中,双键配体具有氮源和对EUV不稳定的基团的双重功能,而基于三

氨基的配体用作附接至沉积衬底表面上的现存的官能团的反应性位置。

[0111] 非限制性的基于Ta的前体包含五(二甲基氨基)钽(V) ($\text{Ta}[\text{NMe}_2]_5$)、t-戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-\text{CHMe}_2\text{Et})(\text{NMe}_2)_3$)、(t-甲基亚氨基)三(二乙基氨基)钽(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、(t-丁基亚氨基)三(二甲基氨基)钽(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、和(t-丁基亚氨基)三(乙基甲基氨基)钽(V) ($\text{Ta}(=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{NMeEt})_3$)。

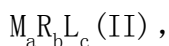
其他的金属前体

[0112] 本文中的方法可包含基于Ta的前体与任何有用金属前体的组合使用。在特定的实例中,金属前体为基于Sn的前体、有机金属化合物、或下面所述的任何其他金属前体。

[0113] 金属前体可包含能提供对辐射敏感的可图案化膜(或对图案化辐射敏感的膜或光可图案化的膜)的任何前体(例如本文中所述的)。这种辐射可以包括EUV辐射、DUV辐射、或UV辐射,其通过照射穿过图案化掩模来提供,因此为图案化辐射。膜本身可通过暴露于这种辐射来改变,使得该膜是辐射敏感的。在特定实施方案中,金属前体为有机金属化合物,其包括至少一个金属中心。

[0114] 金属前体可具有任何有用数目和类型的配体。在一些实施方案中,配体的特征在于其可与存在的相对反应物或存在的图案化辐射反应的能力。例如,金属前体可包含可与相对反应物反应的配体(例如二烷基氨基团、或氧烷基团),其可在金属中心之间导入链结(例如-O-键)。在另一实例中,金属前体可包含在图案化的辐射存在时消除的配体。此类配体可包含具有 β -氢的支链或直链烷基团。

[0115] 金属前体可以是任何有用的含金属前体,例如有机金属化合物、有机金属化合物、金属卤化物、或覆盖剂(例如本文中所述的)。在一非限制性实例中,有机金属化合物包含具有下列化学式(II)的结构:



其中:M为具有高EUV吸收截面的金属或原子;

每一个R独立为对EUV不稳定的配体、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的烷氧基、或L;

每一个L独立为配体(例如阴离子配体、中性配体、或多齿配体)、离子或与逆反应物具反应性的其他成分,其中R与L连同M一起可任选地形成杂环基或其中R与L一起可任选地形成杂环基;

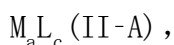
$$a \geq 1; b \geq 1; \text{且 } c \geq 1。$$

[0116] 在一些实施方案中,R为任选经取代的烷基且M为锡。在其他实施方案中,每一L独立地为H、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、或任选经取代的烷氧基。在特定的实施方案中,L为任选经取代的氨基(例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中 R^1 和 R^2 中的每一者独立地为任选经取代的烷基)。

[0117] 在一些实施方案中,有机金属化合物为 SnRL_3 ,其中每一独立地为任选经取代的氨基(例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中 R^1 和 R^2 中的每一者独立地为任选经取代的烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正丁基等))且R为任选经取代的烷基(例如甲基、乙基、丁基、异丙基、叔丁基、正丁基等)。

[0118] 在一些实施方案中,金属前体内的每一配体可以是与相对反应物具有反应性的配

体。在一实例中,金属前体包含具有下列化学式(II)的结构,其中每一R独立地为L。在另一实例中,金属前体包含具有下列化学式(II-A)的结构:



其中:

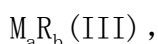
M为具有高EUV吸收横截面的金属或原子;

每一L独立地为对相对反应物具有反应性的配体、离子、或其他成分,其中两个L可共同选择地形成杂环基团;

$a \geq 1$; 和 $c \geq 1$ 。

在化学式(II-A)的特定实施方案中,a为1。在更进一步的实施方案中,c为2、3、或4。

[0119] 在另一非限制性实例中,金属前体包含具有下列化学式(IV)的结构:



其中:

M为具有高EUV吸收截面的金属或原子;

每一R独立为H、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的环烷基、任选经取代的环烯基、任选经取代的烯基、任选经取代的炔基、任选经取代的烷氧基、任选经取代的烷酰氧基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、氧代基(oxo)、阴离子配体、中性配体或多齿配体;

$a \geq 1$; 且 $b \geq 1$ 。

[0120] 对于文中的任何化学式而言,M可以是具有高图案化辐射-吸收横截面(例如等于或大于 $1 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 的EUV吸收横截面)的金属、类金属原子、或原子。在一些实施方案中,M为锡(Sn)、碲(Te)、铋(Bi)、钽(Ta)、锑(Sb)、铯(Cs)、铟(In)、钼(Mo)、铪(Hf)、碘(I)、锆(Zr)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、银(Ag)、铂(Pt)、铅(Pb)。在更进一步的实施方案中,在化学式(II)、(II-A)、或(III)中M为Sn、a为1且c为4。在其他实施方案中,在化学式(II)、(II-A)、或(III)中M为Sn、a为1且c为1或2。在特定的实施方案中,M为Sn(II)(例如在化学式(II)、(II-A)、或(III)中),由此提供Sn(II)系化合物作为金属前体。在其他实施方案中,M为Sn(IV)(例如在化学式(II)、(II-A)、或(III)中),由此提供Sn(IV)系化合物作为金属前体。在特定的实施方案中,前体包含碘(例如在高碘酸中的碘)。

[0121] 对于本文的任一化学式,每一个R或L独立地为H、卤素、任选经取代的烷基、任选经取代的环烷基、任选经取代的环烯基、任选经取代的烯基、任选经取代的炔基、任选经取代的烷氧基(例如, $-\text{OR}^1$,其中 R^1 可以是任选经取代的烷基)、任选经取代的烷酰氧基、任选经取代的芳基、任选经取代的氨基、任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基、任选经取代的三烷基甲硅烷基、氧代基(oxo)、阴离子配体(例如,环氧(oxido)、氯代基(chlorido)、氢化基(hydrido)、醋酸根、亚胺二醋酸根等)、中性配体、或多齿配体。

[0122] 在一些实施方案中,任选经取代的氨基为 $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中每一 R^1 和 R^2 独立为H或烷基;或其中 R^1 与 R^2 连同各自连接的氮原子一起形成如本文所定义的杂环基。在其他实施方案中,任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基为 $-\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$,其中每一 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为任选经取代的烷基。在还有的其他实施方案中,任选经取代的三烷基甲硅烷基为 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$,其中每一 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为任选经取代的烷基。

[0123] 在其他实施方案中,该式包括为 $-NR^1R^2$ 的第一R(或第一L)以及为 $-NR^1R^2$ 的第二R(或第二L),其中每一 R^1 和 R^2 独立地为H或任选经取代的烷基;或其中来自第一R(或第一L)的 R^1 与来自第二R(或第二L)的 R^1 连同各自连接的氮原子及金属原子一起形成如本文所定义的杂环基。在还有的其他实施方案中,该式包括为 $-OR^1$ 的第一R以及为 $-OR^1$ 的第二R,其中每一 R^1 独立地为H或任选经取代的烷基;或其中来自第一R的 R^1 与来自第二R的 R^1 连同各自连接的氧原子和金属原子一起形成如本文所定义的杂环基。

[0124] 在一些实施方案中,R或L中的至少一者(例如,在化学式(II)、(II-A)或(III)中)为任选经取代的烷基。非限制性烷基包括例如 C_nH_{2n+1} ,其中n为1、2、3或更大,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。在多种实施方案中,R或L具有至少一个 β -氢或 β -氟。

[0125] 在一些实施方案中,每一个R或L或至少一个R或L(例如,在化学式(II)、(II-A)或(III)中)为卤素。尤其是,金属前体可以是金属卤化物。非限制性金属卤化物包括 $SnBr_4$ 、 $SnCl_4$ 、 SnI_4 以及 $SbCl_3$ 。

[0126] 在一些实施方案中,每一个R或L或至少一个R或L(例如,在式化学式(II)、(II-A)或(III)中)可以包含氮原子。在特定实施方案中,一个或更多R或L可以是任选经取代的氨基、任选经取代的单烷基氨基(例如, $-NR^1H$,其中 R^1 为任选经取代的烷基)、任选经取代的二烷基氨基(例如, $-NR^1R^2$,其中每一 R^1 和 R^2 独立地为任选经取代的烷基)或任选经取代的双(三烷基甲硅烷基)氨基。非限制性的R和L取代基可以包括例如 $-NMe_2$ 、 $-NHMe$ 、 $-NEt_2$ 、 $-NHEt$ 、 $-NMeEt$ 、 $-N(t-Bu)-[CHCH_3]_2$ 、 $-N(t-Bu)-(tbb)$ 、 $-N(SiMe_3)_2$ 和 $-N(SiEt_3)_2$ 。

[0127] 在一些实施方案中,每一个R或L或至少一个R或L(例如,在化学式(II)、(II-A)或(III)中)可以包含硅原子。在特定实施方案中,一个或更多R或L可以是任选经取代的三烷基甲硅烷基或任选经取代的二(三烷基甲硅烷基)氨基。非限制性R或L取代基可包括例如 $-SiMe_3$ 、 $-SiEt_3$ 、 $-N(SiMe_3)_2$ 以及 $-N(SiEt_3)_2$ 。

[0128] 在一些实施方案中,每一个R或L或至少一个R或L(例如,在化学式(II)、(II-A)或(III)中)可以包含氧原子。在特定实施方案中,一个或更多R或L可以是任选经取代的烷氧基或任选经取代的烷酰氧基。非限制性R或L取代基包括例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基(*i*-PrO)、叔丁氧基(*t*-BuO)、醋酸根($-OC(O)-CH_3$)及 $-O=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-O-$ (acac)。

[0129] 本文中任一化学式可包含一个或更多中性配体。非限制性中性配体包括任选经取代的胺、任选经取代的醚、任选经取代的烷基、任选经取代的烯烃、任选经取代的炔烃、任选经取代的苯、氧代基或一氧化碳。

[0130] 本文中任何化学式可包含一个或更多的多齿(例如,双齿)配体。非限制性多齿配体包括二酮根(例如,乙酰丙酮根(acac)或 $-OC(R^1)-Ak-(R^1)CO-$ 或 $-OC(R^1)-C(R^2)-(R^1)CO-$)、双齿螯合二氮(例如, $-N(R^1)-Ak-N(R^1)-$ 或 $-N(R^3)-CR^4-CR^2=N(R^1)-$)、芳香族(例如, $-Ar-$)、脒根(amidinate)(例如, $-N(R^1)-C(R^2)-N(R^1)-$)、氨基烷氧根(例如, $-N(R^1)-Ak-O-$ 或 $-N(R^1)_2-Ak-O-$)、二氮杂二烯基(diazadienyl)(例如, $-N(R^1)-C(R^2)-C(R^2)-N(R^1)-$)、环戊二烯基(cyclopentadienyl)、吡唑特(pyrazolate)、任选经取代的杂环基、任选经取代的亚烷基或任选经取代的亚杂烷基。在特定实施方案中,每一个 R^1 独立地为H、任选经取代的烷基、任选经取代的卤代烷基、或任选经取代的芳基;每一个 R^2 独立地为H或任选经取代的烷基; R^3 与 R^4 一起形成任选经取代的杂环基;Ak为任选经取代的亚烷基;且Ar为任选经取代的亚芳基。

[0131] 在特定实施方案中,金属前体包括锡。在一些实施方案中,锡前体包括 SnR 或 SnR_2 或 SnR_4 或 R_3SnSnR_3 ,其中每一 R 独立地为 H 、卤素、任选经取代的 C_{1-12} 烷基、任选经取代的 C_{1-12} 烷氧基、任选经取代的氨基(例如, $-\text{NR}^1\text{R}^2$)、任选经取代的 C_{2-12} 烯基、任选经取代的 C_{2-12} 炔基、任选经取代的 C_{3-8} 环烷基、任选经取代的芳基、环戊二烯基、任选经取代的双(三烷基甲硅烷基)氨基(例如, $-\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$)、任选经取代的烷酰氧基(例如,醋酸根)、二酮根(例如, $-\text{OC}(\text{R}^1)-\text{Ak}-(\text{R}^2)\text{CO}-$)或双齿螯合二氮(例如, $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{Ak}-\text{N}(\text{R}^1)-$)。在特定实施方案中,每一个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 H 或 C_{1-12} 烷基(例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基或新戊基);且 Ak 为任选经取代的 C_{1-6} 亚烷基。非限制性锡前体包括 SnF_2 、 SnH_4 、 SnBr_4 、 SnCl_4 、 SnI_4 、四甲基锡(SnMe_4)、四乙基锡(SnEt_4)、三甲基氯化锡(SnMe_3Cl)、二甲基二氯化锡(SnMe_2Cl_2)、甲基三氯化锡(SnMeCl_3)、四烯丙基锡、四乙烯基锡、六苯基二锡(IV) ($\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{SnPh}_3$,其中 Ph 为苯基)、二丁基二苯基锡(SnBu_2Ph_2)、三甲基(苯基)锡(SnMe_3Ph)、三甲基(苯基乙炔基)锡、三环己基氢化锡、三丁基氢化锡(SnBu_3H)、二醋酸二丁基锡($\text{SnBu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、乙酰丙酮锡(II) ($\text{Sn}(\text{acac})_2$)、 $\text{SnBu}_3(\text{OEt})$ 、 $\text{SnBu}_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{SnBu}_3(\text{OMe})$ 、 $\text{Sn}(\text{t-BuO})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{n-Bu})(\text{t-BuO})_3$ 、四(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$)、四(乙基甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{NMeEt})_4$)、四(二乙基氨基)锡(IV) ($\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$)、(二甲基氨基)三甲基锡(IV) ($\text{Sn}(\text{Me})_3(\text{NMe}_2)$)、 $\text{Sn}(\text{i-Pr})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{n-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{s-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{i-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{t-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{tbba})$ 、 $\text{Sn}(\text{II})(1,3\text{-双}(1,1\text{-二甲基乙基})\text{-}4,5\text{-二甲基}\text{-}(4\text{R},5\text{R})\text{-}1,3,2\text{-二氮杂锡烷醇胺}\text{-}2\text{-亚基})$ ($\text{Sn}(\text{II})(1,3\text{-bis}(1,1\text{-dimethylethyl})\text{-}4,5\text{-dimethyl}\text{-}(4\text{R},5\text{R})\text{-}1,3,2\text{-diazastannolidin-2-ylidene})$)、或双[双(三甲基甲硅烷基)氨基]锡($\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$)。

[0132] 在其他实施方案中,金属前体包括铋,例如于 BiR_3 中,其中每一个 R 独立地为卤素、任选经取代的 C_{1-12} 烷基、单- C_{1-12} 烷基氨基(例如, $-\text{NR}^1\text{H}$)、二- C_{1-12} 烷基氨基(例如, $-\text{NR}^1\text{R}^2$)、任选经取代的芳基、任选经取代的双(三烷基甲硅烷基)氨基(例如, $-\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$)、或二酮根(例如, $-\text{OC}(\text{R}^4)-\text{Ak}-(\text{R}^5)\text{CO}-$)。在特定实施方案中,每一 R^1 、 R^2 及 R^3 独立地为 C_{1-12} 烷基(例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基或新戊基);每一个 R^4 和 R^5 独立地为 H 或任选经取代的 C_{1-12} 烷基(例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基或新戊基)。非限制性的铋前体包括 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 为2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)。

[0133] 在其他实施方案中,金属前体包括碲,例如 TeR_2 或 TeR_4 ,其中每一个 R 独立地为卤素、任选经取代的 C_{1-12} 烷基(例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基以及新戊基)、任选经取代的 C_{1-12} 烷氧基、任选经取代的芳基、羟基、氧代基或任选经取代的三烷基甲硅烷基。非限制性的碲前体包括二甲基碲(TeMe_2)、二乙基碲(TeEt_2)、二(正丁基)碲($\text{Te}(\text{n-Bu})_2$)、二(异丙基)碲($\text{Te}(\text{i-Pr})_2$)、二(叔丁基)碲($\text{Te}(\text{t-Bu})_2$)、叔丁基氢化碲($\text{Te}(\text{t-Bu})(\text{H})$)、 $\text{Te}(\text{OEt})_4$ 、双(三甲基甲硅烷基)碲($\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$)以及双(三乙基甲硅烷基)碲($\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$)。

[0134] 金属前体还可以包含铯。非限制性的铯前体包含 $\text{Cs}(\text{OR})$,其中 R 为任选经取代的 C_{1-12} 烷基或任选经取代的芳基。其他铯前体包含 $\text{Cs}(\text{Ot-Bu})$ 和 $\text{Cs}(\text{Oi-Pr})$ 。

[0135] 金属前体可包含锑,如 SbR_3 ,其中每一 R 独立地为卤素、任选经取代的 C_{1-12} 烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、和新戊基)、任选经取代的 C_{1-12} 烷氧基、烷氧基、或任选经取代的氨基(例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中 R^1 和 R^2 中的每一者独立地为 H 或任选经取代的 C_{1-12} 烷基)。非限制性的锑前体包含 SbCl_3 、 $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Sb}(\text{On-Bu})_3$ 、和 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 。

