(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0114785
(43) 공개일자 2024년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/36 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/36 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023722
(22) 출원일자(국제) 2022년12월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/081845
(87) 국제공개번호 WO 2023/115023
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
63/265,558 2021년12월16일 미국(US)

(71) 출원인
램 리써치 코포레이션
미국 94538 캘리포니아주 프레몬트 쿠싱 파크웨이 4650
(72) 발명자
우, 청하오
미국 캘리포니아 94538 프레몬트 쿠싱 피케이더블 유와이. 4650
핸슨, 에릭 캘빈
미국 캘리포니아 94538 프레몬트 쿠싱 피케이더블 유와이. 4650
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 광장리앤고

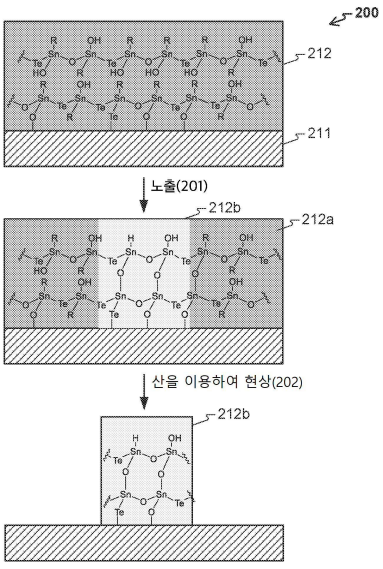
전체 청구항 수 : 총 48 항

(54) 발명의 명칭 **높은-흡수 금속-함유 포토레지스트에 대한 현상 전략**

(57) 요 약

본 개시내용은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소를 포함하는 방사선-감응 막을 현상하거나 처리하기 위한 산의 이용에 관한 것이다. 산은 네거티브 톤 현상 공정에 의해 패턴을 형성하거나 잔류 레지스트 구성요소를 추가로 제거하여 현상 패턴을 처리하는 데 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2a



(52) CPC특허분류
G03F 7/091 (2013.01)
G03F 7/32 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
(72) 발명자
와이드먼, 티모시 윌리엄
미국 캘리포니아 94538 프레몬트 쿠싱 피케이더블유와이. 4650
코일, 제이슨 필립
미국 캘리포니아 94538 프레몬트 쿠싱 피케이더블유와이. 4650
브르티스, 레이몬드 니콜라스
미국 캘리포니아 94538 프레몬트 쿠싱 피케이더블유와이. 4650

명 세 서

청구범위

청구항 1

방사선 감응 레지스트 막(radiation-sensitive resist film)을 패터닝 방사선원에 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 갖는 노출된 레지스트 막을 제공하는 단계로서, 레지스트 막은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소를 포함하는, 단계 ;

비노출 영역을 제거함으로써 노출된 레지스트 막을 현상하여, 네거티브 톤 현상 공정(negative tone development process)에 의해 패턴을 형성하는 단계; 및

선택적으로 패턴을 처리하는 단계

를 포함하고,

산의 존재 하에 상기 현상을 수행하는 단계, 또는

산의 존재 하에 상기 패턴 처리를 수행하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

산의 존재 하에 상기 현상을 수행하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 현상이 건식 현상 공정을 포함하는, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 현상이, 노출된 막에 산 또는 산을 제공하도록 구성된 반응물의 증기를 전달하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

산을 제공하도록 구성된 반응물이 할로겐화 보란, 트리클로로보란(BCl_3), 트리브로모보란(BBr_3), 트리아이오도보란(BI_3), 할로겐화 실란, 테트라클로로실란($SiCl_4$), 테트라브로모실란($SiBr_4$), 테트라아이오도실란(SiI_4), 또는 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드,

메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

산이 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 실릴 할라이드를 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

무기산이 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 하이드로젠 아이오다이드(HI), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

유기산이 적어도 약 15 Torr의 증기압을 포함하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

유기산이 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 10

제2항 내지 제9항에 있어서,

상기 현상이 산소-함유 시약의 증기를 전달하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 현상이 습식 현상 공정을 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 현상이 용매 중 산을 전달하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

용매가 수성 용매 또는 유기 용매이거나; 용매가 물, 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

산이 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 실릴 할라이드를 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

무기산이 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 하이드로젠 아이오다이드(HI), 인산, 황산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

유기산이 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 시트르산, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항에 있어서,

상기 현상이 약 -10℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되어 비노출 영역 내에 존재하는 휘발성 생산물을 제거하는, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항에 있어서,

상기 현상 후에, 플라즈마-기반 에칭 공정을 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항에 있어서,

상기 현상 후에, 현상 후 베이킹(PDB)을 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

산의 존재 하에 상기 패턴 처리를 수행하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 현상이 산성 현상액의 사용을 포함하는, 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 현상이 증기-기반 산성 에천트(echant)의 사용을 포함하는, 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

증기-기반 산성 에천트가 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 붕소 트리클로라이드(BCl_3), 실리콘 테트라클로라이드($SiCl_4$), 수소 가스(H_2) 및 염소 가스(Cl_2)의 조합, 또는 수소 가스(H_2) 및 브롬 가스(Br_2)의 조합, 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에

틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 24

제20항 내지 제23항에 있어서,

상기 처리가 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소 중 적어도 하나를 함유하는 잔류 종을 제거하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 처리가 건식 공정을 포함하는, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 처리가 노출된 막에 산 또는 산을 제공하도록 구성된 반응물의 증기를 전달하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

산이 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 무기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 또는 카복실산을 포함하는, 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

산을 제공하도록 구성된 반응물이 할로겐화 보란, 트리클로로보란(BCl_3), 트리브로모보란(BBr_3), 트리아이오도보란(BI_3), 할로겐화 실란, 테트라클로로실란($SiCl_4$), 테트라브로모실란($SiBr_4$), 테트라아이오도실란(SiI_4), 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실

릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 29

제26항 내지 제28항에 있어서,

상기 처리가 산소-함유 시약의 증기를 전달하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 30

제24항에 있어서,

상기 처리가 습식 공정을 포함하는, 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 처리가 용매 중 산을 전달하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

산이 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 실릴 할라이드를 포함하는, 방법.

청구항 33

제30항 내지 제32항에 있어서,

상기 처리 후, 용매로 패턴을 헹구는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 34

패터닝 방사선 공급원에 방사선 감응 레지스트 막을 노출시켜서, 노출 영역 및 비노출 영역을 갖는 노출된 레지스트 막을 제공하는 단계로서, 레지스트 막이 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소를 포함하는, 단계;

산으로 비노출 영역을 제거함으로써 노출된 레지스트 막을 현상하여, 네거티브 톤 건식 현상 공정에 의한 패턴

을 형성하는, 단계; 및

플라즈마-기반 에칭 공정으로 패턴을 처리하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 35

제34항에 있어서,

상기 현상이 산소-함유 시약을 포함하는, 방법.

청구항 36

제34항에 있어서,

상기 현상 후에, 현상 후 베이킹(PDB)을 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 37

제1항 내지 제36항에 있어서,

레지스트 막이 극자외선(EUV)-감응 포토레지스트 층 또는 EUV-감응 무기 포토레지스트 층을 포함하는, 방법.

청구항 38

제37항에 있어서,

패터닝 방사선 공급원이 EUV 방사선 공급원을 포함하는, 방법.

청구항 39

제1항 내지 제38항에 있어서,

레지스트 막이 주석(Sn), 인듐(In), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te), 이들의 옥사이드, 이들의 합금, 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 40

제1항 내지 제39항에 있어서,

레지스트 막이 화학 기상 증착(CVD) 막, 스핀-온(spin-on) 막, 유기금속 옥사이드 막, 유기금속 옥사이드 하이드록사이드 막, 주석 옥사이드 막, 또는 유기주석 옥사이드 막을 포함하는, 방법.

청구항 41

제1항 내지 제40항에 있어서,

상기 노출 전에,

기판의 표면 상에 방사선 감응 레지스트 막을 도포하는 단계; 및

선택적으로 레지스트 막과 기판 사이에 방사선-흡수 층을 제공하는 단계

를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 42

제1항 내지 제40항에 있어서,

상기 노출 전에,

기판의 표면 상에 방사선-흡수 층을 제공하는 단계; 및

방사선-흡수 층의 표면 상에 방사선 감응 레지스트 막을 도포하는 단계

를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 43

제41항 또는 제42항에 있어서,

상기 도포가 기판의 표면에 하기 식 (I) 또는 (II)를 갖는 구조를 포함하는 하나 이상의 전구체를 제공하는 것을 포함하는, 방법:

M_aR_b (I),

[상기 식에서,

M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고;

각각의 R은, 독립적으로, H, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알케닐, 선택적으로 치환된 알케닐, 선택적으로 치환된 알키닐, 선택적으로 치환된 알콕시, 선택적으로 치환된 알카노일옥시, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노, 선택적으로 치환된 트리알킬실릴, 옥소, 음이온성 리간드, 중성 리간드, 또는 여러자리 리간드이고;

a ≥ 1이고; b ≥ 1임]; 또는

$M_aR_bL_c$ (II),

[상기 식에서,

M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고;

각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 알콕시, 또는 L이고;

각각의 L은, 독립적으로, 상대-반응물과 반응성인 리간드, 음이온성 리간드, 중성 리간드, 여러자리 리간드, 이온, 또는 다른 모이어티이고, 여기서 R 및 L은 M과 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있거나, R 및 L이 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있고;

a ≥ 1이고; b ≥ 1이고; c ≥ 1임].

청구항 44

제41항 또는 제42항에 있어서,

상기 도포가 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 전구체를 제공하는 것을 포함하는, 방법:

InR_3,

[상기 식에서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 또는 디케토네이트임];

SnR_2 또는 SnR_4,

[상기 식에서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 아릴, 사이클로펜타디에닐, 또는 디케토네이트임];

BiR_3,

[상기 식에서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 모노-C_{1-12} 알킬아미노, 디-C_{1-12} 알킬아미노, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노, 또는 디케토네이트임];

SbR_3,

[상기 식에서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 또는 선택적으로 치환된 아미노임]; 및

TeR_2 또는 TeR_4,

[상기 식에서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아릴, 하이드록실, 옥소, 또는 선택적으로 치환된 트리알킬실릴임].

청구항 45

제41항 또는 제42항에 있어서,

상기 도포가 텔루륨(Te)을 포함하는 제1 전구체 및 주석(Sn)을 포함하는 제2 전구체를 기판의 표면에 제공하는 것을 포함하며, 제1 및 제2 전구체는 각각 기판에 임의의 순서로 또는 동시에 제공되는, 방법.

청구항 46

제41항 또는 제42항에 있어서,

상기 방사선-흡수 층을 제공하는 단계가 제1 전구체를 제공하는 것을 포함하고,

상기 방사선 감응 레지스트 막을 제공하는 단계가 제2 전구체를 제공하는 것을 포함하며,

제1 전구체는 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 제1 원자를 포함하고, 제2 전구체는 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 제2 원자를 포함하고, 제1 원자 및 제2 원자는 상이한, 방법.

청구항 47

제46항에 있어서,

제1 원자가 텔루륨(Te), 비스무스(Bi), 인듐(In), 또는 안티몬(Sb)을 포함하고; 제2 원자가 주석(Sn)을 포함하는, 방법.

청구항 48

기판을 가공하기 위한 장치로서,

(a) 각각 척 또는 페데스탈을 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 공정 챔버; 및

공정 챔버 및 관련된 유동-제어 하드웨어로의 하나 이상의 유입구; 및

(b) 적어도 하나의 프로세서 및 메모리를 갖는 제어기

를 포함하고, 여기서,

적어도 하나의 프로세서와 메모리는 서로 통신 가능하게 연결되고,

적어도 하나의 프로세서는 유동-제어 하드웨어와 적어도 작동가능하게 연결되고,

메모리는, 유동-제어 하드웨어를 적어도 제어하도록 적어도 하나의 프로세서를 제어하고 방법 1 내지 47 중 임의의 것을 유발하기 위한 컴퓨터-실행 가능 인스트럭션을 저장하는, 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 참조문헌의 포함

[0002] PCT 요청서는 본 출원의 일부로서 본 명세서와 동시에 제출된다. 동시에 제출된 PCT 요청서에 확인된 바와 같이 본 출원이 이익 또는 이에 대한 우선권을 주장하는, 각각의 출원은 이의 전체 내용이 모든 목적을 위해 참조로 본원에 포함된다.

[0003] 분야

[0004] 본 개시내용은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소를 포함하는 방사선-감응 막을 현상하거나 처리하기 위한 산의 용도에 관한 것이다. 산은 네거티브 톤 현상 공정에 의해 패턴을 형성하거나 잔류 레지스트 구성요소를 추가로 제거함으로써 현상된 패턴을 처리하는 데 이용될 수 있다.

배 경 기 술

[0005] 반도체 제조가 계속 발전함에 따라, 피처(feature) 크기는 계속해서 줄어들고 새로운 가공 방법이 필요하다. 발전이 이루어지고 있는 한 가지 분야는, 예를 들어 리소그래피 방사선에 대해 감응성인 포토레지스트 물질을 사용하는 패터닝의 맥락에 있다.

[0006] 본원에 제공된 배경 기술 설명은 개시내용의 맥락을 일반적으로 나타낼 목적을 위한 것이다. 현재 이름이 올라 있는 발명자들의 작업물은, 출원 시점에 선행 기술로서 달리 인정되지 않을 수 있는 설명의 측면뿐만 아니라 본 배경기술 섹션에 기재된 정도까지는, 본 개시내용에 대한 선행기술로서 명시적으로 또는 묵시적으로 인정되지 않는다.

발명의 내용

[0007] 본원의 다양한 실시양태는 기판 상에 포토레지스트(PR) 물질을 현상하거나 처리하기 위한 방법, 물질, 장치, 및 시스템에 관한 것이다. 특히, PR 막은 2 이상의 높은 흡수 원소를 포함한다. 이러한 원소의 조합을 갖는 것이 막의 흡수 특성을 개선할 수 있는 한편, 현상 중에 이러한 원소를 제거하거나 용해하는 것은 어려울 수 있다. 2 이상의 높은 흡수 원소를 갖는 이러한 막을 제거하기 위해, 산(증기 또는 액체 형태로)을 이용하는 방법 및 공정이 본원에 기재된다. 이러한 원소의 비제한적인 예는 주석(Sn), 인듐(In), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te), 이들의 옥사이드, 이들의 합금, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0008] 하나의 예에서, 산은 네거티브 톤 현상 공정에 의해 패턴을 형성하는 데 이용될 수 있다. 네거티브 톤 현상이 유기금속 포토레지스트(PR)를 이용하는 경우, 방사선-노출 영역은 처리되어 조밀한 금속 옥사이드(MOx)-함유 네트워크를 제공할 수 있다. 산은 비노출 영역을 제거하기 위해 건식 현상 공정 또는 습식 현상 공정으로서 사용될 수 있다. 산의 사용은, 심지어 2 이상의 상이한 높은 흡수 원소를 가질 수 있음에도 불구하고, 이러한 영역을 제거하는 데 도움을 줄 수 있다.

[0009] 다른 예에서, 산은 잔여 레지스트 구성요소를 추가로 제거함으로써 현상된 패턴을 처리하는 데 이용될 수 있다. 산의 사용은, 이러한 종이 2 이상의 높은 흡수 원소를 포함하는 경우에도, 현상 후 남아있는 임의의 잔류 종을 제거하는 데 도움을 줄 수 있다. 예를 들어, 이러한 잔류 종은 휘발성 금속 종을 포함할 수 있다. 여기에서, 산은 건식 처리 공정 또는 습식 처리 공정으로서 제공될 수 있다.

[0010] 따라서, 제1 양태에서, 본 개시내용은 방사선 감응 레지스트 막을 패터닝 방사선원에 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 갖는 노출된 레지스트 막을 제공하는 단계로서, 레지스트 막은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소를 포함하는 단계; 비노출 영역을 제거함으로써 노출된 레지스트 막을 현상하여, 네거티브 톤 현상 공정에 의해 패턴을 형성하는 단계; 및 선택적으로 패턴을 처리하는 단계를 포함하는 방법을 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 방법은 산의 존재 하에서 상기 현상을 수행하는 단계, 또는 산의 존재 하에서 상기 패턴 처리를 수행하는 단계를 포함한다.

[0011] 일부 실시양태에서, 방법은 산의 존재 하에서 상기 현상을 수행하는 단계를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 현상은 건식 현상 공정을 포함한다.

[0012] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 노출된 막에 산의 증기를 전달하는 것을 포함한다. 비제한적인 산은 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 실릴 할라이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 무기산은 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 하이드로젠 아이오다이드(HI), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 유기산은 적어도 약 15 Torr의 증기압을 포함한다. 다른 실시양태에서, 유기산은 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0013] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 노출된 막에 산을 제공하도록 구성된 반응물의 증기를 전달하는 것을 포함한다. 산을 제공하도록 구성된 비제한적인 반응물은 트리클로로보란(BCl_3), 트리브로모보란(BBr_3), 트리아이오도보란(BI_3)을 포함하는 할로겐화 보란, 테트라클로로실란($SiCl_4$), 테트라브로모실란($SiBr_4$), 테트라아이오도실란(SiI_4)을 포함하는 할로겐화 실란, 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이

드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0014] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 추가로 산소-함유 시약의 증기를 전달하는 것을 포함한다. 비제한적인 산소-함유 시약은 산소(O_2), 오존(O_3), 하이드로젠 퍼옥사이드(H_2O_2)를 포함하거나, 기타 시약은 하나 이상의 산소 원자를 포함한다.

[0015] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 습식 현상 공정을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 현상은 용매 중 산을 전달하는 것을 포함한다. 비제한적인 산은 무기산(예를 들어, 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 하이드로젠 아이오다이드(HI), 인산, 황산, 및 이들의 조합), 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산(예를 들어, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 시트르산, 또는 이들의 조합), 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 본원에 기재된 임의의 것, 또는 이들 중 임의의 조합을 포함한다. 비제한적인 용매는 수성 용매 또는 유기 용매, 예컨대 물, 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0016] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 비노출 영역 내에서 존재하는 휘발성 생산물을 제거하기 위해 약 -10℃ 내지 200℃의 온도에서 수행된다. 추가의 실시양태에서, 방법은 (예를 들어, 상기 현상 후에) 플라즈마-기반 에칭 공정을 수행하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에서, 방법은 (예를 들어, 상기 현상 후에) 현상 후 베이킹(PDB)을 수행하는 단계를 포함한다.

[0017] 일부 실시양태에서, 방법은 산의 존재 하에서 상기 패턴 처리를 수행하는 단계를 포함한다. 비제한적인 산은 본원에 기재된 임의의 것, 예컨대 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 이들 중 임의의 조합을 포함한다.

[0018] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 산성 현상액의 사용을 포함한다. 선택적으로, 이러한 산성 현상액은 패턴을 제공하기 위해 사용될 수 있으며, 이후 본원에 기재된 산의 존재 하에서 처리될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 현상은 증기-기반 산성 에천트(echant)의 사용을 포함한다. 비제한적인 증기-기반 산성 에천트는 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 붕소 트리클로라이드(BCl_3), 실리콘 테트라클로라이드($SiCl_4$), 수소 가스(H_2) 및 염소 가스(Cl_2)의 조합, 또는 수소 가스(H_2) 및 브롬 가스(Br_2)의 조합, 또는 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-

이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0019] 일부 실시양태에서, 상기 처리는 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소 중 적어도 하나를 함유하는 잔류 종을 제거하는 것을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 처리는 건식 공정을 포함한다. 예를 들어, 상기 처리는 노출된 막에 산 또는 산을 제공하도록 구성된 반응물의 증기를 전달하는 것을 포함할 수 있다.

[0020] 다른 실시양태에서, 상기 처리는 습식 공정을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 처리는 용매 중 산을 전달하는 것을 포함한다. 비제한적인 산은 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 본원에 기재된 임의의 산, 또는 이들 중 임의의 조합을 포함한다.

[0021] 일부 실시양태에서, 방법은 추가로 (예를 들어, 상기 처리 후에) 패턴을 용매(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 용매)로 헹구는 단계를 포함한다. 이러한 헹굼 후에, 선택적 건조 작업이 수행될 수 있다.

[0022] 제2 양태에서, 본 개시내용은, 패터닝 방사선원에 방사선 감응 레지스트 막을 노출하여서, 노출 영역 및 비노출 영역을 갖는 노출된 레지스트 막을 제공하는 단계로서, 레지스트 막은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 이상의 원소를 포함하는, 단계; 비노출 영역을 산으로 제거함으로써 노출된 레지스트 막을 현상하여, 네거티브 톤 건식 현상 공정에 의해 패턴을 형성하는 단계; 및 플라즈마-기반 에칭 공정으로 패턴을 처리하는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.

[0023] 일부 실시양태에서, 상기 현상은 산소-함유 시약(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것)을 포함한다.

[0024] 일부 실시양태에서, 방법은 추가로 (예를 들어, 상기 현상 후에) 현상 후 베이킹(PDB)을 수행하는 단계를 포함한다.

[0025] 일부 실시양태에서, 레지스트 막은 극자외선(EUV)-감응 포토레지스트 층 또는 EUV-감응 무기 포토레지스트 층을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 패터닝 방사선원은 EUV 방사선원을 포함한다.

[0026] 일부 실시양태에서, 방법은 추가로 (예를 들어, 상기 노출 전에) 기판의 표면 상에 방사선 감응 레지스트 막을 도포하는 단계; 및 선택적으로 레지스트 막과 기판 사이에 방사선-흡수 층을 제공하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에서, 방법은 추가로 (예를 들어, 상기 노출 전에) 기판의 표면 상에 방사선-흡수 층을 제공하는 단계를 포함한다.

[0027] 일부 실시양태에서, 방법은 추가로 방사선 감응 레지스트 막을 방사선-흡수 층의 표면 상에 도포하는 단계를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 도포는 식 (I), 식 (II)를 갖는 구조를 포함하는 하나 이상의 전구체, 또는 본원에 기재된 임의의 전구체를 기판의 표면에 제공하는 것을 포함한다. 다른 실시양태에서, 상기 도포는 기판의 표면에 텔루륨(Te)을 포함하는 제1 전구체 및 주석(Sn)을 포함하는 제2 전구체를 제공하는 것을 포함하며, 제1 및 제2 전구체는 각각 임의의 순서로 또는 동시에 기판에 제공된다.

[0028] 또 다른 실시양태에서, 상기 방사선-흡수 층을 제공하는 단계는 제1 전구체를 제공하는 것을 포함하고, 상기 방사선 감응 레지스트 막을 도포하는 것은 제2 전구체를 제공하는 것을 포함하며, 여기서 제1 전구체는 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 제1 원자를 포함하고, 제2 전구체는 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 제2 원자를 포함하고, 제1 원자 및 제2 원자는 상이하다. 특정 실시양태에서, 제1 원자는 텔루륨(Te), 비스무스(Bi), 인듐(In), 또는 안티몬

(Sb)을 포함하고; 제2 원자는 주석(Sn)을 포함한다.

[0029] 제3 양태에서, 본 개시내용은 기판을 처리하기 위한 장치를 포함하고, 상기 장치는 각각 척 또는 페데스탈을 선택적으로 포함하는 하나 이상의 공정 챔버; 공정 챔버 및 관련된 유동-제어 하드웨어로의 하나 이상의 유입구; 및 적어도 하나의 프로세서 및 메모리를 갖는 제어기를 포함한다.

[0030] 일부 실시양태에서, 적어도 하나의 프로세서와 메모리는 서로 통신 가능하게 연결되고; 적어도 하나의 프로세서는 유동-제어 하드웨어와 적어도 작동 가능하게 연결되고; 메모리는, 적어도 하나의 프로세서를 제어하여 적어도 유동-제어 하드웨어를 제어하고, 본원에 기재된 방법 중 임의의 것을 유발하기 위한, 컴퓨터-실행 가능 인스트럭션을 저장한다.

[0031] 제4 양태에서, 본 개시내용은 레지스트 막을 형성하기 위한 장치를 특징으로 하고, 상기 장치는 증착 모듈, 패터닝 모듈, 현상 모듈, 선택적 처리 모듈, 및 하나 이상의 메모리 디바이스, 하나 이상의 프로세서, 및 머신-판독 인스트럭션을 포함하는 인스트럭션으로 코딩된 시스템 제어 소프트웨어를 포함하는 제어기를 포함한다.

[0032] 일부 실시양태에서, 증착 모듈은 레지스트 막(예를 들어, 패터닝 방사선 감응 막, 예컨대 EUV 감응 막)을 증착하기 위한 챔버를 포함하며, 여기서 챔버는 반도체 기판을 수용하도록 구성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 패터닝 모듈은 300 nm 미만의 파장 방사선의 공급원(예를 들어, 공급원은 30 nm 미만 파장 방사선의 공급원일 수 있음)을 갖는 포토리소그래피 도구를 포함한다. 일부 실시양태에서, 현상 모듈은 레지스트 막을 현상하기 위한 챔버를 포함한다. 다른 실시양태에서, 처리 모듈은 레지스트 막(예를 들어, 패턴을 갖는 레지스트 막)을 처리하기 위한 챔버를 포함한다.

[0033] 추가 실시양태에서, 인스트럭션은 (예를 들어, 증착 모듈에서) 반도체 기판의 상부 표면 상에 상대-반응물의 선택적 존재 하에 전구체의 증착을 유발하여 레지스트 막을 형성하기 위한 머신-판독 인스트럭션을 포함한다. 일부 실시양태에서, 이러한 증착은 패터닝 방사선 감응 막을 레지스트 막으로서 형성할 수 있다.

[0034] 일부 실시양태에서, 인스트럭션은 (예를 들어, EUV 노출에 의한) 패터닝 방사선 노출에 의해 직접적으로 300 nm 미만의 해상도로(예를 들어, 또는 30 nm 미만의 해상도로), (예를 들어, 패터닝 모듈에서) 레지스트 막의 패터닝을 유발하여, 방사선 노출 영역 및 방사선 비노출 영역을 갖는 노출된 막을 형성하기 위한 머신-판독 인스트럭션을 포함한다. 다른 실시양태에서, 노출된 막은 EUV 노출 영역 및 EUV 비노출 영역을 갖는다.

[0035] 다른 실시양태에서, 인스트럭션은 (예를 들어 현상 모듈에서) 방사선 노출 영역 또는 방사선 비노출 영역을 제거하여 레지스트 막 내에 패턴을 제공하기 위한 막의 현상을 유발하기 위한 머신-판독 인스트럭션을 포함한다. 특정 실시양태에서, 머신-판독 인스트럭션은 EUV 노출 영역 또는 EUV 비노출 영역의 제거를 유발하기 위한 인스트럭션을 포함한다. 일부 실시양태에서, 이러한 현상은 하나 이상의 산을 현상 모듈에 전달하는 것을 포함할 수 있다.

[0036] 다른 실시양태에서, 인스트럭션은 (예를 들어, 처리 모듈에서) 막의 처리를 유발하여 막으로부터 잔류 종을 제거하기 위한 머신-판독 인스트럭션을 포함한다. 일부 실시양태에서, 이러한 처리는 하나 이상의 산을 처리 모듈로 전달하는 것을 포함할 수 있다.

[0037] 본원의 임의의 실시양태에서, 산은 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 무기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 또는 카복실산을 포함한다. 이러한 산은 건식 공정(예를 들어, 증기로서) 또는 습식 공정(예를 들어, 액체로서) 내에 제공될 수 있다.

[0038] 본원의 임의의 실시양태에서, 산을 제공하도록 구성된 반응물은 트리클로로보란(BCl_3), 트리브로모보란(BBr_3), 트리아이오도보란(BI_3)을 포함하는 할로겐화 보란, 테트라클로로실란($SiCl_4$), 테트라브로모실란($SiBr_4$), 테트라아이오도실란(SiI_4)을 포함하는 할로겐화 실란, 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라

이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함한다. 또 다른 반응물이 본원에 기재된다.

[0039] 본원의 임의의 실시양태에서, 패터닝 방사선-감응 막은 극자외선(EUV)-감응 막, EUV-감응 무기 포토레지스트 층, 심자외선(DUV)-감응 막, 포토레지스트 막, 또는 포토패터닝 가능한 막을 포함한다.

[0040] 본원의 임의의 실시양태에서, 레지스트 막은 주석(Sn), 인듐(In), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te), 이들의 옥사이드, 이들의 합금, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0041] 본원의 임의의 실시양태에서, 레지스트 막은 화학 기상 증착(CVD) 막, 스핀-온 막, 유기금속 옥사이드 막, 유기금속 옥사이드 하이드록사이드 막, 주석 옥사이드 막, 또는 유기주석 옥사이드 막을 포함한다.

[0042] 본원의 임의의 실시양태에서, 전구체(예를 들어, 레지스트 막을 제공하기 위함)는 하기 식 (I)을 갖는 구조를 포함한다:

[0043] M_aR_b (I),

[0044] 상기 식에서, M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고; 각각의 R은, 독립적으로, H, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알케닐, 선택적으로 치환된 알케닐, 선택적으로 치환된 알키닐, 선택적으로 치환된 알콕시, 선택적으로 치환된 알카노일옥시, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노, 선택적으로 치환된 트리알킬실릴, 옥소, 음이온성 리간드, 중성 리간드, 또는 여러자리 리간드이고; a ≥ 1이고; b ≥ 1이다.

[0045] 본원의 임의의 실시양태에서, 전구체(예를 들어, 레지스트 막을 제공하기 위함)는 하기 식 (II)를 갖는 구조를 포함한다:

[0046] $M_aR_bL_c$ (II),

[0047] 상기 식에서,

[0048] M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고;

[0049] 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 알콕시, 또는 L이고;

[0050] 각각의 L은, 독립적으로, 상대-반응물과 반응성인, 리간드, 음이온성 리간드, 중성 리간드, 여러자리 리간드, 이온, 또는 다른 모이어티이고, 여기서 R 및 L은 M과 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있거나, R 및 L이 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있고;

[0051] a ≥ 1이고; b ≥ 1이고; c ≥ 1이다.

[0052] 본원의 임의의 실시양태에서, 전구체(예를 들어, 레지스트 막을 제공하기 위함)는, InR_3(여기서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 또는 디케토네이트임); SnR_2 또는 SnR_4(여기서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 아릴, 사이클로펜타디에닐, 또는 디케토네이트임); BiR_3(여기서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알

킬, 모노-C_{1-12} 알킬아미노, 디-C_{1-12} 알킬아미노, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노, 또는 디케토네이트임); SbR_3(여기서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 또는 선택적으로 치환된 아미노임); 또는 TeR_2 또는 TeR_4(여기서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아릴, 하이드록실, 옥소, 또는 선택적으로 치환된 트리알킬실릴임)로부터 선택된 하나 이상의 전구체를 포함한다.

[0053] 본원의 임의의 실시양태에서, 상기 레지스트 막을 제공하는 것 또는 상기 레지스트 막을 증착하는 것은 추가로 상대-반응물을 제공하는 것을 포함한다. 비제한적인 상대-반응물은 산소 또는 칼코게나이드 전구체뿐만 아니라, 본원에 기재된 임의의 것(예를 들어, 산소(O_2), 오존(O_3), 물, 퍼옥사이드, 하이드로젠 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 물 플라즈마, 알코올, 디하이드록시 알코올, 폴리하이드록시 알코올, 플루오린화 디하이드록시 알코올, 플루오린화 폴리하이드록시 알코올, 플루오린화 글리콜, 포름산, 하이드록실 모이어티의 다른 공급원뿐만 아니라 이들의 조합을 포함한 산소-함유 상대-반응물)을 포함한다.

[0054] 본 개시내용의 다른 특징 및 이점은 다음의 설명 및 청구범위로부터 자명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0055] **도 1a-1d**는 비제한적인 패터닝 구조의 개략적인 다이어그램을 제시한다. 다음이 제공된다: (a) 30%의 상대적으로 낮은 EUV 흡수를 갖는 기판(101) 및 균질한 막(102)을 갖는 구조; (b) 90%의 상대적으로 높은 EUV 흡수를 갖는 기판(111) 및 균질한 막(112)을 갖는 다른 구조; (c) 기판(121) 및 구배 막(122)을 갖는 구조; 및 (d) 기판(131), 막(132), 및 막(132) 아래에 방사선-흡수 층(133)을 갖는 구조.

도 1e는 다양한 원소의 극자외선(EUV) 광흡수 단면을 나타내는 비제한적인 그래프를 제시한다. 내부 쉘 전자의 여기와 관련된 EUV 광(92 eV, 13.5 nm)의 흡수는 화학적 결합에 거의 의존하지 않을 수 있다.

도 2a-2c는 패터닝 구조를 제조하고 사용하기 위한 비제한적인 방법의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 3a-3d는 비제한적인 제1 전구체 및 비제한적인 제2 전구체 사이의 반응 도식을 나타낸다.

도 4a-4b는 레지스트 막과 함께 산을 이용하는 비제한적인 방법의 개략적인 다이어그램을 나타낸다. 다음이 제공된다: (a) 산을 이용한 네거티브 톤 현상 공정을 사용하는 비제한적인 방법(400); (b) 네거티브 톤 현상 공정을 사용하고 이후 산으로 처리하는 다른 비제한적인 방법(450).

도 5a-5e는 레지스트 막을 제조하고 사용하기 위한 비제한적인 방법의 개략적인 블록 다이어그램을 나타낸다.

도 6은 건식 현상을 위한 공정 스테이션(600)의 실시양태의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 7은 다중-스테이션 공정 도구(700)의 실시양태의 개략도를 나타낸다.

도 8은 유도 결합(inductively coupled) 플라즈마 장치(800)의 실시양태의 개략도를 나타낸다.

도 9는 반도체 공정 클러스터 도구 아키텍처(900)의 실시양태의 개략도를 나타낸다.

도 10은 건식 증착 장치(1000)의 예의 단면 개략도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본원은 본 개시내용의 특정 실시양태에 대해 상세히 참조한다. 특정 실시양태의 예가 첨부 도면에 예시된다. 본 개시내용은 이러한 특정 실시양태와 함께 설명될 것이지만, 본 개시내용을 이러한 특정 실시양태로 제한하려 의도되지 않은 점이 이해될 것이다. 반대로, 본 개시내용의 사상 및 범위 내에 포함될 수 있는 바, 대안, 수정 및 등가물을 포괄하도록 의도된다. 이어지는 설명에서는, 본 개시내용의 완전한 이해를 제공하기 위해서 수많은 특정 세부 사항이 제시된다. 본 개시내용은 이들 특정 세부 사항의 일부 또는 전부 없이도 실시될 수 있다. 다른 예에서, 본 개시내용을 불필요하게 모호하게 하지 않기 위해 널리 공지된 공정 작업은 상세히 설명되지 않았다.

[0057] 본 개시내용은 2 이상의 높은 흡수 원소를 포함하는 포토레지스트(PR) 막을 처리하는 방법에 관한 것이다. 원자를 다르게 하는 것은 방사선 흡수에 다른 민감도를 나타낼 수 있다. 막 내에 높은 흡수 원소의 농도를 증가시킴으로써, 막의 흡수 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 원소의 비제한적인 예는 주석(Sn), 인듐(In), 비스무스(Bi), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te)뿐만 아니라, 본원에 기재된 다른 것들을 포함한다. 이러한 막은 또한, 이러한 원

소를 포함하는 흡수 층을 포함하도록 구성될 수 있고, 본원의 방법 및 공정은 이러한 흡수 층을 갖는 막을 현상하는 데 사용될 수 있다.

[0058] PR 막에서의 방사선 민감도를 추가로 개선할 수 있는 다른 전략은 막 조성이 수직으로 등급화되어, 깊이-의존적 방사선 민감도를 야기하는 막을 생성하는 것이다. 높은 흡수 계수를 갖는 균질한 PR에서, 막 깊이 전체에 걸쳐 광 세기를 감소시키는 것은 더 높은 방사선 선량을 이용하여 최하부가 충분히 노출되도록 보장할 수 있다. 막의 최상부에 비해 막의 최하부에서 높은 방사선 흡수율을 갖는 원자의 밀도를 증가시킴으로써(예를 들어, 방사선 흡수를 증가시켜 구배를 생성함으로써), 더 높은 흡수 막의 최하부를 향해 더욱 균일하게 흡수(및 2 차 전자의 효과)를 분배하면서 이용가능한 광자를 더욱 효율적으로 사용하는 것이 가능해진다. 본원의 방법 및 공정은 이러한 구배 막을 현상하는 데 사용될 수 있다. 패터닝 구조 및 막의 다른 예는 **도 1a-1d**에 기재되어 있다.

[0059] 특히, 본원의 방법은 건식 공정 또는 습식 공정의 일부로서 산을 이용하여, 2 이상의 높은 흡수 원소를 갖는 막을 현상하거나 처리한다. 2 이상의 상이한 원소의 존재는 방사선 흡수를 개선할 수 있지만, 이러한 원소를 포함하는 소망하지 않는 영역을 제거하는 것은 어려울 수 있다. 두 원소(예를 들어, 주석(Sn) 및 텔루륨(Te))를 갖는 이금속 막의 예를 취하면, Te-함유 종은 이러한 종이 낮은 휘발성을 나타낼 수 있기 때문에 제거하기가 어려울 수 있다. 또한, 대부분의 용매는 Sn-함유 종 및 Te-함유 종 둘 다를 용해시키지 않는다. 본원에서 산-함유 현상 공정(예를 들어, 방사선-비노출 영역을 제거하기 위함) 및 산-함유 처리 공정(예를 들어, 현상 후에 잔류 금속-함유 종을 제거하기 위함)이 기재되며, 이러한 공정은 습식 또는 건식일 수 있다.

[0060] 비제한적인 하나의 실시양태에서, 본 개시내용은 높은 흡수 금속-함유 포토레지스트(PR) 막(예를 들어, Sn 및 Te 함유 이금속 PR)을 위한 건식 현상 방법을 포함한다. 특정 비제한적인 실시양태에서, PR 막은 극자외선(EUV) 리소그래피와 함께 이용된다. 막 내로 포함된 이러한 높은 흡수 금속 원소(예를 들어, Te, 안티몬(Sb), 비스무스(Bi) 등)의 존재는 추가로 EUV 흡수를 하고 잠재적으로 더 낮은 리소그래피 비용을 가질 수 있다.

[0061] 새로운 원소의 혼입은 일반적으로 PR의 조성 및 특징을 변경하며, 이러한 변경은 추가의 현상 방법을 요구할 수 있다. 산(예를 들어, 무기산; 하이드로젠 할라이드, 예컨대 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr) 등; 유기산, 예컨대 트리플루오로아세트산, 또는 본원에 기재된 다른 것들)의 증기를 사용함으로써, 이러한 이금속 PR 막(또는 2 이상의 높은 흡수 원소를 갖는 다른 막)이 현상되어, 네거티브 톤 패턴을 생성할 수 있다.

[0062] 일부 실시양태에서, 현상은 산을 포함하거나 또는 산을 제공하도록 구성된 반응물을 포함하는 증기를 제공하는 것을 포함한다. 비제한적인 산 및 시약이 본원에 기재된다. 하나의 예에서, 산은 할로겐-함유 산(예를 들어, HBr, HCl, HI, HF 등)을 포함하고, 시약은 이러한 산을 제공할 수 있는 것들을 포함한다. 이러한 시약의 예는 붕소 할라이드(예를 들어, BX_3, 여기서 X는 F, Cl, Br, 또는 I임), 실리콘 할라이드(예를 들어, SiX_4, 여기서 X는 F, Cl, Br, 또는 I임), 하이드로젠 할라이드(예를 들어, HX, 여기서 X는 F, Cl, Br, 또는 I임), 수소 가스(H_2), 및 할로겐 가스(예를 들어, X_2, 여기서 X는 F, Cl, 또는 Br임), 및 이들의 조합(예를 들어, H_2와 X_2의 조합)을 포함한다.

[0063] 하나의 실시양태에서, 무기산 분자(예컨대 HCl, HBr, 및 가능하게는 HI)의 증기뿐만 아니라, 이들 산 분자(예를 들어, BCl_3 또는 $SiCl_4$)를 생성하기 위해 분해 또는 가수분해할 수 있는 분자는, 비노출된 막(예를 들어, 비노출된 유기 주석 텔루륨 막)을 선택적으로 제거할 수 있어서, 네거티브 톤 패턴을 생성할 수 있다. 하지만, 특정 원소의 반응 생산물(예를 들어, 텔루륨 할라이드, 예컨대 $TeCl_2$ 및/또는 $TeBr_2$)은 다른 원소(예를 들어, 주석 할라이드, 예컨대 $SnCl_4$ 및/또는 $SnBr_4$) 보다 훨씬 낮은 휘발성을 갖는다. 낮은 휘발성 종은 반응 생산물을 증발시키기 위해 증착 동안(예를 들어, 200℃까지) 또는 현상 후 하드 베이킹 단계 동안 더 높은 온도를 사용함으로써 제거될 수 있다.

[0064] 무기산 분자 외에도, 산은 유기산일 수 있다. 특정 실시양태에서, 산은 높은 증기압을 가지고, 비노출된 막을 선택적으로 제거한다. 유기산의 비제한적인 예는 트리플루오로아세트산, 포름산, 아세트산 등을 포함한다.

[0065] 특정 실시양태에서, 현상은 보다 일관된 에칭 결과를 생산하기 위해, 산소-함유 시약(예를 들어, 산소 가스(O_2), 오존(O_3), 하이드로젠 퍼옥사이드(H_2O_2) 등)과 조합된 산의 사용을 포함할 수 있다.

[0066] 모든 유용한 공정 조건은 현상 중에 적용될 수 있다. 예를 들어, 공정은 약 3 Torr 미만(예를 들어, 예컨대 10 mTorr 내지 2 Torr)의 압력에서, 약 -10℃ 내지 150℃(예를 들어, -10℃ 내지 100℃ 또는 0℃ 내지 150℃)의

온도에서, 1 내지 1000 표준 입방센티미터/분(sccm)의 유량, 예를 들어, 약 1 내지 500 sccm으로 수행될 수 있다.

[0067] 또한, 현상은 임의의 유용한 온도를 포함할 수 있다. 건식 현상 공정의 경우, 작업 온도는 비노출 영역에서 휘발성 반응 생산물(예를 들어, 텔루륨 할라이드, 텔루륨 아세테이트, 및 기타 금속- 또는 준금속-함유 종)을 제거하기 위해 150℃까지를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 공정은 더 많은 휘발성 종에 대한 현상 후 베이킹(PDB) 작업(예를 들어, 250℃까지의 온도에서의 PDB)을 포함할 수 있다.

[0068] 일부 금속- 또는 준금속-함유 종의 낮은 휘발성으로 인해, 건식 현상 공정은 기판 상에 남아있는 잔류 레지스트 구성요소를 야기할 수 있다. 이러한 구성요소를 제거하기 위해, 플라즈마-기반 에칭 작업이 현상 후에 선택적으로 수행될 수 있다. 플라즈마는 임의의 유용한 화학, 불활성 가스, 또는 반응성 가스: $C_xF_yH_z$,(여기서, x가 1-6이고, y가 1-12이고, z가 0-12임), C_xF_y(여기서, x는 1-6이고, y는 2-12임), 탄소 테트라플루오라이드(CF_4), 헥사플루오로-2-부틴(C_4F_6), 플루오로메탄(CH_3F), 디플루오로메탄(CH_2F_2), 트리플루오로메탄(CHF_3), 옥타플루오로사이클로부탄(C_4F_8), 및 이들의 조합을 포함한 플루오로탄소; 수소(H_2); 붕소-함유 가스, 예컨대 붕소 클로라이드(BCl_3), 붕소 트리플루오라이드(BF_3), 보란(BH_3), 디보란(B_2H_6) 등; 하이드로젠 할라이드, 예컨대 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr) 등; 할로겐-함유 가스, 예컨대 염소(Cl_2), 질소 트리플루오라이드(NF_3), 브롬(Br_2), 불소(F_2) 등; 산소-함유 가스, 예컨대 산소(O_2), 오존(O_3), 이산화탄소(CO_2), 일산화탄소(CO), 아산화질소(N_2O), 산화질소(NO) 등; 불활성 가스, 예컨대 아르곤(Ar), 질소(N_2), 헬륨(He), 크립톤(Kr) 등; 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0069] 이러한 플라즈마는, 유도 결합 플라즈마(ICP) 또는 용량 결합 플라즈마(CCP)일 수 있는, 원격 플라즈마 또는 *제자리(in situ)* 플라즈마일 수 있다. 추가의 플라즈마 조건은, 약 50 W 내지 약 2000 W의 플라즈마에서의 ICP 세트; 약 0 V 내지 500 V의 인가된 바이어스를 포함한 본원에 기재된 임의의 것을 포함한다.

[0070] 비제한적인 하나의 실시양태에서, 본원의 방법 및 공정은, 증착, 노출, 및 현상이 건식 공정만을 포함하는, 모든 건식 공정을 포함한다. 다른 실시양태에서, 방법 및 공정은 현상된 패턴의 건식 증착, 건식 노출, 건식 현상, 및 건식 처리를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 습식 공정은, 예컨대 건식 증착, 건식 노출, 및 습식 현상; 습식 증착, 건식 노출, 및 건식 현상; 습식 증착, 건식 노출, 및 습식 현상; 건식 증착, 건식 노출, 습식 현상, 및 현상 패턴의 습식 처리; 건식 증착, 건식 노출, 습식 현상, 및 현상 패턴의 건식 처리; 습식 증착, 건식 노출, 건식 현상, 현상 패턴의 습식 처리; 습식 증착, 건식 노출, 건식 현상, 및 현상 패턴의 건식 처리; 습식 증착, 건식 노출, 습식 현상, 및 현상 패턴의 습식 처리; 및 습식 증착, 건식 노출, 습식 현상, 현상 패턴의 건식 처리를 포함하는 방법으로 구현될 수 있다.

[0071] 다른 비제한적인 실시양태에서, 본 개시내용은 높은 흡수 금속-함유 PR 막(예를 들어, Sn 및 Te 함유 이금속 PR)을 위한 습식 현상 방법을 포함한다. 특히, 습식 현상은 용매 중 산을 막에 전달하는 것을 포함한다. 비제한적인 산 및 용매는 본원의 임의의 것을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 산은 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 실릴 할라이드이다. 다른 실시양태에서, 용매는 수성 용매, 유기 용매뿐만 아니라, 이들의 조합 또는 혼합물이다.

[0072] 다른 용매 또는 용매 혼합물 중 산 용액을 사용함으로써, 이러한 높은 흡수 PR 막이 현상될 수 있어서, 네거티브 톤 패턴을 생성한다. 산 농도 및 용매/용매 혼합물의 타입 둘 다는 선택성, 에칭률, 및 결과적으로 레지스트의 노출 민감도에 영향을 미칠 수 있다.

[0073] 메커니즘에 의해 제한되기를 바라지 않고, 이러한 타입의 높은 흡수 레지스트에 대한 습식 현상 전략은 노출 및 노출 후 베이킹(PEB)시 용해도 스위치에 의존한다. 예를 들어, Te와 같은 원소를 막 내로 혼입함으로써, 본 발명자들은 Te가 없는 막과 비교하여, EUV 흡수를 증가시키는 것을 증명하였다. 하지만, 비노출 및 노출 Sn-Te 막 둘 다는 대부분의 일반적인 유기 용매에서 가용성이 아닐 수 있다. 상이한 용매 또는 용매 혼합물 중의 산 용액은 선택적으로 비노출 SnTe 레지스트 물질을 제거하여서, 네거티브 톤 패턴을 생성할 수 있다는 것이 본원에 기재된다. 이러한 산 용액은 2 이상의 높은 흡수 원소를 함유하는 본원에 기재된 임의의 막에 사용될 수 있다. 일부 비제한적인 실시양태에서, 습식 현상은 PEB 작업을 포함한다.

[0074] 비제한적인 산은 본원에 기재된 임의의 것을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 산은 무기산, 예컨대 하이드로젠 할라이드, 포스포러스 옥소산, 또는 설퍼 옥소산이며, 이는 약 0.01%(v/v) 이상의 농도에서 선택성 및 높은 에

칭률을 나타낸다. 더 약한 산, 예컨대 유기산은, 더 높은 농도(예를 들어, 최대 약 10%(v/v) 또는 15%(v/v)의 용매 중 산)에서 이용될 수 있다.

[0075] 다양한 용매는 하나 이상의 산 내에서 조합될 수 있다. 위에 언급된 산과 함께 수성 용매 및 다양한 유기 용매(예를 들어, 이소프로필 알코올(IPA), 2-헵탄온, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), n-부틸 아세테이트 등)둘 다는 습식 현상액으로서 작업할 수 있다. 용매/용매 혼합물의 선택은 선택성 및 에칭률에 영향을 미칠 수 있다. 또, 다른 비제한적인 용매는 알코올(예를 들어, 이소프로필 알코올(IPA)), 케톤(예를 들어, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 또는 아세톤), 에스테르(예를 들어, n-부틸 아세테이트, γ-부티로락톤, 또는 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP)), 또는 에테르, 예컨대 글리콜 에테르(예를 들어, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME) 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA))뿐만 아니라 이들의 조합을 포함한다.

[0076] *패터닝 구조*

[0077] 본원의 방법 및 공정은 본원에 기재된 레지스트 막을 현상 또는 처리하기 위해 이용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 레지스트 막은 패터닝 구조 내에 제공되며, 이는 결국 기판의 표면 상에 배치된 레지스트 막(또는 이미징 층)을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 패터닝 구조는 레지스트 막, 기판, 및 레지스트 막 및 기판 사이에 배치된 방사선-흡수 층을 포함한다. 특정 실시양태에서, 방사선-흡수 층의 존재는 레지스트 막의 증가된 방사선 흡수율 및/또는 패터닝 성능을 제공한다. 다른 실시양태에서, 레지스트 막은 방사선 흡수율 및/또는 패터닝 성능을 증가시키는 원자를 포함한다.

[0078] 일반적으로, 층을 통한 광자 흡수는 깊이에 의존한다. 균질한 층 또는 막이 방사선에 노출되는 경우, 층의 하부 부분이 동일한 층의 상부 부분과 비교하여 더 적은 방사선의 선량에 노출되는데, 그 이유는 더 적은 광자가 하부 부분에 도달하기 때문이다. 따라서, 층의 전체 깊이를 통해 충분하고 균일한 노출을 보장하기 위하여, 층은 충분한 방사선의 투과를 제공해야 한다. **도 1a**에서 볼 수 있는 바와 같이, 균질한 레지스트 막(102)은 기판(101)의 최상부 표면 상에 배치된다. 방사선에 노출 시, 균질한 층을 통한 광흡수(105)는 깊이에 의존하며, 기판을 향한(및 층(102)의 하부 부분에서) 더 낮은 값(105a) 및 기판으로부터 떨어진(및 층(102)의 상부 부분에서) 더 높은 값(105b)을 갖는다. 하나의 비제한적인 경우에서, **도 1a**의 레지스트 막(102)은, 70% 투과율과 함께 30%의 상대적으로 낮은 EUV 흡수를 갖는 균질한 유기주석 옥사이드 포토레지스트이다.

