



(21)申請案號：110126458

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)**G03F7/16 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****C07F7/22 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2020/07/17

美國

62/705,856

(71)申請人：美商蘭姆研究公司(美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：漢森 艾瑞克 卡爾文 HANSEN, ERIC CALVIN (US)；吳呈昊 WU, CHENGHAO

(CN)；魏德曼 蒂莫西 威廉 WEIDMAN, TIMOTHY WILLIAM (US)

(74)代理人：許峻榮

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：7 共 106 頁

(54)名稱

來自 Sn(II)前驅物的光阻

(57)摘要

本揭示內容關於利用有機錫(II)化合物所形成之膜、以及用於形成及利用該膜之方法。該膜可使用做為可光圖案化膜或輻射敏感膜。在非限制性的實施例中，輻射可包括極紫外線(EUV)或深紫外線(DUV)輻射。

The present disclosure relates to a film formed with an organotin(II) compound, as well as methods for forming and employing such films. The film can be employed as a photopatternable film or a radiation-sensitive film. In non-limiting embodiments, the radiation can include extreme ultraviolet (EUV) or deep ultraviolet (DUV) radiation.

指定代表圖：

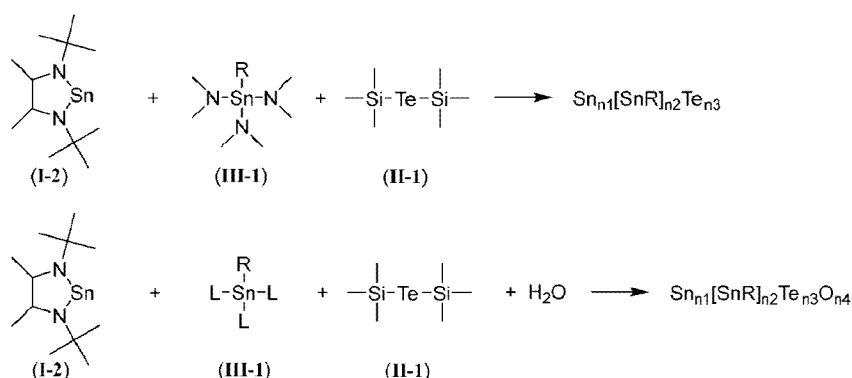


圖 1B



【發明摘要】

【中文發明名稱】來自 Sn(II)前驅物的光阻

【英文發明名稱】PHOTORESISTS FROM SN(II) PRECURSORS

【中文】

本揭示內容關於利用有機錫 (II) 化合物所形成之膜、以及用於形成及利用該膜之方法。該膜可使用做為可光圖案化膜或輻射敏感膜。在非限制性的實施例中，輻射可包括極紫外線 (EUV) 或深紫外線 (DUV) 輻射。

【英文】

The present disclosure relates to a film formed with an organotin(II) compound, as well as methods for forming and employing such films. The film can be employed as a photopatternable film or a radiation-sensitive film. In non-limiting embodiments, the radiation can include extreme ultraviolet (EUV) or deep ultraviolet (DUV) radiation.

【指定代表圖】圖 1B

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】來自 Sn(II)前驅物的光阻

【英文發明名稱】PHOTORESISTS FROM SN(II) PRECURSORS

【技術領域】

【0001】本揭示內容關於利用有機錫(II)化合物所形成之膜、以及用於形成及利用該膜之方法。該膜可使用做為可光圖案化膜或輻射敏感膜。在非限制性的實施例中，輻射可包括極紫外線(EUV)或深紫外線(DUV)輻射。

[相關申請案之交互參照]

【0002】本申請案主張 2020 年 7 月 17 日提出之美國臨時專利申請案第 62/705,856 號之優先權，其完整揭示內容係併入本申請案中之參考資料。

【先前技術】

【0003】本文中所提出之先前技術大致上用於呈現本揭示內容之背景。在此先前技術部分中所述之本案發明人之成果範圍、以及不適格做為申請時之先前技術之實施態樣，皆非直接或間接地被承認為對抗本揭示內容之先前技術。

【0004】在半導體製造中，半導體處理中之薄膜圖案化通常是重要的步驟。圖案化涉及微影。在習知的微影技術中(例如，193 nm 微影)，圖案係藉由以下方式印製：從光子源發射光子至遮罩上並且將圖案印至光敏感的光阻上，藉此在光阻中引起化學反應，其在顯影後去除光阻之某些部分以形成圖案。

【0005】先進技術節點(例如，由國際半導體技術發展藍圖所定義)包括 22 nm、16 nm 及其它的節點。在 16 nm 節點中，例如，在鑲嵌結構中之典型的介層窗或線之寬度通常不大於約 30 nm。先進半導體積體電路(IC)及其它元件上之特徵部之縮放正驅使著微影技術去改善解析度。

【0006】極紫外線 (EUV) 微影可藉由移動至比習知的光微影方法所能達到之更小的成像源波長而擴展微影技術。大約 10-20 nm、或 11-14 nm 波長 (例如, 13.5nm 波長) 之 EUV 光源可用於尖端微影工具 (亦稱為掃描機)。EUV 輻射在許多固體與流體材料 (包括石英與水蒸氣) 中受到強吸收, 因此在真空下進行操作。

【發明內容】

【0007】本揭示內容係關於反應性前驅物, 包括有機錫 (II) 化合物。具體而言, 本揭示內容係描述氣相沉積處理, 其使用氧化還原活性的有機金屬前驅物以產生能夠乾式顯影之高敏感性的 EUV 光阻 (PR)。在一些實施例中, 反應性前驅物呈現出對於共試劑 (例如, 硫族化物前驅物、有機金屬化合物、有機錫 (IV) 前驅物、鉍前驅物、烷基鹵化物、還原氣體及/或相對反應物) 之改善活性, 同時提供具有改善的基於 EUV 反應性之 PR 膜。在又其它實施例中, 膜包括基於錫的硫族化物 (chalcogenide)、或基於錫的氧硫族化物 (oxychalcogenide), 而具有改善的 EUV 微影效能。

【0008】目前, 基於錫的化學氣相沉積 (CVD) 方法通常使用基於錫 (IV) 的化合物, 其無法化學還原共試劑, 因而限制了可用於 CVD 處理的 EUV PR 之薄膜組成之範圍。具體而言, 這樣的 Sn(IV) 化合物與硫族元素 (chalcogen, 例如, S、Se、Te) 具有受限的反應性, 因而妨礙基於 Sn 的硫族化物及基於 Sn 的氧硫族化物在溫和的 CVD 條件下之形成。然而, 和基於 Sn 的氧化物相比, 基於 Sn 的硫族化物及基於 Sn 的氧硫族化物被認為產生更高的 EUV 吸收度, 其改善了所得的 PR 膜之 EUV 光敏感度。然而, 可購得的 Sn(IV) 前驅物通常不形成基於 Sn 的硫族化物及基於 Sn 的氧硫族化物 PR 膜, 其限制了目前基於 Sn 的 CVD 處理 EUV PR 之 EUV 敏感度之可調性。

【0009】因此，在第一態樣中，本揭示內容之特徵為方法（例如，形成膜之方法），包括：沉積反應性前驅物與共試劑在基板之表面上，以提供圖案化輻射敏感膜，其中該反應性前驅物包括有機錫(II)化合物。在一些實施例中，反應性前驅物係以約 5 sccm 至約 500 sccm 之流率來提供（例如，至腔室，例如約 5 sccm 至 100 sccm、5 sccm 至 300 sccm、10 sccm 至 100 sccm、10 sccm 至 300 sccm、10 sccm 至 500 sccm、25 sccm 至 100 sccm、25 sccm 至 300 sccm 或 25 sccm 至 500 sccm 之流率）。

【0010】在一些實施例中，包括有機錫(II)化合物之沉積之沉積時間或沉積溫度係減少（相較於具有對應的有機錫(IV)化合物之沉積）。在其它實施例中，有機錫(II)之沉積時間係從約 10 秒至約 360 秒（例如，約 10 至 300 秒、10 至 200 秒、及介於其間之範圍）。在又其它實施例中，用於有機錫(II)化合物之沉積溫度係從約 20°C 至約 200°C（例如，約 20°C 至 150°C、20°C 至 100°C、30°C 至 200°C、30°C 至 150°C、30°C 至 100°C 等）。