[0136] 其他金属前体包含铟前体,如 InR_3 ,其中每一R独立地为卤素、任选经取代的 C_{1-12} 烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、和新戊基)、或二酮酸盐(例如 $-\text{OC}(\text{R}^4)-\text{Ak}-(\text{R}^5)\text{CO}-$,其中 R^4 和 R^5 中的每一者独立地为H或 C_{1-12} 烷基)。非限制性的铟前体包含 InCp ,其中Cp为环戊二烯基、 InCl_3 、 InMe_3 、 $\text{In}(\text{acac})_3$ 、 $\text{In}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、和 $\text{In}(\text{thd})_3$ 。

[0137] 还有其他的金属前体包含钼前体,如 MoR_4 、 MoR_5 、或 MoR_6 中的每一R独立地为任选经取代的 C_{1-12} 烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、和新戊基)、任选经取代的烯丙基(例如烯丙基如 C_3H_5 、或烯丙基的氧化物如 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$)、任选经取代的烷基亚氨基(例如 $=\text{N}-\text{R}^1$)、乙腈、任选经取代的氨基(例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$)、卤素(例如氯或溴)、羰基、二酮酸盐(例如 $-\text{OC}(\text{R}^3)-\text{Ak}-(\text{R}^3)\text{CO}-$)、或二齿螯合二氮(例如 $-\text{N}(\text{R}^3)-\text{Ak}-\text{N}(\text{R}^3)-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^4)-\text{CR}^5-\text{CR}^2=\text{N}(\text{R}^3)-$)。在特定的实施方案中,每一 R^1 和每一 R^2 独立地为H或任选经取代的烷基;每一 R^3 独立地为H、任选经取代的烷基、任选经取代的卤烷基、或任选经取代的芳基;以及 R^4 和 R^5 可一起形成任选经取代的杂环基。非限制性的钼前体包含 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、二(*t*-丁基亚氨基)二(二甲基氨基)钼(VI)、或 $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_2(=\text{Nt-Bu})_2$ 、钼(VI)二氧化物二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)、或 $\text{Mo}(=\text{O})_2(\text{thd})_2$ 、或钼烯丙基络合物如 $\text{Mo}(\eta^3\text{-烯丙基})\text{X}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$,其中烯丙基可以是 C_3H_5 或 $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ 且X可以是Cl、Br、或烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、或新戊基)。

[0138] 金属前体还可以包含铪前体,如 HfR_3 或 HfR_4 ,其中每一R独立地为任选经取代的 C_{1-12} 烷基、任选经取代的 C_{1-12} 烷氧基、单 C_{1-12} 烷基氨基(例如 $-\text{NR}^1\text{H}$,其中 R^1 为任选经取代的 C_{1-12} 烷基)、双 C_{1-12} 烷基氨基(例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中 R^1 和 R^2 中的每一者独立地为任选经取代的 C_{1-12} 烷基)、任选经取代的芳基(例如苯基、苯、或环戊二烯基、和其取代形式)、任选经取代的烯丙基(例如烯丙基、或烯丙基的氧化物)、或二酮酸盐(例如 $-\text{OC}(\text{R}^4)-\text{Ak}-(\text{R}^5)\text{CO}-$,其中 R^4 和 R^5 中的每一者独立地为H或任选经取代的 C_{1-12} 烷基)。非限制性的铪前体包含 $\text{Hf}(\text{i-Pr})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Hf}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}^1)(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_2$,其中 R^1 为H或烷基; $\text{HfR}^1(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$,其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 中的每一者独立地为任选经取代的 C_{1-12} 烷基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、或新戊基); HfCp_2Me_2 ; $\text{Hf}(\text{Ot-Bu})_4$; $\text{Hf}(\text{OEt})_4$; $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$; $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$; $\text{Hf}(\text{NMeEt})_4$; 以及 $\text{Hf}(\text{thd})_4$ 。

[0139] 还有其他的金属前体和非限制性的取代基在本文中描述。例如,金属前体可以是上述的具有化学式(II)、(II-A)、或(III)的结构任何金属前体;或具有下述化学式(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)的结构任何金属前体。在化学式(II)、(II-A)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、或(IX)中的任何一者中可使用如本文中所述的取代基M、R、X、或L中的任何一者。

[0140] 可在具有梯度的膜内提供存在于基于Ta的前体、金属前体、还原气体、碳氢化合物、炔烃、和/或相对反应物中的各种原子。在本文中所讨论的技术的一些实施方案中,可进一步改善光致抗蚀剂(PR)膜的EUV敏感度的非限制性策略为,产生膜组成在竖直方向上具有梯度的膜,导致深度相关的EUV敏感度。在具有高吸收系数的均质PR中,贯穿膜深度的光强度降低会需要更高的EUV剂量,以确保底部的充分暴露。通过在膜底部处(相对于膜顶部处)增加具有高EUV吸收度的原子的密度(即,通过产生具有增加的EUV吸收的梯度),更有效地使用可得的EUV光子、同时更均匀地使吸收(和二次电子的影响)分布朝向更高吸收膜的底部变得可能。在一非限制性实例中,具有梯度的膜包括Te、I或其他原子朝向该膜的底部(例如,更接近衬底)。

[0141] 在PR膜中建立竖直的组成梯度的策略特别适用于干式沉积法,例如MLD、CVD和

ALD,并且可通过在沉积期间调整不同反应物之间的流量比来实现。可建立的组成梯度的类型包括:在不同高吸收金属之间的比率,具有EUV可断裂的有机基团的金属原子的百分比,基于Ta的前体、基于Sn的前体、其他金属前体和/或相对反应物的百分比、以及上述的组合。

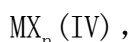
[0142] EUV PR膜中的组成梯度也可带来额外的好处。例如,膜的底部中的高EUV吸收元素的高密度可有效地产生更多二次电子,其可更好地使膜的上部暴露。此外,这样的组成梯度也可能与未键合至大体积的末端取代基的EUV吸收物质的较高比例有直接关系。例如,在基于Sn的抗蚀剂的情况下,引入具有四个离去基团的锡前体是可能的,从而促进在界面处形成Sn-O-衬底键合以改善粘附性。

[0143] 可通过使用本文中所述的任何初始前体(例如,基于Ta的前体、基于Sn的前体、基于其他金属的前体)和/或相对反应物来形成这类具有梯度的膜。其他的膜、方法、前体和其他化合物被描述于2019年10月2日提出申请的美国临时专利申请No.62/909,430、以及2020年10月1日提出申请的国际申请No.PCT/US20/53856和国际公开No.WO 2021/067632,其中每一者的发明名称为SUBSTRATE SURFACE MODIFICATION WITH HIGH EUV ABSORBERS FOR HIGH PERFORMANCE EUV PHOTORESISTS;和2020年6月24日提出申请的国际申请No.PCT/US20/70172,其发明名称为PHOTORIST WITH MULTIPLE PATTERNING RADIATION-ABSORBING ELEMENTS AND/OR VERTICAL COMPOSITION GRADIENT,且其公开内容至少关于直接可光图案化的金属氧化物膜的组成、沉积和图案化以形成EUV抗蚀剂掩模,该公开内容通过引用并入本文。

[0144] 此外,在各层(例如,膜)内可使用两种或更多不同的前体。例如,在本文中的任何含金属前体中的两者或更多者可用于形成合金。在一非限制性实例中,碲化锡的形成可通过使用包括-NR₂配体的锡前体与R₂TeH、R₂TeD、或TeR₂前体,其中R为烷基,特别为叔丁基或异丙基。在另一实例中,金属碲化物的形成可通过使用包括烷氧基或卤素配体(例如,SbCl₃)的第一金属前体与包括三烷基甲硅烷基配体(例如,双(三甲基硅基)碲)的含碲前体。

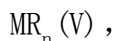
[0145] 其他示例性的EUV敏感材料、以及处理方法和装置被描述于美国专利No.9,996,004和国际专利公开No.WO 2019/217749,每一者的整体内容通过引用并入本文中。

[0146] 如本文中所述的,本文中的膜、层和方法可与任何有用的前体一起使用。在一些实例中,金属前体包括具有下列化学式(IV)的金属卤化物:



其中M为金属,X为卤素,且n为2至4(具体取决于M的选择)。用于M的示例性金属包括Sn、Te、Bi、或Sb。示例性的金属卤化物包括SnBr₄、SnCl₄、SnI₄、和SbCl₃。

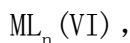
[0147] 另一非限制性含金属前体包括具有化学式(V)的结构:



其中M为金属;每一个R独立地为H、任选地经取代的烷基、氨基(例如,-NR₂,其中每一个R独立地为烷基)、任选地经取代的双(三烷基甲硅烷基)氨基(例如,-N(SiR₃)₂,其中每一个R独立地为烷基)、或任选地经取代的三烷基甲硅烷基(例如,-SiR₃,其中每一个R独立地为烷基);且n为2至4(具体取决于M的选择)。M的示例性金属包括Sn、Te、Bi、或Sb。烷基可以是C_nH_{2n+1},其中n为1、2、3或更大。示例性有机金属剂包括SnMe₄、SnEt₄、TeR_n、R₂TeR、叔丁基氢化碲(Te(t-Bu)(H))、二甲基碲(TeMe₂)、二叔丁基碲(Te(t-Bu)₂)、二(异丙基)碲(Te(i-Pr)₂)、双(三甲基甲硅烷基)碲(Te(SiMe₃)₂)、双(三乙基甲硅烷基)碲(Te(SiEt₃)₂)、三(双

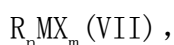
(三甲基甲硅烷基)酰氨基)铋($\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$)、 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 及类似物。

[0148] 另一非限制性含金属前体可包括具有下式(VI)的覆盖剂:



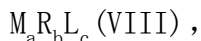
其中M为金属;每一个L独立地为任选地经取代的烷基、氨基(例如, $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中每一 R^1 和 R^2 可以是H或烷基,例如本文所述的任一者)、烷氧基(例如, $-\text{OR}$,其中R为烷基,例如本文所述的任一者)、卤素或其他有机取代基;且n为2至4,具体取决于M的选择。M的示例性金属包括Sn、Te、Bi、或Sb。示例性的配体包括二烷基氨基(例如,二甲基氨基、甲基乙基氨基以及二乙基氨基)、烷氧基(例如,叔丁氧基及异丙氧基)、卤素(例如,F、Cl、Br以及I)、或其他有机取代基(例如,乙酰丙酮或 N^2, N^3 -二叔丁基-丁烷-2,3-二氨基)。非限制性覆盖剂包括 SnCl_4 ; SnI_4 ; $\text{Sn}(\text{NR}_2)_4$,其中每一个R独立地为甲基或乙基;或 $\text{Sn}(\text{t-BuO})_4$ 。在一些实施方案中,存在多种类型的配体。

[0149] 含金属前体可包括具有下式(VII)的被烷基取代的覆盖剂:



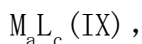
其中M为金属,R为具有 β -氢的 C_{2-10} 烷基或经取代的烷基,且X为与暴露羟基中的羟基反应后合适的离去基团。在多种实施方案中,n=1至3,且 $m=4-n, 3-n$ 或 $2-n$,只要 $m>0$ (或 $m\geq 1$)即可。例如,R可以是叔丁基、叔戊基、叔己基、环己基、异丙基、异丁基、仲丁基、正丁基、正戊基、正己基或其具有在 β 位置中具有杂原子取代基的衍生物。合适的杂原子包括卤素(F、Cl、Br或I)、或氧($-\text{OH}$ 或 $-\text{OR}$)。X可以是二烷基氨基(例如,二甲基氨基、甲基乙基氨基或二乙基氨基)、烷氧基(例如,叔丁氧基、异丙氧基)、卤素(例如,F、Cl、Br或I)、或另一有机配体。经烷基取代的覆盖剂的示例包括叔丁基三(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、正丁基三(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{n-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、叔丁基三(二乙基氨基)锡($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、二(叔丁基)二(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{t-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$)、仲丁基三(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{s-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、正戊基三(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{n-pentyl})(\text{NMe}_2)_3$)、异丁基三(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{i-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、异丙基三(二甲基氨基)锡($\text{Sn}(\text{i-Pr})(\text{NMe}_2)_3$)、叔丁基三(叔丁氧基)锡($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{t-BuO})_3$)、正丁基三(叔丁氧基)锡($\text{Sn}(\text{n-Bu})(\text{t-BuO})_3$)或异丙基三(叔丁氧基)锡($\text{Sn}(\text{i-Pr})(\text{t-BuO})_3$)。

[0150] 在多种实施方案中,含金属前体在每一金属原子上包括至少一个可以在气相反应中留存的烷基,而与该金属原子配位的其他配体或离子可被相对反应物取代。据此,另一非限制性含金属前体包括具有式(VIII)的有机金属剂:



其中M为金属;R为任选地经取代的烷基;L为与相对反应物具反应性的配体、离子或其他成分; $a\geq 1$; $b\geq 1$; 且 $c\geq 1$ 。在特定实施方案中, $a=1$,且 $b+c=4$ 。在一些实施方案中,M为Sn、Te、Bi、或Sb。在特定实施方案中,每一L独立地为氨基(例如, $-\text{NR}^1\text{R}^2$,其中每一 R^1 及 R^2 可以是H或烷基,例如本文所述的任一者)、烷氧基(例如, $-\text{OR}$,其中R为烷基,例如本文所述的任一者)、或卤素(例如,F、Cl、Br或I)。示例性的试剂包括 SnMe_3Cl 、 SnMe_2Cl_2 、 SnMeCl_3 、 $\text{SnMe}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{SnMe}_2(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{SnMe}_3(\text{NMe}_2)$ 和类似物。

[0151] 在其他实施方案中,非限制性含金属前体包括具有式(IX)的有机金属剂:



其中M为金属;L为与相对反应物具反应性的配体、离子或其他成分; $a\geq 1$; 且 $c\geq 1$ 。

在特定实施方案中, $c=n-1$, 且 n 为 2、3 或 4。在一些实施方案中, M 为 Sn、Te、Bi、或 Sb。相对反应物优选地具有取代反应性成分、配体或离子(例如, 本文式中的 L) 以通过化学键合连接至少两金属原子的能力。

[0152] 在本文的任一实施方案中, R 可以是任选地经取代的烷基(例如, C_{1-10} 烷基)。在一实施方案中, 烷基被一个或更多卤素取代(例如, 卤素取代的 C_{1-10} 烷基, 其包括一个、两个、三个、四个或更多卤素, 例如, F、Cl、Br 或 I)。示例性的 R 取代基包括 C_nH_{2n+1} , 优选地为其中 $n \geq 3$; 以及 $C_nF_xH_{(2n+1-x)}$, 其中 $2n+1 \leq x \leq 1$ 。在多种实施方案中, R 具有至少一个 β -氢或 β -氟。例如, R 可选自由异丙基、正丙基、叔丁基、异丁基、正丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、仲戊基及其混合物所组成的群组。

[0153] 在本文任一实施方案中, L 可以是易被相对反应物取代以产生 $M-OH$ 成分的任何成分, 例如选自由氨基(例如, $-NR^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 中的每一者可以是 H 或烷基, 例如本文所述的任一者)、烷氧基(例如, $-OR$, 其中 R 为烷基, 例如本文所述的任一者)、羧酸根、卤素(例如, F、Cl、Br 或 I) 及其混合物所组成的群组的成分。

[0154] 示例性有机金属试剂包括 $SnMeCl_3$ 、(N^2, N^3 -二-叔丁基-丁烷-2,3-二氨基)锡(II) ($Sn(tbbba)$)、双(双(三甲基甲硅烷基)酰胺基)锡(II)、四(二甲氨基)锡(IV) ($Sn(NMe_2)_4$)、叔丁基三(二甲氨基)锡(Sn (叔丁基) (NMe_2)₃)、异丁基三(二甲氨基)锡(Sn (i-Bu) (NMe_2)₃)、正丁基三(二甲氨基)锡(Sn (n-Bu) (NMe_2)₃)、仲丁基三(二甲氨基)锡(Sn (s-Bu) (NMe_2)₃)、异丙基(三)二甲基氨基锡(Sn (i-Pr) (NMe_2)₃)、正丙基三(二乙基氨基)锡(Sn (n-Pr) (NEt_2)₃) 和类似的烷基(三)(叔丁氧基)锡化合物, 例如叔丁基三(叔丁氧基)锡(Sn (t-Bu) ($t-BuO$)₃)。在一些实施方案中, 有机金属试剂是部分氟化的。

光刻工艺

[0155] EUV 光刻利用 EUV 抗蚀剂, 其可以通过基于液体的旋涂技术所产生的基于聚合物的化学放大抗蚀剂或通过干式气相沉积技术所产生的基于金属氧化物的抗蚀剂。这样的 EUV 抗蚀剂可包括本文中所述的任何 EUV 敏感膜或材料。光刻方法可包括例如通过用 EUV 辐射进行 EUV 抗蚀剂暴露来对抗蚀剂进行图案化以形成光图案, 接着通过根据光图案去除抗蚀剂的一部分来对图案进行显影以形成掩模。

