



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117980833 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 03

(21) 申请号 202280063304.5

(22) 申请日 2022.09.22

(30) 优先权数据

63/247,885 2021.09.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/044336 2022.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/049237 EN 2023.03.30

(71) 申请人 因普利亚公司

地址 美国俄勒冈州

申请人 东京毅力科创株式会社

(72) 发明人 布莱恩·J·卡迪诺

彼得·戴薛伯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 李新红 陈平

(51) Int.Cl.

G03F 7/38 (2006.01)

G03F 7/42 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

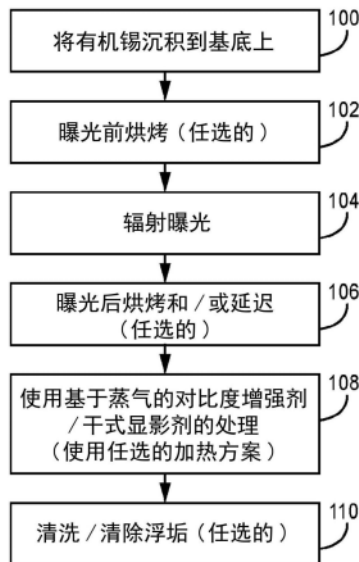
权利要求书6页 说明书22页 附图7页

(54) 发明名称

高分辨率潜像处理、对比度增强和热显影以及用于处理的装置

(57) 摘要

使用气态形式的对比度增强剂来促进有机金属辐射敏感组合物的图案化,所述对比度增强剂可以包含羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物,其中所述混合物可以是相同种类或不同种类的化合物的混合物。在照射有机金属组合物而形成潜像之后,提供与对比度增强反应性化合物的接触。对比度增强剂可以在物理图案显影之前或之后输送,并且使用对比度增强剂的处理可以涉及在热处理中除去一些或基本上全部的未照射有机金属组合物。对比度增强剂可以用于干式热显影步骤。如果在不同的显影步骤之后使用对比度增强剂,则对比度增强剂的使用可以涉及图案质量的改善。描述了用于进行使用对比度增强剂的处理的装置。



1. 一种用于增强在基底表面上的具有潜像的辐射敏感有机金属组合物的经照射部分与未照射部分之间的显影对比度的方法,所述方法包括:

在隔离室中使所述有机金属组合物与反应物气体接触以改变所述经照射部分、所述未照射部分或二者的组成,其中所述反应物气体包含酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺或它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述未照射部分包含Sn-C键。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机金属组合物包括由式 $R_zSnO_{(2-z/2-x/2)}(OH)_x$ 表示的组成,其中 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x+z \leq 4$,

其中R是具有1-31个碳原子的烃基或有机基团,其中碳原子与Sn键合,并且其中一个或多个碳原子任选地被一个或多个杂原子官能团取代。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述有机金属组合物包括氧基-氢氧基网络。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述反应物气体包括具有1至10个碳原子的化合物。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述反应物气体包括:甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、尿素、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、环戊醇、1-己醇、环己醇、苯酚、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、异丙硫醇、丁硫醇、异丁硫醇、叔丁硫醇、亚甲基二醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、环己烷二醇、三甲基氯硅烷、三甲基溴硅烷、二甲基氯硅烷、二甲基溴硅烷、一甲基氯硅烷、一甲基溴硅烷、四氯硅烷、四溴硅烷以及它们的组合。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述反应物气体还包含水。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中接触导致所述有机金属组合物中的M-O-M键和/或M-OH键的断裂。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中接触导致从所述有机金属组合物中释放挥发性含锡物质。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述未照射部分具有初始厚度,并且其中接触导致所述未照射部分具有经调整的厚度,其中所述经调整的厚度小于所述初始厚度。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述经调整的厚度不大于所述初始厚度的90%。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述经调整的厚度不大于所述初始厚度的50%。

13. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述未照射部分在接触不超过10分钟后基本上被完全除去而形成显影结构。

14. 根据权利要求13所述的方法,所述方法还包括使用液体清洗剂和/或图案改善反应性气体来处理所述显影结构以改善图案。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述图案改善反应性气体包含水、羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化氢、卤化锗、卤化锡、胺或它们的混合物。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中所述基底包括半导体晶片。

17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中接触是与具有选定流量的反应物气

体进行的。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述选定流量为约1标准立方厘米/分钟(sccm)至约1000sccm。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中惰性气体流量为约0.5标准升/分钟(SLM)至约30SLM。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述接触在约100托至约1200托的室压下进行。

21. 根据权利要求1-20中任一项所述的方法,其中接触进行约3秒至约15分钟。

22. 根据权利要求1-21中任一项所述的方法,其中接触在约0.001托至约10托的室压下进行。

23. 根据权利要求1-22中任一项所述的方法,其中通过改变流入所述隔离室中的气体的流量来调整所述室压,并且其中所述室压可以在所述接触的时段内改变。

24. 根据权利要求1-23中任一项所述的方法,其中所述基底、所述反应物气体和/或所述隔离室在接触期间处于约-45℃至约350℃的温度。

25. 根据权利要求1-23中任一项所述的方法,其中接触在约100℃至约250℃的温度并且在至少约0.1托的室压下进行至少约10秒。

26. 根据权利要求1-25中任一项所述的方法,其中接触在显影过程之前进行。

27. 根据权利要求1-25中任一项所述的方法,其中接触在显影过程之后进行。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述显影过程是基于液体的显影过程。

29. 根据权利要求27所述的方法,其中所述显影过程是使用显影反应性气体或使用等离子体进行的干式显影过程。

30. 根据权利要求27-29中任一项所述的方法,其中所述显影过程形成基本上保持所述有机金属组合物的经照射部分的负性图案。

31. 根据权利要求27-29中任一项所述的方法,其中所述显影过程形成基本上保持所述有机金属组合物的经照射部分的正性图案。

32. 根据权利要求1-31中任一项所述的方法,其中接触采用同时使用或依次使用的多种反应物气体来进行。

33. 根据权利要求1-32中任一项所述的方法,所述方法还包括:在接触之前,将所述有机金属组合物在约45℃至约300℃的温度加热至少约0.1分钟,和/或将所述有机金属组合物陈化至少约10分钟。

34. 一种用于对在基底表面上的具有分别由经照射部分和未照射部分形成的潜像的辐射敏感有机金属组合物进行改性的方法,

所述方法包括:在隔离室中,在约-45℃至约250℃的温度,使所述有机金属组合物与分压为约0.1托至约50托且流量为约1sccm至约5000sccm的羧酸的蒸气接触,从而除去相对量的所述未照射部分((初始未照射厚度-最终未照射厚度)/初始未照射厚度),其中所除去的所述未照射部分的所述相对量为至少约10%,同时所除去的所述经照射部分的厚度的相对量((初始经照射厚度-最终经照射厚度)/初始经照射厚度)不大于所除去的未照射部分的所述相对量的三分之一。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述未照射部分包含Sn-C键。

36. 根据权利要求34所述的方法,其中所述有机金属组合物包括由式 $R_zSnO_{(2-z/2-x/2)}$

(OH)_x表示的组成,其中 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x+z \leq 4$,

其中R是具有1-31个碳原子的烃基或有机基团,其中碳原子与Sn键合,并且其中一个或多个碳原子任选地被一个或多个杂原子官能团取代。

37. 根据权利要求34-36中任一项所述的方法,其中所述羧酸包括:含有具有1至10个碳原子的烷基链的化合物、其同分异构体、其卤化衍生物和/或其酰胺衍生物。

38. 根据权利要求34-36中任一项所述的方法,其中所述羧酸包括:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、苯甲酸、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、尿素、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺以及它们的组合。

39. 根据权利要求34-36中任一项所述的方法,其中所述羧酸包括乙酸。

40. 根据权利要求34-39中任一项所述的方法,其中所述有机金属组合物包括氧基-氢氧基网络。

41. 根据权利要求34-40中任一项所述的方法,其中接触导致从所述有机金属组合物中释放挥发性物质。

42. 根据权利要求34-41中任一项所述的方法,其中所述方法导致除去所述未照射部分中的10%至约90%。

43. 根据权利要求34-41中任一项所述的方法,其中所述未照射部分在接触所述有机金属组合物后基本上被完全除去。

44. 根据权利要求34-43中任一项所述的方法,其中接触进行约10秒至约15分钟,并且其中所述流量为约1sccm至约5000sccm。

45. 根据权利要求34-44中任一项所述的方法,其中接触在约0.001托至约10托的室压下、以约1至约5000sccm的至少一种气体的流量进行至少约10秒。

46. 根据权利要求34-45中任一项所述的方法,所述方法还包括:在接触之前,将所述有机金属组合物在约45°C至约300°C的温度加热至少约0.1分钟,和/或将所述辐射敏感有机金属组合物陈化至少约10分钟。

47. 一种用于改善具有负性图案或具有正性图案的图案化结构的质量的方法,所述负性图案对应于在基本上除去未照射有机金属组合物的情况下的在基底表面上的经照射有机金属组合物,所述正性图案对应于在基本上除去经照射有机金属组合物的情况下的在基底表面上的未照射有机金属组合物,所述方法包括:

由通过照射在基底表面上的辐射敏感有机金属组合物而形成的潜像来显影图案以形成图案化结构;以及

在显影步骤完成后,在隔离室中使所述图案化结构与反应物气体接触而除去所述图案中的浮垢,其中所述反应物气体选自水、羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇、卤化氢或它们的混合物。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中所述图案化材料包含Sn-C键和/或Sn-O键。

49. 根据权利要求47或权利要求48所述的方法,其中所述浮垢包括:与负性图案相关联的未完全除去的未照射有机金属组合物,与正性图案相关联的未完全除去的经照射有机金属组合物,部分经照射有机金属组合物,或它们的混合物。

50. 根据权利要求47-49中任一项所述的方法,其中所述浮垢包括微桥。

51. 根据权利要求47-50中任一项所述的方法,其中接触导致改变所述浮垢的组成而从

所述浮垢中释放挥发性物质。

52. 根据权利要求47-51中任一项所述的方法,其中所述反应物气体包括具有1至10个碳原子的化合物。

53. 根据权利要求47-51中任一项所述的方法,其中所述反应物气体包含:甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、尿素、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、环戊醇、1-己醇、环己醇、苯酚、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、异丙硫醇、丁硫醇、异丁硫醇、叔丁硫醇、亚甲基二醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、环己烷二醇、三甲基氯硅烷、三甲基溴硅烷、二甲基氯硅烷、二甲基溴硅烷、一甲基氯硅烷、一甲基溴硅烷、四氯硅烷、四溴硅烷以及它们的组合。

54. 根据权利要求47-53中任一项所述的方法,其中接触在约-45℃至约350℃的温度并且在至少约0.001托的室压下进行至少约3秒。

55. 根据权利要求47-54中任一项所述的方法,其中接触采用同时使用或依次使用的多种反应物气体来进行。

56. 一种用于对在基底上的具有辐射图案化潜像的辐射敏感有机金属组合物进行干式显影的方法,所述方法包括:

使具有所述潜像的所述组合物与反应物气体接触以除去涂层的未照射区域中的大部分,其中所述涂层的未照射区域包含Sn-C键,并且所述反应物气体包含酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物。

57. 根据权利要求56所述的方法,其中所述涂层的未照射区域包含Sn-C键,并且所述反应物气体包含选自以下各项中的至少两种气体的混合物:羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺或硫醇。

58. 根据权利要求56所述的方法,其中所述涂层的未照射区域包含Sn-C键,并且所述反应物气体包含至少两种羧酸、至少两种酰胺、至少两种磺酸、至少两种醇、至少两种二醇、至少两种卤化硅烷、至少两种卤化锗、至少两种卤化锡、至少两种胺或至少两种硫醇的混合物。

59. 根据权利要求56-58中任一项所述的方法,其中所述组合物包括由式 $R_zSnO_{(2-z/2-x/2)}(OH)_x$ 表示的组成,其中 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x+z \leq 4$,

其中R是具有1-31个碳原子的烃基或有机基团,其中碳原子与Sn键合,并且其中一个或多个碳原子任选地被一个或多个杂原子官能团取代。

60. 根据权利要求56-59中任一项所述的方法,其中所述反应物气体包含具有1至10个碳原子的化合物,所述化合物任选地被一个或多个杂原子官能团取代。

61. 根据权利要求56-59中任一项所述的方法,其中所述反应物气体包含:甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、尿素、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、环戊醇、1-己醇、环己醇、苯酚、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、异丙硫醇、丁硫醇、异丁硫醇、叔丁硫醇、亚甲基二醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、环己烷二醇、三甲基氯硅烷、三甲基溴硅烷、二甲基氯硅烷、二甲基溴硅烷、一甲基氯硅烷、一甲基溴硅烷、四氯硅烷、四溴硅烷以及它们的组合。

62. 根据权利要求56-61中任一项所述的方法,其中所述反应物气体还包含水。
63. 根据权利要求56-62中任一项所述的方法,其中接触导致所述涂层的未照射区域中的Sn-O-Sn键和/或Sn-OH键的断裂。
64. 根据权利要求56-63中任一项所述的方法,其中接触导致从所述组合物中释放挥发性物质。
65. 根据权利要求56-64中任一项所述的方法,其中接触以约1sccm至约5000sccm的所述反应物气体的流量进行。
66. 根据权利要求56-65中任一项所述的方法,其中接触进行约3秒至约15分钟。
67. 根据权利要求56-66中任一项所述的方法,其中接触在隔离室中在约0.001托至约50托的压力下进行。
68. 根据权利要求67所述的方法,其中通过改变流入所述隔离室中的所述反应物气体的流量来调整所述压力。
69. 根据权利要求67或权利要求68所述的方法,其中接触在约-45℃至约350℃的温度进行。
70. 根据权利要求67或权利要求68所述的方法,所述方法还包括:在接触之前,将所述有机金属组合物在约45℃至约300℃的温度加热至少约0.1分钟,和/或将所述有机金属组合物陈化至少约10分钟。
71. 一种用于对在基底上的具有辐射图案化潜像的辐射敏感有机金属组合物进行显影的方法,所述方法包括:
- 使辐射图案化材料与第一反应物气体组合物接触以对涂层的未照射区域进行改性,其中所述涂层的未照射区域包含Sn-C键,并且所述第一反应物气体组合物包含羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物,从而形成初始图案;以及
- 使所述初始图案与不同于所述第一反应物气体组合物的第二反应物气体组合物接触以除去所述初始图案中的一部分,其中所述第二反应物气体组合物包含羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物。
72. 根据权利要求71所述的方法,其中使所述初始图案与第二反应物气体接触基本上除去所述涂层的未照射区域而形成显影图案。
73. 根据权利要求71或权利要求72所述的方法,所述方法还包括:在使所述初始图案与第二反应物气体组合物接触之前,将所述初始图案先在约45℃至约300℃的温度加热至少约0.1分钟,和/或将所述初始图案陈化至少约10分钟。
74. 根据权利要求71-73中任一项所述的方法,其中所述第一和/或第二反应物气体还包含水。
75. 根据权利要求71-74中任一项所述的方法,其中所述组合物包括由式 $R_zSnO_{(2-z/2-x/2)}(OH)_x$ 表示的组成,其中 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x+z \leq 4$,
- 其中R是具有1-31个碳原子的烃基或有机基团,其中碳原子与Sn键合,并且其中一个或多个碳原子任选地被一个或多个杂原子官能团取代。
76. 根据权利要求75所述的方法,其中与所述第一和/或第二反应物气体的接触导致所述涂层的未照射区域中的Sn-O-Sn键和/或Sn-OH键的断裂。
77. 根据权利要求71-76中任一项所述的方法,其中所述第一和/或第二反应物气体包