[0079] 흡수를 증가시키기 위해, 하나의 전략은 더 높은 방사선 흡수를 갖는 물질을 이용하는 것을 포함할 수 있다. 하지만, 이러한 전략은 덜 효과적인 레지스트를 제공할 수 있다. 예를 들어, **도 1b**의 패터닝 구조는 10% 투과율과 함께 상대적으로 높은 90%의 EUV 흡수율을 갖는 균질한 막(112)일 수 있다. EUV 흡수 및 수득된 화학이 포토레지스트의 최상부을 향해 가중될 수 있기 때문에, 이 포토레지스트는 일반적으로 패터닝 적용에 덜 효과적일 것이다.

[0080] 레지스트 막에서의 EUV 민감도를 추가로 개선할 수 있는 다른 전략은 막 조성이 수직으로 등급화된 막을 생성함으로써, 깊이-의존적 EUV 민감도를 야기하는 막을 생성하는 것이다. 높은 흡수 계수를 갖는 균질한 PR에서, 막 깊이 전체에 걸쳐 감소하는 광 강도는 최하부가 충분히 노출되는 것을 보장하도록 더 높은 EUV 선량을 필요로 하게 한다. 막의 상부에 비해 막의 하부에서 높은 EUV 흡수를 갖는 원자의 밀도를 증가시킴으로써(예를 들어, EUV 흡수가 증가하는 구배를 생성함으로써), 더욱 높은 흡수 막의 최하부를 향해 더 균일하게 흡수(및 2 차 전자의 효과)를 분배하면서 이용가능한 EUV 광자를 더욱 효율적으로 사용하는 것이 가능하게 된다.

[0081] 등급화된 막은 임의의 유용한 원자 또는 농도 구배를 포함할 수 있다. 하나의 예에서, 등급화된 막은 적어도 제1 금속(M1)의 제1 농도 및 제2 금속(M2)의 제2 농도에 의해 특징화되며, 여기서 M1 및 M2는 상이하다. 다른 예에서, 등급화된 막은 높은 EUV-흡수 단면을 갖는 하나 이상의 원자의 농도 구배에 의해 특징화된다. 또 다른 예에서, 등급화된 막은 막 층 전체에 걸쳐 수직으로 변화하는 제1 금속(M1)의 농도에 의해 특징화된다. 높은 EUV-흡수 단면을 갖는 비제한적인 원자는 아이오딘(I), 텔루륨(Te), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 비스무스(Bi), 또는 이들의 조합을 포함한다. 또 다른 예에서, 등급화된 막은 탄소 함량(예를 들어, 알킬 함량)의 농도 구배에 의해 특징화된다.

[0082] **도 1c**는 등급화된 막을 갖는 예시적인 패터닝 구조를 제공한다. 특히, 구조는 최상부 표면을 갖는 기판(121)(예를 들어, 반도체 기판) 및 기판(121)의 최상부 표면 상에 배치된 막(122)을 포함할 수 있으며, 막(122)은 EUV 흡광도 및/또는 금속 함량 및/또는 금속 타입의 변화에 의해 특징화되는 수직 구배를 갖는다. 방사선 노출 시, 구배 층을 통한 광흡수(125)는 깊이 의존적이며, 기판을 향해(및 층(122)의 하부 부분에서) 더 낮은 값(125a)

및 기판으로부터 떨어진(및 층(122)의 상부 부분에서) 더 높은 값(125b)을 가진다. 전체적으로, 구배는 레지스트 층(122)의 최상부 및 최하부 부분 사이에 더 균일한 흡수(125)를 제공한다.

[0083] 하나의 예에서, 구배 막(122)은 막의 최상부 부분에서 제1 금속(M1)의 제1 농도 및 막의 최하부 부분에서 제2 금속(M2)의 제2 농도를 포함할 수 있으며, 여기서 M1 및 M2는 상이하다. 하나의 예에서, 제1 농도는 제2 농도보다 크다. 다른 예에서, 제1 농도는 제2 농도보다 작다. 비제한적인 구배는 선형 구배, 지수 구배, S자형 구배 등을 포함한다. 특정 실시양태에서, EUV-반응성 유기 모이어티의 구배 밀도 막은 막에서의 모든 깊이에서 EUV 노출 영역의 더 균질한 막 특성을 얻을 수 있으며, 이는 현상 공정을 개선하고, EUV 민감도를 개선하고/하거나, 패터닝 품질을 개선(예를 들어, 개선된 선폭 거칠기(LWR) 및/또는 라인 에지 거칠기(LER)를 가짐)할 수 있다.

[0084] 다수의 경우에서, 기판 상에 증착된 레지스트 물질은 레지스트 막의 두께에 따른 조성 구배를 포함한다. 일부 이러한 경우에, 포토레지스트 물질은 M1에 추가로 M2를 포함하며, 여기서 M2는 높은 EUV-흡수 단면을 갖는 금속이고 M1과 상이하고, 포토레지스트 물질 내의 조성 구배는 포토레지스트 물질 내의 상이한 수직 위치에서 M1:M2의 상이한 비율을 제공한다. 일부 실시양태에서, 레지스트 물질에서의 조성 구배는 레지스트 물질 내의 상이한 수직 위치에서, M1:R(리간드)의 상이한 비율을 제공할 수 있다. 일부 이러한 경우에, R에 결합된 금속 원자의 비율은 포토레지스트 물질 내의 상이한 수직 위치에서 변할 수 있다.

[0085] 일부 실시양태에서, 포토레지스트 물질에서의 조성 구배는 포토레지스트 물질 내의 상이한 수직 위치에서 아이오딘(I), 텔루륨(Te), 또는 높은 방사선-흡수 단면을 갖는 다른 원자의 상이한 농도를 제공할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 조성 구배는 포토레지스트 물질의 최상부 부분과 비교하여, 포토레지스트 물질의 최하부 부분에서 더 높은 밀도의 높은-EUV 흡수 원소를 제공할 수 있으며, 최하부 부분은 최상부 부분 전에 증착된다. I 및 Te는 임의의 유용한 방식으로 도입될 수 있다. 하나의 예에서, 아이오딘은 전구체의 증착 동안 하이드로젠 아이오다이드(HI) 또는 적합한 알킬 아이오다이드로서 도입될 수 있으며, 아이오딘 공급원의 유량이 증착 내내 달라질 수 있거나, 증착 동안 특정 시간에 도입될 수 있다. 다른 예에서, 아이오딘은 플라즈마의 선택적 존재 하에 아이오딘 증기(I_2)로서 도입될 수 있다. 또 다른 예에서, 텔루륨은 증착 동안 전구체 또는 상대-반응물로서 도입될 수 있으며, 텔루륨 공급원의 유량은 증착 내내 변화될 수 있거나, 증착 동안 특정 시간에 도입될 수 있다.

[0086] 유사한 전략(또한 염기 화학으로서 트리스(t-부톡시)이소프로필주석 및 물을 이용하는 것)은 계면 근처의 아이오딘과의 구배 도핑을 달성하기 위하여, 낮은 농도의 HI(또는 적합한 알킬 아이오다이드)를 물과 함께 이용하여 아이오딘의 구배 도입을 위해 사용될 수 있다. 다른 Sn-함유 전구체 및 I-함유 반응물이 이러한 방식으로 이용될 수 있다.

[0087] 또 다른 전략은 산소보다 훨씬 더 높은 EUV 흡수 계수를 갖는 원소의 도입을 위한 물에 대한 대안적인(또는 추가의) 상대-반응물의 도입을 수반한다. 하나의 예는 텔루륨의 혼입이며, 여기서 Te-함유 반응물은 가스 상 상대-반응물로서 실행가능한 옵션을 제공한다. 증착이 진행됨에 따라, Te-함유 상대-반응물: Sn-함유 전구체의 비율이 감소하여, 막의 초기 부분과 비교하여 상대적으로 적은 Te 및 상대적으로 많은 Sn을 갖는 막을 형성할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 막은 예를 들어 오염 및 취급 문제를 최소화하는 것을 돕기 위해, 막의 최상부 표면 근처의 Te-미함유 조성으로 전이할 수 있다.

[0088] 레지스트 막에서 수직 조성 구배를 설계하는 전략은 특히 건식 증착 방법, 예컨대 CVD 및 ALD에 적용가능하고, 증착 동안 상이한 반응물(또는 전구체) 사이의 유동 비율을 조정함으로써 실현될 수 있다. 설계될 수 있는 조성 구배의 타입은, 상이한 높은-흡수 금속 간의 비율, EUV-절단가능한 거대한 기를 갖는 금속 원자의 비율(또는 관련있게, 금속 원자 및 EUV-절단가능한 거대한 기 사이의 비율), 높은-흡수 원소(예컨대 Te, 및 I)를 함유하는 거대한 기 또는 상대-반응물의 비율(또는 관련있게, 금속 원자 및 추가의 높은-흡수 원소, 예컨대 Te 및 I 사이의 비율), 및 본원의 조합을 포함한다.

[0089] 하나의 실시양태에서, **도 1c**의 레지스트 막(122)은, 40% 투과율과 함께 전체 60% EUV 흡수율을 제공하는 조성 구배를 갖는, 등급화된 주석-기반 EUV 포토레지스트이다. **도 1c**의 조성 구배에 의해 제공된 증가하는 EUV 흡수 구배는 레지스트 막(122)의 두께 전체에 걸쳐 더욱 균일한 흡수를 야기한다. 구배는 알킬 함량을 기초하여 형성될 수 있으며, 더 높은 SnO_2-유사 특성을 갖는 영역을 포함하는 것은 막에서의 EUV 흡수를 증가시킬 수 있다. 주어진 예는 막의 표면을 향해 Sn-알킬 함량이 모두 증가하지만, 교번하는 Sn-알킬 중질, Sn-알킬 경질 영역의 라미네이트 층이 존재하는 개념이 또한 구상된다.

[0090] 다양한 알킬 기를 갖는 등급화된 Sn-기반 레지스트를 제조하는 하나의 예는 테트라키스(디메틸아미노)주석 및 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석 전구체 및 상대-반응물로서 물을 사용하는 것을 포함한다. 테트라키스(디

메틸아미노)주석은 초기에 알킬 기(기본적으로 SnO_2 및 Sn-OH 유도체)에 결합되지 않는 비교적 조밀한 Sn의 성분을 생성하기 위해 중요한 구성요소에 대해 소수로서 도입될 수 있다. 테트라키스(디메틸아미노)주석: 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석 전구체의 비율은 막이 성장함에 따라 감소될 수 있다. 이는 막의 상부 표면을 향해 막에서 Sn-R 결합의 양이 증가하는 막을 생산할 수 있다. (이러한 공정에 의해 제조된 막의 흡수가 증가하는 예를 이하에 기재한다). 이 공정은 ALD 또는 CVD 방법 중 어느 하나에 의해 수행될 수 있다.

[0091] 흡수 구배를 포함하는 관련 접근법은 2 개의 전구체 - 둘 다 알킬 기를 갖지만, 하나는 다른 것보다 하나 이상의 알킬 리간드를 함유함 - 를 사용하는 다소 주석-기반 레지스트 막의 사용을 목표로 한다. 예를 들어, 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석 및 디이소프로필디(디메틸아미노)주석이 사용될 수 있다. 초기에, 디이소프로필디(디메틸아미노)주석의 유동은 막 증착 동안 도입되고, 비율은 막이 증착됨에 따라 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석의 유동에 비해 증가된다. 이는 막의 최하부에 대해 표면 상의 2 개의 알킬 기에 결합된 더 높은 양의 Sn을 갖는 막을 야기한다.

[0092] 등급화된 막을 생성하기 위한 다른 방법은 막의 초기 증착 동안 금속 중심에 결합된 알킬 기의 일부를 제거하기 위해 플라즈마를 사용하는 것을 포함한다. 예를 들어, Sn-알킬 결합은 진공 자외선(VUV) 또는 플라즈마로부터의 전자 또는 이온의 충격에 의해 플라즈마의 존재 하에 쉽게 절단된다. 이상적으로, 알킬 기는 단순히 제거하지만, 막을 에칭하지 않는 조건을 갖는 플라즈마가 사용된다. 예를 들어, O_2, Ar, He, 또는 CO_2 플라즈마가 사용될 수 있다. 막이 증착됨에 따라, 알킬 기를 제거하기 위한 플라즈마의 효율이 감소되고(즉, 플라즈마의 전력이 감소됨), 결국 오프된다. 이는 막의 최하부보다 막의 표면에서 더 높은 수의 M-알킬 결합을 갖는 등급화된 막을 야기할 수 있다.

[0093] EUV 레지스트 막에서의 조성 구배는 다양한 이익을 제공할 수 있다. 예를 들어, 막의 최하부 부분에 있는 고밀도의 높은-EUV-흡수 원소는 막의 상부 부분을 더 잘 노출시킬 수 있는 더 많은 2 차 전자를 효과적으로 생성할 수 있다. 또한, 이러한 조성적 구배는 또한 거대한, 말단 치환기에 결합되지 않는 더 높은 분율의 EUV 흡수 종과 직접 상관될 수 있다. 예를 들어, Sn-기반 레지스트의 경우에, 4 개의 이탈기를 갖는 주석 전구체의 혼입이 가능하여, 향상된 접착을 위한 계면에서의 Sn-O-기판 결합의 형성을 촉진한다.

[0094] 레지스트 막 하부에 방사선-흡수 층을 사용함으로써, 레지스트 막을 통한 방사선 흡수를 높일 수 있다. 예를 들어, 레지스트 막에 비해, 막의 최하부에 높은 EUV 흡수율을 갖는 원자의 증가된 밀도를 갖는 흡수 층을 제공함으로써, 패터닝 구조체의 하단을 향해 더욱 균일하게 흡수(및 2 차 전자의 효과)를 분배시키면서 이용가능한 EUV 광자를 더욱 효율적으로 사용하는 것이 가능하게 된다. 더욱이, 일부 예에서, 흡수 층은 패터닝 구조의 하부 부분을 더 양호하게 노출시킬 수 있는 더 많은 2 차 전자를 효과적으로 생성할 수 있다.

[0095] **도 1d**에 도시된 바와 같이, 패터닝 구조는 레지스트 막(132)뿐만 아니라, 레지스트 막(132) 아래에 및 기판(131) 위에 방사선-흡수 층(133)을 포함할 수 있다. 흡수 층이 없는 구조와 비교하여, 층(132)의 하부 부분(135a) 및 상부 부분(135b) 사이의 광흡수는 더욱 균일할 수 있다. 방사선 노출 시, 층을 통한 광흡수(135)는 흡수 층(133)에 의해 영향을 받고, 이는 레지스트 막의 최하부의 방사선 노출을 보조할 수 있는 추가의 2 차 전자(134)의 생성을 야기할 수 있다. 이러한 방식으로, 흡수 층이 없는 레지스트 막에서의 광흡수와 비교하여, 광흡수(135)를 개선할 수 있다.

[0096] 흡수 층은 높은 광흡수 단면을 갖는 원소(예를 들어, 금속 원자 또는 비-금속 원자)(또는 높은-흡수 원소), 예컨대 I, Te, In, Sn, Sb, 및/또는 Bi를 포함할 수 있다. 흡수 층은 또한 변화할 수 있고 알킬 기 C_nH_{2n+1}(바람직하게는 $n \geq 3$임)를 포함할 수 있고 불소 치환된 알킬 기를 포함할 수 있는, EUV-불안정 기를 포함할 수 있다. 이러한 원소 및 불안정 기는, 하나 이상의 전구체(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것)와 함께, 임의의 유용한 방식, 예컨대 스퍼터링 증착, PVD 공동-스퍼터링을 포함하는 물리 기상 증착(PVD), 화학 기상 증착(CVD), 플라즈마 향상된 CVD(PE-CVD), 저압 CVD(LP-CVD), 원자 층 증착(열 ALD 및 플라즈마 강화 ALD(PE-ALD)를 포함한 ALD), 스핀-코트 증착, 플라즈마-기반 증착, 열-유도 분해, 플라즈마-유도 분해, 전자-빔 공동-증발을 포함한 전자-빔(e-beam) 증착 등, 또는 이들의 조합에 의해 층으로서 제공될 수 있다. 흡수 층은 기판의 표면 상에 배치된 포토레지스트 층 또는 표면 개질 층일 수 있다.

[0097] 흡수 층 및 레지스트 막 중 하나 또는 둘 다는 높은-흡수 원소를 포함할 수 있다. 하나의 예에서, 흡수 층 및 레지스트 막 둘 다는 높은-흡수 원소를 포함한다. 흡수 층 및 레지스트 막 각각에서의 원소는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0098] 특히 비제한적인 예에서, 흡수 층은 레지스트 막과 비교하여, 증가된 방사선 흡수율을 갖는 것을 특징으로

한다. 예를 들어, 흡수 층은 거대한, 말단 치환기에 결합되지 않은 높은 분율의 EUV-흡수 종을 포함할 수 있다. 다른 예에서, 흡수 층은 레지스트 막에 존재하는 원소보다 더 높은 흡수 계수를 갖는 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 레지스트 막은 Sn을 포함할 수 있고, 흡수 층은 Te(예를 들어, Te 단독 또는 Te 및 Sn의 혼합물)를 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, 높은-흡수 원소의 농도는 레지스트 막에서보다 흡수 층에서 더 높다.

[0099] 흡수 층의 두께는 집적 도식에 따라 달라질 것이다. 5 nm 보다 더 깊게 생성된 2 차 전자가 막을 통해 레지스트 층 내로 통과할 가능성이 낮기 때문에, 생성된 흡수 층은 0.3 nm 내지 5 nm 범위로 매우 얇을 수 있다. 하지만, 포토레지스트 막에 대한 높은 에칭 선택성으로 에칭될 수 있는 임의의 EUV 흡수 층이 또한 더 두껍게 도포될 수 있고, 일부 경우에서, 이는 하층(underlayer) 디바이스 층이 에칭 마스크로서 하층 막을 사용하여 선택적으로 제거될 수 있도록 에칭 화학이 존재한다면 유리한 것을 증명할 수 있다.

[0100] 하나의 예에서, 흡수 층은 알킬 기 말단을 갖는 금속 옥사이드 또는 금속이다: 얇은 금속 옥사이드 또는 금속은 ALD 또는 CVD에 의해 증착될 수 있다. 예로는 SnOx, BiOx, 및 Te를 포함한다. 증착 후에, 막은 형태 MR_xL_y의 알킬 치환된 전구체로 캡핑될 수 있고, 여기서 M은 바람직하게는 높은 EUV 흡수를 갖는 금속이고, R은 알킬 또는 플루오로알킬 기이고, L은 얇은 금속 옥사이드 또는 금속의 표면과 반응하는 리간드이고, x는 1 이상의 정수이고, y는 1 이상의 정수이다. 상대-반응물은 리간드를 더 잘 제거하기 위해 사용될 수 있고, 기판 표면의 완전한 포화를 보장하기 위해 다수의 사이클이 반복될 수 있다. 이후 표면은 EUV-감응 레지스트 막이 증착되도록 준비된다. 한 가지 가능한 방법은 SnOx의 박막을 제조하는 것이다. 가능한 화학은 테트라키스(디메틸아미노)주석 및 상대-반응물, 예컨대 물 또는 O_2 플라즈마의 사이클링에 의한 SnO_2의 성장을 포함한다. 성장 후, 캡핑제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석 증기는 표면 상에서 유동될 수 있다.

[0101] 흡수 층은 광자 또는 방사선 흡수를 조절하는 것 외에도, 다른 기능을 제공할 수 있다. 하나의 예에서, 흡수 층은 광반응성 접착 층일 수 있고, 여기서 방사선에 대한 노출은 위에 놓인 레지스트 막에 대한 접착을 향상시킬 수 있다. 방사선 노출 전에, 흡수 층의 최상부 표면은 패터닝 방사선 노출 하에 절단가능한 불안정 모이어티를 포함할 수 있다. 노출 시, 불안정 모이어티는 반응성 중심을 제공할 수 있고, 이는 이후 흡수 층과 레지스트 막 사이의 공유 결합의 형성에 참여한다. 이러한 방식으로, 흡수 층의 최상부 표면은 광반응성 표면으로서 특징화될 수 있고, 흡수 층 자체는 광반응성 접착 층으로서 특징화될 수 있다.

[0102] 흡수 층의 증착의 장점은 기판보다 더 높은 EUV 단면을 갖는 임의의 원소로 관찰될 수 있다. 대부분의 이용된 탄소-기반 하층은 상대적으로 낮은 EUV 단면을 갖는다. 따라서, 매우 다양한 원소가 표면 개질에 적절할 수 있다. 일부의 특히 적합한 원소는 In, Sn, Sb, Te, I, Pb, 및 Bi를 포함하여, 높은 EUV 흡수 단면을 나타내고, 건식 에칭 공정을 사용하여 효과적으로 제거될 수 있는 것들이다(**도 1e** 참조). 이러한 원소의 합금 및 옥사이드 및 다른 화합물이 또한 사용될 수 있다.

[0103] 표면 개질에 의한 레지스트 막 및/또는 흡수 층. 표면 개질을 달성하기 위한 하나의 방법은 EUV-흡수 원소를 함유하는 반응성 종의 사용을 통한 것이다. 일부 반복에서, 반응성 종의 증기는 웨이퍼 위에 통과될 수 있다. 웨이퍼는 가열되어서 반응이 진행되기 위한 열 에너지를 제공할 수 있다. 일부 반복에서, 가열은 50-250℃ 사이일 수 있다. 일부 경우에서, 반응물의 펄스는 펌프 및/또는 퍼징 단계에 의해 분리되어 사용될 수 있다. 일부 경우에서, 상대-반응물은 ALD 또는 ALD-유사 성장을 야기하는 반응물 펄스 사이에서 펄스될 수 있다. 다른 예에서, 반응물 및 상대-반응물 둘 다는 동시에 유동될 수 있다. 표면 개질에 유용한 원소의 예로는 I, F, Sn, Bi, Sb, Te, 및 이들 화합물의 옥사이드 또는 합금을 포함한다.

[0104] 본 기술에 따른 표면 개질의 일부 예는 순수 원소 또는 이들의 임의의 충분히 휘발성인 화합물의 증발/승화를 포함한다. 코팅은 또한 다양한 스퍼터링 또는 물리 기상 증착 기술에 의해 적용될 수 있다.

[0105] 개질 공정은 EUV-불안정 기, 예컨대 알킬 기(예를 들어, *t*-부틸, *n*-부틸, *sec*-부틸, *i*-프로필 등) 또는 불소 치환된 알킬 기, 예컨대 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$로 종결된 표면을 남길 수 있다. 이러한 개질은 기판의 표면, 흡수 층의 표면, 및/또는 레지스트 막의 표면 상에 제공될 수 있다.

[0106] 원자 층 증착(ALD) 기술은 또한 이러한 박막을 제어가능하게 적용하기 위해 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 주석, 안티몬, 비스무스, 및/또는 텔루륨의 얇고, 높은 EUV 흡수 층(예를 들어, 주석 텔루라이드(SnTe) 막, 안티몬 텔루라이드(SbTe) 막, 또는 비스무스 텔루라이드(BiTe) 막에서와 같이)은, Te-함유 전구체(예를 들어, 비스(트리메틸실릴)텔루륨 또는 본원에 기재된 임의의 것)와 함께, 다양한 휘발성 금속 알콕사이드 기반의 전구체의 교번 유동을 사용하여 증착될 수 있다. 이러한 공정의 비제한적인 이점은 무기 금속 옥사이드-

기반 레지스트 상 층과의 접착을 최대화하기 위해 계면을 미세하게 조정하는 능력이다.

[0107] 본 개시내용에 따른 표면 개질을 달성하기 위해 적용될 수 있는 다른 방법은 플라즈마 기법을 통한 것이다. 플라즈마는 플라즈마 내의 반응성 종들이 표면과 반응하여 높은 EUV-흡수 원소를 증착하도록 타격될 수 있다. 플라즈마는 원격 플라즈마 또는 직접 플라즈마일 수 있다.

[0108] 이들 플라즈마 기술의 일부 예는 불활성 운반 가스 내의 아이오딘 증기(I_2)의 유동에서 생성된 플라즈마에 대한 노출에 의해 개질된 플라즈마-증착된 애셔블(ashable) 탄소 하드마스크(AHM) 막을 포함한다. I_2 플라즈마는 표면 C-C 결합을 파괴하고 그 자체를 삽입하여 표면에 C-I 작용기를 생성할 수 있는 반응성 I_2 또는 원자 I 종을 생성하는 데 사용될 수 있다. 이러한 플라즈마 전략은 대부분 C-C 단일 결합을 함유하는 다이아몬드형 탄소 막뿐만 아니라, 탄소 원자 사이의 이중 결합을 함유하는 물질 둘 다에 적용될 수 있다. 대안적으로, 얇은 아이오딘-풍부 층은 웨이퍼 표면 상의 디-아이오도메탄/He 또는 다른 아이오딘화된 탄화수소의 유동에서 생성된 플라즈마 방전에 대한 노출에 의해 표면 상에 그래프팅될 수 있다.

[0109] 대안적으로, 휘발성 유기금속 전구체의 열, 화학 반응, 또는 플라즈마-유도 분해는 우세 원소 조성을 갖는 막을 생성하기 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 얇은 텔루륨-풍부 막은 250℃로 가열된 AHM 탄소 막 상에 비스(t-부틸)텔루륨을 열분해하여 증착될 수 있다. 대안적으로, RF 플라즈마는 비스(t-부틸)텔루륨 및 H_2 또는 He의 유동에서 점화되어 텔루륨-풍부 층이 AHM 막의 표면 상에 증착되도록 야기할 수 있다. 유사하게, 이러한 층은 비스(트리메틸실릴)텔루륨 및 수증기 사이의 화학 기상 증착 반응에 의해 증착될 수 있다. 또 다른 예에서, 얇은 Sn-풍부 막은 주석 전구체, 예컨대 테트라키스(디메틸아미노)주석 또는 테트라(이소프로필)주석을 함유하는 혼합물에서 플라즈마를 생성시킴으로써 형성될 수 있으며, 디메틸아미노 또는 이소프로필 리간드 중 하나 이상의 손실을 통해 표면에 결합된 Sn-함유 종을 야기한다.

[0110] 막 또는 흡수 층은 캡핑 층을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 캡핑 층은 구배 막을 제공할 수 있다. 하나의 접근법은 기판의 표면 상의 얇은 금속 Sn 또는 Sn 합금 기반 막의 증착을 수반한다. 알킬 유기금속 주석 전구체의 증기는 챔버 내로 유동될 수 있다. 알킬 주석 전구체는 Sn 산화 상태에 따라, SnR_2 또는 SnR_4의 형태를 가질 수 있다. 알킬 기는 C_nH_{2n+1}일 수 있고, 여기서, n은 일반적으로 2 이상이다. 예는 테트라이소프로필주석, 테트라(t-부틸)주석, 및 본원에 기재된 다른 것들을 포함한다. 전구체 증기는 적절한 운반 가스(예를 들어 H_2, He, Ar, 또는 N_2)에서 비말동반되고, 챔버 내로 유입될 수 있고, 웨이퍼와 샤워헤드 사이에서 RF 플라즈마로 점화될 수 있다. 그 결과는 원소 Sn과 유사한 기본 조성을 갖는 막의 증착이다. 플라즈마의 전력은 증착 내내 조정될 수 있고, 가능하게는 말단에서 램프 다운될 수 있다. 플라즈마의 전력은 이후 중단되지만, 알킬 주석 전구체는 여전히 유동된다. 결과는 알킬 기로 캡핑된 주석 층일 수 있다. 이후, 레지스트, 예컨대 금속유기 레지스트는 개질된 층의 최상부에 증착될 수 있고, 노출을 위해 EUV 스캐너 내로 인입될 수 있다. EUV 노출 시, 개질된 계면의 알킬 기는 *베타*-수소 제거를 겪을 수 있고, 계면에서 Sn-H 결합의 형성을 야기한다. 이 단계에서, 또는 노출 후 베이킹 동안, Sn-H 결합은 레지스트와 반응하여 계면을 가로질러 Sn-O-Sn 브리지를 형성할 수 있으며, 이는 노출 영역에서 막의 접착을 효과적으로 증가시킨다.

[0111] 알킬-말단 Sn 계면 개질에 대해 기재된 공정과 유사하게, 유기텔루륨 전구체를 이용하여, 높은 EUV 흡수율을 제공하는 얇은 우세 Te 조성 막을 증착시킬 수 있다. 유기-Te 전구체는 RTeH 또는 R_2Te의 형태를 가질 수 있으며, 여기서 R은 알킬 기 또는 리간드 분자이다. 알킬 기는 C_nH_{2n+1}일 수 있으며, 여기서 n은 3 이상이다. 예는 *t*-부틸 텔루륨 하이드라이드, 디(*t*-부틸) 텔루륨, 디(이소프로필)텔루륨, 또는 비스(트리메틸실릴)텔루륨을 포함한다. 희석제 또는 운반 가스는 H_2, He, Ar, 또는 N_2를 포함할 수 있고, 플라즈마는 충돌되어 얇은 Te-함유 막의 증착을 야기할 수 있다. RF 플라즈마를 점화하는 것은 우세 Te 막의 증착을 야기한다. 플라즈마의 전력은 증착 내내 조정될 수 있고, 마지막에 램프 다운될 수 있고, 유기텔루륨 전구체를 여전히 유동시키면서 소멸될 수 있으며, 그 결과 알킬 기로 캡핑된 Te 하층이 초래된다. EUV 레지스트, 예컨대 상기 기재된 바와 같이 스핀-온 또는 건식-증착된 금속유기 레지스트는, 이후 개질된 층의 상부에 증착될 수 있고, 노출을 위해 EUV 스캐너로 인입될 수 있다. EUV 노출 시, 막의 최하부(예를 들어, AHM 탄소 하층의 표면 상에 증착됨)에 있는 Te는 레지스트 물질에 포획되지 않은 EUV 광자를 강하게 흡수하여서, 알킬 기 절단 및 계면에서의 Te-Sn 결합의 형성을 유도할 가능성이 있는 2 차 전자의 생성을 최대화할 것이다. 개질된 계면에서 존재하는 알킬 기는 *베타*-수소 제거를 겪을 수 있고, 그 결과 계면에서 반응성 Te-H 결합의 형성을 초래한다. 베이킹 시, Te-H는 최상부 상의 레지스트 막에서 Sn과 선택적으로 반응하고, 안정한 Sn-Te 결합을 형성할 수 있다. 선택적으로, 이러한 Te-H 결합은 습기의

도입을 통해 Te-OH 결합으로 전환될 수 있다.

[0112] 다른 예에서, 향상된 EUV 흡수는, 접착을 조정하기 위해 OH, O, 또는 COO 기를 또한 포함하는 한편, 계면에서 F의 혼입을 통해 달성될 수 있다. 흡수는 유기(탄소 기반) 하층의 플루오로탄소-기반 막(예를 들어, CF_x 중합체 막)으로부터 또는 플루오로탄소(또는 NF_3, SF_6, 또는 다른 F 공급원) 플라즈마 처리로부터 F의 존재에 의해 EUV-노출 영역에서 향상될 수 있다. 하나의 예에서, 플루오로탄소-기반 막은 높은 EUV 흡수 막의 최상부 상에 증착된다. 다른 예에서, 불소, 탄소, 및 선택적으로 수소를 갖는 가스가 챔버 내로 유입되어 플루오로탄소-기반 막을 증착할 수 있다. 예시적인 가스는, 비제한적으로, CH_2F_2, C_4F_6, CHF_3, CH_3F, CF_4 및 C_4F_8을 포함한다. 일부 경우에서, 불활성 가스, 예컨대 N_2, Ar, 또는 He, 및 선택적으로 수소가 또한 첨가될 수 있고, CF_x 층이 웨이퍼 상에 증착되도록 선택된 조건으로 플라즈마가 타격될 수 있다. CF_x 층 화학 및 증착 조건은 특정 기상 상 화학에 대해 매우 불활성이도록 조정될 수 있다.

[0113] 또 다른 예에서, 얇은 CF_x 말단 표면을 생성하기 위해, RF 플라즈마는 기판 표면으로의 EUV-노출 금속 옥사이드 기반의 레지스트 물질의 접착을 용이하게 하기 위해 극성 모이어티의 형성을 촉진하기 위해, 선택적으로 O_2, H_2, 및/또는 CO_2와 같은 가스와 조합하여, 하나 이상의 플루오린화 탄화수소 전구체(예시는 CH_2F_2, C_4F_6, CHF_3, CH_3F, CF_4, 또는 C_4F_8을 포함함)에서 생성될 수 있다. 플라즈마는 타격되고, CF_x 층이 노출 금속유기 막과의 접착을 향상시킬 것으로 예상되는 표면 기능을 형성하는 데 효과적인 것으로도 나타난 조건 하에 웨이퍼 상에 증착되도록 조건이 선택된다. 이후, 레지스트-예를 들어 건식-증착된 금속유기 막-이 개질된 기판 표면 위에 도포되고 EUV-패터닝이 적용된다.

[0114] EUV 노출 시, F 미함유 이온이 생성될 수 있고, 포토레지스트 현상액에서의 용해에 대해 더 저항성인 불용성 플루오라이드 착물을 형성하는 경향을 나타낸다. 다른 실시양태에서, EUV 생성된 2 차 전자의 결과로서 F 또는 CF_x 기의 추출을 통해 표면 상에서 반응성 지점이 생성될 수 있다. 이후, 웨이퍼는 표면 이미징이 수행될 수 있는 ALD 챔버 내로 인입될 수 있다. ALD 전구체는 미개질된 플루오로탄소 개질된 계면과의 반응성을 나타내지 않을 수 있지만, 노출 영역 상에서 핵화할 수 있다. 따라서, 에칭 하드마스크는 이러한 방법을 통해 형성될 수 있고, 예를 들어 표면 이미징 기술의 이의 개시내용에 대해 참조로써 본원에 포함된 선출원 번호 62/767,198에 기재된 바와 같이, 기저 층으로 전달될 수 있다.

[0115] *산을 이용하는 방법*

[0116] 본원의 임의의 패터닝 구조 또는 막은 레지스트 막을 현상하거나 처리하기 위해 산을 이용하는 임의의 방법으로 가공될 수 있다.

[0117] **도 2a-2c**는 패터닝 구조가 균질한 레지스트 막, 등급화된 레지스트 막, 또는 흡수 층을 갖는 레지스트 막을 포함할 수 있는 방법을 제공한다. 특히, **도 2a**는 레지스트 막(212)을 갖는 패터닝 구조를 사용하는 비제한적인 방법(200)을 제공한다. 비제한적인 패터닝 구조는 기판(211)의 최상부 표면 상에 배치된 레지스트 막(212)을 포함할 수 있다. 보다시피, 레지스트 막은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 개의 상이한 원소를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 원소는 주석(Sn) 및 텔루륨(Te)을 포함한다. 레지스트 막은 상대-반응물에 의해 제공된 하나 이상의 다른 원자를 포함할 수 있고, 이러한 원자는 산소(O)를 포함할 수 있다. 레지스트 막은 추가로 하나 이상의 리간드(R)를 포함할 수 있고, 이는 전구체에 의해 도입될 수 있고, 불안정한, EUV-절단가능한 리간드로서 특징화될 수 있다. 이러한 층을 포함하는 패터닝 구조는 본원에 기재된 바와 같이, 임의의 유용한 방식으로 형성될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 레지스트 막은 방사선 감응 레지스트 막, EUV-감응 막, 또는 포토레지스트 층이다.

[0118] 작업(201)에서, 패터닝 구조는 패턴화된 방사선 노출에 노출되어, 방사선-비노출 영역(들)(212a) 및 방사선-노출 영역(들)(212b)을 갖는 노출된 막을 제공한다. 패터닝은 본원에 기재된 바와 같이, 방사선 투과 영역(들) 및 방사선 불투과 영역(들)을 갖는 마스크의 사용을 포함할 수 있다.

[0119] 일부 실시양태에서, EUV 레지스트 막은 금속 원자(M)를 포함하고, EUV-노출 영역(들) 내의 표면 상에 존재하는 EUV-불안정 리간드(R, 예를 들어, 알킬 기)는 베타-수소 제거를 겪을 수 있어서, 알킬 기는 제거되어, 계면 상에 M-H 기를 남긴다. 이들 기는 산소 및 수분 노출시 M-OH 기로 전환될 수 있다. 노출 또는 후속적인 노출 후 베이킹 단계 동안, 이들 기의 일부는 이미 막 내에 존재하거나 레지스트 막 내의 EUV-유도 반응에 의해 생성된 하이드록실 기와 반응하여, 노출된 레지스트 막 및 기판 사이에 강한 결합을 생성할 수 있다. 노출 후 베이킹

(PEB)은 접착을 더욱 강화시키고, 가교결합 지점의 수를 증가시킬 수 있다. 이러한 접착 차이는 네거티브 톤 레지스트에서 소망하는 바와 같은 비노출 영역을 선택적으로 제거하는 것을 보조할 수 있다. 스핀-코팅된 유기 또는 금속-유기 레지스트는 또한 유사한 메커니즘에 의해 이익을 얻을 수 있다.

[0120] 작업(202)에서, 노출된 막은 산의 존재 하에서 현상된다. 비제한적인 산은 본원에 기재된 임의의 것을 포함한다. 보다시피, 현상은 방사선-비노출 영역(들)(212a)을 선택적으로 제거하고, 레지스트 막(212)의 방사선-노출 영역(들)(212b)을 유지하도록 야기할 수 있다. 선택적으로, 노출된 막은 현상 전 또는 후에 베이킹될 수 있으며, 이는 노출된 막의 에칭 선택성에 있어서 대비를 추가로 증가시키고/시키거나 현상된 막의 경도를 향상시킬 수 있다. 다른 실시양태에서, 현상된 막은 추가로 플라즈마-기반 에칭 공정에 노출된다. 특정 실시양태에서, 방사선-비노출 영역(들)은 제거되어, 네거티브 톤 레지스트를 제공한다. 다른 실시양태에서, 방사선-노출 영역(들)은 제거되어, 포지티브 톤 레지스트를 제공한다.

[0121] **도 2b**는 등급화된 레지스트 막(232)을 갖는 패터닝 구조를 사용하는 비제한적인 방법(220)을 제공한다. 비제한적인 패터닝 구조는 기판(231)의 최상부 표면 상에 배치된 레지스트 막(232)을 포함할 수 있다. 보다시피, 레지스트 막은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면을 갖는 2 개의 상이한 원소를 포함할 수 있으며, 여기서, 이러한 원소는 기판(231)에 근접한 제1 금속의 제1 농도(232a)(여기에서, Te의 더 높은 농도) 및 막의 최상부 표면에 근접한 제1 금속의 제2 농도(232b)(여기에서, Te의 더 낮은 농도)를 갖는 수직 구배 내에서 제공된다. 추가로 보다시피, 레지스트 막은 이러한 원자가 산소(O)를 포함할 수 있는 상대-반응물에 의해 제공되는 하나 이상의 다른 원자를 포함할 수 있고; 전구체에 의해 도입될 수 있고, 불안정한, EUV-절단가능한 리간드로서 특징화될 수 있는 하나 이상의 리간드(R)를 포함할 수 있다. 이러한 층을 포함하는 패터닝 구조는 본원에 기재된 바와 같이, 임의의 유용한 방식으로 형성될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 레지스트 막은 방사선 감응 레지스트 막, EUV-감응 막, 또는 포토레지스트 층이다.

[0122] 작업(221)에서, 패터닝 구조는 패터닝된 방사선에 노출되어 방사선-비노출 영역(들)(233a) 및 방사선-노출 영역(들)(233b)을 갖는 노출된 막을 제공한다. 패터닝은 본원에 기재된 바와 같이 방사선 투과 영역(들) 및 방사선 불투과 영역(들)을 갖는 마스크를 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0123] 막 내에서의 2 개의 상이한 원소의 존재는, 일부 예에서, 어떻게 막이 현상되는지에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 2 개의 원소 중 하나가 에칭 또는 현상에 더 저항성이라면, 레지스트 물질을 제거하기 위해 추가의 현상 또는 처리 공정이 필요할 수 있다. 그러나, 일부 예에서, 심지어 더 적은 양의 동일한 원소가 단일 현상 공정에서 제거될 수 있다. 다른 예에서, 현상 조건은 막 내에 2 가지 타입의 원소를 모두 제거하도록 최적화될 수 있다. 비제한적인 실시양태에서, 산 및 산소-함유 시약(예를 들어, O_2)의 존재 하의 현상은 막 내의 다양한 타입의 원소를 제거할 수 있다.

[0124] **도 2b**에 나타난 바와 같이, 노출된 막은 소망하는 영역을 제거하기 위해 임의의 유용한 방식으로 현상될 수 있다. 작업(222)에서, 노출된 막은 산의 존재 하에서 현상된다. 비제한적인 산은 본원에 기재된 임의의 것을 포함한다. 보다시피, 현상은 방사선-비노출 영역(들)(233a)을 선택적으로 제거하고 레지스트 막(232)의 방사선-노출 영역(들)(233b)을 유지하도록 야기할 수 있다. 선택적으로, 노출된 막은 현상 전 또는 후에 베이킹될 수 있으며, 이는 노출된 막의 에칭 선택성의 대비를 추가로 증가시키고/시키거나 현상된 막의 경도를 향상시킬 수 있다. 특정 실시양태에서, 방사선-비노출 영역(들)이 제거되어, 네거티브 톤 레지스트를 제공한다. 다른 실시양태에서, 방사선-노출 영역(들)은 제거되어, 포지티브 톤 레지스트를 제공한다.

[0125] 대안적으로, 작업(223)에서, 노출된 막은 산 또는 본원에 기재된 다른 시약 및 반응물의 존재 하에서 유용한 방식으로 현상된다. 보다시피, 현상은 방사선-비노출 영역(들)(233a)을 선택적으로 제거하고, 레지스트 막(232)의 방사선-노출 영역(들)(233b)을 선택적으로 유지하도록 야기하고, 임의의 형태(예를 들어, 연속 또는 비-연속 층)로 존재하는 잔류 종(233c)을 야기할 수 있다. 특정 실시양태에서, 잔류 종(233c)은 초기 레지스트 층(232)에서 더 높은 농도 내에 존재하는 원소를 포함한다. 본원에서, 잔류 종(233c)은 Te의 증가된 농도를 포함한다. 작업(223)에서, 현상 조건은 Sn을 효과적으로 에칭하지만 Te 제거에는 덜 효과적인 조건들을 포함할 수 있다. 이러한 상황에서, 공정은 Te를 더 효과적으로 제거하도록 구성된 작업(224)을 추가로 포함할 수 있다. 보다시피, 작업(224)에서, 현상된 막을 산으로 처리하여 잔류 종(233c)을 제거함으로써, 방사선-노출 영역(들)(233b)을 갖는 패턴을 제공한다. 작업(224) 후에, 생성된 막은 처리된 막으로 고려될 수 있다.

[0126] 선택적으로, 노출된 막은 현상 전에 베이킹될 수 있으며, 이는 노출된 막의 에칭 선택성에 있어서 대비를 추가로 증가시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 현상된 막 또는 처리된 막은 베이킹될 수 있으며, 이는 경도를 추가로 향상시킬 수 있다. 다른 실시양태에서, 현상된 막 또는 처리된 막은 플라즈마-기반 에칭 공정에 추가로 노출

된다.

[0127] 본 개시내용은 또한 흡수 층을 갖는 패터닝 구조를 이용하는 임의의 방법을 포함하고, 이러한 방법은 그러한 구조를 제조 및/또는 사용하는 단계를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 패터닝 구조의 제조 방법은, 패턴을 수용하기 위한 기판을 제공하는 단계; 기판의 최상부 표면 상에 흡수 층을 포함하는 단계; 및 레지스트 막을 제공하는 단계를 포함하며, 흡수 층은 레지스트 막의 방사선 흡수율 및/또는 패터닝 성능을 증가시키기 위해 레지스트 막 아래에 놓인다.

[0128] 흡수 층은 하나 이상의 전구체(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것)를 사용하여 증착될 수 있는 높은-흡수 원소를 포함할 수 있다. 흡수 층은 우세하게 높은-흡수 원소를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 흡수 층은 I, In, Sn, Bi, Sb, Te, 또는 이들의 조합을 포함한다. 다른 실시양태에서, 단일 전구체가 이용된다. 또 다른 실시예에서, 2 이상의 전구체들이 이용된다. 선택적으로, 전구체(들)는 본원에 기재된 바와 같이, 하나 이상의 상대-반응물과 함께 이용된다. 증착은 예를 들어, ALD 또는 CVD를 포함할 수 있다.

[0129] **도 2c**는 선택적으로 광반응성 접착 층으로서 작용할 수 있는 방사선-흡수 층을 갖는 패터닝 구조를 사용하는 비제한적인 방법(240)을 제공한다. 비제한적인 패터닝 구조는 기판(251), 레지스트 막(252) 및 레지스트 막(252) 아래의 흡수 층(253)을 포함할 수 있다. 이러한 층을 포함하는 패터닝 구조는 본원에 기재된 바와 같이 임의의 유용한 방식으로 형성될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 레지스트 막은, 방사선 감응 레지스트막, EUV 감응 막, 또는 포토레지스트 층이다. 특정 실시양태에서, 흡수 층은 높은 방사선-흡수 단면을 갖는 임의의 유용한 원자(예를 들어, I, Te, In, Sn, Sb 및/또는 Bi)를 포함한다.

[0130] 방사선-흡수 층은 특히 레지스트 막의 하부 부분 근처에서 막의 흡수율을 향상시키기 위해 포함될 수 있다. 선택적으로, 방사선-흡수 층은 광반응성일 수 있다. 이 경우에서, 방사선은 또한 흡수 층(253)의 광반응성 표면을 패터닝하는 데 사용될 수 있으며, 여기서 광반응성 표면은 EUV-불안정 리간드를 갖는다. 보다시피, 광반응성 표면은 방사선-비노출 영역(들)(253a) 및 방사선-노출 영역(들)(253b)을 포함한다. 방사선 노출 영역(들)(253b)에서, 레지스트 막(252)과 흡수 층(253) 사이에 향상된 접착이 제공된다. 특정 실시양태에서, 향상된 접착은 레지스트 막 및/또는 흡수 층 내에서 소망하는 패터닝된 피처를 제공하기 위해 필요한 방사선 선량을 낮출 수 있다.

[0131] 작업(241)에서, 패터닝 구조는 패터닝된 방사선 노출에 노출되어 방사선-비노출 영역(들)(252a) 및 방사선-노출 영역(들)(252b)을 갖는 노출된 막을 제공한다. 패터닝은 본원에 기재된 바와 같이, 방사선 투과 영역(들) 및 방사선 불투과 영역(들)을 갖는 마스크의 사용을 포함할 수 있다.

[0132] 흡수 층의 표면은 불안정 모이어티, 예컨대 할로, 알킬(예를 들어, 분지형 알킬), 할로알킬, 또는 본원의 식 (I) 또는 식 (II)에 대해 R로 본원에 기재된 임의의 것을 포함할 수 있다. **도 2c**에 도시된 바와 같이, 비제한적인 흡수 층은 불안정 모이어티 R'를 갖는 Te를 포함하고, 비제한적인 레지스트 막은 불안정 모이어티 R을 갖는 주석 옥사이드 막을 포함한다. 흡수 층의 비제한적인 두께는 약 3 내지 5 nm이다. 특정 예에서, 흡수 층의 표면은 높은-흡수 원소(예를 들어, Te) 및 불안정 모이어티(예를 들어, *t*-부틸)를 갖는 유기금속 전구체로 처리된다. Te 및 t-부틸(t-Bu)을 포함하는 비제한적인 전구체는 (*t*-Bu)TeH 또는 $(t\text{-Bu})_2$Te일 수 있다.

[0133] 불안정 모이어티 R'는 부동태화된 표면을 제공할 수 있으며, 이는 방사선 노출 시 활성화될 수 있다(이에 의해 광반응성임). 작업(241)에서, 패터닝된 방사선 노출에 패터닝 구조가 노출되어, 레지스트 막(252) 내의 방사선-비노출 영역(들)(252a) 및 방사선-노출 영역(들)(252b)뿐만 아니라 흡수 층(253) 내의 방사선-비노출 영역(들)(253a) 및 방사선-노출 영역(들)(253b)을 갖는 노출된 막을 제공한다. 방사선 노출로 인해, 불안정 모이어티 R 및 R'는 제거되거나 절단되고, 따라서 금속-금속(M-M) 결합(여기에서, Sn-Te 결합)을 형성하도록 반응할 수 있는, 금속 반응성 중심, 즉 레지스트 막(252)에서 Sn 및 흡수 층(253)에서 Te를 제공한다. 레지스트 막에서, 유기주석 옥사이드 층에서의 Sn-R 결합의 방사선-유도된 절단은 또한 방사선-노출 영역(들)에서 더 응축된 금속 옥사이드(주석 옥사이드) 네트워크를 제공하도록 통합을 유도한다.

[0134] **도 2c**에 도시된 바와 같이, 작업(242)에서, 노출된 막이 산의 존재 하에서 현상된다. 비제한적인 산은 본원에 기재된 임의의 것을 포함한다. 보다시피, 현상은 방사선-미노출 영역(들)(252a)을 선택적으로 제거하고, 레지스트 막(252)의 방사선-노출 영역(들)(252b)을 유지하는 결과를 초래할 수 있다. 이러한 현상은, 일부 예에서, 흡수 층(253)의 일부를 선택적으로 제거하는 결과를 초래할 수 있다. 예를 들어, 현상은 방사선-미노출 영역(들)(253a)을 선택적으로 제거하고 흡수 층(253)의 방사선-노출 영역(들)(253b)을 유지할 수 있다. 이러한 현상은 예를 들어, 본원에 기술된 임의의 할라이드 화학을 사용하는 건식 에칭, 또는 플라즈마 에칭(예를 들어, CH_4- 또는 NF_3, CF_4 등을 포함하는 F-기반 플라즈마 이용)을 포함할 수 있다.

[0135] 선택적으로, 노출된 막은 현상 전 또는 후에 베이킹될 수 있으며, 이는 노출된 막의 에칭 선택성에 있어서 대비를 추가로 증가시키고/시키거나 현상된 막의 경도를 향상시킬 수 있다. 특정 실시양태에서, 방사선-비노출 영역(들)은 제거되어, 네거티브톤 레지스트를 제공한다. 다른 실시양태에서, 방사선-노출 영역(들)은 제거되어, 포지티브 톤 레지스트를 제공한다.

[0136] 대안적으로, 작업(243)에서, 노출된 막은 산 또는 본원에 기재된 다른 시약 및 반응물의 존재 하에서, 임의의 유용한 방식으로 현상된다. 보다시피, 현상은 방사선-미노출 영역(들)(252a)을 선택적으로 제거하고, 레지스트 막(252)의 방사 노출 영역(들)(252b)을 선택적으로 유지하고, 흡수 층(253a)의 나머지 부분들이 존재하는 것을 초래할 수 있다. 특정 실시양태에서, 흡수 층(253a)의 나머지 부분은 방사선-비노출 영역(들)을 포함하고, 높은 농도의 높은 흡수 원소(예를 들어, Te)를 포함한다.