[0156] 还应当理解, 虽然本公开涉及光刻图案化技术和以 EUV 光刻术为例的材料, 但它也适用于其他下一代光刻技术。除了包括目前正在使用和开发的标准 13.5nm EUV 波长的 EUV 以外, 与这种光刻术最相关的辐射源是 DUV(深紫外), 其一般指使用 248nm 或 193nm 准分子激光光源; X 射线, 其正式包括 X 射线范围的较低能量范围内的 EUV; 以及电子束, 其可以覆盖很宽的能量范围。这种方法包括使衬底(例如, 可选地具有暴露羟基)与含金属前体(例如, 本文所述的任一者)接触以形成金属氧化物(例如, 包含有金属氧化物键的网络的层, 其可包括其他非金属和非氧基团)膜以作为衬底表面上的成像/PR 层的那些方法。具体方法可能取决于半导体衬底和最终半导体器件中使用的特定材料和应用。因此, 本申请中描述的方法仅仅是可用于本技术的方法和材料的示例。

[0157] 直接可光图案化的 EUV 抗蚀剂可由混合在有机成分内的金属和/或金属氧化物所组成、或包含它们。金属/金属氧化物是非常有前景的, 因为它们可增强 EUV 光子吸附并且产生二次电子和/或对下伏的膜堆叠和设备层显示出增加的蚀刻选择性。应注意, 本公开内容包含干式和湿式(溶剂)方案。对于湿式显影而言, 可将晶片暴露于显影溶剂、干燥、接着进

行烘烤。

沉积工艺,包括干式沉积

[0158] 如上文所讨论的,本公开提供在半导体衬底上制造成像层的方法,其可使用EUV或其他下一代光刻技术来图案化。方法包括以蒸气产生聚合的有机金属材料并将其沉积在衬底上的那些方法。在一些实施方案中,干式沉积可以采用任何有用的含金属前体(例如,例如本文中所述的基于Ta的前体、金属前体、有机金属化合物、金属卤化物、覆盖剂、或有机金属剂)。在其他实施方案中,可使用旋涂制剂。沉积工艺可包括涂敷EUV敏感材料作为抗蚀剂膜。在此处描述示例性的EUV敏感材料。

[0159] 本技术包括将EUV敏感膜沉积在衬底上的方法,这些薄膜可用作随后的EUV光刻和处理的抗蚀剂。

[0160] 这种EUV敏感膜包含在暴露于EUV时发生变化的材料,例如在低密度的富含M-OH的材料中与金属原子键合的大体积侧链配体的损失,从而允许它们交联成更致密的M-O-M键合的金属氧化物材料。在其他实施方案中,EUV暴露导致在键合至金属原子的配体之间的进一步的交联,从而提供更致密的M-L-M键合有机金属材料,其中L为配体。在还有的其他实施方案中,EUV暴露导致配体的失去,以提供可被正型显影剂去除的M-OH材料。

[0161] 通过EUV图案化,产生相对于未暴露区域具有改变的物理或化学特性的膜区域。这些特性可以在后续处理中利用,例如溶解未暴露或暴露区域,或者在暴露或未暴露区域上选择性地沉积材料。在一些实施方案中,在进行这种后续处理的条件下,未暴露的膜具有疏水表面,并且暴露的膜具有亲水表面(应认识到暴露区域和未暴露区域的亲水特性彼此相关)。例如,材料的去除可以通过利用膜的化学组成、密度和交联的差异来进行。如本文进一步描述的那样,去除可以通过湿式处理或干式处理进行。

[0162] 形成在衬底表面上的可EUV图案化膜的厚度可根据表面特性、使用的材料和处理条件而变化。在各种实施方案中,膜厚度可以在约0.5nm至约100nm的范围内。优选地,膜具有足够的厚度以在EUV图案化的条件下吸收大部分EUV光。例如,抗蚀剂膜的总吸收度可以是30%或更少(例如,10%或更少,或5%或更少),使得抗蚀剂膜底部的抗蚀剂材料被充分暴露。在一些实施方案中,膜厚度为10nm至20nm。在不限本公开内容的机制、功能或效用的情况下,据信,与湿式旋涂工艺不同,干式工艺对衬底的表面粘附性能具有较少限制,因此可应用于多种衬底。此外,如上文所讨论的,沉积膜可以与表面特征紧密贴合(conform),从而在无需“填充”或以其他方式平坦化这种特征的实例中,在诸如具有下伏特征的衬底之类的衬底上方形成掩模方面提供优势。

[0163] 膜(例如,成像层)可由以任何有用方式沉积的金属氧化物层所构成。这种金属氧化物层可通过使用本文所述的任何EUV敏感材料来沉积或涂敷,例如使用含金属前体(例如,金属卤化物、覆盖剂或有机金属剂)。在示例性工艺中,聚合的有机金属材料是在衬底表面上以气相或原位形成,以提供金属氧化物层。金属氧化物层可用作膜、粘附层或覆盖层。

[0164] 可选地,金属氧化物层可包括羟基封端金属氧化物层,其可通过使用覆盖剂(如本文所述的任一者)与含氧相对反应物来沉积。这种羟基封端金属氧化物层可用作例如两其他层之间(例如衬底与膜之间)和/或介于光致抗蚀剂层和下层之间的粘附层。

[0165] 示例性沉积技术(例如,用于膜)包括本文所述的任一者,例如ALD(例如,热ALD和等离子体增强ALD)、旋涂沉积、包括PVD共溅镀的PVD、CVD(例如,PE-CVD或LP-CVD)、溅镀沉

积、包括电子束共蒸镀的电子束沉积等,或其组合,例如具有CVD组分的ALD,例如含金属前体与相对反应物在时间或空间上分开的不连续类ALD工艺。

[0166] 沉积作为可应用于本公开内容的EUV光致抗蚀剂膜的前体和方法的进一步描述可见于国际申请No. PCT/US19/31618,其公开为国际公开No. WO 2019/217749、申请日为2019年5月9日、且发明名称为METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS。除了基于Ta的前体、其他金属前体和相对反应物外,薄膜还可包括可选的材料,以修改膜的化学或物理性质,例如修改膜对EUV的敏感度或增强蚀刻抗性。可引入这类可选的材料,例如通过在沉积于衬底上之前的气相形成期间进行掺杂、在膜沉积之后进行掺杂或两者进行。在一些实施方案中,可引入温和的远程H₂等离子体,以便,例如,以Sn-H取代一些Sn-L键,其可增加光致抗蚀剂在EUV下的反应性。

[0167] 一般而言,方法可包括,将金属前体(例如,基于Ta的前体、基于Sn的前体、有机金属化合物、或含金属的前体(如有机金属试剂))的蒸气流与可选的相对反应物的蒸气流混合,以形成经聚合的有机金属材料,并且沉积该有机金属材料至半导体衬底的表面上。在一些实施方案中,将含金属前体与可选的相对反应物混合,可形成经聚合的有机金属材料。如本领域中普通技术人员能理解的,在基本上连续的工艺中,工艺的混合和沉积时间可以是同时进行的。

[0168] 在示例性连续CVD工艺中,将金属前体和可选的相对反应物来源的两种或更多气体流(于分开的入口路径中)引导至CVD装置的沉积室中,在此处它们在气相中进行混合并反应,以在衬底上形成团聚的聚合物材料(例如,通过金属-氧-金属键的形成)或膜。例如,可使用分开的注入入口或双气室喷头,以引入气体流。该装置被配置为使得金属前体和可选的相对反应物流在室中混合,从而允许金属前体和可选的相对反应物进行反应,以形成经聚合的有机金属材料或膜(例如,金属氧化物涂层或团聚的聚合物材料,例如通过金属-氧-金属键的形成)。

[0169] 为了沉积金属氧化物,CVD工艺一般是在减压下进行,例如从0.1托(Torr)至10托(Torr)。在一些实施方案中,该工艺是在1托至2托的压强下进行。衬底的温度优选地是低于反应物流的温度。例如,衬底温度可以是0℃至250℃,或环境温度(例如23℃)至150℃。

[0170] 为了沉积团聚的聚合物材料,CVD工艺通常在减压(例如从10毫托至10托)下进行。在一些实施方案中,该工艺是在0.5至2托下进行。衬底的温度优选地等于或低于反应物流的温度。例如,衬底温度可以是0℃至250℃,或环境温度(例如,23℃)至150℃。在多种工艺中,聚合的有机金属材料的沉积以与表面温度成反比的速率发生。在不限本技术的机制、功能或实用性的情况下,据信来自这种气相反应的产物因金属原子与相对反应物交联而变成更大分子量,并且接着凝结或沉积在衬底上。

[0171] 使用干式沉积方法的潜在优势是易于在膜生长时调节膜的组成。在CVD工艺中,这可通过在沉积期间改变金属前体和相对反应物的相对流量来完成。沉积可在介于30℃与200℃之间、在介于0.01托至100托之间的压强发生,但更一般地介于约0.1托与10托之间。

[0172] 膜(例如,通过金属-氧-金属键形成而形成的金属氧化物涂层或团聚的聚合物材料)还可通过ALD工艺来沉积。例如,在分开时间引入金属前体和任选的相对反应物,其代表ALD循环。金属前体在表面上反应,从而在每一循环一次形成多达一层材料。这可允许很好地控制整个表面上的膜厚度的均匀性。ALD工艺一般是在减压(例如从0.1托至10托)下进行。在

一些实施方案中,该工艺在1托至2托下进行。衬底温度可以是0℃至250℃,或环境温度(例如,23℃)至150℃。该工艺可以是热工艺,或优选为等离子体辅助沉积。

[0173] 本文中任何沉积方法均可被修改成使得能使用两种或更多不同的金属前体。在一实施方案中,前体可包括相同金属但不同的配体。在另一实施方案中,前体可包括不同金属基团。在一非限制性的实例中,各种挥发性含金属的前体的交替流可提供混合的金属层,例如使用基于Ta的前体与基于Sn的前体。此外,可修改本文中的任何沉积方法以使得能使用两或更多种不同的相对反应物。

[0174] 此外,本文中任一沉积方法均可被修改成在膜内提供一或更多层。在一实例中,可在每一层中使用不同的金属前体。在另一实例中,每一层可使用相同前体,但最顶层可具有不同的化学组成(例如,不同密度的金属-配体键、不同的金属、或不同的键合配体,如通过调节或改变金属前体所提供的)。

[0175] 本文中的工艺可用于实现表面改性。在一些迭代(iteration)中,可使金属前体的蒸气通过晶片上方。可加热晶片以提供热能使反应进行。在一些迭代中,加热可介于约50℃与约250℃之间。在一些情况下,可使用相对反应物的脉冲,其通过泵抽和/或清扫步骤而隔开。例如,可在前体脉冲之间以脉冲式提供相对反应物,从而导致ALD或类ALD生长。在其他情况下,前体和相对反应物两者可同时流动。可用于表面改性的元素的示例包括I、F、Sn、Bi、Sb、Te、以及这些化合物的氧化物或合金。

[0176] 本文中的工艺可用于通过ALD或CVD而沉积薄的金属氧化物或金属。示例包括 SnO_x 、 BiO_x 和Te。在沉积之后,可用 $\text{M}_a\text{R}_b\text{L}_c$ 形式的烷基取代前体(如本文中其他地方所述)来覆盖该膜。可使用相对反应物以更好地去除配体,并且可重复多个循环以确保衬底表面的完全饱和。接着,该表面可准备用于沉积EUV敏感膜。一种可能方法为,产生 SnO_x 薄膜。可能的化学方法包括,通过使四(二甲基氨基)锡与相对反应物(例如,水或 O_2 等离子体)循环以生长 SnO_2 。在生长之后,可使用覆盖剂。例如,可使异丙基三(二甲基氨基)锡蒸气流过该表面。

[0177] 可在任何有用的表面上采用沉积工艺。如本文所提及的,“表面”为其上将沉积本技术的膜或在处理期间将暴露于EUV的表面。这种表面可存在于衬底上(例如,膜能沉积于其上)、膜上(例如,覆盖层待沉积于其上)、或下层上。

[0178] 可采用任何有用的衬底,其包括适用于光刻加工的任何材料构造,特别是适用于集成电路和其他半导体器件的生产。在一些实施方案中,衬底是硅晶片。衬底可以是具有不规则表面形貌的硅晶片,其上已经形成了特征(“下伏的形貌特征”)。

[0179] 这种下伏的形貌特征可以包括在进行该技术的方法之前在处理期间其中已经去除(例如,通过蚀刻去除)材料的区域或其中已经添加(例如,通过沉积添加)材料的区域。这种在先处理可包括该技术的方法或迭代工艺(通过该迭代工艺在衬底上形成两个或更多个特征层)中的其他处理方法。在不限本技术的机制、功能或效用的情况下,据信在一些实施方案中,本技术的方法提供相对于尤其是其中使用旋转浇铸方法将光刻膜沉积在衬底表面上的方法的优点。这种优点可源自本技术的膜与下层特征的一致性而无需“填充”或以其他方式平坦化这种特征,以及在多种材料表面上沉积膜的能力。

[0180] 在一些实施方案中,可利用具有期望的材料的衬底表面制备传入晶片,其中最上面的材料是其中转移有抗蚀剂图案的层。虽然材料选择可根据集成度而变化,但通常希望

选择能够以对EUV抗蚀剂或成像层的高选择性(即比之快得多地)蚀刻的材料。合适的衬底材料可包括各种基于碳的膜(例如可灰化硬掩模(AHM))、硅基膜(例如,硅、氧化硅、氮化硅、氮氧化硅或氮碳氧化硅,以及其掺杂形式,包括 SiO_x 、 SiO_xN_y 、 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 、a-Si:H、多晶硅或SiN)、或施加以促进图案化工艺的任何其他(通常是牺牲性的)膜。

[0181] 在一些实施方案中,衬底是硬掩模,其用于下伏的半导体材料的光刻蚀刻。硬掩模可以包括多种材料中的任何一种,包括无定形碳(a-C)、 SnO_x 、 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 SiO_xC 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、TiN、W、W-掺杂的C、 WO_x 、 HfO_2 、 ZrO_2 、和 Al_2O_3 。例如,衬底可以优选地包括 SnO_x ,例如 SnO_2 。在各种实施方案中,该层可以是1nm至100nm厚,或2nm至10nm厚。

[0182] 在一些非限制性实施方案中,衬底包括底层。底层可以沉积在硬掩模或其他层上,并且通常位于如本文所述的成像层(或膜)下方。底层可用于改进PR的灵敏度、增加EUV吸收率和/或增加PR的图案化性能。在要图案化的衬底上存在产生显著形貌的器件特征的情况下,底层的另一个重要功能可以是覆盖和平面化现有的形貌,以便随后的图案化步骤可以在具有所有焦点图案区域的平坦表面上执行。对于这种应用,底层(或多个底层中的至少一者)可以使用旋涂技术来涂敷。当所采用的PR材料具有大量的无机成分时,例如其显示出主要的金属氧化物骨架,则底层可有利地为基于碳的膜,其可通过旋涂或通过基于干式真空的沉积工艺来涂敷。该层可以包括具有基于碳及氢的组成的各种可灰化硬掩模(AHM)膜,并可掺杂有例如钨、硼、氮或氟之类的额外元素。

[0183] 在一些实施方案中,表面活化操作可用于活化表面(例如,衬底及/或膜的表面)以用于进一步操作。例如,对于 SiO_x 表面,可使用水或氧/氢等离子体在表面上产生羟基。对于基于碳或烃的表面,可使用诸多处理(例如,水、氢/氧 CO_2 等离子体或臭氧处理),以产生羧酸/或羟基。这种方法可证明改善抗蚀剂特征对衬底的粘附是关键的,否则其可能会在处理期间或显影期间的溶剂中分层或剥离。

[0184] 还可通过在表面中引起粗糙度以增强可用于相互作用的表面积以及直接改善机械粘附来提高粘附。例如,首先可利用使用Ar的溅射工艺或其他非反应性离子轰击来产生粗糙表面。接着,该表面可用如上所述的所期望的表面官能团(例如,羟基和/或羧酸基)进行封端。在碳上,可采用组合方法,其中可使用具化学反应性的含氧等离子体,例如 CO_2 、 O_2 、 H_2O (或 H_2 与 O_2 的混合物)来蚀刻去除局部不均匀的膜的薄层,同时以-OH、-OOH或-COOH基团封端。这可在有偏压或无偏压下完成。结合上述表面改性策略,该方法可发挥表面粗糙化以及衬底表面化学活化的双重目的,用于直接粘附至基于无机金属氧化物的抗蚀剂上,或作为中间表面改性以进一步官能化。

[0185] 在多种实施方案中,该表面(例如,衬底和/或膜的表面)在其表面上包含暴露的羟基。一般而言,该表面可以是包含暴露羟基表面的任何表面或已被处理以产生暴露羟基表面的任何表面。可通过使用氧等离子体、水等离子体或臭氧的衬底的表面处理而在表面上形成这种羟基。在其他实施方案中,可对膜的表面进行处理,以提供暴露的羟基,覆盖层可以施加到其上面。在多种实施方案中,羟基封端的金属氧化物层具有0.1nm至20nm、或0.2nm至10nm、或0.5nm至5nm的厚度。