含氟化羧酸和/或氟化醇。

78. 一种装置, 所述装置包括:

封闭室;

在所述封闭室内的基底支撑体, 其中所述基底支撑体被配置为旋转基底;

气体供应子系统, 所述气体供应子系统包括: 气体源储存器, 气体喷雾分配器, 气体流量控制器, 和连接所述气体源储存器和所述气体喷雾分配器的气体导管, 所述气体喷雾分配器具有分布的多个开口以提供朝向安装在所述基底支撑体上的基底且在基底表面范围内的气体分配, 其中经由所述导管的流动通过所述气体流量控制器来调节;

液体供应子系统, 所述液体供应子系统包括: 液体储存器, 喷嘴, 具有定位所述喷嘴的可平移臂的喷嘴支撑体, 流量控制器, 和在所述液体储存器和所述喷嘴之间提供流动通道的管道, 其中所述喷嘴支撑体具有用于将所述喷嘴配置为将液体沉积到安装在所述基底支撑体上的基底上的这种构造;

离开所述室的一个或多个排气装置; 以及
泵。

79. 根据权利要求78所述的装置, 所述装置还包括控制器, 所述控制器与所述基底支撑体的电动机连接以控制所述基底的旋转, 与所述气体供应子系统连接以控制气体流动, 并且与液体供应子系统连接以控制来自所述液体供应子系统的液体的输送。

80. 根据权利要求78或权利要求79所述的装置, 其中所述气体源储存器包括第一对比度增强剂的第一储存器, 所述第一对比度增强剂包含羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物。

81. 根据权利要求80所述的装置, 其中所述气体源储存器还包括惰性气体供应装置。

82. 根据权利要求80或权利要求81所述的装置, 其中所述对比度增强剂是在所述储器中的液体, 并且其中所述气体供应子系统被配置用于将蒸气形式的所述对比度增强剂输送通过质量流量控制器。

83. 根据权利要求80-82中任一项所述的装置, 其中所述气体源储存器还包括第二对比度增强剂的第二储存器。

84. 根据权利要求78-83中任一项所述的装置, 其中所述液体储存器包含显影液。

85. 根据权利要求84所述的装置, 其中所述显影液包含有机液体。

86. 根据权利要求84所述的装置, 其中所述显影液包含含水液体。

87. 根据权利要求78-86中任一项所述的装置, 所述装置还包括一个或多个加热元件, 所述一个或多个加热元件被配置为加热基底、所述室、储存器、流动管线、气体/蒸气或它们的组合。

88. 根据权利要求78-87中任一项所述的装置, 其中所述驱动臂可以将所述喷嘴从所述气体喷雾分配器的流动路径中移出。

89. 根据权利要求78-88中任一项所述的装置, 所述装置被配置为具有泵, 所述泵具有足以使所述气体分配子系统和所述液体分配子系统在0.001托至大气压的压力下运行的泵送能力。

高分辨率潜像处理、对比度增强和热显影以及用于处理的装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求Cardineau等人的于2021年9月24日提交的名称为“高分辨率潜像处理和热显影”的共同待审的美国临时专利申请63/247,885的优先权,该美国临时专利申请通过引用结合于此。

技术领域

[0003] 本发明涉及有机金属辐射图案化组合物的沉积和照射后处理,其可以涉及与对比度增强剂接触以及在照射后显影物理图像。特别地,本发明涉及反应性蒸气处理以改善图像对比度,以及可能促进有利于图像显影和/或图案化改善的热材料除去。本发明还涉及用于进行所述处理的装置。

背景技术

[0004] 半导体图案化需要高性能且高分辨率的光刻胶来实现越来越小的特征。半导体器件的制作通常涉及沉积、图案化和蚀刻的多个迭代处理步骤以实现所需的器件。图案化通常通过使用光刻工艺来实现。在光刻法中,通过使用光刻胶和显影过程将天线(aerial)辐射图案转化为物理图案。

[0005] 提供通过光刻法获得的图案分辨率的进一步缩小的努力为开发新型光刻胶化学提供了推动力。在此情况下,已经开发了有机金属可辐射图案化组合物。在通过这些组合物引入的新型化学的情况下,大量新的工艺能力可能可用于进一步改善图案化过程。

发明内容

[0006] 本发明的一个方面涉及一种使用包含对比度增强剂的组合物对有机锡抗蚀剂进行显影的方法,其中所述对比度增强剂可以例如选自:胺、卤化硅烷(silylhalide)、醇、酰胺、磺酸、羧酸、硫醇、卤化锡、卤化锗以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述对比度增强剂可以与气态酸性卤化物、HF、HCl、HBr和/或HI组合使用以促进反应。一些水蒸气可以理想地与其他反应物组合。

[0007] 本发明的另一个方面涉及一种使用包含卤化三甲基硅烷的对比度增强剂组合物对有机锡抗蚀剂进行显影的方法。

[0008] 本发明的另一个方面涉及一种使用包含烷基的组合物对有机锡抗蚀剂进行显影的方法。

[0009] 在另一个方面,本发明涉及一种在初始显影过程后从图案化基底中除去材料的方法,其中所述方法包括使所述图案化基底与蒸气形式的对比度增强剂接触。

[0010] 在第一方面,本发明涉及一种用于增强显影对比度的方法,所述显影对比度是在基底表面上的具有潜像的辐射敏感有机金属组合物的经照射部分与未照射部分之间的显影对比度,所述方法包括:

[0011] 在隔离室中使所述有机金属组合物与反应物气体接触以改变所述经照射部分、所述未照射部分或二者的组成,其中所述反应物气体包含酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺或它们的混合物。

[0012] 在第二方面,本发明涉及一种用于对在基底表面上的具有分别由经照射部分和未照射部分形成的潜像的辐射敏感有机金属组合物进行改性的方法,

[0013] 所述方法包括:在隔离室中,在约-45℃至约250℃的温度,使所述有机金属组合物与分压为约0.1托至约50托、温度为约100℃至约250℃、流量为约0.1sccm至约5000sccm的羧酸的蒸气接触,从而除去相对量的所述未照射部分((初始未照射厚度-最终未照射厚度)/初始未照射厚度),其中所除去的所述未照射部分的所述相对量为至少约10%,同时所除去的所述经照射部分的厚度的相对量((初始经照射厚度-最终经照射厚度)/初始经照射厚度)不大于所除去的未照射部分的所述相对量的三分之一。

[0014] 在第三方面,本发明涉及一种用于改善具有负性图案(负像,negative pattern)或具有正性图案(正像,positive pattern)的图案化结构的质量的方法,所述负性图案对应于在基本上除去未照射有机金属组合物的情况下的在基底表面上的经照射有机金属组合物,所述正性图案对应于在基本上除去经照射有机金属组合物的情况下的在基底表面上的未照射有机金属组合物,所述方法包括:

[0015] 由通过照射在基底表面上的辐射敏感有机金属组合物而形成的潜像来显影图案以形成图案化结构;以及

[0016] 在显影步骤完成后,在隔离室中使所述图案化结构与反应物气体接触以从所述图案中除去浮垢(scum),其中所述反应物气体选自水、羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇、卤化氢或它们的混合物。

[0017] 在第四方面,本发明涉及一种用于对在基底上的具有辐射图案化潜像的辐射敏感有机金属组合物进行干式显影的方法,所述方法包括:

[0018] 使具有所述潜像的所述组合物与反应物气体接触以除去涂层的未照射区域中的大部分,其中所述涂层的未照射区域包含Sn-C键,并且所述反应物气体包含酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物。

[0019] 在第五方面,本发明涉及一种用于对在基底上的具有辐射图案化潜像的辐射敏感有机金属组合物进行显影的方法,所述方法包括:

[0020] 使辐射图案化材料与第一反应物气体组合物接触以对涂层的未照射区域进行改性,其中所述涂层的未照射区域包含Sn-C键,并且所述第一反应物气体组合物包含羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物,从而形成初始图案;以及

[0021] 使所述初始图案与不同于所述第一反应物气体组合物的第二反应物气体组合物接触以除去所述初始图案中的一部分,其中所述第二反应物气体组合物包含羧酸、酰胺、磺酸、醇、二醇、卤化硅烷、卤化锗、卤化锡、胺、硫醇或它们的混合物。

[0022] 在第六方面,本发明涉及一种装置,所述装置包括:

[0023] 封闭室;

[0024] 在所述封闭室内的基底支撑体,其中所述基底支撑体被配置为旋转基底;

[0025] 气体供应子系统,所述气体供应子系统包括:气体源储存器,气体喷雾分配器,气

体流量控制器,和连接所述气体源储存器和所述气体喷雾分配器的气体导管,所述气体喷雾分配器具有分布的多个开口以提供朝向安装在所述基底支撑体上的基底且在基底表面范围内的气体分配,其中通过所述导管的流动通过所述气体流量控制器来调节;

[0026] 液体供应子系统,所述液体供应子系统包括:液体储存器,喷嘴,具有定位所述喷嘴的可平移臂的喷嘴支撑体,流量控制器,和在所述液体储存器和所述喷嘴之间提供流动通道的管道,其中所述喷嘴支撑体具有将所述喷嘴配置为将液体沉积到安装在所述基底支撑体上的基底上的构造;

[0027] 离开所述室的一个或多个排气装置(exhaust);以及泵。

[0028]

附图说明

[0029] 图1是通过使用对比度增强剂和干式显影剂进行处理的图案化有机锡涂层的潜像处理的流程图。

[0030] 图2是在显影后通过使用对比度增强剂进行处理的图案化有机锡涂层的潜像处理的流程图。

[0031] 图3是使用蒸气反应性显影剂形式的对比度增强剂的图案化有机锡涂层的潜像处理的流程图。

[0032] 图4是一种显示具有与处理室相连的蒸气输送系统的处理系统的示意图。

[0033] 图5是一种具有淋浴头蒸气分配单元的处理系统的示意图。

[0034] 图6是一种显示具有与处理室相连的蒸气输送系统和液体输送系统的处理系统的示意图。

[0035] 图7是针对在各种处理条件下经受了对比度增强剂的图案化的经涂覆基底的经照射区域和未照射区域而言涂层厚度相对于时间的一系列图。

具体实施方式

[0036] 采用干式即蒸气输送工艺将化合物输送至含有具有潜像的有机金属图案化组合物的基底以促进物理图案显影。已经开发了在暴露区域和未暴露区域之间提供高对比度的有机金属光刻胶。在一些实施方案中,图案化材料可以包含有机锡组合物,该有机锡组合物形成具有锡-碳键的氧基-氢氧基网络(oxo-hydroxo network),从而形成辐射敏感的金属-配体相互作用。虽然方法以及辅助的装置和组合物可以更普遍地有效,但是讨论主要集中于具有更直接的商业相关性的有机锡组合物。此高对比度可以直接用于形成物理图案,该物理图案可以用于通过使用图案化抗蚀剂作为掩模的增材或蚀刻将图案转移至基底。尽管如此,诸如本文所述的工艺改善可以提供图案化的效率以及图案质量的改善和图案缺陷的减少。在一些实施方案中,对比度增强剂化合物用于放大有机金属图案化组合物的未照射部分与相邻经照射区域之间的化学差异。蒸气处理步骤可以理想地引入对比度增强剂并且控制由对比度增强剂引起的反应的工艺条件。在一些实施方案中,使用对比度增强剂的处理通过转化为具有足以对正在进行图案化的基底进行适当热显影的蒸气压的化合物而提供经处理的未照射部分的热显影。在一系列(continuum)工艺可能性中,对比度增强剂可以有区别地与具有潜像的有机金属组合物反应而进一步提高该组合物的经照射部分与未照

射部分之间的对比度,同时可能除去未照射材料,该未照射材料如果充分除去则导致图案显影。因此,在该系列的一个极限中,对比度增强处理实际导致干式显影过程。在该系列的相反极限中,对比度增强处理改善了后续湿式或干式显影步骤的对比度,而在使用对比度增强剂的处理期间没有显著的材料除去。中间的处理程度在该系列的这些极限之间。

[0037] 在一步过程中,对于特别有效的显影来说对比度增强反应和热显影同时进行,并且对于这些实施方案来说,对比度增强剂可以被称为蒸气反应性显影剂。热显影提供备选的干式显影过程,该干式显影过程避免用于基于等离子体的显影的等离子体产生。在备选或另外的实施方案中,可以在使用对比度增强剂的处理后使用湿式显影或不同的干式显影。不同的干式显影可以包括使用不同的反应性气体或使用等离子体驱动的过程。在另外或其他的实施方案中,可以在更常规的显影过程之后应用对比度增强剂和/或热显影以除去残留物,从而减少缺陷。此外,可以在基于这些实施方案中任一个的显影之后,或者在显影步骤和干式浮垢除去步骤之间使用清洗步骤,以降低图案化缺陷的发生率。有机金属图案化组合物为高分辨率图案化提供了更广阔的前景,尤其是在EUV图案化的情况下,并且图案化缺陷的减少是工艺开发中的重要步骤以允许充分利用有机金属的潜力。

[0038] 总而言之,对比度增强气体可以用于显影,无论它们是否直接导致未照射有机金属组合物的除去,从而用于在单独的处理步骤中完成显影之后的图案改善,或者对于两个不同的步骤,通常分别使用不同的对比度增强气体组合物。对于显影来说,对比度增强剂可以涉及一系列作用,从改变未照射有机金属组合物的组成到在干式热显影中有效地以基本上去除的程度去除了全部未照射有机金属组合物或以介于不除去与基本上完全除去之间的任何程度除去。如果未实现基本上完全除去未照射有机金属组合物,则完成显影的后续步骤可以是任何湿式显影或任何干式显影步骤,其可以是热或等离子体驱动的。在完成显影以基本上除去全部未照射有机金属组合物后,可以进行图案显影步骤。如以下所述,可以进行用于图案改善的湿式处理。在一些实施方案中,无论如何进行显影,对比度增强气体都可以在单独的步骤中使用,以用于在热处理中的图案改善。使用对比度增强气体的图案改善是使用这些试剂的单独方案。在下文中解释这些过程与其他过程方面的整合。