【0011】在某些實施例中，有機錫(II)化合物包括具有化學式(I)之結構：

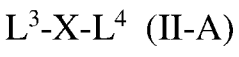


其中：M1 為錫(II)；及 L^1 及 L^2 各自獨立地為選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)烷基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、陰離子配位基、中性配位基或多牙配位基，其中 L^1 及 L^2 與 M1 可一起選擇性地形成雜環基團。在特定實施例中， L^1 為 $-NR^{N1a}R^{N1b}$ ， L^2 為 $-NR^{N2a}R^{N2b}$ ，其中每一 R^{N1a} 、 R^{N1b} 、 R^{N2a} 及 R^{N2b} 獨立地為 H 或選擇性取代的烷基，或者其中 R^{N1b} 及 R^{N2b} 一起為選擇性取代的亞烯基。在其它實施例中， L^1 及 L^2 每一者係選自於由 $-R^i$ 、 $-OR^i$ 、 $-NR^iR^{ii}$ 、 $-N(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 及 $-CR^{iv}(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 所構成之群組；或其中 L^1 及 L^2 一起形成與 M1 鍵合之二價配位基，且該二價配位基為 $-NR^i-Ak-NR^{ii}-$ 、 $-NR^i-[CR^{iv}R^v]_m-NR^{ii}-$ 或

-C(SiRⁱRⁱⁱRⁱⁱⁱ)₂-Ak-C(SiRⁱRⁱⁱRⁱⁱⁱ)₂-，及其中：Rⁱ、Rⁱⁱ及 Rⁱⁱⁱ各自獨立地為選擇性取代的直鏈烷基或選擇性取代的支鏈烷基，Ak 為選擇性取代的亞烷基，R^{iv}及 R^v各自獨立地為 H、選擇性取代的直鏈烷基或選擇性取代的支鏈烷基，及 M 為從 1 至 3 之整數。

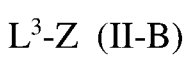
【0012】在特定實施例中，該共試劑包括硫族化物前驅物、有機金屬化合物、有機錫 (IV) 前驅物、鉍前驅物、烷基鹵化物、還原氣體及/或相對反應物 (counter-reactant)。在一些實施例中，該沉積更包括該硫族化物前驅物、該有機金屬化合物、該有機錫 (IV) 前驅物、該鉍前驅物、該烷基鹵化物、該還原氣體及/或該相對反應物。在進一步實施例中，在共試劑存在下之該沉積從而提供有機錫膜、有機錫氧化物膜、基於錫的硫族化物膜、基於錫的氧硫族化物膜、基於有機錫的硫族化物膜或基於有機錫的氧硫族化物膜。

【0013】在一些實施例中，該沉積更包括硫族化物前驅物。在特定實施例中，該硫族化物前驅物包括具有化學式 (II-A) 之結構：



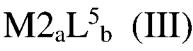
其中：X 為硫、硒或碲；及 L³及 L⁴各自獨立地為選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基或選擇性取代的三烷基矽基。

【0014】在其它實施例中，該沉積更包括烷基鹵化物。在特定實施例中，該烷基鹵化物包括具有化學式 (II-B) 之結構：



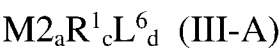
其中：Z 為鹵素；及 L³及 L⁴各自獨立地為選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯基或選擇性取代的鹵烷基。

【0015】在一些實施例中，該沉積更包括有機金屬化合物，該有機金屬化合物包括具有化學式 (III) 之結構：



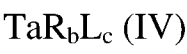
其中：M2 為金屬；每一 L⁵ 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、陰離子配位基、中性配位基或多牙配位基；a ≥ 1；且 b ≥ 1。在特定實施例中，M2 為錫 (IV)。

【0016】 在其它實施例中，該有機金屬化合物包括具有化學式 (III-A) 之一結構：



其中：M2 為金屬；每一 R¹ 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基或 L⁶；每一 L⁶ 係獨立地為配位基、離子、或與共試劑及/或相對反應物具有反應性之其它基團，其中 R¹ 及 L⁶ 與 M2 一起可選擇性地形成雜環基團，或其中 R¹ 及 L⁶ 一起可選擇性地形成雜環基團；a ≥ 1；c ≥ 1；且 d ≥ 1。在一些實施例中，每一 R¹ 為 L 及/或 M2 為錫 (IV)。在特定實施例中，每一 L⁶ 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基或選擇性取代的烷氧基。

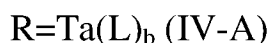
【0017】 在一些實施例中，該沉積更包括鉮前驅物。在特定實施例中，該鉮前驅物包括具有化學式 (IV) 之結構：



其中：每一 R 係獨立地為 EUV 不穩定的基團、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的亞胺基、或選擇性取代的亞烷基；每一 L 係獨立地為配位基、或與還原氣體具有反應性之其它基團，其中 R

及 L 與 Ta 一起可選擇性地形成雜環基團、或其中 R 及 L 一起可選擇性地形成雜環基團； $b \geq 0$ ；且 $c \geq 1$ 。

【0018】在其它實施例中，該鉭前驅物包括具有化學式 (IV-A) 之結構：



其中：R 為 $=NR^i$ 或 $=CR^iR^{ii}$ ；每一 L 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、或鍵合至 Ta 之二價配位基，二價配位基為 $-NR^i-Ak-NR^{ii}-$ ；每一 R^i 及 R^{ii} 係獨立地為 H、選擇性取代的直鏈烷基、選擇性取代的支鏈烷基、或選擇性取代的環烷基；Ak 為選擇性取代的亞烷基或選擇性取代的亞烯基；及 $b \geq 1$ 。

【0019】在一些實施例中，該沉積更包括烷基鹵化物。非限制性的烷基鹵化物包括 R-X，其中 R 為選擇性取代的烷基，且 X 為鹵素。

【0020】在其它實施例中，該沉積更包括還原氣體。非限制性的還原氣體包括氫 (H_2)、氨 (NH_3)、及其組合。

【0021】在又其它實施例中，該沉積更包括相對反應物（例如，含氧相對反應物）。非限制性的相對反應物包括 O_2 、 O_3 、水、過氧化物、過氧化氫、氧電漿、水電漿、醇、二羥基醇、多羥基醇、氟化二羥基醇、氟化多羥基醇、氟化二醇、甲酸及羥基團之其它來源、以及其組合。

【0022】在第二態樣中，本揭示內容包括一方法（例如，使用該膜之方法），包括：沉積一反應性前驅物，以提供一圖案化輻射敏感膜（例如，本文中所述之任何者）；藉由一圖案化的輻射曝光，使該圖案化輻射敏感膜進行圖案化，從而提供具有複數輻射曝光區域及複數輻射未曝光區域之一已曝光膜；及使該已曝光膜進行顯影，從而去除該等輻射曝光區域以提供一圖案在正型光阻內、或去除該等輻射未曝光區域以提供一圖案在負型光阻內。

【0023】 在一些實施例中，該方法包括（例如，在該沉積之後）：藉由一 EUV 曝光，使該光阻層進行圖案化，從而提供具有複數 EUV 曝光區域及複數 EUV 未曝光區域之一已曝光膜。在一些實施例中，該光阻層係在該覆蓋層下方。在其它實施例中，該 EUV 輻射具有在真空環境中在約 10 nm 至約 20 nm 之範圍中之波長。

【0024】 在其它實施例中，該方法包括（例如，在該圖案化之後）：使該已曝光膜進行顯影，從而去除 EUV 曝光區域、或 EUV 未曝光區域以提供一圖案。在特定實施例中，該方法係用於去除 EUV 曝光區域，從而提供一圖案在正型光阻膜內。在其它實施例中，該方法係用於去除 EUV 未曝光區域，從而提供一圖案在負型光阻內。在又其它實施例中，該顯影包括乾式顯影化學品或濕式顯影化學品。

【0025】 在第三態樣中，本揭示內容之特徵為一種形成光阻膜之設備。在一些實施例中，該設備包括：一沉積模組、一圖案化模組、一顯影模組、及一控制器，該控制器包括一或更多記憶體裝置、一或更多處理器及系統控制軟體，該系統控制軟體係編碼有複數指令，該複數指令包括複數機器可讀指令。

【0026】 在一些實施例中，該沉積模組包括用於沉積一圖案化輻射敏感膜（例如，EUV 敏感膜）之一腔室。在其它實施例中，該圖案化模組包括一光微影工具，該光微影工具具有次 300 nm 波長輻射之一來源（例如，該來源可為次 30 nm 波長輻射之一來源）。在又其它實施例中，該顯影模組包括用於顯影該光阻膜之一腔室。

【0027】 在進一步實施例中，該複數指令包括複數機器可讀指令以用於（例如，在該沉積模組中）：造成一反應性前驅物與一試劑之沉積在一半導體基板之一頂表面上，以形成該圖案化輻射敏感膜做為一光阻膜。在一些實施例中，該反應性前驅物包括一有機錫(II)化合物。在其它實施例中，該試劑為硫族化物