EUV暴露工艺

[0186] 膜的EUV暴露可提供具有包括金属原子(M)的活化反应中心(其通过EUV介导的裂解事件而产生)的EUV暴露区域。这种反应中心可包括悬空金属键、M-H基团、裂解的M-配体

基团、二聚化的M-M键、或M-O-M桥。在其他实施方案中,EUV暴露通过使膜内的配体进行光聚合而提供交联的有机成分;或者,EUV暴露会释放出由配体内的键的光分解所产生的气体副产物。

[0187] EUV暴露在真空环境中可以具有约10nm至约20nm的波长,例如10nm至15nm的波长,如13.5nm。尤其是,图案化可提供EUV暴露区域和EUV未暴露区域,以形成图案。

[0188] 本技术可包括使用EUV以及DUV或电子束进行图案化。在这种图案化中,辐射聚焦在成像层的一个或多个区域上。典型地进行暴露使得成像层膜包括一个或多个未暴露于辐射的区域。所得成像层可以包括多个暴露和未暴露区域,从而产生与半导体器件的晶体管或其他特征的产生一致的图案,其通过在衬底的后续处理中从衬底添加或去除材料而形成。此处有用的EUV、DUV和电子束辐射方法和设备包括已知的方法和设备。

[0189] 在一些EUV光刻技术中,有机硬掩模(例如,PECVD非晶氢化碳的可灰化硬掩模)使用光致抗蚀剂工艺进行图案化。在光致抗蚀剂暴露期间,EUV辐射在抗蚀剂以及下方的衬底中被吸收,从而产生高能量的光电子(例如,约100eV),并且继而是侧向扩散若干纳米的一连串低能量的二次电子(例如,约10eV)。这些电子增加抗蚀剂中化学反应的程度,其增强其EUV剂量的敏感性。然而,本质上为随机的二次电子图案被叠加在光学图像上。该不希望有的二次电子暴露在图案化抗蚀剂中导致分辨率下降、显著的线边缘粗糙度(LER)以及线宽变化。这些缺陷在随后图案转移蚀刻期间复制到待图案化的材料中。

[0190] 本文公开了真空集成金属硬掩模处理和相关真空集成硬件,其将膜形成(沉积/冷凝)和光学光刻术组合,结果极大地改进了EUV光刻(EUVL)性能——例如降低的线边缘粗糙度。

[0191] 在本文所述的各种实施方案中,可使用沉积(例如,冷凝)处理(例如,在PECVD工具,例如Lam **Vector**®中进行的ALD或MOCVD)来形成含金属的膜(例如光敏金属盐)或含金属的有机化合物(有机金属化合物)的薄膜,其在EUV中具有强吸收度(例如,在10nm至20nm量级的波长下),例如在EUVL光源的波长下(例如,13.5nm=91.8eV)。该膜在EUV暴露时发生光分解并且在(例如,在导体蚀刻工具,如Lam **2300**® **Kiyo**®中进行)后续蚀刻期间形成作为图案转移层的金属掩模。

[0192] 在沉积之后,通过暴露于EUV光束,通常在相对高的真空下,使可EUV图案化薄膜图案化。对于EUV暴露,然后可以将含金属的膜沉积在与光刻平台(例如,晶片步进机,例如由荷兰Veldhoven的ASML提供的TWINSCAN NXE: **3300B**®平台)集成的室中,并在真空下传送,以便在暴露前不要反应。由于环境气体(如H₂O、O₂等)对入射光子的强光吸收,EUVL还需要大大降低的压力,这个事实促进了与光刻工具的集成。在其他实施方案中,光敏金属膜沉积和EUV暴露可以在同一个室内进行。

显影工艺,包括湿式或干式显影

[0193] EUV暴露或未暴露区域可通过任何有用的显影工艺移除。在一实施方案中,EUV暴露区域可具有活化的反应性中心,例如金属悬键、M-H基团、或二聚化的M-M键。在特定实施方案中,M-H基团可通过使用一种或更多干式显影工艺(例如,卤化物化学品)而选择性地移除。在其他实施方案中,M-M键可通过使用湿式显影工艺(例如,使用热乙醇和水以提供可溶的M(OH)_n基团)而选择性地移除。在还有的其它实施方案中,EUV暴露区域通过使用湿式显影(例如,通过使用正型显影剂)或干式显影被去除。在一些实施方案中,EUV未暴露区域通

过使用湿式显影(例如,通过使用负型显影剂)干式显影去除。

[0194] 干式显影工艺可以包括使用卤化物,例如基于HCl或HBr的工艺。尽管本发明不限于任何特定理论或操作机制,但该方法应理解为使用蒸气或等离子体,利用干式沉积的EUV光致抗蚀剂膜与清洁化学物质(例如,HCl、HBr及BCl₃)的化学反应性,以形成挥发性产物。干式沉积的EUV光致抗蚀剂膜可以高达1nm/s的蚀刻速率来去除。通过这些化学过程所进行的干式沉积EUV光致抗蚀剂膜的快速去除可用于室清洁、背侧清洁、斜面清洁以及PR显影。虽然可使用诸多温度下的蒸气(例如,温度高于-10℃的HCl或HBr、或温度高于80℃的BCl₃)去除膜,但还可使用等离子体以进一步加快或增强反应性。

[0195] 等离子体工艺包括采用本领域已知的装备及技术的变压耦合式等离子体(TCP)、感应耦合式等离子体(ICP)或电容耦合式等离子体(CCP)。例如,可在>0.5毫托(例如,诸如1毫托至100毫托)的压强下,在<1000W(例如,<500W)的功率电平下进行工艺。温度可以是30℃至300℃(例如,30℃至120℃),流速为100至1000每分钟标准立方厘米(sccm),例如,约500sccm,持续1秒至3000秒(例如,10秒至600秒)。

[0196] 在卤化物反应物流为氢气和卤化物气体的情况下,使用远程等离子体/UV辐射,以从H₂与Cl₂和/或Br₂产生自由基,且氢及卤化物自由基流至反应室,以接触晶片的衬底层上的图案化EUV光致抗蚀剂。合适的等离子体功率可以在100W至500W范围内,无偏压。应当理解,尽管这些条件适用于一些处理反应器,例如可从Lam Research Corporation(Fremont, CA)获得的Kryo蚀刻工具,但根据处理反应器的能力可使用广泛范围的工艺条件。

[0197] 在热显影工艺中,衬底在真空室(例如,炉)中暴露于干式显影化学物质(例如,路易斯酸)。合适的室可包括真空管线、干式显影卤化氢化学气体(例如,HBr、HCl)管线以及用于温度控制的加热器。在一些实施方案中,室内部可涂有抗腐蚀膜,例如有机聚合物或无机涂层。一种这样的涂层为聚四氟乙烯(PTFE),例如,Teflon 1M)。这种材料可用于本公开的热工艺中而不具有由于等离子体暴露而去除的风险。

[0198] 干式显影的工艺条件可以是100sccm至500sccm反应物流量(例如,500sccm HBr或HCl)、-10℃至120℃(例如,-10℃)的温度、1毫托至500毫托(例如,300毫托)的压强、无等离子体下且持续约10秒至1分钟的时间,具体取决于光致抗蚀剂膜及其组成与性质。

[0199] 在多种实施方案中,本公开的方法结合膜沉积、通过气相沉积的成膜、(EUV)光刻光图案化及干式显影的所有干式步骤。在这些工艺中,在EUV扫描仪中进行光图案化之后,衬底可直接进入干式显影/蚀刻室。这些工艺可避免湿式显影相关的材料和生产成本。干式工艺还可提供更多的可调性,并予以进一步CD控制和/或浮渣清除。

[0200] 在多种实施方案中,EUV光致抗蚀剂(含有一些金属、金属氧化物和有机组分的含量)可通过热、等离子体(例如,可能包括光活化等离子体,例如灯加热或UV灯加热)、或热与等离子体方法的混合并使包含有式R_xZ_y的化合物的干式显影气体流动(其中R=B、Al、Si、C、S、SO, x>0,且Z=Cl、H、Br、F、CH₄,且y>0)来进行干式显影。干式显影可产生正型,其中R_xZ_y物质选择性去除暴露的材料,留下未暴露的对应部分作为掩模。在一些实施方案中,基于有机锡氧化物的光致抗蚀剂膜的暴露部分根据本发明通过干式显影去除。正型干式显影可通过EUV暴露区域的选择性干式显影(去除)来实现,EUV暴露区域暴露于包含有卤化氢或氢与卤化物(包括HCl及/或HBr)的流但不激励等离子体、或暴露于H₂与Cl₂和/或Br₂的流且具远程等离子体或等离子体产生的UV辐射以产生自由基。

[0201] 因此,也可采用湿式显影方法。在特定实施方案中,这类湿式显影方法用于去除 EUV 暴露区域,以提供正型抗蚀剂或负型抗蚀剂。示例性的、非限制性的湿式显影可包括使用碱性显影剂(例如,水性碱性显影剂),例如包括铵的那些,例如氢氧化铵(NH_4OH);基于铵的离子液体,例如氢氧化四甲基铵(TMAH)、氢氧化四乙基铵(TEAH)、氢氧化四丙基铵(TPAH)、氢氧化四丁基铵(TBAH)或其他氢氧化四烷基铵;有机胺,例如单、二、和三有机胺(例如,二乙胺、二乙胺、乙二胺、三亚乙基四胺);或烷醇胺,例如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或二甘醇胺。在其他实施方案中,碱性显影剂可包括含氮碱,例如具有化学式 $\text{R}^{\text{N}1}\text{NH}_2$ 、 $\text{R}^{\text{N}1}\text{R}^{\text{N}2}\text{NH}$ 、 $\text{R}^{\text{N}1}\text{R}^{\text{N}2}\text{R}^{\text{N}3}\text{N}$ 或 $\text{R}^{\text{N}1}\text{R}^{\text{N}2}\text{R}^{\text{N}3}\text{R}^{\text{N}4}\text{N}^+\text{X}^{\text{N}1-}$ 的化合物,其中 $\text{R}^{\text{N}1}$ 、 $\text{R}^{\text{N}2}$ 、 $\text{R}^{\text{N}3}$ 和 $\text{R}^{\text{N}4}$ 各自独立地为有机取代基(例如,任选经取代的烷基或本文中所述的任何者)或可接合在一起的两种或更多有机取代基,且 $\text{X}^{\text{N}1-}$ 可包括 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或其他本领域已知的四铵阳离子物质。这些碱也可包括杂环氮化合物,其中一些被描述在本文中。

[0202] 其他显影方法可包括使用酸性显影剂(例如,水性酸性显影剂、或在有机溶剂中的酸显影剂),其包括卤化物(例如, HCl 或 HBr)、有机酸(例如,甲酸、乙酸或柠檬酸)、或有机氟化合物(例如,三氟乙酸);或使用有机显影剂,例如酮(例如,2-庚酮、环己酮或丙酮)、酯(例如, γ -丁内酯或3-乙氧基丙酸乙酯(EEP))、醇(例如,异丙醇(IPA)),或醚,例如乙二醇醚(例如,丙二醇甲基醚(PGME)、或丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA))、以及其组合。

[0203] 在特定实施方案中,正型显影剂为水性碱性显影剂(例如,包括 NH_4OH 、TMAH、TEAH、TPAH或TBAH)。在其他实施方案中,负型显影剂为水性酸性显影剂、在有机溶剂中的酸性显影剂、或有机显影剂(例如, HCl 、 HBr 、甲酸、三氟乙酸、2-庚酮、IPA、PGME、PGMEA或其组合)。

涂敷后工艺

[0204] 本文的方法可包括任何有用的涂敷后工艺,如下所述。

[0205] 对于背侧和斜面清洁工艺,可将蒸气和/或等离子体限制于晶片的特定区域,以确保仅去除背侧和斜面,而晶片的前侧上不具有任何膜降解。去除的干式沉积EUV光致抗蚀剂膜一般由Sn、O和C所构成,但相同的清洁方法可扩展至其他金属氧化物抗蚀剂和材料的膜。此外,该方法还可用于膜剥离和PR重加工。

[0206] 用于干式斜面和背侧清洁的合适工艺条件可以是100sccm至500sccm的反应物流量(例如,500sccm HCl 、 HBr 、或 H_2 与 Cl_2 或 Br_2 、 BCl_3 或 H_2)、 -10°C 至 120°C (例如, 20°C)的温度、20毫托至500毫托(例如,300毫托)的压强、高频下(例如,13.56MHz)的0至500W等离子体功率、持续约10秒至20秒时间,具体取决于光致抗蚀剂膜以及组成与性质。应当理解,尽管这些条件适用于一些处理反应器,例如可从Lam Research Corporation(Fremont, CA)获得的Kiyo蚀刻工具,但根据处理反应器的能力可使用更宽范围的工艺条件。

[0207] 光刻工艺通常涉及一个或多个烘烤步骤,以促进在光致抗蚀剂的暴露和未暴露区域之间产生化学对比度所需的化学反应。对于大批量制造(HVM),这种烘烤步骤通常在轨道上执行,其中晶片在环境空气或在一些情况下向在 N_2 流中以预设温度在热板上烘烤。在这些烘烤步骤期间更仔细地控制烘烤环境并在环境中引入额外的反应性气体组分可以帮助进一步降低剂量要求和/或改进图案保真度。

[0208] 根据本公开的各个方面,在沉积(例如,涂敷后烘烤(PAB))和/或暴露(例如,暴露后烘烤(PEB))和/或在显影之后(例如显影后烘烤(PDB))之后对基于金属和/或金属氧化物的光致抗蚀剂的一种或多种后处理能够增加暴露和未暴露光致抗蚀剂之间的材料特性差

异,并因此在随后的干式显影后降低剂量尺寸比(DtS)、改进PR轮廓并改进线边缘和宽度粗糙度(LER/LWR)。这种处理可涉及控制温度、气体环境和水分的热处理,从而导致改善后续处理中的干式显影性能。在一些情况下,可使用远程等离子体。

[0209] 在涂敷后处理(例如,PAB)的示例中,可在沉积后且暴露前使用控制温度、气体环境(例如,空气、 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)或真空下、以及水分的热工艺,以改变未暴露金属和/或金属氧化物光致抗蚀剂的组成。该改变可提高材料的EUV敏感性,并因此可在暴露且干式显影后实现相对于尺寸和边缘粗糙度的较低的剂量。

[0210] 在暴露后处理(例如,PEB)的示例中,可利用控制温度、气体环境(例如,空气、 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)或真空下、以及水分的热工艺,以改变未暴露和暴露光致抗蚀剂两者的组成。该改变可提高未暴露与暴露光致抗蚀剂之间的组成/材料性质差异以及未暴露与暴露光致抗蚀剂之间的干式显影蚀刻气体的蚀刻速率差异。因而可实现更高的蚀刻选择性。由于改善选择性,因此可获得具有改善的表面粗糙度和/或较少光致抗蚀剂残留/浮渣的更方形的PR轮廓。在特定实施方案中,可在空气中以及在水分和 CO_2 的选择性存在下执行PEB。

[0211] 在显影后处理(例如,显影后烘烤或PDB)的示例中,可利用控制温度、气体环境(例如,空气、 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)或真空下(例如,有UV)、以及水分的热工艺,以改变未暴露光致抗蚀剂的组成。在特定实施方案中,该条件还包括使用等离子体(例如,包括 O_2 、 O_3 、Ar、He或其混合物)。该改变可增强材料的硬度,如果在蚀刻下伏的衬底时将使用该膜作为抗蚀剂掩模,则其可能是有利的。

[0212] 在这些示例中,在可替代的实现方案中,热工艺可被远程等离子体工艺代替来增加反应性物质,以降低反应的能垒并提高生产率。远程等离子体可产生更多反应性自由基,因而降低用于处理的反应温度/时间,从而提高生产率。

[0213] 因此,可应用一或多个工艺来使光致抗蚀剂本身改性以增加干式显影选择性。该热或自由基改性可增加未暴露与暴露材料之间的对比,因而增加后续干式显影步骤的选择性。未暴露与暴露材料的材料性质之间所得的差异可通过调整工艺条件(包括温度、气体流量、水分、压强和/或RF功率)来调节。干式显影所能实现的较大工艺自由度(其不受湿式显影剂中材料溶解度的限制)允许应用更苛刻的条件以进一步提高可实现的材料对比。所得到的高材料对比可对干式显影反馈更宽的工艺窗,因而实现较高生产率、较低成本及较好的缺陷性能。