[0137] 작업(243)에서, 현상 조건은 특정 원소(예를 들어, 레지스트 막 내에 존재하는 것들, 예컨대 Sn)를 효과적으로 에칭하지만 다른 특정 원소(예를 들어, 흡수 층 내에 존재하는 것들, 예컨대, Te)를 제거하는 데 덜 효과적인 것들을 포함할 수 있다. 이러한 상황에서, 공정은 Te를 더 효과적으로 제거하도록 구성된 작업(244)을 추가로 포함할 수 있다. 보다시피, 작업(244)에서, 현상된 막을 산으로 처리하여 흡수 층의 비노출 영역(들)(253a) 내의 원소들을 제거함으로써, 방사선-노출 영역(들)(252b/253b)을 갖는 패턴을 제공한다. 작업(244) 후에, 생성된 막은 처리된 막으로 간주될 수 있다.

[0138] 선택적으로, 노출된 막은 현상 전에 베이킹될 수 있으며, 이는 노출된 막의 에칭 선택성에 있어서 대비를 추가로 증가시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 현상된 막 또는 처리된 막은 베이킹될 수 있으며, 이는 경도를 추가로 향상시킬 수 있다. 다른 실시양태에서, 현상된 막 또는 처리된 막은 플라즈마-기반 에칭 공정에 추가로 노출된다.

[0139] 본원의 방법은 노출 전, 현상 후, 및/또는 처리 후에 임의의 추가 단계를 포함할 수 있다. 하나의 예에서, 방법은 레지스트 막을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 제공은 기판의 표면 상에 레지스트 막을 도포하는 단계; 및 선택적으로 레지스트 막과 기판 사이에 흡수 층을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 레지스트 막을 도포하거나 흡수 층을 제공하는 것은 하나 이상의 전구체, 상대-반응물, 또는 다른 반응물을 기판으로 전달하는 것을 포함할 수 있다.

[0140] 하나의 예에서, 레지스트 막 또는 흡수 층은 제1 전구체(높은 흡수 제1 원소를 가짐), 제2 전구체(높은 흡수 제2 원소를 가짐), 및 선택적 상대-반응물을 전달하는 것을 포함할 수 있다. 하나의 비제한적인 전략은 Te를 포함하는 제1 전구체 및 Sn을 포함하는 제2 전구체의 도입을 포함한다. **도 3a**에 도시된 바와 같이, 제1 전구체는 비스(트리메틸실릴)텔루라이드(**1**)를 포함하고, 제2 전구체는 테트라(t-부톡시)주석(**2**)을 포함하며, 여기서 증착은 트리메틸실릴 표면을 갖는 SnTe 물질(**3**)의 네트워크를 제공하고, 이는 추가로 반응하여(예를 들어, 상대-반응물 또는 알코올과) 실릴 기를 제거할 수 있다. 이러한 네트워크를 포함하는 층은 레지스트 층 및/또는 흡수 층의 일부로서 이용될 수 있다.

[0141] 또 다른 비제한적인 전략은 산소보다 훨씬 더 높은 EUV 흡수 계수를 갖는 원소의 도입을 위한 대안적인(또는 추가의) 상대-반응물의 물에 대한 도입을 수반한다. 하나의 예는 **도 3b**에 도시된 바와 같이, Te의 혼입이다. 비스(트리메틸)텔루라이드(**1**)는 가스 상 공동-반응물로서 실행가능한 옵션을 제공한다. 일부 실시양태에서, 이는 알킬주석 전구체, 예컨대 트리스(t-부톡시)이소프로필주석(**4**) 및 물과 조합될 수 있다. 이러한 방식으로, EUV-반응성 막은 막의 최하부 부근에서 반응성 Sn-알킬 모이어티(예를 들어, Sn-iPr 모이어티)의 감소가 거의 없이 제조될 수 있다. **도 3b**에 도시된 바와 같이, 증착의 초기 부분 동안, 공동-반응물은 물 및 비스(트리메틸)텔루라이드(**1**) 둘 다를 포함한다. 기저 기판 상에 형성되는 초기 막은 상당한 양의 Sn 및 Te 둘 다를 갖는다. 증착이 진행됨에 따라, 비스(트리메틸)텔루륨:트리스(t-부톡시)이소프로주석의 비율이 감소하여, 막의 초기 부분과 비교하여, 상대적으로 적은 Te 및 상대적으로 많은 Sn을 갖는 막을 형성할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 막은, 예를 들어 오염 및 취급 문제를 최소화하는 것을 돕기 위해, 막의 최상부 표면 근처의 Te-미함유 조성물로 전이할 수 있다.

[0142] 다른 예는 향상된 흡수를 위해 상이한 금속을 시스템에 첨가하는 것일 수 있다. 예를 들어, 비스무스 및 주석 금속 중심(**8**)을 갖는 구배 막은 **도 3c**에 도시된 바와 같이 트리스(디메틸아미노)비스무스(**6**) 및 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석(**7**)을 사용하여 합성될 수 있다. 전구체 유동 내의 트리스(디메틸아미노)비스무스:이소프로필트리스(디메틸아미노)주석의 비율은 막이 증착됨에 따라 감소될 수 있다. 이는 막의 최상부보다 막의 하부가 더 많은 비스무스 금속 중심을 함유하도록 초래할 수 있다. 막의 최상부에 더 가까울수록, 구배 막은 더 많은 주석 중심(**9**)을 포함할 수 있고, 이는 **도 3d**에 도시된 바와 같이 물과 함께 트리스(디메틸아미노) 이소프로

필주석(7)을 사용하여 합성될 수 있다. Sn과 같이, Bi 원자는 매우 높은 EUV 단면을 나타내지만, Sn과는 달리, 거대한 EUV 불안정 치환기가 없더라도, 다루기 힘든 이원 금속 옥사이드로 응축되는 경향이 더 적은 것으로 보인다. 이러한 막은 습식(수성 및 비수성) 및/또는 건식(예컨대, 적용가능한 건식 현상 기술을 설명하는 목적으로 본원에 참조로 포함되는, PHOTORESIST DEVELOPMENT WITH HALIDE CHEMISTRIES라는 명칭으로 2020 년 6 월 25 일에 출원되어 국제 공개 번호 WO 2020/264158로 공개된 국제 출원 번호 PCT/US2020/039615에 기재된, 예를 들어 HCl 또는 HBr-기반) 현상 전략을 사용하여 가공될 수 있다.

[0143] 이러한 패터닝 및 현상 단계를 위한 다양한 단계, 작업 및 장치는 리소그래피 공정에 유용한 것뿐만 아니라 본원에 기재된 임의의 것을 포함한다. 하나의 예에서, 리소그래피 공정은 극자외선(EUV) 리소그래피의 사용을 포함한다.

[0144] 예를 들어, **도 4a**는 네거티브 톤 레지스트를 제공하기 위한 예시적인 방법(400)을 제공하며, 여기서 EUV 비노출 영역은 제거될 수 있다. 보다시피, 방법(400)은 기판(410)의 최상부 표면 상에 막(411)을 증착하는 단계(401)를 포함한다. 본원에 기재된 바와 같이, 막은 EUV-감응 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 레지스트 막(411)은 막의 최상부 부분 근처에 제1 농도(411a) 및 막의 하부 부분 근처에 제2 농도(411b)를 갖는 구배 조성물을 포함하고, 여기서 제1 및 제2 농도(411a/411b)는 상이하다(예를 들어, 농도 값, 상이한 원자 또는 원소, 상이한 리간드 등의 면에서 상이함).

[0145] 방법(400)은 EUV 노출(402)에 의해 막을 패터닝하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. EUV 노출은, 예를 들어 진공 환경에서 약 10 nm 내지 약 20 nm 범위(예를 들어, 진공 환경에서 약 13.5 nm)의 파장을 갖는 노출을 포함할 수 있다. 패터닝은 EUV 투과 영역 및 EUV 불투과 영역을 갖는 마스크(414)의 사용을 포함할 수 있고, 여기서 EUV 빔(415)은 EUV 투과 영역을 통해 막(411) 내로 투과된다. 이러한 방식으로, 막은 EUV 비노출 영역(413a) 및 EUV 노출 영역(413b)을 포함한다.

[0146] 추가 단계는, 막을 산으로 현상(403)함으로써 EUV 비노출 영역(413a)을 선택적으로 제거하고 EUV 노출 영역(413b)을 유지하며, 결국 제거된 영역(416a) 및 유지된 영역(416b)을 갖는 패턴 또는 패터닝된 막을 제공하는 것을 포함한다. 현상 작업은 본원에 기재된 임의의 산을 포함하는 본원에 기재된 임의의 것을 포함할 수 있다.

[0147] 방법은 잔류 레지스트 구성요소를 제거하는 추가의 단계를 포함할 수 있다. 따라서, **도 4b**는 EUV 비노출 영역이 제거될 수 있는 네거티브 톤 레지스트를 제공하기 위해 예시적인 방법(450)을 제공한다. 보다시피, 방법(450)은 기판(460)의 최상부 표면 상에 막(461)을 증착하는 단계(451)를 포함한다. 본원에 기재된 바와 같이, 막은 EUV-감응 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 레지스트 막(461)은 막의 최상부 부분 근처에 제1 농도(461a) 및 막의 하부 부분 근처에 제2 농도(461b)를 갖는 구배 조성물을 포함하며, 제1 및 제2 농도(461a/461b)는 상이하다(예를 들어, 농도 값, 상이한 원자 또는 원소, 상이한 리간드 등의 면에서 상이함).

[0148] 방법(450)은 EUV 노출(452)에 의해 막을 패터닝하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 패터닝은 EUV 투과 영역 및 EUV 불투과 영역을 갖는 마스크(464)의 사용을 포함할 수 있으며, 여기서 EUV 빔(465)은 EUV 투과 영역을 통하여 이후 막(461) 내로 투과된다. 이러한 방식으로, 막은 EUV 비노출 영역(463a) 및 EUV 노출 영역(463b)을 포함한다.

[0149] 추가 단계는 막을 현상(453)하여 EUV 비노출 영역(463a)을 선택적으로 제거하고 EUV 비노출 영역(463b)을 유지하며, 이는 결국 유지된 영역(466b)을 갖는 패턴 또는 패터닝된 막(466b)을 제공하는 것을 포함한다. 현상 작업은 본원에 기재된 임의의 산을 포함하는 본원에 기재된 임의의 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 현상 작업은 잔류 레지스트 구성요소(466a)의 형성을 야기한다. 다른 실시양태에서, 방법은 잔류 레지스트 구성요소를 제거하기 위해 박리(stripping) 단계 또는 처리 단계를 수행하는 것을 추가로 포함한다.

[0150] 방법(450)은 현상된 막(454)을 산으로 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 처리 단계는 산을 포함하는 건식 또는 습식 공정을 포함하여, 본원에 기재된 임의의 산에 현상된 막을 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 이 문제에서, 처리된 막은 유지된 영역(467b) 및 잔류 구성요소가 없는 제거된 영역(467a)을 포함할 수 있다.

[0151] 처리 및 현상 단계는 현상 공정(예를 들어, 건식 현상 공정 및/또는 습식 현상 공정)에 대해 본원에 기재된 임의의 것과 같은, 동일하거나 상이한 조건 하에서 수행될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 박리 단계 및 현상 단계 둘 다는 건식 공정인 산의 사용을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 레지스트 층의 박리는 가스 상으로 산의 사용을 포함하고, 막의 현상은 액체 상에서 할라이드 화학 산의 사용을 포함한다. 추가의 현상 공정 조건이 본원에 기재된다.

[0152] 선택적으로(예를 들어, 현상 후에, 산 처리 전에, 또는 산 처리 후에), 방법은 (예를 들어, 레지스트 마스크를

제공하기 위해) 노출된 막, 현상된 막 또는 패터닝된 막을 추가로 경화시킬 수 있다. 경화 단계는 EUV 비노출 영역 또는 EUV 노출 영역을 추가로 가교결합시키거나 반응시키는 데 유용한 임의의 공정을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 경화는 EUV 노출 영역을 추가로 가교결합시키거나 반응시키기 위해 수행된다. 예시적인 경화 단계는 현상 후 베이킹(PDB) 단계에 유용할 수 있는 플라즈마에 대한 노출, 어닐링, 열적 베이킹, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 경화는 플라즈마(예를 들어, O_2, O_3, Ar, He, 또는 CO_2 플라즈마)에 대한 노출; 선택적으로 O_2, Ar, He, 또는 CO_2 플라즈마 환경의 존재 하에서 진공 자외선(VUV)에 대한 노출; 선택적으로 공기 주위 환경 또는 원자 산소의 존재 또는 오존/O_2 주위 환경의 존재 하에서 열적 어닐링(예를 들어, 약 180℃ 내지 약 240℃의 온도에서); 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0153] 하나의 실시양태에서, 산소(O) 함유 가스의 부재 하에서, 어닐링함으로써 경화되거나 치밀화된(densified) 막이 제공된다. 일부 예에서, 어닐링은 약 190℃ 이상의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 어닐링은 불활성 가스(예를 들어, 질소 가스(N_2), 아르곤 가스(Ar) 또는 다른 비-산화 가스)의 존재, 또는 산소(O)-미함유 가스, 즉 산소 원자가 없는 가스의 존재 하에서 진공 하에 수행될 수 있다. 산소-미함유 가스의 비제한적인 예는 O_2-미함유 가스 또는 H_2O-미함유 가스를 포함한다. 불활성 가스는 하나의 가스 또는 불활성 가스의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 비-산화 가스는 1% 미만의 산소(O) 함유 가스(예를 들어, 1% 미만의 O_2 가스)를 갖는 가스이다. 가스는 대기압 이하에서 이용될 수 있다.

[0154] **도 5a**는 선택적 작업을 포함하는 다양한 작업을 갖는 예시적인 방법(500)의 가스 유동도를 제공한다. 본원의 임의의 방법에서 EUV 감응 막(들) 및/또는 기판을 추가로 조절(modulate), 변경(modify) 또는 처리하기 위해 선택적 단계가 수행될 수 있다.

[0155] 보다시피, 작업(501)에서, 막은, 포토레지스트(PR)를 제공하기 위해 선택적 상대-반응물과 함께 하나 이상의 전구체를 이용하여 증착된다. 선택적 작업(502)에서, 기판의 후면(backside surface) 또는 베벨(bevel)이 세정될 수 있고/있거나, 사전 단계에서 증착된 포토레지스트의 에지 비드가 제거될 수 있다. 이러한 세정 또는 제거 단계는 포토레지스트 층을 증착한 후에 존재할 수 있는 입자를 제거하는 데 유용할 수 있다. 제거 단계는 습식 금속 옥사이드(MeOx) 에지 비드 제거(EBR) 단계로 웨이퍼를 가공하는 것을 포함할 수 있다.

[0156] 선택적 작업(503)에서, 도포 후 베이킹(PAB) 또는 또 다른 도포 후 처리가 수행될 수 있다. 이러한 처리는 산(증기 또는 액체 형태로)에 노출되지 않은 물질의 에칭 저항성을 개선할 수 있다. 다른 예에서, 이러한 처리는 비노출 및 노출 영역 사이의 소수성 차이(또는 대비)를 감소시킬 수 있으므로, PAB 작업이 수행되지 않는다. 또 다른 예에서, PAB의 사용은 층으로부터 잔류 수분을 제거하여 경화된 레지스트 막을 형성한다. PAB는 막의 EUV 민감도를 증가시켜서, 막에 패턴을 현상하기 위해 EUV 선량을 감소시키기 위한, 열 처리, 화학적 노출 및/또는 습기의 일부 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, PAB 단계는 약 100℃ 초과의 온도에서, 또는 약 100℃ 내지 약 200℃ 또는 약 100℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행된다. 다른 실시양태에서, PAB 단계는 O 함유 가스의 부재 하에서, 약 190℃ 내지 약 350℃의 온도에서 수행된다. 다른 예에서, 도포 후 처리는 막을 불활성 가스 또는 CO_2에 노출시키는 것을 포함하며, 이는 선택적으로 냉각 또는 가열을 포함할 수 있다. 불활성 가스를 사용하면 금속-산소-금속 종을 제공할 수 있고, CO_2를 사용하면 막 내에 금속 카보네이트 종을 제공할 수 있다.

[0157] 작업(504)에서, 막은 EUV 방사선에 노출되어 패턴을 현상한다. 일반적으로, EUV 노출은 막의 화학적 조성을 변화시켜, 막의 일부를 제거하는 데 사용될 수 있는 에칭 선택성에 있어서 대비를 생성한다. 이러한 대비는 본원에 기재된 바와 같이 네거티브 톤 레지스트를 제공할 수 있다. EUV 노출은 예를 들어 진공 환경에서 약 10 nm 내지 약 20 nm 범위(예를 들어 진공 환경에서 약 13.5 nm)의 파장을 갖는 노출을 포함할 수 있다.

[0158] 작업(505)은, 잔류 수분을 추가로 제거하거나, 막 내의 화학적 응축을 촉진하거나, 노출된 막의 에칭 선택성에 있어서 대비를 증가시키는, 노출된 막의 선택적 노출 후 베이킹(PEB); 또는 임의의 유용한 방식으로 막을 후처리하는 것이다. 하나의 예에서, 이러한 처리는 비노출 영역과 노출 영역 사이의 대비를 감소시킬 수 있으므로, PEB 작업이 수행되지 않는다. 또 다른 예에서, 노출된 막은 (예를 들어, 선택적으로 다양한 화학 종의 존재 하에) 열 처리되어 박리제 또는 네거티브 톤 현상액(예를 들어, 증기 또는 액체 형태의 할로겐-기반 산, 예컨대 HCl, HBr, HI 또는 이들의 조합)에 대한 노출 시 레지스트의 EUV 노출 또는 비노출 부분 내의 반응성을 촉진할 수 있다. 다른 예에서, 노출된 막은 열 처리되어 레지스트의 EUV 노출 부분 내의 리간드를 추가로 가교결합시킴으로써 박리제(예를 들어, 네거티브 톤 현상액)에 노출 시 선택적으로 제거될 수 있는 EUV 비노출 부분을 제공할 수 있다. 또 다른 예에서, PEB가 생략된다.

[0159] 다음으로, PR 패턴은 네거티브 톤 현상 또는 네거티브 톤 현상의 방법으로 현상될 수 있다. 하나의 예에서, PR 패턴은 네거티브 현상(예를 들어, 본원에 기재된 바와 같음)에 의해 현상된다. 현상의 다양한 실시양태에서, 비노출 영역은 (네거티브 톤 레지스트 내에 패턴을 제공하기 위해) 제거된다. 현상의 다른 다양한 실시양태에서, 노출 영역은 (포지티브 톤 레지스트 내에 패턴을 제공하기 위해) 제거된다. 이들 단계는 하나 이상의 현상액 또는 현상 용액을 사용하는 건식 공정(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것) 또는 습식 공정, 이후 선택적 헹굼(예를 들어, 탈이온수 또는 다른 용매를 이용함)일 수 있다. 특정 실시양태에서, 현상 단계는 주석-기반 막에 적용되는 건식 공정이다. 다른 실시양태에서, 현상 단계는 주석-기반 막에 적용되는 습식 공정이다.

[0160] 하나의 예에서, 작업(506)은 산(예를 들어, 산성 증기)을 함유하는 하나 이상의 현상액을 사용하는 하나 이상의 건조 공정을 포함한다. 다른 예에서, 작업(508)은 산(예를 들어, 산성 용액)을 함유하는 하나 이상의 현상액을 사용하는 하나 이상의 습식 공정을 포함한다. 습식 공정은 선택적으로 선택적 헹굼 작업(예를 들어, 탈이온수 또는 다른 용매를 이용함) 또는 선택적 건조 작업(예를 들어, 선택적 열과 함께 공기를 이용하거나 불활성 조건 하에서)이 후속될 수 있다. 선택적으로, 습식 현상은 (예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것과 같은 수성 용매의 사용에 의한) 사전습윤 단계, (예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것과 같은 수성 용매의 사용에 의한) 헹굼 단계, 및/또는 건조 단계를 포함할 수 있거나 이들 단계가 후속될 수 있다. 산 현상(헹굼 작업 유무에 관계없이)은 n회 반복될 수 있으며, 여기서 n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 그 초과이다.

[0161] 현상 후, 하나 이상의 선택적 작업이 수행될 수 있다. 예를 들어, 방법은 현상 후에 존재하는 잔류 종을 제거하기 위한 처리 작업을 포함할 수 있다. 하나의 예에서, 선택적 작업(507)은 플라즈마-기반 공정, 베이킹 작업, 또는 산-기반 처리 작업으로 건식 현상된 PR 패턴을 처리하는 것을 포함한다. 다른 예에서, 선택적 작업(509)은 습식 현상된 PR 패턴을 플라즈마-기반 공정, 베이킹 작업, 또는 산-기반 처리 작업으로 처리하는 것을 포함한다. 습식 공정이 이용되는 경우, 예컨대 공정이 선택적 헹굼 작업(예를 들어, 탈이온수 또는 다른 용매를 이용함) 또는 선택적 건조 작업(예를 들어, 선택적 열과 함께 공기를 이용하거나 불활성 조건 하에서)이 후속될 수 있다.

[0162] 방법은 포토레지스트 패턴을 산으로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법은 현상을 포함할 수 있으며, 이는 처리 작업에서와 동일한 산 및/또는 동일한 조건을 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. **도 5b**는 선택적 작업을 포함하는 다양한 작업을 갖는 예시적인 방법(510)의 가스 유동도를 제공한다. 보다시피, 작업(511)에서, 포토레지스트(PR)를 갖는 막이 증착된다.

[0163] 방법은 **도 5a**와 관련하여 기재되어 있는 다양한 선택적 작업을 포함한다. 유사하게, **도 5b**의 예시적인 방법(510)은 기판의 후면 또는 베벨을 세정하고/하거나 사전 단계에서 증착된 포토레지스트의 에지 비드를 제거하기 위한 선택적 작업(512); PAB 또는 다른 도포 후 처리를 위한 선택적 작업(513); 및 PEB 또는 또 다른 노출 후 처리를 위한 선택적 작업(515)을 포함할 수 있다.

[0164] 작업(514)에서, 막은 EUV 방사선에 노출되어 패턴을 현상한다. 다음으로, PR 패턴은 네거티브 톤 현상 또는 포지티브 톤 현상의 방법으로 현상될 수 있다. 작업(516)은 PR 패턴을 건식 현상하기 위해 수행될 수 있고, 작업(517)은 PR 패턴을 산으로 처리하기 위해 수행될 수 있다(예를 들어, 이에 의해 현상 후에 존재하는 잔류 종을 제거하고, 산은 증기 형태 또는 액체 형태로 제공될 수 있음). 대안적으로, 작업(518)은 PR 패턴을 습식 현상하기 위해 수행될 수 있고, 작업(519)은 PR 패턴을 산으로 처리하기 위해 수행될 수 있다(예를 들어, 이에 의해 현상 후에 존재하는 잔류 종을 제거하고, 산은 증기 형태 또는 액체 형태로 제공될 수 있음).

[0165] PR 막은 임의의 유용한 방식으로 증착될 수 있다. **도 5c**는 선택적 작업을 포함하는 다양한 작업을 갖는 예시적인 방법(520)의 가스 유동도를 제공한다. 보다시피, 작업(521)에서, 막 및 흡수 층이 증착된다. 특히, 작업(521a)은 선택적 상대-반응물과 함께 전구체(예를 들어, 작업(521b)에서 이용된 것과 상이한 제1 전구체)를 이용하여 흡수 층을 제공하는 것을 포함한다. 작업(521b)은 선택적 상대-반응물과 함께 전구체(예를 들어, 제2 전구체)를 이용하여 벌크 포토레지스트(PR)를 제공하는 것을 포함한다.

[0166] 방법은 기판의 후면 또는 베벨을 세정하고/하거나 사전 단계에서 증착되었던 포토레지스트의 에지 비드를 제거하기 위한 선택적 작업(522)을 추가로 포함한다. 다른 선택적 작업은 PAB 또는 다른 도포 후 처리를 위한 작업(523) 및/또는 PEB 또는 다른 노출 후 처리를 위한 작업(525)을 포함한다.

[0167] 작업(524)에서, 막을 EUV 방사선에 노출시켜 패턴을 현상한다. 다음으로, PR 패턴은 네거티브 톤 현상 또는 포지티브 톤 현상의 방법으로 현상될 수 있다.

[0168] 다음으로, PR 패턴은 네거티브 톤 현상 또는 포지티브 톤 현상의 방법으로 현상될 수 있다. 작업(526)은 산으로

PR 패턴을 건식 현상하기 위해 수행될 수 있고, 선택적 작업(527)은 PR 패턴을 처리하기 위해 수행될 수 있다(예를 들어, 이에 의해 현상 후에 존재하는 잔류 종을 제거하고, 처리는 선택적으로 증기 형태 또는 액체 형태로 산을 포함할 수 있음). 대안적으로, 작업(528)은 산으로 PR 패턴을 습식 현상하기 위해 수행될 수 있고, 선택적 작업(529)은 PR 패턴을 처리하기 위해 수행될 수 있다(예를 들어, 이에 의해 현상 후에 존재하는 잔류 종을 제거하고, 처리는 선택적으로 증기 형태 또는 액체 형태로 산을 포함할 수 있음).

[0169] 건식 공정이 이용될 수 있다. 특정 예에서, 건식 공정만이 방법 내에서 이용된다. **도 5d**는 선택적 작업을 포함하는 다양한 작업을 갖는 예시적인 방법(530)의 가스 유동도를 제공한다. 보다시피, 작업(531)에서, 막 및 흡수 층이 증착된다. 특히, 작업(531a)은 선택적 상대-반응물과 함께 전구체(예를 들어, 작업(531b)에서 이용된 것과 상이한 제1 전구체)를 이용하여 흡수 층을 제공하는 것을 포함한다. 작업(531b)은 선택적 상대-반응물과 함께 전구체(예를 들어, 제2 전구체)를 이용하여 벌크 포토레지스트(PR)를 제공하는 것을 포함한다.

[0170] 선택적 작업은 기판의 후면 또는 베벨을 세정, 및/또는 사전 단계에서 증착된 포토레지스트의 에지 비드를 제거하기 위한 작업(532); PAB 또는 다른 도포 후 처리를 위한 작업(533); 및 PEB 또는 다른 노출 후 처리를 위한 작업(535)을 포함할 수 있다.

[0171] 작업(534)에서, 막은 EUV 방사선에 노출되어 건식 공정에서 패턴을 현상한다. 다음으로, PR 패턴은 네거티브 톤 현상 또는 포지티브 톤 현상의 방법으로 건식 현상될 수 있다. 작업(536)은 산으로 PR 패턴을 건조 현상하기 위해 수행될 수 있고, 선택적 작업(537)은 PR 패턴을 처리하기 위해 수행될 수 있다(예를 들어, 이에 의해 건식 현상 후에 존재하는 잔류 종을 제거하고, 산은 선택적으로 증기 형태로 제공될 수 있음).

[0172] 현상 후 공정은 건식 공정도 포함할 수 있다. **도 5e**는 선택적 작업을 포함하는 다양한 작업을 갖는 예시적인 방법(540)의 가스 유동도를 제공한다. 보다시피, 작업(541)에서, 막 및 흡수 층이 증착된다. 특히, 작업(541a)은 선택적 상대-반응물과 함께 전구체(예를 들어, 작업(541b)에서 이용된 것과 상이한 제1 전구체)를 이용하여 흡수 층을 제공하는 것을 포함한다. 작업(541b)은 선택적 상대-반응물과 함께 전구체(예를 들어, 제2 전구체)를 이용하여 벌크 포토레지스트(PR)를 제공하는 것을 포함한다.

[0173] 선택적 작업은 기판의 후면 또는 베벨을 세정 및/또는 사전 단계에서 증착된 포토레지스트의 에지 비드를 제거하기 위한 작업(542); PAB 또는 다른 도포 후 처리를 위한 작업(543); 및 PEB 또는 다른 노출 후 처리를 위한 작업(545)을 포함할 수 있다.

[0174] 작업(544)에서, 막은 EUV 방사선에 노출되어 건식 공정에서 패턴을 현상한다. 다음으로, PR 패턴은 네거티브 톤 현상 또는 포지티브 톤 현상의 방법으로 건식 현상될 수 있다. 작업(546)은 산으로 PR 패턴을 건식 현상하기 위해 수행될 수 있고, 작업(547)은 건식 공정으로 PR 패턴을 처리하기 위해 수행될 수 있다. 특히, 작업(547)은 PR 패턴을 증기 형태의 산으로 처리하는(예를 들어, 이로써 처리된 패턴을 제공함) 작업(547a) 및 PR 패턴을 증기(예를 들어, 가스)의 존재 하에서 플라즈마로 처리하는 작업(547b)을 추가로 포함할 수 있다.

[0175] 일부 실시양태에서, PAB 및 PEB는 네거티브 톤 공정으로 수행될 수 있다(또는 수행되지 않을 수 있음). 메커니즘에 의해 제한되기를 바라지 않고, 본원에 기재된 네거티브 공정은 레지스트 구성요소, 및 현상(예를 들어, 건식 현상) 및/또는 처리(예를 들어, 산 처리) 후에 존재할 수 있는 잔류 레지스트 구성요소까지 제거하기 위해 산을 이용한다. 특정 실시양태에서, 잔류 레지스트 구성요소는 잔류 금속 할라이드 종 또는 적어도 하나의 높은 흡수 원소를 포함하는 다른 잔류 종을 포함할 수 있다.

[0176] 본원의 임의의 실시양태에서, 방법은 (예를 들어, 현상 후에) 패터닝된 막을 헹구는 단계, 추가로 경화시키는 단계, 및/또는 베이킹하여, 기판의 최상부 표면에 배치된 레지스트 마스크를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 경화 단계는, 플라즈마(예를 들어, O_2, O_3, Ar, He, 또는 CO_2 플라즈마)에 노출시키는 단계, 자외선 방사선에 노출시키는 단계, 어닐링하는 단계(예를 들어, 약 180℃ 내지 약 240℃의 온도에서), 열 베이킹하는 단계, 또는 현상 후 베이킹(PDB) 단계에 유용할 수 있는 이들의 조합과 같이, EUV 비노출 또는 노출 영역을 추가로 가교결합하거나 반응시키기 위한 임의의 유용한 공정을 포함할 수 있다.

[0177] 증착, 패터닝, 현상, 및/또는 처리 단계 동안 임의의 유용한 타입의 화학이 이용될 수 있다. 이러한 단계는 가스 상의 화학을 이용하는 건식 공정 또는 습윤 상의 화학을 이용하는 습식 공정에 기초할 수 있다. 다양한 실시양태는 기상 증착 및 (EUV) 리소그래피 포토패터닝에 의한 막 형성의 건식 작업을 건식/습식 현상 작업 및 선택적 건식/습식 처리 작업과 조합하는 것을 포함한다.

[0178] 따라서, 높은 성능의 건식 증착된 EUV 포토레지스트 물질이 효과적으로 패터닝되어 네거티브 톤 이미지를 제공

하거나 처리된 포지티브 톤 이미지를 제공할 수 있다는 것이 입증되었다. 이는 또한 EUV PR 막과 관련된 신규한 공정 가스 유동을 제공하기 위해, 증기 또는 액체 형태로 희석된 산을 포함하는 산의 적용을 가능하게 할 수 있다.

[0179] *산*

[0180] 산은 증기로서 또는 액체로서(예를 들어, 선택적 용매와 함께) 제공될 수 있다. 산은 임의의 유용한 산, 예컨대 무기산, 할로겐-함유 산, 하이드로젠 할라이드, 유기산, 포스포러스 옥소산, 설퍼 옥소산, 카복실산, 또는 실릴 할라이드를 포함할 수 있다.

[0181] 일부 실시양태에서, 무기산은 탄소 원자가 없는 임의의 것이다. 하나의 실시양태에서, 무기산은 할로겐-함유 산(예를 들어, 하이드로젠 할라이드), 예컨대 불소, 염소, 브롬, 및/또는 아이오딘을 포함하는 것; 포스포러스 옥소산; 또는 설퍼 옥소산이다. 비제한적인 하이드로젠 할라이드는 하이드로젠 플루오라이드(HF), 하이드로젠 클로라이드(HCl), 하이드로젠 브로마이드(HBr), 하이드로젠 아이오다이드(HI) 및 이들의 조합을 포함한다.

[0182] 일부 실시양태에서, 산은 포스포러스 옥소산(예를 들어, 인산), 설퍼 옥소산(예를 들어, 황산), 또는 카복실산(예를 들어, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 시트르산, 및 이들의 조합)이다.

[0183] 다른 실시양태에서, 산은 유기산 또는 유기할라이드 화합물이다. 유기산의 비제한적인 예는 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 시트르산 등을 포함한다. 비제한적인 유기할라이드 화합물은 트리플루오로아세트산을 포함하는 유기불소 화합물; 유기염소 화합물; 유기브롬 화합물; 또는 유기아이오딘 화합물을 포함한다.

[0184] 특정 실시양태에서, 산은 산을 제공하도록 구성된 반응물의 방법에 의해 제공될 수 있다. 비제한적인 반응물은 트리클로로보란(BCl_3), 트리브로모보란(BBr_3), 트리아이오도보란(BI_3)을 포함하는 할로겐화 보란, 테트라클로로실란($SiCl_4$), 테트라브로모실란($SiBr_4$), 테트라아이오도실란(SiI_4)을 포함하는 할로겐화 실란, 트리메틸실릴 클로라이드, 트리메틸실릴 브로마이드, 트리메틸실릴 아이오다이드, 트리에틸실릴 클로라이드, 트리에틸실릴 브로마이드, 트리에틸실릴 아이오다이드, 트리프로필실릴 클로라이드, 트리프로필실릴 브로마이드, 트리프로필실릴 아이오다이드, 트리이소프로필실릴 클로라이드, 트리이소프로필실릴 브로마이드, 트리이소프로필실릴 아이오다이드, 트리부틸실릴 클로라이드, 트리부틸실릴 브로마이드, 트리부틸실릴 아이오다이드, 트리이소부틸실릴 클로라이드, 트리이소부틸실릴 브로마이드, 트리이소부틸실릴 아이오다이드, 트리sec부틸실릴 클로라이드, 트리sec부틸실릴 브로마이드, 트리sec부틸실릴 아이오다이드, 트리tert부틸실릴 클로라이드, 트리tert부틸실릴 브로마이드, 트리tert부틸실릴 아이오다이드, 디메틸-에틸-실릴 클로라이드, 디메틸-프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-이소프로필-실릴 클로라이드, 디메틸-부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-이소부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-sec부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 클로라이드, 디메틸-tert부틸-실릴 브로마이드, 디메틸-tert부틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디에틸-실릴 클로라이드, 메틸-디에틸-실릴 브로마이드, 메틸-디에틸-실릴 아이오다이드, 메틸-디프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디이소프로필-실릴 클로라이드, 메틸-디부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디이소부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디sec부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 클로라이드, 메틸-디tert부틸-실릴 브로마이드, 메틸-디tert부틸-실릴 아이오다이드를 포함하는 트리알킬 실릴 할라이드, 디메틸디클로로 실란, 디메틸디보로모 실란, 디메틸디아이오도 실란, 디에틸디클로로 실란, 디에틸디브로모 실란, 디에틸디아이오도 실란, 디프로필디클로로 실란, 디프로필디브로모 실란, 디프로필디아이오도 실란, 디이소프로필디클로로 실란, 디이소프로필디브로모 실란, 디이소프로필디아이오도 실란, 디부틸디클로로 실란, 디부틸디브로모 실란, 디부틸디아이오도 실란, 디이소부틸디클로로 실란, 디이소부틸디브로모 실란, 디이소부틸디아이오도 실란, 디sec부틸디클로로 실란, 디sec부틸디브로모 실란, 디sec부틸디아이오도 실란, 디tert부틸디클로로 실란, 디tert부틸디브로모 실란, 디tert부틸디아이오도 실란, 메틸-에틸-디클로로 실란, 메틸-에틸-디브로모 실란, 메틸-에틸-디아이오도 실란, 메틸-프로필-디클로로 실란, 메틸-이소프로필-디클로로 실란, 메틸-부틸-디클로로 실란, 메틸-이소부틸-디클로로 실란, 메틸-sec부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디클로로 실란, 메틸-tert부틸-디브로마이드 실란, 메틸-tert부틸-디아이오도 실란을 포함하는 디알킬 디할로 실란, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 산을 형성하기 위해, 할로겐화 보란은 수소 가스(H_2), 할라이드 가스(예를 들어, 염소 가스(Cl_2) 또는 브롬 가스(Br_2)), 또는 수소-함유 시약(예를 들어, 하이드로젠 할라이드, 예컨대 HCl, HBr 또는 HI)의 존재 하에 제공될 수 있다. 다른 실시양태에서, 수소 가스(H_2) 및 할라이드 가스(예를 들어, 염소 가스(Cl_2) 또는 브롬 가스(Br_2))가 조합하여 산을 형성한다. 또 다른 실시양태에서, 할로겐화 실란은 수소 가스(H_2), 할라이드 가스(예를 들어, 염소 가스(Cl_2) 또는 브롬 가스(Br_2)), 또는 수소-함유 시약(예를 들어, 하이드로젠 할라이드, 예컨대

HCl, HBr, 또는 HI)의 존재 하에 제공될 수 있다. 선택적으로, 산은 플라즈마에 반응물(들)을 노출시킴으로써 제공될 수 있다.

[0185] 산은 건식 공정 또는 습식 공정에 이용될 수 있다. 건식 공정에서, 산은 산소-함유 시약의 증기와 조합하여 사용될 수 있다. 비제한적인 산소-함유 시약은 산소 가스(O_2), 오존(O_3), 하이드로젠 퍼옥사이드(H_2O_2) 등을 포함한다.

[0186] 습식 공정에서, 산은 용매와 함께 제공될 수 있다. 비제한적인 용매는 수성 용매(예를 들어, 물) 또는 유기 용매, 예컨대 알코올(예를 들어, 이소프로필 알코올(IPA)), 케톤(예를 들어, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 또는 아세톤), 에테르, 예컨대 글리콜 에테르(예를 들어, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME) 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)), 또는 에스테르(예를 들어, n-부틸 아세테이트, γ-부티로락톤 또는 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP)) 뿐만 아니라 이들의 조합을 포함한다. 다른 실시양태에서, 용매는 2 이상의 상이한 용매의 조합을 포함한다.

[0187] 산의 사용은 약 5 초 내지 3 분(예를 들어, 약 10 초 내지 60 초)과 같은 임의의 노출 시간을 포함할 수 있다. 이러한 노출 시간은 비노출 영역을 제거하여 현상하거나 잔류 종을 제거하여 처리하는 데 충분한 임의의 노출 시간일 수 있다.

[0188] 산 수용액은 용매(예를 들어, 수성 용매, 예컨대 물) 중의 산의 약 0.01%(v/v) 내지 20%(v/v)의 농도를 포함하는, 임의의 유용한 농도로 제공될 수 있다. 다른 실시양태에서, 농도는 용매 중 산의 약 0.01%(v/v) 내지 2%(v/v), 0.01%(v/v) 내지 5%(v/v), 또는 0.01%(v/v) 내지 10%(v/v)이다.

[0189] *전구체*

[0190] 본원의 층(예를 들어, 흡수 층) 및 막(예를 들어, 레지스트 막)은 $1x10^7$ cm^2/몰 이상과 같이 높은 광흡수 단면을 갖는 원소(예를 들어, 1 개, 2 개, 3 개 이상의 원소를 포함하는, 금속 원자 또는 비금속 원자)를 포함할 수 있다. 이러한 원소는 레지스트 막을 제공하기 위해 하나 이상의 전구체(들)를 증착함으로써 제공될 수 있다.

[0191] 일부 실시양태에서, 막은 방사선 감응 막(예를 들어, EUV 감응 막)이다. 이 막은, 결국, 본원에 추가로 기재된 바와 같이 EUV 레지스트로서 역할을 할 수 있다. 특정 실시양태에서, 층 또는 막은 방사선(예를 들어, EUV 또는 DUV 방사선)에 의해 제거되거나, 절단되거나, 가교결합될 수 있는 하나 이상의 리간드(예를 들어, EUV 불안정 리간드)를 포함할 수 있다.

[0192] 전구체는 방사선에 민감한 패터닝 가능한 막, 패터닝 가능한 층 및/또는 흡수 층(또는 패터닝 방사선 감응 막, 포토패터닝 가능한 막, 방사선-감응 흡수 층, 포토패터닝 가능한 흡수 층)을 제공할 수 있다. 이러한 방사선은 패터닝된 마스크를 통해 조사함으로써 제공되어 패터닝된 방사선이 되는 EUV 방사선, DUV 방사선, 또는 UV 방사선을 포함할 수 있다. 막 또는 흡수 층 자체는, 막 또는 흡수 층 이 방사선 감응 또는 감광성이도록 이러한 방사선에 노출됨으로써 변경될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체는 적어도 하나의 금속 중심을 포함하는 유기금속 화합물이다.

[0193] 전구체는 임의의 유용한 수 및 타입의 리간드(들)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 리간드는 상대-반응물의 존재 하에, 또는 패터닝된 방사선의 존재 하에 반응하는 이의 능력을 특징으로 할 수 있다. 예를 들어, 전구체는 금속 중심 사이에 연결(예를 들어, -O- 연결)을 도입할 수 있는, 상대-반응물과 반응하는 리간드를 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, 전구체는 패터닝된 방사선의 존재 하에 제거되는 리간드를 포함할 수 있다. 이러한 EUV 불안정 리간드는 베타-수소를 갖는 분지형 또는 선형 알킬 기뿐만 아니라 식 (I) 또는 식 (II)에서 R에 대해 본원에 기재된 임의의 것을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 전구체는 2 개, 3 개 또는 그 초과의 소수성 리간드(예를 들어, 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐 또는 알키닐을 포함하는 유기 리간드)를 갖는 캡핑제이다.

[0194] 다른 EUV 불안정 리간드는 알킬, 알케닐, 또는 알키닐 기를 포함하고, 이들은 분지형 또는 선형일 수 있다. 또 다른 EUV 불안정 리간드는 아릴 기, 예컨대 1 개, 2 개 또는 3 개의 고리를 갖는 것들을 포함한다. 이러한 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴 기는 하나 이상의 할로(예를 들어, 하나 이상의 플루오로)로 치환될 수 있다. 비제한적인 불안정 리간드는 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 선택적으로 치환된 C_{2-12} 알케닐, 선택적으로 치환된 C_{2-12} 알키닐, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 할로알킬, 선택적으로 치환된 C_{2-12} 할로알케닐, 선택적으로 치환된 C_{2-12} 할로알키닐, 선택적으로 치환된 아릴, 또는 선택적으로 치환된 할로아릴을 포함한다.

[0195] 전구체는 임의의 유용한 금속-함유 전구체 또는 준금속-함유 전구체, 예컨대 유기금속 작용제, 금속 할라이드 또는 캡핑제(예를 들어, 본원에 기재된 바와 같음)일 수 있다. 비제한적인 예에서, 전구체는 하기 식 (I)을 갖는 구조를 포함한다:

[0196] M_aR_b (I),

[0197] 상기 식에서,

[0198] M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고;

[0199] 각각의 R은, 독립적으로, H, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알케닐, 선택적으로 치환된 알케닐, 선택적으로 치환된 알키닐, 선택적으로 치환된 알콕시, 선택적으로 치환된 알카노일옥시, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노, 선택적으로 치환된 트리알킬실릴, 옥소, 음이온성 리간드, 중성 리간드, 또는 여러자리 리간드이고;

[0200] a ≥ 1이고; b ≥ 1이다.

[0201] 또 다른 비제한적인 예에서, 전구체는 하기 식 (II)를 갖는 구조를 포함한다:

[0202] $M_aR_bL_c$ (II),

[0203] 상기 식에서,

[0204] M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고;

[0205] 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 알콕시, 또는 L이고;

[0206] 각각의 L은, 독립적으로, 상대-반응물과 반응성인 리간드, 음이온성 리간드, 중성 리간드, 여러자리 리간드, 이온, 또는 다른 모이어티이고, 여기서 R 및 L은, M과 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있거나, R 및 L이 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있고;

[0207] a ≥ 1이고; b ≥ 1이고; c ≥ 1이다.

[0208] 일부 실시양태에서, 전구체 내 각각의 리간드는 상대-반응물과 반응성인 것일 수 있다. 하나의 예에서, 전구체는 하기 식 (II)를 갖는 구조를 포함하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로, L이다. 또 다른 예에서, 전구체는 하기 식 (IIa)를 갖는 구조를 포함한다:

[0209] M_aL_c (IIa),

[0210] 상기 식에서,

[0211] M은 높은 EUV 흡수 단면을 갖는 금속 또는 원자이고;

[0212] 각각의 L은, 독립적으로, 상대-반응물과 반응성인 리간드, 이온, 또는 다른 모이어티일 수 이고, 여기서 2 개의 L은, 함께 선택적으로 헤테로사이클릴 기를 형성할 수 있고;

[0213] a ≥ 1이고; c ≥ 1이다.

[0214] 식 (IIa)의 특정 실시양태에서, a는 1이다. 추가의 실시양태에서, c는 2, 3 또는 4이다.

[0215] 본원의 임의의 식에 대해, M은 높은 패터닝 방사선-흡수 단면(예를 들어, $1x10^7$ cm^2/몰 이상인 EUV 흡수 단면)을 갖는 금속 또는 준금속 또는 원자일 수 있다. 일부 실시양태에서, M은 주석(Sn), 비스무스(Bi), 텔루륨(Te), 세슘(Cs), 안티몬(Sb), 인듐(In), 몰리브데늄(Mo), 하프늄(Hf), 아이오딘(I), 지르코늄(Zr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 은(Ag), 백금(Pt), 및 납(Pb)이다. 추가의 실시양태에서, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서 M은 Sn이고, a는 1이고, c는 4이다. 다른 실시양태에서, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서 M은 Sn이고, a는 1이고, c는 2이다. 특정 실시양태에서, M은 Sn(II)이어서(예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서), Sn(II)-기반 화합물인 전구체를 제공한다. 다른 실시양태에서, M은 Sn(IV)이어서(예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서), Sn(IV)-기반 화합물인 전구체를 제공한다. 특정 실시양태에서, 전구체는 아이오딘(예를 들어, 퍼아이오데이트로)을 포함한다.

[0216] 본원의 임의의 식에 대해, 각각의 R은, 독립적으로, H, 할로, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알킬, 선택적으로 치환된 사이클로알케닐, 선택적으로 치환된 알케닐, 선택적으로 치환된 알키닐, 선택적으로 치환된 알콕시(예를 들어, $-OR^1$, 여기서 R^1은 선택적으로 치환된 알킬일 수 있음), 선택적으로 치환된 알카노일옥시, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노, 선택적으로 치환된 트리알킬실릴, 옥소, 음이온성 리간드(예를 들어, 옥시도, 클로라이도, 하이드라이도, 아세테이트, 이미노디아세테이트, 프로파노에이트, 부타노에이트, 벤조에이트 등), 중성 리간드, 또는 여러자리 리간드이다.

[0217] 일부 실시양태에서, 선택적으로 치환된 아미노는 $-NR^1R^2$이고, 여기서 각각의 R^1 및 R^2는, 독립적으로, H 또는 알킬이거나; R^1 및 R^2는, 각각이 부착된 질소 원자와 함께, 본원에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴 기를 형성한다. 다른 실시양태에서, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노는 $-N(SiR^1R^2R^3)_2$이고, 여기서 각각의 R^1, R^2, 및 R^3은, 독립적으로, 선택적으로 치환된 알킬이다. 또 다른 실시양태에서, 선택적으로 치환된 트리알킬실릴은 $-SiR^1R^2R^3$이고, 여기서 각각의 R^1, R^2, 및 R^3은, 독립적으로, 선택적으로 치환된 알킬이다.

[0218] 다른 실시양태에서, 식은 $-NR^1R^2$인 제1 R(또는 제1 L) 및 $-NR^1R^2$인 제2 R(또는 제2 L)을 포함하며, 여기서 각각의 R^1 및 R^2는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 알킬이거나; 제1 R(또는 제1 L)로부터의 R^1 및 제2 R(또는 제2 L)로부터의 R^1은, 각각이 부착된 질소 원자 및 금속 원자와 함께 취해져, 본원에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴 기를 형성한다. 또 다른 실시양태에서, 식은 $-OR^1$인 제1 R 및 $-OR^1$인 제2 R을 포함하며, 여기서 각각의 R^1은, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 알킬이거나; 제1 R로부터의 R^1 및 제2 R로부터의 R^1은, 각각이 부착된 산소 원자 및 금속 원자와 함께, 본원에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴 기를 형성한다.

[0219] 일부 실시양태에서, (예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서) R 또는 L 중 적어도 하나는 선택적으로 치환된 알킬이다. 비제한적인 알킬 기는, 예를 들어, 예컨대 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, *n*-부틸, 이소부틸, *s*-부틸, 또는 *t*-부틸과 같은 C_nH_{2n+1}를 포함하고, 여기서 n은 1, 2, 3 또는 그 초과이다. 다양한 실시양태에서, R 또는 L은 적어도 하나의 베타-수소, 베타-할로겐, 또는 베타-불소를 갖는다. 다른 실시양태에서, R 또는 L 중 적어도 하나는 할로-치환된 알킬(예를 들어, 플루오로-치환된 알킬)이다.

[0220] 일부 실시양태에서, (예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서) 각각의 R 또는 L 또는 적어도 하나의 R 또는 L은 할로이다. 특히, 전구체는 금속 할라이드일 수 있다. 비제한적인 금속 할라이드는 $SnBr_4$, $SnCl_4$, SnI_4, 및 $SbCl_3$를 포함한다.

[0221] 일부 실시양태에서, (예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서) 각각의 R 또는 L 또는 적어도 하나의 R 또는 L은 질소 원자를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R 또는 L은 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 모노알킬아미노(예를 들어, $-NR^1H$, 여기서 R^1은 선택적으로 치환된 알킬임), 선택적으로 치환된 디알킬아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 각각의 R^1 및 R^2는, 독립적으로, 선택적으로 치환된 알킬임), 또는 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노일 수 있다. 비제한적인 R 및 L 치환기는, 예를 들어, $-NMe_2$, -NHMe, $-NEt_2$, -NHEt, -NMeEt, -N(*t*-Bu)-[$CHCH_3$]$_2$-N(*t*-Bu)- (tbba), $-N(SiMe_3)_2$, 및 $-N(SiEt_3)_2$일 수 있다.

[0222] 일부 실시양태에서, (예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서) 각각의 R 또는 L 또는 적어도 하나의 R 또는 L은 실리콘 원자를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R 또는 L은 선택적으로 치환된 트리알킬실릴 또는 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노일 수 있다. 비제한적인 R 또는 L 치환기는, 예를 들어, $-SiMe_3$, $-SiEt_3$, $-N(SiMe_3)_2$, 및 $-N(SiEt_3)_2$일 수 있다.

[0223] 일부 실시양태에서, (예를 들어, 식 (I), (II), 또는 (IIa)에서) 각각의 R 또는 L 또는 적어도 하나의 R 또는 L은 산소 원자를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 R 또는 L은 선택적으로 치환된 알콕시 또는 선택적으로 치환된 알카노일옥시일 수 있다. 비제한적인 R 또는 L은 치환기는, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시(*i*-PrO), t-부톡시(*t*-BuO), 아세테이트(-OC(O)-CH_3), 및 -O=C(CH_3)-CH=C(CH_3)-O-(acac)를 포함한다.