[0039] 对于图案化半导体器件的持续缩小的需求驱动了能够产生小且高保真度的特征的高性能光刻胶材料的开发。光刻胶是在用辐射照射时经历化学变化的材料。对于这样的材料来说理想的是将天线辐射图像忠实重现为在经照射区域和未照射区域之间的物理和化学图像。此化学图像可以通过用湿式或干式方法除去光刻胶的选定区域来显影。辐射源通常是光子(比如可见光、紫外线、极紫外线或X射线)或离子束(比如电子束)的任何源,可以通过使用光掩模或通过将辐射源在光刻胶上可控地光栅化来引导该源以形成所需图案。关于现有技术水平的应用,对于器件和特征尺寸来说通常理想的是尽可能地小,并且通常,在特征尺寸与辐射源波长之间表现出直接关系。例如,在当前现有技术水平的商业光刻处理中,使用波长为13.5nm的极紫外线(EUV)源。

[0040] 晶片处理通常包括基底或晶片经历的从涂覆/沉积到从基底除去图案掩模的一系列单独的过程。在一些实施方案中,基底是具有任意的表面涂层或其他改性的半导体晶片,比如硅晶片。另外,可以实施色调反转(tone-reversal)过程以反转光刻胶图案的色调。通常,晶片工艺可以包括涂覆、烘烤、转移步骤、背面和边缘珠清洗、辐射曝光、显影、退火和蚀刻等,并且每种类型通常具有多个步骤。为了进行这些步骤,在半导体器件制作期间通常使

用液体、等离子体和气体/蒸气工艺。对于有机金属光刻胶(例如,有机锡组合物),气体/蒸气工艺的使用可以提供有用的步骤,并且在本文中在整个工艺进程的上下文中进行描述。

[0041] 近来,有机锡化合物已经被证明是能够实现非常高的分辨率的EUV光刻胶。为了实现高分辨率图案化,这些有机锡材料可以被沉积为薄膜/涂层,并且相对于常规聚合物光刻胶材料具有高蚀刻对比度,因此能够实现更高效地将图案转移到下方基底。如以下进一步描述的,包含可水解配体的前体可以用于形成辐射敏感图案化组合物。有机锡沉积可以使用湿式或干式处理来进行,虽然当前可从Inpria Corporation (Oregon, 美国) 商购获得旋涂有机锡抗蚀剂。本文所述的照射后处理涉及通过与光刻胶的未照射部分的选择性反应来提高显影对比度。

[0042] 氢氧基氧化金属光刻胶(比如有机锡光刻胶)已经被证明具有作为用于光刻图案化的光刻胶的优异性质。示例性的氢氧基氧化金属光刻胶包括在Stowers等人的名称为“图案化无机层、基于辐射的图案化组合物和相应方法”的美国专利号9,176,377B2中以及在Stowers等人的名称为“用于高分辨率光刻的溶液可处理硬掩模”的美国专利号9,281,207B2中已经描述的氢氧基氧化镓和氢氧基氧化锗,这两篇美国专利均通过引用结合于此。特别地,氢氧基氧化有机锡光刻胶已经被证明实现了高分辨率和高灵敏度。理想的氢氧基氧化有机锡光刻胶包括如在Meyers等人的名称为“基于有机金属溶液的高分辨率图案化组合物”的美国专利9,310,684B2('684专利)、Meyers等人的名称为“基于有机金属溶液的高分辨率图案化组合物和相应方法”的已公布美国专利申请2016/0116839A1以及名称为“氢氧基氧化有机锡图案化组合物、前体和图案化”的美国专利10,228,618B2(在下文中称为'618专利)中所描述的有机锡材料,它们均通过引用结合于此。以下描述了更多关于具体有机锡组合物的细节。

[0043] 虽然不希望受理论限制,但是认为在暴露于电离辐射(比如EUV光子、UV光子和离子束)期间,Sn-C键裂解,可能形成具有R的物质。键裂解导致烷基R基团的挥发,并且产生具有未满足的配位数的高反应性Sn位点。然后可以通过由于与涂层中的其他部分的反应或者由于与处理环境中的物质(例如水)的反应造成的Sn位点之间的交联和/或缩合而发生致密化。以此方式,涂层对辐射图案的照射通过涂层中密度的相应图案化产生潜像,其中经照射区域通常比未照射区域更致密。在典型的EUV光刻工艺中,在暴露于EUV辐射后,涂层暴露于周围空气,其中在涂层的经照射区域内可以发生与水和/或CO₂的进一步反应,以驱动形成缩合网络,由此在经照射区域与未照射区域之间产生显著的化学对比度。

[0044] 为了实现化学对比度的物理图像,光刻胶典型地以其中选择性除去未照射材料的负性色调工艺或以其中选择性除去经照射材料的正性色调工艺来显影。有机锡光刻胶可以以任一种色调工作。氢氧基氧化有机锡涂层的经照射区域通常是亲水性的,因此可溶于酸或碱的水溶液中,而不溶于有机溶剂中;相反,未照射区域通常是疏水性的,因此可溶于有机溶剂中,而不溶于酸或碱的水溶液中。一些可用于这些有机锡氧化物光刻胶的显影剂组合物已经在Jiang等人的名称为“有机金属光刻胶显影剂组合物和处理方法”的公布美国专利申请号2020/0326627(在下文中称为'627申请)中进行描述,该申请通过引用结合于此。本文所述的处理涉及对比度增强剂,该对比度增强剂被设计为通过优先与涂层的未照射部分反应使未照射涂层部分更疏水和/或更易挥发,从而提高化学对比度。在一些实施方案中,对比度增强剂可以形成具有显著挥发性的产物涂层组合物,以使得热显影可以作为干

式显影过程实现,而无需在干式显影中引入等离子体辅助,所述等离子体辅助可能由于等离子体辉光而降低对比度。通过在除去先前反应的涂层时提供渗透通路,利用作为蒸气反应性显影剂的对比度增强剂同时反应的一步干式显影可以特别有效。通常,对比度增强剂可以对未照射和可能的经照射有机金属图案化组合物进行改性,除去一部分未照射图案化组合物,或基本上完全除去未照射图案化组合物。

[0045] 也可以在显影步骤之后使用对比度增强剂。在此情况下,对比度增强剂可以用于改善图案质量,比如通过除去可能导致微桥的浮垢(即未完全除去的残留图案化材料)等以及可能由于质量控制问题而导致器件级部件的报废的其他图案缺陷。如'627申请中所述,替代溶液清洗或除了溶液清洗之外,可以利用蒸气对比度增强剂除去浮垢和其他缺陷的用途,以改善负性色调图案的质量。

[0046] 在Telecky等人的名称为“无机抗蚀剂图案化的工艺环境”的已公布美国专利申请2021/0271170(在下文中称为'170申请)中描述了使用反应性气体改变经照射有机锡图案化组合物的处理,该申请通过引用结合于此。如'170申请中所述,反应性气体可以用作对比度增强剂以反应性地处理经照射有机金属涂层。在一些实施方案中,可以在照射后输送'170申请中教导的化合物以与涂层的经照射部分反应来提高亲水性特性。'170申请中的反应物气体包含:CO₂、SO₂、H₂S、CH₃SH、CO、COS、HOOH、NH₃、H₂、O₃、氮氧化物、PH₃、SiH₄、CH₄、环氧乙烷或它们的组合。对涂层的经照射部分的此处理可以与本文所述的通常与涂层的未照射部分反应的对对比度增强剂组合。

[0047] 还已经描述了无溶剂显影(也被称为干式显影)可以与有机锡材料一起使用。干式显影可以包括:例如,通过将材料暴露于合适的等离子体或合适的流动气体而选择性除去光刻胶的经照射区域或未照射区域。在Voloskiy等人的名称为“抗蚀剂的干式显影”的PCT公布号2020/132281A1中已经描述了有机锡抗蚀剂的干式显影,该PCT公布通过引用结合于此。还参见Tan等人的名称为“利用卤化物化学的光刻胶显影”的已公布PCT专利申请W02020/264158,该专利申请通过引用结合于此。在这样的干式显影过程中,显影可以通过将经照射基底暴露于等离子体或热处理,同时使包含路易斯酸的气体流动来实现,所述路易斯酸比如是小分子R_yZ_x,其含有卤素(F、Cl、Br)(例如BCl₃)、甲基或氢,其中R为B、Al、Si、C、S或SO。Tan的公开文本提到等离子体或使用含有卤化氢或其他卤化物的化学的热显影。

[0048] 在Dictus等人的名称为“使用有机蒸气的光刻胶显影”的已公布PCT申请W0 2022/125388(在下文中称为'388申请)中描述了另一种干式蚀刻方法,该申请通过引用结合于此。在'388申请中,描述了用于干式显影的可以与酸性卤化物HX(X=F、Cl、Br、I)组合的羧酸蒸气。'388申请中没有提供实施例,并且没有描述适当的条件。还教导了'388申请中的过程可用于从室中清洁残留物,其中残留物作为抗蚀剂材料的蒸气沉积的副产物沉积在室中。'388申请中的优选有机酸是卤化的以提高酸度。如本文所述,描述了使用羧酸有区别地除去未照射材料的合适工艺条件。'388申请强调了所有蒸气处理。

[0049] 本公开描述了通过使用对比度增强剂的有机锡涂层的显影,该对比度增强剂可以选择性地与涂层的未照射区域反应以使选定区域更易挥发并且改善材料的除去。对比度增强剂的适当选择可以改善例如通过将低密度有机锡部分转化为更易挥发的低分子量物质的未照射区域的除去。

[0050] 在一些实施方案中,暴露于对比度增强剂可以在热处理期间进行,在该情况下,对

比度增强剂可以起到蒸气反应性显影剂的作用。在一些实施方案中,热处理可以包括在使对比度增强剂与基底接触之前控制对比度增强剂的温度。在其他实施方案中,热处理可以包括在与对比度增强剂接触期间控制基底的温度。这样的热处理通常可以包括冷却或加热,例如,如果与对比度增强剂的反应是放热性的并且产生大量的热量,则可以进行冷却。具体地,对于高反应性对比度增强剂(即,与涂层快速反应的试剂),可以有利地在基底暴露于对比度增强剂期间冷却基底以更好地控制除去速率和随后的图案保真度。在其他实施方案中,热处理可以包括加热基底和/或对比度增强剂以改善除去速率。可以使用惰性气体来输送对比度增强剂。

[0051] 为了改善经照射有机锡涂层的显影,可以有利地将基底暴露于对比度增强剂,该对比度增强剂能够选择性地与涂层的未照射区域反应以促进该材料在显影期间的除去。在一些实施方案中,涂层暴露于对比度增强剂可以在后续显影剂步骤之前进行。例如,暴露于对比度增强剂可以将未照射区域转化为更低分子量和/或更易挥发的物质,但没有该材料的显著的立即除去(挥发),该材料然后可以在后续的显影步骤中被除去,其中所述区域基本上被从基底中除去。在其他实施方案中,涂层暴露于对比度增强剂可以在显影步骤期间进行。例如,基底暴露于挥发剂可以导致未照射材料的大量挥发(即,除去和/或显影)而提供物理图案。

[0052] 图案化组合物和涂层形成

[0053] 在特别关注的实施方案中,有机金属图案化组合物是在基底表面上形成氧基-氢氧基网络的有机锡组合物。这些组合物可以溶液涂覆或蒸气沉积方法来形成,并且虽然氧基-氢氧基溶液可以用于沉积,但是备选的实施方案涉及具有可水解配体的前体的使用,该可水解配体在沉积期间和/或在沉积后水解而形成氧基-氢氧基网络。可以任选地对具有有机锡氧基-氢氧基组合物的基底进行沉积后烘烤以使材料稳定。使用照射对涂层进行图案化以形成潜像。在以下部分中,讨论了照射后处理和图案显影。

[0054] 在一些实施方案中,已经基于烷基锡组合物比如氢氧基氧化烷基锡开发了有机金属辐射敏感抗蚀剂,该烷基锡组合物近似地由式 $R_zSnO_{(2-z/2-x/2)}(OH)_x$ 表示,其中 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x+z \leq 4$,并且R为与锡原子形成碳键的烃基或有机基团,通常其中碳原子是 sp^3 或 sp^2 杂化的。可以特别关注 $z=1$ 的组合物,其中所述式被简化为 $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ 。在整个组合物中使用不同R基团的共混物时可以有图案化优点,并且可以理解,在上式中,R可以表示在材料内的多个不同的R基团。这些组合物的特别有效的形式是氢氧基氧化单烷基锡,其中在上式中, $z=1$ 。特别地,R可以是具有1-31个碳原子的部分,其中一个或多个碳原子任选地被一个或多个杂原子官能团(比如含有O、N、Si、Ge、Sn、Te和/或卤素原子的基团)、或烷基、或进一步用苯基官能化的环烷基、或氰基取代。在一些实施方案中,R可以包含 ≤ 10 个碳原子,并且可以是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、异丁基或叔戊基。R基团可以是直链的、支链的(即在金属键合的碳原子处的仲或叔)或环状的烃基。每个R基团单独地并且通常具有1至31个碳原子,其中对于具有仲键合碳原子的基团来说具有3至31个碳原子,并且对于具有叔键合碳原子的基团来说具有4至31个碳原子。特别地,支链的烷基配体对于其中化合物可以表示为 $R^1R^2R^3CSn(NR')_3$ 的一些图案化组合物可以是理想的,其中 R^1 和 R^2 独立地为具有1-10个碳原子的烷基,并且 R^3 为氢或具有1-10个碳原子的烷基。如上所述,烷基配体R的此表示类似地适用于通常关于 $R^1R^2R^3CSn(X)_3$ 的其他实施方案,其中X对应于三烷氧基或

三胺基(triamide)部分。在一些实施方案中, R^1 和 R^2 可以形成环状烷基部分,并且 R^3 也可以连接环状部分中的其他基团。合适的支链烷基配体可以是例如异丙基(R^1 和 R^2 为甲基,并且 R^3 为氢)、叔丁基(R^1 、 R^2 和 R^3 为甲基)、叔戊基(R^1 和 R^2 为甲基,并且 R^3 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、仲丁基(R^1 为甲基, R^2 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,并且 R^3 为氢)、新戊基(R^1 和 R^2 为氢,并且 R^3 为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、环己基、环戊基、环丁基和环丙基。合适的环状基团的实例包括例如1-金刚烷基($-\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{CH})_3(\text{CH}_2)_3$ 或在叔碳处与金属键合的三环(3.3.1.1^{3,7}癸烷)和2-金刚烷基($-\text{CH}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_4(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2$ 或在仲碳处与金属键合的三环(3.3.1.1^{3,7}癸烷)。在其他实施方案中,烃基可以包括芳基或烯基,例如苄基或烯丙基,或者炔基。在其他实施方案中,烃基配体R可以包括仅由C和H组成并且含有1-31个碳原子的任何基团。概括地说,与锡键合的合适烷基的一些实例包括:例如,直链或支链烷基(i-Pr($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), t-Bu($(\text{CH}_3)_3\text{C}-$), Me(CH_3-), n-Bu($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)), 环烷基(环丙基、环丁基、环戊基)、烯属基团(烯基、芳基、烯丙基)或炔基(通常没有与锡直接结合的sp碳),或者它们的组合。在另外的实施方案中,合适的R基团可以包括被杂原子官能团(包括氰基、硫基、甲硅烷基、醚、酮、酯或卤化基团,或者它们的组合)取代的烃基。