前驅物、有機金屬化合物、有機錫 (IV) 前驅物、鉍前驅物、烷基鹵化物、還原氣體及/或相對反應物。

【0028】 在一些實施例中，該複數指令包括複數機器可讀指令以用於（例如，在該圖案化模組中）：直接藉由圖案化的輻射曝光（例如，藉由 EUV 曝光）、利用次 300 nm 解析度（例如，或利用次 30 nm 解析度）造成該光阻膜之圖案化，從而形成具有複數輻射曝光區域及複數輻射未曝光區域之一已曝光膜。在其它實施例中，該已曝光膜具有複數 EUV 曝光區域及複數 EUV 未曝光區域。在又其它實施例中，該複數指令包括複數機器可讀指令以用於（例如，在該顯影模組中）：造成該已曝光膜之顯影，以去除該等輻射曝光區域或該等輻射未曝光區域以提供一圖案在該光阻膜內。在特定實施例中，該複數機器可讀指令包括複數指令以用於：造成該等 EUV 曝光區域或該等 EUV 未曝光區域之去除。

【0029】 在本文中之任何實施例中，該圖案化輻射敏感膜包括極紫外線（EUV）敏感膜、深紫外線（DUV）敏感膜、光阻膜、或可光圖案化膜。

【0030】 在本文中之任何實施例中，該圖案化輻射敏感膜包括有機金屬材料或有機金屬氧化物材料。

【0031】 在本文中之任何實施例中，該有機錫 (II) 化合物包括具有化學式 (I)、(V)、(VI) 或 (VI-A) 之一結構，如本文所述。

【0032】 在本文中之任何實施例中，該硫族化物前驅物包括具有化學式 (II-A) 之一結構，如本文所述。

【0033】 在本文中之任何實施例中，該烷基鹵化物包括具有化學式 (II-B) 之一結構，如本文所述。

【0034】 在本文中之任何實施例中，該有機金屬化合物包括具有化學式 (III)、(III-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 之一結構，如本文所述。

【0035】在本文中之任何實施例中，該鉍前驅物包括具有化學式 (IV) 或 (IV-A) 之一結構，如本文所述。

【0036】在本文中之任何實施例中，沉積包括使氣相形式之該有機錫 (II) 化合物沉積。在其它實施例中，該沉積包括提供氣相形式之有機錫 (II) 化合物、共試劑、及/或選擇性的相對反應物。在特定實施例中，該沉積包括化學氣相沉積 (CVD)、原子層沉積 (ALD)、或分子層沉積 (MLD)。額外的細節將描述於下。

定義

【0037】在本文中可交換使用之「醯氧基」(acyloxy) 或「烷醯氧基」(alkanoyloxy) 係指經由氧基 (oxy) 團而附接至母分子基團之醯基或烷醯基 (如本文中所定義)。在特定的實施例中，烷醯氧基為 $-O-C(O)-Ak$ ，其中 Ak 為烷基團 (如本文中所定義)。在某些實施例中，未經取代的烷醯氧基為 C_{2-7} 烷醯氧基團。示例性的烷醯氧基團包含乙醯氧基。

【0038】「烯基」係指具有一或更多雙鍵之選擇性取代的 C_{2-24} 烷基團。烯基團可為有環的 (例如， C_{3-24} 環烯基) 或無環的。烯基團亦可為經取代或未經取代的。例如，烯基團可以一或更多取代基 (如本文中關於烷基所述者) 加以取代。

【0039】「亞烯基」係指烯基團之多價 (例如，二價) 形式，烯基團為具有一或更多雙鍵之選擇性取代的 C_{2-24} 烷基團。亞烯基可為有環的 (例如， C_{3-24} 環烯基) 或無環的。亞烯基可為經取代或未經取代的。例如，亞烯基可以一或更多取代基 (如本文中關於烷基所述者) 加以取代。非限制性的亞烯基之範例包括 $-CH=CH-$ 或 $-CH=CHCH_2-$ 。

【0040】「烷氧基」係指 $-OR$ ，其中 R 為選擇性取代的烷基團 (如本文所述)。示例性的烷氧基包含甲氧基、乙氧基、丁氧基、三鹵烷氧基 (例如，三氟

甲氧基)等。烷氧基可為經取代或未經取代的。例如,烷氧基可以一或更多取代基(如本文中關於烷基所述者)加以取代。未經取代的烷氧基之範例包含 C₁₋₃、C₁₋₆、C₁₋₁₂、C₁₋₁₆、C₁₋₁₈、C₁₋₂₀、或 C₁₋₂₄ 烷氧基。

【0041】「烷基」及字首「alk」係指 1 至 24 個碳原子之支鏈或直鏈的飽和碳氫基團,例如甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基(*n*-Pr)、異丙基(*i*-Pr)、環丙基、正丁基(*n*-Bu)、異丁基(*i*-Bu)、二級丁基(*s*-Bu)、三級丁基(*t*-Bu)、環丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。烷基可為有環的(例如, C₃₋₂₄ 環烷基)或無環的。烷基可為支鏈或直鏈的。烷基亦可為經取代或未經取代的。例如,烷基可包含鹵烷基,其中烷基被一或更多鹵基團(如本文中所述)所取代。在另一範例中,烷基團可以一、二、三、或四個(在烷基團具有二或更多碳的例子中)取代基加以取代,取代基係獨立地選自於由下列者所構成的群組:

- (1) C₁₋₆ 烷氧基(例如, -O-Ak, 其中 Ak 為選擇性取代的 C₁₋₆ 烷基);
- (2) 胺基(例如, -NR^{N1}R^{N2}, 其中 R^{N1} 及 R^{N2} 其中每一者獨立地為 H 或選擇性取代的烷基, 或 R^{N1} 及 R^{N2} 其中每一者附接至氮原子而與氮原子共同形成雜環基);
- (3) 芳基;
- (4) 芳基烷氧基(例如, -O-Lk-Ar, 其中 Lk 為選擇性取代的烷基之二價形式, Ar 為選擇性取代的芳基);
- (5) 芳醯基(例如, -C(O)-Ar, 其中 Ar 為選擇性取代的芳基);
- (6) 氰基(例如, -CN);
- (7) 羧醛(例如, -C(O)H);
- (8) 羧基(例如, -CO₂H);
- (9) C₃₋₈ 環烷基(例如, 單價飽和或不飽和的非芳香環 C₃₋₈ 碳氫基團);
- (10) 鹵素(例如, F、Cl、Br、或 I);
- (11) 雜環(例如, 5-、6-、或 7-元環, 除非特別指出並非如此, 否則包含一、二、三、或四個非碳的雜原子, 例如氮、氧、磷、硫、或鹵素);
- (12) 雜環氧基(例如, -O-Het, 其中 Het 為本文中所述之雜環);
- (13) 雜環醯基(例如, -C(O)-Het, 其中 Het 為本文中所述之雜環);
- (14) 羥基(例如, -OH);
- (15) N-保護的胺基;
- (16) 硝基(例如, -NO₂);
- (17) 氧代(例如, =O);

(18) $-\text{CO}_2\text{R}^{\text{A}}$ ，其中 R^{A} 係選自於由下列者所構成的群組：(a) C_{1-6} 烷基、(b) C_{4-18} 芳基、及 (c) $(\text{C}_{4-18} \text{ 芳基})\text{C}_{1-6}$ 烷基（例如， $-\text{Lk}-\text{Ar}$ ，其中 Lk 為選擇性取代的烷基團之二價形式， Ar 為選擇性取代的芳基）；(19) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{B}}\text{R}^{\text{C}}$ ，其中 R^{B} 及 R^{C} 其中每一者獨立地選自於由下列者所構成的群組：(a) 氫、(b) C_{1-6} 烷基、(c) C_{4-18} 芳基、及 (d) $(\text{C}_{4-18} \text{ 芳基})\text{C}_{1-6}$ 烷基（例如， $-\text{Lk}-\text{Ar}$ ，其中 Lk 為選擇性取代的烷基團之二價形式， Ar 為選擇性取代的芳基）；及 (20) $-\text{NR}^{\text{G}}\text{R}^{\text{H}}$ ，其中 R^{G} 及 R^{H} 其中每一者獨立地選自於由下列者所構成的群組：(a) 氫、(b) N-保護的基團、(c) C_{1-6} 烷基、(d) C_{2-6} 烯基（例如，具有一或更多雙鍵之選擇性取代的烷基）、(e) C_{2-6} 炔基（例如，具有一或更多參鍵之選擇性取代的烷基）、(f) C_{4-18} 芳基、(g) $(\text{C}_{4-18} \text{ 芳基})\text{C}_{1-6}$ 烷基（例如， $\text{Lk}-\text{Ar}$ ，其中 Lk 為選擇性取代的烷基團之二價形式， Ar 為選擇性取代的芳基）、(h) C_{3-8} 環烷基、及 (i) $(\text{C}_{3-8} \text{ 環烷基})\text{C}_{1-6}$ 烷基（例如， $-\text{Lk}-\text{Cy}$ ，其中 Lk 為選擇性取代的烷基團之二價形式， Cy 為選擇性取代的環烷基（如本文中所述）），其中在一實施例中，沒有兩個基團係經由一羰基團而鍵結至氮原子。烷基團可為被一或更多取代基（例如，一或更多鹵素或烷氧基）所取代之一級、二級、或三級烷基團。在某些實施例中，未經取代的烷基團為 C_{1-3} 、 C_{1-6} 、 C_{1-12} 、 C_{1-16} 、 C_{1-18} 、 C_{1-20} 、或 C_{1-24} 烷基團。

