



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108780739 B

(45) 授权公告日 2023.09.15

(21) 申请号 201780016440.8

(22) 申请日 2017.03.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108780739 A

(43) 申请公布日 2018.11.09

(30) 优先权数据

62/306,979 2016.03.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/021769 2017.03.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/156388 EN 2017.09.14

(73) 专利权人 因普里亚公司

地址 美国俄勒冈州

(72) 发明人 J·K·斯托尔斯 A·格伦维尔

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205

专利代理人 黄琳娟

(51) Int.Cl.

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 1/76 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

(54) 发明名称

预图案化光刻模板、基于使用该模板的辐射图案化的工艺及形成该模板的工艺

(57) 摘要

高蚀刻对比度材料为使用具有模板硬质掩膜的预图案化模板结构提供了基础,该模板硬质掩膜具有周期性孔和在该孔内的填充物,其为快速获得由该模板和高蚀刻对比度抗蚀剂引导的高分辨率图案提供了基础。本发明描述用于使用该预图案化模板进行辐射光刻(例如EUV辐射光刻)的方法。此外,本发明描述用于形成该模板的

(56) 对比文件

CN 104380194 A, 2015.02.25

US 2003205657 A1, 2003.11.06

US 6368982 B1, 2002.04.09

US 2010187658 A1, 2010.07.29

US 8907456 B2, 2014.12.09

US 2015056542 A1, 2015.02.26

US 2014272711 A1, 2014.09.18

US 8647981 B1, 2014.02.11

JP 2005156576 A, 2005.06.16

JP 2007281428 A, 2007.10.25

JP 2003303824 A, 2003.10.24

US 2014065823 A1, 2014.03.06

US 2007048674 A1, 2007.03.01

US 5270265 A, 1993.12.14

US 2012208361 A1, 2012.08.16

US 2014110846 A1, 2014.04.24

US 2008090418 A1, 2008.04.17

CN 103843110 A, 2014.06.04

KR 20090096861 A, 2009.09.15

US 2012309202 A1, 2012.12.06

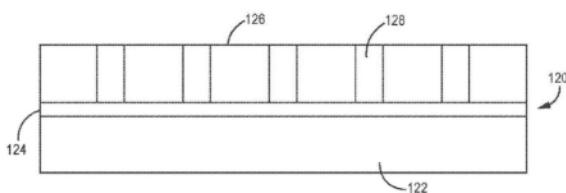
CN 102760812 A, 2012.10.31

唐雄贵,杜春雷,邱传凯,董小春,潘丽.连续面形微光学元件的深刻蚀工艺.光电工程.2003,(第03期),第15-18页.

审查员 李伟

权利要求书3页 说明书16页 附图12页

方法。本发明描述用于形成该模板的材料。



1. 一种用于对基板上的特征进行图案化的方法,该方法包含:

使结构上的辐射敏感层暴露于选择性图案化辐射,其中所述结构包含基板、在所述基板的表面上的未图案化缓冲硬质掩膜层、在缓冲硬质掩膜层上与所述基板相对的预图案化模板结构和预图案化模板结构上的辐射敏感层,其中所述预图案化模板结构包含穿过单层模板硬质掩模材料的周期性图案化隔开的孔内的填充材料,其中所述未图案化缓冲硬质掩膜层具有2 nm至250 nm的平均厚度,其中所述辐射敏感层通过所述选择性图案化辐射暴露,以在所述辐射敏感层内形成具有潜影的暴露的辐射敏感层,其中所述缓冲硬质掩膜层具有与所述基板不同的组合物,允许所述缓冲硬质掩膜层相对于所述基板的差异蚀刻,并且其中所述模板硬质掩膜材料包含氧化硅、氮化钛、氮化钽或氮化硅,其中所述填充材料包含富含碳的组合物或其中所述模板硬质掩膜材料包含氮化钛、氮化钽或氮化硅,其中所述填充材料包含富含碳的组合物或硅石玻璃组合物以保持差异蚀刻,并且其中所述填充材料大致与所述模板硬质掩膜材料的表面齐平;

使暴露的辐射敏感层显影以基于该潜影形成具有图案化层的图案化结构;和

蚀刻所述图案化结构以选择性地移除由于孔穿过图案化层与填充材料重叠而易受蚀刻工艺影响的填充材料,从而暴露孔下的缓冲硬质掩膜层的表面部分。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述辐射敏感层包含基于含氧/氢氧化物的无机组合物。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述辐射敏感层包含辐射敏感材料,所述辐射敏感材料具有带有过氧化和/或烷基配位体的金属含氧/氢氧化物组合物。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述暴露采用剂量不超过10.0 mJ/cm²的电磁辐射进行。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述缓冲硬质掩膜层包含氮化钛、氮化钽、氮化硅或氧化硅。

6. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述预图案化模板结构的周期性图案化隔开的孔的平均间距不超过100 nm。

7. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中显影步骤通过使碱水溶液或酸水溶液暴露于表面8秒至15分钟来进行。

8. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中采用有机溶剂进行显影步骤。

9. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中采用等离子体蚀刻进行蚀刻,所述等离子体蚀刻同时对所述填充材料具有相对高的蚀刻速率,并且对模板硬质掩膜材料、缓冲硬质掩膜层和辐射敏感层具有相对低的蚀刻速率。

10. 如权利要求9所述的方法,其中在富含氧或富含氧/氮的蚀刻环境下进行蚀刻。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述孔的直径为5nm至125 nm。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述孔具有矩形横截面形状。

13. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,还包括去除所述辐射敏感层的剩余部分,在去除所述辐射敏感层的剩余部分之后,根据所述被去除的填充材料的图案选择性地蚀刻所述缓冲硬质掩膜层,以及去除所述模板硬质掩膜和所述填充材料的剩余部分,以暴露孔下基板的表面部分。

14. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其进一步包含:

形成预图案化模板结构,其中该形成工艺包含:

使初步辐射敏感层暴露于组成分层的堆叠的表面上的周期性辐射图案,且其中所述组成分层的堆叠包含基板、在所述基板的表面上的未图案化缓冲硬质掩膜层和在所述缓冲硬质掩膜层上与所述基板相对的模板硬质掩膜材料层,其中初步辐射敏感层、缓冲硬质掩膜层和模板硬质掩膜材料具有不同的蚀刻性能;

在暴露之后使所述初步辐射敏感层显影以形成图案化暴露结构;

蚀刻所述图案化暴露结构以形成周期性图案化模板材料;和

将填充材料沉积于穿过周期性图案化模板材料的孔内以形成所述预图案化模板结构。

15. 一种预图案化模板结构,其包含基板、在所述基板的表面上的未图案化缓冲硬质掩膜层,所述缓冲硬质掩膜层具有2 nm至250 nm的平均厚度、在未图案化缓冲硬质掩膜层上与基板相对的一侧上具有穿过模板硬质掩膜材料的隔开的孔的周期性图案的单层模板硬质掩膜材料、填充由所述模板材料的周期性图案形成的隔开的孔的填充材料、和基于含氧/氢氧化物的感光性无机组合物的层,其中所述模板硬质掩膜材料在所有侧面包围孔,和其中所述缓冲硬质掩膜层包含不同于所述基板的无机材料,所述模板硬质掩膜材料包含不同于所述缓冲硬质掩膜材料的材料,且所述填充材料不同于所述模板硬质掩膜材料,且其中所述缓冲硬质掩膜包含氮化钛、氮化钽、氮化硅或氧化硅。

16. 如权利要求15所述的预图案化模板结构,其中对于单一蚀刻工艺,所述填充材料可比基于含氧/氢氧化物的感光性组合物的层、模板硬质掩膜材料和缓冲硬质掩膜层中的每一者的蚀刻快至少五倍。

17. 如权利要求15所述的预图案化模板结构,其中对于单一蚀刻工艺,所述模板硬质掩膜材料可比填充材料和缓冲硬质掩膜层的蚀刻快至少五倍。

18. 如权利要求15-17中任一项所述的预图案化模板结构,其中所述缓冲硬质掩膜层具有与所述基板不同的组合物,允许相对于所述基板对所述缓冲硬质掩膜层进行不同的蚀刻,且所述缓冲硬质掩膜层包含氮化钛、氮化钽、氮化硅、氧化硅或其组合,其中所述模板硬质掩膜材料包含氮化钛、氮化钽、氮化硅或氧化硅,其中所述填充材料包含富含碳的组合物或其中所述模板硬质掩膜材料包含氮化钛、氮化钽或氮化硅,且所述填充材料包含富含碳的组合物或硅石玻璃组合物。

19. 如权利要求15-17中任一项所述的预图案化模板结构,其中所述填充材料大致沿着模板硬质掩膜的表面与所述模板硬质掩膜材料齐平。

20. 如权利要求15-17中任一项所述的预图案化模板结构,其中基于含氧/氢氧化物的感光性无机组合物的层包含过氧化配位体和/或烷基配位体。

21. 一种用于形成预图案化模板结构的方法,该方法包含:

使辐射敏感层暴露于周期性辐射图案,其中,所述辐射敏感层在组成分层的堆叠的表面上,且其中所述组成分层的堆叠包含具有表面的基板、在所述基板的表面上的未图案化缓冲硬质掩膜层和在所述缓冲硬质掩膜层上与所述基板相对的单层模板硬质掩膜材料,其中辐射敏感层、未图案化缓冲硬质掩膜层和模板硬质掩膜材料具有不同的蚀刻性能,其中所述未图案化缓冲硬质掩膜层的平均厚度为2 nm至250 nm,其中所述未图案化缓冲硬质掩膜层包含氮化钛、氮化钽、氮化硅、氧化硅或其组合,并且其中所述未图案化缓冲硬质掩膜材料与所述模板硬质掩膜材料或所述基板材料不相同;

在暴露之后使所述辐射敏感层显影以形成图案化暴露结构；

蚀刻所述图案化暴露结构以形成具有穿过所述模板硬质掩膜材料的孔的周期性图案化模板材料，所述模板硬质掩膜材料在所有侧面包围所述孔；和

使填充材料沉积于穿过所述周期性图案化模板材料的孔内，其中所述填充材料具有相对于未图案化缓冲硬质掩膜层和模板硬质掩膜材料不同的蚀刻性能。

22. 如权利要求21所述的方法，其进一步包含：

使所述填充材料平滑，以使得所述填充材料有效地与所述图案化模板材料的表面齐平。

23. 如权利要求22所述的方法，其中所述模板硬质掩膜材料包含氮化钛、氮化钽、氮化硅或氧化硅，且所述填充材料包含富含碳的组合物或硅石玻璃组合物。

24. 如权利要求21-23中任一项所述的方法，其中所述暴露采用电子束辐射或采用剂量为至少 10.0 mJ/cm^2 的电磁辐射进行，其中所述显影采用酸水溶液或碱水溶液进行，且其中采用等离子体蚀刻进行蚀刻。

25. 如权利要求21-23中任一项所述的方法，其中所述辐射敏感层包括辐射敏感材料，所述辐射敏感材料具有带有过氧化和/或烷基配位体的金属含氧/氢氧化物组合物，其中所述暴露采用剂量不超过 10.0 mJ/cm^2 的电磁辐射进行。

预图案化光刻模板、基于使用该模板的辐射图案化的工艺及形成该模板的工艺

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求了Stowers等人于2016年3月11日提交的名称为“预图案化光刻模板、基于使用该模板的辐射图案化的工艺及形成该模板的工艺(Pre-Patterning Lithography Templates, Processes Based on Radiation Patterning Using the Templates and Processes to Form the Templates)”的美国临时专利申请62/306,979的优先权,该申请以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及使用硬质掩膜材料和高蚀刻对比度辐射敏感性抗蚀剂的光刻图案化工艺。本发明也涉及适用于并入效率处理的预图案化光刻模板。

背景技术

[0004] 对于基于半导体的器件以及其他电子器件或其他复杂精细结构的形成,材料通常经图案化以整合结构。因此,通常通过依序沉积的迭代工艺(iterative process)和蚀刻步骤(图案通过该步骤由各种材料形成)来形成该结构。以此方式,可将大量器件形成至较小区域中。此项技术中的一些发展可涉及减小器件的占据面积,提高效能是理想的。

[0005] 可将有机组合物用作辐射图案化抗蚀剂以使得将辐射图案用于更改与图案对应的有机物组合物的化学结构。例如,用于将半导体晶片图案化的工艺需要来自有机辐射敏感材料的薄膜光刻转印所需影像。抗蚀剂的图案化通常涉及若干步骤,该步骤包括将抗蚀剂暴露于所选能量源(诸如通过掩膜)以记录潜影,且接着显影并移除所选的抗蚀剂区域。对于正性抗蚀剂,暴露区域被转换以使此类区域可选择性地移除,而对于负性抗蚀剂,未暴露区域更易于移除。

[0006] 一般而言,可通过辐射、反应气体或液体溶液来显影图案以移除抗蚀剂的选择性敏感部分,而抗蚀剂的其他部分充当保护性耐蚀刻层。液体显影剂对显影该潜影尤其有效。可通过保护性抗蚀剂层的剩余区域中的窗口或空隙选择性地蚀刻基板。可选地,可通过保护性抗蚀剂层的剩余区域中的显影窗口或空隙将所需材料沉积至底层基板的暴露区域中。最后,移除保护性抗蚀剂层。可重复该工艺以形成图案化材料的额外层。可使用化学气相沉积、物理气相沉积或其他所需方法来沉积功能无机材料。可使用额外处理步骤,诸如沉积导电材料或注入掺杂剂。在微米及纳米制造领域中,集成电路的特征尺寸已变得极小以获得高整合密度并提高电路功能。

发明内容

[0007] 在第一方面,本发明涉及一种用于对基板上的特征进行图案化的方法,该工艺包含暴露步骤、显影步骤和蚀刻步骤。在暴露步骤期间,使结构暴露于选择性图案化辐射中。一般而言,该结构包含预图案化模板结构上的辐射敏感层,该预图案化模板结构包含填充