[0055] 在一些实施方案中,涂层可以使用包含 RSnX_3 (或通常 $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$, 其中 $n=1,2$ 或 3)的前体形成,其中X为可水解基团,比如卤素、酰胺或烷氧化物基团,虽然可以直接沉积氢氧基氧化烷基锡组合物。合适的可水解配体可以包括:例如,炔基(alkynide) ($\text{R}^0\text{C}\equiv\text{C}-$)、烷氧基($\text{R}^0\text{O}-$)、羧酸根($\text{R}^0\text{COO}-$)、卤素、二烷基胺基或它们的组合,其中 R^0 基团可以是以上关于R描述的相同部分中的一种。特别地,三烷氧有机锡组合物可以由式 $\text{RSn}(\text{OR}^0)_3$ 表示。另外,三(二烷基胺基)有机锡组合物可以由式 $\text{RSn}(\text{NR}^a\text{R}^b)_3$ 表示,其中 R^a 和 R^b 基团可以是以上关于R描述的相同部分中的一种。在一些实施方案中,有机锡组合物可以以共混组合物提供,以使得共混组合物包含两种以上不同的R基团。

[0056] 适当选择的具有可水解配体的有机锡化合物在合理的温度具有适合于蒸气沉积的蒸气压。备选地,可以将有机锡化合物溶解于有机溶剂中以进行沉积,比如通过旋涂进行沉积。水蒸气或其他氧源可以用于将可水解配体原位水解而形成氧基-氢氧基网络。水解可以在涂覆过程期间、在涂覆过程之后或在它们的某种组合的情况下发生。

[0057] 对于基于溶液的沉积,涂层的厚度通常可以是前体溶液浓度、粘度和工艺参数(比如转速)的函数。对于其他涂覆过程(比如蒸气沉积),厚度通常也可以通过沉积和涂覆参数(比如流量、循环时间、循环次数等)进行调整。在一些实施方案中,可以理想地使用薄涂层来促进小且高分别率的特征的形成。在一些实施方案中,涂层材料在显影之前的平均干厚度可以不大于约1微米,在另外的实施方案中不大于约250纳米(nm),在另外的实施方案中为约1纳米(nm)至约100nm,在另外的实施方案中为约1nm至约50nm,在其他实施方案中为约1nm至约40nm,并且在一些实施方案中为约1nm至约25nm。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的另外的厚度范围被考虑并且在本公开范围内。

[0058] 通常可以进行对所得涂层材料性质的经验评价以选择对于图案化过程有效的处理条件。虽然对于该过程的顺利应用来说可能不需要加热,但是可以理想地加热经涂覆的基底以使涂层致密化,改善处理,提高该过程的重现性,和/或促进挥发性副产物的蒸发。在其中在涂布后烘烤(PAB)中在沉积后向涂层材料施加热量的实施方案中,可以将涂层材料加热到约45°C至约250°C的温度,并且在另外的实施方案中加热到约55°C至约225°C的温度。用于溶剂除去的加热通常可以进行至少约0.1分钟,在另外的实施方案中进行约0.5分

钟至约30分钟,并且在另外的实施方案中进行约0.75分钟至约10分钟。最终的膜厚度由烘烤温度和时间以及前体的初始浓度决定。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的加热温度和时间另外的范围被考虑并且在本公开范围内。由于热处理、可能的水解和涂层材料的致密化,涂层材料可以表现出折射率和辐射吸收的增加,而没有溶解速率对比度的显著损失。

[0059] 合适的辐射源包括极紫外线 (EUV)、紫外线 (UV) 或电子束 (EB) 辐射。对于半导体器件的制作来说,EUV辐射由于其与UV辐射相比更高的分辨率以及其与基于电子束 (EB) 的处理相比更高的通量可以是理想的。通常可以将辐射通过掩模引导至基底材料或者可以在基底上可控地扫描辐射束以在抗蚀剂涂层内形成潜像。按照国际标准ISO21348 (2007) (其通过引用结合于此),紫外光的波长范围为大于或等于100nm且小于400nm,而极紫外线 (EUV) 为大于或等于10nm至小于121nm。13.5nm的EUV光已经用于光刻法,并且该光由使用高能激光器或放电脉冲激发的Xe或Sn等离子体源产生。商业的EUV光子源包括由ASML Holding N.V. (荷兰) 生产的扫描仪。

[0060] 使用对比度增强剂的照射后处理以及图像显影

[0061] 一旦通过图案化辐射暴露形成了潜像,就可以进一步处理结构,例如,在有或没有陈化的情况下使用任选的曝光后烘烤,使用对比度增强剂的蒸气输送,使用图像显影,和/或使用图案改善 (比如浮垢除去) 来进行处理。各步骤可以以任何合理的顺序进行组织,并且各步骤中的一些可以混合到一起。如果使用单独的显影步骤,则这样的显影可以是基于液体的或是干式的,使用热处理或等离子体处理。对比度增强剂通常可以是小分子反应物,该小分子反应物可以选择性地扩散和/或迁移到涂层的低密度 (例如,未照射) 区域中以促进材料的立即或随后除去。这样的对比度增强剂可以与涂层的未照射区域相互作用,比如通过配合、配位、酸/碱化学、氧化还原化学或它们的组合来相互作用。在任何情况下,对于对比度增强剂来说理想的是具有必需的与在未照射区域中的有机锡基质的反应性,以使得氧基和氢氧基键 (例如,Sn-O-Sn和Sn-OH键,或更通常地M-O-M和M-OH) 可以断裂或打断,并且可以形成更易挥发或更易溶的物质。

[0062] 在暴露于辐射并且形成潜像后,通常进行后续的曝光后烘烤 (PEB)。在一些实施方案中,PEB可以在周围环境中进行,并且在另外的实施方案中,PEB可以在反应性气体 (比如H₂O、CO₂、CO、SO₂、H₂S、磷、H₂或其他) 的存在下进行,如以上引用的'170申请中所述。在一些实施方案中,PEB可以在约40℃至约350℃、在另外的实施方案中约45℃至约300℃、在另外的实施方案中约60℃至约275℃、并且在一些实施方案中约100℃至约250℃的温度进行。曝光后加热通常可以进行至少约0.1分钟,在另外的实施方案中进行约0.2分钟至约5分钟,在另外的实施方案中进行约0.25分钟至约3分钟,并且在其他实施方案中进行约0.3分钟至约2分钟。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围以及上限和下限互换的范围内的PEB温度和时间另外的范围 (比如0.1分钟至约3分钟) 被考虑并且在本公开范围内。PEB可以被设计为进一步使暴露区域致密化和/或固结,而不将未暴露区域分解为金属氧化物。

[0063] 另外,具有曝光后延迟可以是理想的,即,将暴露的晶片陈化。曝光后延迟可以用作曝光后烘烤的备选方案 (虽然在一些实施方案中可以两者都不使用),或曝光后延迟可以在曝光后烘烤之前进行,或曝光后延迟可以在曝光后烘烤之后进行,或曝光后烘烤可以在第一曝光后延迟之后并且在第二曝光后烘烤之前都进行。陈化步骤可能与曝光后烘烤难以

区分,因为可以在连续的时间范围内仅使温度冷却至陈化温度,和/或可以升高温度以从陈化步骤过渡至PEB步骤。如果在曝光后延迟期间进行加热,则加热温度通常低于曝光后烘烤的温度,并且会使用合适的温度斜坡在不同的加热域之间过渡。

[0064] 曝光后延迟的持续时间可以是至少约10分钟的时间,在另外的实施方案中是至少约20分钟,在另外的实施方案中是约25分钟至约7天,在一些实施方案中是约30分钟至约3天,并且在其他的实施方案中是约40分钟至约2天,并且另外的范围明确地包括这些范围的延迟终点的任何和所有组合。如本文所述,曝光后延迟 (PED) 可以在晶片上使用指定的气氛(比如空气、气体含量改变的空气、N₂、氩气或其他惰性气体)或真空来进行。曝光后延迟通常可以在约200托至约1200托的压力下进行,并且可以在大致大气压下进行。以下进一步描述过程压力。曝光后延迟可以在周围温度或在高温进行,这可以加速过程时间以允许更短的延迟。在曝光后延迟或曝光后延迟的选定部分期间的温度可以是约30℃至约150℃,在另外的实施方案中是约40℃至约130℃,在另外的实施方案中是约50℃至约120℃,并且在一些实施方案中是约55℃至约95℃,以及明确地包括基于这些范围终点的另外的范围,比如30℃至95℃。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的另外的时间和温度的范围被考虑并且在本公开范围内。通常不长时间保持更高的温度。但是可以基于本文的教导来优化各种工艺参数以获得理想的图案化改善。

[0065] 有机金属抗蚀剂组合物暴露于辐射通常涉及键裂解。在特别关注的抗蚀剂组合物中,键裂解通常涉及碳-金属键的断裂。碳金属键的断裂可以留下能够形成另一个配体-金属键的反应性物质,比如自由基和/或金属原子。有机物质通常形成离开材料的气态副产物,并且氢氧基氧化金属朝更加金属氧化物状的结构缩合和/或形成紧密结合的物质的网络而致密化,以使得图案化结构在经照射区域与未照射区域之间具有高蚀刻对比度。例如,致密化的经照射涂层变得更难溶于用来溶解原始有机金属组合物的有机溶剂中。

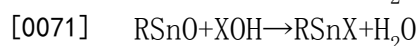
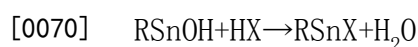
[0066] 曝光后处理通常涉及促进和增强网络形成以及暴露涂层的致密化。加热通常可以加速晶格结构的固态重组,这通常是致密化过程的一部分,并且加热还可以促进某些反应。但是,过度加热可能对涂层的未照射部分具有影响,这可能降低显影对比度,因此应适当控制加热。在潜像的显影过程之前通过曝光后延迟的进一步陈化可以为致密化过程的进行提供另外的时间。在涂覆后处理期间,在经涂覆的晶片周围的气氛可以显著地影响处理的效果。气氛可以以组成和压力来表征。

[0067] 致密化过程涉及小的体积变化,因此压力升高会倾向于热力学上有利于致密化。通常反之亦然,从而降低压力会倾向于热力学上不利于致密化。其中在曝光后延迟期间施加真空的'170申请中给出的结果显示导致蚀刻对比度降低。类似地,气氛的化学性质可以改变曝光后处理的效果。合适的气体气氛可以包括例如空气、空气加另外的气体、氮气、氩气和其他惰性气体,以及反应性气体。可以与单独的曝光后烘烤分开或一起,在曝光后延迟期间施加一些热量,曝光后烘烤可以是与在曝光后延迟期间的加热相比更高的温度,使得两个处理方案不同。

[0068] 无论在各个过程点的晶片上的气氛的化学组成如何,都可以相应地调整压力。在工艺设施处的大气压可以作为基线。因为大部分设施高于海平面,所以实际的平均大气压低于标准大气压,并且天气导致另外的温度变化。另外,可以设定通风系统以保持相对于外部压力稍负的压力,从而控制气体进出设施的相对流动。在处理室内,可以保持稍微的超压

以翻转室内的气体。本领域普通技术人员将会认识到这些压力问题,并且从实际角度来看,从约600托到约800托的压力可以被认为是一大气压,并且在一些实施方案中,在保持与晶片接触的气氛的正压流量方面,可以关注从800托到1200托的压力。其他压力范围可用于处理。可能关注的另一个范围包括至少约200托的压力,并且对于晶片的处理来说,真空或低压可以被认为是不大于约1托的任何压力。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的另外的压力范围被考虑并且在本公开范围内。

[0069] 对比度增强剂与有机锡基质的反应可以导致形成更容易除去的、可能更易挥发的物质,该物质然后可以立即或随后被从基底中除去。由对比度增强剂介导的反应通常可以包括加成反应、取代反应和/或酸/碱中和反应。在一些实施方案中,与氧基和氢氧基键的反应通常可以通过用具有低得多的网络形成倾向的配体取代形成网络的-O-和/或-OH配体来实现。在一些实施方案中,引起有机锡基质中的配体取代的反应可以包括酸碱中和反应,例如:



[0072] 对比度增强剂与-O-或-OH配体反应并且取代-O-或-OH配体的倾向通常可以取决于其pKa。在一些实施方案中,对比度增强剂可以是质子性的,并且可以驱动-O-和/或-OH配体的质子化而破坏有机锡氧基-氢氧基网络并且得到在显影中容易除去的较低分子量的物质。在其他实施方案中,对比度增强剂可以是非质子性的。

[0073] 在一些实施方案中,对比度增强剂可以包括能够进行的取代反应(其中在有机锡基体中实现配体取代)的化合物,例如:



[0075] 在一些实施方案中,对比度增强剂可以包括能够进行加成反应(其中对比度增强剂可以与有机锡基质配合、配位或类似地相互作用而生成新的组成)的亲核性化合物,例如:



[0077] 对于上述一般反应来说,在热显影过程中以连续或脉冲流引入对比度增强剂可以有利于通过连续移出产物(例如 H_2O)同时连续供应一种或多种反应物来驱动反应平衡向前。类似地,如果锡产物在一步过程中类似地蒸发,则这进一步驱动平衡向前,同时实现显影目标,无论是否以这种方式驱动显影完成,或者是否进行另外的单独显影。还应理解,上述反应旨在是说明性的,而不是限制性的。

[0078] 对比度增强剂的使用可以用于工艺流程中的一种或多种作用。例如,其可以在照射后并且在任选的曝光后烘烤之后使用以有区别地改变图案。在此处理阶段,对比度增强剂可以导致部分地或基本上完全除去未照射有机金属组合物。此处理可以跨越在从没有显著锡除去到基本上完全从未照射区域中除去锡的这些边界内的连续范围。如以下所述,可以相应地选择另外的处理。在另外的或备选的实施方案中,可以在不同的显影步骤后输送对比度增强剂,所述不同的显影步骤可以是液体显影步骤或干式显影步骤,比如使用不同的对比度增强剂的蒸气显影(热干式显影)或干式显影形式的等离子体蚀刻,以及使用如本文所述的对比度增强剂的干式显影步骤。对比度增强剂的后显影步骤的使用可以提供图案改善,比如清除浮垢、微桥除去等。在任何情况下,都可以原位地(即在反应过程期间)除去

锡反应产物,从而促进图案显影。

[0079] 对比度增强剂的适当选择还可以取决于经照射材料与未照射材料之间的相对密度差。关于负性色调显影,对于对比度增强剂来说,可以理想地选择性扩散到未照射区域中以促进该区域中的材料的除去。因此,对于对比度增强剂来说可以理想地在空间体积和酸度之间具有平衡。换言之,对于对比度增强剂来说可以理想地选择性在未照射区域中结合和扩散,使得其仅基本上在该区域中反应。根据有机锡涂层的组成和处理,涂层中可以存在一系列材料密度。例如,对于如以上限定的具有体积更大的R基团的有机锡组成来说,与具有更小的R基团的组成相比,辐射引起的分解可能导致更大的体积损失。