[0214] 湿式显影的抗蚀剂膜的主要限制是受限的温度烘烤。由于湿式显影取决于材料溶解度,因此例如加热至 $220^{\circ}C$ 或超过 $220^{\circ}C$ 会大幅增加含金属PR膜的暴露与未暴露区域两者中的交联度,使得两者均变成不溶于湿式显影溶剂,使得该膜不能再可靠地进行湿式显影。例如,对于经湿式旋涂或经湿式显影的含金属PR膜而言,可执行例如PAB、PEB之类的烘烤,例如在低于 $180^{\circ}C$ 、低于 $200^{\circ}C$ 或低于 $250^{\circ}C$ 的温度下进行。对于干式显影的抗蚀剂膜(其中依赖于PR的暴露与未暴露区域之间的蚀刻速率差异(即选择性)而仅去除抗蚀剂的暴露或未暴露部分),PAB、PEB或PDB中的处理温度可在更大得多的窗内变化,以对处理工艺进行调节和优化,(例如对于PAB、PEB和/或PDB)为约 $90^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$,如 $90^{\circ}C$ 至 $190^{\circ}C$, $90^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$, $100^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$, $125^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$,以及约 $170^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 或更高,例如 $190^{\circ}C$ 至 $240^{\circ}C$ 。已发现降

低蚀刻速率且较大蚀刻选择性发生于所述范围内的较高处理温度下。

[0215] 在特定实施方案中,PAB、PEB和/或PDB处理可在气体环境流量为100sccm至10000sccm范围内、水分含量为百分之几至100%(例如,20%-50%)、压强介于大气压与真空之间、且持续时间约1至15分钟(例如,约2分钟)下执行。

[0216] 这些发现可用于调节处理条件,以定制用于特定材料和情况的处理或对其优化。例如,对于给定的EUV剂量,在空气中约20%湿度下进行220℃至250℃的PEB热处理约2分钟所能实现的选择性,可类似于高约30%的EUV剂量而无此等热处理所实现的选择性。因此,取决于半导体处理操作的选择性要求/限制,可使用例如本文所述的热处理以降低所需的EUV剂量。或者,如果需更高的选择性且可容许更高的剂量,则可获得比湿式显影背景下可能实现的还要高得多的选择性,其暴露比未暴露高达100倍。

[0217] 其他步骤可包括原位测量,在原位测量中可在光刻工艺期间评估物理和结构特性(例如,关键尺寸、膜厚度等)。用以实行原位测量的模块包括,例如,散射测量、椭圆测量、下游质量光谱、和/或等离子体增强的下游光学发射光谱模块。

装置

[0218] 本发明还包括配置成执行本文所述的任何方法的任何装置。在一实施方案中,用于沉积膜的装置包括沉积模块,该沉积模块包括通过在相对反应物的可选的存在下提供基于Ta的前体或其他金属前体而将EUV敏感材料沉积为膜的室;图案化模块,其包括具有小于30nm波长辐射源的EUV光刻工具;以及显影模块,其包括用于对膜进行显影的室。

[0219] 该装置可进一步包括具有用于这种模块的指令的控制器。在一实施方案中,控制器包括一个或更多存储器设备、一个或更多处理器、以及利用用于执行膜的沉积的指令编码的系统控制软件。这种包含可以包括在沉积模块中用于沉积基于Ta的前体或其他金属前体与可选的还原气体、炔烃、和/或相对反应物作为在衬底的顶表面上的膜或者光致抗蚀剂层;在图案化模块中,直接通过EUV暴露以小于30nm的分辨率对膜进行图案化,从而在膜内形成图案;以及在显影模块中,对该膜显影。在特定实施方案中,显影模块提供用于去除EUV暴露或EUV未暴露区域,从而在膜内提供图案。

[0220] 图4描绘了处理站400的实施方案的示意图,处理站400具有处理室主体402,其用于维持适合进行所述的剥离和显影实施方案的低压环境。多个处理站400可包含在共同的低压处理工具环境中。例如,图5描绘了多站式处理工具500的实施方案,例如可购自Lam Research Corporation(Fremont,CA)的VECTOR®处理工具。在一些实施方案中,处理站400的一或更多硬件参数(包含以下所详细讨论者)可通过一或更多计算机控制器450而以编程方式调整。

[0221] 处理站可配置为集群工具中的模块。图7描绘了具有真空整合式沉积以及图案化模块的半导体处理集群工具架构,适用于进行本文所述的实施方案。这样的集群处理工具架构可包含抗蚀剂沉积、抗蚀剂暴露(EUV扫描机)、抗蚀剂干式显影以及蚀刻模块,如本文参照图6及7描述的。

[0222] 在一些实施方案中,一些处理功能可在同一模块中连续地执行,例如干式显影和蚀刻。并且本公开内容的实施方案涉及方法和装置,其用于在EUV扫描机中进行光图案化之后,接收晶片(包括配置在待蚀刻层或层堆叠件上的已光图案化的EUV抗蚀剂薄膜层)至显影/蚀刻室(例如干式显影/蚀刻室或湿式显影/蚀刻室);显影已光图案化的EUV抗蚀剂薄膜

层;接着使用已图案化的EUV抗蚀剂作为掩模来蚀刻下伏层,如本文所述。

[0223] 回到图4,处理站400与反应物输送系统401a流体连通,以通过连接件405将工艺气体输送至分配喷头406。反应物输送系统401a可选地包括混合容器404,其用于混合和/或调节工艺气体以输送至喷头406。一个或更多混合容器入口阀420可控制工艺气体至混合容器404的引入。当使用等离子体暴露时,也可将等离子体输送至喷头406或可在处理站400中产生等离子体。工艺气体可包含例如本文中所述的基于Ta的前体、基于Sn的前体、金属前体、还原气体、炔烃、碳氢化合物、相对反应物、或惰性气体。

[0224] 图4包括可选的汽化点403,其用于将待供应至混合容器404的液体反应物汽化。液体反应物可包括金属前体(例如基于Ta的前体和/或基于Sn的前体)或相对反应物。在一些实施方案中,液体流量控制器(LFC)可设置在汽化点403上游,以控制用于汽化及输送至处理站400的液体的质量流量。例如,LFC可包括位于LFC下游的热质量流量计(MFM)。接着,可调整LFC的柱塞阀,以响应于由比例-积分-微分(PID)控制器(与MFM电气连接)所提供的反馈控制信号。

[0225] 喷头406将工艺气体朝向衬底412分配。在图4所示的实施方案中,衬底412位于喷头406下方,并且显示为置于基座408上。喷头406可具有任何适当的形状,并且可具有任何适当数目和配置的通口,以将工艺气体分配至衬底412。

[0226] 在一些实施方案中,基座408可以升高或降低以暴露衬底412给衬底412和喷头406之间的体积。应理解的是,在一些实施方案中,基座高度可以经由合适的计算机控制器450通过编程方式进行调节。

[0227] 在某些实施方案中,基座408可通过加热器410来控制温度。在一些实施方案中,如所公开的实施方案所述,在已光图案化的抗蚀剂的非等离子体热暴露于干式显影化学品(例如,HBr、HCl或BCl₃)期间,可将基座408加热至大于0℃且最高300℃或更高的温度,例如50至120℃,例如约65至80℃。

[0228] 此外,在一些实施方案中,对于处理站400的压力控制可以由蝶形阀418提供。如在图4的实施方案中所示,蝶形阀418对由下游真空泵(未示出)提供的真空进行调节。然而,在一些实施方案中,对处理站400的压力控制还可以通过改变引入至处理站400的一种或多种气体的流率来调节。

[0229] 在一些实施方案中,喷头406的位置可以相对于基座408调节以改变衬底412和喷头406之间的体积。此外,应当理解的是,基座408和/或喷头406的竖直位置可以通过本公开内容的范围内的任何合适的机构来改变。在一些实施方案中,基座408可包含用于旋转衬底412的方位的旋转轴线。应该理解的是,在一些实施方案中,这些示例性调节中的一种或多种可以通过一个或多个适当的计算机控制器450以编程方式执行。

[0230] 在可使用等离子体时,例如在温和的基于等离子体的干式显影实施方案和/或在相同室中实施的蚀刻操作中,喷头406和基座408电连接射频(RF)功率源414和匹配网络416来对等离子体407提供功率。在一些实施方案中,等离子体的能量可通过控制处理站的压强、气体的浓度、RF源功率、RF源频率以及等离子体功率脉冲时序中的一个或多个来控制。例如,RF功率源414和匹配网络416可在任何合适的功率下进行操作,以形成具有期望的自由基物质的组分的等离子体。合适功率的示例为最高约500W。

[0231] 在一些实施方案中,可以经由输入/输出控制(IOC)排序指令来提供用于控制器

450的指令。在一个示例中,用于设置工艺阶段的条件的指令可被包含在工艺配方的相应的配方阶段中。在一些情况下,工艺配方阶段可按顺序排列,使得用于工艺阶段的所有指令与该工艺阶段同时执行。在一些实施方案中,用于设定一个或多个反应器参数的指令可以被包含在配方阶段中。例如,配方阶段可包括用于设定干式显影化学品反应物气体(例如HBr或HCl)的流率的指令、以及用于配方阶段的时间延迟指令。在一些实施方案中,控制器450可包括下述关于图5的系统控制器550的任何特征。

[0232] 如上所述,一个或多个处理站可以包含在多站处理工具中。图5示出了多站式处理工具500的实施方案的概要视图,其具有入站装载锁502和出站装载锁504,入站装载锁502和出站装载锁504的一者或者两者可以包含远程等离子体源。处于大气压的机械手506被配置为将晶片从通过舱508装载的盒经由大气端口510移动至入站装载锁502内。晶片由机械手506放置在入站装载锁502中的基座512上,关闭大气端口510,且抽空装载锁。当入站装载锁502包含远程等离子体源时,晶片在被引入处理室514之前,可以暴露至装载锁中的远程等离子体处理以处理氮化硅表面。此外,晶片另外也可以在入站装载锁502中加热,例如以移除湿气和吸附的气体。接下来,通向处理室514的室传输端口516被打开,且另一个机械手(未示出)将晶片放置到在反应器中被示出的第一站的基座上的反应器中以用于处理。尽管在图5中绘出的实施方案包含装载锁,但应该理解的是,在一些实施方案中,可以使衬底直接进入处理站。

[0233] 绘出的处理室514包含4个处理站,图5所示的实施方案中编号为1至4。每个站具有加热的基座(对于站1示出为518)和气体管线入口。应该理解的是,在一些实施方案中,每个处理站可以具有不同或者多个用途。例如,在一些实施方案中,处理站可以是可在干式显影与蚀刻处理模式之间切换的。附加地或替代地,在一些实施方案中,处理室514可以包含一个或多个干式显影与蚀刻处理站的匹配对。尽管绘出的处理室514包含4个站,但要理解的是,根据本公开所述的处理室可以具有任何适当数量的站。例如,在一些实施方案中,处理室可以具有5个或5个以上的站,而在其它实施方案中,处理室可以具有3个或者更少的站。

[0234] 图5描绘了用于在处理室514内传输晶片的晶片搬运系统590的一些实施方案。在一些实施方案中,晶片搬运系统590可以在各种处理站之间和/或处理站与装载锁之间传输晶片。应该理解的是,可以采用任何适当的晶片搬运系统。非限制性示例包含晶片转盘和搬运晶片的机械手。图5还绘出了采用来控制处理工具500的处理条件和硬件状态的系统控制器550的实施方案。系统控制器550可以包含一个或多个存储器设备556、一个或多个海量存储设备554和一个或多个处理器552。处理器552可以包含计算机或者CPU、模拟和/或数字输入/输出连接、步进马达控制器板等。

[0235] 在一些实施方案中,系统控制器550控制处理工具500的所有活动。系统控制器550执行存储在海量存储设备554、载入存储器设备556、并由处理器552执行的系统控制软件558。可替代地,控制逻辑可以在控制器550中硬编码。特定应用集成电路、可编程逻辑设备(例如现场可编程栅极阵列、或者FPGA)等可以用于这些目的。在下面的讨论中,无论使用“软件”还是“代码”,都可以使用功能上相当的硬编码的逻辑来取代。系统控制软件558可以包含用于控制时序、气体的混合、气体流率、室和/或站压强、室和/或站温度、晶片温度、目标功率电平、RF功率电平、衬底基座、卡盘和/或基座位置、以及由处理工具500执行的特定工艺的其它参数的指令。系统控制软件558可以以任何适当的方式配置。例如,各种处理工

具组件子程序或者控制对象可以写入以控制用于执行各种处理工具工艺的处理工具组件的操作。系统控制软件558可以以任何适当的计算机可读编程语言来编码。

[0236] 在一些实施方案中,系统控制软件558可以包含用于控制上述各种参数的输入/输出控制(I/O)排序指令。在一些实施方案中可以采用与系统控制器550关联的、存储在海量存储设备554和/或存储器设备556的其它计算机软件和/或程序。用于该目的的程序或者程序段的示例包含衬底定位程序、工艺气体控制程序、压力控制程序、加热器控制程序、以及等离子体控制程序。

[0237] 衬底定位程序可以包含用于处理工具组件的程序代码,该处理工具组件用于将衬底装载到基座518上,并控制衬底和处理工具500的其它部分之间的间隔。

[0238] 工艺气体控制程序可包含用于控制各种气体组成(例如,如本文所述的HBr或HCl气体)和流率的代码和任选地用于使气体在沉积之前流到一个或多个处理站中以稳定在处理站中的压强的代码。压强控制程序可以包含用于通过调节例如在处理站的排放系统中的节流阀、流入处理站内的气流等等来控制处理站内的压强的代码。

[0239] 加热器控制程序可包含用于控制流向用于加热衬底的加热单元的电流的代码。可替代地,加热器控制程序可控制传热气体(如氦气)朝向衬底上的传送。

[0240] 等离子体控制程序可包含用于根据本文的实施方案设置施加到一个或多个处理站内的处理电极的RF功率电平的代码。

[0241] 压强控制程序可以包含用于根据本文的实施方案保持反应室内的压强的代码。

[0242] 在一些实施方案中,可以存在与系统控制器550相关联的用户界面。用户界面可以包含显示屏、装置和/或工艺条件的图形软件显示器、以及诸如点击设备、键盘、触摸屏、麦克风等用户输入设备。

[0243] 在一些实施方案中,由系统控制器550调节的参数会涉及工艺条件。非限制性实例包含工艺气体组成和流率、温度、压强、等离子体条件(例如,RF偏置功率电平)等。这些参数可以以配方的形式提供给用户,配方可以利用所述用户界面输入。

[0244] 用于监控工艺的信号可以由系统控制器550的模拟和/或数字输入连接件从各种处理工具传感器提供。用于控制工艺的信号可以通过处理工具500的模拟和数字输出连接件输出。可被监控的处理工具传感器的非限制性实例包含质量流量控制器、压力传感器(例如压力计)、热电偶等等。经适当编程的反馈和控制算法可以与来自这些传感器的数据一起使用,以保持处理条件。

[0245] 系统控制器550可以提供用于执行上述沉积工艺的程序指令。所述程序指令可以控制多种工艺参数,如DC功率电平、RF偏置功率电平、压强、温度等。所述指令可以控制这些参数以根据本发明所描述的多种实施方案操作干式显影和/或蚀刻工艺。

[0246] 系统控制器550将通常包含一个或多个存储器设备和被配置成执行指令的一个或多个处理器以使该装置将执行根据所公开的实施方案所述的方法。包含用于控制根据所公开的实施方案的工艺操作的指令的机器可读介质可以耦合到系统控制器550。

[0247] 在一些实现方式中,系统控制器550是系统的一部分,该系统可以是上述示例的一部分。这种系统可以包含半导体处理设备,该半导体处理设备包含一个或多个处理工具、一个或多个处理室、用于处理的一个或多个平台和/或具体的处理组件(晶片基座、气流系统等)。这些系统可以与用于控制它们在处理半导体晶片或衬底之前、期间和之后的操作的电

子器件一体化。电子器件可以称为“控制器”，该控制器可以控制一个或多个系统的各种组件或子部件。根据处理条件和/或系统的类型，系统控制器550可以被编程以控制本文公开的任何工艺，包含控制工艺气体输送、温度设置（例如，加热和/或冷却）、压强设置、真空设置、功率设置、射频（RF）产生器设置、RF匹配电路设置、频率设置、流速设置、流体输送设置、位置及操作设置、晶片转移进出工具和其它转移工具和/或与具体系统连接或通过接口连接的装载锁。

[0248] 广义而言，系统控制器550可以定义为接收指令、发布指令、控制操作、启用清洁操作、启用端点测量等等的具有各种集成电路、逻辑、存储器和/或软件电子器件。集成电路可以包含存储程序指令的固件形式的芯片、数字信号处理器（DSP）、定义为专用集成电路（ASIC）的芯片和/或一个或多个微处理器或执行程序指令（例如，软件）的微控制器。程序指令可以是以各种单独设置的形式（或程序文件）传送到系统控制器550的指令，该设置定义用于在半导体晶片或系统上或针对半导体晶片或系统执行特定工艺的操作参数。在一些实施方案中，操作参数可以是由工艺工程师定义的用于在制备晶片的一或多个（种）层、材料、金属、氧化物、硅、二氧化硅、表面、电路和/或管芯期间完成一个或多个处理步骤的配方（recipe）的一部分。