材料,填充材料在穿过涂布该基板的表面的缓冲硬质掩膜层上的模板硬质掩膜材料的周期性图案化空隙内。在一些实施例中,该结构包含基板、在基板的表面上具有约2nm至约250nm的平均厚度的缓冲硬质掩膜层、在缓冲硬质掩膜层上与基板相对的侧面上具有穿过模板硬质掩膜材料的空隙的周期性图案的模板硬质掩膜材料、填充由模板材料的周期性图案形成的空隙的填充材料,和辐射敏感性抗蚀剂层。辐射敏感层通过选择性图案化辐射暴露以形成具有潜影的暴露的辐射敏感层。将暴露的辐射敏感层显影以基于潜影形成具有图案化层的图案化结构。可蚀刻图案化结构以选择性移除由于孔穿过图案化层与填充材料重叠而易受蚀刻工艺影响的填充材料。

[0008] 在另一方面,本发明涉及一种图案化模板,包含基板、在该基板的表面上具有约2nm至约250nm的平均厚度的缓冲硬质掩膜层、在缓冲硬质掩膜层上与基板相对的侧面上具有穿过模板硬质掩膜材料的空隙的周期性图案的模板硬质掩膜材料、填充由模板材料的周期性图案形成的空隙的填充材料,和基于含氧/氢氧化物(oxo/hydroxo))的感光性无机组合物的层。缓冲硬质掩膜层可包含不同于基板的无机材料,且模板硬质掩膜材料可包含不同于缓冲硬质掩膜材料的材料,且填充材料可以与模板硬质掩膜材料不同。在一些实施例中,缓冲硬质掩膜包含氮化钛、氮化钽、氮化硅或氧化硅。

[0009] 在另一方面中,本发明涉及一种用于形成图案化模板的方法,该方法包含暴露、显影、蚀刻和沉积步骤。在暴露步骤中,将位于组分层的堆叠的表面上的辐射敏感层暴露于周期性辐射图案,其中该组分层的堆叠包含具有表面的基板、在该基板的表面上的缓冲硬质掩膜层和在缓冲硬质掩膜层上与基板相对的模板硬质掩膜材料层。辐射敏感组合物、缓冲硬质掩膜层和模板硬质掩膜材料可以具有不同的蚀刻性能。在一些实施例中,缓冲硬质掩膜层可以具有约2nm至约250nm的平均厚度。辐射敏感性组合物可在暴露的后显影以形成图案化暴露结构。可以将图案化暴露结构蚀刻以形成具有穿过模板硬质掩膜材料的孔的周期性图案化模板材料,可以将填充材料沉积于穿过图案化模板材料的孔内,其中该填充材料相对于缓冲硬质掩膜层和模板硬质掩膜材料具有不同的蚀刻性能。

附图说明

[0010] 图1为具有穿过硬质掩膜的周期性孔和该孔内的填充材料的图案化模板结构的截面侧视图。

[0011] 图2为图1的图案化模板结构的部分侧视图,其中将该结构平坦化以从图案化硬质掩膜层的上表面移除任何填充材料。

[0012] 图3为图2的图案化模板结构的俯视图。

[0013] 图4为具有缓冲硬质掩膜层的基板的截面侧视图。

[0014] 图5为在缓冲硬质掩膜层上方具有模板硬质掩膜层的图4的结构的截面侧视图。

[0015] 图6为在模板硬质掩膜层上方具有辐射抗蚀剂层的图5的结构的截面侧视图。

[0016] 图7为图6的结构的截面侧视图,其中通过暴露至适当辐射,将潜影形成于辐射抗蚀剂层上。

[0017] 图8为在显影之后移除潜影的部分且从图案化抗蚀剂图案转印穿过至模板硬质掩膜层以形成具有延伸穿过图案化抗蚀剂和图案化硬质掩膜层的孔的图案化硬质掩膜层的图7的结构的截面侧视图。

- [0018] 图9为在移除剩余的辐射抗蚀剂之后的图8的结构的俯视图。
- [0019] 图10为图9的结构的截面侧视图。
- [0020] 图11为与在形成周期性条带(stripe)的辐射抗蚀剂中具有潜影的图6的结构类似的结构的俯视图。
- [0021] 图12为沿图11的线12-12截取的图11的结构的截面侧视图。
- [0022] 图13为在具有顶部抗蚀剂层的初始层的顶部上具有另一辐射抗蚀剂层的图11的结构的俯视图,该顶部抗蚀剂层具有正交周期性条带的潜影。
- [0023] 图14为沿图13的线14-14截取的图13的结构的截面侧视图。
- [0024] 图15为沿图13的线15-15截取的图13的结构的截面侧视图。
- [0025] 图16为在显影堆叠式潜影之后的图13的结构的俯视图。
- [0026] 图17为沿图16的线17-17截取的图16的结构的截面侧视图。
- [0027] 图18为沿图16的线18-18截取的图16的结构的截面侧视图。
- [0028] 图19为在蚀刻之后将抗蚀剂的结构的图案转印至模板硬质掩膜以形成图案化硬质掩膜的图13的结构的截面侧视图。
- [0029] 图20为在移除剩余的抗蚀剂之后的图19的结构的俯视图。
- [0030] 图21为沿图20的线21-21截取的图20的结构的截面侧视图。
- [0031] 图22为在上表面上具有辐射抗蚀剂层的模板的截面侧视图。
- [0032] 图23为图22的模板的截面侧视图,其中已经将辐射抗蚀剂层暴露且显影以形成图案化抗蚀剂层。
- [0033] 图24为在图案化之后具有正性辐射抗蚀剂的模板的俯视图。
- [0034] 图25为在图案化之后具有负性辐射抗蚀剂的模板的俯视图。
- [0035] 图26为具有低分辨率图案化辐射抗蚀剂的模板的截面侧视图,其示例了次临界暴露的填充材料和超临界暴露的填充材料。
- [0036] 图27为在蚀刻之后,图26中的结构的截面侧视图。
- [0037] 图28为在移除剩余的辐射抗蚀剂之后,图27中的蚀刻结构的截面侧视图。
- [0038] 图29为在蚀刻缓冲硬质掩膜以将暴露的图案从图案化硬质掩膜转印至缓冲硬质掩膜之后的图28的清洁结构的截面侧视图。
- [0039] 图30为在移除图案化硬质掩膜之后,具有图29的图案化缓冲硬质掩膜的结构的截面侧视图。

具体实施方式

- [0040] 高蚀刻对比度材料提供了使用具有模板硬质掩膜的预图案化模板结构的基础,该模板硬质掩膜具有填充有填充材料的周期性空隙,且提供快速获得由模板和高蚀刻对比度抗蚀剂(诸如基于金属含氧/氢氧化物(metal oxo/hydroxo)的辐射敏感抗蚀剂)引导的高分辨率图案的基础。尽管使用具有周期性特征和高蚀刻对比度材料的模板,但图案化技术可用于基于模板分辨率进行具有有效改进的所得图案保真度的图案化。图案化工艺可以解构成形成高保真度周期性模板图案且接着选择个别特征的步骤。实际上,模板可提供图案的精制(rectification)。在一些实施例中,模板可包含待最终图案化的无机基板上的硬质掩膜缓冲层,其中该硬质掩膜缓冲层进一步为其他材料提供高对比度蚀刻。高对比度度

和物理上稳固的抗蚀剂也可以提供通过形成交叉影线图案来制造模板以导引形成孔的有效方法,如下文详细描述的。这些工艺可有效地并入至用于改进效率同时获得高分辨率、高保真度特征的现有制造设施中。

[0041] 整个工艺包含形成模板和基于模板结构进行选择性图案化。本文的图案化方法是基于一般在沿着形成模板的栅格形成周期性图案的意义上进行的初始图案化。具体地,作为成像的一般原理,高度周期性图案可在比随机结构更小的间距处形成具有更大保真度。因此,任何光刻暴露工具可更接近其分辨率极限地操作,同时通过印刷高度周期性图案来产生较高质量特征。由于成像系统被调整以曝光仅一个空间频率而非对于创建随机图案所需广泛的范围的空间频率为均衡的,这是可能的。可选地,基于处理的技术(诸如自对准双重图案化(SADP)或自对准四重图案化(SAQP))可用于有效地间距倍增地良好形成宽松间距的周期性结构。这些技术应用于制造高质量周期性结构,但不适用于随机图案。然而,通过首先创建高保真度模板,该模板可使用低辐射剂量导引周期性栅格的非周期性(随机)部分的选择性图案化以选择该栅格的所需部分。这使得高分辨率图案基于选择由模板标记的一些栅格点。由于辐射敏感性抗蚀剂相对于构成模板的多种材料提供差异蚀刻的可用性,对模板结构进行高分辨率图案化的能力是可能的,该多种材料自身之间也具有高对比度差异蚀刻。因此,存在可同时暴露在某些处理点处的三种材料,该处理点可全部使用高对比度差异地可蚀刻。下文详细地描述合适的材料。对于形成用于模板的高分辨率孔,一些实施例类似地包括高对比度差异蚀刻。

[0042] 模板可包含相对较高分辨率周期性栅格,其由具有穿过硬质掩膜的孔的硬质掩膜形成。图案化硬质掩膜中的孔一般填充有填充材料,该填充材料相对于图案化硬质掩膜材料以及辐射抗蚀剂和底层硬质掩膜层提供高对比度差异蚀刻。底层硬质掩膜层可被称作缓冲硬质掩膜层,其在底层基板表面上方提供缓冲层。因此,模板包含两个硬质掩膜特征,其中顶部硬质掩膜被图案化且下部硬质掩膜未被图案化。与穿过图案化硬质掩膜的孔相对应的周期性栅格可以以分辨率高提供,使得后续特定图案化可利用周期性栅格的高分辨率。填充材料可沉积于所得孔中且在一些实施例中经平坦化以形成相对平坦的模板结构。具体地,图案化硬质掩膜/填充物结构位于通常在基板上的缓冲硬质掩膜层上,该基板在加工之前已经图案化或未经图案化。缓冲硬质掩膜在蚀刻填充材料期间避免无意中蚀刻基板。在一些实施例中,为填充物形成高分辨率图案化孔涉及使用相对于彼此具有高蚀刻对比度的三种材料,包括辐射抗蚀剂。

[0043] 在形成模板结构之后,模板可用于使用较低分辨率图案化工艺基于模板的周期性栅格的选择性图案化。高蚀刻对比度辐射敏感性抗蚀剂可涂布于模板上方并图案化。图案化辐射抗蚀剂可提供用于根据与模板的规则图案重叠的所选图案化来蚀刻模板的填充物。由于高蚀刻对比度,辐射抗蚀剂可以以比模板结构低的分辨率来图案化同时提供对模板图案的元素的选择。因此,模板结构的分辨率可朝前载运以供进一步处理,同时使用较低分辨率进行选择性图案化步骤,该步骤可以以更低辐射剂量和通常更快的处理速度进行。

[0044] 使用基于辐射的光刻处理高级材料可包括一个或多个图案化步骤。为形成复杂固态电路,总体上组装许多图案化结构层。本发明处理方法可适用于单一图案化步骤或适用于涉及图案化结构的多个层的更复杂图案化内的一或多个图案化步骤。基于更先进辐射的图案化已包括更高能量的辐射扩展,诸如极远紫外(EUV)或针对更高分辨率利用更小波长

的电子束辐射。然而,使用这些较高能量辐射的处理相对于使用低能量UV光处理图案目前涉及更长处理时间和更高的资本费用。已研发技术以从UV光处理放大图案以降低分辨率或间距,其中结果粗略地接近较高能量图案化结果。本文所描述的处理方法可引入光刻处理的额外效率,其可以或可以不以低图案化能量进行同时获得理想的分辨率水平。

[0045] 新类别的基于辐射的抗蚀剂已基于金属氧化物化学试剂(金属含氧/氢氧化物组合物)使用辐射敏感性配位体研发以控制抗蚀剂的稳定性和可处理性。新的基于辐射的抗蚀剂的第一组使用过氧化配位体作为辐射敏感性稳定配位体。基于过氧化的金属含氧-氢化合物描述于,例如,美国专利9,176,377B2,Stowers等人的名称为“图案化无机层、基于辐射的图案化组合物和相应的方法(Patterned Inorganic Layers, Radiation Based Patterning Compositions and Corresponding Methods)”中,其以引用的方式并入本文中。相关的抗蚀剂复合物论述于公开的美国专利申请2013/0224652A1,Bass等人的名称为“具有有机共配体的金属过氧化物用于电子束、深紫外和极远紫外光刻胶的应用(Metal Peroxo Compounds With Organic Co-ligands for Electron Beam, Deep UV and Extreme UV Photoresist Applications)”中,该申请以引用的方式并入本文中。有效类型的抗蚀剂由公开的美国专利申请2015/0056542A1,Meyers等人,名称为“基于有机金属溶液的高分辨率图案化组合物(Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions)”中描述的烷基配位体显影,该申请以引用的方式并入本文中。虽然这些基于金属含氧/氢氧化物的抗蚀剂尤其理想,但一些其他高性能抗蚀剂可适用于一些实施例中。具体地,所关注的其它抗蚀剂包括对模板、填充材料和缓冲硬质掩膜具有高蚀刻选择性的那些抗蚀剂。这些抗蚀剂可包括诸如金属氧化物纳米粒子抗蚀剂的抗蚀剂(例如,Jiang,Jing;Chakrabarty,Souvik;Yu,Mufei;et al.,“Metal Oxide Nanoparticle Photoresists for EUV Patterning”,Journal Of Photopolymer Science And Technology 27(5),663-666 2014,其以引用的方式并入本文中),或其他含金属抗蚀剂(A Platinum-Fullerene Complex for Patterning Metal Containing NanostructuresD.X.Yang,A.Frommhold,D.S.He,Z.Y.Li,R.E.Palmer,M.A.Lebedeva,T.W.Chamberlain,A.N.Khlobystov,A.P.G.Robinson,Proc SPIE Advanced Lithography,2014,其以引用的方式并入本文中)。其他抗蚀剂描述于公开的美国专利申请2009/0155546A1,Yamashita等人的名称为“成膜组合物、用于图案形成的方法和三维模型(Film-Forming Composition,Method for Pattern Formation, and Three-Dimensional Mold)”和美国专利6,566,276,Malone等人的名称为“制造电子材料的方法(Method of Making Electronic Materials)”中,两者皆以引用的方式并入本文中。