[0080] 有机锡光刻胶涂层的密度通常可以取决于相关涂层的化学组成和处理。通常,在照射前,与具有更小的R基团(比如甲基 CH_3)的组成相比,具有更大或体积更大的R基团(比如叔丁基 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)的有机锡组成具有更小的锡数密度。密度可以大致与给定体积内的Sn-O-Sn和/或Sn-OH键的数量相关,并且体积更大的R基团通常增加这样的键之间的距离。在用合适的辐射源(比如EUV光子)照射后,由于经照射区域中的缩合抑制性R基团的耗尽,经照射材料与未照射材料相比能够更大程度地缩合。

[0081] 涂层的处理也可以影响其密度,特别是提高Sn-O-Sn和/或Sn-OH键的浓度的过程或步骤。例如,在较高温度烘烤基底使涂层致密化并且缩合,因此提高Sn-O-Sn和/或Sn-OH键的密度。Sn-O-Sn和Sn-OH键可以是末端键或桥键,例如通过O和/或OH键桥接两个以上的Sn原子。材料的密度通常随着桥接O和OH键的浓度而增大,从而使得对比度增强剂和其他反应物更难以扩散到基质中。如以上所讨论的,经照射材料的密度通常高于未照射材料。

[0082] 有机锡涂层的疏水性和/或极性也可以影响对比度增强剂的适当选择。具有更多碳的涂层(例如含有具有更多C原子的R基团的组合物)与具有更少碳的涂层相比通常极性更小。类似地,在暴露于辐射后,未照射区域通常包含基本上完好无损的Sn-C键,即包含完好无损的R基团,而经照射区域通常包含显著更少的Sn-C键,即显著更少的C含量。以此方式,涂层的极性可以通过有机锡涂层的处理和化学组成来具体控制。极性较小的反应物通常会更容易渗透到涂层的极性较小的未照射部分中。

[0083] 例如,合适的对比度增强剂可以包括:胺(例如, RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N)、硅和卤化硅烷(例如, SiX_4 、 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$)、醇(例如, ROH)和硫醇(例如, RSH)、二醇(例如, $\text{ROHR}'\text{OH}$)、羧酸(例如, RCOOH)和酰胺衍生物(例如, RCONH_2)、磺酸(例如, RSO_2OH),以及它们的组合和混合物,其中R和R'独立地为具有1至10个碳原子的直链、支链或环状的烃基。对于蒸气输送来说,对比度增强剂在工艺温度应具有足够的蒸气压。在一些实施方案中,可以将基底同时或分别地暴露于这些试剂中的一种或多种。

[0084] 在一些实施方案中,可以使用驱动加成反应的对比度增强剂,例如,胺。具体地,合适的胺可以包括:氨 NH_3 和/或烷基胺,及其含有具有1至4个碳原子的烷基链的同分异构体,比如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、吡啶、吡咯烷等,以及它们的混合物。合适的胺的其他实例可以包括硅烷基衍生物,例如,三甲基硅烷基胺,比如三甲基硅烷基三(二甲胺) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$ 和三甲基硅烷基三(二乙胺) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NEt}_2)_3$ 。在一些实施方案中,可以使用硅烷基酰胺和烷基胺的混合物。如以下进一步描述的,对比度增强剂可以与惰性气体一起输送。

[0085] 在一些实施方案中,可以使用驱动取代反应的对比度增强剂,例如,第14族卤化

物,比如硅和/或卤化硅烷、卤化锗和/或卤化锡。合适的第14族卤化物可以包括例如由式 R_nMX_{4-n} 表示的组成,其中 $M=Si、Ge$ 或 Sn , $R=CH_3$ 或 CH_3CH_2 , $n=0$ 至 3 ,并且 $X=Cl$ 或 Br 。其中 $M=Si$ 的合适组成可以是:例如,三甲基氯硅烷 $(CH_3)_3SiCl$ 、三甲基溴硅烷 $(CH_3)_3SiBr$ 、二甲基氯硅烷 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、二甲基溴硅烷 $(CH_3)_2SiBr_2$ 、一甲基氯硅烷 $(CH_3)SiCl_3$ 、一甲基溴硅烷 $(CH_3)SiBr_3$ 、四氯硅烷 $SiCl_4$ 、四溴硅烷 $SiBr_4$ 以及它们的组合。也可以使用类似的 Ge 和 Sn 卤化物组成。第14族卤化物的空间体积通常可以与 M 原子的烷基化程度相关,例如, $(CH_3)_3SiCl$ 通常比 $(CH_3)SiCl_3$ 体积更大。此外,第14族卤化物的酸度通常与 M 原子的烷基化程度间接相关,例如, $(CH_3)_3SiCl$ 通常比 $(CH_3)SiCl_3$ 酸性更低。第14族卤化物的适当选择可以由光刻胶涂层的经照射区域与未照射区域之间的密度和/或疏水性差异以及由第14族卤化物的 pK_a 来驱动。

[0086] 在一些实施方案中,醇可以用于驱动加成反应、取代反应或它们的组合。合适的醇可以包括 $R-OH$,其中 R 为具有1至10个碳原子的直链、支链或环状的烷基,例如但不限于:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、环戊醇、1-己醇、环己醇、苯酚等以及它们的组合。在一些实施方案中,烷基可以包括被卤素(例如, $F、Cl、I、Br$)取代的氢原子,例如九氟-叔丁醇 $((CF_3)_3COH)$ 、五氟苯酚 (C_6F_5OH) 等。醇对比度增强剂的适当选择可以由 $-OH$ 基团的疏水性和/或空间位阻来驱动,使得试剂到涂层的未照射区域中的扩散是最佳的。例如,伯醇通常与仲醇相比通常空间位阻更小,仲醇进而与叔醇相比通常空间位阻更小。在一些实施方案中,可以使用醇的硫醇衍生物,比如甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、异丙硫醇、丁硫醇、异丁硫醇、叔丁硫醇等以及它们的组合。醇可以是卤化的,比如氟化的。在一些实施方案中,可以使用醇与硫醇的混合物。在一些实施方案中,醇的选择可以部分地基于含锡反应产物的挥发性。

[0087] 在一些实施方案中,可以使用二醇。合适的二醇可以包括具有1至10个碳原子的组成及其同分异构体、以及其环状和醚类似物,例如但不限于:亚甲基二醇(methylene glycol)、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、环己烷二醇、其混合物等。

[0088] 在一些实施方案中,可以使用羧酸。合适的羧酸可以包括含有具有1至10个碳原子的烷基链的化合物及其同分异构体,比如甲酸 $HCOOH$ 、乙酸 CH_3COOH 、丙酸 CH_3CH_2COOH 、丁酸 $CH_3(CH_2)_2COOH$ 、异丁酸 $(CH_3)_2CHCOOH$ 、苯甲酸 $(C_6H_5)COOH$ 等以及它们的组合。在一些实施方案中,烷基链可以包括被卤素(例如, $F、Cl、I、Br$)取代的氢原子,例如三氟乙酸(trifluoroacetic acid) (CF_3COOH) 、三氯乙酸 (CCl_3COOH) 等。在一些实施方案中,可以使用羧酸的酰胺衍生物,并且这样的酰胺可以包括:例如,甲酰胺、 N -甲基甲酰胺、乙酰胺、尿素、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺等以及它们的组合。在一些实施方案中,可以使用羧酸与酰胺的混合物。

[0089] 在一些实施方案中,可以使用磺酸。合适的磺酸可以包括由通式 RSO_2OH 表示的组成,其中 R 为具有1至10个碳原子的直链、支链或环状的烷基链,例如,甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸 $(C_7H_7SO_2OH)$ 等以及它们的组合。在一些实施方案中, R 可以包括具有被卤素(例如, $F、Cl、I、Br$)取代的氢原子,例如三氟甲磺酸 (CF_3SO_2OH) 。在其他实施方案中, R 可以包括诸如胺 $(-NH_2)$ 、硫醇 $(-SH)$ 和醇 $(-OH)$ 之类的官能团。

[0090] 在一些实施方案中,对比度增强剂组合物还可以包含水。对于一些对比度增强剂(例如羧酸),水可能难以完全从来源消除,并且其可以进一步促进对比度增强剂到基底表面的输送。除了水以外或者作为水的备选方案,也可以理想地包含卤化氢($HF、HCl、HBr、HI$

或它们的混合物) 气体作为反应物酸以与如本文所述的对比度增强剂一起输送。作为反应促进剂的水和卤化氢可以在与对比度增强剂相同的分压范围内输送。类似地, 可以理想地使用能够同时地、依次地或以它们的某一组合方式输送的对比度增强剂的混合物。

[0091] 本领域普通技术人员将会认识到, 对比度增强剂的理想选择可以取决于具体的有机锡组成和处理变量, 并且常规实验可以基于本文的教导告知适当的选择。如以上所讨论的, 给定对比度增强剂的pKa可以影响在显影期间的反应速率。虽然不希望受理论限制, 但是通常预期具有低pKa (比如羧酸和磺酸) 或相对于有机锡基质具有高pKa的对比度增强剂可以驱动酸/碱中和反应, 从而促进被中和物质的除去。因此, 对比度增强剂的适当选择可以由所需pKa以及本文所讨论的其他因素来告知。

[0092] 空间体积也是关于对比度增强剂扩散到反应表面和有机锡基质中的扩散的一个因素。例如, 并且虽然不希望受理论限制, 但是认为包含三甲基硅烷基 (TMS) 基团的组成由于TMS基团的尺寸及其通常与H取代基类似的行为而可用于调节特定的对比度增强剂组成, 因此, 其提供一种独特机会来适当调节对比度增强剂的组成, 以用于给定有机锡组成的显影。在其他实例中, 用体积更大的基团取代对比度增强剂的R基团由于扩散到致密有机锡氧基-氢氧基基质中的能力更低而可以降低经照射区域中的反应速率。在一些实施方案中, 可以同时或依次使用多种对比度增强剂。在一些实施方案中, 对比度增强剂可以在惰性气体的存在下或利用惰性气体来输送, 该惰性气体比如是 N_2 、He、Ne、Ar、Kr和/或Xe, 其通常涉及通过系统的脉冲流或连续流。

[0093] 引入可以起挥发性气体作用的对比度增强剂与经照射涂层反应通常可以在暴露于辐射后进行。在一些实施方案中, 可以有利地对经照射基底进行曝光后烘烤 (PEB) 以加热涂层并且使经照射区域进一步缩合 (condense), 从而提高经照射区域与未照射区域之间的化学 (例如, 疏水性) 和/或物理 (例如, 密度) 对比度。上文进一步描述了曝光后烘烤的应用。可以将曝光后烘烤的具体条件调整为符合对比度增强剂的选择以由对比度增强剂实现所需性能。在暴露于辐射后, 经照射区域与未照射区域相比通常具有更低的碳含量, 因此相对于未照射区域通常可以被驱动至更高的密度。

[0094] 无论是否进行曝光后烘烤, 都可以理想地在显影和/或暴露于对比度增强剂的同时施加热量。热量可用于使反应产物挥发以实现其从处理室中的除去, 以及促进与对比度增强剂的反应。可以加热或冷却晶片/基底、气体和/或所述室本身以提供处理所需的温度。温度可以是约-45°C至约350°C, 在另外的实施方案中是约-10°C至约300°C, 并且在另外的实施方案中是约0°C至约250°C。反应时间可以是至少约0.1分钟, 在另外的实施方案中是约10秒至约5分钟, 并且在另外的实施方案中是约20秒至约3分钟。在一些实施方案中, 所述室的压力 (也称室压) 可以是约100托至约1200托, 并且在另外的实施方案中是约200托至约大气压 (大致760托), 虽然如下所述, 所述室中的气体通常处于流动状态, 并且流量也是显著的。鉴于反应物气体的分压较低, 为了保持这些压力, 可以与对比度增强剂一起输送惰性稀释气体。在备选的实施方案中, 如以下所说明的, 可以不使用惰性气体, 使得室压大约等于对比度增强剂的分压。本领域普通技术人员将会认识到, 在上述明确范围内的另外的反应/加热时间、压力和温度的范围被考虑并且在本公开范围内。

[0095] 可以通过使蒸发的对比度增强剂以所需流量和/或在恒压下流入到容纳有基底的处理室中将对比度增强剂引入到该处理室中。如果在该过程中使用超过一种的对比度增强

剂和/或惰性气体,则可以控制每一种单独的对比度增强剂或惰性气体的分压和/或流量。在一些实施方案中,所述室中的每一种对比度增强剂和/或惰性气体的分压可以是约1毫托(mTorr)至约10托,在一些实施方案中是约10毫托至约8托,在其他实施方案中是约50毫托至约7托,并且在另外的实施方案中是约100毫托至约5托。可以使用特定的泵送速率通过改变每一种单独的反应性气体流入到处理室中的流量来控制压力,该流量例如在一些实施方案中是约0.5sccm至约1000sccm,在其他实施方案中是约1sccm至约500sccm,并且在另外的实施方案中是约2sccm至约200sccm。无论使用较高还是较低的室压,都可以在处理的过程期间根据需要改变室压。惰性气体(如果使用的话)可以以较高的速率输送,并且可以用于保持较高的室压,而不改变反应性气体的选定流量。惰性气体流量可以是约0.5标准升/分钟(SLM)至约30SLM,在另外的实施方案中是约1SLM至约20SLM,并且在另外的实施方案中是约3SLM至约15SLM。本领域普通技术人员通常应理解,理想的气体流量可以取决于用于进行处理的室的尺寸。通常,较低的气体流量可以用于较小的室,而较高的流量可以用于较大的室。例如,对于包括尺寸为约1L的室和1-100sccm的气体流量的过程来说,可以预期较大的50L室会需要相应地高~50x的流量,即50-5000sccm。本领域普通技术人员将会理解,在上述范围内的另外的压力和流量的范围被考虑并且在本公开范围内。

[0096] 在三幅附图中便利地提供了对比度增强剂的使用的工艺流程以显示与一些当前理想的实施方式相关的更具体的实施方案。图1示出了图案化有机锡涂层的潜像处理的流程图,其中在使用干式显影剂的处理之前使用对比度增强剂,虽然备选的实施方案可以涉及液体显影剂。图2示出了图案化有机锡涂层的潜像处理的流程图,其中在显影步骤之后使用对比度增强剂以用于图案改善。图3示出了图案化有机锡涂层的潜像处理的流程图,其中对比度增强剂用作蒸气反应性显影剂。

[0097] 在图1的流程图中,将有机锡组合物沉积到基底上100。沉积可以使用基于溶液的方法,比如旋涂,或基于蒸气的方法,比如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)或它们的改进方案。在任选的曝光前烘烤102后,将经涂覆的基底暴露于辐射104,比如EUV辐射,以形成具有潜像的涂层。在任选的曝光后烘烤(PEB)和/或延迟106后,在合适的室内对图案化的经涂覆基底进行使用基于蒸气的对比度增强剂/干式显影剂的处理108。与对比度增强剂一起使用的任选的加热方案可以包括控制对比度增强剂的温度、控制基底的温度和/或进行处理后烘烤。在选定的流量/室压下与对比度增强剂接触选定时间段后,然后使经涂覆的基底与基于蒸气的干式显影剂(其不同于对比度增强剂)接触。任选的加热方案可以包括控制干式显影剂的温度、控制基底的温度或进行显影后烘烤。可以重复进行使用基于蒸气的对比度增强剂的处理108。