[0224] 본원의 임의의 식은 하나 이상의 중성 리간드를 포함할 수 있다. 비제한적인 중성 리간드는 선택적으로 치환된 아민(예를 들어, NR_3 또는 R_2N-Ak-NR_2, 여기서 각각의 R은, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 하이드로카빌, 또는 선택적으로 치환된 아릴일 수 있고, Ak는 선택적으로 치환된 알킬렌임), 선택적으로 치환된 포스핀(예를 들어, PR_3 또는 R_2P-Ak-PR_2, 여기서, 각각의 R은, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 하이드로카빌, 또는 선택적으로 치환된 아릴일 수 있고, Ak는 선택적으로 치환된 알킬렌임), 선택적으로 치환된 에테르(예를 들어, OR_2, 여기서 각각의 R은, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 하이드로카빌, 또는 선택적으로 치환된 아릴일 수 있음), 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 알켄, 선택적으로 치환된 알킨, 선택적으로 치환된 벤젠, 옥소, 또는 일산화탄소를 포함한다.

[0225] 본원의 임의의 식은 하나 이상의 여러자리(예를 들어, 두자리) 리간드를 포함할 수 있다. 비제한적인 여러자리 리간드는 디케토네이트(예를 들어, 아세틸아세토네이트(acac) 또는 $-OC(R^1)-Ak-(R^1)CO-$ 또는 $-OC(R^1)-C(R^2)-(R^1)CO-$), 두자리 킬레이팅 이질소(예를 들어, $-N(R^1)-Ak-N(R^1)-$ 또는 $-N(R^3)-CR^4-CR^2=N(R^1)-$), 방향족(예를 들어, -Ar-), 아미디네이트(예를 들어, $-N(R^1)-C(R^2)-N(R^1)-$), 아미노알콕사이드(예를 들어, $-N(R^1)-Ak-O-$ 또는 $-N(R^1)_2-Ak-O-$), 디아자디에닐(예를 들어, $-N(R^1)-C(R^2)-C(R^2)-N(R^1)-$), 사이클로펜타디에닐, 피라졸레이트, 선택적으로 치환된 헤테로사이클릴, 선택적으로 치환된 알킬렌, 또는 선택적으로 치환된 헤테로알킬렌을 포함한다. 특정 실시양태에서, 각각의 R^1은, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 할로알킬, 또는 선택적으로 치환된 아릴이고; 각각의 R^2는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 알킬이고; R^3 및 R^4은 함께, 선택적으로 치환된 헤테로사이클릴을 형성하고; Ak는 선택적으로 치환된 알킬렌이고; Ar은 선택적으로 치환된 아릴렌이다.

[0226] 특정 실시양태에서, 전구체는 주석을 포함한다. 일부 실시양태에서, 주석 전구체는 SnR 또는 SnR_2 또는 SnR_4 또는 R_3SnSnR_3를 포함하며, 각각의 R은, 독립적으로, H, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$), 선택적으로 치환된 C_{2-12} 알케닐, 선택적으로 치환된 C_{2-12} 알키닐, 선택적으로 치환된 C_{3-8} 사이클로알킬, 선택적으로 치환된 아릴, 사이클로펜타디에닐, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노(예를 들어, $-N(SiR^1R^2R^3)_2$), 선택적으로 치환된 알카노일옥시(예를 들어, 아세테이트), 디케토네이트(예를 들어, $-OC(R^1)-Ak-(R^2)CO-$), 또는 두자리 킬레이팅 이질소(예를 들어, $-N(R^1)-Ak-N(R^1)-$)이다. 특정 실시양태에서, R^1, R^2, 및 R^3 각각은, 독립적으로, H 또는 C_{1-12} 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, *t*-부틸, 또는 네오펜틸)이고; Ak는 선택적으로 치환된 C_{1-6} 알킬렌이다. 특정 실시양태에서, 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 아릴, 사이클로펜타디에닐, 또는 디케토네이트이다. 비제한적인 주석 전구체는 SnF_2, SnH_4, $SnBr_4$, $SnCl_4$, SnI_4, 테트라메틸 주석($SnMe_4$), 테트라에틸 주석($SnEt_4$), 트리메틸 주석 클로라이드($SnMe_3Cl$), 디메틸 주석 디클로라이드($SnMe_2Cl_2$), 메틸 주석 트리클로라이드($SnMeCl_3$), 테트라알릴 주석, 테트라비닐 주석, 헥사페닐 이주석(IV)($Ph_3Sn-SnPh_3$, 여기서 Ph는 페닐임), 디부틸디페닐주석($SnBu_2Ph_2$), 트리메틸(페닐) 주석($SnMe_3Ph$), 트리메틸(페닐에티닐) 주석, 트리사이클로헥실 주석 하이드라이드, 트리부틸 주석 하이드라이드($SnBu_3H$), 디부틸주석 디아세테이트($SnBu_2(CH_3COO)_2$), 주석(II) 아세틸아세토네이트($Sn(acac)_2$), 트리부틸주석 에톡사이드($SnBu_3(OEt)$), 디부틸주석 디메톡사이드($SnBu_2(OMe)_2$), 트리부틸주석 메톡사이드($SnBu_3(OMe)$), 주석(IV) tert-부톡사이드($Sn(t\text{-}BuO)_4$), n-부틸주석 트리부톡사이드($Sn(n\text{-}Bu)(t\text{-}BuO)_3$), 테트라키스(디메틸아미노)주석($Sn(NMe_2)_4$), 테트라키스(에틸메틸아미노)주석($Sn(NMeEt)_4$), 테트라키스(디에틸아미노)주석(IV)($Sn(NEt_2)_4$), (디메틸아미노)트리메틸 주석(IV)($Sn(Me)_3(NMe_2)$, $Sn(i\text{-}Pr)(NMe_2)_3$, $Sn(n\text{-}Bu)(NMe_2)_3$, $Sn(s\text{-}Bu)(NMe_2)_3$, $Sn(i\text{-}Bu)(NMe_2)_3$, $Sn(t\text{-}Bu)(NMe_2)_3$, $Sn(t\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$, $Sn(t\text{-}Bu)(NEt_2)_3$, Sn(tbba), Sn(II)(1,3-비스(1,1-디메틸에틸)-4,5-디메틸-(4*R*,5*R*)-1,3,2-디아자스타놀리딘-2-일리덴), 또는 비스[비스(트리메틸실릴)아미노] 주석($Sn[N(SiMe_3)_2]_2$)을 포함한다.

[0227] 다른 실시양태에서, 전구체는 비스무스를 포함하고, 이는 예컨대 BiR_3으로서, 여기서 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 모노-C_{1-12} 알킬아미노(예를 들어, $-NR^1H$), 디-C_{1-12} 알킬아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$), 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노(예를 들어, $-N(SiR^1R^2R^3)_2$), 또는 디케토네이트(예를 들어, $-OC(R^4)-Ak-(R^5)CO-$)이다. 특정 실시양태에서, 각각의 R^1, R^2, 및 R^3은, 독립적으로, C_{1-12} 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, *t*-부틸, 또는 네오펜틸)이고; 각각의 R^4 및 R^5는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, *t*-부틸, 또는 네오펜틸)이다. 비제한적인 비스무스 전구체는 $BiCl_3$, $BiMe_3$, $BiPh_3$, $Bi(NMe_2)_3$, $Bi[N(SiMe_3)_2]_3$ 및 $Bi(thd)_3$을 포함하고, 여기서 thd는 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트이다.

[0228] 다른 실시양태에서, 전구체는 텔루륨, 예컨대 TeR_2 또는 TeR_4를 포함하고, 여기서 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, *t*-부틸, 및 네오펜틸), 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 선택적으로 치환된 아릴, 하이드록실, 옥소, 또는 선택적으로 치환된 트리알킬실릴이다. 비제한적인 텔루륨 전구체는 디메틸 텔루륨($TeMe_2$), 디에틸 텔루륨($TeEt_2$), 디(*n*-부틸) 텔루륨($Te(n\text{-}Bu)_2$), 디(이소프로필) 텔루륨($Te(i\text{-}Pr)_2$), 디(*t*-부틸) 텔루륨($Te(t\text{-}Bu)_2$), *t*-부틸 텔루륨 하이드라이드($Te(t\text{-}Bu)(H)$), $Te(OEt)_4$, 비스(트리메틸실릴)텔루륨($Te(SiMe_3)_2$), 및 비스(트리에틸실릴) 텔루륨($Te(SiEt_3)_2$)을 포함한다.

[0229] 전구체는 안티몬을 포함하고, 이는 예컨대 SbR_3으로서, 여기서 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, *t*-부틸, 및 네오펜틸), 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알콕시, 또는 선택적으로 치환된 아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 각각의 R^1 및 R^2가, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬임)이다. 비제한적인 안티몬 전구체는 $SbCl_3$, $Sb(OEt)_3$, $Sb(On\text{-}Bu)_3$, 및 $Sb(NMe_2)_3$을 포함한다.

[0230] 다른 전구체는 인듐 전구체를 포함하고, 이는 예컨대 InR_3으로서, 여기서 각각의 R은, 독립적으로, 할로, 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, *t*-부틸, 및 네오펜틸), 또는 디케토네이트(예를 들어, $-OC(R^4)-Ak-(R^5)CO-$, 여기서 각각의 R^4 및 R^5는, 독립적으로, H 또는 C_{1-12} 알킬임)이다. 비제한적인 인듐 전구체는 InCp를 포함하고, 여기서 Cp는 사이클로펜타디에닐, $InCl_3$, $InMe_3$, $In(acac)_3$, $In(CF_3COCHCOCH_3)_3$, 및 $In(thd)_3$이다.

[0231] 전구체는 아이오딘, 예컨대 RI를 포함할 수 있고, 여기서 R은 아이오도(I), 수소(H), 선택적으로 치환된 C_{1-12} 알킬, 또는 퍼아이오데이트를 포함할 수 있다. 비제한적인 아이오딘 전구체는 하이드로젠 아이오다이드(HI), 아이오딘 가스(I_2), 디아이오도메탄(CH_2I_2), 및 퍼아이오데이트를 포함한다.

[0232] 또 다른 전구체 및 비제한적인 치환기가 본원에 기재된다. 예를 들어, 전구체는 상기 기재된 바와 같은 식 (**I**), (**II**), 및 (**IIa**); 또는 하기 기재된 바와 같은 식 (**III**), (**IV**), (**V**), (**VI**), (**VII**), 또는 (**VIII**)의 구조를 갖는 임의의 것일 수 있다. 치환기 M, R, X, 또는 L 중 임의의 것은, 본원에 기재된 바와 같이, 식 (**I**), (**II**), (**IIa**), (**III**), (**IV**), (**V**), (**VI**), (**VII**), 또는 (**VIII**) 중 임의의 것에서 이용될 수 있다.

[0233] 전구체 및/또는 상대-반응물에 존재하는 다양한 원자는 구배 막 내에서 제공될 수 있다. 본원에 논의된 기술의 일부 실시양태에서, 비제한적인 전략은, 수직으로 등급화된 막을 생성함으로써 PR 막 내에 흡수를 추가로 개선할 수 있다는 것이다. PR 막 내에 수직 조성 구배를 설계하는 전략은 특히 건식 증착 방법, 예컨대 CVD 및 ALD에 적용가능하며, 증착 동안 상이한 전구체, 반응물, 상대-반응물, 또는 가스 사이의 유동 비율을 조정함으로써 실현될 수 있다. 설계될 수 있는 조성 구배의 타입은, 전구체에 대한 상이한 R 또는 L은 리간드 사이의 비율, 상이한 M 원자를 갖는 상이한 전구체의 사용, 상이한 R 리간드를 갖는 상이한 전구체의 사용, 상이한 상대-반응물의 사용, 및 증착 동안 개질되거나 변화될 수 있는 상기의 조합을 포함한다.

[0234] 이러한 구배 막은 본원에 기재된 임의의 전구체(예를 들어, 주석 또는 비-주석 전구체) 및/또는 상대-반응물을 사용하여 형성될 수 있다. 또 다른 막, 방법, 전구체 및 기타 화합물은, 각각 "SUBSTRATE SURFACE MODIFICATION WITH HIGH EUV ABSORBERS FOR HIGH PERFORMANCE EUV PHOTORESISTS"라는 명칭으로 2019 년 10 월

2 일 출원된 미국 가특허 출원 번호 62/909,430 및 2020 년 10 월 1 일 출원되어 국제 공개 번호 WO 2021/067632로 공개된 국제 출원 번호 PCT/US20/53856; 및 "PHOTORESIST WITH MULTIPLE PATTERNING RADIATION-ABSORBING ELEMENTS AND/OR VERTICAL COMPOSITION GRADIENT"라는 명칭으로 2020 년 6 월 24 일 출원되어 국제 공개 번호 WO 2020/264557로 공개된 국제 출원 번호 PCT/US20/70172에 기재되어 있고, EUV 레지스트 마스크를 형성하기 위한 직접 포토패터닝 가능한 금속 함유 막의 조성, 증착 및 패터닝에 적어도 관련된 이들의 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0235] 전구체(들) 및/또는 상대-반응물(들)에 존재하는 다양한 원자는 캡핑 층 내에 제공될 수 있으며, 이는 결국 임의의 유용한 층 또는 구조 상에 배치된다. 캡핑 층은 임의의 유용한 두께(예를 들어, 약 0.1 nm 내지 약 5 nm를 포함하여 본원에 기재된 임의의 두께)일 수 있다.

[0236] 더욱이, 2 이상의 상이한 전구체가 각각의 층(예를 들어, 막 또는 캡핑 층) 내에 이용될 수 있다. 예를 들어, 본원의 임의의 금속 함유 전구체 중 2 이상이 합금을 형성하기 위해 이용될 수 있다. 하나의 비제한적인 경우에서, $-NR_2$ 리간드를 포함하는 주석 전구체를 RTeH, RTeD 또는 TeR_2 전구체와 함께 이용함으로써 주석 텔루라이드가 형성될 수 있으며, 여기서 R은 알킬, 특히 *t*-부틸 또는 *i*-프로필이다. 다른 예에서, 금속 텔루라이드는 알콕시 또는 할로 리간드(예를 들어, $SbCl_3$)를 포함하는 제1 전구체와 트리알킬실릴 리간드(예를 들어, 비스(트리메틸실릴)텔루륨)를 포함하는 텔루륨 함유 전구체를 사용함으로써 형성될 수 있다.

[0237] 또 다른 예시적인 EUV-감응 물질뿐만 아니라 가공 방법 및 장치가 미국 특허 번호 9,996,004; 국제 특허 공개 번호 WO 2020/102085; 및 국제 특허 공개 번호 WO 2019/217749에 기재되어 있고, 이들 각각은 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0238] 본원에 기재된 바와 같이, 본원의 막, 층, 및 방법은 임의의 유용한 전구체와 함께 사용될 수 있다. 일부 예에서, 전구체는 하기 식 (**III**)을 갖는 금속 할라이드를 포함한다:

[0239] MX_n (**III**),

[0240] 상기 식에서, M은 금속이고, X는 할로이고, n은 M의 선택에 따라, 2 내지 4이다. M에 대한 예시적인 금속은 Sn, Te, Bi, 또는 Sb를 포함한다. 예시적인 금속 할라이드는 $SnBr_4$, $SnCl_4$, SnI_4, 및 $SbCl_3$을 포함한다.

[0241] 또 다른 비제한적인 전구체는 하기 식 (**IV**)를 갖는 구조를 포함한다:

[0242] MR_n (**IV**),

[0243] 상기 식에서, M은 금속이고; 각각의 R은 독립적으로 H, 선택적으로 치환된 알킬, 아미노(예를 들어, $-NR_2$, 여기서 각각의 R은 독립적으로 알킬임), 선택적으로 치환된 비스(트리알킬실릴)아미노(예를 들어, $-N(SiR_3)_2$, 여기서 각각의 R은 독립적으로 알킬임), 또는 선택적으로 치환된 트리알킬실릴(예를 들어, $-SiR_3$, 여기서 각각의 R은 독립적으로 알킬임)이고; n은 M의 선택에 따라, 2 내지 4이다. M에 대한 예시적인 금속은 Sn, Te, Bi, 또는 Sb를 포함한다. 알킬 기는 C_nH_{2n+1}일 수 있고, 여기서 n은 1, 2, 3, 또는 그 초과이다. 예시적인 유기금속 작용제는 $SnMe_4$, $SnEt_4$, TeR_n, RTeR, *t*-부틸 텔루륨 하이드라이드(Te(*t*-Bu)(H)), 디메틸 텔루륨($TeMe_2$), 디(*t*-부틸) 텔루륨($Te(t\text{-}Bu)_2$), 디(이소프로필)텔루륨($Te(i\text{-}Pr)_2$), 비스(트리메틸실릴)텔루륨($Te(SiMe_3)_2$), 비스(트리에틸실릴)텔루륨($Te(SiEt_3)_2$), 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도) 비스무스($Bi[N(SiMe_3)_2]_3$), $Sb(NMe_2)_3$ 등을 포함한다.

[0244] 또 다른 비제한적인 전구체는 하기 식 (**V**)를 갖는 캡핑제를 포함할 수 있다:

[0245] ML_n (**V**),

[0246] 상기 식에서, M은 금속이고; 각각의 L은 독립적으로, 선택적으로 치환된 알킬, 아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 각각의 R^1 및 R^2는 H 또는 알킬, 예컨대 본원에 기재된 임의의 것일 수 있음), 알콕시(예를 들어, -OR, 여기서 R은 알킬, 예컨대 본원에 기재된 임의의 것임), 할로, 또는 다른 유기 치환기이고; n은 M의 선택에 따라 2 내지 4이다. M에 대한 예시적인 금속은 Sn, Te, Bi, 또는 Sb를 포함한다. 예시적인 리간드는 디알킬아미노(예를 들어, 디메틸아미노, 메틸에틸아미노, 및 디에틸아미노), 알콕시(예를 들어, *t*-부톡시 및 이소프로폭시), 할로(예를 들어, F, Cl, Br, 및 I), 또는 다른 유기 치환기(예를 들어, 아세틸아세톤 또는 N^2,N^3-디-tert부틸-부탄-

2,3-디아미노)를 포함한다. 비제한적인 캡핑제는 $SnCl_4$; SnI_4; 각각의 R은 독립적으로 메틸 또는 에틸인 $Sn(NR_2)_4$; 또는 $Sn(t\text{-}BuO)_4$를 포함한다. 일부 실시양태에서, 다양한 형태의 리간드가 존재한다.

[0247] 전구체는 하기 식 (**VI**)을 갖는 하이드로카빌-치환된 캡핑제를 포함할 수 있다:

[0248] R_nMX_m (**VI**),

[0249] 상기 식에서, M은 금속이고, R은 $C_{2\text{-}10}$ 알킬 또는 베타-수소를 갖는 치환된 알킬이고, X는 노출된 하이드록실 기의 하이드록실 기와 반응시 적합한 이탈 기이다. 다양한 실시양태에서, n = 1 내지 3이고, m > 0(또는 m ≥ 1)인 한, m = 4 - n, 3 - n, 또는 2 - n이다. 예를 들어, R은 *t*-부틸, *t*-펜틸, *t*-헥실, 사이클로헥실, 이소프로필, 이소부틸, *sec*-부틸, *n*-부틸, *n*-펜틸, *n*-헥실, 또는 베타 위치에서 헤테로원자 치환기를 갖는 이들의 유도체일 수 있다. 적합한 헤테로원자는 할로겐(F, Cl, Br, 또는 I), 또는 산소(-OH 또는 -OR)를 포함한다. X는 디알킬아미노(예를 들어, 디메틸아미노, 메틸에틸아미노, 또는 디에틸아미노), 알콕시(예를 들어, *t*-부톡시, 이소프로폭시), 할로(예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I), 또는 다른 유기 리간드일 수 있다. 하이드로카빌-치환된 캡핑제의 예는 *t*-부틸트리스(디메틸아미노)주석($Sn(t\text{-}Bu)(NMe_2)_3$), *n*-부틸트리스(디메틸아미노)주석($Sn(n\text{-}Bu)(NMe_2)_3$), *t*-부틸트리스(디에틸아미노)주석($Sn(t\text{-}Bu)(NEt_2)_3$), 디(*t*-부틸)디(디메틸아미노)주석($Sn(t\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$), *sec*-부틸트리스(디메틸아미노)주석($Sn(s\text{-}Bu)(NMe_2)_3$), *n*-펜틸트리스(디메틸아미노)주석(Sn(n-펜틸)$(NMe_2)_3$), *i*-부틸트리스(디메틸아미노) 주석($Sn(i\text{-}Bu)(NMe_2)_3$), *i*-프로필트리스(디메틸아미노)주석(Sn(i-Pr)$(NMe_2)_3$), *t*-부틸트리스(*t*-부톡시)주석($Sn(t\text{-}Bu)(t\text{-}BuO)_3$), *n*-부틸(트리스(*t*-부톡시)주석($Sn(n\text{-}Bu)(t\text{-}BuO)_3$), 또는 이소프로필트리스(*t*-부톡시)주석($Sn(i\text{-}Pr)(t\text{-}BuO)_3$)을 포함한다.

[0250] 다양한 실시양태에서, 전구체는 증기-상 반응에서 살아남을 수 있는 각각의 금속 원자에 적어도 하나의 알킬 기를 포함하는 한편, 금속 원자에 배위된 다른 리간드 또는 이온은 상대-반응물로 대체될 수 있다. 따라서, 또 다른 비제한적인 전구체는 하기 식 (**VII**)을 갖는 유기금속 작용제를 포함한다:

[0251] $M_aR_bL_c$ (**VII**),

[0252] 상기 식에서, M은 금속이고; R은 선택적으로 치환된 알킬이고; L은 상대-반응물과 반응성인 리간드, 이온, 또는 다른 모이어티이고; a ≥ 1이고; b ≥ 1 이고; c ≥ 1이다. 특정 실시양태에서, a = 1이고, b + c = 4이다. 일부 실시양태에서, M은 Sn, Te, Bi, 또는 Sb이다. 특정 실시양태에서, 각각의 L은 독립적으로 아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 각각의 R^1 및 R^2는 H 또는 알킬, 예컨대 본원에 기재된 임의의 것임), 알콕시(예를 들어, -OR, 여기서 R은 알킬, 예컨대 본원에 기재된 임의의 것임), 또는 할로(예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I)일 수 있다. 예시적인 작용제는 $SnMe_3Cl$, $SnMe_2Cl_2$, $SnMeCl_3$, $SnMe(NMe_2)_3$, $SnMe_2(NMe_2)_2$, $SnMe_3(NMe_2)$ 등을 포함한다.

[0253] 다른 실시양태에서, 비제한적인 전구체는 식 (**VIII**)을 갖는 유기금속 작용제를 포함한다:

[0254] M_aL_c (**VIII**),

[0255] 상기 식에서, M은 금속이고; L은 상대-반응물과 반응성인 리간드, 이온, 또는 다른 모이어티이고; a ≥ 1이고; c ≥ 1이다. 특정 실시양태에서, c = n - 1이고, n은 2, 3, 또는 4이다. 일부 실시양태에서, M은 Sn, Te, Bi, 또는 Sb이다. 상대-반응물은 바람직하게는 화학 결합을 통해 적어도 2 개의 금속 원자를 연결하기 위해서 반응성 모이어티 리간드 또는 이온(예를 들어, 본원의 식에서 L)을 대체하는 능력을 갖는다.

[0256] 본원의 임의의 실시양태에서, R은 선택적으로 치환된 알킬(예를 들어, $C_{1\text{-}10}$ 알킬)일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 알킬은 하나 이상의 할로로 치환된다(예를 들어, 1 개, 2 개, 3 개, 4 개 이상의 할로, 예컨대 F, Cl, Br, 또는 I를 포함하는 할로-치환된 $C_{1\text{-}10}$ 알킬). 예시적인 R 치환기는, 바람직하게는 n ≥ 3인 C_nH_{2n+1}; 1 ≤ x ≤ 2n+1인 및 $C_nF_xH_{(2n+1-x)}$를 갖는다. 다양한 실시양태에서, R은 적어도 하나의 베타-수소, 베타-할로겐, 또는 베타-불소를 갖는다. 예를 들어, R은 *i*-프로필, *n*-프로필, *t*-부틸, *i*-부틸, *n*-부틸, *sec*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *t*-펜틸, *sec*-펜틸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0257] 본원의 임의의 실시양태에서, L은 M-OH 모이어티를 생성하기 위해 상대-반응물에 의해 쉽게 대체되는 임의의 모이어티, 예컨대 아미노(예를 들어, $-NR^1R^2$, 여기서 각각의 R^1 및 R^2는 H 또는 알킬, 예컨대 본원에 기재된 임의

의 것일 수 있음), 알콕시(예를 들어, -OR, 여기서 R은 알킬, 예컨대 본원에 기재된 임의의 것임), 카복실레이트, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 모이어티일 수 있다.

[0258] 상대-반응물은 바람직하게는 화학 결합을 통해 적어도 2 개의 금속 원자를 연결하기 위해 반응성 모이어티, 리간드, 또는 이온(예를 들어, 본원의 식에서 L)을 대체하는 능력을 갖는다. 예시적인 상대-반응물은 산소-함유 상대-반응물, 예컨대 산소(O_2), 오존(O_3), 물, 퍼옥사이드(예를 들어, 하이드로젠 퍼옥사이드), 산소 플라즈마, 물 플라즈마, 알코올, 디하이드록시 알코올, 폴리하이드록시 알코올, 플루오린화 디하이드록시 알코올, 플루오린화 폴리하이드록시 알코올, 플루오린화 글리콜, 포름산, 및 하이드록실 모이어티의 다른 공급원뿐만 아니라 이들의 조합을 포함한다. 다양한 실시양태에서, 상대-반응물은 이웃하는 금속 원자 사이에 산소 브릿지를 형성함으로써 전구체와 반응한다. 다른 잠재적인 상대-반응물은 황 브릿지를 통해 금속 원자를 가교결합시킬 수 있는 하이드로젠 설파이드 및 하이드로젠 디설파이드, 및 텔루륨 브릿지를 통해 금속 원자를 가교결합시킬 수 있는 비스(트리메틸실릴)텔루륨을 포함한다. 또한, 하이드로젠 아이오다이드가 아이오딘을 막 내로 혼입시키기 위해 활용될 수 있다.

[0259] 또 다른 비제한적인 상대-반응물은 식 ZR_2를 갖는 칼코제나이드 전구체를 포함하며, 여기서 Z는 황, 셀레늄 또는 텔루륨이고; 각각의 R은, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, *n*-부틸, *t*-부틸 등), 선택적으로 치환된 알케닐, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 아미노, 선택적으로 치환된 알콕시 또는 선택적으로 치환된 트리알킬실릴이다.

[0260] 예시적인 유기금속 작용제는 $SnMeCl_3$, (N^2,N^3-디-*t*-부틸-부탄-2,3-디아미도) 주석(II)(Sn(tbba)), 비스(비스(트리메틸실릴)아미도) 주석(II), 테트라키스(디메틸아미노) 주석(IV)($Sn(NMe_2)_4$), *t*-부틸 트리스(디메틸아미노) 주석($Sn(t\text{-부틸})(NMe_2)_3$), *i*-부틸 트리스(디메틸아미노) 주석($Sn(i\text{-Bu})(NMe_2)_3$), *n*-부틸 트리스(디메틸아미노) 주석($Sn(n\text{-Bu})(NMe_2)_3$), *sec*-부틸 트리스(디메틸아미노) 주석($Sn(s\text{-Bu})(NMe_2)_3$), *i*-프로필(트리스)디메틸아미노 주석($Sn(i\text{-Pr})(NMe_2)_3$), *n*-프로필 트리스(디에틸아미노) 주석($Sn(n\text{-Pr})(NEt_2)_3$), 및 유사 알킬(트리스)(*t*-부톡시) 주석 화합물, 예컨대 *t*-부틸 트리스(*t*-부톡시) 주석($Sn(t\text{-Bu})(t\text{-BuO})_3$)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 유기금속 작용제는 부분적으로 플루오린화된다.

[0261] 일부 실시양태에서, 패터닝 구조는 노출된 하이드록실 기 또는 하이드록실-말단 SnO_x를 포함하는 표면 층 또는 막을 포함할 수 있다. 현재 기술의 메커니즘, 기능 또는 유용성을 제한하지 않고, 하이드록실-말단 SnO_x 층은 패터닝 동안 기판 표면에 증착된 물질의 접착력 개선 및 EUV(또는 다른 방사선)의 흡수 향상과 같은 이점을 제공할 수 있다고 여겨진다. EUV 또는 다른 조사에 대한 민감도 및 해상도는 두께, 밀도 및 단거리 전하 이동 특성과 같은 SnO_x 층의 특성에 따라 달라질 수 있다. 다양한 실시양태에서, SnO_x 층은 0.1 nm 내지 20 nm, 또는 0.2 nm 내지 10 nm, 또는 0.5 nm 내지 5 nm의 두께를 갖는다.

[0262] 일부 실시양태에서, 하이드록실-말단 SnO_x 층은 기상 증착에 의해 기판의 표면 상에 증착된다. 이러한 방법에서, 증착은 $Sn\text{-}X_n$을 산소 함유 상대-반응물과 반응시키는 것을 포함하고, 여기서 X는 리간드, 예컨대 디알킬아미노(예를 들어, 디메틸아미노, 메틸에틸아미노 및 디에틸아미노), 알코올(예를 들어, *t*-부톡시 및 이소프로폭시), 할로겐(예를 들어, F, Cl, Br 및 I) 또는 다른 유기 치환기(예를 들어, 아세틸아세톤, N2,N3-디-tert부틸-부탄-2,3-디아미노)이다. 예를 들어, $Sn\text{-}X_n$은 $SnCl_4$, SnI_4, 또는 $Sn(NR_2)_4$(R은 메틸 또는 에틸임), 또는 $Sn(t\text{-BuO})_4$일 수 있다. 일부 실시양태에서, 다양한 타입의 리간드가 존재한다. 산소 함유 상대-반응물은 물, 하이드로젠 퍼옥사이드, 포름산, 알코올, 산소, 오존 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0263] 적합한 기상 증착 공정은 화학 기상 증착(CVD), 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD) 또는 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD)을 포함한다. 일부 실시양태에서, $Sn\text{-}X_n$을 증착하고 산소 함유 상대-반응물을 증착하는 순환 공정에서, 증착은 ALD이다. 일부 실시양태에서, 증착은 $Sn\text{-}X_n$ 및 산소 함유 상대-반응물을 동시에 유동시키는 것에 의한 CVD이다. SnO_x 층을 증착하기 위해 본원에 유용한 것들 중 물질 및 공정은 문헌 [Nazarov et al., Atomic Layer Deposition of Tin Dioxide Nanofilms: A Review, 40 *Rev. Adv. Mater. Sci.* 262 (2015)]에 기재되어 있다. SnO_x 기판은 본원에 기재된 바와 같이 CVD 또는 ALD 공정에 의해 증착될 수

있다.

[0264] 표면 활성화 작업은 향후 작업을 위해 표면을 활성화하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, SiO_x 표면의 경우, 물 또는 산소/수소 플라즈마가 표면 상에 하이드록실 기를 생산하기 위해 사용될 수 있다. 탄소 또는 탄화수소 기반 표면의 경우, 물, 수소/산소 또는 CO_2 플라즈마 또는 오존 처리가 카복실산/또는 하이드록실 기를 생산하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 접근법은 현상에 사용되는 용매에서 박리되거나 리프트 오프(lift off)될 수 있는, 기판에 대한 레지스트 피처의 접착력을 개선할 수 있다.

[0265] 접착력은 또한 기판 표면에 거칠기를 유도하여 상호작용에 이용 가능한 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 기계적 접착력을 직접적으로 개선함으로써 향상될 수 있다. 예를 들어, 먼저 Ar 또는 기타 비-반응성 이온 충격(bombardment)을 사용하는 스퍼터링 공정이 거친 표면을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 그 후, 표면은 상기한 바와 같이 원하는 표면 기능성(예를 들어, 하이드록실 및/또는 카복실산 기)으로 말단화될 수 있다. 탄소에서는, CO_2, O_2, H_2O(또는 H_2와 O_2의 혼합물)와 같은 화학적 반응성 산소 함유 플라즈마를 사용하여 국부적으로 불균일한 막의 얇은 층을 에칭하고, 동시에 -OH, -OOH 또는 -COOH 기로 말단화할 수 있는 조합 접근법이 이용될 수 있다. 이는 바이어스(bias) 유무에 관계 없이 이루어질 수 있다. 위에 언급된 표면 개질 전략과 함께, 이러한 접근법은 무기 금속 옥사이드 기반 레지스트에 대한 직접적인 접착을 위해 또는 추가 기능화를 위한 중간 표면 개질로서 기판 표면의 화학적 활성화 및 표면 거칠기화의 이중 목적에 도움이 될 수 있다.

[0266] 패터닝 구조는 임의의 유용한 기판을 포함할 수 있다. 예를 들어, 유입되는 웨이퍼는 원하는 물질의 기판 표면으로 준비될 수 있으며, 이때 최상층 물질은 레지스트 패턴이 전달되는 층이다. 물질 선택은 집적도에 따라 달라질 수 있지만, 일반적으로, EUV 레지스트 또는 레지스트 막에 대해 높은 선택성(즉, 이들 보다 훨씬 더 빠른 속도)으로 에칭될 수 있는 물질을 선택하는 것이 바람직하다. 일부 실시양태에서, 기판은 기저를 이루는 반도체 물질의 리소그래피 에칭에 사용되는 하드마스크이다. 하드마스크는 비정질 탄소(a-C), 주석 옥사이드(예를 들어, SnO_x), 실리콘 옥사이드(예를 들어, SiO_2 포함하는 SiO_x), 실리콘 옥시나이트라이드(예를 들어, SiO_xN_y), 실리콘 옥시카바이드(예를 들어, SiO_xC_y), 실리콘 나이트라이드(예를 들어, Si_3N_4), 티타늄 옥사이드(예를 들어, TiO_2), 티타늄 나이트라이드(예를 들어, TiN), 텅스텐(예를 들어, W), 도핑된 탄소(예를 들어, W-도핑된 C), 텅스텐 옥사이드(예를 들어, WO_x), 하프늄 옥사이드(예를 들어, HfO_2), 지르코늄 옥사이드(예를 들어, ZrO_2) 및 알루미늄 옥사이드(예를 들어, Al_2O_3)을 포함하는 다양한 물질 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 적합한 기판 물질은 다양한 탄소 기반 막(예를 들어, 애셔블 하드 마스크(AHM), 실리콘 기반 막(예를 들어, SiO_x, SiC_x, SiO_xC_y, SiO_xN_y, $SiO_xC_yN_z$), a-Si:H, 폴리-Si 또는 SiN), 또는 패터닝 공정을 용이하게 하기 위해 도포되는 임의의 다른 (일반적으로 희생) 막을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기판은 바람직하게는 SnO_2와 같은 SnO_x를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 층은 1 nm 내지 100 nm 두께, 또는 2 nm 내지 10 nm 두께일 수 있다.

[0267] 중요한 토포그래피를 생성하는 패터닝될 기판 상에 존재하는 디바이스 피처들이 있는 경우에, 하층의 다른 중요한 기능은 후속적인 패터닝 단계가 포커스되는 패턴의 모든 영역들을 갖는 평탄한 표면 상에서 수행될 수 있도록 기존의 토포그래피를 오버코트 및 평탄화하는 것일 수 있다. 이러한 적용에서, 하층(또는 다중 하층 중 적어도 하나)은 일반적으로 스핀-코팅 기술을 사용하여 적용된다. 이용되는 포토레지스트 물질이 중요한 무기 구성요소를 가질 때, 예를 들어 이는 주로 금속 옥사이드 프레임워크를 나타내는 경우, 하층은 유리하게는 스핀-코팅 또는 건식 진공-기반 증착 공정에 의해 적용되는, 탄소-기반 막일 수 있다. 층은 탄소- 및 수소-기반 조성을 갖는 다양한 AHM 막을 포함할 수 있고, 추가의 원소, 예컨대 텅스텐, 붕소, 질소 또는 불소로 도핑될 수 있다.

[0268] 다양한 실시양태에서, (예를 들어, 기판 및/또는 막의) 표면은 그 표면 상에 노출된 하이드록실 기를 포함한다. 일반적으로, 표면은 노출된 하이드록실 표면을 포함하거나, 노출된 하이드록실 표면을 생성하도록 처리되어 있는 임의의 표면일 수 있다. 이러한 하이드록실 기는 산소 플라즈마, 물 플라즈마 또는 오존을 사용하여 기판의 표면 처리에 의해 표면 상에 형성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 막의 표면은 노출된 하이드록실 기를 제공하도록 처리될 수 있고, 그 위에 캡핑 층이 도포될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 하이드록실-말단 금속 옥사이드 층은 0.1 nm 내지 20 nm, 또는 0.2 nm 내지 10 nm, 또는 0.5 nm 내지 5 nm의 두께를 갖는다.

[0269] 본원에 개시된 구현예들은 기판, 예컨대 웨이퍼, 기판 또는 다른 작업물 상에 물질의 증착을 설명한다. 작업물은 다양한 형상, 크기 및 물질의 것일 수 있다. 본 출원에서는, 용어 "반도체 웨이퍼", "웨이퍼", "기판", "웨이퍼 기판" 및 "부분적으로 제작된 집적 회로"는 상호교환적으로 사용된다. 당업자는 용어 "부분적으로 제작된

집적 회로"가 집적 회로 제작의 여러 단계 중 어느 단계에서든 실리콘 웨이퍼를 지칭할 수 있음을 이해할 것이다. 반도체 디바이스 산업에서 사용되는 웨이퍼 또는 기판은 약 200 mm, 또는 300 mm, 또는 450 mm의 직경을 갖는다. 달리 명시되지 않는 한, 본원에 원용된 가공 세부 사항(예를 들어, 유량, 전력 수준 등)은 300 mm 직경 기판 가공 또는 300 mm 직경 기판을 가공하도록 구성된 챔버 처리와 관련이 있으며, 다른 크기의 기판 또는 챔버에 적합하게 스케일링될 수 있다. 반도체 웨이퍼 외에도, 본원에 개시된 구현예에 사용될 수 있는 다른 작업물은 인쇄 회로 기판 등과 같은 다양한 물품을 포함한다. 공정 및 장치는 반도체 디바이스, 디스플레이 등의 제작에 사용될 수 있다.

[0270] *리소그래피 공정*

[0271] 반도체 공정에서 박막의 패터닝은 종종 반도체의 제작에서의 하나의 단계이다. 패터닝은 리소그래피를 포함한다. 193 nm 포토리소그래피와 같은 포토리소그래피에서, 광자 공급원으로부터 마스크로 광자를 방출하고 패턴을 광감성 포토레지스트에 인쇄함으로써 패턴이 인쇄되고, 이로써 포토레지스트에서 화학 반응을 야기하고, 이는 현상 후에 포토레지스트의 특정 부분을 제거하여 패턴을 형성한다.

[0272] 첨단 기술 노드(반도체에 대한 국제 기술 로드맵에 의해 정의됨)는 22 nm, 16 nm 노드 및 이를 넘어서는 노드를 포함한다. 16 nm 노드에서, 예를 들어, 다마신(Damascene) 구조의 바이어(via) 또는 선의 폭은 약 30 nm를 초과하지 않는다. 첨단 반도체 집적 회로(IC) 및 기타 디바이스에 대한 피처의 스케일링으로 인해 리소그래피는 해상도 개선을 위해 발전하고 있다.

[0273] 극자외선(EUV) 리소그래피는 포토리소그래피 방법으로 달성 가능할 것보다 더 작은 이미지 공급원 파장으로 이동하여 리소그래피 기술을 확장시킬 수 있다. 약 10-20 nm 또는 11-14 nm 파장, 예를 들어 13.5 nm 파장에서 EUV 광원은 스캐너로도 지칭되는 최첨단 리소그래피 도구에 사용될 수 있다. EUV 방사선은 석영 및 수증기를 포함하는 광범위한 고체 및 유체 물질에 강하게 흡수되므로 진공에서 작동된다.

[0274] 전통적인 유기 화학 증폭형 레지스트(CAR)는 EUV 리소그래피에 사용될 때 몇 가지 단점을 가지며, 특히 EUV 영역에서의 낮은 흡수 계수 및 광 활성화 화학종의 산 확산을 갖는다. 낮은 흡수계수를 극복하려면 상대적으로 두꺼운 CAR 막이 필요하지만, 패턴 붕괴의 위험이 있다. 더욱이, 산 확산 공정 중 넓은 클리어링 반경은 패터닝된 CAR 막에서 상대적으로 높은 선 거칠기를 초래한다. 활성감소제(quencher)는 산 확산 반경을 감소시키기 위해 사용될 수 있지만 민감도가 감소되는 대가를 치르게 된다. 이와 같이, 현재 CAR의 리소그래피 성능은 일반적으로 원하는 EUV 리소그래피 성능에 도달할 수 없다.

[0275] 유기 성분 내에 혼합된 금속 및/또는 금속 옥사이드를 함유하는 직접 포토패터닝 가능한 EUV 레지스트는, EUV 광자 흡수를 향상시킬 수 있으면서 2 차 전자를 생성할 수 있고/있거나, 기저 막 스택 및 디바이스 층에 대한 증가된 에칭 선택성을 나타낼 수 있다는 점에서 가능성을 보여준다. 스핀-온 유기금속 레지스트는, 예컨대 오리건주 코발리스 소재의 Inpria Corp.로부터 입수할 수 있고 CAR보다 실질적으로 더 높은 흡수 계수를 가지며 상당히 얇은 한편, 여전히 우수한 에칭 저항성을 제공할 수 있다. 스핀-온 제형은 일반적으로 부분적으로 균질한 막을 야기한다.

[0276] 또한, 금속-유기 기반 포토패터닝 가능한 EUV 레지스트의 건식 증착은, 예를 들어 "METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS"라는 명칭으로 2019년 5월 9일에 출원되어 국제 공개 번호 WO 2019/217749로 공개된 본 출원인의 이전 국제 출원 PCT/US19/31618에 기재되어 있고, EUV 레지스트 마스크를 형성하기 위한 직접 포토패터닝 가능한 금속-유기계 금속 옥사이드 막의 조성, 건식 증착 및 패터닝에 관련된 이의 개시내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0277] 금속 중심 이외의 이러한 금속-유기 기반 레지스트의 대부분 또는 전부에 있어서, 모든 다른 원소는 낮은 EUV 흡수 단면을 갖는다. 레지스트 내로의 대안적인 금속 중심으로서 또는 상대-반응물의 일부로서, 또는 PR에서의 EUV 흡수를 추가로 증가시키고, 따라서 패터닝에 필요한 EUV 투여량을 추가로 감소시킬 수 있는, 유기 기 상의 수소에 대한 불소 또는 아이오딘의 치환에 의한 다른 높은-EUV-흡수 원소의 도입, 및 본 발명자들의 사전 작업이 이러한 가능성을 탐구하였다.

[0278] EUV 리소그래피 유기금속 레지스트 성능의 추가의 개선은 본원에서 “z-인자”로서 언급된 용어로 캡처된, 민감도를 증가시키고/시키거나, 라인 에지 거칠기를 감소시키고/시키거나, 해상도를 개선함으로써 고려된다. 본 개시내용은 유기금속 레지스트 막의 하층을 다루며, EUV 포토레지스트의 EUV 흡수 및 패터닝 성능을 증가시키기 위해 막의 광활성 층 아래에 높은 EUV 흡수율을 갖는 원소의 혼입을 통해 이들 레지스트의 민감도를 개선시키는 방법을 윤곽으로 한다. 기재된 조성물, 구조, 및 방법은 건식 증착된 유기금속 포토레지스트 전략뿐만 아니라

CAR 및 스핀-온 금속유기 막 둘 다에 적용가능할 수 있다.

[0279] EUV 리소그래피는 EUV 레지스트를 이용하는데, 이는 액체 기반 스핀-온 기술에 의해 생성된 중합체 기반 화학 증폭형 레지스트 또는 건식 증착 기술에 의해 생성된 금속 옥사이드 기반 레지스트일 수 있다. 이러한 EUV 레지스트는 본원에 기재된 임의의 EUV 감응 막 또는 물질을 포함할 수 있다. 리소그래피 방법은 예를 들어 EUV 방사선으로 EUV 레지스트를 노출하여 광 패턴(photo pattern)을 형성한 후, 마스크를 형성하기 위해 광 패턴에 따라 레지스트의 일부를 제거함으로써 패턴을 현상하여 레지스트를 패터닝하는 것을 포함할 수 있다.

[0280] 본 개시내용은 EUV 리소그래피에 의해 예시된 리소그래피 패터닝 기술 및 물질에 관한 것이지만, 이는 또한 다른 차세대 리소그래피 기술에도 적용 가능하다는 것을 이해해야 한다. 현재 사용 및 개발 중인 표준 13.5 nm EUV 파장을 포함하는 EUV 외에도, 이러한 리소그래피와 가장 관련성이 있는 방사선원은, 일반적으로 248 nm 또는 193 nm 엑시머 레이저원의 사용을 지칭하는 DUV(심-자외선), X선 범위 중 더 낮은 에너지 범위의 EUV를 공식적으로 포함하는 X선, 뿐만 아니라 넓은 에너지 범위를 포괄할 수 있는 e-빔이다. 이러한 방법은 기판(예를 들어, 선택적으로 노출된 하이드록실 기를 가짐)이 전구체(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것)와 접촉하여 금속 옥사이드(예를 들어, 다른 비금속 및 비산소 기를 포함할 수 있는 금속 옥사이드 결합의 네트워크를 포함하는 층) 막을 기판 표면 상의 이미징/PR 층으로서 형성하는 것을 포함한다. 구체적인 방법은 반도체 기판과 궁극적인 반도체 디바이스에 사용되는 특정 물질과 적용례에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 출원에 기재된 방법은 단지 현재 기술에 사용될 수 있는 방법 및 물질의 예시일 뿐이다. 일부 실시양태에서, 리소그래피는 10 nm와 400 nm 사이의 파장을 갖는 방사선원의 사용을 포함한다.

[0281] 직접 포토패터닝 가능한 EUV 레지스트는 금속 및/또는 금속 옥사이드로 구성되거나 이를 함유할 수 있다. 금속/금속 옥사이드는 EUV 광자 흡수를 향상시키고 2 차 전자를 생성할 수 있고/있거나 기저 막 스택 및 디바이스 층에 대한 증가된 에칭 선택성을 나타낼 수 있다는 점에서 매우 유망하다. 리소그래피 동안 사용되는 추가 공정은 이하에서 상세하게 설명된다.

[0282] *건식 또는 습식 증착을 포함하는 증착 공정*

[0283] 앞서 논의된 바와 같이, 본 개시내용은 EUV 또는 다른 차세대 리소그래피 기술을 사용하여 패터닝될 수 있는 반도체 기판 상의 막에 대한 방법을 제공한다. 방법은 중합된 유기금속 물질이 증기에서 생성되어 기판 상에 증착되는 것을 포함한다. 일부 실시양태에서, 건식 증착은 임의의 유용한 전구체(예를 들어, 본원에 기재된 금속 할라이드, 캡핑제 또는 유기금속 작용제)를 사용할 수 있다. 다른 실시양태에서, 스핀-온 제형이 사용될 수 있다. 증착 공정은 EUV 감응 물질을 레지스트 막 또는 EUV 감응 막으로서 도포하는 것을 포함할 수 있다.

[0284] 상기 EUV 감응 막은 EUV에 노출 시, 금속 원자에 결합된 부피가 큰 펜던트 리간드의 손실과 같은 변화를 겪는 물질을 포함한다. 비노출 영역이 추가로 처리되어 조밀한 M-O-M 풍부 물질을 제공하는 경우, EUV 유도 절단은 네거티브 톤 현상액의 사용에 의해 유지되는 중간체를 제공할 수 있다.

[0285] EUV 패터닝을 통해, 비노출 영역에 비해 물리적 또는 화학적 특성이 변경된 막 영역이 생성된다. 이러한 특성은 후속 가공, 예컨대 비노출 또는 노출 영역을 용해시키거나 노출 영역 또는 비노출 영역에 물질을 선택적으로 증착하는 데 활용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이러한 후속 가공이 수행되는 조건 하에서, 비노출된 막은 소수성 표면을 갖고, 노출된 막은 친수성 표면을 갖는다(노출 영역과 비노출 영역의 친수성 특성은 서로 상대적인 것으로 인식됨). 예를 들어, 물질의 제거는 막의 화학적 조성, 밀도 및 가교결합의 차이를 활용하여 수행될 수 있다. 제거는 본원에 추가로 기재된 바와 같이 습식 공정 또는 건식 공정에 의해 이루어질 수 있다.

[0286] 기판 표면에 형성되는 EUV 패터닝 가능한 막의 두께는 표면 특징, 사용되는 물질 및 공정 조건에 따라 달라질 수 있다. 다양한 실시양태에서, 막 두께는 약 0.5 nm 내지 약 100 nm 범위일 수 있다. 바람직하게는, 막은 EUV 패터닝 조건 하에서 대부분의 EUV 광을 흡수하기에 충분한 두께를 갖는다. 예를 들어, 레지스트 막의 최하부에 레지스트 물질이 충분히 노출되도록, 레지스트 막의 전체 흡수율은 70% 이하(예를 들어, 60% 이하, 50% 이하, 40% 이하, 30% 이하, 20% 이하, 10% 이하, 또는 5% 이하)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 막 두께는 10 nm 내지 20 nm이다. 본 개시내용의 메커니즘, 기능 또는 유용성을 제한하지 않고, 본 개시내용의 공정은 기판의 유익한 표면 접착성을 갖고, 매우 다양한 기판에 적용될 수 있다고 여겨진다. 더욱이, 본원에 논의된 바와 같이, 증착된 막은 표면 피처에 밀접하게 일치하여, 상기 피처를 "채우거나" 그렇지 않으면 평탄화하지 않고도 기판, 예컨대 기저를 이루는 피처를 갖는 기판 위에 마스크를 형성함에 있어서, 이점을 제공할 수 있다.

[0287] 막은 임의의 유용한 방식으로 증착된 금속 옥사이드 층으로 구성될 수 있다. 이러한 금속 옥사이드 층은, 상대-반응물과 조합으로 전구체(예를 들어, 금속 함유 전구체, 금속 할라이드, 캡핑제 또는 유기금속 작용제)와 같은

본원에 기재된 임의의 EUV 감응 물질을 사용함으로써 증착되거나 도포될 수 있다. 예시적인 공정에서, 금속 옥사이드 층을 제공하기 위해서, 중합된 유기금속 물질이 증기 상에서 형성되거나 기판의 표면 상에서 *제자리* 형성된다. 금속 옥사이드 층은 막, 접착 층, 또는 캡핑 층으로서 이용될 수 있다.

[0288] 선택적으로, 금속 옥사이드 층은 산소 함유 상대-반응물과 함께 캡핑제(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것)를 사용하여 증착될 수 있는 하이드록실-말단 금속 옥사이드 층을 포함할 수 있다. 이러한 하이드록실-말단 금속 옥사이드 층은, 예를 들어 기판과 막 사이 및/또는 포토레지스트 층과 캡핑 층 사이와 같은 두 개의 다른 층 사이의 접착 층으로서 사용될 수 있다.