【0042】 「亞烷基」係指烷基團（如本文中所述）之多價（例如，二價）形式。示例性的亞烷基包含亞甲基、亞乙基、亞丙基、亞丁基等。在某些實施例中，亞烷基為 C_{1-3} 、 C_{1-6} 、 C_{1-12} 、 C_{1-16} 、 C_{1-18} 、 C_{1-20} 、 C_{1-24} 、 C_{2-3} 、 C_{2-6} 、 C_{2-12} 、 C_{2-16} 、 C_{2-18} 、 C_{2-20} 、或 C_{2-24} 亞烷基。亞烷基可為支鏈或直鏈的。亞烷基亦可為經取代或未經取代的。例如，亞烷基可以一或更多取代基（如本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0043】 「炔基」係指具有一或更多參鍵之選擇性取代的 C_{2-24} 烷基團。炔基團可為有環的或無環的，範例為乙炔基、1-丙炔基等。炔基團亦可為經取代或未

經取代的。例如，炔基團可以一或更多取代基（如本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0044】「胺基」係指 $\text{-NR}^{\text{N1}}\text{R}^{\text{N2}}$ ，其中 R^{N1} 及 R^{N2} 其中每一者獨立地為 H、選擇性取代的烷基、或選擇性取代的芳基，或者 R^{N1} 及 R^{N2} 其中每一者附接至氮原子而與氮原子共同形成雜環基（如本文中所定義）。

【0045】「芳基」係指包含任何基於碳的芳香族基團，包含但不限於苯基、苳基、蒽基（anthracenyl）、蒽基（anthryl）、苯并環丁烯基、苯并環辛烯基、二苯基、屈基、二氫茛基、螢蒽基、二環戊二烯并苯基、茛基、蔡基、菲基、苯氧基苳基、茈基、茈基、三聯苯等，其包含融合苯- C_{4-8} 環烷基自由基（如本文中所定義），例如二氫茛基、四氫蔡基、芴基等。芳基一詞亦包含雜原子芳基，其被定義為包含芳香環內具有至少一雜原子之芳香族基團。雜原子之範例包含但不限於氮、氧、硫、及磷。類似地，無雜原子芳基一詞亦被包含於芳基一詞中，其被定義為包含不具有雜原子之芳香族基團。芳基可為經取代或未經取代的。芳基可以一、二、三、四、或五個取代基（如本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0046】「亞芳基」係指芳基團（如本文中所述）之多價（例如，二價）形式。示例性亞芳基團包含亞苯基、亞蔡基、亞聯苯基、三亞苯基、二苯醚、茈烯、蒽烯基、或亞菲基。在某些實施例中，亞芳基團為 C_{4-18} 、 C_{4-14} 、 C_{4-12} 、 C_{4-10} 、 C_{6-18} 、 C_{6-14} 、 C_{6-12} 、或 C_{6-10} 亞芳基團。亞芳基團可為支鏈或直鏈的。亞芳基團亦可為經取代或未經取代的。例如，亞芳基團可被一或更多取代基（如本文中關於烷基或芳基所述者）加以取代。

【0047】「羰基」係指 -C(O)- 基團，其亦可表示為 $>\text{C=O}$ 。

【0048】除非特別指出並非如此，「環烯基」係指單價不飽和的、非芳香或芳香環狀的、具有一或更多雙鍵的、自三至八個碳所形成之碳氫基團。環烯基團

亦可為經取代或未經取代的。例如，環烯基團可以一或更多取代基（包括本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0049】 除非特別指出並非如此，「環烷基」係指單價飽和或不飽和的、非芳香或芳香環狀的、自三至八個碳所形成之碳氫基團，其範例為環丙基、環丁基、環戊基、環戊二烯基、環己基、環庚基、二環[2.2.1]庚基等。環烷基亦可為經取代或未經取代的。例如，環烷基可以一或更多取代基（如本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0050】 「鹵素」係指 F、Cl、Br、或 I。

【0051】 「鹵烷基」係指被一或更多鹵素所取代之烷基團（如本文中所定義）。

【0052】 「雜原子亞烯基」係指包含一、二、三或四個非碳的雜原子（例如，獨立地選自於由氮、氧、磷、硫、硒、或鹵素所構成之群組）之亞烯基團（如本文中所定義）之二價形式。雜原子亞烯基團可為經取代或未經取代的。

【0053】 「雜原子烷基」係指包含一、二、三或四個非碳的雜原子（例如，獨立地選自於由氮、氧、磷、硫、硒、或鹵素所構成之群組）之烷基團（如本文中所定義）。

【0054】 「雜原子亞烷基」係指包含一、二、三或四個非碳的雜原子（例如，獨立地選自於由氮、氧、磷、硫、硒、或鹵素所構成之群組）之亞烷基團（如本文中所定義）之二價形式。雜原子亞烷基可為經取代或未經取代的。例如，雜原子亞烷基可以一或更多取代基（如本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0055】 除非特別指出並非如此，「雜環基」係指包含一、二、三、或四個非碳的雜原子（例如，獨立地選自於由氮、氧、磷、硫、硒、或鹵素所構成之群組）之 3-、4-、5-、6-或 7-元環（例如，5-、6-或 7-元環）。3-元環具有零至一個雙鍵、4-及 5-元環具有零至兩個雙鍵、6-及 7-元環具有零至三個雙鍵。「雜環

基」一詞亦包含二環、三環、及四環基團，其中上述雜環基之環之任何者係融合至獨立地選自於由下列者所構成之群組的一、二、或三環：芳基之環、環己烷之環、環己烯之環、環戊烷之環、環戊烯之環、及其它單環雜環之環，例如吡啶基、喹啉基、異喹啉基、四氫喹啉基、苯并呋喃基、苯噻嗪基等。雜環包含吡啶基、腺嘌呤基、咯嗪基、氮雜金剛烷基、氮雜苯并咪唑基、氮雜二環壬烷基、氮雜環庚基、氮雜環辛基、氮雜環壬基、氮雜次黃嘌呤基、氮雜吡啶基、氮雜吡啶基、氮雜環乙炔基(氮乙炔基)、氮雜環庚烷基、氮雜環庚三烯基 (azepinyl)、氮雜環丁烷基、氮雜環丁烯基、氮丙啶基、吡丙啶 (azirinyl)、偶氮辛烷基、偶氮乙炔基、偶氮壬烷基、苯并咪唑基、苯並異噻唑基、苯并異噁唑基、苯并二氮雜環庚三烯基 (benzodiazepinyl)、苯二偶氮乙炔基、苯二氫呋喃基、苯二噁呋喃基 (benzodioxepinyl)、苯二氧雜環己烯基、苯二噁烷基、苯二氧基乙炔基、苯二氧雜環戊烯基、苯二噻呋喃基 (benzodithiepinyl)、苯二硫雜環己二烯基、苯二氧乙炔基、苯呋喃基、苯吩嗪基、苯吡喃酮基、苯吡喃基、苯芘基、苯并哌喃酮基、苯喹啉基、苯喹啉基、苯并硫二氮雜環庚三烯基 (benzothiadiazepinyl)、苯噻二唑基、苯并硫氮雜環庚三烯基 (benzothiazepinyl)、苯噻吡辛因基 (benzothiazocinyl)、苯噻唑基、苯噻吩基、苯硫苯基、苯并噻嗪酮基、苯噻嗪基、苯硫吡喃基、苯噻哌嗪基、苯三氮雜環庚三烯基 (benzotriazepinyl)、苯并三嗪酮基 (benzotriazinonyl)、苯并三嗪基、苯三唑基、苯并氧硫雜環己二烯基 (benzoxathiinyl)、苯三噁呋喃基 (benzotrioxepinyl)、苯并氧二氮雜環庚三烯基 (benzoxadiazepinyl)、苯并氧硫氮雜環庚三烯基 (benzoxathiazepinyl)、苯并氧噻呋喃基 (benzoxathiepinyl)、苯并氧噻辛因基 (benzoxathiocinyl)、苯并氧氮雜環庚三烯基 (benzoxazepinyl)、苯并噁呋喃基 (benzoxazinyl)、苯並噁吡辛因基 (benzoxazocinyl)、苯並噁唑啉酮基 (benzoxazolinonyl)、苯并噁唑啉基 (benzoxazolinyl)、苯并噁唑基、苯甲基磺內醯胺基 (benzylsultamyl)、