[0046] 模板包含与待图案化和并入至产品组件中的最终材料相对应的基板。合适的基板可包含一层或多层,且可包含,例如,硅晶片和/或其他无机材料,其可以或可以不个别地图案化。然而,通常任何合适的材料可提供耐受处理条件的可图案化的基板。当然,硅晶片广泛用于电子器件及其他半导体应用中。可以对作为建立更复杂结构(诸如待用作具有多个功能层的集成电路组件的图案化材料)的部分的已图案化结构进行本文中所描述的图案化工艺。类似地,用于形成产品的工艺可涉及重复使用本文中的改进图案化方法,其在本文中所描述的改进图案化方法的实施之间可以具有或可以不具有不同的图案化步骤。换言之,在使用模板方法完成图案化工艺处理之后,可立即或接着重复该程序从而形成相同或不同

周期性比例的新模板结构,且基于后续引入的模板图案进行选择性图案化处理。

[0047] 使用模板,模板的周期性栅格提供对基于周期性栅格的所选部分的后续图案化的引导。因此,模板结构提供用于作为周期性栅格的部分转印至基板的可选图案。为进行选择性图案化,辐射抗蚀剂层大体上沿着模板的顶部放置以提供辐射图案化。辐射抗蚀剂材料相对于图案化硬质掩膜材料和模板的填充材料两者应具有差异蚀刻能力。接着,通过照射可以将辐射抗蚀剂沿所选择的图案进行图案化,以形成潜影和潜影的显影(即,沿着辐射图案或其负性,沿着任一中间产物和显影后的处理步骤移除材料)。将辐射抗蚀剂进行物理图案化之后,具有图案化抗蚀剂层的结构可在抗蚀剂图案和底层填充物图案的重叠点处蚀刻。由于模板最终控制图案化工艺,因此抗蚀剂的图案化可以以低分辨率进行而不影响最终分辨率和间距。图案化抗蚀剂在该处理阶段仅提供所选的填充材料在图案中的充分暴露以允许蚀刻所选的填充材料。由于蚀刻可因差异蚀刻特性而相对强力地有效进行,所以填充物可超出抗蚀剂的图案经蚀刻且由抗蚀剂图案与预图案化硬质掩膜的重叠限制,这是由于填充材料相对于图案化硬质掩膜和抗蚀剂两者被差异地蚀刻。以此方式,视需要,可以以抗蚀剂的低分辨率图案化来利用模板的高分辨率。此外,所选择的图案化可更快速且使用低能量剂量进行,同时仍利用预图案化模板的高分辨率。

[0048] 模板结构和形成

[0049] 模板提供基板(其至少部分可并入至最终产品中)以及在基板上方呈预图案化结构的形式的图案化助剂。硬质掩膜层在预图案化结构与基板之间提供缓冲剂,该缓冲剂促使维持预图案化结构的高分辨率图案化(如后续部分中所描述),且保护基板避免进行初步处理步骤。预图案化组态位于周期性栅格上,该周期性栅格可有助于以高分辨率形成图案以及提供后续处理所需的图案化灵活性。模板结构可组装于所选择的基板上。具体地,在基板的任一初步制备后,缓冲硬质掩膜层可位于基板上方。接着,用于预图案化的模板硬质掩膜层可位于缓冲硬质掩膜上方的结构上。辐射敏感性光致抗蚀剂接着可沉积于模板硬质掩膜上方,且随后可进行光致抗蚀剂的后续图案化以引导模板硬质掩膜层沿周期性栅格的蚀刻。描述用于提供周期性孔的几个程序,尤其包括用于获得孔的高质量较小特征图案的有效处理方法,该方法涉及形成交叉影线抗蚀剂图案。交叉影线抗蚀剂图案可通过使用基于金属含氧/氢氧化物的抗蚀剂组合物有效地形成,该抗蚀剂组合物对于图案化工艺而言尤其稳定。交叉影线抗蚀剂图案引导形成可具有理想较小间距和良好边缘光滑度的孔。尽管具有交叉影线图案的图案化可提供理想的结果,但也设想替代性方法。预图案化步骤大体上保留基本上完整的缓冲硬质掩膜,同时将模板硬质掩膜层转换成图案化硬质掩膜层。填充物接着可穿过预图案化硬质掩膜放置于孔或空隙中以形成完整的模板结构。可以采用抛光或其他方法移除在图案化硬质掩膜上方延伸的填充材料,其可准备将模板用于如在后续部分中所描述的所选的图案化。

[0050] 参看图1,模板100包含基板102、缓冲硬质掩膜104、图案化硬质掩膜106和填充物108。如上文所提及,通常基板102可包含可经受本文中所描述的图案化的工艺条件的任何合理材料。在沉积填充物108之后,可以将表面平坦化,如下文所论述。平坦化的实施例示于图2(横截面)和图3(俯视图)中,其中移除在图案化硬质掩膜上的所有或大体上所有填充材料。

[0051] 基板102可包含多个层,其中该表面涉及通常平坦或接近平坦的结构的顶部。在一

些实施例中,可处理基板表面以针对如本文中描述的进一步处理来准备表面。例如,可以视情况,清洁和/或平滑基板表面。合适的基板表面可包含任何合理的材料。例如,对于电路处理,制成品沿着堆叠的若干层可具有功能性图案化层。因此,将本文中描述的工艺用于此类应用,“基板”可以具有或可以不具有更复杂的结构,诸如在相关图案化步骤之前已组装的具有图案化层的结构。基板的任何预图案化可以包括或可以不包括本文中所描述的改进处理。

[0052] 一些基板可包含(例如):硅晶片、二氧化硅基板、其他无机材料(诸如陶瓷材料)、聚合物基板(诸如有机聚合物)、跨越表面和/或在基板的层中的其复合物及其组合。尽管可使用任何合理的成形结构,但晶片(诸如相对较薄的圆柱形结构)可至少方便地用于基板的基底。对于某些应用而言,非聚合物结构上的聚合物基板或具有聚合物层的基板基于其低成本和可挠性可以为所需的,且可基于可用于处理本文中所描述的可图案化材料的相对较低处理温度来选择适合的聚合物。适合的聚合物可包括,例如,聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酯、聚烯烃、其共聚物及其混合物。一般而言,基板具有平坦表面是理想的,尤其对于高分辨率应用而言。

[0053] 缓冲硬质掩膜104被设计以相对于图案化硬质掩膜材料和填充材料以及独立地对于基板材料提供同时的差异蚀刻。对于如本文中所描述的备受关注的材料,氮化钛、氮化钽或氮化硅可以被认为是用于缓冲硬质掩膜104的合适材料,尽管陶瓷氧化物(诸如氧化硅或其组合(诸如氮氧化硅))可与剩余材料的适当选择一起使用。缓冲硬质掩膜层可具有不超过约1微米的平均厚度,在其他实施例中为约2nm至约100nm,在额外实施例中为约3nm至约50nm且在其他实施例中为约4nm至约20nm。本领域技术人员应认识到,以上明确范围内的缓冲硬质掩膜层厚度的其他范围也是可预期的且在本发明内。

[0054] 图案化硬质掩膜106可包含提供所需蚀刻性能的合适材料。用于图案化硬质掩膜106的合适材料包括,例如,氮化钽、氮化钛、氮化硅、氧化硅等,条件是缓冲剂硬质掩膜104和图案化硬质屏掩膜106两者均由不同材料形成。图案化硬质掩膜层可具有不超过约3微米的平均厚度,在其他实施例中为约10nm至约500nm且在额外实施例中为约20nm至约200nm。图案化硬质掩膜106的厚度经调整以提供充分抗蚀刻性以实现对缓冲硬质掩膜104的高保真度蚀刻。虽然图案化硬质掩膜106与缓冲硬质掩膜104的厚度比可根据实施选择,但比例可在2:1与50:1之间,且在其他实施例中在5:1与20:1之间。本领域技术人员将认识到,图案化硬质掩膜层厚度的额外范围和以上明确范围内的比例是可预期的且在本发明内。

[0055] 对于填充物108材料,合适的材料可包括,例如,富含碳的组合物或硅石玻璃组合物或有机硅酸盐。富含碳的组合物可为,例如,旋涂碳(spin-on-carbon)或其他碳沉积材料,诸如CVD沉积碳。旋涂碳(SoC)大体上指可沉积为液体的具有高碳含量的组合物且大体上包含,例如,高碳含量聚合物,或分子(诸如富勒烯),其市售为来自Irresistible Materials,Ltd,UK的旋涂碳。在一些实施例中,SoC组合物可包含按干燥涂布组合物重量计至少约50wt%的碳,在其他实施例中为约60wt%至约99.5wt%的碳且在额外实施例中为约70wt%至约99wt%的碳。SoC组合物也可包含低含量的氢,按干燥涂布组合物重量计,诸如在一些实施例中为不超过约10wt%的氢,在其他实施例中为约0.010wt%至约5wt%且在额外实施例中为约0.020wt%至约3wt%的氢。本领域技术人员应认识到,以上明确范围内的额外组合物范围是可预期的且在本发明内。SoC材料可购自JSR Corp.(日本)。也可参见,例

如,美国专利9,102,129B2,Krishnamurthy等人的名称为“用于光刻处理的旋涂碳组合物(Spin-on-Carbon Compositions for Lithographic Processing)”,其以引用的方式并入本文中。旋涂碳材料可使用合适涂布工艺涂布且可以(例如)借助加热来干燥。CVD碳层沉积描述于,例如,公开的美国专利申请2007/0037014,Nagata的名称为“形成保护薄膜的方法和具有通过该方法形成的薄膜的磁性记录介质(Method of Forming a Protective Film and a Magnetic Recording Medium Having a Protective Film Formed by the Method)”中,该申请以引用的方式并入本文中。

[0056] 硅石玻璃组合物可为,例如,旋涂式玻璃(spin-on glass)或CVD沉积硅。旋涂式玻璃为硅类纯无机组合物或大体上通过加热后分解反应而反应以形成硅石玻璃的有机/无机组合物。旋涂式玻璃材料可购自,诸如,Desert Silicon (AZ, USA)。旋涂式玻璃组合物可包含合适的有机溶剂(诸如醚或芳族溶剂)中的聚硅氮烷聚合物,且聚硅氮烷聚合物可在氧气氛围下固化以形成氧化硅。用于旋涂式玻璃的聚硅氮烷组合物描述于美国专利7,270,886, Lee等人的名称为“旋涂玻璃组合物及使用其形成氧化硅层半导体制造工艺的方法(Spin-On Glass Composition and Method of Forming Silicon Oxide Layer Semiconductor Manufacturing Process Using the Same)”中,其以引用的方式并入本文中。具有聚有机硅氧烷的旋涂式玻璃配方描述于美国专利5,302,198,Allman的名称为“用于形成类玻璃层的涂布溶液(Coating Solution for Forming Glassy Layers)”中,其以引用的方式并入本文中。基于合适的硅的溶胶-凝胶组合物是本领域中已知的且可用作旋涂式玻璃组合物。例如,用于形成硅石玻璃材料的溶胶-凝胶组合物描述于公开的美国专利申请2002/0157418,Ganguli等人的名称为“用于减少或消除溶胶-凝胶硅石玻璃中的气泡缺陷的工艺(Process for Reducing or Eliminating Bubble Defects in Sol-Gel Silica Glass)”中,该申请以引用的方式并入本文中。旋涂式玻璃组合物可借助加热在含氧氛围中固化以形成硅石玻璃。硅石玻璃通常在使用化学气相沉积(CVD)或本领域中已知的其他工艺(诸如燃烧水解(flame hydrolysis))的各种情况下沉积。例如,基于等离子体增强CVD(PECVD)形成掺杂有Ge、P和B的硅石玻璃以用作光学电信器件的顶部包覆层描述于美国专利7,160,746,Zhong等人的名称为“用于平面光波导的GeBPSG顶部包覆层(GeBPSG Top Clad for a Planar Lightwave Circuit)”中,其以引用的方式并入本文中。

[0057] 图案化硬质掩膜具有穿过图案化硬质掩膜材料的填充有填充物108材料的孔。孔大体上周期性定位以使得其可适用于一系列后续应用。孔的大小和孔的间距可由工艺限制来定义。一般而言,孔可具有任何合理的横截面形状,诸如基于所选图案化方法的环形或方形,如下文进一步描述。尽管用以形成孔的蚀刻工艺可引入一些失真,但孔可相应地具有大致圆柱体形状、长方体形状或基于截面的其他对应形状。孔的平均直径(若不是环形,其可评估为穿过横截面的中心的边缘至边缘距离的平均值)可不超过约500nm,在另外的实施例中不超过约250nm且在其他实施例中为约5nm至约125nm。本领域技术人员将认识到,上述明确范围内的孔直径的额外范围是可预期的且在本发明内。可根据层厚度选择孔的直径,以使得孔的纵横比(深度除以直径)不会太大以使得孔的填充和其他处理步骤不受阻。

[0058] 孔的图案通常为周期性的以提供处理效率同时也提供对一系列后续应用的可调适性。可根据沿着基板的平面的两个尺寸配置周期性。尽管具有提供对称性的大致均等的周期性,但周期在正交方向上可以相同或可以不相同。如本文中所使用,间距指定为上下文

中的孔或其他特征之间的中心至中心的距离。孔可具有不超过约500nm的间距,在另外的实施例中不超过约250nm且在其他实施例中为约10nm至约125nm。本领域技术人员将认识到,上述明确范围内的间距的额外范围是可预期的且在本发明内。