[0289] (예를 들어, 막에 대한) 예시적인 증착 기술은 본원에 기재된 임의의 것, 예컨대 ALD(예를 들어, 열 ALD 및 플라즈마 강화 ALD), 스핀 코팅 증착, PVD 공동-스퍼터링을 포함하는 PVD, CVD(예를 들어 PE-CVD 또는 LP-CVD), 스퍼터 증착, e-빔 공동-증발을 포함하는 e-빔 증착 등, 또는 이들의 조합, 예컨대 CVD 구성요소를 갖춘 ALD, 예컨대 전구체와 상대-반응물이 시간이나 공간으로 분리되는 불연속 ALD-유사공정을 포함한다.

[0290] 본 개시내용에 적용할 수 있는 EUV 포토레지스트 막으로서 전구체 및 이의 증착 방법에 대한 추가 설명은 "METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS"라는 명칭으로 2019년 5월 9일에 출원되어 국제 공개 번호 WO 2019/217749로 공개된 국제 출원 번호 PCT/US19/31618에서 확인할 수 있다. 박막은 EUV에 대한 막의 민감도를 변경하거나 에칭 저항성을 향상시키는 것과 같이 막의 화학적 또는 물리적 특성을 변경하기 위해, 전구체 및 상대-반응물 외에도 선택적인 물질을 포함할 수 있다. 이러한 선택적인 물질은, 예컨대 기판 상에 증착 전, 기판 상에 증착 중 및/또는 막 증착 후에 증기 상 형성 동안의 도핑에 의해 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 예를 들어 EUV 하에서 레지스트의 반응성을 증가시킬 수 있는, 일부 Sn-L 결합을 Sn-H로 대체하기 위해서 약한 원격 H_2 플라즈마가 도입될 수 있다. 다른 실시양태에서, 건식 또는 습식 현상에 보다 저항성일 수 있는, 일부 Sn-O 결합을 Sn-CO_3 결합으로 대체하기 위해 CO_2가 도입될 수 있다.

[0291] 일반적으로, 방법은 중합된 유기금속 물질을 형성하기 위해 전구체(예를 들어, 유기금속 작용제와 같은 금속 함유 전구체)의 증기 스트림을 상대-반응물의 선택적 증기 스트림과 혼합하는 단계, 및 유기금속 물질을 반도체 기판의 표면 상에 증착시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전구체와 선택적인 상대-반응물을 혼합하면 중합된 유기금속 물질을 형성할 수 있다. 당업자가 이해할 것처럼, 공정의 혼합 및 증착 양태는 실질적으로 연속적인 공정에서 동시에 이루어질 수 있다.

[0292] 예시적인 연속 CVD 공정에서, 별도의 유입구 경로에서 전구체의 공급원 및 선택적 상대-반응물의 2 이상의 가스 스트림이 CVD 장치의 증착 챔버로 도입되고, 여기서 이들은 가스 상으로 혼합되고 반응하여, 응집된 중합체 물질을 (예를 들어, 금속-산소-금속 결합 형성을 통해) 형성하거나, 기판 상에 막을 형성한다. 가스 스트림은, 예를 들어 별도의 주입구 또는 이중 플레넘 샤워헤드를 사용하여 도입될 수 있다. 장치는 전구체 및 선택적인 상대-반응물의 스트림이 챔버에서 혼합되어, 전구체 및 선택적 상대-반응물을 반응시켜서 중합된 유기금속 물질 또는 막(예를 들어, 금속-산소-금속 결합 형성을 통한 금속 옥사이드 코팅 또는 응집된 중합체성 물질)을 형성할 수 있도록 구성된다.

[0293] 금속 옥사이드를 증착하기 위해, CVD 공정은 일반적으로 0.1 Torr 내지 10 Torr와 같은 감소된 압력으로 수행된다. 일부 실시양태에서, 공정은 1 Torr 내지 2 Torr의 압력으로 수행된다. 기판의 온도는 바람직하게는 반응물 스트림의 온도 미만이다. 예를 들어, 기판 온도는 0℃ 내지 250℃, 또는 주위 온도(예를 들어, 23℃) 내지 150℃일 수 있다.

[0294] 응집된 중합체 물질을 증착하기 위해, CVD 공정은 일반적으로 감소된 압력, 예컨대 10 mTorr 내지 10 Torr로 수행된다. 일부 실시양태에서, 공정은 0.5 내지 2 Torr로 수행된다. 기판의 온도는 바람직하게는 반응물 스트림의 온도 이하이다. 예를 들어, 기판 온도는 0℃ 내지 250℃ 또는 주위 온도(예를 들어, 23℃) 내지 150℃일 수 있다. 다양한 공정에서, 기판 상의 중합된 유기금속 물질의 증착은 표면 온도에 반비례하는 속도로 발생한다. 본 기술의 메커니즘, 기능 또는 유용성을 제한하지 않고, 이러한 증기 상 반응으로부터의 생성물은 금속 원자가 상대-반응물에 의해 가교결합됨에 따라 분자량이 더 무거워지고, 이어서 응축되거나 그렇지 않으면 기판 상에 증착되는 것으로 여겨진다. 다양한 실시양태에서, 부피가 큰 알킬 기의 입체 장애(steric hindrance)는 조밀하게 패킹된 네트워크의 형성을 추가로 방지하고 증가된 다공성을 갖는 저밀도 막을 생성한다.

[0295] 건식 증착 방법을 사용하면, 막이 성장함에 따라 막의 조성을 조정할 수 있다. CVD 공정에서, 이는 증착 중에 제1 전구체와 제2 전구체의 상대적인 유동을 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 증착은 0.01 Torr 내지 100 Torr의 압력, 보다 일반적으로는 약 0.1 Torr 내지 10 Torr의 압력에서 30℃ 내지 200℃ 사이에서 일어날 수 있다.

[0296] 막(예를 들어, 금속-산소-금속 결합 형성을 통한, 금속 옥사이드 코팅 또는 응집된 중합체 물질)은 또한 ALD 공정에 의해 증착될 수 있다. 예를 들어, 전구체(들) 및 선택적 상대-반응물은 ALD 사이클을 나타내는 별도의 시간에 도입된다. 전구체는 표면에서 반응하여 각각의 사이클마다 한 번에 물질의 단층까지 형성한다. 이는 표면 전체에 걸친의 막 두께 균일성에 대한 훌륭한 제어를 가능하게 할 수 있다. ALD 공정은 일반적으로 감소된 압력, 예컨대 0.1 Torr 내지 10 Torr로 수행된다. 일부 실시양태에서, 공정은 1 Torr 내지 2 Torr로 수행된다. 기판 온도는 0℃ 내지 250℃, 또는 주위 온도(예를 들어, 23℃) 내지 150℃일 수 있다. 공정은 열 공정일 수 있거나, 바람직하게는 플라즈마 보조 증착일 수 있다.

[0297] 본원의 임의의 증착 방법은 2 이상의 상이한 전구체의 사용을 가능하게 하도록 변경될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 전구체는 동일한 금속이지만 상이한 리간드를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 전구체는 상이한 금속 기를 포함할 수 있다. 하나의 비제한적인 예에서, 다양한 휘발성 전구체의 교번 유동(alternating flow)은, 제1 금속(예를 들어, Sn)을 갖는 금속 알콕사이드 전구체와 상이한 제2 금속(예를 들어, Te)을 갖는 실릴계 전구체의 사용과 같이, 혼합된 금속 함유 층을 제공할 수 있다.

[0298] 본원의 공정은 표면 개질을 달성하기 위해 사용될 수 있다. 일부 반복에서, 전구체의 증기가 웨이퍼 위로 통과될 수 있다. 웨이퍼는 반응이 진행되도록 열 에너지를 제공하기 위해 가열될 수 있다. 일부 반복에서, 가열은 약 50℃ 내지 약 250℃ 사이일 수 있다. 일부 경우에서, 전구체의 펄스가 사용될 수 있으며, 이는 펌프 및/또는 퍼징 단계에 의해 분리될 수 있다. 예를 들어, 제1 전구체는 제2 전구체 펄스의 펄스 사이에서 펄스화되어 ALD 또는 ALD-유사 성장을 초래할 수 있다. 다른 경우에는 두 전구체가 동시에 유동될 수 있다. 표면 개질에 유용한 원소의 예는 I, F, Sn, Bi, Sb, Te 및 이들 화합물의 옥사이드 또는 합금을 포함한다.

[0299] 본원의 공정은 ALD 또는 CVD에 의해 얇은 금속 옥사이드 또는 금속을 증착하는 데 사용될 수 있다. 예는 주석 옥사이드(SnOx), 비스무스 옥사이드(BiOx) 및 Te를 포함한다. 증착 후, 막은 본원의 다른 곳에 기재된 바와 같이 $M_aR_bL_c$ 형태의 알킬 치환 전구체로 캡핑될 수 있다. 상대-반응물은 리간드를 더 잘 제거하기 위해 사용될 수 있으며, 기판 표면의 완전한 포화를 보장하기 위해 여러 사이클이 반복될 수 있다. 그 후, 표면은 증착될 EUV 감응 막에 대해 준비될 수 있다. 하나의 가능한 방법은 SnOx의 박막을 제조하는 것이다. 가능한 화학은 물 또는 O_2 플라즈마와 같은 상대-반응물 및 테트라키스(디메틸아미노)주석 순환에 의한 SnO_2의 성장을 포함한다. 성장 후, 캡핑제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 이소프로필트리스(디메틸아미노)주석 증기가 표면 위로 유동될 수 있다.

[0300] 증착 공정은 임의의 유용한 표면 상에 이용될 수 있다. 본원에 지칭된 바와 같이, "표면"은 본 기술의 막이 증착될 표면이거나 가공 중에 EUV에 노출될 표면이다. 이러한 표면은 (예를 들어, 그 위에 막이 증착될) 기판 또는 (예를 들어, 그 위에 캡핑 층이 증착될 수 있는) 막 위에 존재할 수 있다.

[0301] 리소그래피 가공, 특히 집적 회로 및 기타 반도체 디바이스의 생산에 적합한 임의의 물질 구성을 포함하여, 임의의 유용한 기판이 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 기판은 실리콘 웨이퍼이다. 기판은 불규칙한 표면 토포그래피를 갖는 피처("기저 토포그래피 피처")가 생성된 실리콘 웨이퍼일 수 있다.

[0302] 이러한 기저 토포그래피 피처는 본 기술의 방법을 수행하기 전에 가공하는 동안 물질이 (예를 들어 에칭에 의해) 제거된 영역 또는 물질이 (예를 들어 증착에 의해) 추가된 영역을 포함할 수 있다. 이러한 사전 가공은 본 기술의 방법 또는 2 이상의 피처의 층이 기판 상에 형성되는 반복 공정의 다른 가공 방법을 포함할 수 있다. 본 기술의 메커니즘, 기능 또는 유용성을 제한하지 않고, 일부 실시양태에서, 본 기술의 방법은 스핀 캐스팅 방법을 사용하여 기판의 표면 상에 포토리소그래피 막이 증착되는 당업계 공지된 것들 중의 방법에 대해 장점을 제공한다고 여겨진다. 이러한 장점은 이러한 피처를 "채우거나" 그렇지 않으면 평탄화하는 것 없이 기저 피처에 대한 본 기술의 막의 일치, 및 매우 다양한 물질 표면 상에 막을 증착하는 능력으로부터 유도될 수 있다.

[0303] 일부 실시양태에서, 기판은 기저 반도체 물질의 리소그래피 에칭에 사용되는 하드 마스크이다. 하드 마스크는 비정질 탄소(a-C), 주석 옥사이드(예를 들어, SnO_x), 실리콘 옥사이드(예를 들어, SiO_2), 실리콘 옥시나이트라이드(예를 들어, SiO_xN_y), 실리콘 옥시카바이드(예를 들어, SiO_xC_y), 실리콘 나이트라이드(예를 들어, Si_3N_4), 티타늄 옥사이드(예를 들어, TiO_2), 티타늄 나이트라이드(예를 들어, TiN), 텅스텐(예를 들어, W), 도핑된 탄소(예를 들어, W-도핑된 C), 텅스텐 옥사이드(예를 들어, WO_x), 하프늄 옥사이드(예를 들어, HfO_2), 지르코늄 옥사이드(예를 들어, ZrO_2) 및 알루미늄 옥사이드(예를 들어, Al_2O_3)를 포함하여, 임의의 다양한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기판은 바람직하게는 SnO_x, 예컨대 SnO_2를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 층은 1 nm 내

지 100 nm 두께, 또는 2 nm 내지 10 nm 두께일 수 있다.

[0304] 일부 비제한적인 실시양태에서, 기판은 하층을 포함한다. 하층은, 본원에 기재된 바와 같이, 하드 마스크 또는 다른 층 상에 증착될 수 있고, 일반적으로 레지스트 막(또는 이미징 층) 아래에 있다. 하층은 PR의 민감도를 개선하고/하거나, EUV 흡수성을 증가시키고/시키거나, PR의 패터닝 성능을 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 유의미한 토포그래피를 생성하는 패터닝될 기판 상에 존재하는 디바이스 피처가 있는 경우, 하층의 또 다른 중요한 기능은 패턴의 모든 영역에 초점을 맞춘 편평한 표면에서 후속 패터닝 단계를 수행할 수 있도록 기존 포토그래피를 오버코팅하고 평탄화하는 것일 수 있다. 이러한 적용례의 경우, 하층(또는 여러 하층 중 적어도 하나)은 스핀 코팅 기술을 사용하여 도포될 수 있다. 이용되는 PR 물질이 상당한 무기 구성요소를 갖는 경우, 예를 들어 주로 금속 옥사이드 프레임워크를 나타내는 경우, 하층은 유리하게는 스핀 코팅 또는 건식 진공 기반 증착 공정에 의해 도포되는 탄소 기반 막일 수 있다. 층은 탄소 및 수소 기반 조성을 갖는 다양한 애셔블 하드 마스크(AHM) 막을 포함할 수 있으며, 텅스텐, 붕소, 질소 또는 불소와 같은 추가 원소로 도핑될 수 있다.

[0305] 다양한 실시양태에서, (예를 들어, 기판 및/또는 막의) 표면은 이의 표면 상에 노출된 하이드록실 기를 포함한다. 일반적으로, 표면은 노출된 하이드록실 표면을 포함하거나 생성하도록 처리된, 임의의 표면일 수 있다. 이러한 하이드록실 기는 산소 플라즈마, 물 플라즈마 또는 오존을 사용하는 기판의 표면 처리에 의해 표면 상에 형성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 막의 표면은 노출된 하이드록실 기를 제공하도록 처리될 수 있으며, 그 위에 캡핑 층이 도포될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 하이드록실-말단 금속 옥사이드 층은 0.1 nm 내지 20 nm, 또는 0.2 nm 내지 10 nm, 또는 0.5 nm 내지 5 nm의 두께를 갖는다.

[0306] *EUV 노출 공정*

[0307] 막의 EUV 노출은 EUV-매개 절단 사건에 의해 생성되는 금속 원자(M)를 포함하는 활성화된 반응성 중심을 갖는 EUV 노출 영역을 제공할 수 있다. 이러한 반응성 중심은 단글링(dangling) 금속 결합, M-H 기, 절단된 M-리간드 기, 이량체화 M-M 결합, 또는 M-O-M 브릿지를 포함할 수 있다.

[0308] EUV 노출은 진공 환경에서 약 10 nm 내지 약 20 nm 범위의 파장, 예컨대 10 nm 내지 15 nm, 예를 들어 13.5 nm의 파장을 가질 수 있다. 특히, 패터닝은 EUV 노출 영역과 EUV 비노출 영역을 제공하여 패턴을 형성할 수 있다.

[0309] 본 기술은 DUV 또는 e-빔뿐만 아니라 EUV를 사용한 패터닝을 포함할 수 있다. 이러한 패터닝에서, 방사선은 레지스트 막의 하나 이상의 영역에 집중된다. 노출은 레지스트 막이 방사선에 노출되지 않는 하나 이상의 영역을 포함하도록 수행될 수 있다. 생성된 레지스트 막은 복수의 노출 영역 및 비노출 영역을 포함할 수 있으며, 이는 기판의 후속 가공 시 기판으로부터 물질의 추가 또는 제거에 의해 형성되는, 반도체 디바이스의 다른 피처 또는 트랜지스터의 생성과 일치하는 패턴을 생성한다. 본원에 유용한 EUV, DUV 및 e-빔 방사선 방법 및 장비는 당업계에 공지된 방법 및 장비를 포함한다.

[0310] 일부 EUV 리소그래피 기술에서, 유기 하드 마스크(예를 들어, PECVD 비정질 수소화 탄소의 애셔블 하드 마스크)는 포토레지스트 공정을 사용하여 패터닝된다. 포토레지스트 노출 동안, EUV 방사선은 레지스트 및 아래의 기판에 흡수되어 고에너지 광전자(예를 들어, 약 100 eV)를 생성하고, 결과적으로 수 나노미터로 측면으로 확산되는 저에너지 2 차 전자(예를 들어, 약 10 eV)의 캐스케이드를 생성한다. 이러한 전자는 레지스트의 화학 반응의 정도를 증가시켜 EUV 선량 민감도를 증가시킨다. 그러나, 사실상 무작위인 2 차 전자 패턴이 광학 이미지 상에서 겹쳐진다. 이러한 원치 않는 2 차 전자 노출은 해상도 손실, 관찰 가능한 라인 에지 거칠기(LER) 및 패터닝된 레지스트의 선폭 변화를 초래한다. 이러한 결함은 후속 패턴 전사 에칭 동안에 패터닝될 물질에 복제된다.

[0311] 크게 향상된 EUV 리소그래피(EUVL) 성능, 예를 들어 감소된 라인 에지 거칠기의 결과와 함께 막 형성(증착/응축) 및 광학 리소그래피를 조합하는 진공-집적 금속 하드 마스크 공정 및 관련 진공-집적 하드웨어가 본원에 개시된다.

[0312] 본원에 기재된 다양한 실시양태에서, 증착(예를 들어, 응축) 공정(예를 들어, Lam Vector®와 같은 PECVD 도구에서 수행되는 ALD 또는 MOCVD)을 사용하여, EUV(예를 들어, 대략 10 nm 내지 20 nm 단위의 파장)에서, 예를 들어 EUVL 광원의 파장(예를 들어, 13.5 nm = 91.8 eV)에서 강한 흡수를 보이는 감광성 금속염 또는 금속 함유 유기 화합물(유기금속 화합물)과 같은 금속 함유 막의 박막을 형성할 수 있다. 이러한 막은 EUV 노출 시 광 분해되어, (예를 들어, Lam 2300®Kiyo®와 같은 도체 에칭 도구에서) 후속 에칭 동안에 패턴 전사 층인 금속 마스크를 형성한다.

[0313] 증착 후, EUV 패터닝 가능한 박막은 선택적으로 상대적으로 높은 진공 하에서 EUV 광의 빔에 대한 노출에 의해

패터닝된다. EUV 노출을 위해, 이후 금속 함유 막은 리소그래피 플랫폼(예를 들어, 네덜란드 펠트호번 소재의 ASML에 의해 공급되는 TWINSCAN NXE: 3300B®플랫폼과 같은 웨이퍼 노광기(stepper))과 통합된 챔버에서 증착되고, 노출 전에는 반응하지 않도록 진공 하에 전달될 수 있다. H_2O, O_2 등과 같은 주위 가스에 의한 입사 광자의 강한 광학적 흡수를 고려할 때 EUVL 또한 크게 감소된 압력을 필요로 한다는 점에서 리소그래피 도구와의 통합은 용이해진다. 다른 실시양태에서, 감광성 금속 막 증착 및 EUV 노출은 동일한 챔버 내에서 수행될 수 있다.

[0314] *습식 또는 건식 현상을 포함하는 현상 공정*

[0315] EUV 노출 또는 비노출 영역뿐만 아니라, 흡수 층은, 임의의 유용한 현상 공정에 의해 제거될 수 있다. 하나의 실시양태에서, EUV 노출 영역은 활성화된 반응성 중심, 예컨대 단글링 금속 결합, M-H 기, 또는 이량체화 M-M 결합을 가질 수 있다. 이러한 반응성 중심이 추가로 반응하여 EUV 노출 영역 내에 치밀화된 영역을 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, EUV 노출 영역은 유지되고, EUV 비노출 영역은 건식 또는 습식 현상을 사용하여 제거된다.

[0316] 특정 실시양태에서, M-H 기는 하나 이상의 건식 현상 공정(예를 들어, 할라이드 화학)을 이용함으로써 선택적으로 제거될 수 있다. 다른 실시양태에서, M-M 결합은 현상 공정, 예를 들어, 가용성 $M(OH)_n$ 기를 제공하기 위해 고온 에탄올 및 물의 사용을 이용함으로써, 선택적으로 제거될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, EUV 노출 영역은 현상의 사용에 의해(예를 들어, 포지티브 톤 현상액을 사용함으로써) 제거된다. 일부 실시양태에서, EUV 비노출 영역은 건식 현상의 사용에 의해 제거된다.

[0317] 본원에 기재된 바와 같이, 건식 현상 공정은 막을 가공하는 데 사용될 수 있다(예를 들어, 여기서 건식 현상은 단독으로, 습식 현상 전에, 습식 현상 후에, 습식 처리 전에, 또는 건식 처리 전에 사용될 수 있음). 비제한적인 건식 현상 공정은 할라이드, 예컨대 HCl- 또는 HBr-기반 공정의 사용을 포함할 수 있다. 본 개시내용은 임의의 특정 이론 또는 작업 메커니즘에 제한되지 않지만, 상기 접근법은 증기 또는 플라즈마를 사용하여 휘발성 생성물을 형성하기 위해 건식 증착된 EUV 포토레지스트 막과 세정 화학(예를 들어, HCl, HBr 및 BCl_3)의 화학적 반응성을 활용하는 것으로 이해된다. 이러한 휘발성 생성물은 임의의 방식(예를 들어, 본원에 기재된 바와 같이 산 수용액으로 처리)으로 제거될 수 있다. 건식 증착된 EUV 포토레지스트 막은 최대 1 nm/초의 에칭 속도로 제거될 수 있다. 이러한 화학에 의한 건식 증착된 EUV 포토레지스트 막의 신속한 제거는 챔버 세정, 후면 세정, 베벨 세정 및 PR 현상에 적용 가능하다. 막은 다양한 온도의 증기를 사용하여 제거될 수 있지만(예를 들어, -10℃보다 높은 온도에서 HCl 또는 HBr, 또는 80℃보다 높은 온도에서 BCl_3), 플라즈마를 또한 사용하여 반응성을 추가로 가속화하거나 향상시킬 수 있다.

[0318] 플라즈마 공정은 당업계에 공지된 장비 및 기술을 이용하는 변압기 결합 플라즈마(TCP), 유도 결합 플라즈마(ICP) 또는 축전 결합 플라즈마(CCP)를 포함한다. 예를 들어, 공정은 0.5 mTorr 초과의 압력(예를 들어, 1 mTorr 내지 100 mTorr)으로, 1000 W 미만(예를 들어, 500 W 미만)의 전력 수준에서 수행될 수 있다. 온도는, 1 내지 3000 초(예를 들어, 10 초 내지 600 초) 동안 100 내지 1000 표준 입방 센티미터/분(sccm), 예를 들어 약 500 sccm의 유량에서, 30℃ 내지 300℃(예를 들어, 30℃ 내지 120℃)일 수 있다.

[0319] 할라이드 반응물 유동이 수소 가스와 할라이드 가스의 것인 경우, 원격 플라즈마/UV 방사선은 H_2 및 Cl_2 및/또는 Br_2로부터 라디칼을 생성하는 데 사용되며, 수소 및 할라이드 라디칼은 반응 챔버로 유동되어 웨이퍼의 기판 층 상의 패터닝된 EUV 포토레지스트에 접촉한다. 적합한 플라즈마 전력 범위는 바이어스 없이 100 W 내지 500 W일 수 있다. 이러한 조건은 일부 가공 반응기, 예를 들어 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corporation으로부터 입수할 수 있는 Kiyo 에칭 도구에 적합하지만, 가공 반응기의 성능에 따라 보다 다양한 공정 조건이 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0320] 열 현상 공정에서, 기판은 진공 챔버(예를 들어, 오븐)에서 건식 현상 화학(예를 들어, 루이스산)에 노출된다. 적합한 챔버는 진공 라인, 건식 하이드로젠 할라이드 화학 가스(예를 들어, HBr, HCl) 라인 및 온도 제어용 히터를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 챔버 내부는 유기 중합체 또는 무기 코팅과 같은 내식성 막으로 코팅될 수 있다. 이러한 코팅의 하나는 폴리테트라플루오로에틸렌((PTFE), 예를 들어, Teflon™)이다. 이러한 물질은 플라즈마 노출에 의한 제거 위험 없이 본 개시내용의 열 공정에 사용될 수 있다.

[0321] 건식 현상을 위한 공정 조건은 100 sccm 내지 500 sccm의 반응물 유동(예를 들어, 500 sccm HBr 또는 HCl), -10℃ 내지 120℃의 온도(예를 들어, -10℃), 1 mTorr 내지 500 mTorr(예를 들어, 300 mTorr)의 압력일 수 있

고, 이때 플라즈마는 없으며, 시간은 약 10 초 내지 1 분이고, 이는 포토레지스트 막 및 이의 조성과 특성에 의존한다.

[0322] 다양한 실시양태에서, 본 개시내용의 방법은 막 증착, 증기 증착에 의한 형성, (EUV) 리소그래피 포토패터닝, 및 건식 현상의 모든 건식 단계를 조합한다. 이러한 공정에서, 기판은 EUV 스캐너에서 포토패터닝에 후속하여 건식 현상/에칭 챔버로 직접 갈 수 있다. 선택적으로, 산성 증기에 의한 건식 처리는 건식 현상 후에 수행된다. 다른 실시양태에서, 산성 용액에 의한 습식 처리가 건식 현상 후에 수행된다.

[0323] 다른 실시양태에서, 본 개시내용의 방법은 막 증착의 모든 건식 단계, 증기 증착에 의한 형성 및 (EUV) 리소그래피 포토패터닝을 조합하지만, 이는 습식 현상이 따른다. 선택적으로, 산성 증기에 의한 건식 처리는 습식 현상 후에 수행된다. 다른 실시양태에서, 산성 용액에 의한 습식 처리는 습식 현상 후에 수행된다.

[0324] 다양한 실시양태에서, 일부 양의 금속, 금속 옥사이드 및 유기 구성요소를 함유하는 EUV 포토레지스트는, 열, 플라즈마(예를 들어, 가능하게 광활성화된 플라즈마, 예컨대 램프-가열되거나 UV 램프 가열된 것을 포함함), 또는 열 및 플라즈마 방법의 혼합에 의해 건식 현상될 수 있는 한편, 식 R_xZ_y의 화합물(여기서, R = B, Al, Si, C, S, SO 및 x > 0이고, Z = Cl, H, Br, F, CH_4이고, y > 0임)을 포함하는 건식 현상 가스를 유동한다. 건식 현상은 포지티브 톤을 초래할 수 있으며, R_xZ_y 종은 노출 물질을 선택적으로 제거하여, 비노출 상대물을 마스크로 남긴다. 일부 실시양태에서, 유기주석 옥사이드-기반 포토레지스트 막의 노출 부분은 본 개시내용에 따른 건식 현상에 의해 제거된다. 포지티브 톤 건식 현상은 플라즈마를 타격하지 않고, HCl 및/또는 HBr를 포함한 하이드로젠 할라이드 또는 수소 및 할라이드를 포함하는 유동, 또는 라디칼을 생성하기 위한 원격 플라즈마 또는 플라즈마로부터 생성된 UV 방사선으로 H_2 및 Cl_2 및/또는 Br_2의 유동에 노출된, EUV 노출 영역의 선택적 건식 현상(제거)에 의해 달성될 수 있다.

[0325] 습식 현상 방법이 또한 이용될 수 있다. 특정 실시양태에서, EUV 노출 영역을 제거하여 네거티브 톤 레지스트 또는 포지티브 톤 레지스트를 제공하기 위해 이러한 습식 현상 방법이 사용된다. 예시적인, 비제한적인 습식 현상은 할라이드(예를 들어, HF, HCl, 또는 HBr), 유기산(예를 들어, 포름산, 아세트산, 옥살산, 또는 시트르산), 또는 유기할라이드 화합물(예를 들어, 예컨대 트리플루오로아세트산을 포함하는 유기불소 화합물; 유기염소 화합물; 유기브롬 화합물, 또는 유기아이오딘 화합물)을 포함하는 현상액(예를 들어, 산 수용액성 현상액, 비산 수용액성 현상액, 또는 유기 용매 중 산 현상액)의 사용; 또는 유기 현상액, 예컨대 알코올(예를 들어, 이소프로필 알코올(IPA)), 케톤(예를 들어, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 또는 아세톤), 에테르, 예컨대 글리콜 에테르(예를 들어, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME) 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)), 또는 에스테르(예를 들어, γ-부티로락톤 또는 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP))뿐만 아니라, 이들의 조합의 사용을 포함할 수 있다. 다른 산(예를 들어, 산 수용액)이 본원에 기재된다. 비제한적인 조합은 산성 현상액을 갖는 물을 포함한다.

[0326] 일부 실시양태에서, 습식 현상은 중성 현상액(예를 들어, pH 중성 현상액, 예컨대 물) 또는 퍼옥사이드-함유 현상액(예를 들어, 하이드로젠 퍼옥사이드, H_2O_2를 포함함)을 포함한다.

[0327] 다른 현상 방법론은 수성 현상액, 비-수성 현상액, 알칼리 현상액(예를 들어, 수성 알칼리 현상액 또는 비-수성 알칼리 현상액), 예컨대 암모늄을 포함하는 것, 예를 들어, 암모늄 하이드록사이드($[NH_4]^+[OH]$); 암모늄-기반 이온성 액체, 예를 들어, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAH), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(TPAH), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH), 또는 다른 4차 알킬암모늄 하이드록사이드; 유기아민, 예컨대 모노-, 디-, 및 트리-유기아민(예를 들어, 디메틸아민, 디에틸아민, 에틸렌디아민, 트리에틸렌테트라아민); 또는 알칸올아민, 예컨대 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 또는 디에틸렌글리콜아민의 사용을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 알칼리 현상액은 질소-함유 염기, 예를 들어 식 $R^{N1}NH_2$, $R^{N1}R^{N2}NH$, $R^{N1}R^{N2}R^{N3}N$ 또는 $R^{N1}R^{N2}R^{N3}R^{N4}N^+X^{N1-}$를 갖는 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서 각각의 R^{N1}, R^{N2}, R^{N3} 및 R^{N4}는, 독립적으로, 유기 치환기(예를 들어, 선택적으로 치환된 알킬, 선택적으로 치환된 하이드록시알킬 또는 본원에 기재된 임의의 것) 또는 함께 연결될 수 있는 2 이상의 유기 치환기이고, X^{N1-}은 OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^- 또는 당업계에 공지된 다른 4차 암모늄 양이온 종을 포함할 수 있다. 이들 염기는 또한 당업계에 공지된 헤테로사이클릴 질소 화합물을 포함할 수 있으며, 그 중 일부가 본원에 기재된다. 비제한적인 조합은 염기성 현상액

을 갖는 물을 포함한다.

[0328] 또 다른 현상 방법론은 탈보호화 용매(deprotecting solvent)의 사용을 포함할 수 있다. 비제한적인 탈보호화 용매는 유기산(예를 들어, 본원의 임의의 것, 예컨대 옥살산)을 포함하거나, 콜린($[N(CH_3)_3CH_2CH_2OH]^+$), 예컨대 콜린 하이드록사이드($[N(CH_3)_3CH_2CH_2OH]^+[OH]^-$)를 포함한다.

[0329] 현상액은 임의의 유용한 농도로 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 현상액 용액은, 약 1 중량% 내지 약 20 중량% 및 1.1 중량% 내지 10 중량%의 농도를 포함하여, 용매(예를 들어, 수성 용매, 비수성 용매, 유기 용매 또는 이들의 조합) 중 현상액(들)을 약 0.5 중량% 내지 약 30 중량%으로 포함한다.

[0330] 현상액은 산화제, 계면활성제, 염 및 킬레이트제와 같은 하나 이상의 첨가제와 함께 사용될 수 있다. 첨가제는 현상액 용액 중 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만의 양으로 선택적으로 존재할 수 있다. 비제한적인 산화제는 퍼옥사이드 또는 과산(peracid), 예컨대 하이드로젠 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 우레아 퍼옥사이드 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0331] 본원의 임의의 현상액은 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제는 양성, 음성, 또는 중성 전하를 포함할 수 있고, 플루오린화 또는 비-플루오린화 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 비제한적인 계면활성제는 음이온성, 양이온성 및 비이온성 계면활성제, 예컨대 알킬페놀 에톡실레이트(예를 들어, Triton™ X-100(폴리에틸렌 글리콜 *tert*-옥틸페닐 에테르), 옥틸 페놀 에톡실레이트 또는 노닐 페놀 에톡실레이트), 알코올 에톡실레이트(예를 들어, BRIJ®56($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$), BRIJ®58($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}$ OH) 또는 지방 알코올 에톡실레이트), 지방산 에톡실레이트, 폴록사머, 글리세롤의 지방산 에스테르, 아세틸렌성 디올, 아민 에톡실레이트, 글루코사이드, 글루카마이드, 폴리에틸렌 글리콜, 또는 폴리(에틸렌 글리콜-코-프로필렌 글리콜), 암모늄 퍼플루오로알킬(예를 들어, 암모늄 퍼플루오로알킬 설포네이트 또는 카복실레이트) 및 이들의 조합을 포함한다.

[0332] 비제한적인 염은 암모늄, d-블록 금속 양이온(하프늄, 지르코늄, 란타늄 등), f-블록 금속 양이온(세륨, 루테튬 등), p-블록 금속 양이온(알루미늄, 주석 등), 알칼리 금속(리튬, 나트륨, 칼륨 등) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온(들); 및 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 실리케이트, 보레이트, 퍼옥사이드, 부톡사이드, 포르메이트, 옥살레이트, 에틸렌디아민-테트라아세트산(EDTA), 텅스테이트, 몰리브데이트 등 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온(들)을 포함한다. 비제한적인 킬레이트제는 폴리아민, 알코올 아민, 아미노산, 카복실산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0333] 특정 실시양태에서, 포지티브 톤 현상액은 수성 용매 중 산성 현상액; 유기 용매 중 산성 현상액; 수성 알칼리 현상액(예를 들어, H_2O_2가 있거나 없을 수 있는 NH_4OH, TMAH, TEAH, TPAH 또는 TBAH 포함); 산 수용액성 현상액(예를 들어, HCl 또는 HF 포함); 유기 현상액; 또는 탈보호화 용매(예를 들어, 옥살산, 콜린 또는 콜린 하이드록사이드 포함)이다. 현상액은 하나의 용매 또는 용매 조합을 포함할 수 있다.

[0334] 습식 현상은 침지 현상, 퍼들 현상, 및 스프레이 현상을 포함한 임의의 유용한 공정을 포함할 수 있다. 이러한 공정들 중 임의의 것 후 또는 그 동안, 기판이 회전되어 막을 건조함과 동시에 막의 용해된 부분을 제거할 수 있다.

[0335] 현상 공정은 습식 및 건식 현상 공정 둘 다를 포함할 수 있다. 이러한 공정은 초기 습식 현상 후 후속 건식 현상, 또는 그 반대도 포함할 수 있다. 현상은 또한, 복수의 습식 현상 공정이 사용되거나, 복수의 건식 현상 공정이 사용되거나, 복수의 습식 및 건식 현상 공정이 이용되는 사이클에서 생성될 수 있다.

[0336] *기타 공정*

[0337] 본원의 방법은 이하에 기재된 바와 같이 임의의 다른 유용한 공정을 포함할 수 있다.

[0338] 후면 및 베벨 세정 공정의 경우, 증기 및/또는 플라즈마는 웨이퍼의 전면에서 임의의 막 열화 없이 후면 및 베벨만 제거되는 것을 보장하도록 웨이퍼의 특정 영역으로 제한될 수 있다. 제거되는 EUV 포토레지스트 막은 일반적으로 Sn, O 및 C로 구성되지만, 동일한 세정 접근법이, 다른 금속 옥사이드 레지스트 및 물질의 막으로 확장될 수 있다. 또한 이 접근법은 막 박리 및 PR 재작업에도 사용될 수 있다.

[0339] 건식 베벨 에지 및 후면 세정을 위한 적합한 공정 조건은 100 sccm 내지 500 sccm(예를 들어, 500 sccm HCl,

HBr 또는 H_2 및 Cl_2 또는 Br_2, BCl_3 또는 H_2)의 반응물 유동, -10℃ 내지 120℃(예를 들어, 20℃)의 온도, 20 mTorr 내지 500 mTorr(예를 들어, 300 mTorr)의 압력, 고주파수(예를 들어, 13.56 MHz)에서 0 내지 500 W의 플라즈마 전력 및 약 10 초에서 20 초의 시간일 수 있고, 이는 포토레지스트 막 및 조성과 특성에 의존한다. 이러한 조건은 일부 가공 반응기, 예를 들어 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corporation으로부터 입수 가능한 Kiyo 에칭 도구에 적합하지만, 가공 반응기의 성능에 따라 보다 다양한 가공 조건이 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0340] 포토리소그래피 공정은 포토레지스트의 노출 영역과 비노출 영역 사이의 화학적 대비를 생성하는 데 필요한 화학 반응을 용이하게 하기 위해 하나 이상의 베이킹 단계를 포함할 수 있다. 대량 제조(HVM)의 경우, 이러한 베이킹 단계는 주위 공기 또는 일부 경우에 N_2 유동 하에서 사전 설정된 온도로 핫-플레이트에서 웨이퍼가 베이킹되는 트랙 상에서 수행될 수 있다. 이러한 베이킹 단계 동안 주위에 추가 반응성 가스 구성요소를 도입하는 것뿐만 아니라 베이킹 주위를 보다 주의 깊게 제어하면, 선량 요건을 추가로 감소시키고/시키거나 패턴 피델리티(fidelity)를 개선하는 데 도움이 될 수 있다.

[0341] 본 개시내용의 다양한 양태에 따르면, 증착(예를 들어, 도포 후 베이킹(PAB) 또는 또 다른 도포 후 처리) 및/또는 노출(예를 들어, 생략될 수 있는 노출 후 베이킹(PEB) 또는 또 다른 노출 후 처리) 및/또는 현상(예를 들어, 현상 후 베이킹(PDB) 또는 또 다른 현상 후 처리) 후 금속 및/또는 금속 옥사이드 기반 포토레지스트에 대한 하나 이상의 후처리는 노출 포토레지스트와 비노출 포토레지스트 사이의 물질 특성 차이를 증가시키므로, 후속적인 건식 현상 후 도즈-투-사이즈(DtS)를 감소시키고, PR 프로파일을 개선하고, 라인 에지 및 선폭 거칠기(LER/LWR)를 개선할 수 있다. 이러한 가공은 온도, 주위 가스 및 수분을 제어하는 열 공정을 포함할 수 있고, 이는 후속 가공에서 개선된 건식 현상 성능으로 이어질 수 있다. 일부 경우에, 원격 플라즈마가 사용될 수 있다. 그러나 특정 예에는, PAB 및/또는 PEB 및/또는 PDB가 수행되지 않는다.

[0342] 도포 후 가공(예를 들어, PAB)의 경우, 온도 제어(예를 들어, 가열 또는 냉각), 주위 가스(예를 들어, 공기, H_2O, CO_2, CO, O_2, O_3, CH_4, CH_3OH, N_2, H_2, NH_3, N_2O, NO, Ar, He 또는 이들의 혼합물)를 이용하거나 진공 하에서의 열 공정, 및 수분은, 증착 후 및 노출 전, 비노출 금속 및/또는 금속 옥사이드 포토레지스트의 조성을 변화시키는 데 사용될 수 있다. 이러한 변화는 물질의 EUV 민감도를 증가시킬 수 있으므로, 노출 및 건식 현상 후에, 더 낮은 도즈-투-사이즈 및 에지 거칠기가 달성될 수 있다.

[0343] 노출 후 가공(예를 들어, PEB)의 경우, 온도 제어, 가스 분위기(예를 들어, 공기, H_2O, CO_2, CO, O_2, O_3, CH_4, CH_3OH, N_2, H_2, NH_3, N_2O, NO, Ar, He 또는 이들의 혼합물)를 이용하거나 진공 하에서의 열 공정, 및 수분은 비노출 포토레지스트와 노출 포토레지스트 둘 모두의 조성을 변화시키는 데 사용될 수 있다. 상기 변화는 비노출 포토레지스트와 노출 포토레지스트 사이의 조성/물질 특성 차이 및 비노출 포토레지스트와 노출 포토레지스트 사이의 건식 현상 에칭 가스의 에칭 속도 차이를 증가시킬 수 있다. 이에 따라 더 높은 에칭 선택성이 달성될 수 있다. 개선된 선택성으로 인해, 표면 거칠기가 개선되고/되거나 포토레지스트 잔류물/스컴(scum)이 적은, 보다 정사각형 형태의 PR 프로파일이 얻어질 수 있다. 특정 실시양태에서, PEB는, 공기 중에서 수행될 수 있고, 수분 및 CO_2의 선택적인 존재 하에서 수행될 수 있다. 다른 실시양태에서 PEB가 생략될 수 있다.

[0344] 현상 후 가공(예를 들어, 현상 후 베이킹 또는 PDB)의 경우, 온도 제어, 가스 분위기(예를 들어, 공기, H_2O, CO_2, CO, O_2, O_3, CH_4, CH_3OH, N_2, H_2, NH_3, N_2O, NO, Ar, He 또는 이들의 혼합물)를 이용하거나 진공 하에서(예를 들어, UV 이용)의 열 공정, 및 수분은 비노출 포토레지스트의 조성을 변화시키는 데 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 조건은 또한 플라즈마(예를 들어, O_2, O_3, Ar, He 또는 이들의 혼합물 포함)의 사용을 포함한다. 변화는 물질의 경도를 증가시킬 수 있으며, 이는 기저 기판을 에칭할 때 막이 레지스트 마스크로서 사용될 경우 유익할 수 있다.

[0345] 이러한 경우에, 대안적인 구현예에서, 열 공정은 반응성 종을 증가시켜 반응에 대한 에너지 장벽을 낮추고 생산성을 증가시키기 위해 원격 플라즈마 공정으로 대체될 수 있다. 원격 플라즈마는 더 많은 반응성 라디칼을 생성할 수 있으므로, 처리를 위한 반응 온도/시간을 낮추어 생산성을 증가시킬 수 있다.

[0346] 따라서, 하나 또는 다중 공정은, 건식 또는 습식 현상 선택성을 증가시키도록 포토레지스트 자체를 개질하기 위해 적용될 수 있다. 이러한 열적 또는 라디칼 개질은 비노출 물질과 노출 물질 사이의 대비를 증가시켜 후속 현상 단계의 선택성을 증가시킬 수 있다. 비노출 물질과 노출 물질의 물질 특성 사이의 결과적인 차이는 온도, 가

스 유동, 수분, 압력 및/또는 RF 전력을 포함하는 공정 조건을 조정함으로써 조정될 수 있다.

[0347] 건식 현상 또는 습식 현상 레지스트 막의 경우, PAB, PEB 또는 PDB의 처리 온도를 달리하여 처리 공정을 조정 및 최적화할 수 있고, 이는 예를 들면 PAB의 경우 약 90℃ 내지 250℃이고, PEB 및/또는 PDB의 경우 약 170℃ 내지 250℃ 또는 그 초과이다. 특정 실시양태에서, PEB는 생략된다.

[0348] 특정 실시양태에서, PAB, PEB 및/또는 PDB 처리는, 100 sccm 내지 10000 sccm 범위의 주위 가스 유동, 수 퍼센트에서 최대 100%의 양의 수분 함량(예를 들어, 20%-50%)으로, 대기압과 진공 사이의 압력에서, 약 30 초 내지 15 분의 기간, 예를 들어 약 1 내지 2 분의 기간 동안 수행될 수 있다. 특정 실시양태에서, PEB는 생략된다.

[0349] 이러한 조사는 특정 물질 및 상황에 대한 가공을 조정하거나 최적화하기 위해 처리 조건을 조정하는 데 사용할 수 있다. 예를 들어, 약 20% 습도에서 약 2 분 동안 공기 중에서 220℃ 내지 250℃ PEB 열 처리로 주어진 EUV 선량에 대해 달성된 선택성은 이러한 열 처리를 하지 않는 약 30%가 높은 EUV 선량에 대한 것과 유사하게 제조될 수 있다. 반도체 가공 작업의 선택성 요건/제약 사항에 따라, 본원에 기재된 바와 같은 열 처리는 필요한 EUV 선량을 낮추기 위해 사용될 수 있다. 또는, 더 높은 선택성을 필요로 하고 더 높은 선량을 견딜 수 있는 경우, 최대 100배의 노출 대 비노출로서, 훨씬 더 높은 선택성이 얻어질 수 있다.

[0350] 또 다른 단계는 포토리소그래피 공정 동안 물리적 및 구조적 특징(예를 들어 임계 치수, 막 두께 등)이 평가될 수 있는 현장 계측을 포함할 수 있다. 현장 계측을 구현하기 위한 모듈은, 예를 들어 산란계측법(scatterometry), 타원평광 반사법(ellipsometry), 하류 질량 분광법, 및/또는 플라즈마 강화 하류 광학 방출 분광학 모듈을 포함한다.

[0351] *장치*

[0352] 본 개시내용은 또한 본원에 기재된 임의의 방법을 수행하도록 구성된 임의의 장치를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 막을 증착하기 위한 장치는 하나 이상의 전구체(들)를 증착하여 막을 제공하기 위한 챔버; 30 nm 미만 파장의 방사선원을 갖춘 EUV 포토리소그래피 도구를 포함하는 패터닝 모듈; 및 막을 현상하기 위한 챔버를 포함하는 현상 모듈(예를 들어, 본원에 기재된 산 또는 임의의 현상 화학 사용)을 포함한다. 현상 후 처리(예를 들어, 산 사용)는 현상 모듈 내에서, 또 다른 공정 챔버에서, 또는 별도의 처리 모듈에서 제공될 수 있다.

[0353] 장치는 이러한 모듈에 대한 인스트럭션을 갖는 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 제어기는 하나 이상의 메모리 디바이스, 하나 이상의 프로세서, 및 막 증착을 수행하기 위한 인스트럭션으로 코딩된 시스템 제어 소프트웨어를 포함한다. 이는 다음을 포함할 수 있다: 증착 모듈에서 하나 이상의 전구체(들)를 증착하여 막을 제공하고, 선택적으로 막의 PAB 또는 도포 후 처리를 수행하는 것; 패터닝 모듈에서, EUV 노출에 의해 직접적으로 30 nm 미만의 해상도로 막을 패터닝하여 막 내에 패턴을 형성하는 것; 현상 모듈에서 막을 현상하는 것. 특정 실시양태에서, 현상 모듈은 EUV 노출 영역 또는 EUV 비노출 영역(들)의 제거를 제공하여 막 내에 패턴을 제공한다. 현상 모듈은 산의 존재 하에서 패턴을 현상하는 것을 포함할 수 있다.

[0354] 다른 실시양태에서, 장치는 막의 현상-후 처리를 수행하기 위한 공정 챔버를 제공할 수 있는, 현상 후 처리 모듈을 추가로 포함한다. 본원의 임의의 현상 후 공정은 현상 후 처리 모듈에서 수행될 수 있으며, 공정은 패턴의 산 처리, 현상 후 베이킹(PDB) 작업, 플라즈마-기반 에칭 공정, 및/또는 본원에 기재된 다른 작업을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0355] **도 6**은 본원에 기재된 바와 같은 건식 증착 및 현상 실시양태의 구현예에 적합한 저압 환경을 유지하기 위한 공정 챔버 본체(602)를 갖는 공정 스테이션(600)의 실시양태의 개략도를 도시한다. 복수의 공정 스테이션(600)은 공통의 저압 공정 도구 환경에 포함될 수 있다. 예를 들어, **도 7**은 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corporation으로부터 입수 가능한 VECTOR® 가공 도구와 같은 다중 스테이션 가공 도구(700)의 실시양태를 도시한다. 일부 실시양태에서, 이하에 상세히 논의되는 것들을 포함하는 공정 스테이션(600)의 하나 이상의 하드웨어 매개변수는 하나 이상의 컴퓨터 제어기(650)에 의해 프로그램에 따라서 조정될 수 있다.

[0356] 공정 스테이션은 클러스터 도구의 모듈로서 구성될 수 있다. **도 9**는 본원에 기재된 실시양태의 구현예에 적합한 진공 통합 증착 및 패터닝 모듈을 갖춘 반도체 공정 클러스터 도구 아키텍처를 도시한다. 이러한 클러스터 공정 도구 아키텍처는 상기한 바와 같이 **도 6**, **8** 및 **10**을 참조하여 그리고 이하에서 추가로 기재된 바와 같이, 레지스트 증착, 레지스트 노출(EUV 스캐너), 레지스트 현상 및/또는 에칭 모듈을 포함할 수 있다.

[0357] 일부 실시양태에서, 특정 가공 기능, 예를 들어 건식 현상 및 에칭이 동일한 모듈에서 연속적으로 수행될 수 있다. 그리고 본 개시내용의 실시양태는 에칭될 층 또는 층 스택 상에 배치된 포토패터닝된 EUV 레지스트 박막 층

을 포함하는 웨이퍼를 EUV 스캐너에서 포토패터닝한 후 건식 현상/에칭 챔버에 수용하고; 포토패터닝된 EUV 레지스트 박막 층을 건식 현상하고; 그 후, 본원에 기재된 바와 같이, 패터닝된 EUV 레지스트를 마스크로서 사용하여 기저 층을 에칭하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다.

[0358] 다른 실시양태에서, 모든 건식 공정이 이용될 수 있다. 본 개시내용의 실시양태는, 에칭될 층 또는 층 스택 상에 배치된 포토패터닝된 EUV 레지스트 박막 층을 포함하는 웨이퍼를 EUV 스캐너에서 포토패터닝한 후 건식 현상/에칭 챔버로 수용하고; 포토패터닝된 EUV 레지스트 박막 층을 건식 현상한 후; 산을 포함하는 건식 처리 공정 내에서 패터닝된 EUV 레지스트를 처리하기 위한 방법 및 장치에 관한 것일 수 있다. 특정 예에서, 건식 현상은 산을 포함하고, 건식 처리 공정은 선택적으로 생략될 수 있다. 다른 예에서, 건식 현상은 산을 포함하거나 포함하지 않을 수 있고, 건식 처리는 산의 존재 하에서 수행된다.

[0359] 다른 실시양태에서, 특히 건식 공정 후 습식 공정이 이어지거나 그 반대의 경우에는 상이한 모듈이 사용될 수 있다. 본 개시내용의 비제한적인 실시양태는 웨이퍼를 수용하고; 건식 증착 공정(예를 들어, 증기 사용) 또는 습식 증착 공정(예를 들어, 액체 사용)으로 EUV 레지스트 박막 층을 증착한 후, EUV 스캐너에서 포토패터닝하고; 이후 본원에 기재된 바와 같이, 포토패터닝된 EUV 레지스트 박막 층을(예를 들어, 선택적으로 산을 이용해) 습식 현상하거나 건식 현상하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 본 개시내용의 다른 비제한적인 실시양태는 웨이퍼를 수용하고; 건식 증착 공정 또는 습식 증착 공정으로 EUV 레지스트 박막 층을 증착한 후, EUV 스캐너에서 포토패터닝하고; 포토패터닝된 EUV 레지스트 박막 층을 현상하고; 이후 본원에 기재된 바와 같은 산을 포함하는 건식 처리 공정 또는 습식 처리 공정으로 패턴을 처리하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다.