benzylsultimyl、二吡嗪基、二吡啶基、呋唑基（例如，4H-呋唑基）、呋啉基（例如，β-呋啉基）、色滿酮基、色滿基（chromanyl）、色滿基（chromenyl）、啉基、香豆素基、胞苷基（cytdinyl）、胞嘧啶基、十氫異喹啉基、十氫喹啉基、二氫二環辛基、二氫環丁二烯（diazetyl）、二氫雜環丙烷亞硫醯基、二氫雜環丙烷酮基、二氫丙啶基（diaziridinyl）、二氫吡基（diazirinyll）、二苯異喹啉基、二苯吡啶基、二苯呋唑基、二苯呋喃基、二苯吩嗪基、二苯吡喃酮基、二苯哌啶基（吡喃基）、二苯喹啉、二苯硫氮雜環庚三烯基（dibenzothiazepinyl）、二苯噻吩基（dibenzothiepinyl）、二苯硫苯基、二苯喹啉基（dibenzoxepinyl）、二氫氮雜環庚三烯基（dihydroazepinyl）、二氫氮雜環丁烯基（dihydroazetyl）、二氫呋喃基（dihydrofuranyl）、二氫呋喃（dihydrofuryl）、二氫異喹啉基、二氫吡喃基、二氫吡啶基、二氫 y 吡啶基、二氫喹啉基、二氫噻吩基、二氫吡啶基、二噁烷基、二噁嗪基、二氧吡啶基、二環氧乙烷基、二噁烯基（dioxenyl）、二噁吡基（dioxinyl）、二氧苯呋喃基、二噁呋基（dioxolyl）、二氧四氫呋喃基、二氧硫嗎啉基、二噻吡基（dithianyl）、二噻唑基、二噻吩基、二硫雜環己二烯基、呋喃基、呋吡基、呋喃甲醯基、呋喃、鳥嘌呤基、高哌啶基、高哌啶基、次黃嘌呤基、乙內醯脲基、咪唑啶基、咪唑啉基、咪唑基、吡唑基（例如，1H-吡唑基）、吡唑亞基（indolenyl）、吡啶基（indolinyl）、吡啶嗪基、吡啶基（例如，1H-吡啶基或 3H-吡啶基）、靛紅基、isatyl、異苯呋喃基、異色滿基、異吡啶、異吡啶、異吡啶基、異吡啶基、吡啶酮基、異吡啶基、異噻唑烷基、異噻唑基、異喹啉基、異噻唑烷基、異噻唑基、嗎啉基、萘并吡唑基、萘并吡啶基、噻啶基（naphthiridinyl）、萘并吡喃基、萘噻唑基（naphthothiazolyl）、萘噻唑（naphthothioxolyl）、萘并三唑基、萘氧吡唑基（naphthoxindolyl）、噻啶基（naphthyridinyl）、八氫異喹啉基、氧雜二環庚基、氧雜脲嘧啶基、噻二唑基、噻嗪基、氧氮雜環丙基、噻唑烷基、噻唑啶酮基、噻唑啉基、噻唑酮基、噻唑

基、氧雜環庚基、氧雜環丁酮、氧雜環丁基、氧雜環丁二烯基、氧雜環丁烷基 (oxtenayl)、羥吡啶基、環氧乙烷基、雜氧苯異噻唑基、香豆素基、氧代異噻啉基、氧代噻啉基、氧代硫雜環戊基、啡啶基、鄰啡啉基、吩嗪基、酚噻吡基、苯酚噻吩基 (苯并硫呋喃基)、啡啶基、啡啶基、呋喃基、雜氮萘酮基、酞基、茚甲內醯胺基、哌啶基、哌啶基、哌啶酮基 (例如, 4-哌啶酮基)、喋啶基、嘌呤基、吡喃基、吡啶基、吡啶基、吡啶基、吡啶并嘧啶基 (pyrazolopyrimidinyl)、吡啶基、噻吡基、吡啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并嘧啶基、吡啶基、嘧啶基 (pyrimidinyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、哌嗪基、吡咯啉基、吡咯啉酮基 (例如, 2-吡咯啉酮基)、吡咯啉基、吡咯雙烷基、吡咯基 (例如, 2H-吡咯基)、吡喃鎂、噻啉基、噻啉基、噻吡基 (例如, 4H-噻吡基)、噻啉、吡啶基、噻啉基、噻啉基、噻啉基、琥珀醯亞胺基、環丁酮基、四氫呋喃基 (tetrahydrofuranyl)、四氫呋喃基 (tetrahydrofuryl)、四氫異噻啉基、四氫異噻啉基、四氫吡啶基、四氫吡啶基 (哌啶)、四氫吡喃基、四氫噻啉基 (tetrahydroquinolinyl)、四氫噻啉基 (tetrahydroquinolyl)、四氫噻吩基、四氫硫苯基、四鎂基、四唑基、噻二嗪基 (例如, 6H-1,2,5-噻二嗪基或 2H,6H-1,5,2-二噻嗪基)、硫二唑基、噻萘基、硫雜環己基、硫茛基、硫氮雜環庚三烯基 (thiazepinyl)、噻嗪基、噻啉烷二酮基、噻啉烷基、噻啉基、噻吩基、硫雜環庚基、噻呋基 (thiepinyl)、硫雜環丁基、硫雜環丁烯基、硫雜環丙基、硫雜環辛基、硫色滿酮基、硫色滿基、硫色素基、硫二嗪基、硫二唑基、噻茛酚、硫嗎啉基、硫苯基、硫吡喃基、硫代吡喃酮、硫三唑基、硫代脲基、氧硫吡基、噻啉基 (thioxolyl)、胸苷基、胸腺嘧啶基、三嗪基、三唑基、三噻烷基、脲基、脲基、三噻烷基、脲基、尿嘧啶基、尿苷基、氧雜萘基、黃嘌呤基、吡硫酮基等、以及其經修飾的形式 (例如, 包含一或更多氧基及/或胺基) 及其鹽。雜環

基團可為經取代或未經取代的。例如，雜環基團可以一或更多取代基（如本文中關於烷基所述者）加以取代。

【0056】「羥基」係指-OH。

【0057】「亞胺基」係指-NR-，其中 R 可為 H 或選擇性取代的烷基。

【0058】「氧代」（oxo）係指=O 基團。

【0059】本文中所使用之「約」一詞係指任何指定數值的 $\pm 10\%$ 。如本文中所使用，此詞係用以修飾任何指定的數值、數值範圍、或一或更多範圍之端點。

【0060】本文中所使用之「頂」、「底」、「上」、「下」、「之上」、「之下」係用以提供結構之間之相對關係。使用這些詞不表示或不需要一特定結構必須位於設備中的一特定位置處。

【0061】根據以下的實施方式及申請專利範圍，本發明之其它特徵及優點將會更顯而易見。

【圖式簡單說明】

【0062】圖 1A-1B 呈現出用於沉積之示例性的前驅物及共試劑之示意圖。提出了（A）反應，包括非限制性的 Sn(II) 前驅物 (I-1)、非限制性的硫族化物前驅物 (II-1)、及非限制性的 Sn(IV) 前驅物 (III-1)；及（B）進一步反應，在進一步非限制性的 Sn(II) 前驅物 (I-2) 之存在下。

【0063】圖 2 呈現之示意圖為示例性之化學式 (I) 之 Sn(II) 前驅物、化學式 (II-A) 之硫族化物前驅物、化學式 (II-B) 之烷基鹵化物、化學式 (III) 之有機金屬化合物、化學式 (III-A) 之進一步有機金屬化合物、及含氧的相對反應物（由[Ox]來表示）。

【0064】圖 3 呈現出示例性方法 300 之非限制性方塊圖。

【0065】圖 4 呈現出用於乾式顯影之處理工作站 400 之實施例之示意圖。

【0066】圖 5 呈現出多站式處理工具 500 之實施例之示意圖。

【0067】圖 6 呈現出感應耦合式電漿設備 600 之實施例之示意圖。

【0068】圖 7 呈現出半導體處理叢集工具架構 700 之實施例之示意圖。

【實施方式】

【0069】本揭示內容大致關於半導體處理之領域。具體而言，本揭示內容涉及在沉積期間使用有機錫 (II) 化合物。這類的反應性前驅物可提供反應性金屬中心，其與其它共試劑交互作用，以提供基於 Sn 的膜，該膜內具有一或更多硫族元素 (chalcogen) 或其它有用的成分 (例如，EUV 敏感的基團)。

【0070】具體而言，本文中描述了基於 Sn(II) 的前驅物，其在沉積期間使共試劑還原，這為進行化學反應提供驅動力，並且亦能夠使用需要化學還原以變得具有化學反應性之互補前驅物。使用 Sn(II) 前驅物可允許在沉積之前或期間藉由與基於硫族化物的共試劑進行共反應來附加 EUV 敏感基團，而不是依賴於在沉積之前附加至 Sn(IV) 前驅物之 EUV 不穩定 (labile) 基團。以此方式，可擴展可用的 EUV PR 庫，並且可允許更好的 EUV 敏感度調整及產生的圖案品質。