[0059] 一般而言,抛光模板以基本上或完全移除图案化硬质掩膜上方的任何填充材料以形成平坦化结构是理想的。形成平坦化结构大体上有助于且改善额外处理,但硬质掩膜材料的表面上的少量填充残余物不应随之产生。参见图2,模板120包含基板122、缓冲硬质掩膜124、图案化硬质掩膜126和填充材料128。用于这些结构的材料和参数范围符合对上述模板100的对应结构所论述的那些,且在此处不明确地重复。参见图3,示出了俯视图。可进行蚀刻以使表面平坦化从而形成图2的结构,且下文就可移除填充材料同时留下基本上完整的图案化硬质掩膜材料的蚀刻功能而言描述合适的蚀刻剂。然而,蚀刻可从孔中移除一些填充材料。由于材料的性质,化学机械平坦化或抛光(CMP)可有效地用于使图1的结构平坦化以形成图2的平坦化结构。用于半导体级别平坦化的CMP系统可购自,例如,Cabot Microelectronics(US)或Logitech(UK)。合适的化学浆料可用于CMP工艺中,且这些化学浆料可选自用以提供选择性平坦化性能的一系列市售浆料。

[0060] 对于形成模板的工艺,基板可按需要制备,且接着采用适当工艺来组装模板。存在用于引入表征模板的孔的各种方法。用于形成孔的处理方法有助于判定孔的质量,包括间距、大小及光滑度。首先,描述目前可不适用于较小、较低间距孔的直接方法,但对于完整性描述简单直接的方法。在描述直接方法之后,描述提供有效、高质量处理的处理方法,其针对较小特征可根据基于金属含氧/氢氧化物的抗蚀剂的性能有效地进行。接着,将先前使用的用于基于沟槽填充形成小间距高质量孔的工艺适当调适概述且与其他两种方法相比较。

[0061] 图4至图6示意性地概述材料的建立以在图案化之前形成模板的基础堆叠结构。如图4所示,缓冲硬质掩膜层152可沉积于制备的基板150上。如图5所示,模板硬质掩膜层154可类似地沉积于缓冲硬质掩膜层152的上表面上。在此处理阶段,模板硬质掩膜层154未经图案化。适用于沉积缓冲硬质掩膜层152或模板硬质掩膜层154的方法可包括,例如,化学气相沉积(CVD)或物理气相沉积(PVD),诸如溅射,且可针对硬质掩膜层沉积独立地选择。可使用其他合适的沉积技术,诸如低压CVD、等离子体增强CVD或其他合适的变体。此类沉积设备在本领域中广泛使用且是本领域技术人员所熟知的。因此,可使用两个依序沉积步骤来沉积第一缓冲硬质掩膜层152和随后的模板硬质掩膜层154,之后图案化以形成图案化硬质掩膜层。接着,参见图6,将可辐射图案化抗蚀剂156沉积于模板硬质掩膜层154的上方。

[0062] 模板的孔的形成是该工艺中的重要步骤,这是由于若形成具有期望的较小间距和相对较高光滑度的特征的孔,则整个程序可更适用于一些实施例。该等特征的周期性可有助于有效地形成孔。如上文所提及,论述用于形成孔的几种方法。首先,描述用于形成孔的直接方法,且可将其视为简单实施例以为在下文中描述的更有效方法提供背景。

[0063] 直接图案化方法概述于图7至图9中,其中辐射抗蚀剂直接图案化以用于形成孔。在一些实施例中,抗蚀剂组合物可暴露于合适的图案化辐射,诸如UV辐射、极远UV、电子束辐射等,以形成在图7中以虚线指示的虚拟图像或潜影158。接着可以通过湿式蚀刻或干式蚀刻将辐射图案化结构显影,以移除潜影158的一部分162,从而留下图8中的图案化抗蚀剂层160。

[0064] 合适的显影方法的实例可取决于如下文中进一步描述所使用的特定抗蚀剂。对于

正性抗蚀剂,转变暴露区域以使此类区域可选择性地移除,而对于负性抗蚀剂,未暴露区域更易于移除。合适的抗蚀剂组合物包括,例如,市售抗蚀剂,诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基戊二酰亚胺)、DNQ/酚醛清漆(与酚-甲醛树脂混合的重氮萘醌(diaxonaphthoquinone))、SU-8(酚醛清漆-环氧树脂)、用于电子束和EUV图案化的倍半硅氧烷化合物等。使用这些抗蚀剂的工艺为沿用已久的,且大体上为常见的显影剂(诸如稀碱水溶液)可适用于使潜影显影。新类别的辐射抗蚀剂已由申请人基于稳定金属氧化物进行研发,其中针对受控稳定性和可处理性引入辐射不稳定配位体。这些辐射抗蚀剂在远紫外辐射(例如,193nm)及极远紫外(例如,13.5nm),以及电子束下具有良好吸收率。第一类别的这些抗蚀剂为金属含氧/氢氧化过氧化物复合物。这些抗蚀剂详细地描述于美国专利8,415,000B2,Stowers等人的名称为“图案化有机层、基于辐射的图案化组合物和相应的方法(Patterned Inorganic Layers,Radiation Based Patterning Compositions And Corresponding Methods)”中,其以引用的方式并入本文中。其他描述关于'000专利的化合物的变体,参见公开的美国专利申请2013/0224652A1,Bass等人的名称为“具有有机共配体的金属过氧化物用于电子束、深紫外和极远紫外光刻胶的应用(Metal Peroxo Compounds,with Organic Co-ligands for Electron Beam,Deep UV,Extreme UV Photoresist Applications)”中,该申请以引用的方式并入本文中。基于具有烷基配位体的金属含氧/氢氧化物化合物的另一新类别的辐射抗蚀剂描述于公开的美国专利申请2015/0056542A,Meyers等人的名称为“基于有机金属溶液的高分辨率图案化组合物(Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions)”和共同待审的美国专利申请15/291,738,Meyers等人的名称为“有机锡氧化物氢氧化物图案化组合物、前体和图案化(Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions,Precursors,And Patterning)”中,这两个申请均以引用的方式并入本文中。

[0065] 一般而言,金属含氧/氢氧化物辐射敏感性组合物可使用合适的溶液涂布技术沉积,诸如旋涂、喷涂、刀口涂布(knife edge coating)或本领域技术人员熟知的其他方法。沉积辐射敏感性金属含氧/氢氧化物组合物的其他方法可包括气相沉积。尽管可存在边缘效应,但通过旋涂的沉积可为均匀覆盖基板的适宜方法。在一个实施例中,可使用基于烷锡的组合物。在另一实施例中,可使用金属过氧化组合物,诸如美国专利8,415,000B2,Stowers等人的名称为“图案化有机层、基于辐射的图案化组合物和相应的方法(Patterned Inorganic Layers,Radiation Based Patterning Compositions And Corresponding Methods)”中描述的铪和锆组合物。可有效地使用对所选辐射具有适宜吸收率的其他含金属的组合物。以合适的负载量涂覆该液体以在干燥之后提供所需的层厚度。前驱体液体的浓度可调整为另一参数以控制涂层性能、前驱体液体的流变性和干燥涂层的厚度。在一些实施例中,前驱体溶液可包含约0.01M至约1.4M呈完全溶合形式的金属离子,在其他实施例中为约0.05M至约1.2M,且在额外实施例中为约0.1M至约1.0M呈完全溶合形式的金属离子。本领域技术人员将认识到,上述明确范围内的金属阳离子的额外范围是可预期的且在本发明内。

[0066] 对于基于含有金属过氧化物的组合物的实施例,前驱体溶液可包含足够的辐射敏感性配位体以使得溶液的辐射敏感性配位体与金属阳离子的摩尔浓度比为至少约2,且在一些实施例中为至少约5。对于基于烷基配位体的实施例,前驱体涂布溶液可包含足够的辐

射敏感性烷基配位体以使得溶液的辐射敏感性配位体与金属阳离子(例如,Sn)的摩尔浓度比为约0.1至约2。此范围中的配位体比例可通过适当化学计量的 SnX_4 、 RSnX_3 或 R_2SnX_2 前驱体的水解来制备,经受前驱体稳定性及可溶性的限制。本领域技术人员应认识到,以上明确范围内的额外配位体范围是可预期的且在本发明内。由前驱体溶液形成的涂层受前驱体溶液中的离子的配位体结构的影响且可以是在干燥之后的金属周围的等量配位体结构或配位体结构可在涂布和/或干燥处理期间改变。涂层一般也受暴露于辐射的影响以实现图案化功能。金属离子一般结合至含氧/氢氧化配位体。一般而言,涂层可由复合物($\text{R}_z\text{MO}_{2-z/2-x/2}(\text{OH})_x$ ($0 < (x+z) < 4$)表示,其中R为过氧化基团、具有3至31个碳原子的烷基或环烷基,其中烷基或环烷基结合至金属(例如,锡)。在一些实施例中,使用支链烷基配位体和/或烷基配位体的混合物是理想的,如在共同待审的美国专利申请14/920,107,Meyers等人的名称为“基于有机金属溶液的高分辨率图案化组合物和相应的方法(Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods)”中所描述,该申请以引用的方式并入本文中。

[0067] 在涂布之后,通常将抗蚀剂涂层干燥以移除溶剂,其可以包括加热或可以不包括加热。在一些实施例中,辐射抗蚀剂可经历照射后加热步骤,其通常足够温和以避免使未经照射的材料充分氧化至金属氧化物。对于使用照射后热处理的实施例,可在约45°C至约250°C的温度下进行照射后热处理,在额外实施例中为约50°C至约190°C,且在其他实施例中为约60°C至约175°C。暴露后加热通常可进行至少约0.1分钟,在其他实施例中为约0.5分钟至约30分钟,且在额外实施例中约0.75分钟至约10分钟。本领域技术人员将认识到,上述明确范围内的照射后加热温度和时间的额外范围是可预期的且在本发明内。

[0068] 具有过氧化配位体的金属含氧/氢氧化物组合物通常可用作负性抗蚀剂。例如,未经照射的涂布材料可采用包含酸水溶液(aqueous acid)或碱水溶液(aqueous base)的显影剂移除。因此,季铵氢氧化物组合物(诸如四乙基铵氢氧化物、四丙基铵氢氧化物、四丁基铵氢氧化物或其组合)作为显影剂是理想的。具有烷基配位体的金属含氧/氢氧化物组合物可用作为正性抗蚀剂或用作为负性抗蚀剂。具体地,未经照射的材料可溶于有机溶剂中,且经照射的材料可溶于酸水溶液和碱水溶液中,以使得被选择以溶解部分潜影的溶剂引导显影剂选择。

[0069] 参见图7,在使潜影158显影之后,移除潜影的一部分162以暴露模板硬质掩膜层154的部分作为物理图案化结构的部分。抗蚀剂的物理图案允许蚀刻模板硬质掩膜层154以形成图案化硬质掩膜164。具有图案化抗蚀剂层160的图案化硬质掩膜164在图8中示出。对于蚀刻所需的硬质掩膜材料,通常使用等离子体蚀刻。例如,可针对TiN硬质掩膜使用基于 BCl_3 的等离子体、针对 SiO_2 硬质掩膜使用基于 CF_4 的等离子体,或针对 Si_3N_4 硬质掩膜使用基于 SF_6/O_2 的等离子体来进行等离子体蚀刻。

[0070] 在蚀刻以形成图案化硬质掩膜164之后,可使用合适的蚀刻移除图案化抗蚀剂层160。一般而言,尽管可使用任何合适的蚀刻,但可用湿式蚀刻来移除图案化抗蚀剂层160。所得结构在图9和图10中示出。参看图9的俯视图,描绘了穿过图案化硬质掩膜164的孔166(仅使用参考编号标记有代表性的孔)。

[0071] 接着用填充材料填充孔166。虽然原则上可采用各种技术递送填充材料前驱体组合物,但旋涂、槽缝式涂布等为用以递送填充材料前驱体组合物的显著的合适方法。在沉积

填充材料前驱体组合物之后,可加热该结构以移除溶剂并可能地固化该材料。尤其对于基于碳的材料,可在缺氧氛围(诸如过量氮或氩)下进行加热。可在约55°C至约275°C的温度下进行加热。一般而言,在将材料转换成具有经不合需要的改变的蚀刻性能的组合物的温度下不进行加热。使用蚀刻、化学机械抛光等的平坦化可在任何焙烤步骤之前或之后进行。在加工以固化填充材料之后,若已进行平坦化步骤则形成图2的模板结构,或若未进行平坦化步骤则形成图1的结构。

[0072] 形成孔的工艺示意性地描述于直接辐射抗蚀剂图案化、显影和图案转印至硬质掩膜的上下文中,如从图6中的结构转换至图9和图10中的结构。然而,形成高质量、较小间距的孔,更复杂的程序通常是有用的。用于周期性孔形成的有效图案化方法描述于本文中。虽然通常论述此工艺,但可通过新一代抗蚀剂(诸如上文概述的由申请人研发的基于金属氧化物的抗蚀剂)获得显著改进的结果。相比于在下文论述中所描述的本发明处理方法,考虑稍微类似的处理方法,其概述于美国专利申请2015/0253667A1,Bristol等人(在下文称为Bristol申请)的名称为“用于超快光刻成像的预图案化硬质掩模(Pre-Patterned Hard Mask for Ultrafast Lithographic Imaging)”的图4a至图4f的上下文中,该申请以引用的方式并入本文中。

[0073] 用于形成孔的适宜方法基于使用最近研发的金属含氧/氢氧化物抗蚀剂组合物并解释于下文中,该组合物由于抗蚀剂的耐久性使得形成栅格结构。首先,周期性条带图案可相对快速地形成为具有良好特征性能的潜影。接着可将抗蚀剂的第二涂层涂覆于潜影上方而不显影该影像。接着可使第二涂层在与具有或不具有相同周期性且具有良好分辨率和特征性能的周期性条带大致正交的方向上类似地图案化,该步骤可快速地进行。将潜影的交叉影线图案显影以在重叠潜影的位置处将下降至底层材料的抗蚀剂移除。重叠潜影形成大体为长方体的孔,但也可为1-D或2-D周期性图案的其他数组。在继续图案化工艺之前可以进一步处理或可以不进一步处理剩余抗蚀剂。在抗蚀剂显影之后,可以将模板硬质掩膜蚀刻以在模板硬质掩膜层中形成孔从而形成图案化硬质掩膜层。接着,可移除剩余抗蚀剂。在详细论述此方法之后,概述用于形成孔的额外已知技术。