[0249] 在一些实现方式中，系统控制器550可以是与系统集成、耦合、以其它方式联网到系统或其组合的计算机的一部分或者与该计算机耦合。例如，系统控制器550可以在“云端”或者是晶片厂（fab）主机系统的全部或一部分，从而可以允许远程访问晶片处理。计算机可以启用对系统的远程访问以监控制造操作的当前进程，检查过去的制造操作的历史，检查多个制造操作的趋势或性能标准，改变当前处理的参数，设置处理步骤以跟随当前的处理或者开始新的工艺。在一些实施例，远程计算机（例如，服务器）可以通过网络给系统提供工艺配方，网络可以包含本地网络或互联网。远程计算机可以包含允许输入或编程参数和/或设置的用户界面，该参数和/或设置然后从远程计算机传送到系统。在一些实施例，系统控制器550接收数据形式的指令，该指令指明在一个或多个操作期间将要执行的每个处理步骤的参数。应当理解，参数可以针对将要执行的工艺类型以及工具类型，系统控制器550被配置成连接或控制该工具类型。因此，如上所述，系统控制器550可以例如通过包含一个或多个分立的控制器而为分布式，这些分立的控制器通过网络连接在一起并且朝着共同的目标（例如，本文所述的工艺和控制）工作。用于这些目的的分布式控制器的实施例可以是与结合以控制室内工艺的一个或多个远程集成电路（例如，在平台水平或作为远程计算机的一部分）通信的室上的一个或多个集成电路。

[0250] 示例性的系统可以包含但不限于等离子体蚀刻室或模块、沉积室或模块、旋转清洗室或模块、金属电镀室或模块、清洁室或模块、倒角边缘蚀刻室或模块、物理气相沉积（PVD）室或模块、化学气相沉积（CVD）室或模块、ALD室或模块、原子层蚀刻（ALE）室或模块、离子注入室或模块、轨道室或模块、EUV光刻室（扫描机）或模块、干式显影室或模块、以及在半导体晶片的制备和/或制造中可以关联上或使用的任何其它的半导体处理系统。

[0251] 如上所述，根据工具将要执行的一个或多个工艺步骤，系统控制器550可以与一个或多个其它的工具电路或模块、其它工具组件、组合工具、其它工具界面、相邻的工具、邻接工具、位于整个工厂中的工具、主机、另一个控制器、或者在将晶片的容器往来于半导体制造工厂中的工具位置和/或装载口搬运的材料搬运中使用的工具通信。

[0252] 现在描述感应耦合式等离子体(ICP)反应器,在某些实施方案中,其可适用于蚀刻操作,蚀刻操作适用于某些实施方案的实施。虽然本文描述了ICP反应器,但应理解,在一些实施方案中,还可使用电容耦合式等离子体反应器。

[0253] 图6概要地显示感应耦合式等离子体装置600的横截面图,其适合实行某些实施方案或实施方案的方面(例如干式显影和/或蚀刻),该装置的示例为由Lam Research Corp., Fremont, CA所生产的**Kiyo®**反应器。在其他实施方案中,可使用具有执行本文所述的干式显影和/或蚀刻工艺的功能的其他工具或工具类型以供实施。

[0254] 感应耦合式等离子体装置600包括整体处理室,其在结构上由室壁601和窗611限定。室壁601可以由不锈钢或铝制成。窗611可以由石英或其他介电材料制成。任选的内部等离子体栅格650将总处理室分为上副室602和下副室603。在大多数的实施方案中,等离子体栅格650可以被移除,从而利用由副室602和603两者构成的室空间。卡盘617定位在下副室603中在底部内表面附近。卡盘617被配置成接收和保持在其上执行蚀刻和沉积工艺的半导体晶片619。卡盘617可以是当晶片619存在时用于支撑晶片619的静电卡盘。在一些实施方案中,边缘环(未示出)围绕卡盘617,并具有大致与晶片619(当晶片存在于卡盘617上方时)的顶面在同一平面的上表面。卡盘617还包括用于夹紧和松开晶片619的静电电极。可设置过滤器和DC钳位功率源(未示出)用于此目的。

[0255] 也可以提供其他的控制系统用于提升晶片619使其离开卡盘617。卡盘617可以用RF电源623充电。RF电源623通过连接件627被连接到匹配电路621。匹配电路621通过连接件625连接到卡盘617。以这种方式,RF电源623被连接到卡盘617上。在多种实施方案中,可将静电卡盘的偏压电源设定为约50V,或取决于依据所公开的实施方案所执行的工艺而设定为不同的偏压电源。例如,偏压电源可在约20V与约100V之间、或在约30V与约150V之间。

[0256] 用于等离子体产生的元件包括位于窗611上方的线圈633。在一些实施方案中,所公开的实施方案中未使用线圈。线圈633由导电材料制成,并包括至少一整匝。在图6中所示的线圈633的示例包括三匝。线圈633的横截面用符号示出,具有“X”符号的线圈旋转地延伸到页面内,相反,具有“●”符号的线圈旋转地延伸出页面。用于等离子体产生的元件还包括被配置为提供RF功率至线圈633的RF电源641。一般地,RF电源641通过连接件645被连接到匹配电路639。匹配电路639通过连接件643连接到线圈633。以这种方式,RF电源641被连接到线圈633。任选的法拉第屏蔽件649被定位在线圈633和窗611之间。法拉第屏蔽件649可以以相对于线圈633成隔开的关系被保持。在一些实施方案中,法拉第屏蔽件649被设置在窗611的正上方。在一些实施方案中,法拉第屏蔽件在窗611与卡盘617之间。在一些实施方案中,法拉第屏蔽件与线圈633并非维持相隔开的关系。例如,法拉第屏蔽件可在窗611正下方而没有间隙。线圈633、法拉第屏蔽件649、以及窗611各自被配置为彼此基本上平行。法拉第屏蔽件649可防止金属或其它物质沉积于处理室的窗611上。

[0257] 工艺气体可以通过位于上副室602中的一个或多个主气体流入口660和/或通过一个或多个侧气体流入口670流入处理室。同样,虽然未明确示出,但是类似的气体流入口可用于向电容耦合等离子体处理室供应工艺气体。真空泵,例如,一级或两级干式机械泵和/或涡轮分子泵640,可用于将工艺气体从处理室抽出并维持处理室内的压强。例如,该真空泵可用于在ALD清扫操作过程中排空下副室603。阀控制的导管可用于使真空泵流体连接在处理室上,以便选择性地控制由真空泵提供的真空环境的应用。在操作等离子体处理过程

中,这可以使用封闭环控制的流量限制装置例如节流阀(未示出)或钟摆阀未示出)进行。同样,也可以使用受控地流体连接在电容耦合等离子体处理室上的真空泵和阀。

[0258] 在装置600的操作过程中,一种或多种工艺气体可通过气体流入口660和/或670供给。在某些实施方案中,工艺气体可以仅通过主气体流入口660供给,或者仅通过侧气体流入口670供给。在一些情况下,在图中所示的气体流入口可以由较复杂的气体流入口替代,例如由一个或多个喷头替代。法拉第屏蔽件649和/或任选的栅格650可以包括使工艺气体能输送至室的内部通道和孔。法拉第屏蔽件649和任选的栅格650中的一者或两者可以作为用于输送工艺气体的喷头。在一些实施方案中,液体蒸发和输送系统可位于处理室的上游,使得一旦液体反应物或前体被蒸发,那么蒸发的反应物或前体就通过气体流入口660和/或670引入到室中。

[0259] 将射频功率从RF电源641供给到线圈633以使RF电流流过线圈633。流过线圈633的RF电流产生围绕线圈633的电磁场。该电磁场产生在上副室602内的感应电流。所生成的各离子和自由基与晶片619的物理和化学相互作用蚀刻晶片619的特征并且选择性地晶片619上沉积层。

[0260] 如果使用等离子体栅格650使得存在上副室602和下副室603二者,则感应电流作用于存在于上副室602中的气体以在上副室602中产生电子-离子等离子体。任选的内部等离子体栅格650限制下副室603中的热电子的量。在一些实施方案中,设计和操作所述装置600使得存在于下副室603中的等离子体是“离子-离子”等离子体。

[0261] 上部的电子-离子等离子体和下部的离子-离子等离子体二者可包含阳离子和阴离子,但是离子-离子等离子体将具有更大的阴离子与阳离子的比率。挥发性的蚀刻和/或沉积的副产物可通过端口622从下副室603去除。本文所公开的卡盘617可在约10℃和约250℃之间的升高的温度范围内操作。该温度将取决于工艺操作和具体配方。

[0262] 装置600当安装在超净室或制造厂中时可耦合到设施(未示出)。设施包括管道,管道提供处理气体、真空、温度控制和环境微粒控制。这些设施当安装在目标制造厂时耦合到装置600。此外,装置600可耦合在传送室上,从而允许使用例如典型的自动化由机械手传送半导体晶片进出装置600。

[0263] 在一些实施方案中,系统控制器630(其可以包括一个或多个物理或逻辑控制器)控制处理室的操作中的一些或全部。系统控制器630可以包括一个或多个存储器设备和一个或多个处理器。在一些实施方案中,该装置600包括在执行所公开的实施方案时用于控制流率和持续时间的切换系统。在一些实施方案中,该装置600可具有高达约600ms或高达约750ms的切换时间。切换时间可以取决于流动化学品组成、配方选择、反应器架构以及其他因素。

[0264] 在一些实现方式中,系统控制器630是系统的一部分,该系统可以是上述示例的一部分。这种系统可以包括半导体处理设备,半导体处理设备包括一个或多个处理工具、一个或多个室、用于处理的一个或多个平台、和/或特定处理部件(晶片基座、气体流系统等)。这些系统可以与用于在半导体晶片或衬底的处理之前、期间和之后控制它们的操作的电子器件集成。电子器件可以集成到控制器630中,其可以控制一个或多个系统的各种部件或子部件。根据处理参数和/或系统类型,系统控制器可以被编程以控制本文公开的任何工艺,包括控制处理气体的输送、温度设置(例如加热和/或冷却)、压力设置、真空设置、功率设置、

射频(RF)发生器设置、RF匹配电路设置、频率设置、流率设置、流体输送设置、位置和操作设置、进出工具和其他输送工具和/或连接到特定系统或与特定系统接口的装载锁的晶片输送。

[0265] 广义而言,控制器630可以定义为电子器件,电子器件具有接收指令、发出指令、控制操作、启用清洁操作、启用终点测量等的各种集成电路、逻辑、存储器和/或软件。集成电路可以包括存储程序指令的固件形式的芯片、数字信号处理器(DSP)、定义为专用集成电路(ASIC)的芯片、和/或一个或多个微处理器、或执行程序指令(例如,软件)的微控制器。程序指令可以是以各种单独设置(或程序文件)的形式输送到控制器的指令,单独设置(或程序文件)定义用于在半导体晶片上或针对半导体晶片或系统执行特定工艺的操作参数。在一些实施方案中,操作参数可以是由工艺工程师定义的配方的一部分,以在一或多个(种)层、材料、金属、氧化物、硅、二氧化硅、表面、电路和/或晶片的管芯的制造或去除期间完成一个或多个处理步骤。

[0266] 在一些实现方式中,系统控制器630可以是与系统集成、耦合、以其它方式联网到系统或其组合的计算机的一部分或耦合到该计算机。例如,控制器可以在“云”中或在晶片厂(fab)主机系统的全部或一部分中,其可以允许对晶片处理的远程访问。计算机可以实现对系统的远程访问以监视制造操作的当前进展、检查过去制造操作的历史、从多个制造操作研究趋势或性能标准,以改变当前处理的参数、设置要跟随当前处理的处理步骤、或者开始新的工艺。在一些示例中,远程计算机(例如服务器)可以通过网络(其可以包括本地网络或因特网)向系统提供工艺配方。远程计算机可以包括使得能够输入或编程参数和/或设置的用户接口,然后将该参数和/或设置从远程计算机输送到系统。在一些示例中,系统控制器630接收数据形式的指令,其指定在一个或多个操作期间要执行的每个处理步骤的参数。应当理解,参数可以特定于要执行的工艺的类型和工具的类型,控制器被配置为与该工具接口或控制该工具。因此,如上所述,系统控制器630可以是例如通过包括联网在一起并朝着共同目的(例如本文所述的工艺和控制)工作的一个或多个离散控制器而呈分布式。用于这种目的的分布式控制器的示例是在与远程(例如在平台级或作为远程计算机的一部分)定位的一个或多个集成电路通信的室上的一个或多个集成电路,其组合以控制在室上的工艺。

[0267] 示例性的系统可以包括但不限于等离子体蚀刻室或模块、沉积室或模块、旋转漂洗室或模块、金属电镀室或模块、清洁室或模块、倒角边缘蚀刻室或模块、物理气相沉积(PVD)室或模块、化学气相沉积(CVD)室或模块、ALD室或模块、ALE室或模块、离子注入室或模块、轨道室或模块、EUV光刻室(扫描仪)或模块、干式光刻室或模块、以及可以与半导体晶片的制造和/或制备相关联或用于半导体晶片的制造和/或制备的任何其它半导体处理系统。

[0268] 如上所述,根据将由工具执行的一个或多个处理步骤,控制器可以与一个或多个其他工具电路或模块、其它工具部件、集群工具、其他工具接口、相邻工具、邻近工具、位于整个工厂中的工具、主计算机、另一控制器、或在将晶片容器往返半导体制造工厂中的工具位置和/或装载口运输的材料运输中使用的工具通信。

[0269] EUVL图案化可利用任何合适的工具实施,其通常被称为扫描仪,例如由ASML(Veldhoven,NL)所提供的TWINSCAN NXE:3300B[®]平台。EUVL图案化工具可以是独立的设

备,衬底被移入其中或自其移出以用于本文所述的沉积与蚀刻。替代地,如下所述,EUVL图案化工具可以是在较大的多部件工具上的模块。图7描绘了半导体处理集群工具架构,其具有与真空传送模块对接的真空整合式沉积、EUV图案化、及干式显影蚀刻模块,其适用于实施本文所述的工艺。虽然可在缺少这样的真空整合装置的情况下实施这些工艺,但这样的装置在某些实现方案中可能是有利的。

[0270] 图7描绘了半导体处理集群工具架构,其具有与真空传送模块对接的真空整合式沉积和图案化模块,其适用于进行本文所述的工艺。用于在多个储存装置与处理模块之间“传送”晶片的传送模块的配置可称为“集群工具架构”系统。根据特定工艺的需求,沉积以及图案化模块是真空整合式的。在该集群上还可包括其它模块(例如用于蚀刻)。

[0271] 真空传送模块(VTM) 738与四个处理模块720a-720d对接,其可各自进行优化以执行各种制造工艺。作为一示例,处理模块720a-720d可用于执行沉积、蒸发、ELD、干式显影、蚀刻、剥离、和/或其它半导体工艺。例如,模块720a可以是ALD反应器,其可操作以在本文所述的非等离子体的热原子层沉积中执行,例如可购自Lam Research Corporation (Fremont, CA) 的Vector工具。并且模块720b可以是PEALD工具(例如Lam Vector®)。应理解,图未必按比例绘制。

[0272] 气锁742及746(也称为装载锁或传送模块)与VTM 738以及图案化模块740对接。例如,如上所述,合适的图案化模块可为由ASML (Veldhoven, NL) 提供的TWINSCAN NXE: 3300B®平台。此工具架构容许工件(例如半导体衬底或晶片)在真空下传送,以便不在暴露之前反应。沉积模块与光刻工具的整合通过以下事实促成:考虑到环境气体(例如H₂O、O₂等)对于入射光子的强烈光学吸收性,EUVL还需要大幅降低的压力。

[0273] 如上所述,该整合架构仅为用于实行所述工艺的工具的一可能实施方案。这些工艺的実施也可使用独立的EUVL扫描机以及沉积反应器(例如Lam Vector工具)作为模块,其为独立的或与其它工具(例如蚀刻、剥离等(例如Lam Kryo或Gamma工具))一同整合于集群架构中,例如参考图7所述的(但没有整合的图案化模块)。

[0274] 气锁742可以是“输出”装载锁,其是指将衬底从供沉积模块720a使用的VTM 738传出至图案化模块740,而气锁746可以是“输入”装载锁,其是指将衬底从图案化模块740传回VTM 738。输入装载锁746也可作为至工具外部的接合部,以用于衬底的进出。每一处理模块具有将该模块对接至VTM 738的小面(facet)。例如,沉积处理模块720a具有小面736。在每一小面内,传感器(例如,图中所示的传感器1-18)用于,当晶片726在相应的站与站之间移动时,检测晶片的通过。图案化模块740及气锁742、746可类似地装配有额外的小面以及传感器(未显示)。

[0275] 主要VTM机械手722在模块(包括气锁742及746)之间传送晶片726。在一实施方案中,机械手722具有一个臂,而在另一实施方案中,机械手722具有两个臂,其中每一个臂具有末端效应器724以拾取晶片(例如晶片726)而进行输送。前端机械手744用于将晶片726从输出气锁742传送至图案化模块740中、从图案化模块740传送至输入气锁746中。前端机械手744也可在输入装载锁与工具外部之间输送晶片726,以用于衬底的进出。由于输入气锁模块746能够匹配在大气与真空之间的环境,所以晶片726能在这两个压力环境之间移动而不会受损。