【0071】將詳細參照本揭示內容之具體實施例。具體實施例之範例係繪示於附圖中。雖然本揭示內容將結合這些具體實施例而加以描述，但應理解，不應將本揭示內容限制於該等具體實施例。相反地，其應包含落在本揭示內容之精神及範疇內之置換、變更及均等物。在以下說明中，提出許多特定細節以提供對本揭示內容之徹底了解。本揭示內容可在缺少一些或所有該等特定細節下實施。在其它情況下，為人熟知之處理操作並未詳加描述，以免不必要地模糊本揭示內容。

【0072】EUV 微影使用 EUV 光阻，EUV 光阻被圖案化而形成遮罩以用於蝕刻下方層。EUV 光阻可為基於聚合物的化學放大光阻 (CAR)，CAR 係藉由基於液體的旋塗技術所產生。CAR 之一替代方案為直接可光圖案化的

(photopatternable) 含金屬氧化物膜，該膜例如可從 Inpria Corp. (Corvallis, OR) 所購得、並且描述於例如美國專利公開案 US 2017/0102612、US 2016/0216606 及 US 2016/0116839，其併入本文中做為參考文件，至少因為其揭示了可光圖案化的含金屬氧化物膜。這樣的膜可藉由旋塗技術或乾式氣相沉積來生產。含金屬氧化物膜可在真空環境中提供次 30 nm 之圖案化解析度而藉由 EUV 曝光而直接進行圖案化（亦即，不使用單獨的光阻），例如，如 2018 年 6 月 12 日公告且發明名稱為「EUV PHOTOPATTERNING OF VAPOR-DEPOSITED METAL OXIDE-CONTAINING HARDMASKS」之美國專利 9,996,004、及或 2019 年 5 月 9 日申請且發明名稱為「METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS」且國際公開號為 WO 2019/217749 之 PCT/US19/31618，該等揭示內容至少關於直接可光圖案化的金屬氧化物膜之組成、沉積及圖案化以形成 EUV 光阻遮罩，且併入本文中做為參考文件。通常，圖案化涉及利用 EUV 輻射進行 EUV 光阻之曝光以在光阻中形成光圖案，然後藉由顯影以根據光圖案而去除光阻之一部分以形成遮罩。

【0073】直接可光圖案化的 EUV 或 DUV 光阻可由混合在有機成分內之金屬及/或金屬氧化物所組成、或包含它們。金屬/金屬氧化物是非常有前途的，因為它們可增強 EUV 或 DUV 光子吸附、產生二次電子及/或對下方的膜堆疊及元件層顯示出增加的蝕刻選擇性。迄今，已經使用濕式（溶劑）方案進行這些光阻之顯影，濕式方案需要將晶圓移動至軌道機（track），在該處使晶圓暴露至顯影劑、乾燥及接著烘烤。此濕式顯影步驟不僅限制了產能，亦可能由於在溶劑蒸發期間在細微特徵部之間之表面張力效應而造成線倒塌。

【0074】一般而言，藉由控制光阻之化學品及/或顯影劑之溶解度或反應性，可將光阻使用為正型光阻或負型光阻。具有可做為負型光阻或正型光阻之 EUV 或 DUV 光阻將是有利的。

使用 Sn(II) 化合物之方法

【0075】 本揭示內容關於使用有機錫 (II) 化合物以提供反應性的前驅物。選擇性地，反應性前驅物之錫 (II) 金屬中心與共試劑進行反應，因而沉積反應產物而做為圖案化輻射敏感膜（例如，EUV 敏感膜）。接著，該膜可做為 EUV 光阻，如本文中之進一步描述。

【0076】 Sn(II) 化合物之限制為缺乏性質上的 EUV 轉換，因為大多數 Sn(II) 前驅物缺乏 Sn-C 鍵。在 Sn 中心提供 EUV 不穩定配位基之一方法為，與有機共試劑共沉積或共沉積有機金屬 Sn(IV) 前驅物。通常，由於溶液中之聚合及沉澱及/或沉積前之氧化，溶液相沉積可能是有問題的。因此，在一些實施例中，反應性前驅物之沉積係在氣相中進行。

【0077】 儘管 Sn(II) 容易氧化成 Sn(IV)，但各種 Sn(II) 物種在併入膜中時可能是穩定的，包括各種 Sn(II) 氧化物及硫族化物。因此，在本文中之一些實施例中，沉積係在惰性環境中（例如，如在氣相沉積工具中）進行，以允許沉積這類膜而沒有 Sn(II) 前驅物之問題。

【0078】 反應性前驅物可包括一或更多 Sn(II) 金屬中心。這類方法可包括在反應性前驅物之沉積期間使用一或更多共試劑。這類反應及沉積可以氣相形式而進行。在特定實施例中，該膜可包含一或更多可增強 EUV 吸附之硫族元素及/或一或更多配位基（例如，不穩定配位基，例如具有 β -氫之支鏈或直鏈烷基），其可藉由輻射（例如，EUV 或 DUV 輻射）被去除、裂解、或交聯。例如，這類硫族元素可由第一共試劑而提供，這類配位基可由第二共試劑而提供。

【0079】 在一些實施例中，共試劑包括硫族元素（例如，氧（O）、硫（S）、或硒（Se）、碲（Te））。例如，基於 Sn 的硫族化物及基於 Sn 的氧硫族化物可由 Sn(II) 化合物來合成，相較於基於 Sn 的氧化物 PR，預計它們具有較高的 EUV

光敏感度。相較於以相同的 EUV 劑量加以圖案化之基於 Sn 的氧化物 PR，PR 膜之較高的 EUV 光敏感度允許可調性之改善，以實現高微影產能、改善的線寬粗糙度（LWR）及/或改善的線邊緣粗糙度（LER）。

【0080】 在其它實施例中，共試劑是含另一金屬的前驅物，其為比 Sn(II) 化合物更好的氧化劑（或更差的還原劑）。以此方式，可形成具有金屬之混合組合（例如，藉由使用具有非錫金屬中心之金屬前驅物）或配位基之混合組合（例如，藉由使用具有不同於在有機錫 (II) 化合物上之配位基或化學基團之前驅物）之膜。

【0081】 具體而言，Sn(II) 化合物可做為反應性前驅物，其可克服在一些共試劑存在下在某些 Sn(IV) 化合物上觀察到之缺乏反應性。例如，某些 Sn(II) 化合物可能是高反應性的，允許較溫和的反應條件（例如腔室溫度、反應時間），這可改善 PR 前驅物化學產率、限制在沉積期間所浪費之前驅物量、及/或減少由未反應的前驅物引起之腔室污染。例如，可將改善的沉積與相關的 Sn(IV) 化合物進行比較。

【0082】 如圖 1A（第一行）所示，基於 Sn(IV) 的化合物（Sn(i-Pr)(NMe₂)₃，III-1）無法化學還原含硫族元素的共試劑（Te(SiMe₃)₂，II-1）。然而，如圖 1A（第二行）所示，在非限制性的 Sn(II) 化合物（Sn[N(SiMe₃)₂]₂，I-1）之存在下，在 II-1 中之碲會被 Sn(II) 金屬中心所還原，因而提供含 SnTe 的膜。這類膜雖然包含硫族元素以促進 EUV 吸收，但缺乏不穩定的 EUV 響應（EUV-responsive）配位基。

【0083】 藉由使用第二共試劑，可在膜內提供這類配位基。如圖 1A（第三行）所示，沉積 Sn(II) 化合物 (I-1)，在含有硫族元素之第一共試劑 (II-1) 及含有 Sn(IV) 及 EUV 可斷裂的 R 配位基之第二共試劑 (III-1) 存在下。所得的沉積膜為非限制性的、基於有機錫的硫族化物膜。在此處，Sn_{n1}[Sn_iR]_{n2}Te_{n3} 膜由於 R 配

位基之存在而為 EUV 響應的，並且由於 Te 之存在而為 EUV 敏感的。配位基及/或硫族元素之密度可，例如，藉由提供不同比例或量的第一及第二共試劑而調整。任選地，這樣的膜可表現出減小的劑量對尺寸 (DtS) 及/或增加的 EUV 靈敏度。

【0084】可將相對反應物加入至處理中。當使用含氧相對反應物時，膜內之氧之量可獨立地調整。這類調整可提供將其它硫族元素之使用最小化、同時藉由增加 M-O 鍵之存在來促進膜內之穩定性。如圖 1A (第四行) 所示，沉積 Sn(II) 化合物 (I-1)，在含有硫族元素之第一共試劑 (II-1)、含有 Sn(IV) 和 EUV 可斷裂的 R 配位基之第二共試劑 (III-1)、以及做為相對反應物之水之存在下。所得的沉積膜是非限制性的、基於有機錫的氧硫族化物膜。