[0074] 具体地,在用于形成孔的此方法中,沿着辐射抗蚀剂的两个大致正交方向的周期性图案化可用于使模板硬质掩膜层图案化,且此有效处理方法在图11至图15中概述。具有本领域的抗蚀剂的高分辨率状态的交叉影线抗蚀剂图案在'000专利的图16中示出,且此结构可适用于形成孔。参见图11,展示具有辐射抗蚀剂的顶部层的最初照射的结构200的俯视图,该辐射抗蚀剂具有在整个表面带有交替条带202、204的条带状潜影图案。图12的横截面视图示出了各层与基板206、缓冲硬质掩膜层208和在具有形成潜影的条带202、204的图案化辐射抗蚀剂下方的模板硬质掩膜210的关系。

[0075] 在不使形成具有正交条带202、204的潜影显影的情况下,将辐射抗蚀剂的另一层涂布于结构的顶部上且采用大致与图11的原始条带正交的条带进行辐射图案化。所得结构的俯视图在图13中示出,且截面视图在图14和图15中示出。图案化辐射抗蚀剂的顶部层的潜影形成条带220、222。虚线在图13中示出以示出由条带202、204形成的底层图案。每一潜影图案可包括与经照射和未经照射的条带对应的所选条带。正性抗蚀剂或负性抗蚀剂在上文列出,以使得潜影的显影移除图案的所选条带。不管相对于抗蚀剂的色调所选择的系统,该堆叠潜影的显影仅在该影像的重叠部分224处移除下降至模板硬质掩膜210的影像,以使

得显影剂移除潜在图案化抗蚀剂的两层。为避免图13过载参考编号,仅将图13的一个代表性部分标注为224,但在条带222与条带204重叠的情况下,同样地应用重叠部分。所得交叉影线图案在该重叠部分处形成孔。

[0076] 显影的图案在图16至图18中示出。图16中的俯视图示出了条带222已通过显影剂移除的情况下沟槽(trenches)230和在重叠显影剂的位置处的孔232。此外,为将图简化,尽管图中示出了25个孔,但仅用参考编号标记一个代表性孔232。在图17的截面视图中,结构的顶部沿着沟槽230,且孔232将模板硬质掩膜210的部分暴露至表面。参看图18的截面视图,示出了孔232延伸穿过图案化抗蚀剂的两个层202、220。

[0077] 图16至图18中的结构提供了用于蚀刻模板硬质掩膜210的蚀刻图案。如上文所描述,可以将模板硬质掩膜210进行等离子体蚀刻以将抗蚀剂的图案转印至模板硬质掩膜210中。所得的蚀刻结构在图19中示出,其具有与图18类似的视图。参见图19,孔240向下延伸穿过抗蚀剂层202、220且穿过图案化硬质掩膜242至缓冲硬质掩膜层208。在蚀刻模板硬质掩膜210以形成图案化硬质掩膜242之后,通常可采用适当的湿式蚀刻移除剩余图案化抗蚀剂。所得的图案化结构250在图20和图21中示出。图案化结构250具有从表面延伸穿过图案化硬质掩膜至缓冲硬质掩膜层208的孔252。填充材料可在经平坦化或不经平坦化以形成图1至图3的结构的情况下与图案化结构250相关联。上文描述了用于填充材料的合适的沉积方法和用作填充物材料的组合物。

[0078] 不管用于进行图案化的辐射可图案化抗蚀剂,已经研发技术以扩增分辨率,即,本质上减小特征尺寸。此扩增技术可有效地用于减小用于后续处理的图案大小。例如,使用放置于辐射图案化特征内的嵌段共聚物的技术描述于Bristol等人的名称为“用于超快光刻成像的预图案化硬质掩模(Pre-Patterned Hard Mask for Ultrafast Lithographic Imaging)”的美国专利9,005,875B2中,其以引用的方式并入本文中。可以采用类似的方法减少该特征(例如,图11至图21中示出的工艺中的沟槽204、230)的大小。

[0079] Bristol专利中的第一孔形成程序包括沟槽的形成和基于沟槽内的图案扩增,如Bristol的图2a至图2n的内容中所描述的。在Bristol的方法中,提出了使用基于辐射的光刻所形成的孔的规则图案填充有嵌段共聚物,诸如具有聚苯乙烯嵌段、丙烯酸酯嵌段、聚甲基丙烯酸烷基酯嵌段(polyalkylmethacrylate blocks),诸如苯乙烯-*b*-丁二烯嵌段的共聚物嵌段的嵌段共聚物等。该概念为嵌段共聚物将填充物定向于硬质掩膜的孔隙中以形成具有与填充物的剩余组合物不同的化学组合物的核心。Bristol描述采用旋涂来沉积共聚物并在200°C至260°C下将嵌段共聚物退火。为移除内部嵌段,Bristol描述将嵌段共聚物暴露于辐射以根据聚合物的嵌段结构使孔图案化。Bristol的工艺包括附加的硬质掩膜层,其提供从第一抗蚀剂至支撑第二嵌段共聚物抗蚀剂的顶部硬质掩膜层的图案转印。接着将第二抗蚀剂(嵌段共聚物)的图案转印至接受该孔的图案的下部图案化硬质掩膜上以供进一步处理。移除抗蚀剂和顶部硬质掩膜以供进一步处理。

[0080] Bristol专利的图2m和图2n中的结构提供穿过类似于上文所描述的程序的硬质掩膜材料的孔,除在本文的工艺中,将缓冲硬质掩膜层添加至Bristol的图2m的结构中之外。具有基板、缓冲硬质掩膜层和图案化硬质掩膜层的所得结构与上文所描述的图10相对应。参看Bristol的附图简要概述Bristol专利的程序,1)形成用于采用光致抗蚀剂的顶部层来图案化的结构(图2a和图2b)、将穿过光致抗蚀剂的沟槽图案化(图2c和图2d)、蚀刻穿过顶

部硬质掩膜层的沟槽以将图案转印至硬质掩膜层(图2e和图2f)、采用包含自组装嵌段共聚物的光致抗蚀剂填充沟槽(图2g和图2h)、处理第二光致抗蚀剂以从嵌段共聚物沟槽填充物中移除圆柱体部分(图2i和图2j)、蚀刻下部硬质掩膜层以转印孔图案(图2k和图2l)，及移除光致抗蚀剂组合物和顶部硬质掩膜层(图2m和图2n)。

[0081] 如在该部分描述的形成的模板为基于模板图案的有效特定图案化提供了基础。后续特定图案化的具体程序在以下部分描述。

[0082] 使用模板的选择性图案化

[0083] 不管用以形成模板结构的程序，此结构可有效地用于下一个阶段的图案化以基于模板的常规结构形成特定结构。该图案化工艺依赖于与模板的高蚀刻对比度组件相结合的高蚀刻对比度辐射抗蚀剂。进行以获得特定目标图案的图案化可基于较低分辨率同时采用模板的高分辨率特征。在该处理阶段的抗蚀剂的图案化应具有足够的分辨率以选择性地暴露模板的特征。后续蚀刻可接着暴露模板内所选特征以供进一步处理。可调整蚀刻工艺以改进具有底层模板图案的所选部分的低分辨率图案化抗蚀剂的图案转印。此工艺将显著效率引入至用于获得分辨率的整个工艺中。

[0084] 使用高蚀刻对比度、辐射抗蚀剂作为模板结构的顶部上的层来进行选择性图案化。合适的辐射抗蚀剂包括，例如，具有辐射敏感性配位体的金属含氧/氢氧化物组合物。如上文所提及，模板结构本身经设计成具有合适的蚀刻对比组件，具体地，图案化硬质掩膜、填充材料和缓冲硬质掩膜。对于该工艺，将这些高蚀刻对比度条件延伸以进一步包括辐射抗蚀剂。归因于低分辨率图案化，高蚀刻对比度提供所选填充材料的移除而不完全暴露填充材料。可采用低辐射剂量和/或更快速地进行低分辨率图案化。

[0085] 虽然高分辨率图案化工艺可用于高蚀刻对比度辐射抗蚀剂的选择性图案化，但可选择分辨率以充分选择模板图案中的结构而不必与模板分辨率匹配。在显影暴露的抗蚀剂层之后充分匹配，蚀刻步骤可移除与模板的所选特征相关的填充材料。在包括(例如)蚀刻暴露的填充材料和移除剩余的抗蚀剂的额外后续处理之后，所得的蚀刻结构具有模板的分辨率而无需以相同分辨率进行特定的图案化步骤，其可节省时间和对应的成本。以下附图的上下文详细地解释了该工艺。

[0086] 参见图22，图案化结构300包含模板302和辐射抗蚀剂304。模板302包含基板310、缓冲硬质掩膜312、图案化硬质掩膜314和在图案化硬质掩膜314内的孔内的填充材料316。结构和组合物的范围以及模板302的形成工艺详细地描述于以上的前述部分中。为实现所需的处理优势，辐射抗蚀剂相对于图案化硬质掩膜和填充材料可具有高抗蚀刻性。合适的辐射抗蚀剂包括，例如，基于金属含氧/氢氧化物的抗蚀剂组合物。这些组合物更详细地描述于上文，且此论述在此并入。此外，这些金属含氧/氢氧化物抗蚀剂可经改造成在EUV光刻波长(即，约13.5nm)下具有特别高的吸收率(absorbance)。这提供比常见抗蚀剂高至少3倍的吸收率，且在一些情况下为4倍或甚至5倍高的吸收率。该较大吸收率可直接减小因光子散粒噪声所致的图案形成的可变性。

[0087] 辐射抗蚀剂304通常可具有不超过约1微米的平均厚度，在其他实施例中不超过约250nm，且在额外实施例中为约5nm至约50nm。本领域技术人员应认识到，上述明确范围内的辐射抗蚀剂厚度的额外范围是可预期的且在本发明内。辐射抗蚀剂沉积为前驱体组合物。例如，可以使用合适的涂布工艺(诸如旋涂、喷涂、刀口涂布或其他合适的涂布工艺)沉积抗

蚀剂前驱体组合物。

[0088] 各种合适的辐射抗蚀剂描述于以上形成模板的上下文中。一般而言,这些抗蚀剂可类似地用于处理基于模板形成的特异性图案。具有辐射不稳定配位体的基于稳定金属氧化物的辐射抗蚀剂提供特别理想的结果,这是由于这些抗蚀剂可获得的高蚀刻对比度以及其较强的辐射吸收率和理想的溶液处理特征。在一些实施例中,上文概述了特定类别的基于金属含氧/氢氧化过氧化物组合物和具有烷基配位体的金属含氧/氢氧化物组合物的辐射抗蚀剂。尽管可有效地使用对所选辐射具有理想的吸收率的其他金属,但对于烷基配位体实施例,基于锡的组合物备受关注,且对于过氧化配位体组合物,铪和锆是备受关注的金属。以合适的负载量涂覆该液体以在干燥之后提供所需的层厚度。上文所描述的关于这些组合物的特定实施例的额外细节,以及提供这些组合物的细节的参考文件,对于辐射抗蚀剂的这种用途,类似地以引用的方式并入。

[0089] 在涂布之后,通常将抗蚀剂涂层干燥以移除溶剂,其可以包括或可以不包括加热。在一些实施例中,辐射抗蚀剂可经受照射后加热步骤,其通常足够温和以避免将材料充分转换成金属氧化物。对于使用照射后热处理的实施例,可在约45°C至约250°C的温度下进行照射后热处理,在额外实施例中为约50°C至约190°C,且在其他实施例中为约60°C至约175°C。暴露后加热通常可进行至少约0.1分钟,在其他实施例中为约0.5分钟至约30分钟,且在额外实施例中为约0.75分钟至约10分钟。本领域技术人员将认识到,上述明确范围内的照射后加热温度和时间的额外范围是预期的且在本发明内。

[0090] 具有过氧化配位体的金属含氧/氢氧化物组合物通常可用作负性抗蚀剂。例如,未经照射的涂布材料可采用包含酸水溶液或碱水溶液的显影剂移除。因此,季铵氢氧化物组合物(诸如四乙基铵氢氧化物、四丙基铵氢氧化物、四丁基铵氢氧化物或其组合)作为显影剂是理想的。具有烷基配位体的金属含氧/氢氧化物组合物可用作正性抗蚀剂或用作负性抗蚀剂。具体地,未经照射的材料可溶于有机溶剂中,且经照射的材料可溶于酸水溶液和碱水溶液中,以使得经选择以溶解潜影的一部分的溶剂引导显影剂选择。

[0091] 辐射抗蚀剂可采用一系列辐射(诸如UV、深UV及极远UV)成功地图案化。对于在图23至图30的上下文中所描述的以下图案化工艺,用于形成这些结构的组合物在上文详细地描述且针对对应结构以引用的方式并入以下论述中。图23示意性地示出了图案化和显影的结构330。图案化抗蚀剂332暴露填充材料334、336,同时维持填充材料338、340、342上方的覆盖度。将图案化和显影的结构330制备用于蚀刻以移除暴露的填充材料。图案化和显影的结构350的实施例在图24的俯视图中示出,其中辐射抗蚀剂用作正性抗蚀剂。图案化硬质掩膜中的所选数目的孔暴露于图案化和显影的结构350中。图案化和显影的结构352的实施例在图25中的俯视图中示出,其中辐射抗蚀剂用作负性抗蚀剂。俯视图的较暗部分表示显影之后的剩余抗蚀剂,且较亮部分为部分或全部暴露的孔。剩余的抗蚀剂覆盖了旨在保持被覆盖以用于图案化的孔。图24和图25的俯视图中的中等着色表示图案化硬质掩膜。