[0360] **도 6**으로 돌아가서, 공정 스테이션(600)은 공정 가스를 분배 샤워헤드(606)에 전달하기 위해, 반응물 전달 시스템(601a)과 유체적으로 통신한다. 반응물 전달 시스템(601a)은 샤워헤드(606)로의 전달을 위한 공정 가스를 블렌딩하고/하거나 컨디셔닝하기 위해 선택적으로 혼합 용기(604)를 포함한다. 하나 이상의 혼합 용기 유입구 밸브(620)는 혼합 용기(604)로의 공정 가스의 도입을 제어할 수 있다. 플라즈마 노출이 사용되는 경우, 플라즈마는 또한 샤워헤드(606)로 전달될 수 있거나, 공정 스테이션(600)에서 생성될 수 있다. 상술한 바와 같이, 적어도 일부의 실시양태에서, 비-플라즈마 열 노출이 선호된다.

[0361] **도 6**은 혼합 용기(604)로 공급될 액체 반응물을 기화시키기 위한 선택적 기화 지점(603)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 기화 지점(603)의 상류의 액체 유동 제어기(LFC)가 기화 및 공정 스테이션(600)으로의 전달을 위한 액체의 집단 유동을 제어하기 위해 제공될 수 있다. 예를 들어, LFC는 LFC의 하류에 위치된 열적 질량 유량계(MFM)를 포함할 수 있다. 이어서 LFC의 플런저(plunger) 밸브가 MFM과 전기적으로 통신하는 비례-적분-미분(PID) 제어기에 의해 제공된 피드백 제어 신호에 응답하여 조정될 수 있다.

[0362] 샤워헤드(606)는 기판(612)을 향해 공정 가스를 분배한다. **도 6**에 도시된 실시양태에서, 기판(612)은 샤워헤드(606) 밑에 위치되고, 페데스탈(608) 상에 놓인 것으로 도시된다. 샤워헤드(606)는 임의의 적합한 형상을 가질 수 있고, 기판(612)으로 공정 가스를 분배하기 위해 임의의 적합한 수 및 배열의 포트를 가질 수 있다.

[0363] 일부 실시양태에서, 페데스탈(608)은 기판(612)과 샤워헤드(606) 사이의 부피에 기판(612)을 노출하도록 상승되거나 하강될 수 있다. 일부 실시양태에서, 페데스탈 높이는 적합한 컴퓨터 제어기(650)에 의해 프로그램적으로 조정될 수 있다는 것이 인식될 것이다.

[0364] 일부 실시양태에서, 페데스탈(608)은 히터(610)를 통해 온도 제어될 수 있다. 일부 실시양태에서, 페데스탈(608)은 개시된 실시양태에 기재된 바와 같이, HBr, HCl 또는 BCl_3와 같은 하이드로젠 할라이드 건식 현상 화학에 대한 포토패터닝된 레지스트의 비-플라즈마 열 노출 동안, 0℃ 초과 및 최대 300℃ 이상, 예를 들어, 50 내지 120℃, 예컨대 약 65 내지 80℃의 온도로 가열될 수 있다.

[0365] 또한, 일부 실시양태에서, 공정 스테이션(600)에 대한 압력 제어가 버터플라이 밸브(618)에 의해 제공될 수 있다. **도 6**의 실시양태에 도시된 바와 같이, 버터플라이 밸브(618)는 하류 진공 펌프(미도시)에 의해 제공된 진공을 스로틀(throttle)한다. 그러나, 일부 실시양태에서, 공정 스테이션(600)의 압력 제어는 또한 공정 스테이션(600)으로 도입된 하나 이상의 가스의 유량을 변화시킴으로써 조정될 수 있다.

[0366] 일부 실시양태에서, 샤워헤드(606)의 위치는 기판(612)과 샤워헤드(606) 사이의 부피를 변화시키도록 페데스탈(608)에 대해 조정될 수 있다. 또한, 페데스탈(608) 및/또는 샤워헤드(606)의 수직 위치는 본 개시내용의 범위 내의 임의의 적합한 메커니즘에 의해 변화될 수 있다는 것이 인식될 것이다. 일부 실시양태에서, 페데스탈(608)은 기판(612)의 배향을 회전시키기 위한 회전 축을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 이들 예시적인 조정

중 하나 이상이 하나 이상의 적합한 컴퓨터 제어기(650)에 의해 프로그램적으로 수행될 수 있다는 것이 인식될 것이다.

[0367] 플라즈마가 사용될 수 있는 경우, 예를 들어 동일한 챔버에서 수행된 순한 플라즈마-기반 건식 현상 실시양태 및/또는 에칭 작업에서, 샤워헤드(606) 및 페데스탈(608)은 플라즈마에 전력을 공급하기 위해 무선 주파수(RF) 전력 공급부(614) 및 매칭 네트워크(616)와 전기적으로 통신한다. 일부 실시양태에서, 플라즈마 에너지는 공정 스테이션 압력, 가스 농도, RF원 전력, RF원 주파수 및 플라즈마 전력 펄스 타이밍 중 하나 이상을 제어함으로써 제어될 수 있다. 예를 들어, RF 전력 공급부(614) 및 매칭 네트워크(616)는 소망하는 조성의 라디칼 종을 갖는 플라즈마를 형성하도록 임의의 적합한 전력에서 작동될 수 있다. 적합한 전력의 예는 최대 약 500 W이다.

[0368] 일부 실시양태에서, 제어기(650)에 대한 인스트럭션은 입력/출력 제어(IOC) 시퀀싱 인스트럭션을 통해 제공될 수 있다. 하나의 예에서, 공정 단계에 대한 조건을 세팅하기 위한 인스트럭션은 공정 레시피의 대응하는 레시피 단계에 포함될 수 있다. 일부 경우에서, 공정 레시피 단계는 공정 단계에 대한 모든 인스트럭션이 그 공정 단계와 동시에 실행되도록 순차적으로 배열될 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 반응기 매개변수를 세팅하기 위한 인스트럭션은 레시피 단계에 포함될 수 있다. 예를 들어, 레시피 단계는 HBr 또는 HCl과 같은 건식 현상 화학 반응물 가스의 유량을 세팅하기 위한 인스트럭션, 및 레시피 단계에 대한 시간 지연 인스트럭션을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제어기(650)는 **도 7**의 시스템 제어기(750)에 대해 이하에 기재된 임의의 피처를 포함할 수 있다.

[0369] 상기 기재된 바와 같이, 하나 이상의 공정 스테이션이 멀티-스테이션 가공 도구에 포함될 수 있다. **도 7**은 인바운드 로드 록(702) 및 아웃바운드 로드 록(704)을 갖는 멀티-스테이션 가공 도구(700)의 하나의 실시양태의 개략도를 도시하고, 인바운드 로드 록(702) 및 아웃바운드 로드 록(704) 중 하나 또는 둘 다는 원격 플라즈마원을 포함할 수 있다. 대기압에서 로봇(706)은, 포드(708)를 통해 로딩된 카세트로부터 웨이퍼들을 대기 포트(710)를 통해 인바운드 로드 록(702)으로 이동시키도록 구성된다. 웨이퍼는 인바운드 로드 록(702) 내의 페데스탈(712) 상에 로봇(706)에 의해 배치되고, 대기 포트(710)는 폐쇄되고, 로드 록은 펌핑 다운된다(pump down). 인바운드 로드 록(702)이 원격 플라즈마원을 포함하면, 웨이퍼는 공정 챔버(714) 내로 도입되기 전에 로드 록 내에서 실리콘 나이트라이드 표면을 처리하기 위해 원격 플라즈마 처리에 노출될 수 있다. 또한, 웨이퍼는 예를 들어, 수분 및 흡착된 가스를 제거하기 위해 인바운드 로드 록(702) 내에서도 또한 가열될 수 있다. 다음에, 공정 챔버(714)로의 챔버 전달 포트(716)가 개방되고, 또 다른 로봇(미도시)이 가공을 위한 반응기 내에 도시된 제 1 스테이션의 페데스탈 상의 반응기 내로 웨이퍼를 배치한다. **도 7**에 도시된 실시양태는 로드 록을 포함하지만, 일부 실시양태에서, 공정 스테이션 내로 웨이퍼의 직접 진입이 제공될 수 있다는 것이 인식될 것이다.

[0370] 도시된 공정 챔버(714)는 **도 7**에 도시된 실시양태에서 1부터 4로 번호가 붙여진, 4 개의 공정 스테이션을 포함한다. 스테이션 각각은 가열된 페데스탈(스테이션 1에 대해 (718)로 도시됨) 및 가스 라인 유입구를 갖는다. 일부 실시양태에서, 공정 스테이션 각각이 상이한 목적 또는 복수의 목적을 가질 수 있다는 것이 인식될 것이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 공정 스테이션은 건식 현상 모드와 에칭 공정 모드 사이에서 스위칭 가능할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 일부 실시양태에서, 공정 챔버(714)는 건식 현상 스테이션 및 에칭 공정 스테이션의 하나 이상의 매칭된 쌍을 포함할 수 있다. 도시된 공정 챔버(714)는 4 개의 스테이션을 포함하지만, 본 개시에 따른 공정 챔버는 임의의 적합한 수의 스테이션을 가질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 공정 챔버는 5 개 이상의 스테이션을 가질 수 있는 반면, 다른 실시양태에서 공정 챔버는 3 개 이하의 스테이션을 가질 수 있다.

[0371] **도 7**은 공정 챔버(714) 내에서 웨이퍼를 전달하기 위한 웨이퍼 핸들링 시스템(790)의 하나의 실시양태를 도시한다. 일부 실시양태에서, 웨이퍼 핸들링 시스템(790)은 다양한 공정 스테이션 사이 및/또는 공정 스테이션과 로드 록 사이에서 웨이퍼를 전달할 수 있다. 임의의 적합한 웨이퍼 핸들링 시스템이 이용될 수 있다는 것이 인식될 것이다. 비-제한적인 예는 웨이퍼 캐로절(carousel) 및 웨이퍼 핸들링 로봇을 포함한다. **도 7**은 또한 공정 도구(700)의 공정 조건 및 하드웨어 상태를 제어하도록 이용된 시스템 제어기(750)의 하나의 실시양태를 도시한다. 시스템 제어기(750)는 하나 이상의 메모리 디바이스(756), 하나 이상의 대용량 저장 디바이스(754) 및 하나 이상의 프로세서(752)를 포함할 수 있다. 프로세서(752)는 CPU 또는 컴퓨터, 아날로그, 및/또는 디지털 입력/출력 연결부, 노광기 모터 제어 보드 등을 포함할 수 있다.

[0372] 일부 실시양태에서, 시스템 제어기(750)는 공정 도구(700)의 모든 활동을 제어한다. 시스템 제어기(750)는 대용량 저장 디바이스(754)에 저장되고 메모리 디바이스(756) 내로 로딩되고, 프로세서(752) 상에서 실행되는 시스템 제어 소프트웨어(758)를 실행한다. 대안적으로, 제어 로직은 제어기(750)에 하드코딩될(hard coded) 수

있다. 응용 주문형 집적 회로(ASIC), 프로그램가능한 논리 소자(PLD)(예를 들어, 필드-프로그램가능한 게이트 어레이, 또는 FPGA) 등이 이들 목적을 위해 사용될 수 있다. 이하의 논의에서, "소프트웨어" 또는 "코드"가 사용될 때마다, 기능적으로 비슷한 하드코딩된 로직이 그 자리에 사용될 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어(758)는 타이밍, 가스의 혼합물, 가스 유량, 챔버 및/또는 스테이션 압력, 챔버 및/또는 스테이션 온도, 웨이퍼 온도, 타겟 전력 레벨, RF 전력 레벨, 기판 페데스탈, 척 및/또는 서셉터(susceptor) 위치, 및 공정 도구(700)에 의해 수행되는 특정한 공정의 다른 매개변수를 제어하기 위한 인스트럭션을 포함할 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어(758)는 임의의 적합한 방식으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 다양한 공정 도구 공정을 수행하는 데 사용된 공정 도구 구성요소의 작업을 제어하기 위해 다양한 공정 도구 구성요소 서브루틴 또는 제어 객체가 작성될 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어(758)는 임의의 적합한 컴퓨터 판독 프로그래밍 언어로 코딩될 수 있다.

[0373] 일부 실시양태에서, 시스템 제어 소프트웨어(758)는 상기 기재된 다양한 매개변수를 제어하기 위한 입력/출력 제어(IOC) 시퀀싱 인스트럭션을 포함할 수 있다. 시스템 제어기(750)와 연관된 대용량 저장 디바이스(754) 및/또는 메모리 디바이스(756)에 저장된 다른 컴퓨터 소프트웨어 및/또는 프로그램이 일부 실시양태에서 이용될 수 있다. 이 목적을 위한 프로그램 또는 프로그램의 섹션의 예는 기판 포지셔닝 프로그램, 공정 가스 제어 프로그램, 압력 제어 프로그램, 히터 제어 프로그램, 및 플라즈마 제어 프로그램을 포함한다.

[0374] 기판 포지셔닝 프로그램은 페데스탈(718) 상에 기판을 로딩하고 기판과 공정 도구(700)의 다른 부분 사이의 간격을 제어하도록 사용된 공정 도구 구성요소에 대한 프로그램 코드를 포함할 수 있다.

[0375] 공정 가스 제어 프로그램이 하이드로젠 할라이드 가스 조성(예를 들어, 본원에 기재된 바와 같은 HBr 또는 HCl 가스) 및 유량을 제어하고, 선택적으로 공정 스테이션 내 압력을 안정화시키기 위해 증착 전에 하나 이상의 공정 스테이션 내로 가스를 유동시키기 위한, 코드를 포함할 수 있다. 압력 제어 프로그램이 예를 들어, 공정 스테이션의 배기 시스템의 스로틀 밸브 조절에 의한 공정 스테이션 내 압력, 공정 스테이션 내로의 가스 유동 등을 제어하기 위한 코드를 포함할 수 있다.

[0376] 히터 제어 프로그램은 기판을 가열하도록 사용되는 가열 유닛으로의 전류를 제어하기 위한 코드를 포함할 수 있다. 대안적으로, 히터 제어 프로그램은 (헬륨과 같은) 열 전달 가스의 기판으로의 전달을 제어할 수 있다.

[0377] 플라즈마 제어 프로그램은 본원의 실시양태에 따라 하나 이상의 공정 스테이션의 공정 전극으로 인가된 RF 전력 레벨을 세팅하기 위한 코드를 포함할 수 있다.

[0378] 압력 제어 프로그램은 본원의 실시양태에 따라 반응 챔버 내 압력을 유지하기 위한 코드를 포함할 수 있다.

[0379] 일부 실시양태에서, 시스템 제어기(750)와 연관된 사용자 인터페이스가 있을 수 있다. 사용자 인터페이스는 디스플레이 스크린, 장치 및/또는 공정 조건의 그래픽 소프트웨어 디스플레이, 및 포인팅 디바이스, 키보드, 터치 스크린, 마이크로폰 등과 같은 사용자 입력 디바이스를 포함할 수 있다.

[0380] 일부 실시양태에서, 시스템 제어기(750)에 의해 조정된 매개변수는 공정 조건에 관련될 수 있다. 비-제한적인 예는 공정 가스 조성 및 유량, 온도, 압력, 플라즈마 조건(예컨대, RF 바이어스 전력 레벨) 등을 포함한다. 이들 매개변수는 사용자 인터페이스를 활용하여 입력될 수 있는 레시피의 형태로 사용자에게 제공될 수 있다.

[0381] 공정을 모니터링하기 위한 신호는 다양한 공정 도구 센서로부터 시스템 제어기(750)의 아날로그 및/또는 디지털 입력 연결부에 의해 제공될 수 있다. 공정을 제어하기 위한 신호는 공정 도구(700)의 아날로그 및 디지털 출력 연결부 상에 출력될 수 있다. 모니터링될 수 있는 공정 도구 센서의 비제한적인 예는 집단 유동 제어기, 압력 센서(예컨대 마노미터), 열전대 등을 포함한다. 적절하게 프로그래밍된 피드백 및 제어 알고리즘이 공정 조건을 유지하기 위해 이들 센서로부터의 데이터와 함께 사용될 수 있다.

[0382] 시스템 제어기(750)는 상기 기재된 증착 공정을 구현하기 위한 프로그램 인스트럭션을 제공할 수 있다. 프로그램 인스트럭션은 DC 전력 레벨, RF 바이어스 전력 레벨, 압력, 온도 등과 같은 다양한 공정 매개변수를 제어할 수 있다. 인스트럭션은 본원에 기재된 다양한 실시양태에 따라 현상 및/또는 에칭 공정을 작동시키도록 매개변수를 제어할 수 있다.

[0383] 시스템 제어기(750)는 장치가 개시된 실시양태에 따른 방법을 수행하도록 인스트럭션을 실행하도록 구성된 하나 이상의 메모리 디바이스 및 하나 이상의 프로세서를 포함할 수 있다. 개시된 실시양태에 따른 공정 작업을 제어하기 위한 인스트럭션을 포함하는 머신 판독 매체가 시스템 제어기(750)에 결합될 수 있다.

[0384] 일부 구현 예에서, 시스템 제어기(750)는 상기 기재된 예의 일부일 수 있는 시스템의 일부이다. 이러한 시스템은, 가공 도구 또는 도구들, 챔버 또는 챔버들, 가공용 플랫폼 또는 플랫폼들, 및/또는 특정 가공 구성요소(웨

이퍼 페데스탈, 가스 유동 시스템 등)을 포함하는, 반도체 가공 장비를 포함할 수 있다. 이들 시스템은 반도체 웨이퍼 또는 기판의 가공 이전에, 가공 동안에, 및 가공 이후에 그들의 작업을 제어하기 위한 전자 장치와 통합될 수 있다. 전자 장치는 시스템 또는 시스템들의 다양한 구성요소 또는 하위부품을 제어할 수 있는 "제어기"로서 지칭될 수 있다. 시스템 제어기(750)는, 시스템의 가공 조건 및/또는 타입에 따라서, 공정 가스의 전달, 온도 세팅(예를 들어, 가열 및/또는 냉각), 압력 세팅, 진공 세팅, 전력 세팅, 무선 주파수(RF) 발전기 세팅, RF 매칭 회로 세팅, 주파수 세팅, 유량 세팅, 유체 전달 세팅, 위치 및 작업 세팅, 도구 및 다른 전달 도구 및/또는 특정 시스템과 연결되거나 인터페이싱된 로드 록 내외로의 웨이퍼 전달을 포함하는, 본원에 개시된 공정 중 임의의 공정을 제어하기 위해 프로그래밍될 수 있다.

[0385] 일반적으로 말하면, 시스템 제어기(750)는 인스트럭션을 수신하고, 인스트럭션을 발행하고, 작업을 제어하고, 세정 작업을 가능하게 하고, 엔드포인트 측정을 가능하게 하는 등을 하는 다양한 집적 회로, 로직, 메모리, 및/또는 소프트웨어를 갖는 전자 장치로서 정의될 수 있다. 집적 회로는 프로그램 인스트럭션을 저장하는 펌웨어의 형태의 칩, 디지털 신호 프로세서(DSP), 응용 주문형 집적 회로(ASIC)로 정의되는 칩, 및/또는 프로그램 인스트럭션(예를 들어, 소프트웨어)을 실행하는 하나 이상의 마이크로프로세서, 또는 마이크로제어기를 포함할 수 있다. 프로그램 인스트럭션은, 반도체 웨이퍼 상에서 또는 반도체 웨이퍼에 대한 특정 공정을 실행하기 위한 작업 매개변수를 정의하는, 다양한 개별 세팅사항(또는 프로그램 파일)의 형태로 시스템 제어기(750)로 또는 시스템으로 통신되는 인스트럭션일 수 있다. 일부 실시양태에서, 작업 매개변수는 하나 이상의 층, 재료, 금속, 옥사이드, 실리콘, 실리콘 디옥사이드, 표면, 회로, 및/또는 웨이퍼의 다이의 제조 동안에 하나 이상의 가공 단계를 달성하도록, 공정 엔지니어에 의해서 정의된 레시피의 일부일 수 있다.

[0386] 시스템 제어기(750)는, 일부 구현 예에서, 시스템과 통합되거나, 시스템에 결합되거나, 이와 달리 시스템에 네트워킹되거나, 또는 이들의 조합으로 될 수 있는 컴퓨터에 결합되거나 이의 일부일 수 있다. 예를 들어, 시스템 제어기(750)는 웨이퍼 가공의 원격 액세스를 가능하게 할 수 있는, "클라우드" 내에 있을 수 있거나 팹(fab) 호스트 컴퓨터 시스템의 전부 또는 일부일 수 있다. 컴퓨터는 제조 작업의 현 진행을 모니터링하거나, 과거 제조 작업의 이력을 조사하거나, 복수의 제조 작업으로부터 경향 또는 성능 계측치를 조사하거나, 현 가공의 매개변수를 변경하거나, 현 가공을 따르는 가공 단계를 세팅하거나, 새로운 공정을 시작하기 위해서, 시스템으로의 원격 액세스를 가능하게 할 수 있다. 일부 예에서, 원격 컴퓨터(예를 들어, 서버)가 로컬 네트워크 또는 인터넷을 포함할 수 있는, 네트워크를 통해 공정 레시피를 시스템에 제공할 수 있다. 원격 컴퓨터는 차후에 원격 컴퓨터로부터 시스템으로 통신되는 매개변수 및/또는 세팅의 입력 또는 프로그래밍을 가능하게 하는 사용자 인터페이스를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 시스템 제어기(750)는 하나 이상의 작업 동안에 수행될 공정 단계 각각에 대한 매개변수를 특정하는, 데이터의 형태의 인스트럭션을 수신한다. 매개변수는 시스템 제어기(750)가 제어하거나 인터페이싱하도록 구성된 도구의 타입 및 수행될 공정의 타입에 특정적일 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서 상기 기재된 바와 같이, 시스템 제어기(750)는 예컨대 본원에 기재된 공정 및 제어와 같은, 예컨대 공동의 목적을 향해 함께 네트워킹되고 작동되는 하나 이상의 개별 제어기를 포함함으로써 분산될 수 있다. 이러한 목적을 위한 분산형 제어기의 일 예는 챔버 상의 공정을 제어하도록 조합되는 원격으로(예컨대 플랫폼 레벨에서 또는 원격 컴퓨터의 일부로서) 위치한 하나 이상의 집적 회로와 통신하는 챔버 상의 하나 이상의 집적 회로일 것이다.

[0387] 비제한적으로, 예시 시스템은 플라즈마 에칭 챔버 또는 모듈, 증착 챔버 또는 모듈, 스핀-헹굼 챔버 또는 모듈, 금속 도금 챔버 또는 모듈, 세정 챔버 또는 모듈, 베벨 에지 에칭 챔버 또는 모듈, 물리 기상 증착(PVD) 챔버 또는 모듈, 화학 기상 증착(CVD) 챔버 또는 모듈, ALD 챔버 또는 모듈, 원자 층 에칭(ALE) 챔버 또는 모듈, 이온 주입 챔버 또는 모듈, 트랙 챔버 또는 모듈, EUV 리소그래피 챔버(스캐너) 또는 모듈, 건식 현상 챔버 또는 모듈, 및 반도체 웨이퍼의 제조 및/또는 제작 시에 사용되거나 연관될 수 있는 임의의 다른 반도체 가공 시스템을 포함할 수 있다.

[0388] 상술한 바와 같이, 도구에 의해서 수행될 공정 단계 또는 단계들에 따라서, 시스템 제어기(750)는, 다른 도구 회로 또는 모듈, 다른 도구 구성요소, 클러스터 도구, 다른 도구 인터페이스, 인접 도구, 이웃하는 도구, 공장 도처에 위치한 도구, 메인 컴퓨터, 또 다른 제어기, 또는 반도체 제작 공장 내의 도구 위치 및/또는 로드 포트로부터/로드 포트로 웨이퍼의 컨테이너를 이동시키는 재료 전달 시에 사용되는 도구 중 하나 이상과 통신할 수 있다.

[0389] 특정한 실시양태에서, 일부 실시양태의 구현에 적합한 에칭 작업에 적합할 수 있는 유도 결합 플라즈마(ICP) 반응기가 이제 기재된다. ICP 반응기가 본원에 기술되었지만, 일부 실시양태에서, 용량 결합 플라즈마 반응기가

또한 사용될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0390] **도 8**은 건식 현상 및/또는 에칭과 같은 특정 실시양태 또는 실시양태의 양태를 구현하기 위해 적절한 유도 결합 플라즈마 장치(800)의 단면도를 개략적으로 도시하고, 이의 예는 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corp.에 의해 생산된 Kiyo® 반응기이다. 다른 실시양태에서, 본원에 기재된 건식 현상 및/또는 에칭 공정을 수행하기 위한 기능성을 갖는 다른 도구 또는 도구 타입이 구현을 위해 사용될 수 있다.

[0391] 유도 결합 플라즈마 장치(800)는 챔버 벽(801) 및 윈도우(811)에 의해 구조적으로 정의된 전체 공정 챔버(824)를 포함한다. 챔버 벽(801)은 스테인리스 스틸 또는 알루미늄으로 제조될 수 있다. 윈도우(811)는 석영 또는 다른 유전체 재료로 제조될 수 있다. 선택적 내부 플라즈마 그리드(850)가 전체 공정 챔버를 상부 서브챔버(802) 및 하부 서브챔버(803)로 분할한다. 대부분의 실시양태에서, 플라즈마 그리드(850)는 제거될 수 있어서, 서브챔버(802 및 803)로 이루어진 챔버 공간을 활용한다. 척(817)이 하부 내측 표면 근방의 하부 서브챔버(803) 내에 위치된이다. 척(817)은 에칭 공정 및 증착 공정이 수행되는 반도체 웨이퍼(819)를 수용하고 홀딩하도록 구성된다. 척(817)은 존재한다면 웨이퍼(819)를 지지하기 위한 정전 척일 수 있다. 일부 실시양태에서, 에지 링(미도시)이 척(817)을 둘러싸고, 척(817) 위에 존재할 때, 웨이퍼(819)의 최상부 표면과 거의 평면인 상부 표면을 갖는다. 척(817)은 또한 웨이퍼(819)를 척킹(chucking) 및 디척킹하기(dechucking) 위한 정전 전극을 포함한다. 필터 및 DC 클램프 전력 공급부(미도시)가 이 목적을 위해 제공될 수 있다. 척(817)으로부터 웨이퍼(819)를 리프팅하기 위한 다른 제어 시스템이 또한 제공될 수 있다. 척(817)은 RF 전력 공급부(823)를 사용하여 전기적으로 대전될 수 있다. RF 전력 공급부(823)는 연결부(827)를 통해 매칭 회로망(821)에 접속된다. 매칭 회로망(821)은 연결부(825)를 통해 척(817)에 접속된다. 이러한 방식으로, RF 전력 공급부(823)는 척(817)에 접속된다. 다양한 실시양태에서, 정전 척의 바이어스 전력은 약 50 V로 세팅될 수 있거나, 개시된 실시양태에 따라 수행된 공정에 따라 상이한 바이어스 전력으로 세팅될 수 있다. 예를 들어, 바이어스 전력은 약 20 V 내지 약 100 V, 또는 약 30 V 내지 약 150 V일 수 있다.

[0392] 플라즈마 생성을 위한 요소는 윈도우(811) 위에 위치된 코일(833)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 코일은 개시된 실시양태에서 사용되지 않는다. 코일(833)은 전기적으로 전도성 재료로 제조되고, 적어도 하나의 완전한 턴(turn)을 포함한다. **도 8**에 도시된 코일(833)의 예는 3 개의 턴을 포함한다. 코일(833)의 단면은 심볼로 도시되고, "X"를 갖는 코일은 페이지 내로 회전하여 연장하는 한편, "●"를 갖는 코일은 페이지로부터 회전하여 연장한다. 플라즈마 생성을 위한 요소는 또한 코일(833)에 RF 전력을 공급하도록 구성된 RF 전력 공급부(841)를 포함한다. 일반적으로, RF 전력 공급부(841)는 연결부(845)를 통해 매칭 회로망(839)에 접속된다. 매칭 회로망(839)은 연결부(843)를 통해 코일(833)에 접속된다. 이러한 방식으로, RF 전력 공급부(841)는 코일(833)에 접속된다. 선택적 패러데이 차폐부(849a)가 코일(833)과 윈도우(811) 사이에 위치된이다. 패러데이 차폐부(849a)는 코일(833)에 대해 이격된 관계로 유지될 수 있다. 일부 실시양태에서, 패러데이 차폐부(849a)는 윈도우(811) 바로 위에 배치된다. 일부 실시양태에서, 패러데이 차폐부(849b)는 윈도우(811)와 척(817) 사이에 있다. 일부 실시양태에서, 패러데이 차폐부(849b)는 코일(833)에 대해 이격된 관계로 유지되지 않는다. 예를 들어, 패러데이 차폐부(849b)는 갭 없이 윈도우(811) 바로 아래에 있을 수 있다. 코일(833), 패러데이 차폐부(849a), 및 윈도우(811)는 서로 실질적으로 평행하도록 각각 구성된다. 패러데이 차폐부(849a)는 금속 또는 다른 종이 공정 챔버(824)의 윈도우(811) 상에 증착되는 것을 방지할 수 있다.

[0393] 공정 가스는 상부 서브챔버(802) 내에 위치된 하나 이상의 주 가스 유동 유입구(860)를 통해 및/또는 하나 이상의 측면 가스 유동 유입구(870)를 통해 공정 챔버 내로 유동될 수 있다. 유사하게, 명시적으로 도시되지 않지만, 유사한 가스 유동 유입구가 용량 결합 플라즈마 공정 챔버에 공정 가스를 공급하도록 사용될 수 있다. 진공 펌프, 예를 들어, 1 또는 2 단계 기계적 건식 펌프 및/또는 터보분자 펌프(840)가, 공정 챔버(824)로부터 공정 가스를 인출하고(draw) 공정 챔버(824) 내의 압력을 유지하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 진공 펌프는 ALD의 퍼징 작업 동안 하부 서브챔버(803)를 배기하도록 사용될 수 있다. 밸브-제어된 도관이 진공 펌프에 의해 제공된 진공 분위기의 적용을 선택적으로 제어하기 위해 진공 펌프를 공정 챔버(824)에 유체적으로 연결하도록 사용될 수 있다. 이는 작업 플라즈마 가공 동안 스로틀 밸브(미도시) 또는 펜듈럼(pendulum) 밸브(미도시)와 같은 폐루프-제어된 유동 제한 디바이스를 이용하여 이루어질 수 있다. 유사하게, 용량 결합 플라즈마 공정 챔버로의 진공 펌프 및 밸브 제어된 유체 연결이 또한 이용될 수 있다.

[0394] 장치(800)의 작업 동안, 하나 이상의 공정 가스는 가스 유동 유입구(860 및/또는 870)를 통해 공급될 수 있다. 특정한 실시양태에서, 공정 가스는 주 가스 유동 유입구(860)를 통해서만, 또는 측면 가스 유동 유입구(870)를 통해서만 공급될 수 있다. 일부 경우에서, 도면에 도시된 가스 유동 유입구는 보다 복잡한 가스 유동 유입구, 예를 들어 하나 이상의 샤워헤드로 대체될 수 있다. 패러데이 차폐부(849a) 및/또는 선택적 그리드(850)는 공정

챔버(824)로의 공정 가스의 전달을 허용하는 내부 채널 및 홀을 포함할 수 있다. 패러데이 차폐부(849) 및 선택적 그리드(850) 중 하나 또는 둘 다는 공정 가스의 전달을 위한 샤워헤드로서 역할을 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 액체 기화 및 전달 시스템은 액체 반응물 또는 전구체가 기화되면, 기화된 반응물 또는 전구체가 가스 유동 유입구(860 및/또는 870)를 통해 공정 챔버(824) 내로 도입되도록, 공정 챔버(824)의 상류에 위치될 수 있다.

[0395] RF 전류를 코일(833)을 통해 유동시키기 위해, RF 전력 공급부(841)로부터 코일(833)로 무선 주파수 전력이 공급된다. 코일(833)을 통해 유동되는 RF 전류는 코일(833) 주위에 전자기장을 생성한다. 전자기장은 상부 서브챔버(802) 내에 유도 전류를 생성한다. 웨이퍼(819)와의 다양한 생성된 이온 및 라디칼의 물리적 및 화학적 상호작용은 웨이퍼(819)의 피처를 에칭하고 웨이퍼(819) 상에 층을 선택적으로 증착한다.

[0396] 상부 서브챔버(802) 및 하부 서브챔버(803) 둘 다가 있도록 플라즈마 그리드(850)가 사용된다면, 유도 전류는 상부 서브챔버(802) 내에 전자-이온 플라즈마를 생성하기 위해 상부 서브챔버(802) 내에 존재하는 가스에 작용한다. 선택적 내부 플라즈마 그리드(850)는 하부 서브챔버(803) 내의 고온 전자의 양을 제한한다. 일부 실시양태에서, 장치(800)는 하부 서브챔버(803) 내에 존재하는 플라즈마가 이온-이온 플라즈마이도록 설계되고 작동된다.

[0397] 상부 전자-이온 플라즈마 및 하부 이온-이온 플라즈마 둘 다는 양이온 및 음이온을 함유할 수 있지만, 이온-이온 플라즈마는 보다 큰 음이온 대 양이온 비를 가질 것이다. 휘발성 에칭 및/또는 증착 부산물은 포트(822)를 통해 하부 서브챔버(803)로부터 제거될 수 있다. 본원에 개시된 척(817)은 약 10℃ 내지 약 250℃ 범위의 상승된 온도에서 작동할 수 있다. 온도는 공정 작업 및 특정한 레시피에 의존할 것이다.

[0398] 장치(800)는 클린 룸 또는 제조 설비 내에 설치될 때 설비(미도시)에 결합될 수 있다. 설비는 공정 가스, 진공, 온도 제어, 및 분위기 입자 제어를 제공하는 배관을 포함한다. 이들 설비는 타겟 제조 설비 내에 설치될 때, 장치(800)에 결합된다. 부가적으로, 장치(800)는 로봇이 자동화를 사용하여 장치(800) 내외로 반도체 웨이퍼를 전달하게 하는 전달 챔버에 결합될 수 있다.

[0399] 일부 실시양태에서, (하나 이상의 물리적 또는 논리적 제어기를 포함할 수 있는) 시스템 제어기(830)가 공정 챔버(824)의 일부 또는 전부의 작업을 제어한다. 시스템 제어기(830)는 하나 이상의 메모리 디바이스 및 하나 이상의 프로세서를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 장치(800)는 개시된 실시양태가 수행될 때 유량 및 지속기간을 제어하기 위한 스위칭 시스템을 포함한다. 일부 실시양태에서, 장치(800)는 최대 약 500 ㎳, 또는 최대 약 750 ㎳의 스위칭 시간을 가질 수 있다. 스위칭 시간은 유동 화학, 선택된 레시피, 반응기 아키텍처 및 다른 인자에 의존할 수 있다.

[0400] 일부 구현 예에서, 시스템 제어기(830)는 상기 기재된 예의 일부일 수 있는, 시스템의 일부이다. 이러한 시스템은, 가공 도구 또는 도구들, 챔버 또는 챔버들, 가공용 플랫폼 또는 플랫폼들, 및/또는 특정 가공 구성요소(웨이퍼 페데스탈, 가스 유동 시스템 등)를 포함하는, 반도체 가공 장비를 포함할 수 있다. 이들 시스템은 반도체 웨이퍼 또는 기판의 가공 이전에, 가공 동안에, 및 가공 이후에 그들의 작업을 제어하기 위한 전자 장치와 통합될 수 있다. 전자 장치는 시스템 또는 시스템들의 다양한 구성요소 또는 하위부품을 제어할 수 있는 시스템 제어기(830) 내로 통합될 수 있다. 시스템 제어기는, 시스템의 가공 매개변수 및/또는 타입에 따라서, 공정 가스의 전달, 온도 세팅(예를 들어, 가열 및/또는 냉각), 압력 세팅, 진공 세팅, 전력 세팅, 무선 주파수(RF) 발전기 세팅, RF 매칭 회로 세팅, 주파수 세팅, 유량 세팅, 유체 전달 세팅, 위치 및 작업 세팅, 도구 및 다른 전달 도구들 및/또는 특정 시스템에 연결되거나 인터페이싱된 로드 록 내외로의 웨이퍼 전달을 포함하는, 본원에 기재된 임의의 공정을 제어하기 위해 프로그래밍될 수 있다.

[0401] 일반적으로 말하면, 시스템 제어기(830)는 인스트럭션을 수신하고, 인스트럭션을 발행하고, 작업을 제어하고, 세정 작업을 가능하게 하고, 엔드포인트 측정을 가능하게 하는 등을 하는 다양한 집적 회로, 로직, 메모리, 및/또는 소프트웨어를 갖는 전자 장치로서 정의될 수 있다. 집적 회로는 프로그램 인스트럭션을 저장하는 펌웨어의 형태의 칩, 디지털 신호 프로세서(DSP), 응용 주문형 집적 회로(ASIC)로 정의된 칩, 및/또는 프로그램 인스트럭션(예를 들어, 소프트웨어)을 실행하는 하나 이상의 마이크로프로세서, 또는 마이크로제어기를 포함할 수 있다. 프로그램 인스트럭션은, 반도체 웨이퍼 상에서 또는 반도체 웨이퍼에 대한 특정 공정을 수행하기 위한 작업 매개변수를 정의하는, 다양한 개별적인 세팅(또는 프로그램 파일)의 형태로 제어기 또는 시스템으로 통신되는 인스트럭션일 수 있다. 작업 매개변수는, 일부 실시양태에서, 하나 이상의 층, 재료, 금속, 옥사이드, 실리콘, 실리콘 디옥사이드, 표면, 회로, 및/또는 웨이퍼의 다이의 제조 또는 제거 동안 하나 이상의 가공 단계를 달성하도록 공정 엔지니어에 의해서 정의된 레시피의 일부일 수 있다.

[0402] 시스템 제어기(830)는, 일부 구현 예에서, 시스템과 통합되거나, 시스템에 결합되거나, 이와 달리 시스템에 네트워킹되거나, 또는 이들의 조합으로 될 수 있는 컴퓨터에 결합되거나 이의 일부일 수 있다. 예를 들어, 제어기는 웨이퍼 가공의 원격 액세스를 가능하게 할 수 있는, "클라우드" 내에 있을 수 있거나 팹 호스트 컴퓨터 시스템의 전부 또는 일부일 수 있다. 컴퓨터는 제조 작업의 현 진행을 모니터링하거나, 과거 제조 작업의 이력을 조사하거나, 복수의 제조 작업으부터 경향 또는 성능 계측치를 조사하거나, 현 가공의 매개변수를 변경하거나, 현 가공을 따르는 가공 단계를 세팅하거나, 새로운 공정을 시작하기 위해서, 시스템으로의 원격 액세스를 가능하게 할 수 있다. 일부 예에서, 원격 컴퓨터(예를 들어, 서버)가 로컬 네트워크 또는 인터넷을 포함할 수 있는, 네트워크를 통해 공정 레시피를 시스템에 제공할 수 있다. 원격 컴퓨터는 차후에 원격 컴퓨터로부터 시스템으로 통신되는, 매개변수 및/또는 세팅의 입력 또는 프로그래밍을 가능하게 하는 사용자 인터페이스를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 시스템 제어기(830)는 하나 이상의 작업 동안에 수행될 공정 단계 각각에 대한 매개변수를 특정하는, 데이터의 형태의 인스트럭션을 수신한다. 매개변수는 제어기가 제어하거나 인터페이싱하도록 구성된 도구의 타입 및 수행될 공정의 타입에 특정적일 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서 상기 기재된 바와 같이, 시스템 제어기(830)는 예컨대 본원에 기재된 공정들 및 제어들과 같은, 예컨대 공동의 목적을 향해 함께 네트워킹되고 작동되는 하나 이상의 개별 제어기를 포함함으로써 분산될 수 있다. 이러한 목적들을 위한 분산형 제어기의 일 예는 챔버 상의 공정을 제어하도록 조합되는 원격으로 (예컨대 플랫폼 레벨에서 또는 원격 컴퓨터의 일부로서) 위치한 하나 이상의 집적 회로와 통신하는 챔버 상의 하나 이상의 집적 회로일 것이다.

[0403] 제한 없이, 예시적인 시스템은 플라즈마 에칭 챔버 또는 모듈, 증착 챔버 또는 모듈, 스핀-헹굼 챔버 또는 모듈, 금속 도금 챔버 또는 모듈, 세정 챔버 또는 모듈, 베벨 에지 에칭 챔버 또는 모듈, 물리 기상 증착(PVD) 챔버 또는 모듈, 화학 기상 증착(CVD) 챔버 또는 모듈, ALD 챔버 또는 모듈, ALE 챔버 또는 모듈, 이온 주입 챔버 또는 모듈, 트랙 챔버 또는 모듈, EUV 리소그래피 챔버(스캐너) 또는 모듈, 건식 현상 챔버 또는 모듈, 및 반도체 웨이퍼의 제조 및/또는 제작 시에 사용되거나 연관될 수 있는 임의의 다른 반도체 가공 시스템을 포함할 수 있다.

[0404] 상술한 바와 같이, 도구에 의해 수행될 공정 단계 또는 단계들에 따라서, 제어기는 다른 도구 회로들 또는 모듈, 다른 도구 구성요소, 클러스터 도구, 다른 도구 인터페이스, 인접 도구, 이웃하는 도구, 공장 도처에 위치한 도구, 메인 컴퓨터, 또 다른 제어기 또는 반도체 제작 공장 내의 도구 위치 및/또는 로드 포트로부터/로드 포트로 웨이퍼의 컨테이너를 이동시키는 재료 전달 시에 사용되는, 도구들 중 하나 이상과 통신할 수 있다.

[0405] EUVL 패터닝은 종종 스캐너로 지칭되는 임의의 적합한 도구, 예를 들어 네덜란드 펠트호번 소재의 ASML에 의해 공급된 TWINSCAN NXE: 3300B® 플랫폼을 사용하여 수행될 수 있다. 증착, PAB, EUV 노출, 현상 또는 다른 현상 후 공정(예를 들어, PDB, 플라즈마 에칭, 산 처리 등)을 위한 가공은 별도의 공정 챔버에서 수행될 수 있고/있거나, 공정 챔버는 본원에 기재된 실시양태의 구현에 적합한 진공 통합 증착 및 패터닝 모듈을 갖는 클러스터 도구 아키텍처에서 모듈로서 구성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 특정 처리 기능, 예를 들어 건식 증착 및 PAB를 동일한 챔버 또는 모듈에서 연속적으로 수행할 수 있다.

[0406] EUVL 패터닝 도구는 기판이 본원에 기재된 바와 같이 증착 및 에칭을 위해 내외로 이동되는 독립형 디바이스일 수 있다. 또는 이하에 기재된 바와 같이, EUVL 패터닝 도구는 보다 큰 멀티-구성요소 도구 상의 모듈일 수 있다. **도 9**는 본원에 기재된 공정의 구현 예에 적합한, 진공 전달 모듈과 인터페이싱하는 진공 통합 증착, EUV 패터닝 및 건식 현상/에칭 모듈을 갖는 반도체 공정 클러스터 도구 아키텍처를 도시한다. 공정이 이러한 진공 통합된 장치 없이 수행될 수 있지만, 이러한 장치는 일부 구현 예에서 유리할 수 있다.

[0407] **도 9**는 본원에 기재된 공정의 구현 예에 적합한, 진공 전달 모듈과 인터페이싱하는 진공 통합 증착 및 패터닝 모듈을 갖는 반도체 공정 클러스터 도구 아키텍처를 도시한다. 복수의 저장 설비 및 가공 모듈 사이에서 웨이퍼을 "전달"하기 위한 전달 모듈의 배열은 "클러스터 도구 아키텍처" 시스템으로 지칭될 수 있다. 증착 및 패터닝 모듈은 특정한 공정의 요건에 따라 진공-통합된다. 에칭을 위한 것과 같은 다른 모듈이 또한 클러스터 상에 포함될 수 있다.

[0408] 진공 전달 모듈(VTM)(938)은 다양한 제조 공정을 수행하도록 개별적으로 최적화될 수 있는 4 개의 가공 모듈(920a-920d)과 인터페이싱한다. 예로서, 가공 모듈(920a-920d)은 증착, 증발, ELD, 건식 현상, 에칭, 박리, 및/또는 다른 반도체 공정을 수행하도록 구현될 수 있다. 예를 들어, 모듈(920a)은 본원에 기재된 바와 같이 비-플라즈마, 열적 원자 층 증착을 수행하도록 작동될 수 있는, ALD 반응기, 예컨대 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corporation으로부터 입수 가능한 Vector일 수 있다. 그리고 모듈(920b)은 Lam Vector®와 같은 PECVD 도구일 수 있다. 도면이 반드시 축척대로 도시된 것은 아니라는 것이 이해되어야 한다.

[0409] 로드 록 또는 전달 모듈로 또한 공지된 에어록(airlocks)(942 및 946)은 VTM(938) 및 패터닝 모듈(940)과 인터페이싱한다. 예를 들어, 상술한 바와 같이, 적합한 패터닝 모듈은 네덜란드 펠트호번 소재의 ASML에 의해 공급된 TWINSCAN NXE: 3300B® 플랫폼일 수 있다. 이 도구 아키텍처는 반도체 기판 또는 웨이퍼와 같은 작업물로 하여금 노출 전에 반응하지 않도록 진공 하에서 전달되게 한다. 리소그래피 도구와 증착 모듈의 통합은 EUVL가 또한 H_2O, O_2 등과 같은 주위 가스에 의한 입사 광자의 강한 광 흡수를 고려하면 상당히 감소된 압력을 필요로 한다는 사실에 의해 용이해진다.

[0410] 상술한 바와 같이, 이 통합된 아키텍처는 단지 기재된 공정의 구현 예를 위한 도구의 가능한 하나의 실시양태이다. 공정은 또한 예를 들어, **도 9**를 참조하여 기재된 바와 같지만 통합된 패터닝 모듈 없는 모듈과 같이, 독립형 또는 다른 도구, 예컨대 에칭, 박리 등(예를 들어, Lam Kiyo 또는 Gamma 도구)과 함께 클러스터 아키텍처에 통합된, Lam Vector 도구와 같은 독립형 EUVL 스캐너 및 증착 반응기로 구현될 수 있다.

[0411] 에어록(942)은 증착 모듈(920a)을 서비스하는 VTM(938)으로부터 패터닝 모듈(940)로의 기판의 전달을 지칭하는 "인출(outgoing)" 로드 록일 수 있고, 에어록(946)은 패터닝 모듈(940)로부터 VTM(938)으로 다시 기판의 전달을 지칭하는 "인입(ingoing)" 로드 록일 수 있다. 인입 로드 록(946)은 또한 기판의 액세스 및 이그레스(egress)을 위해 도구의 외부로의 인터페이스를 제공할 수 있다. 공정 모듈 각각은 모듈을 VTM(938)에 인터페이싱하는 패싯(facet)을 갖는다. 예를 들어, 증착 공정 모듈(920a)은 패싯(936)을 갖는다. 패싯 각각의 내부에서, 센서, 예를 들어, 도시된 바와 같이 센서 1 내지 센서 18은 각각의 스테이션 사이에서 이동할 때 웨이퍼(926)의 통과를 검출하도록 사용된다. 패터닝 모듈(940) 및 에어록(942 및 946)은 도시되지 않은 부가적인 패싯 및 센서를 유사하게 구비할 수 있다.

[0412] 메인 VTM 로봇(922)은 에어록(942 및 946)을 포함하는 모듈 사이에서 웨이퍼(926)를 전달한다. 하나의 실시양태에서, 로봇(922)은 하나의 암을 갖고, 또 다른 실시양태에서, 로봇(922)은 2 개의 암을 갖되, 암 각각은 전달을 위해 웨이퍼(926)와 같은 웨이퍼를 픽업하기 위한 엔드 이펙터(end effector)(924)를 갖는다. 프론트 엔드 로봇(944)은 인출 에어록(942)으로부터 패터닝 모듈(940) 내로, 패터닝 모듈(940)로부터 인입 에어록(946) 내로 웨이퍼(926)를 전달하도록 사용된다. 프론트 엔드 로봇(944)은 또한 기판의 액세스 및 이그레스를 위해 인입 로드 록과 도구의 외부 사이에서 웨이퍼(926)를 전달할 수 있다. 인입 에어록 모듈(946)이 대기압과 진공 사이의 분위기를 매칭하는 능력을 갖기 때문에, 웨이퍼(926)는 손상되지 않고 2 개의 압력 분위기 사이에서 이동할 수 있다.

[0413] EUVL 도구가 증착 도구보다 더 높은 진공에서 작동될 수 있다는 것을 주의해야 한다. 이러한 경우라면, 기판이 패터닝 도구 내로 진입하기 전에 탈기되게 하도록 EUVL 도구와 증착 도구 사이의 전달 동안 기판의 진공 분위기를 상승시키는 것이 바람직하다. 인출 에어록(942)은 패터닝 모듈(940)의 광학계(optics)가 기판으로부터 가스 배출(off-gassing)에 의해 오염되지 않도록, 일정 기간 동안 패터닝 모듈(940) 내 압력보다 높지 않은, 더 낮은 압력으로 전달된 웨이퍼를 홀딩하고 임의의 가스 배출을 배기함으로써 이 기능을 제공할 수 있다. 인출, 가스 배출 에어록을 위한 적합한 압력은 1E-8 Torr 이하이다.

[0414] 일부 실시양태에서, (하나 이상의 물리적 또는 논리적 제어기를 포함할 수 있는) 시스템 제어기가 클러스터 도구 및/또는 이의 분리된 모듈의 일부 또는 모든 작업을 제어한다. 제어기가 클러스터 아키텍처에 국부적일 수 있거나, 제작 현장에서 클러스터 아키텍처 외부에, 또는 원격 위치에 위치될 수 있고, 네트워크를 통해 클러스터 아키텍처에 연결될 수 있다는 것을 주의해야 한다. 시스템 제어기(950)는 하나 이상의 메모리 디바이스 및 하나 이상의 프로세서를 포함할 수 있다. 프로세서는 중앙 처리 장치(CPU) 또는 컴퓨터, 아날로그, 및/또는 디지털 입력/출력 연결부, 노광기 모터 제어기 보드, 및 다른 유사한 구성요소를 포함할 수 있다. 적절한 제어 작업을 구현하기 위한 인스트럭션이 프로세서 상에서 실행된다. 이 인스트럭션은 제어기와 연관된 메모리 디바이스 상에 저장될 수 있거나, 이들이 네트워크를 통해 제공될 수 있다. 특정 실시양태에서, 시스템 제어기는 시스템 제어 소프트웨어를 실행한다.