【0085】可使用其它共試劑，例如烷基鹵化物或鉍前驅物。如圖 1A (第五行) 所示，沉積 Sn(II) 化合物 (I-1)，在烷基碘化物 (II-2) 之共試劑之存在下，以提供 R 及碘之氧化加成至 Sn 金屬中心，從而將 R 加入做為化合物 (II-2a) 中之 EUV 可斷裂的配位基。藉由使用水做為相對反應物，所得的沉積膜為非限制性的、基於有機錫的氧化物膜。圖 1A (第六行) 顯示出使用非限制性的鉍前驅物 (IV-1) 做為共試劑，在還原氣體之存在下。如圖中所示，沉積膜保留了由鉍前驅物所提供之 EUV 可斷裂的配位基 R。

【0086】圖 1B (第一行) 提供另一非限制性的 Sn(II) 化合物 (Sn(II)(tbba)，I-2)，其被沉積，在含有硫族元素之第一共試劑 (II-1) 及含有 Sn(IV) 及 EUV 可斷裂的 R 配位基之第二共試劑 (III-1) 之存在下，從而提供非限制性的、基於有機錫的硫族化物膜。同樣地，此處理可包括使用含氧相對反應物，在圖 1B (第二行) 之範例中顯示為 H₂O，以形成非限制性的、基於有機錫的氧硫族化物膜。

【0087】圖 2 中提供了概括的反應方案。如圖 (第一行) 所示，方法可包括使用具有化學式 (I) 之有機錫 (II) 化合物與共試劑，共試劑為具有化學式 (II-A) 之硫族化物前驅物，從而提供包含基於錫的硫族化物膜 [M1]_{n1}[X]_{n3} 之膜，其中 M1

為 Sn；X 為 S、Se 或 Te； $n1 \geq 1$ ；且 $n3 \geq 1$ 。在一些實施例中，沉積包括在還原氣體（例如， H_2 、 NH_3 等）存在或不存在下、結合 Sn(II) 化合物與硫族化物前驅物之 CVD，以提供基於錫的硫族化物 PR 膜（例如，基於 Sn、X 的 PR，其中 X 為 S、Se 或 Te）。在其它實施例中，沉積包括在還原氣體（例如， H_2 、 NH_3 等）存在或不存在下、在含氧相對反應物（例如，水）存在下、結合 Sn(II) 化合物與硫族化物前驅物之 CVD，以產生基於錫的氧硫族化物 PR 膜（例如，基於 Sn、X、O 的 PR，其中 X 為 S、Se 或 Te）。

【0088】如圖 2（第二行）所示，共試劑可為具有化學式 (II-B) 之烷基鹵化物，從而提供基於有機錫的氧化物膜 $[M1]_{n1}[L^3]_{n3}[O]_{n4}$ ，其中 M1 為 Sn；L3 為選擇性取代的烷基； $n1 \geq 1$ ； $n3 \geq 1$ ；且 $n4 \geq 1$ 。

【0089】可使用任何有用的 Sn(II) 化合物。Sn(II) 前驅物可具有任何有用數目及類型的一或更多配位基，以保護 Sn(II) 金屬中心。可用做 Sn(II) 前驅物之非限制性的有機錫 (II) 化合物係描述於本文中。

【0090】可使用二或更多共試劑。在一情況中，如圖 2（第三行）所示，方法可包括使用具有化學式 (I) 之有機錫 (II) 化合物與第一共試劑（其為具有化學式 (II-A) 之硫族化物前驅物）以及第二共試劑（其為具有化學式 (III) 之有機金屬化合物），從而提供包括基於錫的硫族化物膜或基於有機錫的硫族化物膜 $[M1]_{n1}[M2]_{n2}[X]_{n3}$ 之膜，其中 M1 為 Sn；M2 為 Sn、鉭 (Ta)、鉍 (Bi)、銻 (Sb)、鉛 (Pb) 或本文中所述之其它金屬；X 為 S、Se 或 Te； $n1 \geq 1$ ； $n2 \geq 1$ ；且 $n3 \geq 1$ 。本文中描述了進一步的非限制性共試劑，例如硫族化物前驅物及有機金屬化合物。

【0091】共試劑其中一者可包括保存在膜內之 EUV 可斷裂的配位基。例如，如圖 2（第四行）所示，方法可包括使用具有化學式 (I) 之有機錫 (II) 化合物與第一共試劑（其為具有化學式 (II-A) 之硫族化物前驅物）以及第二試劑（其為具有

化學式 (III-A) 且包含配位基 R^1 之有機金屬化合物)，從而提供包含基於有機錫的硫族化物膜 $[M1]_{n1}[M2_aR^1c^*]_{n2}[X]_{n3}$ 之膜，其中 M1 為 Sn；M2 為 Sn、Ta、Bi、Sb、Hf 或本文中所述之其它金屬；X 為 S、Se 或 Te； $a \geq 1$ ； $c \geq 1$ ； $n1 \geq 1$ ； $n2 \geq 1$ ； $n3 \geq 1$ ；及 * 表示膜內之反應的共試劑。

【0092】可使用含氧相對反應物。如圖 2（第五行）所示，方法可包括使用具有化學式 (I) 之有機錫 (II) 化合物與第一共試劑（其為具有化學式 (II-A) 之硫族化物前驅物）、第二共試劑（其為具有化學式 (III-A) 之有機金屬化合物）及含氧相對反應物（表示為 $[Ox]$ ），從而提供包含基於有機錫的氧硫族化物膜 $[M1]_{n1}[M2_aR^1c^*]_{n2}[X]_{n3}[O]_{n4}$ 之膜，其中 M1 為 Sn；M2 為 Sn、Ta、Bi、Sb、Hf 或本文中所述之其它金屬；X 為 S、Se 或 Te； $a \geq 1$ ； $c \geq 1$ ； $n1 \geq 1$ ； $n2 \geq 1$ ； $n3 \geq 1$ ； $n4 \geq 1$ ；及 * 表示膜內之反應的共試劑。非限制性的相對反應物係描述於本文中。

【0093】圖 3 提供了具有各種操作（包括選擇性的操作）之示例性方法 300 之流程圖。可實施選擇性的步驟，以在本文中之任何方法中進一步調變、修改或處理一或更多 EUV 敏感膜、基板、一或更多光阻層及/或一或更多覆蓋層。

【0094】可看出，在操作 302 中，使用具有 Sn(II) 金屬中心之反應性前驅物及一或更多共試劑以沉積膜。在選擇性操作 304 中，可清潔基板之背側表面或晶邊、及/或可去除在先前步驟中所沉積之光阻之邊緣凸起。這類的清潔或去除步驟可用於去除在沉積光阻層之後可能存在之微粒。去除步驟可包括用濕式金屬氧化物（MeOx）邊緣凸起去除（EBR）步驟來處理晶圓。

【0095】在另一情況中，該方法可包括選擇性操作 306，實施已沉積光阻層之施加後烘烤（PAB），從而從該層去除殘留水分以形成膜；或以任何有用的方式預處理光阻層。選擇性的 PAB 可在膜沉積之後且在 EUV 曝光之前進行；PAB 可涉及熱處理、化學暴露及/或水氣之某些組合，以增加該膜之 EUV 敏感度，從

而減少在膜中顯影圖案之 EUV 劑量。在特定實施例中，PAB 步驟係在大於約 100°C 之溫度下、或在從約 100°C 至約 200°C 或從約 100°C 至約 250°C 之溫度下進行。在其它情況中，PAB 步驟係在低於約 180°C、低於約 200°C、或低於約 250°C 之溫度下進行。在某些情況中，在該方法中不執行 PAB。

【0096】 在操作 308 中，將該膜暴露至 EUV 輻射，以形成圖案。通常，EUV 曝光會造成膜之化學組成之變化，從而產生蝕刻選擇性之對比，其可用於去除一部分的膜。這樣的對比可提供正型光阻或負型光阻，如本文中所述。EUV 曝光可包括，例如，在真空環境中具有在約 10 nm 至約 20 nm 之範圍內（例如，在真空環境中約 13.5 nm）之波長之曝光。

【0097】 操作 310 是已曝光膜之選擇性曝光後烘烤（PEB），從而進一步去除殘留的水分、促進膜內之化學縮合、或增加已曝光膜之蝕刻選擇性之對比；或以任何有用的方式對該膜進行後處理。PEB 之溫度之非限制性範例包括，例如，從約 90°C 至 600°C、100°C 至 400°C、125°C 至 300°C、170°C 至 250°C 或更高、190°C 至 240°C，以及本文中所述之其它溫度。在其它情況中，PEB 步驟係在低於約 180°C、低於約 200°C、或低於約 250°C 之溫度下進行。