[0092] 当使用高蚀刻对比度抗蚀剂进行图案化时,显影的抗蚀剂与暴露孔和覆盖孔的匹配不需为完全匹配。因此,抗蚀剂层图案化的分辨率可显著小于形成图案化硬质掩膜的孔的分辨率。一般概念在图26至图28中进一步详述。参见图26,具有显影抗蚀剂360的结构包含基板362,缓冲硬质掩膜364,图案化硬质掩膜366,填充材料368、370、372、374、376、378和图案化抗蚀剂380。图案化抗蚀剂380形成填充材料368、370的亚临界开口,接着该开口在蚀

刻期间不允许移除大量填充材料,且填充材料372仍全部覆盖以使得填充材料372在蚀刻期间不被移除。图案化抗蚀剂380形成超临界开口,露出足够量的填充材料374、376,使得填充材料在蚀刻期间基本上全部被移除。图案化抗蚀剂380保留大约全部未覆盖的填充材料378以使得填充材料378在蚀刻期间被移除。

[0093] 蚀刻之后的结构在图27中示出。在蚀刻之后,填充材料372基本上保持完全完整。填充材料368、370(图26)因亚临界开口而被略微蚀刻以形成基本上完整的填充材料390、392。填充材料374、376、378基本上全部被移除以形成孔394、396、398。图27类似于图23中的结构,具有低分辨率抗蚀剂图案化以利用基于金属氧化物的抗蚀剂的较大蚀刻对比度。在蚀刻之后,通常可采用湿式蚀刻移除剩余的图案化抗蚀剂380。所得的图案化中间结构400在图28中示出。图案化中间结构400包含所选择的提供图案化转印至缓冲硬质掩膜364的暴露的孔。使用合适的蚀刻,诸如选择性用于缓冲硬质掩膜层同时留下图案化硬质掩膜和基本上完整的填充材料的等离子体蚀刻,得到图29的结构402。结构402包含基板362上的图案化缓冲硬质掩膜层404。图案化硬质掩膜366、填充材料372和基本上完整的填充材料390、392基本上不变。延伸的孔406、408、410由缓冲硬质掩膜的蚀刻产生。可接着进行一个或多个额外蚀刻步骤以移除图案化硬质掩膜366和剩余的填充材料372、390、392,从而形成图30中示出的图案化结构420。接着图案化结构420准备就绪可用于额外的工艺,诸如材料沉积、基板蚀刻、基板暴露部分的处理或其他工艺步骤。

[0094] 减小分辨率的程度可在一定程度上取决于蚀刻工艺以移除暴露的孔的填充材料。利用高对比度蚀刻差异,可进行相当侵蚀性的蚀刻以移除填充材料以扩展超临界开口的范围,这基本上导致全部填充材料的移除。蚀刻工艺可(例如)通过改变等离子体的流动速率和等离子体源与基板的相对位置来散焦,以有助于蚀刻未完全暴露的填充材料。应控制其中填充物旨在保持完整的亚临界开口以防止不当移除填充材料,且不当移除填充材料可变得比侵蚀性蚀刻更成问题。尽管如此,本领域技术人员基于本文中的教导,能有效地实现这些参数的适当平衡。可以通过在较短时间段内递送的低辐射剂量来实现较低分辨率图案化。

[0095] 上述实施例旨在说明而非限制。额外实施例在权利要求书的范围内。此外,尽管已参考特定实施例描述本发明,本领域技术人员将认识到,可在不脱离本发明的精神和范围的情况下,在形式和细节方面作出改变。以引用的方式对以上文献的任何并入为限制性的,以使得并未并入与本文的明确揭示内容相反的主题。在与组分、元素、成分或其他部分一起描述本文中的特定结构、组合物及/或工艺的程度上,除非以其他方式特定地指定,否则在某种程度上,应理解本发明涵盖特定实施例、包含特定组分、元素、成分、其他部分或其组合的实施例以及主要由可包括并不改变主题的基本性质的额外特征的此类特定组分、成分或其他部分或其组合组成的实施例。