[0098] 图像的部分显影(换言之,未照射材料除去)可以与使用对比度增强剂的处理同时进行。可以在处理步骤期间从室中除去包括挥发性物质的反应产物。在一些实施方案中,使用反应性气体流从涂层表面和/或从室中除去挥发性物质。在一些实施方案中,可以使用吹扫气的脉冲。挥发性物质的除去可以在使用对比度增强剂和/或干式显影剂的处理期间是连续的,或者在该处理期间是离散的时段。在其他实施方案中,反应产物使用清洗液除去,比如在使用对比度增强剂的处理之后并且在使用干式显影剂的处理之前进行,虽然备选的实施方案可以包括使用液体显影剂。清洗液可以在选定的温度比如室温输送。如果使用不同的显影步骤,则干式显影可以使用先前确定的用于热显影的反应物气体或使用等离子体

来进行。本文所述的对比度增强剂可以有效地用于促进显影过程,用作干式显影反应物,和/或作为在单独显影后作为液体清洗的替代的用于图案改善的有效试剂。

[0099] 在显影后,然后对基底进行任选的清洗/清除浮垢110以提供改善的图案化基底,例如,通过清除浮垢、微桥除去或其他特征增强来进行。清洗/清除浮垢110可以除去一部分显影涂层以控制图案尺寸。在一些实施方案中,清洗/清除浮垢110可以除去与对比度增强剂反应的产物。清洗/清除浮垢100可以涉及使用作为显影涂层的溶剂的液体的清洗,和/或使用基于蒸气的对比度增强剂的清除浮垢,任选地结合干燥或烘烤步骤。用于图案改善/清除浮垢的基于蒸气的对比度增强剂的使用条件可以在以上关于显影前对比度增强所描述的范围,并且可以基于本文的教导进行调整以获得所需结果。在Kocsis等人的名称为“图案化有机金属光刻胶以及图案化方法”的已公布美国专利申请2020/0124970(在下文中称为'970申请)中进一步描述了用于图案改善的清洗溶液的使用,该申请通过引用结合于此。

[0100] 参照图2的流程图,将有机锡组合物沉积到基底上120。沉积可以使用基于溶液的方法,比如旋涂,或基于蒸气的方法,比如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)或它们的改进方案。在任选的曝光前烘烤122后,将经涂覆的基底暴露于辐射124,比如EUV辐射,以形成具有潜像的涂层。在任选的曝光后烘烤(PEB)和/或延迟126和任选的使用基于蒸气的对比度增强剂的处理128后,对图案化的经涂覆基底进行显影130。显影130可以是基于液体或基于蒸气的过程。以下举例说明基于蒸气的显影。通常,使用对比度增强剂的处理可以涉及未照射有机锡图案化组合物的一些挥发以及化学改性。任何程度的材料除去都可以是有利的。就对比度增强剂导致未照射有机锡组合物的全部或基本上除去而言,对比度增强剂可以被认为是干式显影剂。以下进一步描述任选的湿式显影或备选的干式显影过程。

[0101] 在显影130后,可以在合适的室内对图案化的经涂覆基底进行使用基于蒸气的对比度增强剂的处理132,以提供改善的图案化基底。可以调整处理时间、对比度增强剂蒸气的流量和/或室压,并且上文详细讨论了合适的参数范围。任选的加热方案可以包括控制对比度增强剂的温度、控制基底的温度、进行显影后干燥和/或烘烤步骤和/或进行处理后烘烤。作为另一种选择,可以在使用基于蒸气的对比度增强剂的处理132后进行清洗/清除浮垢步骤。可以在使用基于蒸气的对比度增强剂的处理132期间从室中除去包括挥发性物质的反应产物。在一些实施方案中,在蒸气处理过程期间或任选地使用吹扫气从涂层表面和/或从室中除去挥发性物质。在一些实施方案中,可以使用吹扫气的脉冲。在其他实施方案中,在使用基于蒸气的对比度增强剂的处理132后利用清洗液除去反应产物,并且清洗液可以备选地被认为是液体显影剂。清洗液可以在选定的温度比如室温输送。根据图2的过程可以通过依次使用适合于将有机锡沉积到基底上120、任选的使用基于蒸气的对比度增强剂的处理128、显影130和使用基于蒸气的对比度增强剂的处理132的室来进行。备选地,根据图2的过程可以在被设计为同时容纳基于液体和蒸气的过程的多功能室处理系统中进行,如下参照图6中的实例所描述的。

[0102] 参照图3的流程图,在所列出的程序中,将有机锡组合物沉积到基底上140。沉积可以使用基于溶液的方法,比如旋涂,或基于蒸气的方法,比如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)或它们的改进方案。在任选的曝光前烘烤142后,将经涂覆的

基底暴露于辐射144,比如EUV辐射,以形成具有潜像的涂层。在任选的曝光后烘烤(PEB)和/或延迟146后,在合适的室内对图案化的经涂覆基底进行使用蒸气反应性显影剂的处理148,以在基底上提供物理图案化涂层。可以在使用蒸气反应性显影剂的处理148期间控制蒸气反应性显影剂的温度、基底的温度和挥发性物质从室中的流出。可以在处理步骤期间从室中除去包括挥发性物质的反应产物。在一些实施方案中,使用反应物气体流或单独地使用吹扫气从涂层表面和/或从室中除去挥发性物质。在一些实施方案中,可以使用吹扫气的脉冲。挥发性物质的除去可以在处理148期间是连续的,或在处理148期间处于离散时段。在其他实施方案中,可以在处理148后使用清洗液除去反应产物和/或残留材料。清洗液可以在选定的温度比如室温输送150。在任选的与清洗液的接触期间,例如,通过清除浮垢、微桥除去或其他特征增强手段对基底进行清洗/清除浮垢150以提供改善的图案化基底。清洗/清除浮垢150可以除去一部分显影涂层以控制图案尺寸。在一些实施方案中,清洗/清除浮垢150可以除去由处理148产生的与蒸气反应性显影剂反应的产物。清洗/清除浮垢150可以涉及使用作为显影涂层的溶剂的液体的清洗,和/或使用基于蒸气的对比度增强剂的清除浮垢,任选地结合干燥或烘烤步骤。在备选的或另外的实施方案中,可以在显影148后使用不同的对比度增强组合物来输送对比度增强剂以进行图案改善的过程。

[0103] 可以理想地控制显影过程的温度以帮助调节例如在经照射区域与未照射区域之间、或在抗蚀剂的任何区域与可以至少部分地暴露于对比度增强剂和/或等离子体离子和/或自由基的其他层之间的选择性蚀刻。在一些实施方案中,在室之内或周围可以存在各种加热和/或冷却元件以及相关的控制器。在一些实施方案中,基底支架可以包括能够加热在室内的晶片的加热元件。在其他实施方案中,基底支架可以包括能够冷却在室内的晶片的冷却元件。在其他实施方案中,基底支架可以包括能够加热或冷却晶片的元件。

[0104] 在处理的一些实施方案中,可以将多个入口和出口连接至室以提供所需气体到室中的输送,并且用于经由真空或气流从室中除去物质。在室内或紧邻室可以存在用于包括显影所需的光刻胶的基底的支架,使得对比度增强剂和/或相关等离子体产生的离子和/或自由基可以达到在基底表面上的光刻胶。

[0105] 图4中提供了一种适用于基于蒸气的处理的处理系统300的示意性布局。处理系统300具有蒸气输送系统301和处理室314。在一些实施方案中,蒸气输送系统301具有处理气体302。在一些实施方案中,蒸气输送系统301具有处理液体储存器303以进行蒸气输送。处理气体供应装置302和/或处理液体储存器303包含如上所述的对比度增强剂。在一些实施方案中,蒸气输送系统301具有惰性气体供应装置304。处理液体303可以经由液体流量控制器305输送到蒸发单元306。混合单元307接收处理气体302、蒸发的处理液体和/或惰性气体304的受控流,它们中的每一个都通过一个或多个入口阀308来控制。在一些实施方案中,蒸气输送系统301具有等离子体单元309。设置温度控制器310以控制进入处理室314的处理蒸气312的温度。

[0106] 处理室314具有蒸气分配单元316。蒸气分配单元316可以具有从各种合适的形状和设计中的选择。在一些实施方案中,蒸气分配单元316具有带有多端口设计的淋浴头形状,它的一个实施方案在图5中示出。处理室314具有支撑体318。基底320位于蒸气分配单元316下方并且置于支撑体318上。在一些实施方案中,支撑体318可以通过加热/冷却单元322进行温度控制。支撑体318可以连接至电动机以旋转支撑体318来进行基底处理。支撑体318

可以手动地或远程地升高或降低以调整基底与蒸气分配单元之间的距离。压力阀324提供对处理室314中的压力和挥发性反应产物的浓度的控制。压力阀324可以连接至泵,比如真空泵。在一些实施方案中,设置控制器326以远程控制处理系统300的元件。

[0107] 图5示出了作为处理系统300的简化图的一部分的蒸气分配单元306的一个实施方案。处理系统400被显示为具有蒸气输送系统402和具有压力阀412的处理室404。在处理室404内是淋浴头蒸气分配单元406、基底408和支撑体410。淋浴头蒸气分配单元406被显示为具有任选的门控纳米通道网格以在基底表面上提供更均匀的蒸气接触。

[0108] 图6示出了一种合适的多功能室处理系统600的示意性布局。处理系统600具有蒸气输送系统601和处理室614。在一些实施方案中,蒸气输送系统601具有处理气体储存器602。在一些实施方案中,蒸气输送系统601具有处理液体储存器603。处理气体储存器602和/或处理液体储存器603包含如上所述的对比度增强剂。在一些实施方案中,蒸气输送系统601具有惰性气体储存器604。处理液体603可以经由液体流量控制器605输送到蒸发单元606。混合单元607接收处理气体602、蒸发的处理液体和/或惰性气体604的受控流,它们中的每一个都通过一个或多个入口阀608来控制。在一些实施方案中,蒸气输送系统601具有等离子体单元609。设置温度控制器610以控制进入处理室614的处理蒸气612的温度。

[0109] 处理室614具有蒸气分配单元616。蒸气分配单元可以具有从各种合适的形状和设计中的选择。在一些实施方案中,蒸气分配单元616具有带有多端口设计的淋浴头形状,它的一个实施方案在图6中示出。处理室614具有支撑体618。基底620位于蒸气分配单元616下方并且置于支撑体618上。在一些实施方案中,支撑体618可以通过加热/冷却单元622进行温度控制。流体输送喷嘴628接收来自处理液体储存器630、处理液体储存器632或处理液体储存器634的受控流,所述受控流分别通过入口阀636、638和640以及入口阀642进行控制。在一些实施方案中,处理液体储存器630储存有机锡前体溶液。在一些实施方案中,处理液体储存器632储存显影剂液体。在一些实施方案中,处理液体储存器634储存清洗液。设置可伸缩臂644以支撑流体输送喷嘴628并且使得能够调整流体输送喷嘴628的位置,这还可以提供将输送喷嘴628从蒸气输送的路径中移出。支撑体618连接至电动机646以旋转支撑体618来进行基底处理,比如通过旋涂将膜沉积到基底上、基于液体的显影和/或清洗/清除浮垢。设置排出口648用于除去处理液体。支撑体618可以手动地或远程地升高或降低以调整基底与蒸气分配单元之间的距离。压力阀624提供对处理室614中的压力和挥发性反应产物的浓度的控制。压力阀624可以连接至真空泵。在一些实施方案中,设置控制器626以远程控制处理系统600的元件。

[0110] 更具体地,显影过程通常可以包括在热和/或等离子体过程中引入并且接触在基底上的经处理的涂层。在一些实施方案中,热处理可以包括在使对比度增强剂与经涂覆的基底接触之前控制对比度增强剂的温度。在另外的或备选的实施方案中,热处理可以包括在与对比度增强剂接触期间控制基底的温度。这样的热过程通常可以包括冷却或加热。在使用高反应性对比度增强剂(即,具有显著高pKa或低pKa的对比度增强剂)的一些实施方案中,可以有利地在基底暴露于对比度增强剂期间冷却基底以更好地控制除去速率并且改善随后的图案保真度。在其中使用冷却的实施方案中,热处理可以是大约-80℃至约0℃,在其他实施方案中是约-60℃至约-20℃,并且在另外的实施方案中是约-50℃至约-30℃。对于一些冷却实施方案来说,液氮可以是特别有用的冷却剂。在其他实施方案中,热处理可以包

括加热基底。在一些实施方案中,适用于进行热处理的温度范围可以是约20℃至约400℃,在其他实施方案中是约40℃至300℃,并且在另外的实施方案中是约50℃至200℃。热处理的持续时间可以在一些实施方案中是约0.1分钟至约10分钟,在另外的实施方案中是约0.2分钟至约5分钟,并且在其他的实施方案中是约0.3分钟至约2分钟。本领域普通技术人员将会理解,在上述范围内的另外的温度和持续时间的范围被设想并且在本公开范围内。

[0111] 如在图1-3的工艺流程的情况下所讨论的,在一些实施方案中,对比度增强剂的使用可以围绕并且支持单独的显影步骤使用。关于单独的显影步骤,可以使用液体显影步骤或干式显影步骤。干式显影步骤可以基于在热过程中和/或通过使用等离子体来显影未照射材料的气体。如上所述,显影步骤可以在相对于对比度增强剂的使用的选定处理位置中使用。

[0112] 在一些实施方案中,可以理想地使经照射基底与等离子体接触以进行显影,作为与使用气体/蒸气对比度增强剂的处理不同的步骤。在等离子体干式显影过程中,光刻胶暴露于包含一种或多种气体的离子和/或自由基的合适化学物质。干式显影过程可以在等离子体产生室中或在等离子体产生室附近进行,使得离子和/或自由基可以到达光刻胶材料。等离子体产生室可以包括任何合适的等离子体反应器,比如诱导耦合等离子体(ICP)反应器、变压器耦合等离子体(TCP)反应器或电容耦合等离子体(CCP)反应器。这样的反应器可以用本领域中已知的合适技术和设备来配置。以上进一步描述了使用等离子体的干式显影以及用于等离子体产生的合适化合物的概述。

[0113] 虽然本文所述的有机锡组合物通常可以使用用于负性或正性图案化的溶液来进行图案化,但是此处的重点在于负性图案化。可用于这些有机锡氧化物光刻胶的显影剂组合物已经在Jiang等人的名称为“有机金属光刻胶显影剂组合物和处理方法”的已公布美国专利申请号2020/0326627中进行描述,该申请通过引用结合于此。通常,当使用有机溶剂作为显影剂时,则实现其中未曝光材料被溶解掉而留下曝光材料的负性色调图案化。