[0276] 应当注意,相比于沉积工具,EUVL工具通常在较高的真空下操作。如果情况是如

此,则期望在由沉积传送至EUVL工具期间增加衬底的真空环境,以容许衬底在进入图案化工具之前进行除气。输出气锁742可提供此功能,通过将所传送的晶片维持在较低压力(不高于图案化模块740中的压力)一段时间并抽空任何离去气体(off-gassing),使得图案化工具740的光学组件不会被来自衬底的离去气体所污染。输出离去气体气锁的合适压力不超过 $1\text{E}-8$ 托。

[0277] 在一些实施方案中,系统控制器750(其可包括一个或更多实体或逻辑控制器)控制集群工具和/或其分开的模块的一些或所有操作。应当注意,控制器可在集群架构本地、或可位于制造楼层中的集群架构的外部、或位于远程位置并经由网络连接至集群架构。系统控制器750可包括一或更多存储器设备以及一或更多处理器。处理器可包括中央处理单元(CPU)或计算机、模拟和/或数字输入/输出连接、步进马达控制板、及其它类似部件。在处理器上执行用于实施合适的控制操作的多个指令。这些指令可存储于与控制器相连的存储器设备上、或可通过网络而提供。在某些实施方案中,系统控制器执行系统控制软件。

[0278] 系统控制软件可包括用于控制任何工具或模块操作的方面的应用与规模的时序的指令。系统控制软件可以任何适当的方式配置。例如,可编写各种处理工具部件子程序或控制对象,以控制实施各种处理工具工艺所需的处理工具部件的操作。系统控制软件可以任何合适的计算器可读程序语言进行编码。在一些实施方案中,系统控制软件包括输入输出控制(I/O)序列指令,以控制上述的各种参数。例如,半导体制造工艺的每一阶段可包括由系统控制器所执行的一或更多指令。例如,用于设定凝结、沉积、蒸发、图案化和/或蚀刻阶段的工艺条件的指令可包括在相对应的配方阶段中。

[0279] 在多种实施方案中,提供用于形成负形图案掩模的装置。该装置可包括用于图案化、沉积以及蚀刻的处理室、以及包括用于形成负形图案掩模的指令的控制器。指令可包括用于,在处理室中,执行下列处理的程序代码:通过EUV暴露使衬底表面暴露,图案化在半导体衬底上的化学放大抗蚀剂(CAR)中的特征;使已光图案化的抗蚀剂进行干式显影;以及使用已图案化的光致抗蚀剂作为掩模以蚀刻下伏层或层堆叠件。

[0280] 应当注意,控制晶片移动的计算机可在集群架构本地、或可位于制造楼层中的集群架构的外部、或位于远程位置并经由网络连接至集群架构。

结论

[0281] 尽管为了清楚理解的目的已经对前述实施方案进行了一些详细的描述,但显然可以在所附权利要求的范围内实践某些改变和修改方案。可以在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下实践本文公开的实施方案。在其他情况下,没有详细描述众所周知的工艺操作,以免不必要地使所公开的实施方案难以理解。此外,虽然将结合具体实施方案来描述所公开的实施方案,但应当理解,具体实施方案并不旨在限制所公开的实施方案。应该注意,有许多替代方式来实现所呈现的实施方案的工艺、系统和装置。因此,所呈现的实施方案被认为是说明性的而非限制性的,并且实施方案不受限于本文给出的细节。

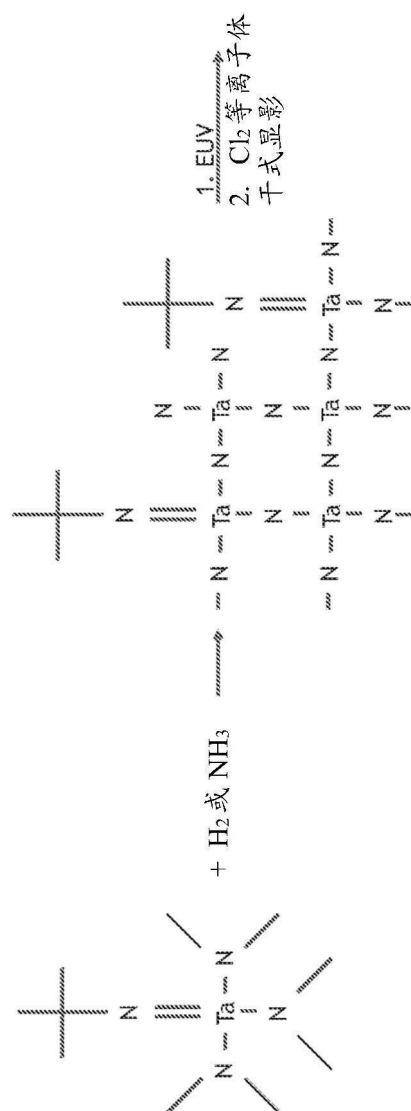


图1A

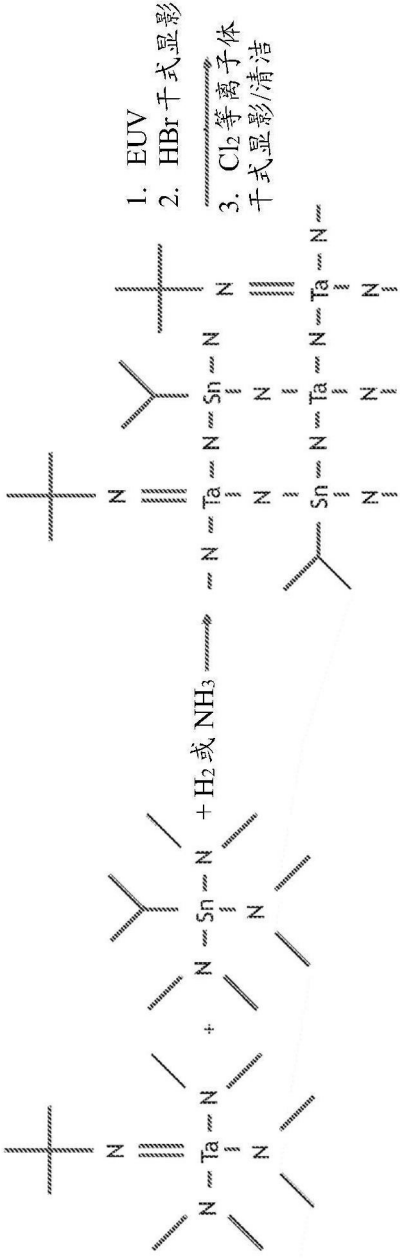
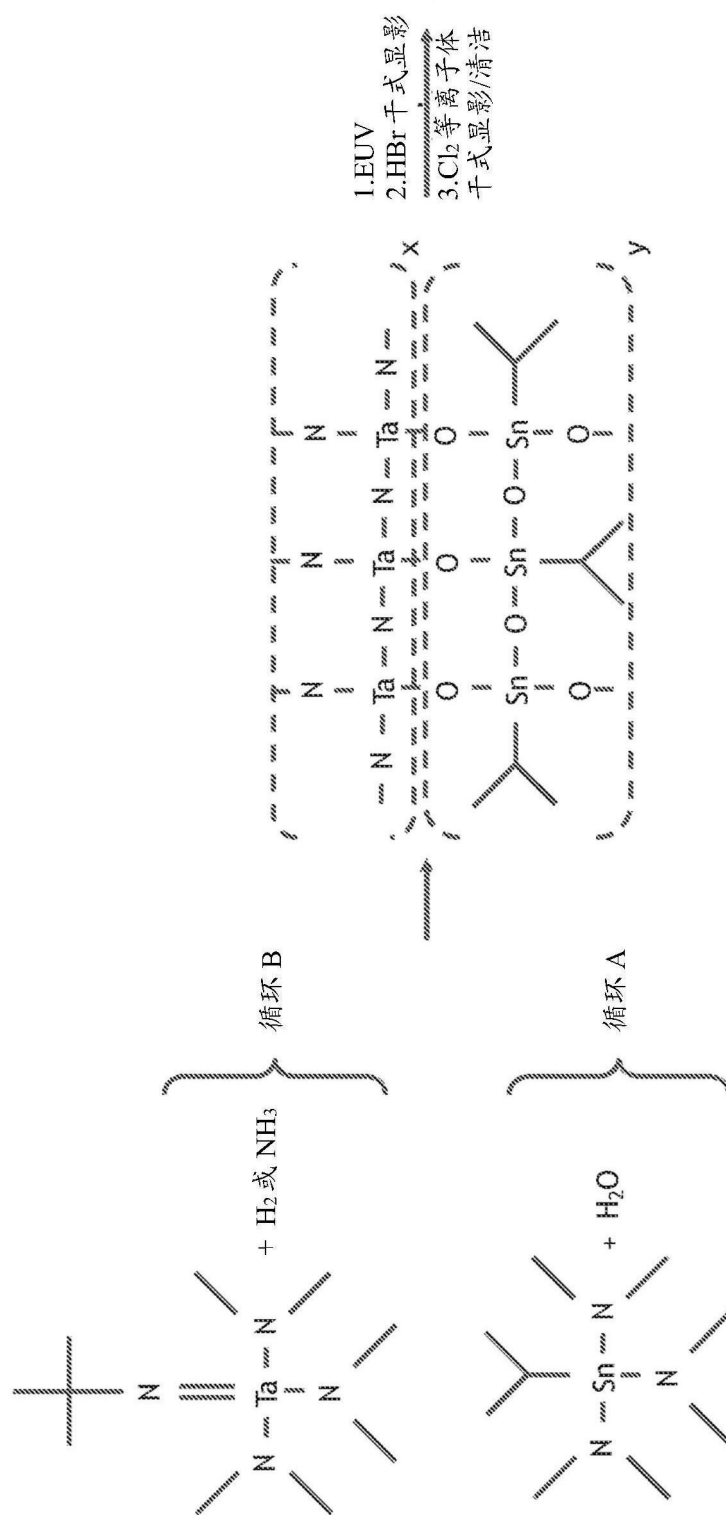