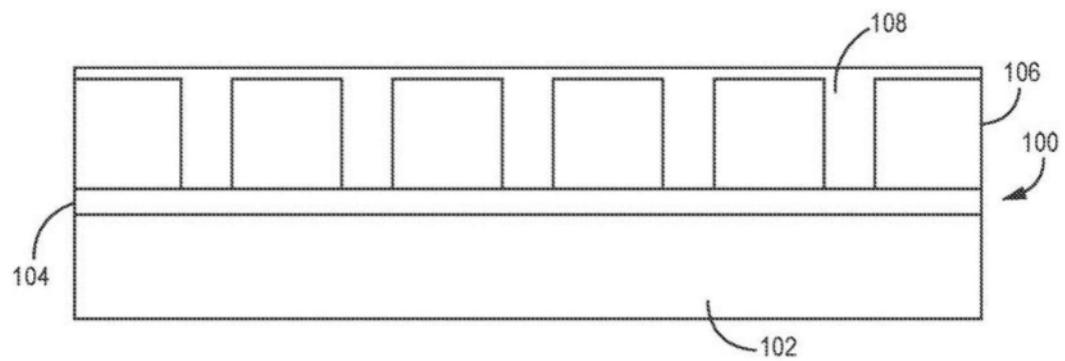


图1

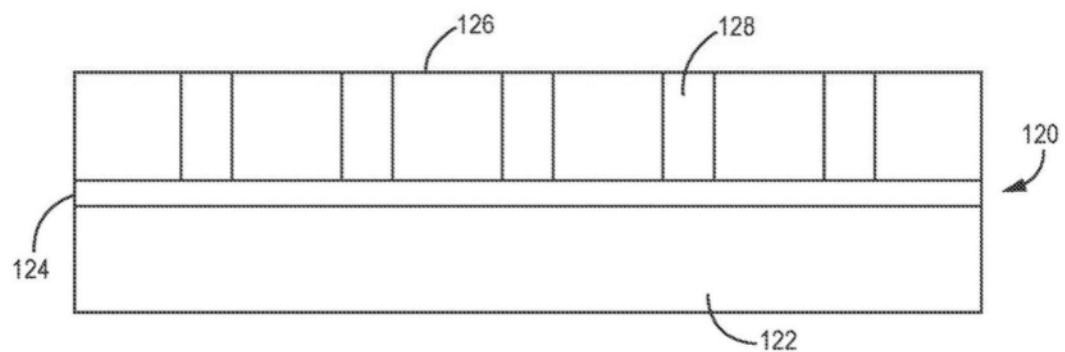


图2

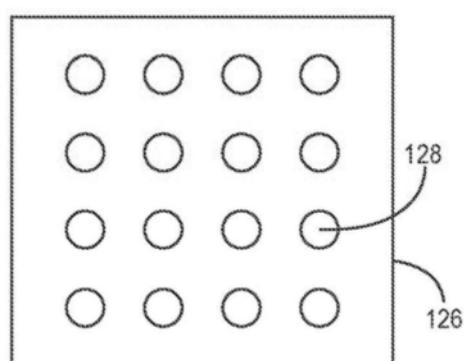


图3

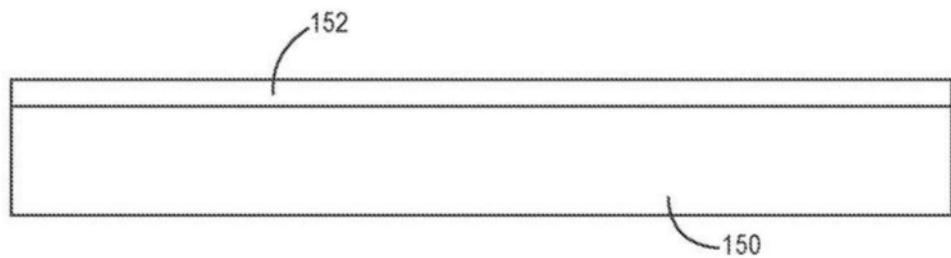


图4

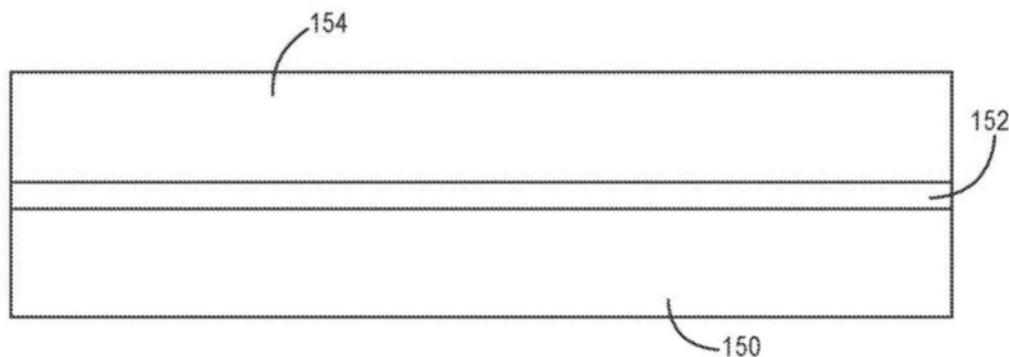


图5

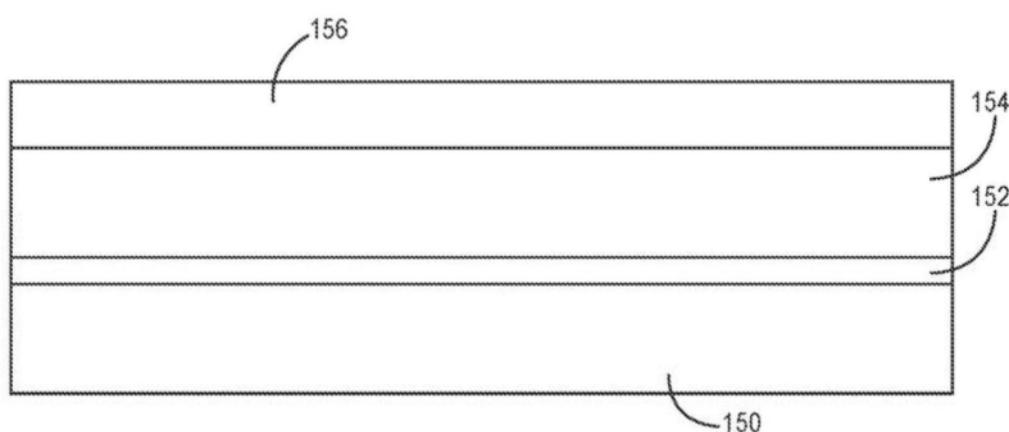


图6

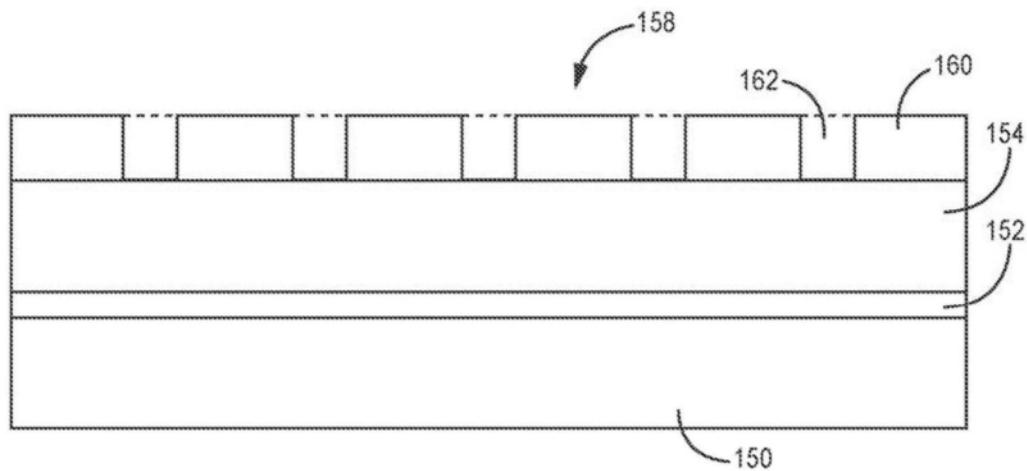


图7

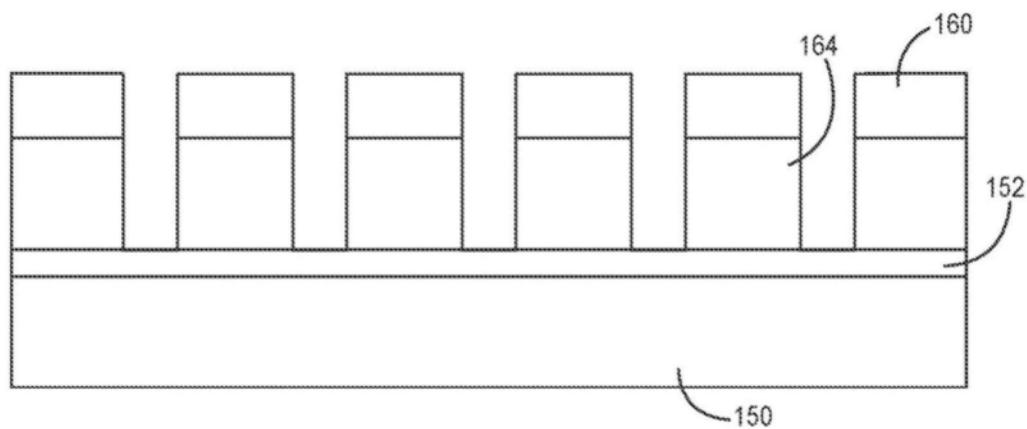


图8

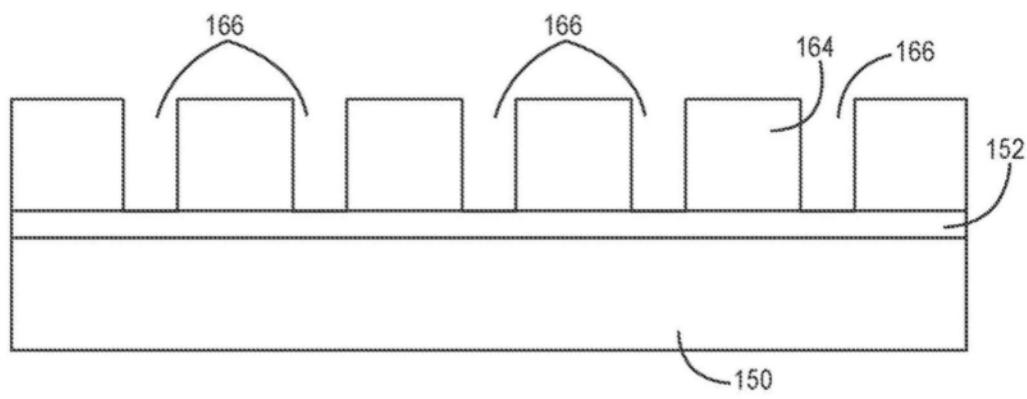


图10

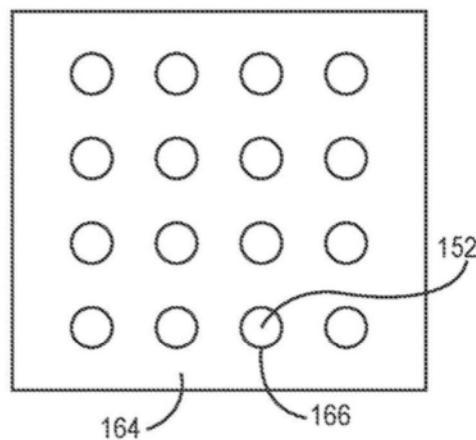


图9

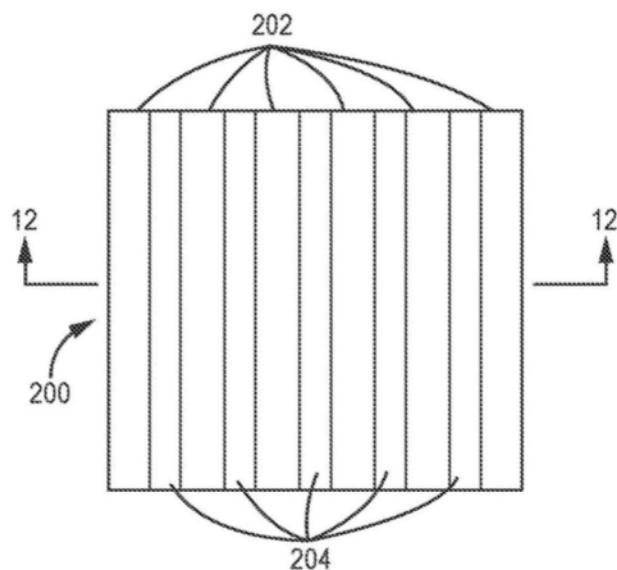


图11

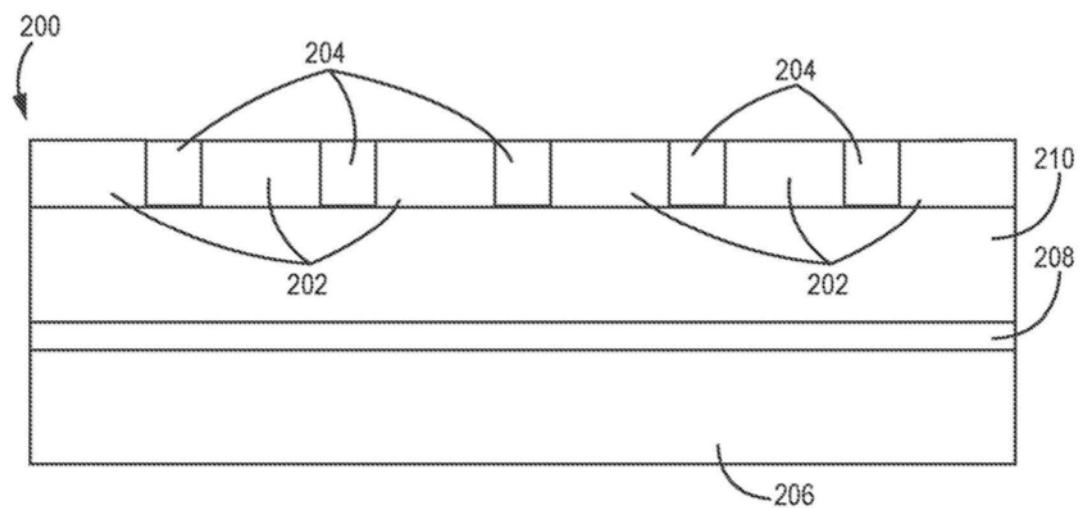


图12

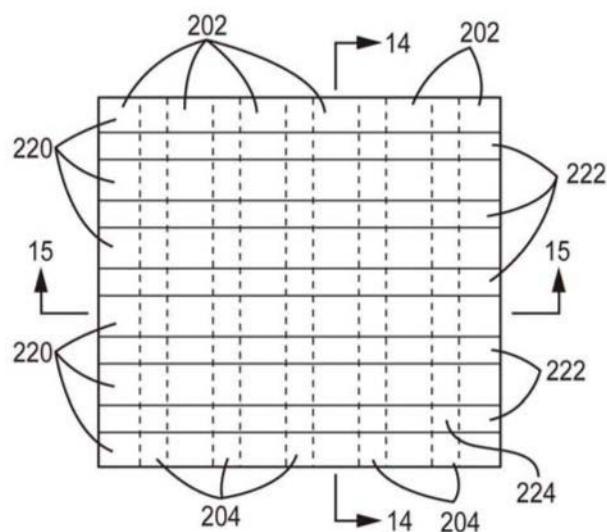


图13

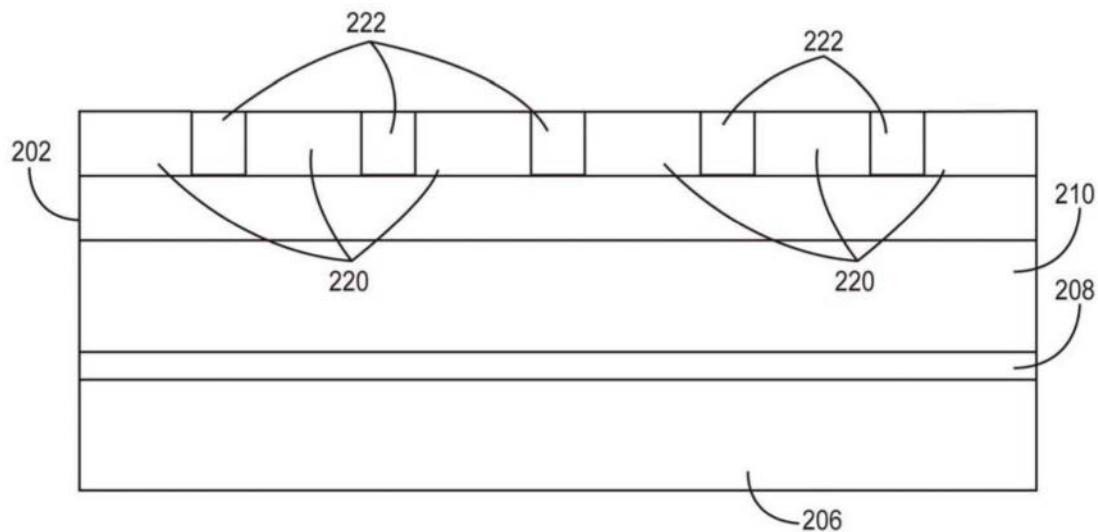


图14

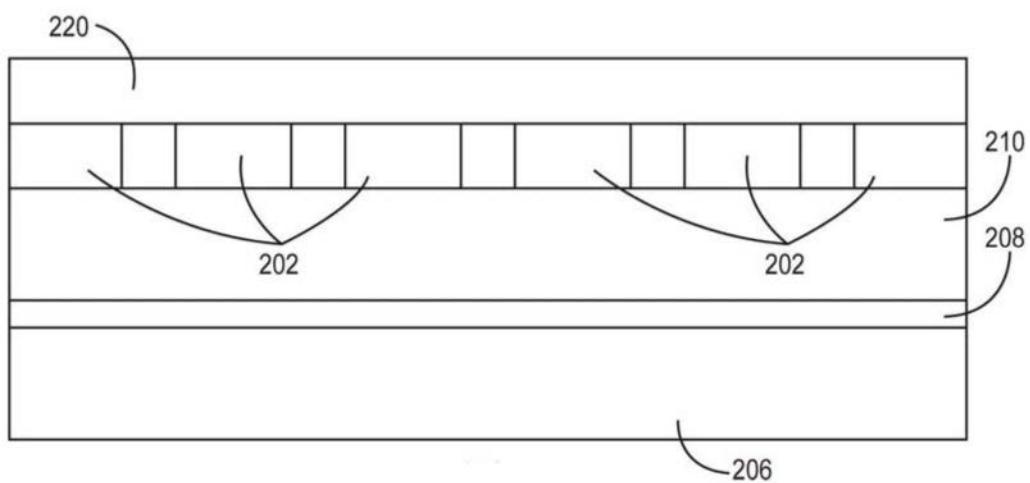


图15