[0114] 特别地,对于负性色调成像,显影剂可以包括有机溶剂,比如用于形成前体溶液的溶剂。通常,合适的显影剂溶剂组合物的选择可能受对经照射和未照射的涂层材料两者的溶解度参数以及显影剂挥发性、可燃性、毒性、粘度和与其他过程材料的可能化学相互作用影响。特别地,合适的显影剂溶剂包括:例如,芳族化合物(例如,苯、二甲苯、甲苯)、酯(例如,丙二醇单甲酯乙酸酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁内酯)、醇(例如,4-甲基-2-戊醇、1-丁醇、异丙醇、1-丙醇、甲醇)、酮(例如,甲乙酮、丙酮、环己酮、2-庚酮、2-辛酮)、醚(例如,四氢呋喃、二噁烷、苯甲醚)等。显影可以进行约5秒至约30分钟,在另外的实施方案中进行约8秒至约数分钟,并且在另外的实施方案中进行约10秒至约10分钟。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的另外的范围被考虑并且在本公开范围内。

[0115] 在初始显影期间,基于以上讨论,比如在负性色调或正性色调显影过程中,从基底除去大量材料。然而,在一些情况下,例如,初始显影过程可能产生具有不希望的高线宽粗糙度(LWR)和/或由于不完全显影、材料不均匀性和随机效应而留在基底上的缺陷(比如浮垢、残留物、微桥等)的图案。在一些实施方案中,因此可以理想地进行另外的过程,比如液体、热或等离子体过程,以除去不需要的材料,所述不需要的材料可能更容易受到包含本文所述的对对比度增强剂组合物的显影化学的影响。在以上图1-3的情况下,在各种工艺流程中讨论了用于图案改善的对对比度增强剂的使用。因此,对比度增强剂的输送和对对比度增强剂

改性涂层的热显影或其他后续显影可以应用于初始显影的图案以进行图案改善。在初始显影的基底的情况下可以类似地应用以上关于对比度增强剂的使用的所有工艺选项。

[0116] 备选地或另外地,在一些实施方案中,可能需要后续的包括液体化学品的显影步骤或清洗步骤来除去不需要的材料。例如,在进行使用对比度增强剂的显影步骤(比如干式显影步骤(热或等离子体))后,可以提供负性色调液体显影剂,比如合适的有机溶剂。另外,已经发现,清洗步骤可以有效地用于缺陷率的显著降低。清洗步骤可以包括使用例如碱性水溶液的处理以除去部分经照射材料以及图案的边缘。

[0117] 在以上讨论中,本领域普通技术人员将会理解,术语基底和晶片应如本领域中通常使用的进行解释。如本领域中所理解的,“基底”本身可以被构造为具有多个层,其中至少一些层可以图案化,并且器件的形成可以包括多个顺序光刻步骤以构建层状图案化结构。对于特定的光刻步骤,先前处理的结构变为该处理步骤的基底。以上实施方案旨在是说明性的而不是限制性的。另外的实施方案在权利要求的范围内。另外,尽管已经参照具体实施方案描述了本发明,但是本领域技术人员将会认识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节方面进行改变。以上的文献通过引用的任何并入被限制为使得:不并入与本文的明确公开内容相反的主题。就本文中用组分、元素、成分或其他划分描述了具体的结构、组成和/或过程而言,应理解,除非另外明确指明,否则本文的公开内容涵盖了具体实施方案,包含具体组分、元素、成分、其他划分或它们的组合的实施方案,以及主要由这样的具体组分、成分或其他划分或它们的组合组成的实施方案,其可以包括不改变主题的基本性质的另外的特征,如在讨论中所表明的。本领域普通技术人员会理解,除非另外明确指明,否则本文中术语“约”的使用是指特定参数的测量误差。

[0118] 显影后处理

[0119] 在光刻胶显影而形成图案化涂层材料以及任何任选的图案改善步骤后,可以进行后续的退火以使图案化特征进一步固化和稳定。与其他处理步骤一样,此退火可以在具有特定浓度的特定反应性气体的环境中进行。在此退火时可以理想地存在先前步骤中不存在的反应性气体。因为已经进行了辐射图案化,所以不需要保留材料的光敏性,并且可以代替地将材料转化为新组合物以促进进一步处理,比如蚀刻。例如,在此退火期间可以存在还原性反应性气体比如一氧化碳、氢气、甲烷等以及它们的混合物,以将材料的至少一部分转化为新组合物。在此退火步骤期间存在的反应性气体可以通过将图案化材料的至少一部分转化为新组合物而使得能够进行后续的蚀刻步骤或其他处理。以此方式,通过调节后续蚀刻或其他处理步骤以与由使图案化材料与反应性气体反应而形成的组合物相互作用,可以实现能够减少或缓解浮垢、微桥接或其他缺陷的后处理技术。在以上引用的'170申请中进一步描述了使用反应性气体的显影后热处理。

[0120] 对此退火的温度没有特别限制,只要辅助层或材料可以保留它们各自的性质(比如足够的蚀刻对比度),并且只要选定的一种或多种反应性气体的反应性足够即可。在一些实施方案中,退火可以是100℃至500℃,在其他实施方案中是200℃至500℃,并且在另外的实施方案中是300℃至400℃。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的另外的温度范围被考虑并且在本公开范围内。

[0121] 为了帮助评价显影,可以将晶片图案化以评价作为EUV剂量的函数的图案形成。首先,成像被认为是照射区域和未照射区域的阶跃函数。图案化结构可以使用自动成像设备

来评价,并且通常使用扫描电子显微镜成像仪。例如,特定的商业CD-SEM仪器可以测量临界线尺寸(线宽),并且还可以评价缺陷,比如微桥接。在一些实施方案中,本文所述的改善的处理可以使用等同的显影、涂层形成和照射而得到临界尺寸的增大。在一些实施方案中,临界尺寸的增大可以是至少约0.25nm,在另外的实施方案中是至少约0.50nm,在另外的实施方案中是至少约0.75nm。本领域普通技术人员将会认识到,在上述明确范围内的另外的临界尺寸增大的范围被考虑并且在本公开范围内。从另一个角度来看,临界尺寸的概念可以表示为剂量对尺寸的值,其是用于获得特定特征尺寸的辐射剂量。因此,临界尺寸的增大与剂量对尺寸的值减小相对应。

[0122] 在形成图案化涂层材料后,可以进一步处理涂层材料以促进选定器件的形成。此外,通常可以进行另外的材料沉积、蚀刻和/或图案化以完成结构。最终可以除去涂层材料,或可以不除去涂层材料。图案化涂层材料的质量在任何情况下都可以保留以形成改善的器件,比如具有较小的占用空间的器件等。如果不除去该层,则图案化涂层(抗蚀剂)材料被结合到结构中。对于其中图案化涂层(抗蚀剂)材料被结合到结构中的实施方案,涂层(抗蚀剂)材料的性质可以被选择为提供所需图案化性质,以及还提供在结构内的材料的性质。

[0123] 实施例

[0124] 实施例:使用反应性蒸气的有机锡光刻胶的干式显影

[0125] 此实施例说明了使用羧酸蒸气对有机锡光刻胶进行显影的有效性。此实施例还证明了各种处理条件对对比度增强可以具有的效果。

[0126] 一般涂覆和处理步骤

[0127] 使用具有10nm的旋涂玻璃(SOG)层的硅晶片作为基底。通过1394rpm的旋涂将有机锡抗蚀剂组合物沉积到各晶片上,得到厚度为大约15nm的层,该厚度是用椭圆偏振测量术测量的。此实施例中使用的有机锡抗蚀剂组合物为由Inpria Corporation制造且具有如以上引用的'618专利中所述的组成的YATU1011。将经涂覆晶片在100℃烘烤60秒。然后在室中使用开放式曝光条件将晶片暴露于剂量为50mJ/cm²的KrF辐射,从而在晶片表面上形成一组具有辐射图案化层的晶片样品,该辐射图案化层具有经照射区域和未照射区域。对选定的晶片样品进一步在200℃进行额外烘烤90秒,作为曝光后烘烤。

[0128] 使用乙酸蒸气的处理

[0129] 使用与以上所述且在图4中所示的装置相似的装置将各晶片样品暴露于乙酸蒸气。将各晶片样品320安装在室314内的晶片台318上,该室314被配置为将显影剂气体流312输送至晶片表面。在乙酸蒸气气氛下使用不同的室压和晶片温度条件来处理已经进行了额外烘烤(图7中的组A)和未进行额外烘烤(图7中的组B)的晶片样品。乙酸的蒸气流量从5至10sccm(标准立方厘米/分钟)的值调整以提供约0.5托或约5托的测量室压。将晶片样品加热到120℃或180℃的温度。将经加热的晶片样品暴露于流动乙酸蒸气在0秒至600s范围内的各种时间。按照选定的使用乙酸蒸气的处理条件,进行椭圆偏振测量术以测量各晶片样品的经照射区域和未照射区域的膜厚度。

[0130] 图7示出了各晶片样品的未照射区域(标记为“a”)和各晶片样品的经照射区域(标记为“b”)的膜厚度(作为时间的函数)。晶片温度为120℃的处理导致在与乙酸蒸气接触之前(例如,在t=0时),经照射区域(“b”)通常比未照射区域(“a”)更薄。未照射区域与经照射区域之间的此初始厚度差异归因于由辐射引起的Sn-C键断裂造成的有机成分的损失,这在

Meyers等人的名称为“氢氧基氧化有机锡图案化组合物、前体以及图案化”的美国专利10/732,505中进行进一步描述,该专利通过引用结合于此。图7还显示,在180℃加热的晶片样品的未照射区域(“a”)的初始厚度小于在120℃加热的晶片样品的未照射区域(“a”)的初始厚度。此差异归因于温度引起的未照射层预收缩。

[0131] 如图7所示,较高的室压(即,较高的乙酸蒸气流量)导致未照射材料的除去得到改善。例如,在180℃的组A中,在5托的室压下,未照射材料的厚度在125秒时减小至约1nm,相对地,在0.5托的室压下,该厚度减小至约4nm。独立地,较高的晶片温度导致未照射材料的除去得到改善。例如,在5托的组A中,对于180℃的晶片温度,未照射材料的厚度在125秒时减小至约1nm,相对地,对于120℃的晶片温度,该厚度减小至约9nm。将组A与组B进行比较,向组A晶片样品提供的额外的高温曝光后烘烤看上去改善了经照射区域的稳定性,这是基于经照射区域的厚度在测试的持续时间内相对恒定。相比之下,组B晶片样品的厚度在测试的持续时间期间通常稍微减小。较高的室压和较高的晶片温度的结合导致最快的未照射材料的选择性除去。例如,在5托和180℃下,未照射材料的厚度在约125秒内从约9nm减小至约1nm(在组A中),并且在约125秒内从约10.5nm减小至约0.5nm(在组B中)。

[0132] 此实施例显示,对于成功的热图案显影而言,将晶片样品暴露于乙酸蒸气可以导致未照射材料的选择性除去(作为时间的函数)。结果与在使用羧酸组合物的液体显影过程中看到的负性色调显影行为一致。结果表明,相对于标准处理,图案化有机金属抗蚀剂的基于蒸气的显影、清洗和/或对比度增强可以导致改善的处理,包括通过调整温度、压力和蒸气组成来微调处理的能力。

[0133] 以上实施方案旨在是说明性的而不是限制性的。另外的实施方案也在权利要求的范围内。另外,尽管已经参照具体实施方案描述了本发明,但是本领域技术人员将会认识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节方面进行改变。以上的文件通过引用的任何并入被限制为使得不并入与本文的明确公开内容相反的主题。就本文中用组分、元素、成分或其他划分描述了具体的结构、组成和/或过程而言,应理解,除非另外明确指明,否则本文的公开内容涵盖了具体实施方案,包含具体组分、元素、成分、其他划分或它们的组合的实施方案,以及主要由这样的具体组分、成分或其他划分或它们的组合组成的实施方案,其可以包括不改变主题的基本性质的另外的特征,如在讨论中所表明的。本文中术语“约”的使用是指相关值中的预期不确定性,这会被本领域普通技术人员在特定上下文中理解到。