[0415] 시스템 제어 소프트웨어는 도구 또는 모듈 작업의 임의의 양태의 적용의 타이밍 및/또는 크기를 제어하기 위한 인스트럭션을 포함할 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어는 임의의 적합한 방식으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 다양한 공정 도구 구성요소 서브루틴 또는 제어 객체는 다양한 공정 도구 공정을 수행하기 위해 필요한 공정 도구 구성요소의 작업을 제어하도록 작성될 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어가 임의의 적합한 컴퓨터 판독 프로그래밍 언어로 코딩될 수 있다. 일부 실시양태에서, 시스템 제어 소프트웨어는 상기 기재된 다양한 매개변수를 제어하기 위한 입력/출력 제어(IOC) 시퀀싱 인스트럭션을 포함한다. 예를 들어, 반도체 제조 공정의 단계 각각은 시스템 제어기에 의한 실행을 위한 하나 이상의 인스트럭션을 포함할 수 있다. 응축, 증착, 증발, 패터닝 및

/또는 에칭 단계를 위한 공정 조건을 세팅하기 위한 인스트럭션은 예를 들어, 대응하는 레시피 단계에 포함될 수 있다.

[0416] 웨이퍼 이동을 제어하는 컴퓨터는 클러스터 아키텍처에 국부적일 수 있거나, 제작 현장에서 클러스터 아키텍처 외부에, 또는 원격 위치에 위치될 수 있고 네트워크를 통해 클러스터 아키텍처에 연결될 수 있다는 것을 주의해야 한다. **도 6**, **도 7**, **도 8**, 또는 **도 10** 중 임의의 것에 대해 상기 기재된 바와 같은 제어기가 **도 9**의 도구를 사용하여 구현될 수 있다.

[0417] **도 10**은 증착 챔버의 예(예를 들어, 막의 증기-기반 증착용)를 나타낸다. 보다시피, 리드(1008)를 포함하는 공정 챔버(1002)를 갖는 장치(1000)가 도시된다. 공정 챔버(1002)는, 기판(1022)이 웨이퍼 서포트(1024) 상에 있을 수 있는, 공정 챔버(1002)를 통해 및 그 내부로 기판(1022)이 통과되게 하도록 크기가 조절된, 공정 챔버(1002)의 벽들 중 하나를 통한 웨이퍼 전달 통로(1004)를 포함할 수 있다. 웨이퍼 전달 통로(1004)는, 웨이퍼 전달 통로를 감추거나 개봉하도록 작동될 수 있는, 게이트 밸브(1006) 또는 유사한 도어 매커니즘을 가질 수 있어서, 공정 챔버(1002) 내의 환경이 게이트 밸브(1006)의 다른 면 상에서 환경으로부터 격리되게 한다. 예를 들어, 공정 챔버(1002)는, 인접한 전달 챔버 내에서 위치되는 웨이퍼 핸들링 로봇을 통해 기판(1022)에 제공될 수 있다. 이러한 전달 챔버는, 예를 들어, 전달 챔버의 주위에 배열된 다중 공정 챔버(1002)를 가질 수 있으며, 이러한 공정 챔버(1002) 각각이 상응하는 게이트 밸브(1006)를 통해 전달 챔버와 연결된다.

[0418] 웨이퍼 서포트(1024)는, 예를 들어, 기판(1022)을 지지하기 위한 웨이퍼 지지 표면을 제공하기 위해 사용될 수 있는, 정전기 척(ESC)(1026)을 포함할 수 있다. ESC(1026)는, 예를 들어, 베이스 플레이트(1034)의 상부에 위치하는 탑 플레이트(1028)에 연결된 베이스 플레이트(1034)를 포함할 수 있다. 탑 플레이트(1028)는, 예를 들어 세라믹 물질로 제조될 수 있고, 세라믹 물질 내에 몇몇의 다른 구성요소를 내장할 수 있다. 도시된 예에서, 탑 플레이트(1028)는 탑 플레이트 내에 내장된 두 별도의 전기 시스템을 가진다. 이러한 시스템 하나는, 기판(1022)이 탑 플레이트(1028)의 웨이퍼 지지 표면에 대항하여 당겨지도록 유발하는 기판(1022) 내에 전기 전하를 생성시키는 데 사용될 수 있는 하나 이상의 클램핑 전극(1032)을 포함할 수 있는, 정전기 클램핑 전극 시스템이다. 일부 구현 예는 단일-극성 정전기 클램핑 시스템을 제공하기 위해 단일 클램핑 전극(1032) 만을 사용할 수 있음에도 불구하고, **도 10**의 구현 예에서는, 양극성 정전기 클램핑 시스템을 제공하는 두 클램핑 전극(1032)이 있다.

[0419] 다른 시스템은 가공 조건 중에 기판(1022)의 온도를 제어하기 위해 사용될 수 있는 열적 제어 시스템이다. **도 10**에서, 열적 제어 시스템은, 서로 구심성이고, 클램핑 전극(1032) 밑에 위치된, 4 개의 환형 저항 히터 트레이스(1030a, 1030b, 1030c, 및 1030d)를 특징으로 하는, 멀티존 열적 제어 시스템이다. 중심 저항 히터 트레이스(1030a)는, 일부 구현 예에서, 일반적으로 원형 면적을 채우고, 각각의 저항 히터 트레이스(1030a/b/c/d)는 상응하는 환형 영역 내에서 일반적으로 구불구불하거나(serpentine) 다르게는 굴곡진(meandering) 경로를 따라갈 수 있다. 각각의 저항 히터 트레이스(1030a/b/c/d)는 개별적으로 제어되어 탑 플레이트(1028)에서의 다양한 방사상 가열 프로파일을 제공할 수 있고; 이러한 4 개-구역 가열 시스템은, 예를 들어, 기판(1022)을 유지하기 위해 제어되어서 일부 경우에서 ±0.5℃의 온도 균일성을 가질 수 있다. **도 10**의 장치(1000)가 ESC(1026)에서 4 개-구역 가열 시스템을 특징으로 하는 한편, 다른 구현 예는 4 개 초과 또는 미만의 구역을 갖는 단일존 또는 멀티존 가열 시스템을 이용할 수 있다.

[0420] 예를 들어, 상기 논의된 온도 제어 매커니즘의 일부 구현 예에서, 열 펌프가 저항 가열 트레이스 대신에 이용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현 예에서, 저항 히터 트레이스는, 이의 한 면으로부터 다른 면으로 열을 "펌핑(pump)"하도록 제어될 수 있는, 펠티에(Peltier) 접합 또는 다른 유사한 디바이스에 의해 교체되거나, 증강될 수 있다. 이러한 매커니즘은, 예를 들어, 탑 플레이트(1028)(따라서 기판(1022))로부터 열을 끌어오고, 베이스 플레이트(1034) 및 열 교환 통로(1036) 내로 이를 지시하여, 소망하는 경우, 기판(1022)이 더욱 빠르고 더욱 효과적으로 냉각되게 할 수 있다.

[0421] ESC(1026)는 또한, 예를 들어, 탑 플레이트(1028)의 하면에 구조적 지지를 제공하는 데 사용될 수 있고, 또한 열 분산 시스템으로서 작동할 수 있는, 베이스 플레이트(1034)를 포함한다. 예를 들어, 베이스 플레이트(1034)는, 베이스 플레이트(1034) 전체에 걸쳐 일반적으로 분배된 방식으로 정렬된 하나 이상의 열 교환 통로(1036)를 포함할 수 있고, 예를 들어, 열 교환 통로(1036)는 베이스 플레이트(1034)의 중심 주위의 구불구불한, 원형 스위치백, 또는 나선형 패턴을 따를 수 있다. 열 교환 매질, 예를 들어, 물 또는 불활성 플루오린화 액체는, 이용 동안 열 교환 통로(1036)를 통하여 순환될 수 있다. 열 교환 매질의 유량 및 온도는 외부적으로 제어될 수 있어 베이스 플레이트(1034)에서의 특정 가열 및 냉각 거동을 유발할 수 있다.

[0422] ESC(1026)는, 예를 들어, 웨이퍼 서포트 컬럼(1044)과 연결되어 있고, 이에 의해 지지되는 웨이퍼 서포트 하우징(142)에 의해 지지된다. 웨이퍼 서포트 컬럼(1044)은, 베이스 플레이트(1034) 및/또는 탑 플레이트(1028)의 하면에 케이블링, 유체 유동 회로, 및 다른 장비를 라우팅하기 위해, 다른 패스쓰루인 라우팅 통로(1048)를 가질 수 있다. 예를 들어, **도 10**에 나타나지 않은 한편, 전기적 전력을 저항 히터 트레이스(1030a/b/c/d)에 제공하기 위한 케이블링은 라우팅 통로(1048)를 통해 라우팅 될 수 있고, 클램핑 전극(1032)에 전기 전력을 제공하기 위한 케이블링일 수 있다. 다른 케이블, 예를 들어, 온도 센서를 위한 케이블은, 또한 라우팅 통로(1048)를 통해 웨이퍼 서포트(1024)의 내부에서의 위치로 라우팅될 수 있다. 온도-제어가능한 베이스 플레이트(1034)를 갖는 구현 예에서, 베이스 플레이트(1034)로 및 베이스 플레이트(1034)로부터 열 교환 매질을 운반하기 위한 회로는 또한 라우팅 통로(1048)를 통해 라우팅될 수 있다. 불필요한 혼란을 피하기 위해, 이러한 케이블 및 회로는 **도 10**에 도시되지는 않지만, 그럼에도 불구하고 그들은 존재할 것이라는 점을 이해해야 한다.

[0423] **도 10**의 장치(1000)는 또한, 웨이퍼 서포트 컬럼(1044)으로 이동가능한 지지를 제공할 수 있는, 웨이퍼 서포트 z-액츄에이터(1046)를 포함한다. 웨이퍼 서포트 z-액츄에이터(1046)는 웨이퍼 서포트 컬럼(1044) 및 이에 의해 지지되는 웨이퍼 서포트(1024), 공정 챔버(1002)의 반응 공간(1020) 내에서, 예를 들어, 몇몇 인치까지로 수직적으로 위 또는 아래로 이동하도록 야기하기 위해 작동될 수 있다. 이렇게 하면, 기판(1022) 및 샤워헤드(1010)의 밑면 사이의 간격 거리 X는 다양한 공정 조건에 따라 조정될 수 있다.

[0424] 웨이퍼 서포트(1024)는 또한, 일부 구현 예에서, 다양한 공정 조건을 제어하고/하거나 미세 조정하기 위해 사용될 수 있는 하나 이상의 에지 고리를 포함할 수 있다. **도 10**에서, 상부 에지 고리(1038)가, 예를 들어, 하부 에지 고리(1040a 및 1040b)의 최상부에 놓이도록 제공되고, 이는 결국, 웨이퍼 서포트 하우징(1042) 및 제3 하부 에지 고리(1040c)에 의해 지지된다. 상부 에지 고리(1038)는, 예를 들어, 기판(1022)과 동일한 가공 환경을 거치는 반면, 하부 에지 고리(1040a/b/c)는 가공 환경으로부터 일반적으로 보호될 수 있다. 상부 에지 고리(1038)의 증가된 노출 때문에, 상부 에지 고리(1038)는 제한된 수명을 가질 수 있고, 하부 에지 고리(1040a/b/c)와 비교하여, 더 자주 교체 또는 세정을 필요로 할 수 있다.

[0425] 장치(1000)는 또한 가공이 끝나는 동안 및 끝난 후 공정 챔버(1002)로부터 공정 가스를 제거하기 위한 시스템을 포함할 수 있다. 예를 들어, 공정 챔버(1002)는 웨이퍼 서포트 컬럼(1044)을 둘러싸는 환형 플레넘(1056)을 포함할 수 있다. 환형 플레넘(1056)은, 결국, 예를 들어, 예컨대 장치(1000) 아래 지하층 밑에 위치될 수 있는 진공 펌프와 연결될 수 있는, 진공 포어라인(1052)과 유체적으로 연결될 수 있다. 제어 밸브(1054)는 진공 포어라인(1052) 및 공정 챔버(1002) 사이에 제공되고, 진공 포어라인(1052) 내로 유동을 제어하기 위해 작동될 수 있다. 일부 구현 예에서, 배플(1050), 예를 들어, 환형 플레넘(1056) 내로의 유동을 웨이퍼 서포트 컬럼(1044)의 둘레에 더욱 고르게 분포되게 하는 역할을 할 수 있는 환형 플레이트 또는 다른 구조는, 기판(1022)을 가로질러 유동하는 유동 불균일성 발생 가능성을 줄이도록 제공될 수 있다.

[0426] 본원에 나타낸 샤워헤드(1010)는, 이중-플레넘 샤워헤드(1010)이고, 제1 유입구(1016)를 통해 공정 가스가 제공되는 제1 플레넘(1012) 및 제2 유입구(1018)를 통해 공정 가스가 제공되는 제2 플레넘(1014)을 포함한다. 일반적으로, 두 플레넘은 전구체 및 상대-반응물의 방출 전에, 전구체(들) 및 상대-반응물(들) 사이의 분리를 유지하기 위해 이용될 수 있다. 샤워헤드(1010)는, 일부 구현 예에서, 2 개 초과의 플레넘을 가질 수 있다. 일부 예에서, 단일 플레넘은 공정 챔버(1002)의 반응 공간(1020) 내로 전구체(들)를 전달하는 데 사용된다. 각각의 플레넘은 샤워헤드(1010)의 면플레이트(최하부 플레넘 및 반응 공간(1020) 사이에 삽입되는 샤워헤드(1010)의 부분인 면플레이트)를 통하여 각각의 플레넘을 반응 공간(1020)과 유체적으로 연결하는 가스 분배 포트의 상응하는 세트를 가질 수 있다.

[0427] 샤워헤드(1010)의 제1 유입구(1016) 및 제2 유입구(1018)는, 본원에 논의된 바와 같이, 하나 이상의 전구체(들) 및/또는 상대-반응물(들)을 제공하도록 구성될 수 있는, 가스 공급 시스템을 통해 공정 가스가 제공될 수 있다. 도시된 장치(1000)는 다중 전구체 및 다중 상대-반응물을 제공하도록 구성된다. 예를 들어, 제1 밸브 매니폴드(1068a)는 전구체(들)를 제1 유입구(1016)로 제공하도록 구성될 수 있는 한편, 제2 밸브 매니폴드(1068b)는 다른 전구체(들) 또는 다른 상대-반응물을 제2 유입구(1018)로 제공하도록 구성될 수 있다.

[0428] 제1 밸브 매니폴드(1068a)는 하나 이상의 전구체(들)를 제1 유입구(1016)에 제공하도록 구성될 수 있는 반면, 제2 밸브 매니폴드(1068b)는 다른 전구체(들) 또는 다른 반응물을 제2 유입구(1018)에 제공하도록 구성될 수 있다. 이 예에서, 제1 밸브 매니폴드(1068a)는, 예를 들어, 다중 밸브(A1-A5)를 포함한다. 밸브(A2)는, 예를 들어, 제1 기화기(1072a)와 유체적으로 연결된 하나의 포트, 우회 라인(1070a)과 유체적으로 연결된 다른 포트, 및 다른 3-방향 밸브(A3) 상의 포트와 유체적으로 연결된 제3 포트를 갖는, 3-방향 밸브일 수 있다. 유사하게,

밸브(A4)는, 제2 기화기(1072b)와 유체적으로 연결된 하나의 포트, 우회 라인(1070a)과 유체적으로 연결된 다른 포트, 및 다른 3-방향 밸브(A5) 상의 포트와 유체적으로 연결된 제3 포트를 갖는, 다른 3-방향 밸브일 수 있다. 밸브(A5) 상의 다른 포트 중 하나가 제1 유입구(1016)와 유체적으로 연결될 수 있는 반면, 밸브(A5) 상의 남은 포트는 밸브(A3) 상의 남은 포트 중 하나와 유체적으로 연결될 수 있다. 밸브(A3) 상의 남은 포트는, 결국, 밸브(A3)와 퍼지 가스 공급원(1074), 예를 들어, 질소, 아르곤, 또는 다른 적합하게 불활성인 가스(전구체(들) 및/또는 상대-반응물(들)에 대하여) 사이에 유체적으로 삽입될 수 있는, 밸브(A1)와 유체적으로 연결될 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 밸브 매니폴드 만이 이용될 수 있다.

[0429] 본 개시내용의 목적을 위해, 용어 "유체적으로 연결된"은, 용어 "전기적으로 연결된"이 함께 연결되어 전기적 연결을 형성하는 구성요소에 대하여 사용하는 것과 유사하게, 유체 연결을 형성하기 위해 서로 연결될 수 있는, 부피, 플레넘, 홀 등에 대하여 사용된다. 용어 "유체적으로 삽입된"은, 사용되는 경우, 적어도 2 개의 다른 구성요소, 부피, 플레넘, 또는 홀과 유체적으로 연결된, 구성요소, 부피, 플레넘, 또는 홀을 지칭하기 위해 사용될 수 있어서, 이들 다른 구성요소, 부피, 플레넘, 또는 홀 중 하나로부터 이들 구성요소, 부피, 플레넘, 또는 홀의 다른 또는 또 다른 것으로 유동하는 유체가, 이러한 구성요소, 부피, 플레넘, 또는 홀의 다른 또는 또 다른 것에 도달하기 전에, "유체적으로 삽입된" 구성요소를 통해 먼저 유동할 것이다. 예를 들어, 펌프가 저장소 및 배출구 사이에 유체적으로 삽입된 경우, 저장소로부터 배출구로 유동하는 유체는 배출구에 도달하기 전 펌프를 통해 먼저 유동할 것이다.

[0430] 제1 밸브 매니폴드(1068a)는, 예를 들어, 기화기(1072a 및 1072b) 중 하나 또는 둘 다로부터의 증기를 공정 챔버(1002)로 또는 제1 우회 라인(1070a)을 통해서 진공 포어라인(1052) 내로 유동하는 것을 유발하도록 제어가능할 수 있다. 제1 밸브 매니폴드(1068a)는 또한, 퍼지 가스 공급원(1074)으로부터 제1 유입구(1016) 내로 퍼지 가스가 유동하는 것을 유발하도록 제어가능할 수 있다.

[0431] 예를 들어, 제1 기화기(1072a)로부터 반응 공간(1020) 내로 증기를 유동시키기 위해, 밸브(A2)가 제1 기화기(1072a)로부터의 증기를 제1 우회 라인(1070a) 내로 우선 유동하는 것을 유발하도록 작동될 수 있다. 이 유동은 증기의 유동이 정상 상태 유동 조건에 도달하기에 충분한 시간 동안 유지될 수 있다. 충분한 시간이 지난 후(또는 유량계가 사용된 후, 유량이 안정하다는 것을 나타낸 후에), 밸브(A2, A3, 및 A5)는 제1 기화기(1072a)로부터의 증기 유동이 제1 유입구로 지향되도록 유발하기 위해 작동될 수 있다. 밸브(A4 및 A5)와 유사한 작업이 제2 기화기(1072b)로부터 제1 유입구(1016)로 증기를 전달하기 위해 수행될 수 있다. 일부 예에서, 밸브(A1, A3, 및 A5)를 작동시킴으로써 제1 플레넘(1012)으로부터의 증기 중 하나를 퍼지시켜서, 퍼지 가스 공급원(1074)으로부터의 퍼지 가스가 제1 유입구(1016) 내로 유동하도록 유발하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 추가의 구현 예에서, 기화기(1072a 또는 1072b) 중 하나로부터의 증기를 퍼지 가스로부터 제1 유입구(1016) 내로 유동하는 가스와 동시에 유동시키는 것이 바람직하다. 이러한 구현 예는 이러한 증기(들) 내에 함유된 반응물(들)의 농도를 희석시키기 위해 사용될 수 있다.

[0432] 제2 밸브 매니폴드(1068b)가 유사한 방식으로, 예를 들어 밸브(B1-B5)를 제어함으로써 제어되어, 기화기(1072c 및 1072d)로부터의 증기를 제2 유입구(1018)로 또는 제2 우회 라인(1070b)으로 제공할 수 있다는 것이 인식될 것이다. 제1 유입구(1016) 및 제2 유입구(1018)로의 전구체(들), 상대-반응물(들), 또는 다른 반응물의 유동을 제어하기 위한 밸브를 포함하는 일원화된 단일 매니폴드를 포함하여 상이한 매니폴드 정렬이 또한 활용될 수 있다는 것이 추가로 이해될 것이다.

[0433] 앞서 언급한 바와 같이, 일부 장치(1000)는, 더 적은 수의 증기 공급원, 예를 들어, 단지 2 개의 기화기(1072)를 특징으로 할 수 있고, 이 경우 밸브 매니폴드(들)(1068)가 더 적은 수의 밸브, 예를 들어, 단지 밸브(A1-A3)를 갖도록 변경될 수 있다.

[0434] 상기 논의된 바와 같이, 막의 건식 증착을 제공하기 위해 사용될 수 있는 장치, 예컨대 장치(1000)는, 공정 챔버(1002) 내에서 특정 온도 프로파일을 유지하도록 구성될 수 있다. 특히, 이러한 장치(1000)는, 전구체(들) 및/또는 상대-반응물(들)과 직접 접촉하게 되는 장치(1002)의 대부분의 장비보다 더 낮은 온도, 예를 들어, 적어도 25℃ 내지 50℃ 미만에서 기판(1022)을 유지하도록 구성될 수 있다. 추가적으로, 전구체(들) 및/또는 상대-반응물(들)과 직접 접촉하게 되는 장치(1000)의 장비의 온도는 충분히 높아서 이러한 장비의 표면 상에 기화된 반응물의 응축이 무시되는 상승된 레벨로 유지될 수 있다. 동시에, 기판(1022) 온도는 기판(1022) 상의 반응물의 응축, 또는 적어도 증착을 촉진하는 레벨로 제어될 수 있다.

[0435] 이러한 온도 제어를 위해 제공하기 위해, 다양한 가열 시스템이 장치(1000)에 포함될 수 있다. 예를 들어, 공정 챔버(1002)는 카트리지 히터(1058)를 수용할 수 있는 콘센트가 있을 수 있고, 예를 들어, 일반적으로 원통형 내

부 부피를 갖지만 정사각형 또는 직사각형 외부 형상을 갖는 공정 챔버(1002)에 대해, 카트리지 히터(1058)를 수용하기 위한 수직 홀은 챔버(1002) 하우징의 4 개의 코너 내로 시추될 수 있다. 일부 구현 예에서, 샤워헤드(1010)는 샤워헤드(1010)의 노출 상부 표면에 걸쳐 열을 적용하여 샤워헤드 온도를 상승된채 유지하는 데 사용될 수 있는, 히터 블랭킷(1060)으로 커버될 수 있다. 이는 또한, 기화기(1072)로부터 샤워헤드(1010)로의 증기화된 반응물을 수행하는 데 사용되는 다양한 가스 라인을 가열하는 데 유익할 수 있다. 예를 들어, 저항성 히터 테이프는 이러한 가스 라인 주변을 감고, 이들을 승온으로 가열하는 데 사용될 수 있다. **도 10**에 나타낸 바와 같이, 이들을 통해 유동하는 전구체(들) 및/또는 상대-반응물(들)을 잠재적으로 갖는 가스 라인 전부는, 우회 라인(1070)을 포함하여 가열되는 것으로 나타난다. 유일한 예외는 밸브 매니폴드(1068)로부터 제1 유입구(1016) 및 제2 유입구(1018)로의 가스 라인이며, 이는 매우 짧을 수 있고, 샤워헤드(1010)에 의해 간접적으로 가열될 수 있다. 물론, 이러한 가스 라인 마저도, 소망하는 경우, 능동적으로 가열될 수 있다. 일부 구현 예에서, 히터가 게이트 밸브(1006)에 근접하게 제공될 수 있어서 게이트 밸브에도 열을 제공할 수 있다.

[0436] 장치(1000)의 다양한 작업 시스템은, 서로 작동 가능하게 연결되고 장치(1000)의 다양한 시스템 및 하위시스템과 통신 가능하게 연결되어, 이들 시스템을 위한 제어 기능을 제공하는, 하나 이상의 프로세서(1086) 및 하나 이상의 메모리 디바이스(1088)를 포함할 수 있는, 제어기(1084)에 의해 제어될 수 있다. 예를 들어, 제어기(1084)는 밸브(A1-A5 및 B1-B5), 다양한 히터(1058, 1060), 기화기(1072), 조절 밸브(1054), 게이트 밸브(1006), 웨이퍼 서포트 z-액츄에이터 등을 제어하도록 구성될 수 있다.

[0437] 막 층이 기판(1022) 상에 증착되면, 기판(1022)은, 상술한 바와 같이, 추가의 작업(예를 들어, 본원에 기재된 임의의 것)을 위해 하나 이상의 후속적인 공정 챔버 또는 도구로 전달될 수 있다. 추가의 증착 장치가 "APPARATUS FOR PHOTORESIST DRY DEPOSITION"라는 명칭으로 2020년 6월 22일에 출원되어 국제 공개 번호 WO 2020/263750으로 공개된 국제 특허 출원 번호 PCT/US2020/038968에 기재되어 있고, 이의 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0438] 본 개시내용의 실시양태는 이러한 가공 및 가공 장치에 관한 것이다.

[0439] 실시예

[0440] *실시예 1: 산을 이용한 유기-주석-텔루륨 (유기-Sn-Te) 막의 건식 현상*

[0441] 본 개시내용은 높은 흡수 금속-함유 포토레지스트(PR), 예컨대 Sn 및 Te를 함유하는 이금속 PR을 위한 건식 현상 방법의 사용을 포함한다. 주석 옥사이드하이드록사이드를 포함하는 PR과 비교하여, EUV 흡수를 추가로 개선시키고 리소그래피 비용을 잠재적으로 낮추기 위해, 추가의 높은 흡수 금속 원소(예를 들어, Te, Sb, Bi, 및 본원에 기재된 다른 것들)를 포함하는 레지스트 막을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 막 내에 Te와 같은 원소를 혼입시킴으로써, Te가 없는 대조군 막과 비교하여, EUV 흡수가 50%까지 개선될 수 있다.

[0442] 신규한 원소의 혼입은 PR의 물질 조성 및 특성을 실질적으로 변화시킬 수 있으며, 이는 추가의 현상 방법을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 유사한 할라이드-기반 화학은 이금속 Sn-Te PR 물질을 어느 정도로 에칭시킬 수 있지만, Te-함유 반응 생산물(예를 들어, 텔루륨 할라이드 화합물)의 낮은 휘발성 및 Sn과 Te 사이의 에칭 선택도는 특히 실온 미만의 온도에서, 추가의 도전을 가져올 수 있다. 산소-함유 반응물과 함께 산 분자(예를 들어, 무기산, 유기산, 또는 본원에 기재된 다른 것들)의 증기를 사용하여, 이러한 이금속 레지스트 물질을 현상할 수 있다. 하나의 비제한적인 경우에서, 건식 현상은 산소-함유 반응물로서 O_2와 함께, 할로겐-함유 산(예를 들어, HCl, HBr, HI, 또는 트리플루오로아세트산)의 사용을 포함한다. 특정 실시양태에서, 산소-함유 반응물을 하나 이상의 에칭 가스와 혼합하면, 산소-함유 반응물이 결여된 에칭 가스와 비교하여, 더 지속적인 에칭을 생산할 수 있다.

[0443] 할로겐-함유 산 외에도, 현상은 분해되거나 가수분해되어 산 분자를 생성시킬 수 있는 분자의 사용을 포함할 수 있다. 이러한 분자는 BCl_3 등을 포함할 수 있고, 이들은 비노출 유기-Sn-Te 막을 선택적으로 제거하여 네거티브 톤 패턴을 생성시킬 수 있다.

[0444] 무기산 분자 외에도, 비노출 영역을 선택적으로 제거하기 위해 유기산이 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 유기산은 상당히 높은 증기압을 갖는다. 비제한적인 유기산은 트리플루오로아세트산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 및 (예를 들어, **표 1**에 있는) 본원에 기재된 다른 것들을 포함한다. 특정 실시양태에서, 유기산은 25℃에서 약 1 Torr 이상의 증기압을 갖는다.

표 1

명칭	증기압 [Torr, 25° C에서]
트리플루오로아세트산	110 Torr
포름산	42.6 Torr
아세트산	15.7 Torr
프로피온산	3.53 Torr
부티르산	1.65 Torr
글리콜산	0.02 Torr

[0445]

[0446] 현상 후, 산에 노출된 결과로 형성된 생산물을 제거하기 위해 추가의 작업을 수행할 수 있다. 하나의 예에서, 추가의 작업은 증가된 온도(예를 들어, 약 150℃까지의 온도에서; 약 0℃ 내지 200℃, 0℃ 내지 175℃, 또는 0℃ 내지 150℃의 온도에서; 또는 베이킹 작업을 위해 본원에 기재된 온도)에 대한 노출을 포함할 수 있다. 다른 예에서, 추가로, 예를 들어, 약 0℃ 내지 300℃, 0℃ 내지 250℃, 또는 0℃ 내지 200℃의 온도에서, 하드 베이킹 작업으로의 노출을 포함할 수 있다. 본 메커니즘에 제한되는 것을 바라지 않고, 증가된 온도는 비노출 영역에서 산 노출로부터 형성된 반응 생산물을 증발시키는 데 유용할 수 있다. 반응 생산물은 막 내의 원소와 산으로부터의 원자 사이의 반응으로부터 야기되는 임의의 것일 수 있다. 비제한적인 반응 생산물은, 막이 금속을 제공하고 산이 할로겐을 제공하는 할로겐-함유 산인, 금속 할라이드를 포함할 수 있다. 금속 할라이드의 예는, M이 높은 흡수 원소(예를 들어, Te, In, Sn, Sb, 및/또는 Bi)이고 X가 할로겐인, MX_2, MX_3, 또는 MX_4를 포함할 수 있다. 금속 할라이드는 또한 텔루륨 할라이드(예를 들어, $TeCl_2$, $TeBr_2$, TeI_2 등)를 포함할 수 있다. 다른 비제한적인 반응 생산물은, 막이 금속을 제공하고 산이 아세테이트를 제공하는 아세테이트-함유 산인, 금속 아세테이트를 포함할 수 있다.

[0447] 또 다른 예에서, 추가의 작업은 플라즈마에 대한 노출을 포함할 수 있다. 메커니즘에 의해 제한되는 것을 바라지 않고, 플라즈마는 현상 작업 또는 산에 대한 노출의 결과로서 형성된 다른 생산물 또는 잔류 종을 제거하는 데 사용될 수 있다. 플라즈마는 임의의 화학, 불활성 가스, 또는 반응성 가스, 예컨대 하이드로젠 할라이드(예를 들어, HCl, HBr, HF 등) 또는 다른 할로겐-함유 분자(예를 들어, BCl_3, C_xF_y, $C_xF_yH_z$ 등)를 포함할 수 있다.

[0448] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 건식 현상 전략은, 높은 흡수 금속-함유 레지스트 물질(예를 들어, 유기-Sn-Te 막)을 위해, 모든 건식 공정(예를 들어, 증착부터 현상까지)을 가능하게 할 수 있다.

[0449] *실시예 2: 산을 이용한 유기-주석-텔루륨(유기-Sn-Te) 막의 습식 현상*

[0450] 본 개시내용은, 예컨대 Sn 및 Te를 함유하는 이금속 PR과 같은 높은 흡수 금속-함유 포토레지스트(PR)를 위한 습식 현상 방법의 이용을 포함한다. 상이한 용매 또는 용매 혼합물에서 산 용액을 이용하여, 이러한 이금속 레지스트 물질을 현상하여, 네거티브 톤 패턴을 생성시킬 수 있다. 산 농도 및 용매/용매 혼합물의 타입 둘 다는 선택도 및 에칭률, 후속적으로 레지스트의 노출 민감도에 영향을 줄 수 있다.

[0451] 특정 실시양태에서, 상이한 용매 또는 용매 혼합물 중의 산 용액은 선택적으로 비노출된 레지스트 물질을 제거하여, 네거티브 톤 패턴을 생성시킬 수 있다. 하나의 실시양태에서, 용액 내의 무기산을 이용하고, 여기서 이 공정은 심지어 0.1%(v/v) 만큼이나 낮은 농도에서, 더 우수한 선택도 및 더 높은 에칭률을 나타내었다. 비제한적인 무기산은 하이드로젠 할라이드(예를 들어, HCl, HBr, HI, 및 이들의 조합), 인산, 황산, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0452] 다른 실시양태에서, 용액 내의 유기산을 이용하였다. 비제한적인 유기산은 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산 등을 포함한다. 이러한 유기산은 임의의 유용한 농도에서, 예컨대 약 0.1%(v/v) 초과 또는 약 0.1%(v/v) 내지 10%(v/v)의 용매(예를 들어, 수성 용매, 예컨대 물) 중 산으로 사용할 수 있다.

[0453] 임의의 용매를 용액 내에서 이용할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 용매는 수성 용매, 예를 들어, 물이다. 다른 실시양태에서, 용매는 유기 용매이다. 비제한적인 유기 용매는, 습식 현상액으로 사용될 수 있는, 알코올(예를 들어, 이소프로필 알코올(IPA)), 케톤(예를 들어, 2-헵탄온, 아세톤 등), 에테르(예를 들어, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME) 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)), 에스테르(예를 들어, n-부틸 아세테

이트, γ-부티로락톤, 또는 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP))뿐만 아니라 이들의 조합을 포함한다. 용매/용매 혼합물의 선택은 선택도 및/또는 에칭률에 영향을 미칠 수 있다.

[0454] 정의

[0455] "산"이란, 양성자를 제공하거나 전자 쌍과 공유 결합을 형성할 수 있는 임의의 분자, 이온 또는 화합물을 의미한다.

[0456] 본원에서 상호교환적으로 사용되는 "아실옥시" 또는 "알카노일옥시"란, 옥시 기를 통해 모 분자 기에 부착되는, 본원에 정의된 바와 같은 아실 또는 알카노일 기를 의미한다. 특정 실시양태에서, 알카노일옥시는 -O-C(O)-Ak이고, 여기서 Ak는 본원에 정의된 바와 같은, 알킬 기이다. 일부 실시양태에서, 비치환 알카노일옥시는 C_{2-7} 알카노일옥시 기이다. 예시적인 알카노일옥시 기는 아세톡시를 포함한다.

[0457] "알케닐"이란, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 선택적으로 치환된 C_{2-24} 알킬 기를 의미한다. 알케닐 기는 사이클릭(예를 들어, C_{3-24} 사이클로알케닐) 또는 어사이클릭(acyclic)일 수 있다. 알케닐 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알케닐 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다. 비제한적인 비치환 알케닐 기는 알릴 및 비닐을 포함한다. 일부 실시양태에서, 비치환 알케닐 기는 C_{2-6}, C_{2-8}, C_{2-10}, C_{2-12}, C_{2-16}, C_{2-18}, C_{2-20}, C_{2-24}, C_{3-8}, C_{3-10}, C_{3-12}, C_{3-16}, C_{3-18}, C_{3-20}, 또는 C_{3-24} 알케닐 기이다.

[0458] "알케닐렌"이란, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 선택적으로 치환된 C_{2-24} 알킬 기인 알케닐 기의 다가(예를 들어, 2가) 형태를 의미한다. 알케닐렌 기는 사이클릭(예를 들어, C_{3-24} 사이클로알케닐) 또는 어사이클릭일 수 있다. 알케닐렌 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알케닐렌 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다. 예시적인 비제한적인 알케닐렌 기는 -CH=CH- 또는 $-CH=CHCH_2-$를 포함한다.

[0459] "알콕시"란 -OR을 의미하고, 여기서 R은 본원에 기재된 바와 같은, 선택적으로 치환된 알킬 기이다. 예시적인 알콕시 기는 메톡시, 에톡시, 부톡시, 트리할로알콕시, 예컨대 트리플루오로메톡시 등을 포함한다. 알콕시 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알콕시 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다. 예시적인 비치환 알콕시 기는 C_{1-3}, C_{1-6}, C_{1-12}, C_{1-16}, C_{1-18}, C_{1-20}, 또는 C_{1-24} 알콕시 기를 포함한다.

[0460] "알킬" 및 접두사 "알크(alk)"란, 메틸(Me), 에틸(Et), *n*-프로필(*n*-Pr), 이소프로필(*i*-Pr), 사이클로프로필, *n*-부틸(*n*-Bu), 이소부틸(*i*-Bu), *s*-부틸(*s*-Bu), *t*-부틸(*t*-Bu), 사이클로부틸, *n*-펜틸, 이소펜틸, *s*-펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등과 같이, 1 내지 24 개의 탄소 원자의 분지형 또는 비분지형 포화 탄화수소 기를 의미한다. 알킬 기는 사이클릭(예를 들어, C_{3-24} 사이클로알킬) 또는 어사이클릭일 수 있다. 알킬 기는 분지형 또는 비분지형일 수 있다. 알킬 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알킬 기는 할로알킬을 포함할 수 있고, 여기서 알킬 기는 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 할로 기로 치환된다. 또 다른 예에서, 알킬 기는 1 개, 2 개, 3 개의 치환기, 또는 2 개 이상의 탄소의 알킬 기의 경우, 4 개의 치환기로 치환될 수 있고, 상기 치환기는, (1) C_{1-6} 알콕시(예를 들어, -O-Ak, 여기서 Ak는 선택적으로 치환된 C_{1-6} 알킬임); (2) 아미노(예를 들어, $-NR^{N1}R^{N2}$, 여기서 각각의 R^{N1} 및 R^{N2}는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 알킬이거나, R^{N1} 및 R^{N2}는 각각이 부착된 질소 원자와 함께, 헤테로사이클릴 기를 형성함); (3) 아릴; (4) 아릴알콕시(예를 들어, -O-Lk-Ar, 여기서 Lk는 선택적으로 치환된 알킬의 2가 형태이고, Ar은 선택적으로 치환된 아릴임); (5) 아릴로일(예를 들어, -C(O)-Ar, 여기서 Ar은 선택적으로 치환된 아릴임); (6) 시아노(예를 들어, -CN); (7) 카복시알데하이드(예를 들어, -C(O)H); (8) 카복실(예를 들어, $-CO_2H$); (9) C_{3-8} 사이클로알킬(예를 들어, 1가 포화 또는 불포화 비-방향족 사이클릭 C_{3-8} 탄화수소 기); (10) 할로(예를 들어, F, Cl, Br 또는 I); (11) 헤테로사이클릴(예를 들어, 5-, 6- 또는 7-원 고리, 이는 달리 명시되지 않는 한, 1, 2, 3 또는 4 개의 비-탄소 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 인, 황 또는 할로를 함유함); (12) 헤테로사이클릴옥시(예를 들어, -O-Het, 여기서 Het는 본원에 기재된 바와 같은 헤테로사이클릴임); (13) 헤테로사이클릴로일(예를 들어, -C(O)-Het, 여기서 Het는 본원에 기재된 바와 같은 헤테로사이클릴임); (14) 하이드록실(예를 들어, -OH); (15) N-보호된 아미노; (16) 니트로(예를 들어, $-NO_2$); (17) 옥소(예를 들어, =O);

(18) $-CO_2R^A$로서, 여기서 R^A는 (a) C_{1-6} 알킬, (b) C_{4-18} 아릴 및 (c) (C_{4-18} 아릴) C_{1-6} 알킬(예를 들어, -Lk-Ar, 여기서 Lk는 선택적으로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고, Ar은 선택적으로 치환된 아릴임)로 이루어진 군으로부터 선택되는, $-CO_2R^A$; (19) $-C(O)NR^BR^C$로서, 여기서 각각의 R^B 및 R^C는, 독립적으로, (a) 수소, (b) C_{1-6} 알킬, (c) C_{4-18} 아릴 및 (d)(C_{4-18} 아릴) C_{1-6} 알킬(예를 들어, -Lk-Ar, 여기서 Lk는 선택적으로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고, Ar은 선택적으로 치환된 아릴임)로 이루어진 군으로부터 선택되는, $-C(O)NR^BR^C$; 및 (20) $-NR^GR^H$로서, 여기서 각각의 R^G 및 R^H가, 독립적으로, (a) 수소, (b) N-보호화 기, (c) C_{1-6} 알킬, (d) C_{2-6} 알케닐(예를 들어, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 선택적으로 치환된 알킬), (e) C_{2-6} 알키닐(예를 들어, 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 선택적으로 치환된 알킬), (f) C_{4-18} 아릴, (g) (C_{4-18} 아릴) C_{1-6} 알킬(예를 들어, Lk-Ar, 여기서 Lk는 선택적으로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고, Ar은 선택적으로 치환된 아릴임), (h) C_{3-8} 사이클로알킬 및 (i) (C_{3-8} 사이클로알킬) C_{1-6} 알킬(예를 들어, -Lk-Cy, 여기서 Lk는 선택적으로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고, Cy는 본원에 기재된 바와 같은 선택적으로 치환된 사이클로알킬임)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, $-NR^GR^H$로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 하나의 실시양태에서, 2 개의 기들이 카보닐 기를 통해 질소 원자에 결합되지 않는다. 알킬 기는 하나 이상의 치환기(예를 들어, 하나 이상의 할로 또는 알콕시)로 치환된 1 차, 2 차 또는 3 차 알킬 기일 수 있다. 일부 실시양태에서, 비치환 알킬 기는 C_{1-3}, C_{1-6}, C_{1-8}, C_{1-10}, C_{1-12}, C_{1-16}, C_{1-18}, C_{1-20}, C_{1-24}, C_{2-6}, C_{2-8}, C_{2-10}, C_{2-12}, C_{2-16}, C_{2-18}, C_{2-20}, C_{2-24}, C_{3-8}, C_{3-10}, C_{3-12}, C_{3-16}, C_{3-18}, C_{3-20}, 또는 C_{3-24} 알킬 기이다.

[0461] "알킬렌"이란, 본원에 기재된 바와 같은, 알킬 기의 다가(예를 들어, 2가) 형태를 의미한다. 예시적인 알킬렌 기는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다. 일부 실시양태에서, 알킬렌 기는 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}, 또는 C_{2-24} 알킬렌 기이다. 알킬렌 기는 분지형 또는 비분지형일 수 있다. 알킬렌 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알킬렌 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다.

[0462] "알키닐"이란, 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 선택적으로 치환된 C_{2-24} 알킬 기를 의미한다. 알키닐 기는 사이클릭 또는 어사이클릭일 수 있고, 이는 에티닐, 1-프로피닐 등으로 예시된다. 알키닐 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알키닐 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비치환 알키닐 기는 C_{2-6}, C_{2-8}, C_{2-10}, C_{2-12}, C_{2-16}, C_{2-18}, C_{2-20}, C_{2-24}, C_{3-8}, C_{3-10}, C_{3-12}, C_{3-16}, C_{3-18}, C_{3-20}, 또는 C_{3-24} 알키닐 기이다.

[0463] "알키닐렌"이란, 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 선택적으로 치환된 C_{2-24} 알킬 기인, 알키닐 기의 다가(예를 들어, 2가) 형태를 의미한다. 알키닐렌 기는 사이클릭 또는 어사이클릭일 수 있다. 알키닐렌 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알키닐렌 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다. 예시적인, 비제한적인 알키닐렌 기는 -C≡C- 또는 $-C\equiv CCH_2-$를 포함한다.

[0464] "아미노"란 $-NR^{N1}R^{N2}$를 의미하고, 여기서 각각의 R^{N1} 및 R^{N2}는, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬, 또는 선택적으로 치환된 아릴이거나, R^{N1} 및 R^{N2}는, 각각이 부착된 질소 원자와 함께 본원에 정의된 바와 같은 헤테로사이클릴 기를 형성한다.

[0465] "아릴"이란, 비제한적으로 페닐, 벤질, 안트라세닐, 안트릴, 벤조사이클로부테닐, 벤조사이클로옥테닐, 비페닐릴, 크리세닐, 디하이드로인데닐, 플루오르안테닐, 인다세닐, 인데닐, 나프틸, 페난트릴, 페녹시벤질, 피세닐, 피레닐, 터페닐 등, 예컨대 융합된 벤조-C_{4-8} 사이클로알킬 라디칼(예를 들어, 본원에 정의된 바와 같음), 예컨대 인다닐, 테트라하이드로나프틸, 플루오레닐 등을 포함하는 임의의 탄소계 방향족 기를 함유하는 기를 의미한다. 용어 아릴은 또한 헤테로아릴을 포함하며, 이는 방향족 기의 고리 내에 통합된 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 방향족 기를 함유하는 기로서 정의된다. 헤테로원자의 예는 비제한적으로 질소, 산소, 황 및 인을 포함한다. 마찬가지로, 용어 아릴에도 포함되는 용어 비-헤테로아릴은 헤테로원자를 함유하지 않는 방향족 기를 함유하는 기를 정의한다. 아릴 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 아릴 기는 1, 2, 3, 4 또는 5 개의 치환기, 예컨

대 알킬에 대해 본원에 기재된 임의의 것으로 치환될 수 있다.

[0466] "아릴렌"이란 본원에 기재된 바와 같은 아릴 기의 다가(예를 들어, 2가) 형태를 의미한다. 예시적인 아릴렌 기는 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 트리페닐렌, 디페닐 에테르, 아세나프테닐렌, 안트릴렌 또는 페난트릴렌을 포함한다. 일부 실시양태에서, 아릴렌 기는 C_{4-18}, C_{4-14}, C_{4-12}, C_{4-10}, C_{6-18}, C_{6-14}, C_{6-12} 또는 C_{6-10} 아릴렌 기이다. 아릴렌 기는 분지형 또는 비분지형일 수 있다. 아릴렌 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 아릴렌 기는 알킬 또는 아릴에 대해 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다.

[0467] "(아릴)(알킬)엔"이란, 본원에 기재된 바와 같은 알킬렌 또는 헤테로알킬렌 기에 부착된, 본원에 기재된 바와 같은 아릴렌 기를 포함하는 2가 형태를 의미한다. 일부 실시양태에서, (아릴)(알킬)엔 기는 -L-Ar- 또는 -L-Ar-L- 또는 -Ar-L-이고, 여기서 Ar은 아릴렌 기이고, 각각의 L은, 독립적으로, 선택적으로 치환된 알킬렌 기 또는 선택적으로 치환된 헤테로알킬렌 기이다.

[0468] "카보닐"이란 >C=O로도 표시될 수 있는 -C(O)- 기, 또는 -CO 기를 의미한다.

[0469] "카복실"이란 $-CO_2H$ 기를 의미한다.

[0470] "카복실산"이란 하나 이상의 카복실 기를 갖는 본원에 정의된 바와 같은 산을 의미한다. 카복실산의 예는 모노카복실산(단일 카복실 기를 가짐) 또는 디카복실산(2 개의 카복실 기를 가짐)을 포함한다.

[0471] "카복시알킬"이란 본원에 정의된 바와 같은 하나 이상의 카복실 기로 치환된 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기를 의미한다.

[0472] "카복시아릴"이란 본원에 정의된 바와 같은 하나 이상의 카복실 기로 치환된 본원에 정의된 바와 같은 아릴 기를 의미한다.

[0473] "사이클릭 무수물"이란 달리 명시되지 않는 한, 고리 내의 -C(O)-O-C(O)- 기를 갖는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 고리(예를 들어, 5-, 6- 또는 7-원 고리)를 의미한다. 용어 "사이클릭 무수물"은 또한 비사이클릭, 트리사이클릭 및 테트라사이클릭 기를 포함하고, 여기서 상기 고리 중 임의의 것은 아릴 고리, 사이클로헥산 고리, 사이클로헥센 고리, 사이클로펜탄 고리, 사이클로펜텐 고리 및 또 다른 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 1, 2 또는 3 개의 고리에 융합된다. 예시적인 사이클릭 무수물 기는, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 이소크로만-1,3-디온, 옥세판디온, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 나프탈산 무수물, 1,2-사이클로헥산디카복실산 무수물 등으로부터, 하나 이상의 수소를 제거함으로써 형성된 라디칼을 포함한다. 다른 예시적인 사이클릭 무수물 기는 디옥소테트라하이드로푸라닐, 디옥소디하이드로이소벤조푸라닐 등을 포함한다. 사이클릭 무수물 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 사이클릭 무수물 기는 헤테로사이클릴에 대해 본원에 기재된 것들을 포함하는 하나 이상의 기로 치환될 수 있다.

[0474] "사이클로알케닐"이란, 달리 명시되지 않는 한, 하나 이상의 이중 결합을 갖는, 3 내지 8 개의 탄소의 1가 불포화 비-방향족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기를 의미한다. 사이클로알케닐 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 사이클로알케닐 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 것들을 포함하는 하나 이상의 기로 치환될 수 있다.

[0475] "사이클로알킬"이란, 달리 명시되지 않는 한, 3 내지 8 개의 탄소의 1가 포화 또는 불포화 비-방향족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기를 의미하고, 이는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 비사이클로[2.2.1.]헵틸 등으로 예시된다. 사이클로알킬 기는 또한 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 사이클로알킬 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 것들을 포함하는 하나 이상의 기로 치환될 수 있다.

[0476] "할로"란 F, Cl, Br 또는 I를 의미한다.

[0477] "할로알케닐"이란 하나 이상의 할로로 치환된 본원에 정의된 바와 같은 알케닐 기를 의미한다.

[0478] "할로알킬"이란 하나 이상의 할로로 치환된, 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기를 의미한다.

[0479] "할로알키닐"이란 하나 이상의 할로로 치환된, 본원에 정의된 바와 같은 알키닐 기를 의미한다.

[0480] "할로아릴"이란 하나 이상의 할로로 치환된 본원에 정의된 바와 같은 아릴 기를 의미한다.

[0481] "헤테로알킬"이란 1, 2, 3 또는 4 개의 비-탄소 헤테로원자(예를 들어, 질소, 산소, 인, 황, 셀레늄 또는 할로

로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)를 함유하는, 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기를 의미한다.

[0482] "헤테로알킬렌"이란 1, 2, 3 또는 4 개의 비-탄소 헤테로원자(예를 들어, 질소, 산소, 인, 황, 셀레늄 또는 할로로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)를 함유하는 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기의 2가 형태를 의미한다. 헤테로알킬렌 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 헤테로알킬렌 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다.