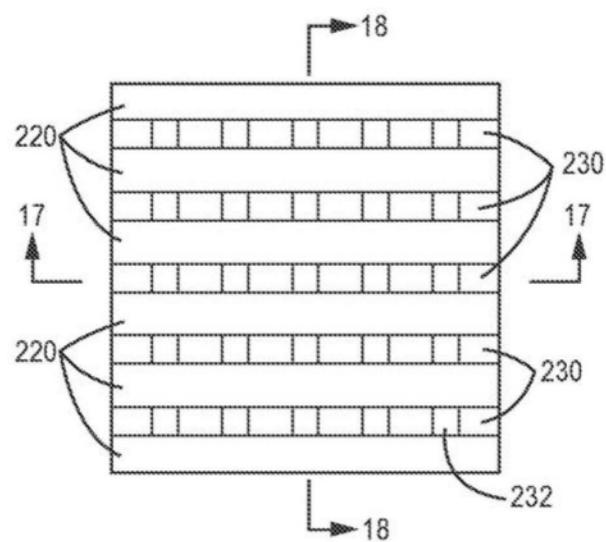


图16

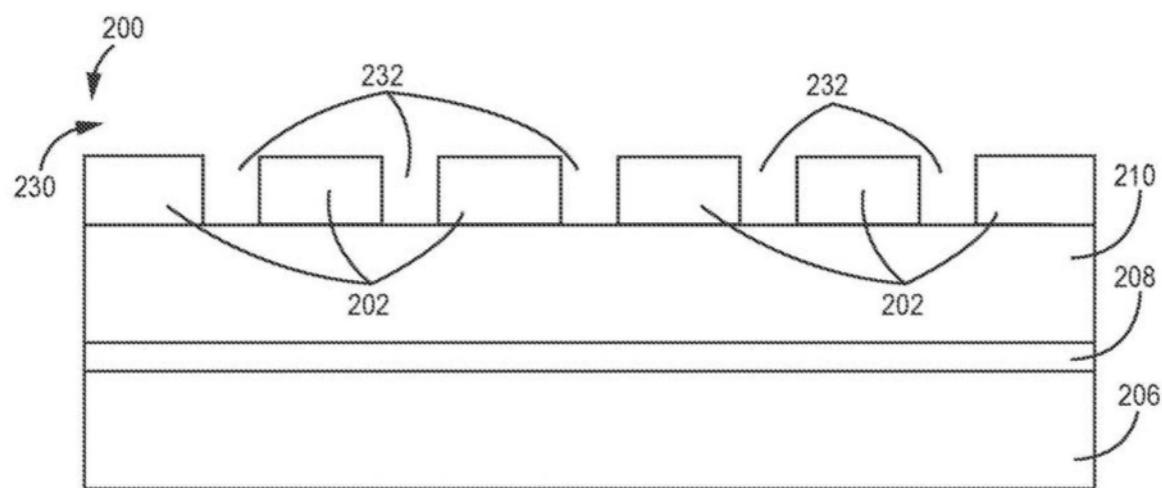


图17

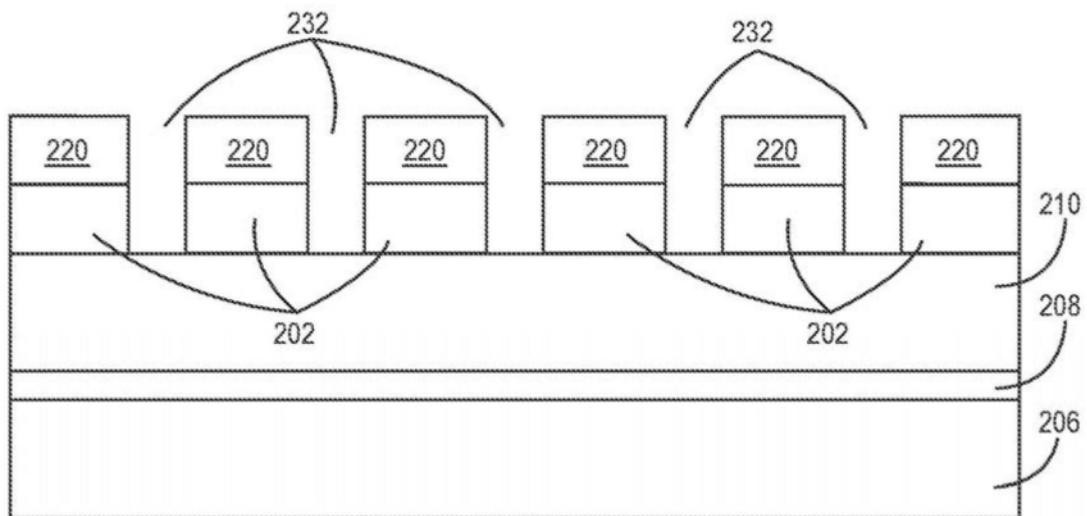


图18

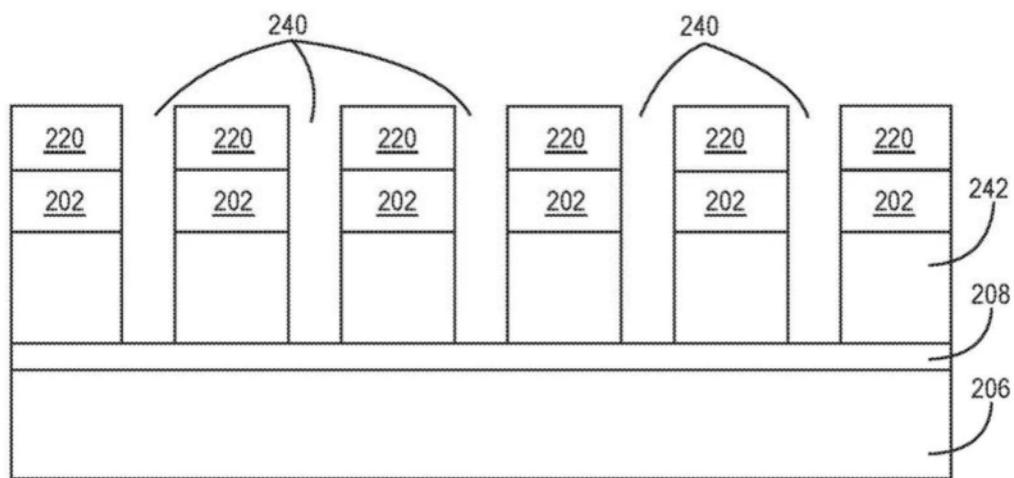


图19

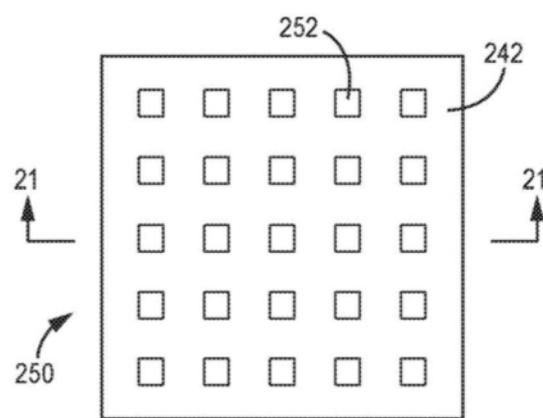


图20

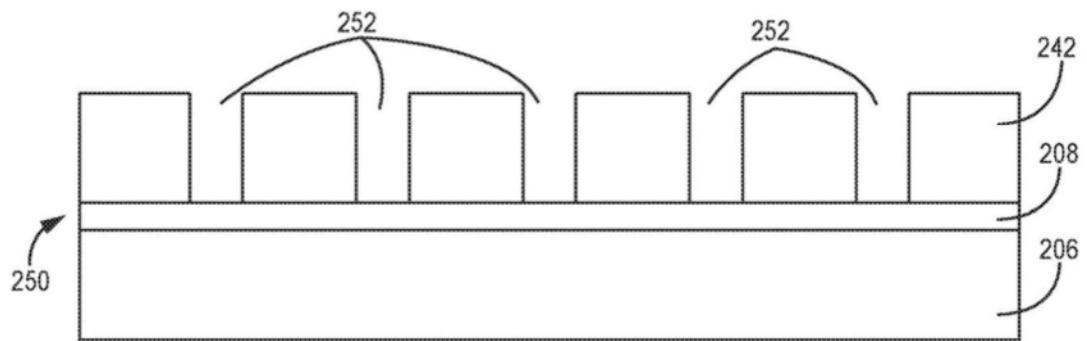


图21

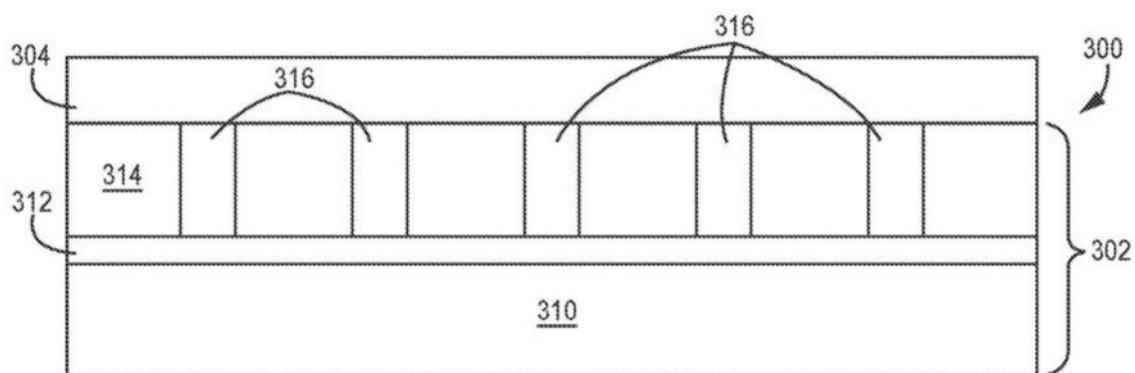


图22

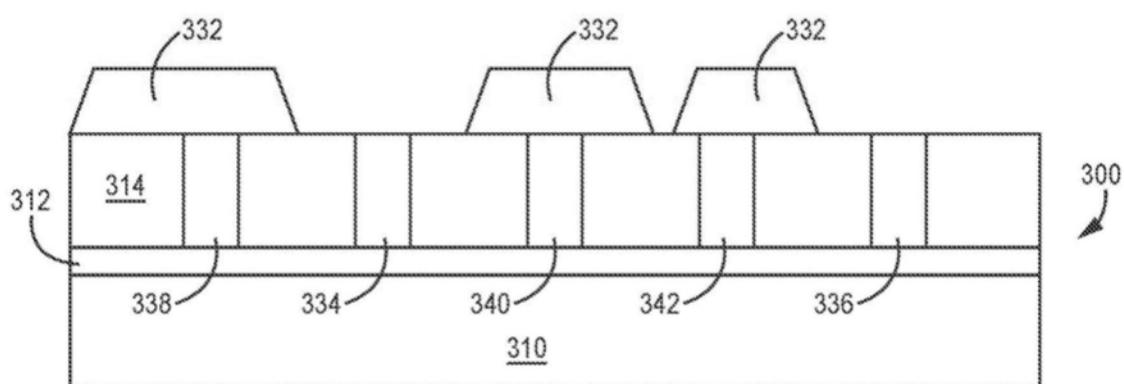


图23

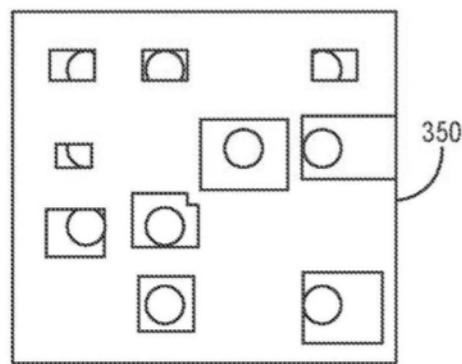


图24

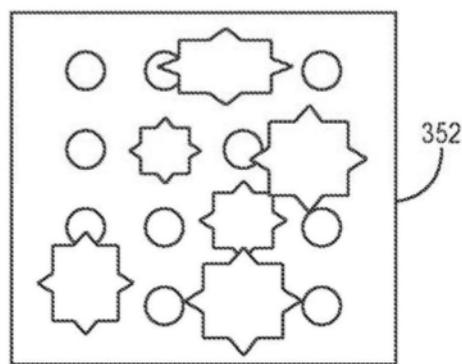


图25

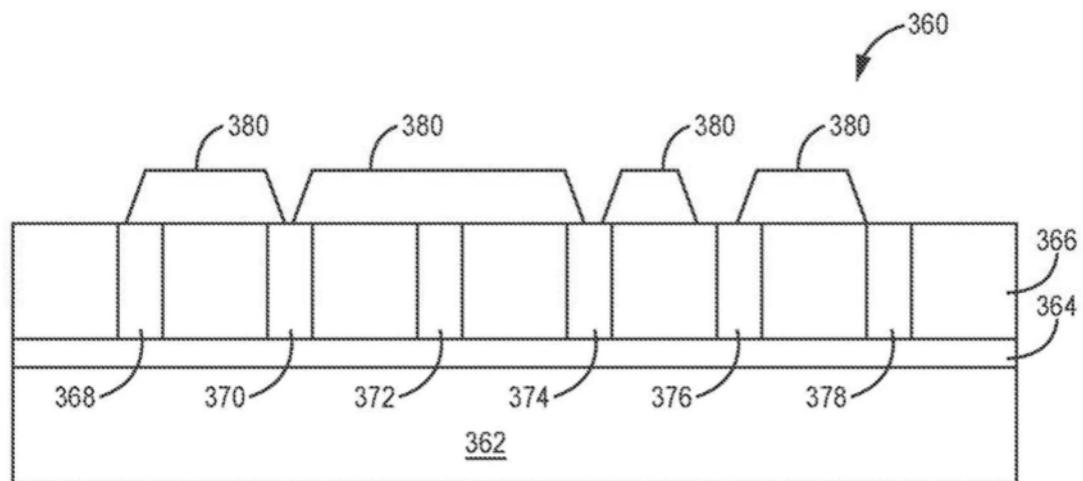


图26

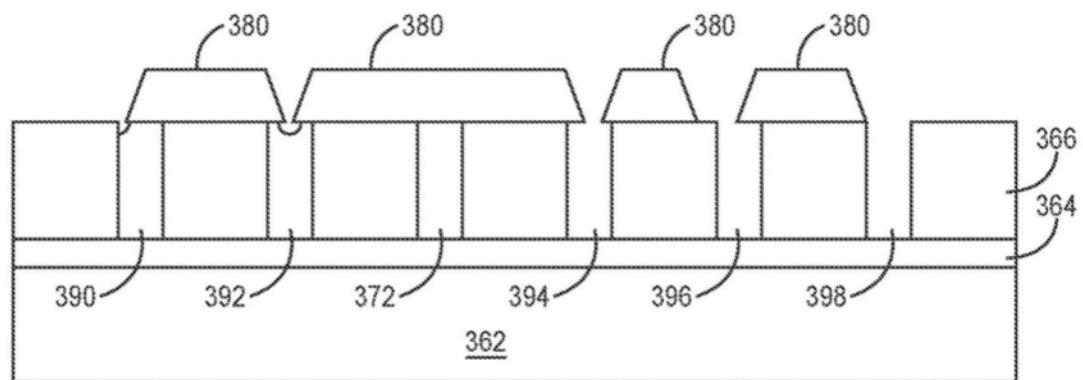


图27

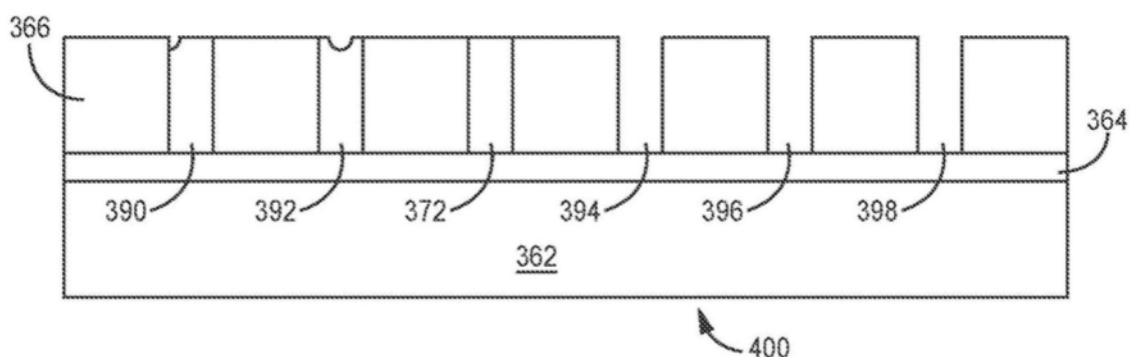


图28

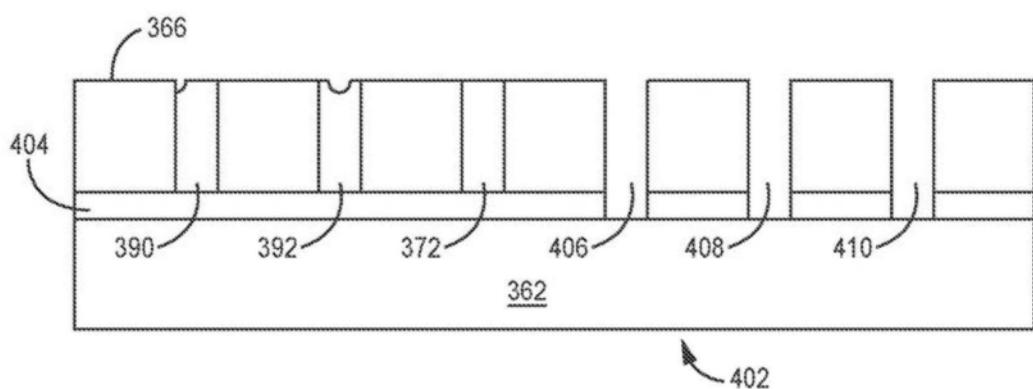


图29

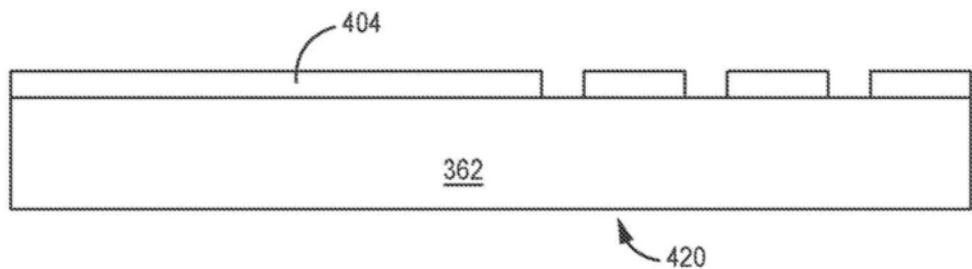


图30