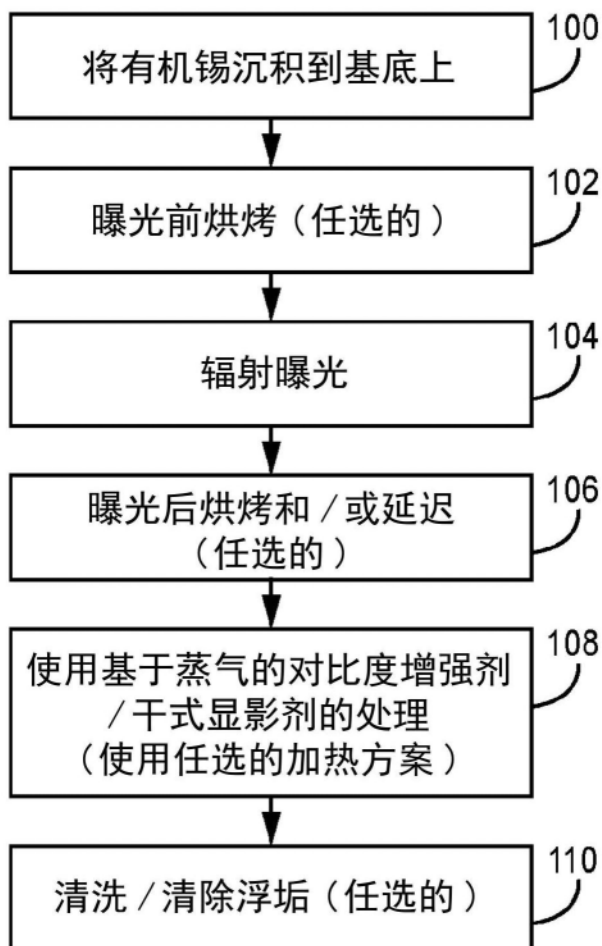


图1

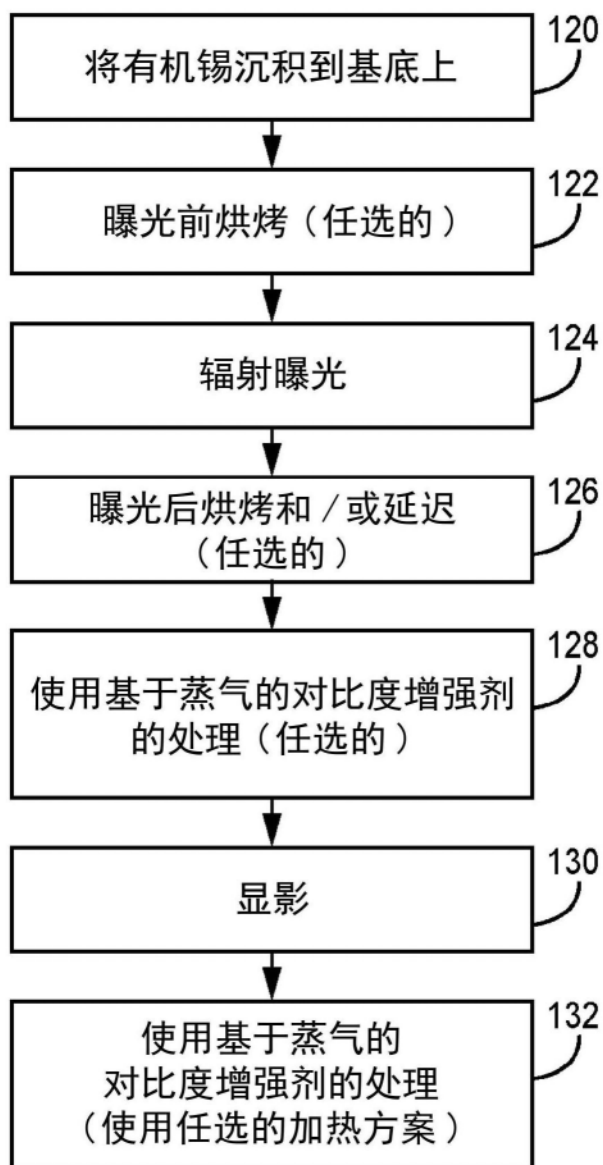


图2

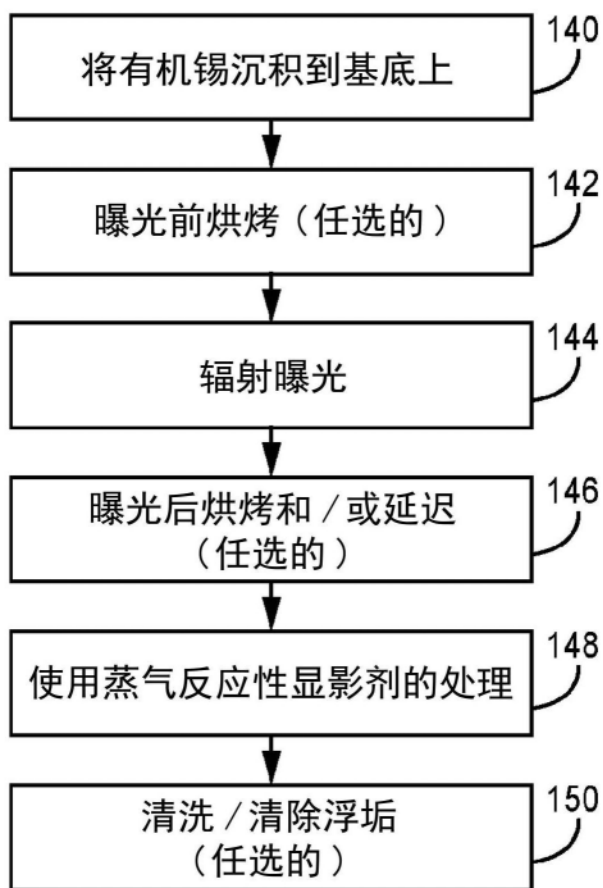


图3

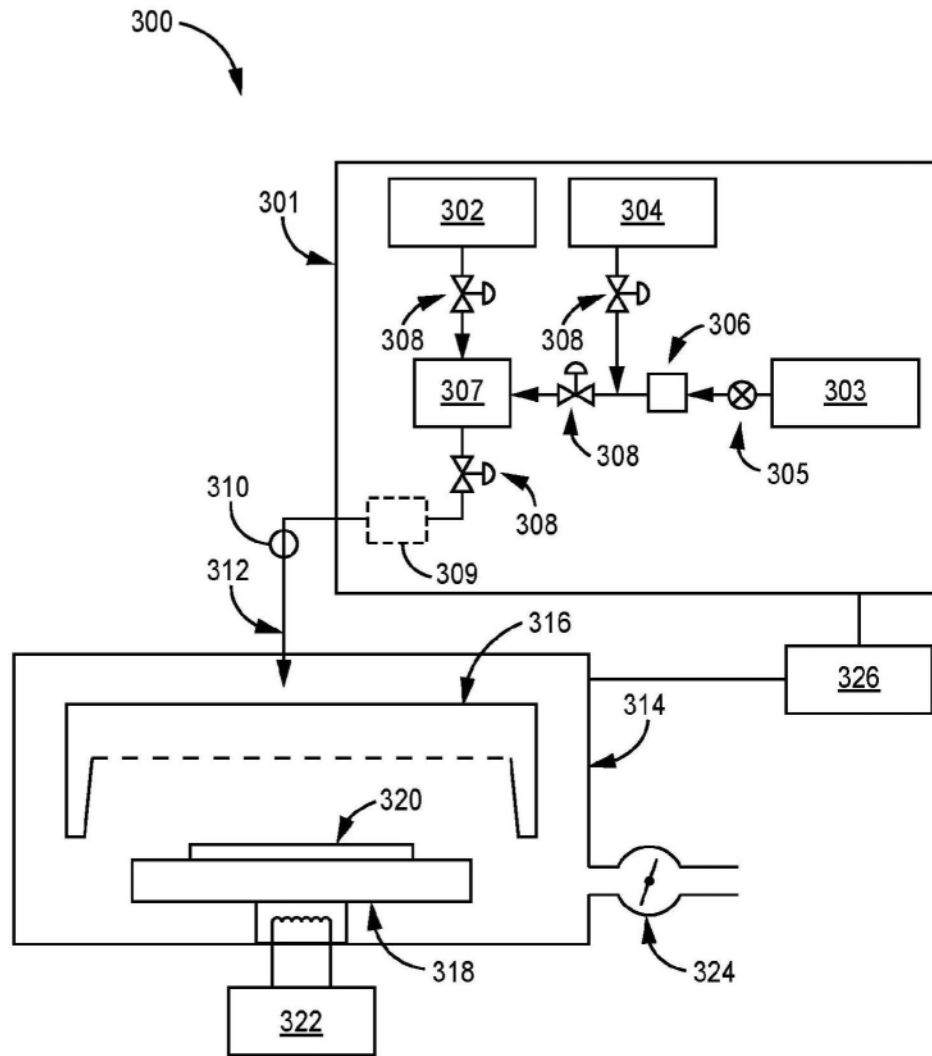


图4

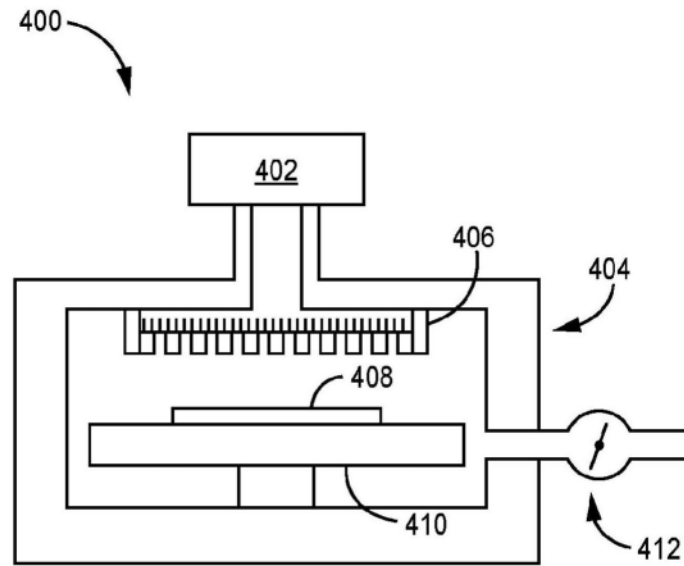


图5

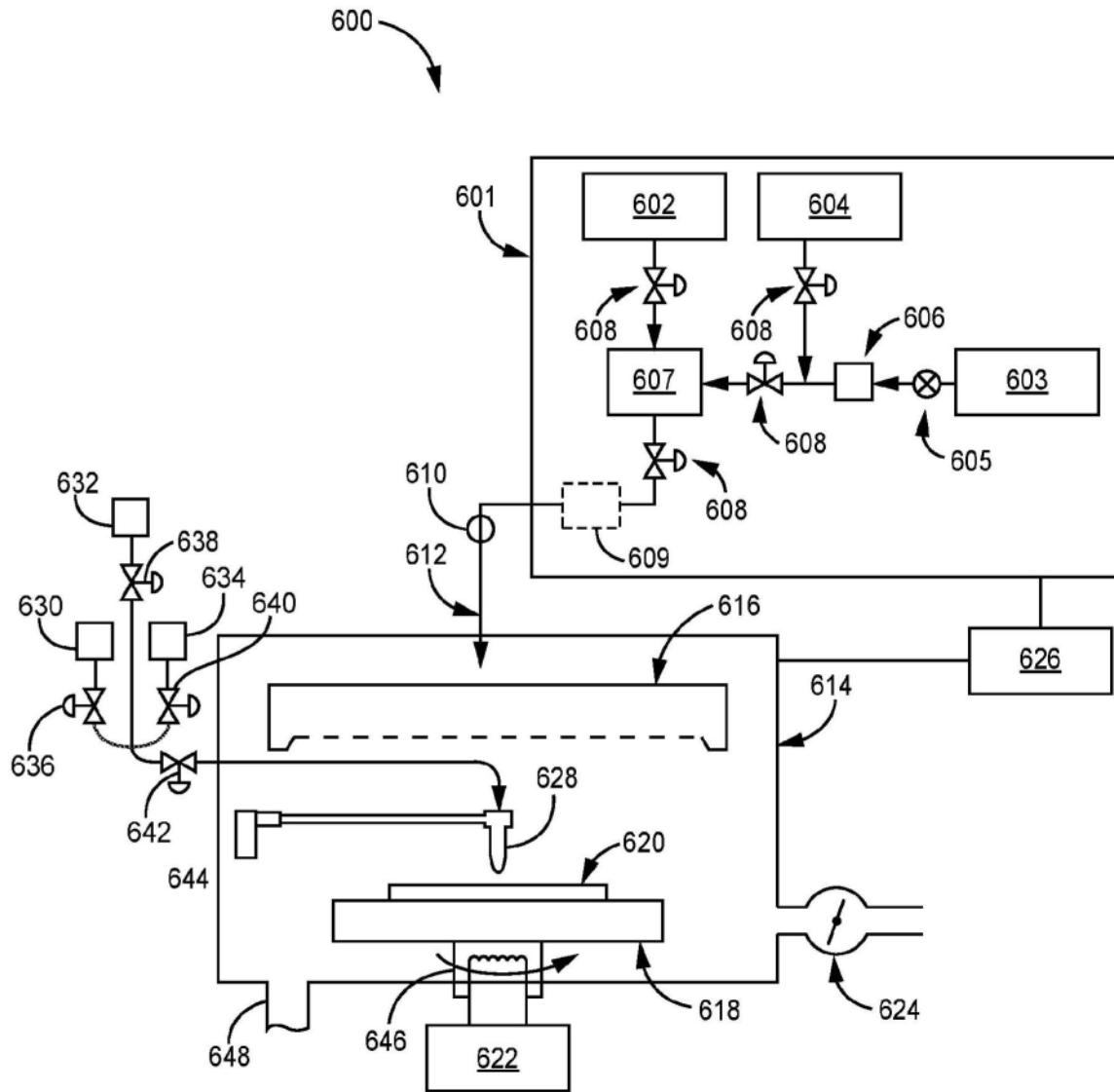


图6

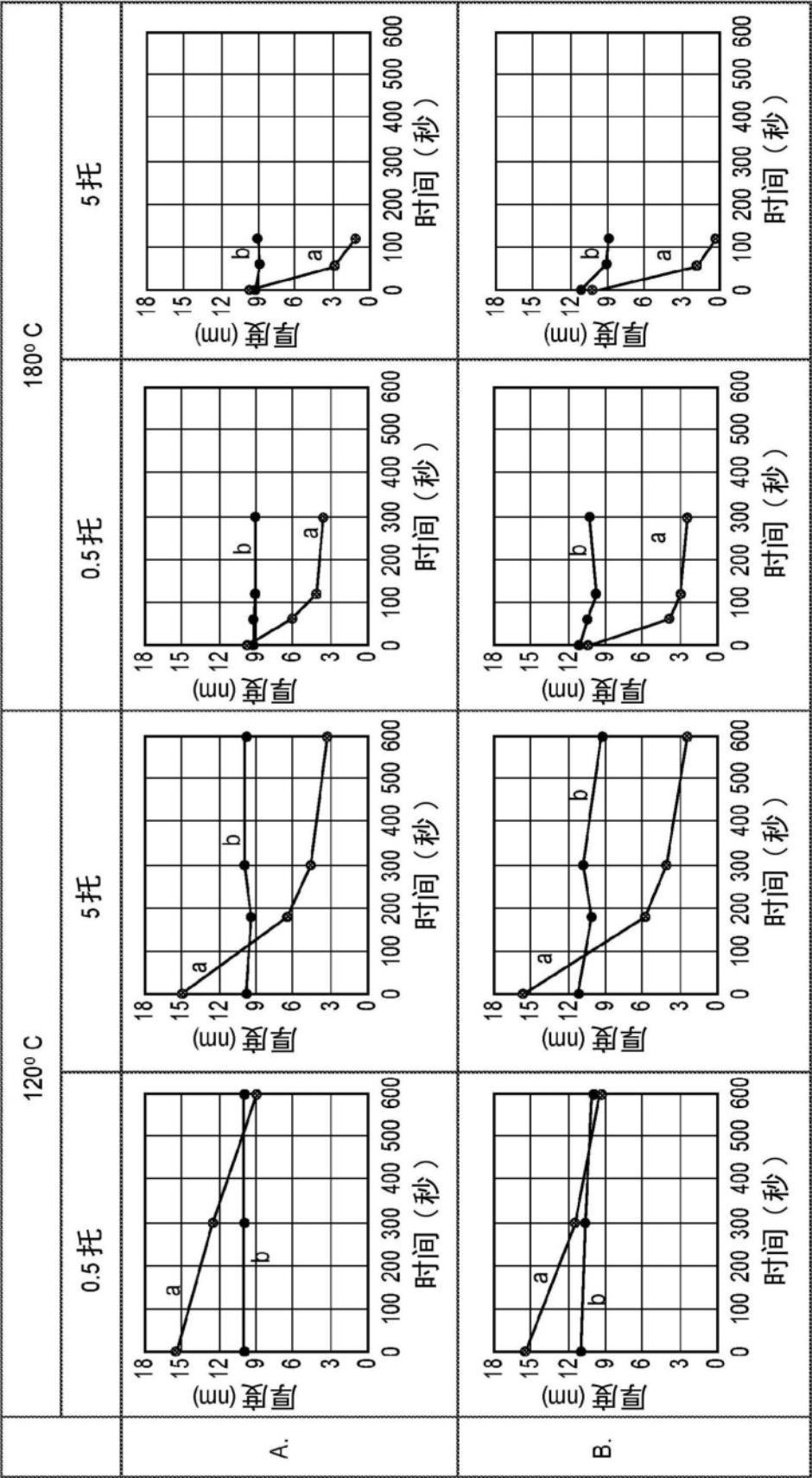


图7