[0483] "헤테로사이클릴"이란, 달리 명시되지 않는 한, 1, 2, 3 또는 4 개의 비-탄소 헤테로원자(예를 들어, 질소, 산소, 인, 황, 셀레늄 또는 할로로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 고리(예를 들어, 5-, 6- 또는 7-원 고리)를 의미한다. 3-원 고리는 0 내지 1 개의 이중 결합을 갖고, 4- 및 5-원 고리는 0 내지 2 개의 이중 결합을 갖고, 6- 및 7-원 고리는 0 내지 3 개의 이중 결합을 갖는다. 용어 "헤테로사이클릴"은 또한 비사이클릭, 트리사이클릭 및 테트라사이클릭 기를 포함하고, 여기서 상기 헤테로사이클릭 고리 중 임의의 것은 아릴 고리, 사이클로헥산 고리, 사이클로헥센 고리, 사이클로펜탄 고리, 사이클로펜텐 고리 및 또 다른 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리, 예컨대 인돌릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 테트라하이드로퀴놀릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐 등으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 1, 2 또는 3 개의 고리에 융합된다. 헤테로사이클릭은 아크리디닐, 아데닐, 알록사지닐, 아자아다만타닐, 아자벤즈이미다졸릴, 아자비사이클로노닐, 아자사이클로헵틸, 아자사이클로옥틸, 아자사이클로노닐, 아자하이포크산티닐, 아자인다졸릴, 아자인돌릴, 아제시닐, 아제파닐, 아제피닐, 아제티디닐, 아제틸, 아지리디닐, 아지리닐, 아조카닐, 아조시닐, 아조나닐, 벤즈이미다졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이소옥사졸릴, 벤조디아제피닐, 벤조디아조시닐, 벤조디하이드로푸릴, 벤조디옥세피닐, 벤조디옥시닐, 벤조디옥사닐, 벤조디옥소시닐, 벤조디옥솔릴, 벤조디티에피닐, 벤조디티이닐, 벤조디옥소시닐, 벤조푸라닐, 벤조페나지닐, 벤조피라노닐, 벤조피라닐, 벤조피레닐, 벤조피로닐, 벤조퀴놀리닐, 벤조퀴놀리지닐, 벤조티아디아제피닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조티아제피닐, 벤조티아조시닐, 벤조티아졸릴, 벤조티에닐, 벤조티오페닐, 벤조티아지노닐, 벤조티아지닐, 벤조티오피라닐, 벤조티오피로닐, 벤조트리아제피닐, 벤조트리아지노닐, 벤조트리아지닐, 벤조트리아졸릴, 벤즈옥사티이닐, 벤조트리옥세피닐, 벤즈옥사디아제피닐, 벤즈옥사티아제피닐, 벤즈옥사티에피닐, 벤즈옥사티오시닐, 벤즈옥사제피닐, 벤즈옥사지닐, 벤즈옥사조시닐, 벤즈옥사졸리노닐, 벤즈옥사졸리닐, 벤즈옥사졸릴, 벤질설타밀 벤질설티밀, 비피라지닐, 비피리디닐, 카바졸릴(예를 들어, 4H-카바졸릴), 카볼리닐(예를 들어, β-카볼리닐), 크로마노닐, 크로마닐, 크로메닐, 신놀리닐, 쿠마리닐, 시트디닐, 시토시닐, 데카하이드로이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 디아자비사이클로옥틸, 디아제틸, 디아지리딘티오닐, 디아지리디노닐, 디아지리디닐, 디아지리닐, 디벤즈이소퀴놀리닐, 디벤조아크리디닐, 디벤조카바졸릴, 디벤조푸라닐, 디벤조페나지닐, 디벤조피라노닐, 디벤조피로닐(크산토닐), 디벤조퀴녹살리닐, 디벤조티아제피닐, 디벤조티에피닐, 디벤조티오페닐, 디벤즈옥세피닐, 디하이드로아제피닐, 디하이드로아제틸, 디하이드로푸라닐, 디하이드로푸릴, 디하이드로이소퀴놀리닐, 디하이드로피라닐, 디하이드로피리디닐, 디하이드로이피리딜, 디하이드로퀴놀리닐, 디하이드로티에닐, 디하이드로인돌릴, 디옥사닐, 디옥사지닐, 디옥신돌릴, 디옥시라닐, 디옥세닐, 디옥시닐, 디옥소벤조푸라닐, 디옥솔릴, 디옥소테트라하이드로푸라닐, 디옥소티오모르폴리닐, 디티아닐, 디티아졸릴, 디티에닐, 디티이닐, 푸라닐, 푸라자닐, 푸로일, 푸릴, 구아니닐, 호모피페라지닐, 호모피페리디닐, 하이포크산티닐, 하이단토이닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 이미다졸릴, 인다졸릴(예를 들어, 1H-인다졸릴), 인돌레닐, 인돌리닐, 인돌리지닐, 인돌릴(예를 들어, 1H-인돌릴 또는 3H-인돌릴), 이사티닐, 이사틸, 이소벤조푸라닐, 이소크로마닐, 이소크로메닐, 이소인다조일, 이소인돌리닐, 이소인돌릴, 이소피라졸로닐, 이소피라졸릴, 이소옥사졸리디니일(isoxazolidiniyl), 이소옥사졸릴, 이소퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 이소티아졸리디닐, 이소티아졸릴, 모르폴리닐, 나프틴다졸릴, 나프틴돌릴, 나프티리디닐, 나프토피라닐, 나프토티아졸릴, 나프토티옥솔릴, 나프토트리아졸릴, 나프톡신돌릴, 나프티리디닐, 옥타하이드로이소퀴놀리닐, 옥사비사이클로헵틸, 옥사우라실, 옥사디아졸릴, 옥사지닐, 옥사지리디닐, 옥사졸리디닐, 옥사졸리도닐, 옥사졸리닐, 옥사졸로닐, 옥사졸릴, 옥세파닐, 옥세타노닐, 옥세타닐, 옥세틸, 옥스테나일, 옥신돌릴, 옥시라닐, 옥소벤조이소티아졸릴, 옥소크로메닐, 옥소이소퀴놀리닐, 옥소퀴놀리닐, 옥소티올라닐, 페난트리디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페노티에닐(벤조티오푸라닐), 페녹사티이닐, 페녹사지닐, 프탈라지닐, 프탈라조닐, 프탈리딜, 프탈이미디닐, 피페라지닐, 피페리디닐, 피페리도닐(예를 들어, 4-피페리도닐), 프테리디닐, 푸리닐, 피라닐, 피라지닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피라졸로피리미디닐, 피라졸릴, 피리다지닐, 피리디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리미디닐, 피리딜, 피리미디닐, 피리미딜, 피로닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐(예를 들어, 2-피롤리도닐), 피롤리닐, 피롤리지디닐, 피롤릴(예를 들어, 2H-피롤릴), 피릴륨, 퀴나졸리닐, 퀴놀리닐, 퀴놀리지닐(예를 들어, 4H-퀴놀리지닐), 퀴녹살리닐, 퀴누클리디닐, 셀레나지닐, 셀레나졸릴, 셀레노페닐, 숙신이미딜, 설폴라닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로푸릴, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀릴, 테트라하이드로피리디닐, 테트라하이드로피리딜(피페리

딜), 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로피로닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로퀴놀릴, 테트라하이드로티에닐, 테트라하이드로티오페닐, 테트라지닐, 테트라졸릴, 티아디아지닐(예를 들어, 6H-1,2,5-티아디아지닐 또는 2H,6H-1,5,2-디티아지닐), 티아디아졸릴, 티안트레닐, 티아닐, 티아나프테닐, 티아제피닐, 티아지닐, 티아졸리딘디오닐, 티아졸리디닐, 티아졸릴, 티에닐, 티에파닐, 티에피닐, 티에타닐, 티에틸, 티이라닐, 티오카닐, 티오크로마노닐, 티오크로마닐, 티오크로메닐, 티오디아지닐, 티오디아졸릴, 티오인독실, 티오모르폴리닐, 티오페닐, 티오피라닐, 티오피로닐, 티오트리아졸릴, 티오우라졸릴, 티옥사닐, 티옥솔릴, 티미디닐, 티미닐, 트리아지닐, 트리아졸릴, 트리티아닐, 우라지닐, 우라졸릴, 우레티디닐, 우레티닐, 우리실, 우리디닐, 크산테닐, 크산티닐, 크산티오닐 등뿐만 아니라 이들의 개질된 형태(예를 들어, 하나 이상의 옥소 및/또는 아미노 포함) 및 이들의 염을 포함한다. 헤테로사이클릴 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 헤테로사이클릴 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다.

[0484] "하이드로카빌"이란 탄화수소로부터 수소를 제거함으로써 형성된 1가 기를 의미한다. 비제한적인 비치환 하이드로카빌 기는 본원에 정의된 바와 같은 알킬, 알케닐, 알키닐, 및 아릴을 포함하고, 여기서 이들 기는 탄소 및 수소 원자만 포함한다. 하이드로카빌 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 하이드로카빌 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다. 다른 실시양태에서, 본원의 임의의 알킬 또는 아릴 기는 본원에 정의된 바와 같은 하이드로카빌 기로 대체될 수 있다.

[0485] "하이드록실"이란 -OH를 의미한다.

[0486] "하이드록시알킬"이란, 알킬 기의 단일 탄소 원자에 부착될 수 있는 하이드록실 기가 1 개 이하라는 단서 하에, 1 내지 3 개의 하이드록실 기에 의해 치환된 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기를 의미하고, 이는 하이드록시메틸, 디하이드록시프로필 등으로 예시된다.

[0487] "하이드록시아릴"이란, 아릴 기의 단일 탄소 원자에 부착될 수 있는 하이드록실 기가 1 개 이하라는 단서 하에, 1 내지 3 개의 하이드록실 기에 의해 치환된 본원에 정의된 바와 같은 아릴 기를 의미하고, 이는 하이드록시페닐, 디하이드록시페닐 등으로 예시된다.

[0488] "이소시아네이토"란 -NCO를 의미한다.

[0489] "옥시도"란 -O- 기를 의미한다.

[0490] "옥소"란 =O 기를 의미한다.

[0491] "옥소산"이란, 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 본원에 정의된 바와 같은 산을 의미한다. 비제한적인 옥소산은 포스포러스 옥소산(예를 들어, 하나 이상의 인 원자를 포함하는 본원에 정의된 바와 같은 옥소산) 또는 설퍼 옥소산(예를 들어, 하나 이상의 황 원자를 포함하는 본원에 정의된 바와 같은 옥소산)을 포함한다.

[0492] "포스핀"이란 하이드로카빌 모이어티를 갖는 3가 또는 4가 포스포러스를 의미한다. 일부 실시양태에서, 포스핀은 $-PR^P_3$ 기이고, 여기서 각각의 R^P는, 독립적으로, H, 선택적으로 치환된 알킬, 또는 선택적으로 치환된 아릴이다. 포스핀 기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 예를 들어, 포스핀 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 치환 기로 치환될 수 있다.

[0493] "셀레놀"이란 -SeH 기를 의미한다.

[0494] "텔루롤"이란 -TeH 기를 의미한다.

[0495] "티오이소시아네이토"란 -NCS를 의미한다.

[0496] "티올"이란 -SH 기를 의미한다.

[0497] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "최상부", "최하부", "상부", "하부", "위" 및 "아래"는 구조 사이의 상대적인 관계를 제공하기 위해 사용된다. 이러한 용어의 사용은 특정 구조가 장치의 특정 위치에 위치해야 함을 나타내거나 요구하지 않는다.

[0498] *결론*

[0499] 방사선 감응 막을 현상하거나 처리하기 위해 산을 사용하는 공정 및 장치. 일부 경우에, (예를 들어 화학 기상 증착(CVD)에 의해) 건식 증착된 EUV 포토패터닝 가능한 레지스트 막의 네거티브 톤 현상용 산의 사용(건식 또는 습식 공정에서)이 개시된다. 다른 경우에, 잔류 레지스트 구성요소를 제거하기 위한 산의 사용(건식 또는 습식

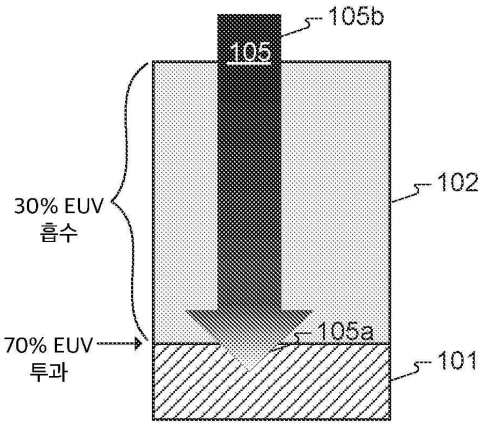
공정에서)도 개시된다.

[0500] 본원에 기재된 실시예 및 실시양태는 단지 예시적인 목적을 위한 것이며 이를 고려하여 다양한 수정 또는 변화가 당업자에게 제안될 수 있음이 이해된다. 명확성을 위해 다양한 세부 사항이 생략되었지만 다양한 설계 대안이 구현될 수 있다. 따라서, 본 실시예는 제한적인 것이 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 하며, 본 개시내용은 본원에 제공된 세부 사항으로 제한되지 않고 본 개시내용의 범위 내에서 수정될 수 있다.

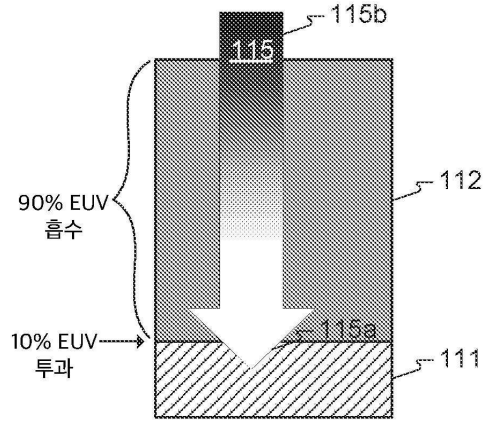
[0501] 이하의 샘플 청구범위는 본 개시내용의 특정 실시양태를 추가로 설명하기 위해 제공된다. 본 개시내용은 이들 실시양태로 반드시 제한되지는 않는다.

도면

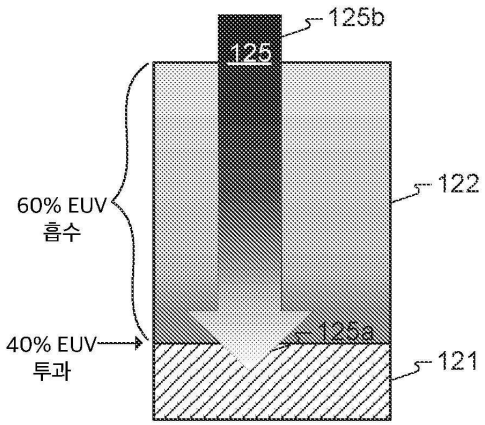
도면1a



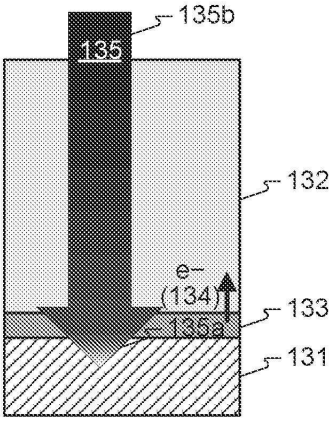
도면1b



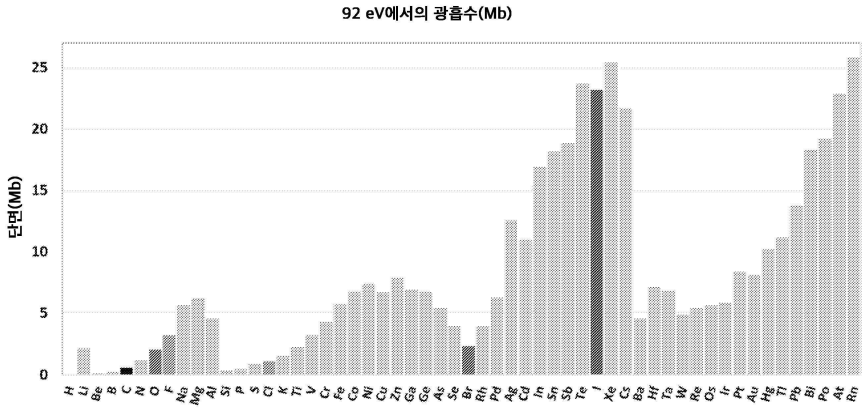
도면1c



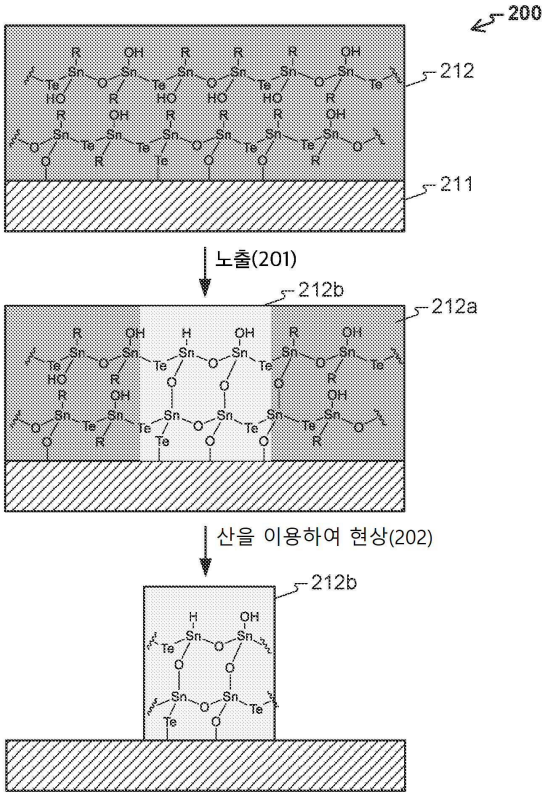
도면1d



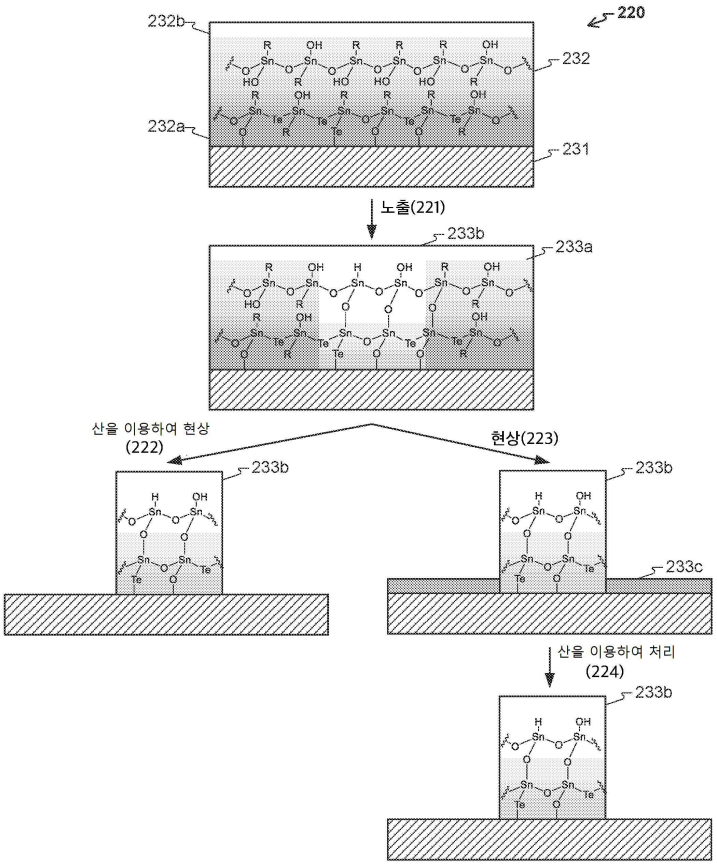
도면1e



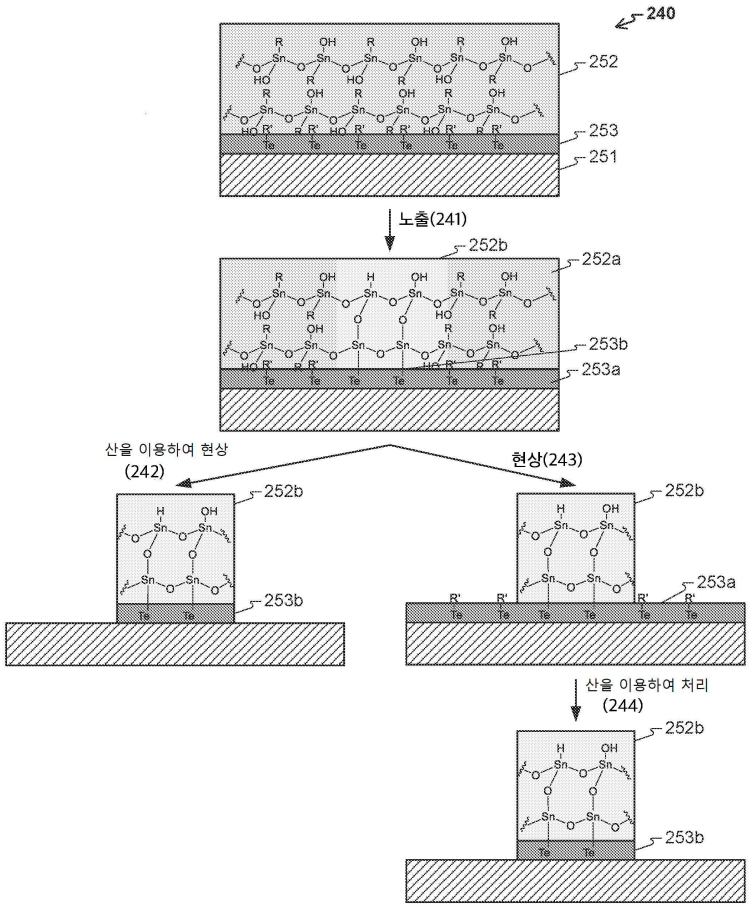
도면2a



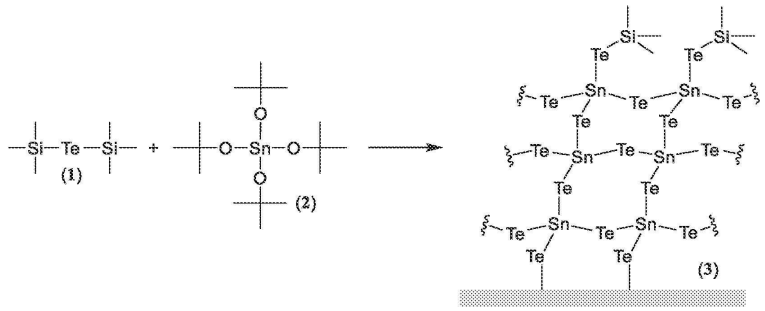
도면2b


220
232b
232
232a
231
노출(221)
233b
233a
산을 이용하여 현상
(222)
현상(223)
233b
233b
233c
산을 이용하여 처리
(224)
233b

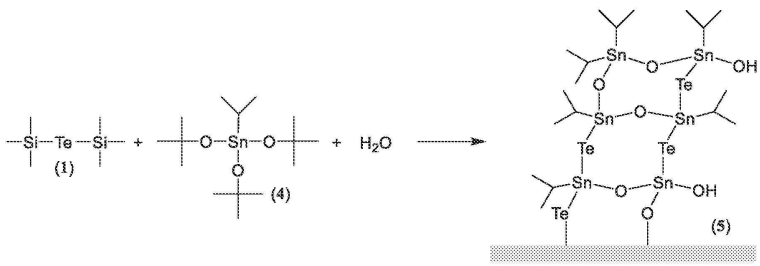
도면2c



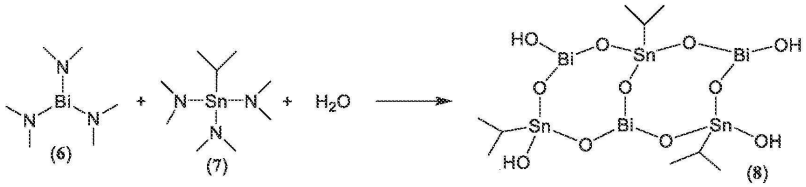
도면3a



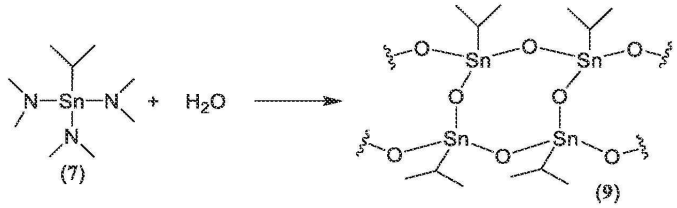
도면3b



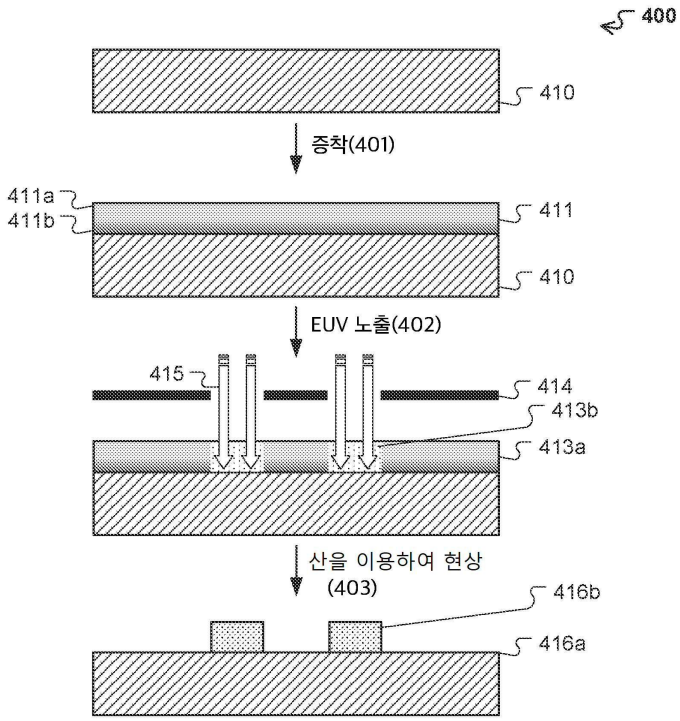
도면3c



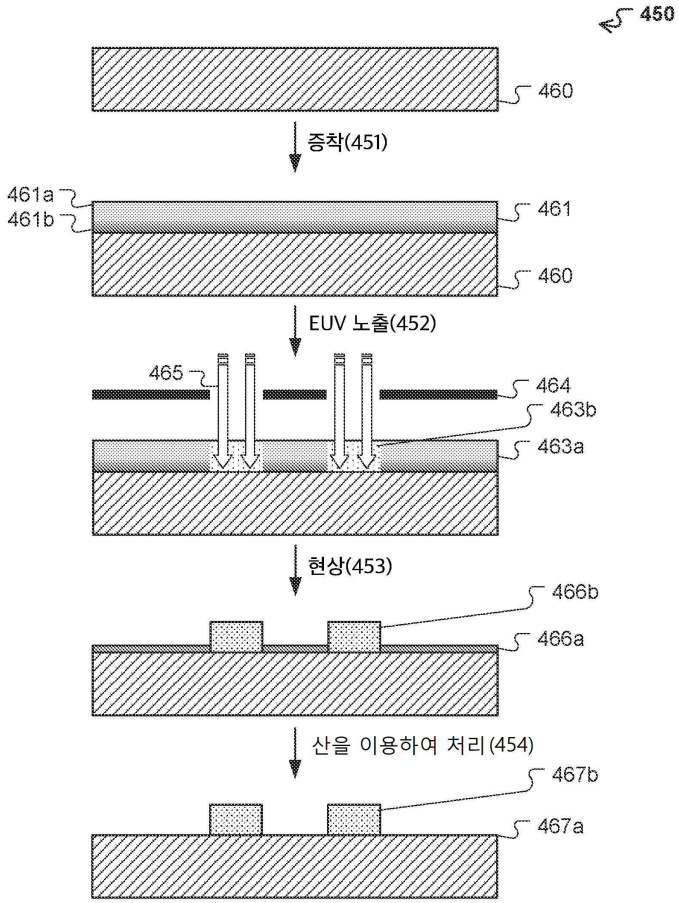
도면3d



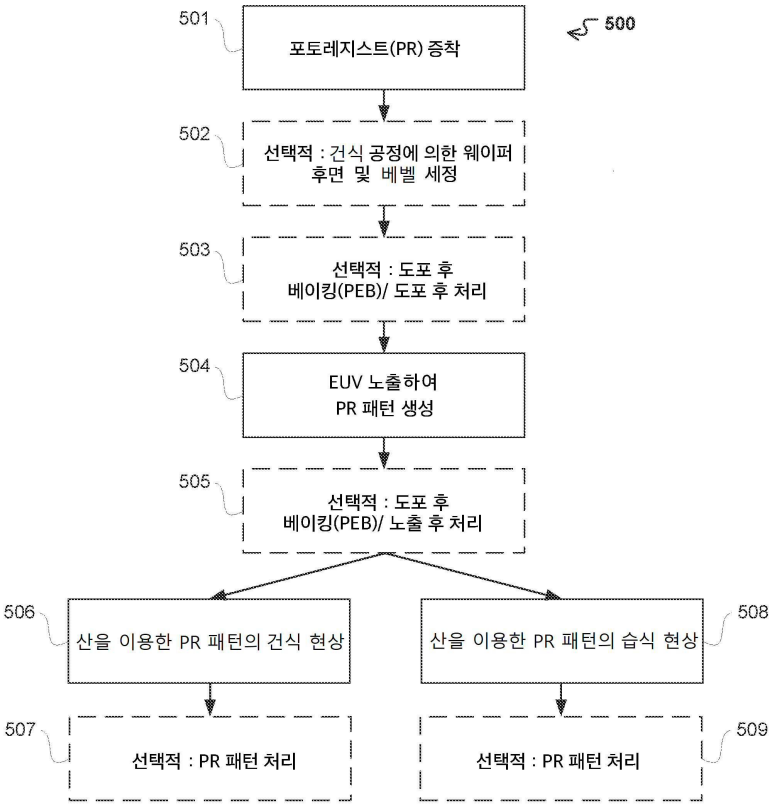
도면4a



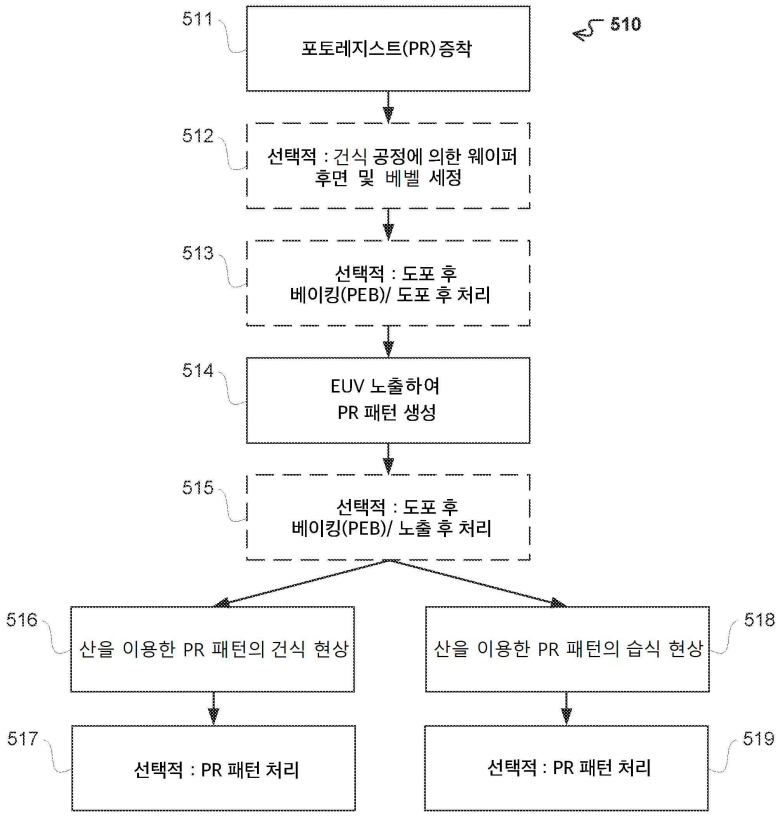
도면4b


450
460
증착(451)
461a
461b
461
460
EUV 노출(452)
465
464
463b
463a
현상(453)
466b
466a
산을 이용하여 처리(454)
467b
467a

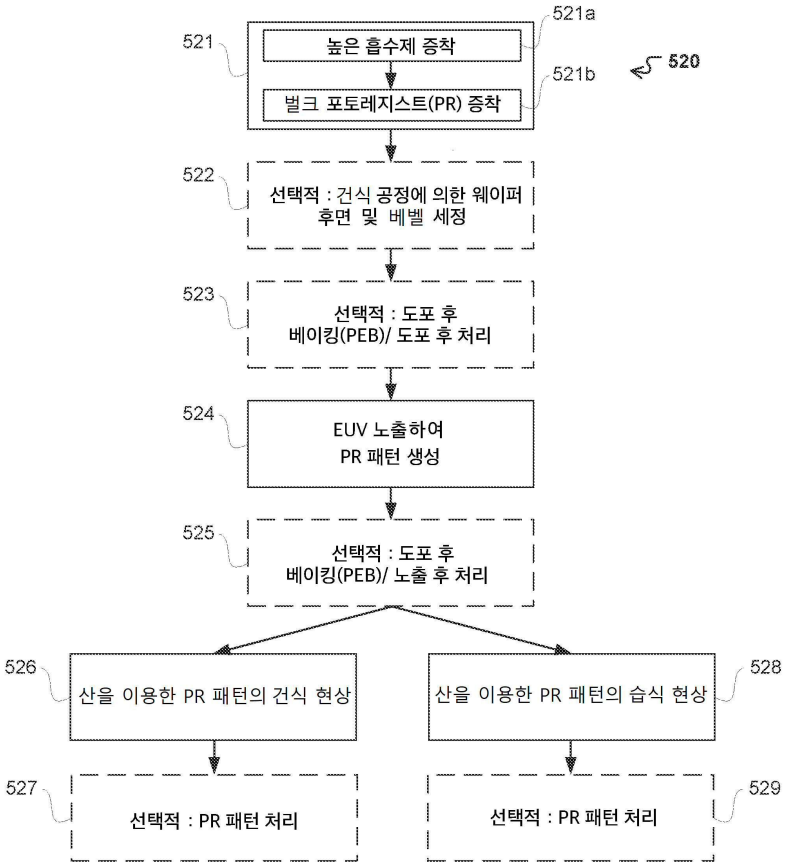
도면5a


500
501
포토레지스트(PR) 증착
502
선택적 : 건식 공정에 의한 웨이퍼 후면 및 베벨 세정
503
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 도포 후 처리
504
EUV 노출하여 PR 패턴 생성
505
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 노출 후 처리
506
산을 이용한 PR 패턴의 건식 현상
507
선택적 : PR 패턴 처리
508
산을 이용한 PR 패턴의 습식 현상
509
선택적 : PR 패턴 처리

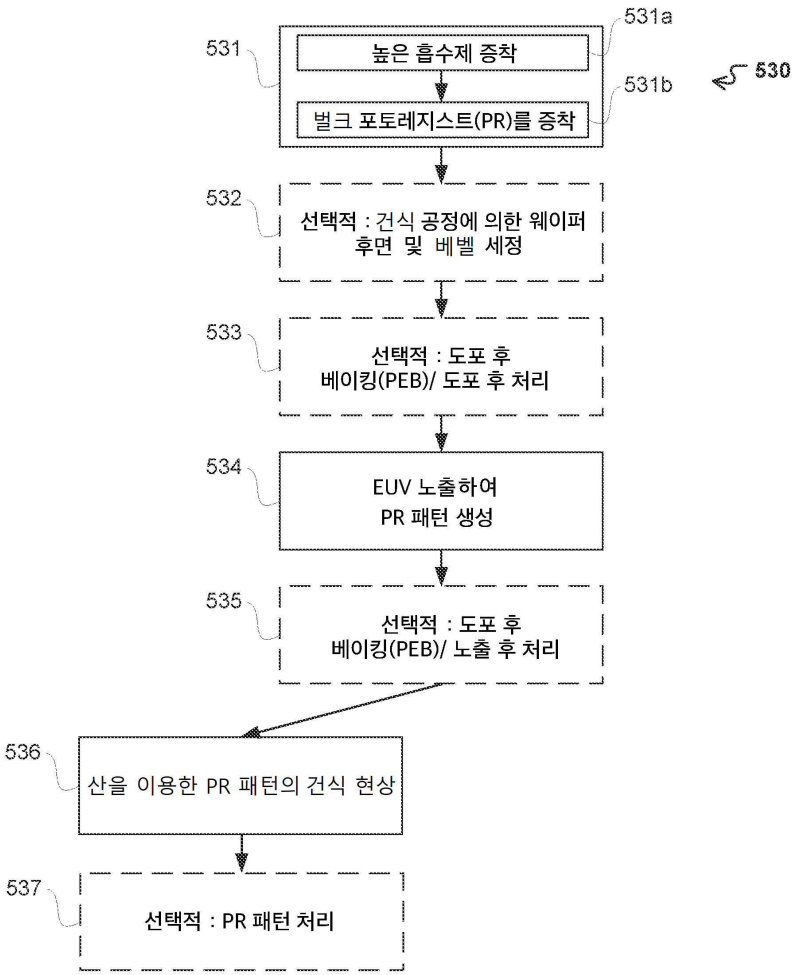
도면5b


510
511
포토레지스트(PR) 증착
512
선택적 : 건식 공정에 의한 웨이퍼 후면 및 베벨 세정
513
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 도포 후 처리
514
EUV 노출하여 PR 패턴 생성
515
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 노출 후 처리
516
산을 이용한 PR 패턴의 건식 현상
517
선택적 : PR 패턴 처리
518
산을 이용한 PR 패턴의 습식 현상
519
선택적 : PR 패턴 처리

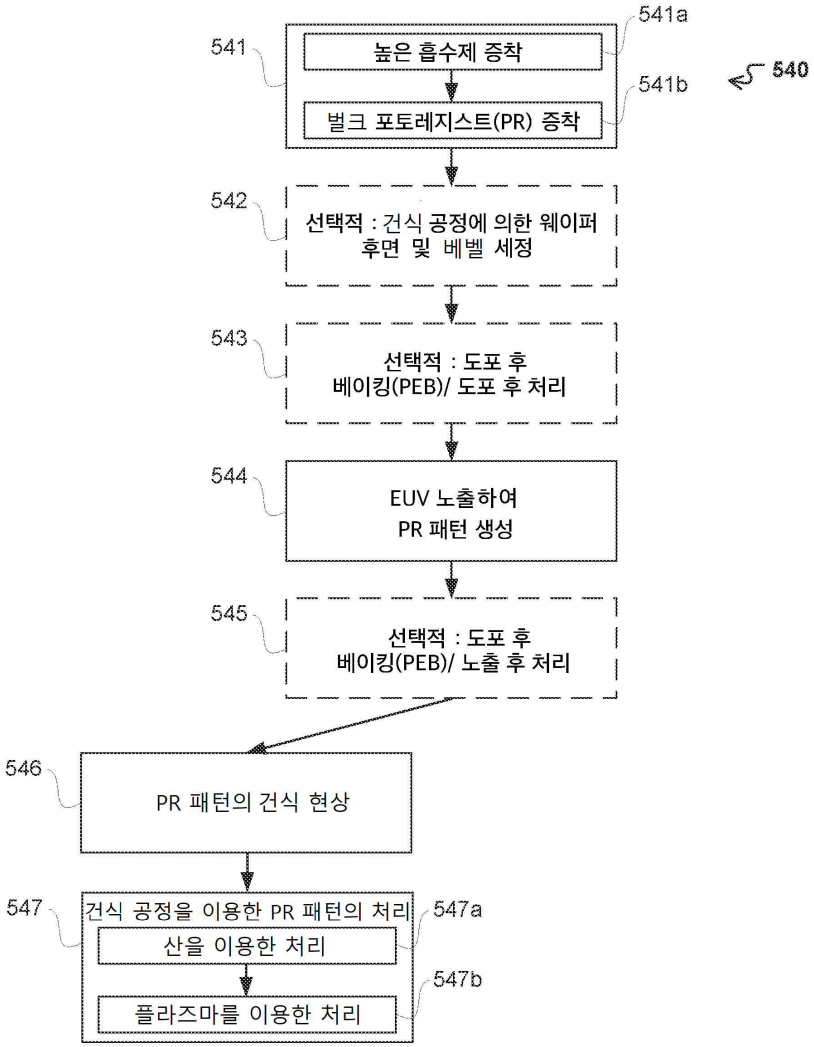
도면5c


521
521a
높은 흡수제 증착
521b
벌크 포토레지스트(PR) 증착
520
522
선택적 : 건식 공정에 의한 웨이퍼 후면 및 베벨 세정
523
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 도포 후 처리
524
EUV 노출하여 PR 패턴 생성
525
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 노출 후 처리
526
산을 이용한 PR 패턴의 건식 현상
528
산을 이용한 PR 패턴의 습식 현상
527
선택적 : PR 패턴 처리
529
선택적 : PR 패턴 처리

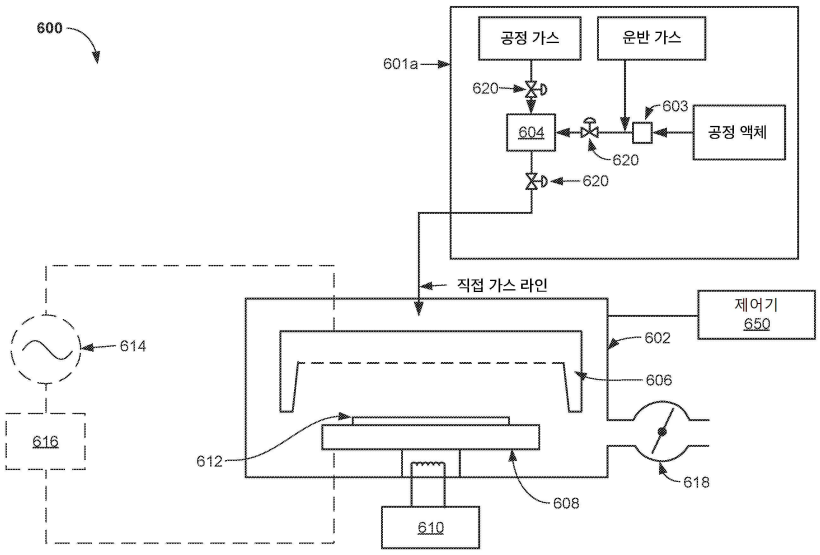
도면5d


531
531a
높은 흡수제 증착
531b
벌크 포토레지스트(PR)를 증착
530
532
선택적 : 건식 공정에 의한 웨이퍼 후면 및 베벨 세정
533
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 도포 후 처리
534
EUV 노출하여 PR 패턴 생성
535
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 노출 후 처리
536
산을 이용한 PR 패턴의 건식 현상
537
선택적 : PR 패턴 처리

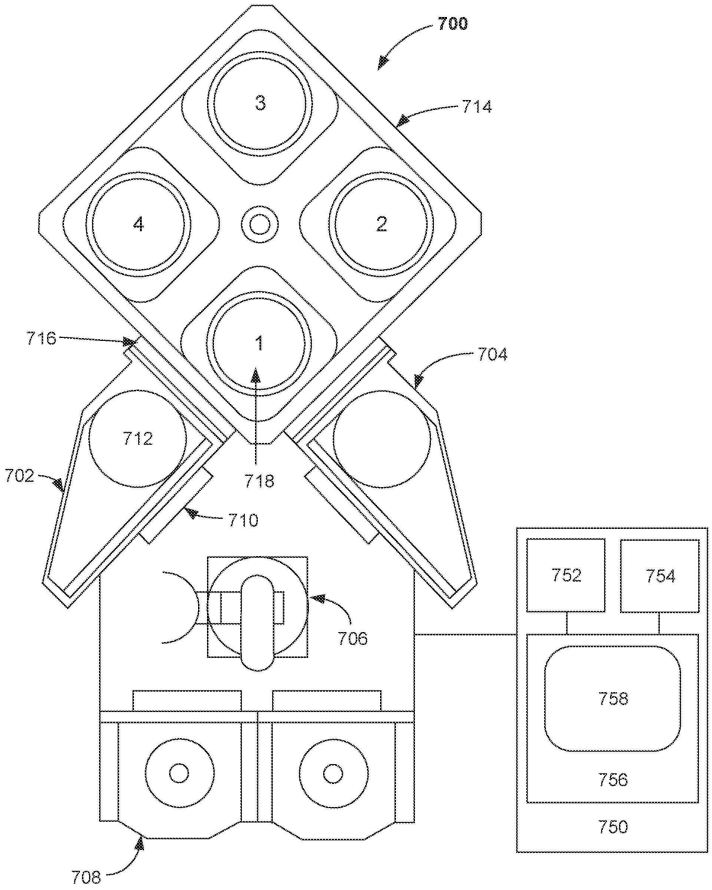
도면5e


541
541a
541b
540
높은 흡수제 증착
벌크 포토레지스트(PR) 증착
542
선택적 : 건식 공정에 의한 웨이퍼 후면 및 베벨 세정
543
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 도포 후 처리
544
EUV 노출하여 PR 패턴 생성
545
선택적 : 도포 후 베이킹(PEB)/ 노출 후 처리
546
PR 패턴의 건식 현상
547
건식 공정을 이용한 PR 패턴의 처리
547a
산을 이용한 처리
547b
플라즈마를 이용한 처리

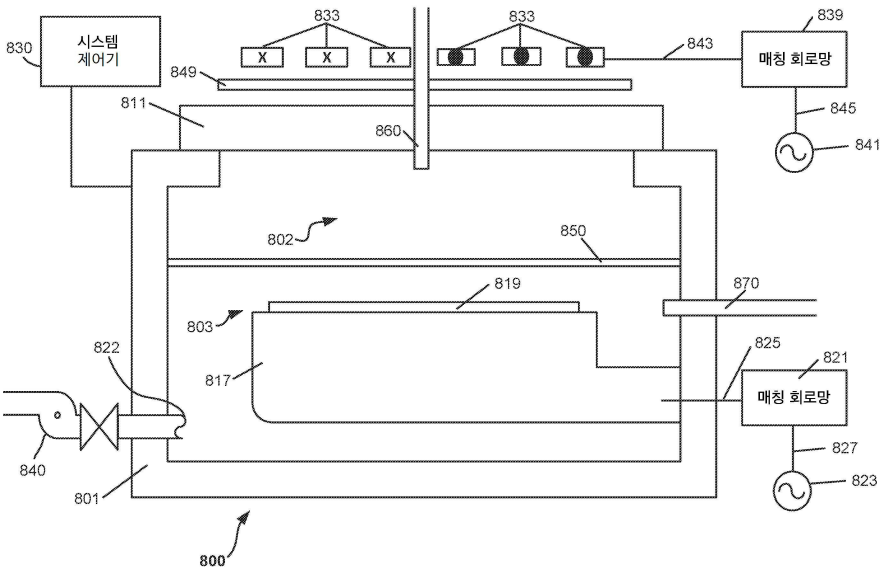
도면6


600
공정 가스
운반 가스
601a
620
603
604
공정 액체
620
620
직접 가스 라인
제어기
650
602
606
614
616
612
608
618
610

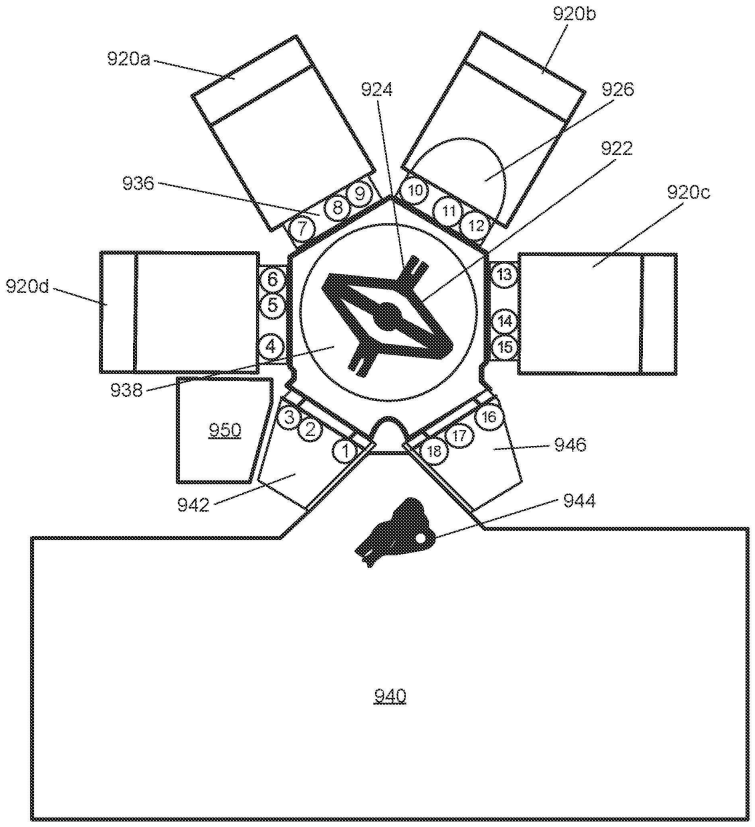
도면7


700
714
3
4
2
1
716
704
712
718
702
710
706
752
754
758
756
750
708

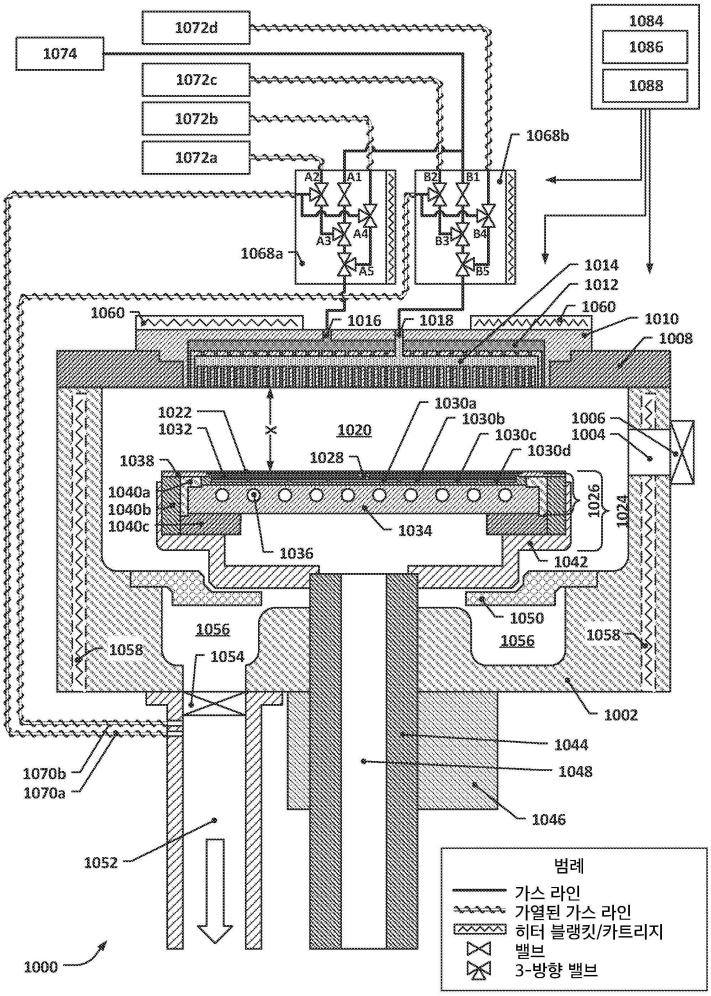
도면8


830
시스템
제어기
833
833
839
843
매칭 회로망
849
811
860
845
841
802
850
819
870
803
822
817
825
821
매칭 회로망
827
823
840
801
800

도면9



도면10


1072d
1074
1072c
1072b
1072a
1084
1086
1088
1068b
A2
A1
B2
B1
A3
A4
B3
B4
A5
B5
1068a
1014
1012
1060
1060
1016
1018
1010
1008
1022
1032
1020
1030a
1030b
1030c
1030d
1006
1004
1038
1028
1040a
1040b
1040c
1026
1024
1034
1036
1042
1050
1056
1056
1058
1058
1054
1002
1044
1048
1070b
1070a
1046
1052
1000
범례
가스 라인
가열된 가스 라인
히터 블랭킷/카트리지
밸브
3-방향 밸브