图1B



1.EUV
 2.HBr 干式显影
 3.Cl₂等离子体
 干式显影/清洁

图2

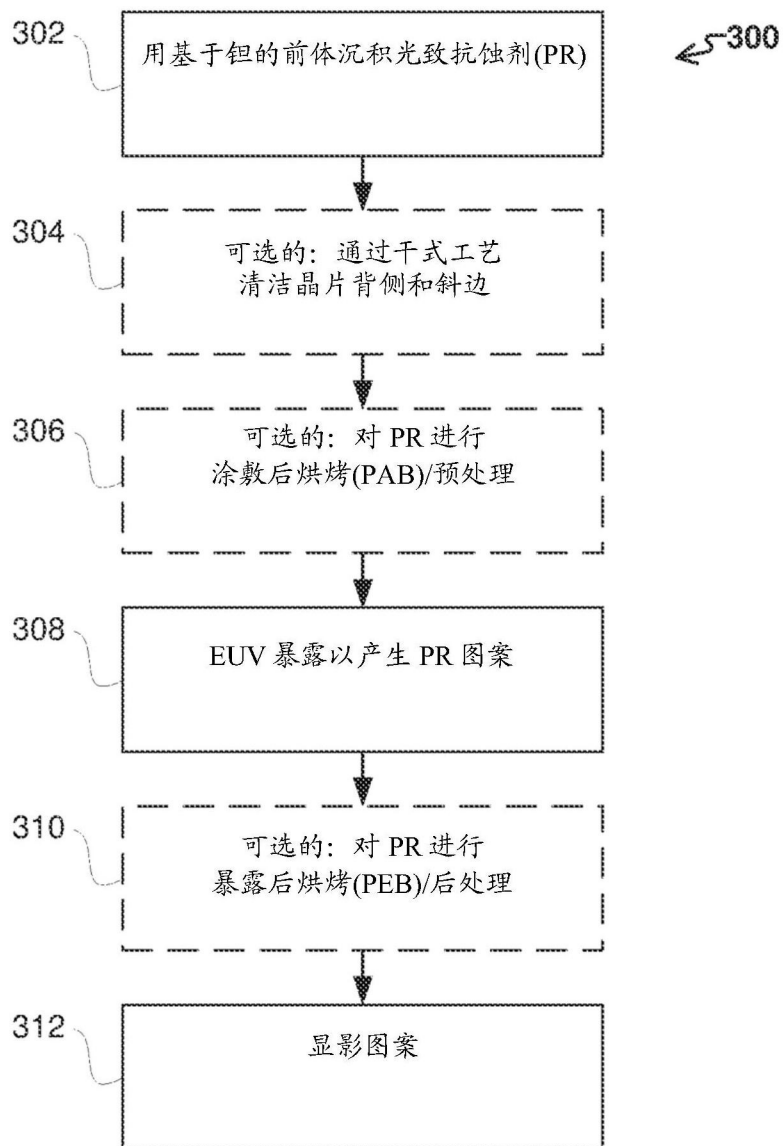


图3A

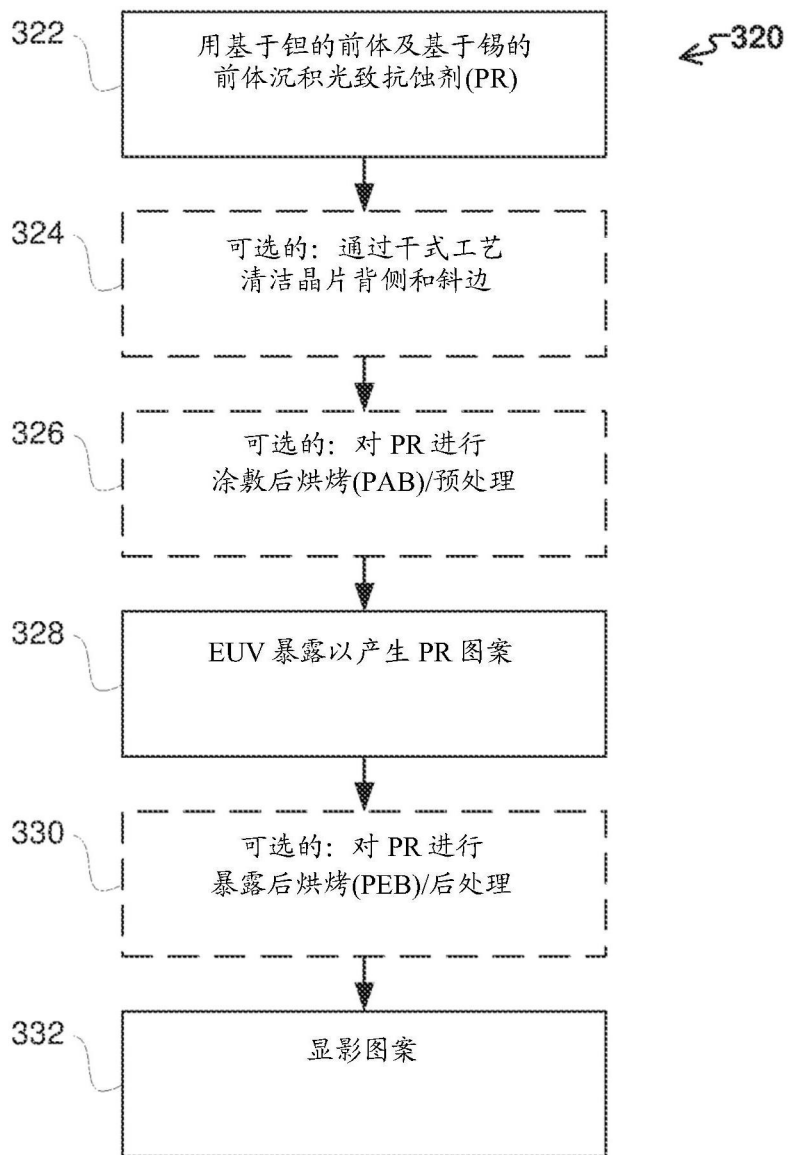


图3B

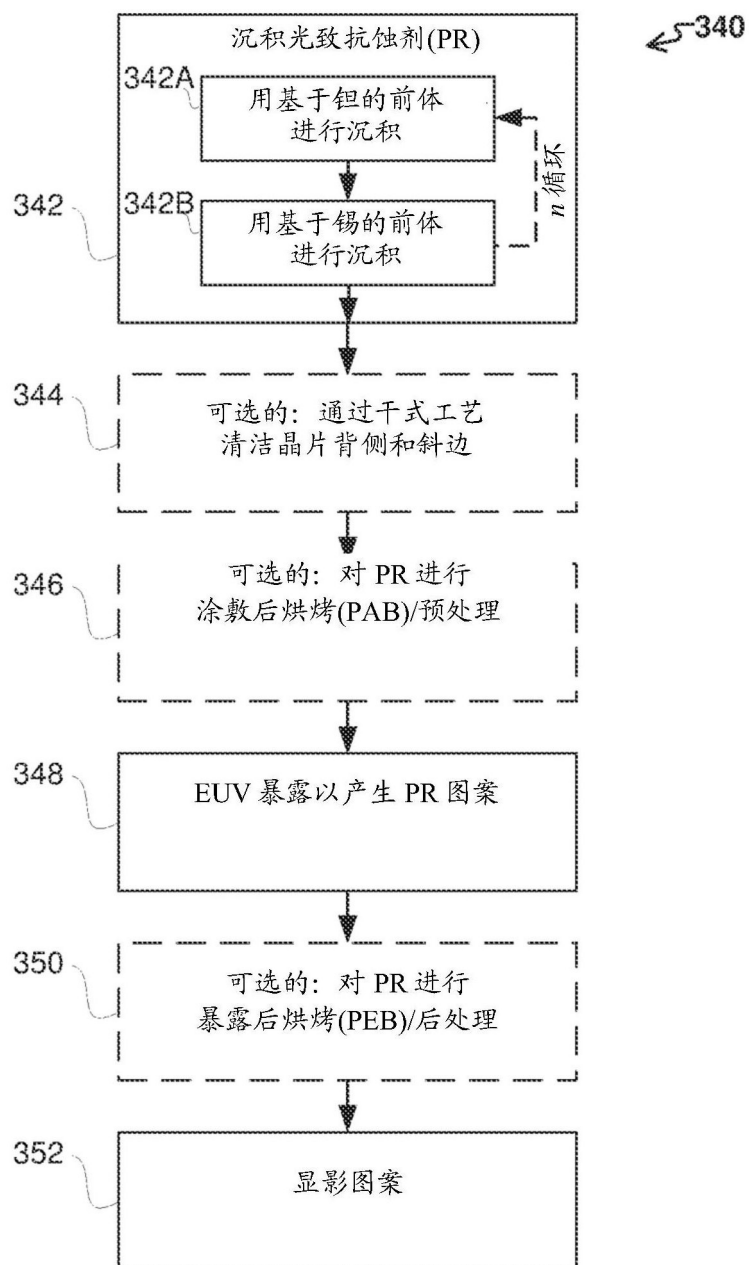


图3C

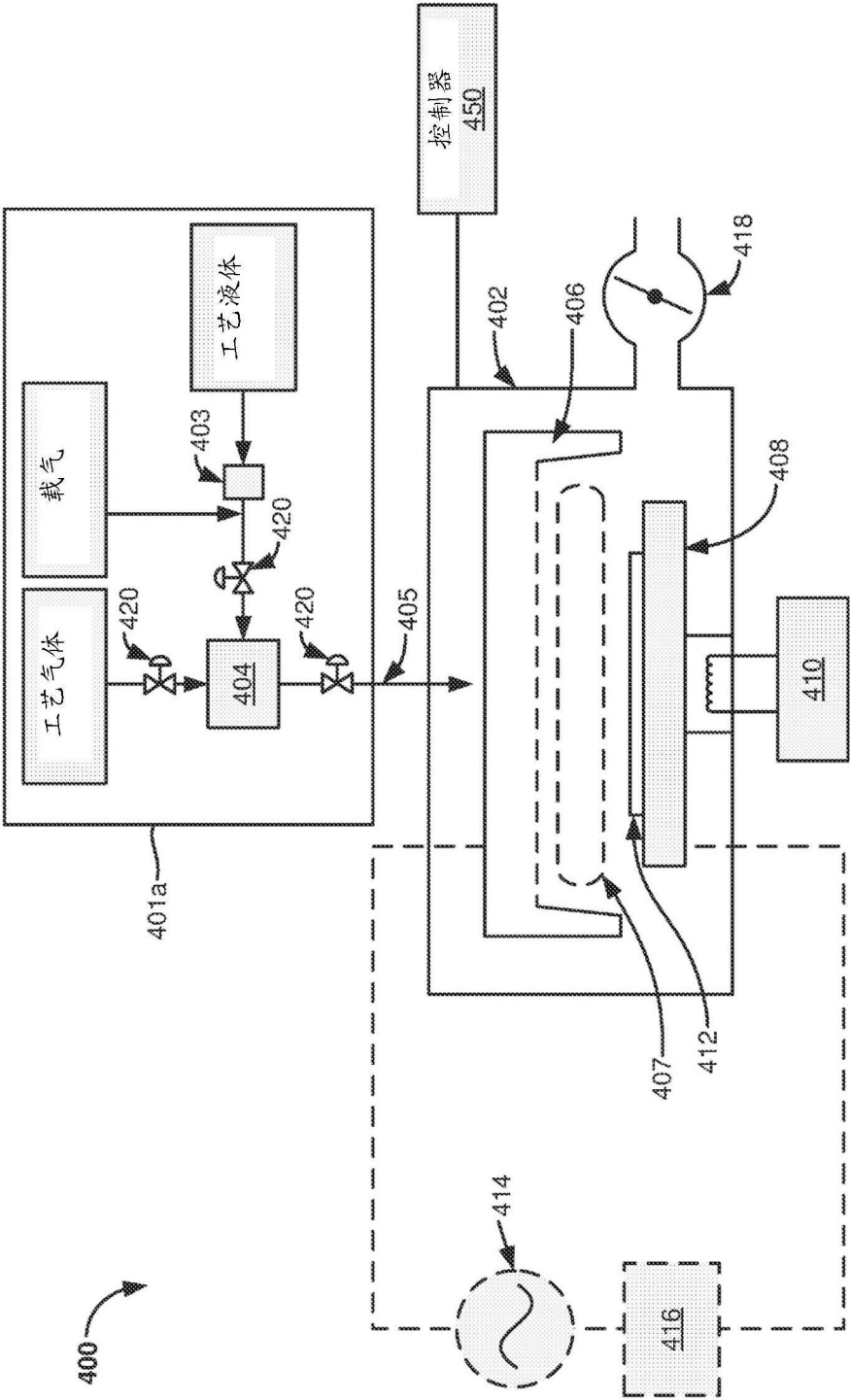


图4

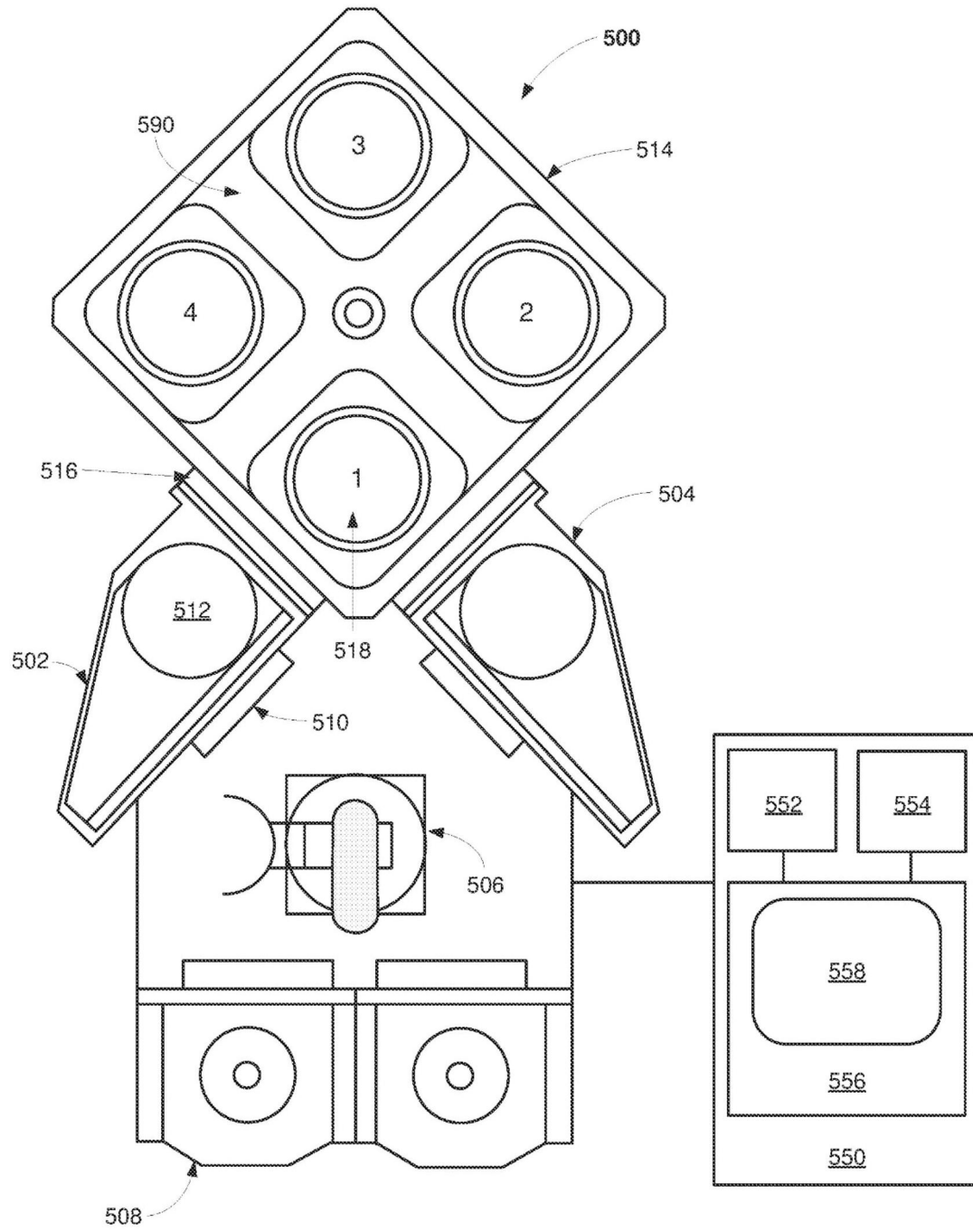


图5

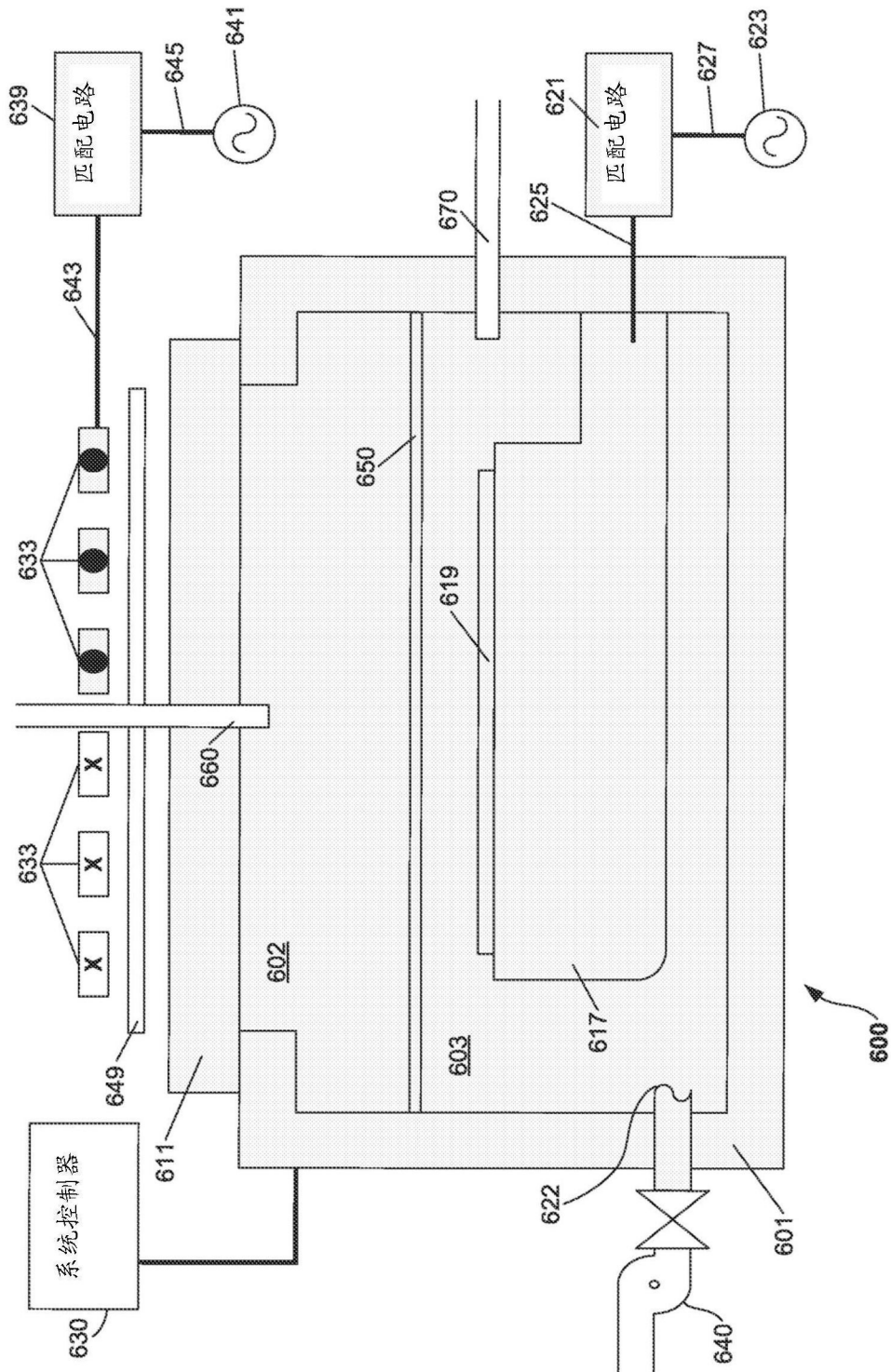


图6

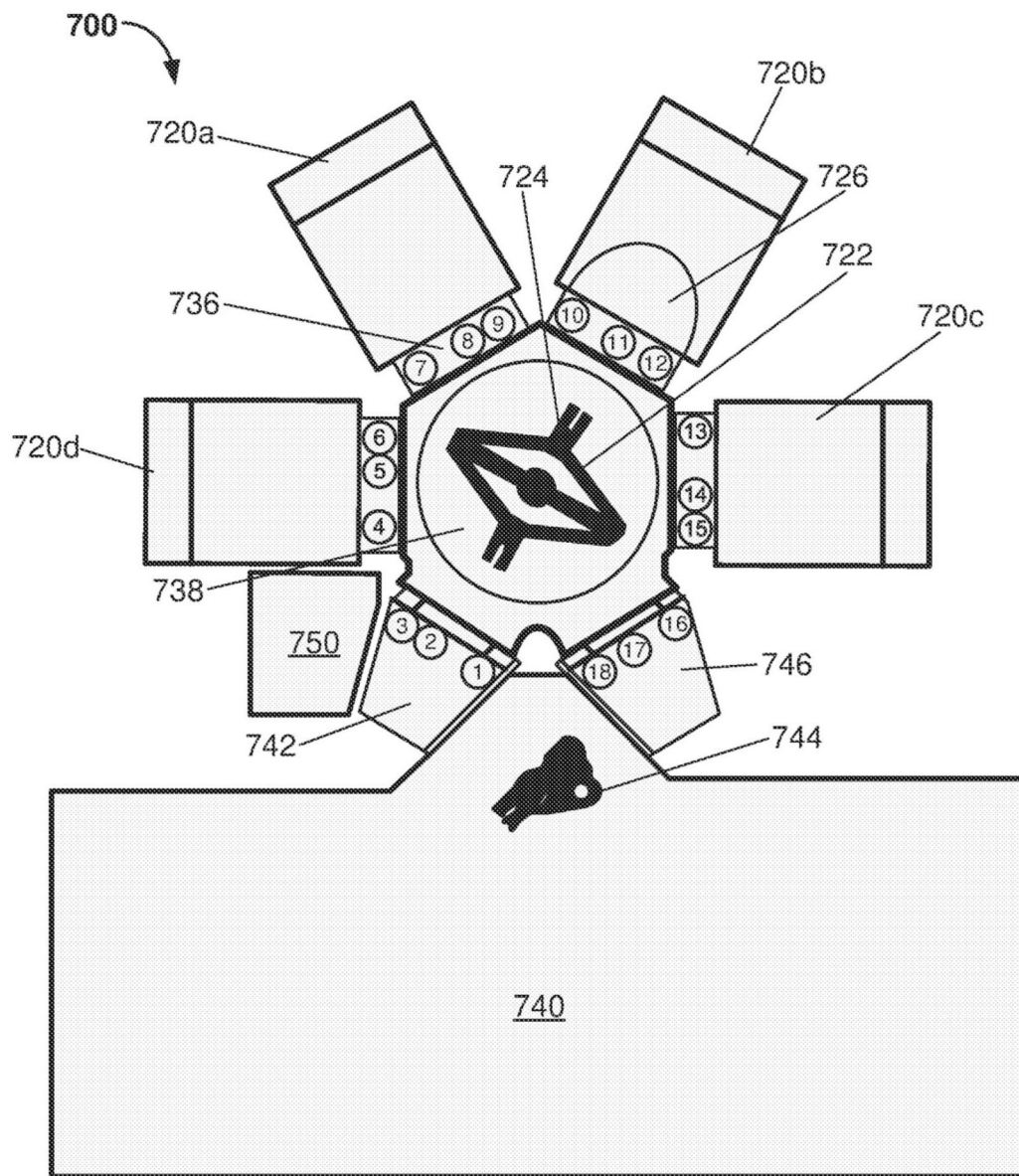


图7