【0098】 在一情況中，已曝光膜可進行熱處理（例如，選擇性地在各種化學物種之存在下），以促進在暴露於剝除劑（例如，基於鹵化物的蝕刻劑，例如 HCl、HBr、H₂、Cl₂、Br₂、BCl₃ 或其組合，以及本文中所述之任何基於鹵化物的顯影處理；鹼性顯影水溶液；或有機顯影溶液）或正型顯影劑之後之光阻之 EUV 曝光部分內之反應性。在另一情況中，已曝光膜可進行熱處理，以進一步使光阻之 EUV 曝光部分內之配位基進行交聯，從而提供可在暴露於剝除劑（例如，負型顯影劑）之後被選擇性去除之 EUV 未曝光部分。

【0099】 接著，在操作 312 中，顯影 PR 圖案。在顯影之各種實施例中，曝光區域被去除（以在正型光阻內提供圖案）或未曝光區域被去除（以在負型光阻

中提供圖案)。在各種實施例中，這些步驟可為乾式或濕式處理。在特定實施例中，顯影步驟為應用於基於錫的硫族化物或基於錫的氧硫族化物膜之乾式處理（例如，使用氣體蝕刻劑，例如 BCl_3 、 HBr 以及本文中所述之其它鹵化物）。

【0100】 顯影步驟可包括使用氣相之鹵化物化學品（例如， HBr 化學品）或使用液相之水性或有機溶劑。顯影步驟可包括任何有用的實驗條件，例如低壓條件（例如，從約 1 mTorr 至約 100 mTorr）、電漿暴露（例如，在真空存在下）及/或熱條件（例如，從約 -10°C 至約 100°C ），其可與任何有用的化學品（例如，鹵化物化學品或水性化學品）加以組合。顯影可包括，例如，基於鹵化物的蝕刻劑，例如 HCl 、 HBr 、 H_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 BCl_3 或其組合，以及本文中所述之任何基於鹵化物的顯影處理；鹼性顯影水溶液；或有機顯影溶液。本文中描述了額外的顯影處理條件。

【0101】 在另一情況中，該方法可包括（例如，在顯影之後）使圖案化膜硬化，從而提供位於基板之頂表面上之光阻遮罩。硬化步驟可包括任何有用的處理，以使 EUV 未曝光區域或曝光區域進一步交聯或反應，例如下列步驟：暴露至電漿（例如， O_2 、 Ar 、 He 或 CO_2 電漿）、暴露於紫外線輻射、退火（例如，在約 180°C 至約 240°C 之溫度）、熱烘烤或其組合，其可用於顯影後烘烤（PDB）步驟。在其它情況中，PDB 步驟係在低於約 180°C 、低於約 200°C 、或低於約 250°C 之溫度下進行。額外的施加後處理係描述在本文中，並且可做為本文中所述之任何方法之選擇性步驟而實施。

【0102】 在沉積、圖案化及/或顯影步驟期間，可採用任何有用類型之化學品。這類步驟可基於使用氣相化學品之乾式處理、或使用濕相化學品之濕式處理。各種實施例包括組合藉由氣相沉積、（EUV）微影光圖案化、乾式剝除及乾式顯影之膜形成之所有乾式操作。各種其它實施例包括，將本文中所述之乾式處理操作有利地與濕式處理操作加以組合，例如，可從 Inpria Corp. 購得之旋塗 EUV 光阻

(濕式處理)可與乾式顯影、或本文中所述之其它濕式或乾式處理加以組合。在各種實施例中,晶圓清潔可為如本文中所述之濕式處理,而其它處理為乾式處理。在又其它實施例中,可使用濕式顯影處理。

【0103】 不限制本技術之機制、功能或用途,本技術之乾式處理可提供相對於濕式處理之各種優點。例如,相較於使用旋塗技術,本文中所述之乾式氣相沉積技術可用於沉積更薄且更無缺陷的膜,其中沉積膜之確切厚度可藉由增加或減少沉積步驟或序列之長度而加以調變及控制。

【0104】 在其它實施例中,可將乾式及濕式操作加以組合,以提供乾式/濕式處理。對於本文中之任何處理(例如,對於微影處理、沉積處理、EUV 曝光處理、顯影處理、預處理製程、施加後處理等),各種特定操作可包括濕式、乾式、或濕式與乾式實施例。例如,可將濕式沉積與乾式顯影加以組合;或可將濕式沉積與濕式顯影加以組合;或可將乾式沉積與濕式顯影加以組合;或可將乾式沉積與乾式顯影加以組合。接著,可將這些之任何一者與濕式或乾式施加前及施加後處理加以組合,如本文中所述。

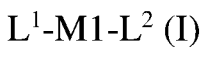
【0105】 因此,在一些非限制性的實施例中,乾式處理可提供更多的可調性並提供進一步的臨界尺寸(CD)控制及殘渣去除。乾式顯影可改善效能(例如,防止在濕式顯影中之表面張力所造成之線倒塌)及/或提高產能(例如,藉由避免濕式顯影軌道機)。其它優點可包括:消除有機溶劑顯影劑之使用、降低對黏著問題之敏感性、避免塗佈及去除濕式光阻配方之需要(例如,避免殘渣及圖案變形)、改善線邊緣粗糙度、直接在元件表面形貌上進行圖案化、提供調整硬遮罩化學品至特定基板及半導體元件設計之能力、及避免其它基於溶解度的限制。額外的細節、材料、處理、步驟及設備係描述於本文中。

有機錫(II)化合物

【0106】 Sn(II) 前驅物可包括提供對輻射敏感之可圖案化膜（或圖案化輻射敏感膜或可光圖案化膜）之任何前驅物（例如，本文中所述）。這樣的輻射可包括藉由而照射通過已圖案化遮罩而提供之 EUV 輻射或 DUV 輻射，因而是圖案化輻射。膜本身可藉由暴露至這樣的輻射而改變，使得膜為輻射敏感的。

【0107】 在特定實施例中，Sn(II) 化合物為有機金屬化合物，其包括至少一 Sn(II) 中心及至少一配位基，其可與一或更多共試劑及/或相對反應物進行反應。如果第一共試劑包括有機基團，則該基團可與來自金屬中心之配位基進行反應或取代，從而使該有機基團附接至金屬中心而做為鍵合配位基。在圖案化輻射之存在下，有機基團本身可為反應性的，例如藉由從金屬中心去除或消除、或藉由與膜內之其它基團進行反應或聚合。此外，如果第二共試劑包括硫族元素，則該硫族元素可被金屬中心還原，從而變得具有化學反應性並且允許硫族元素結合至沉積膜中。

【0108】 有機錫 (II) 化合物可為任何有用的含 Sn(II) 前驅物。在一些實施例中，有機錫 (II) 化合物包括具有化學式 (I) 之結構：



其中：

M1 為 Sn(II)；及

L¹ 及 L² 各自獨立地為選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)烷基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、陰離子配位基、中性配位基、或多牙配位基，

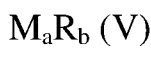
其中 L¹ 及 L² 與 M1 可一起選擇性地形成雜環基。

【0109】 在一些實施例中，L¹ 為 NR^{N1a}R^{N1b}，L² 為 NR^{N2a}R^{N2b}，其中 R^{N1a}、R^{N1b}、R^{N2a} 及 R^{N2b} 各自獨立地為 H 或選擇性取代的烷基，或者其中 R^{N1b} 及 R^{N2b}

一起為選擇性取代的亞烷基、選擇性取代的亞烯基、選擇性取代的雜原子亞烷基或選擇性取代的雜原子亞烯基。

【0110】 在其它實施例中， L^1 及 L^2 其中每一者係選自於由 $-R^i$ 、 $-OR^i$ 、 $-NR^iR^{ii}$ 、 $-N(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 及 $-CR^{iv}(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 所構成之群組。在特定實施例中， L^1 及 L^2 一起形成與 M1 鍵合之二價配位基。在進一步實施例中，二價配位基為 $-NR^i-Ak-NR^{ii}$ 、 $-NR^i-[CR^{iv}R^v]_m-NR^{ii}$ （例如， $-NR^i-[CR^{iv}R^v]_2-NR^{ii}$ ），或 $-C(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2-Ak-C(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 。在一些實施例中， R^i 、 R^{ii} 及 R^{iii} 各自獨立地為選擇性取代的直鏈烷基或選擇性取代的支鏈烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等）； Ak 為選擇性取代的亞烷基； R^{iv} 及 R^v 各自獨立地為 H、選擇性取代的直鏈烷基、或選擇性取代的支鏈烷基（例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等）； m 為 1 至 3 之整數。

【0111】 在一非限制性的情況中，有機錫 (II) 化合物包括具有下列化學式 (V) 之結構：



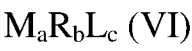
其中：

M 為 Sn(II)；及

每一 R 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、氧代、陰離子配位基、中性配位基、或多牙配位基；

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

【0112】 在另一非限制性的情況中，有機錫 (II) 化合物包括具有下列化學式 (VI) 之結構：



其中：

M 為 Sn(II)；

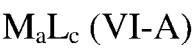
每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基、或 L；

每一 L 係獨立地為配位基、陰離子配位基、中性配位基、多牙配位基、離子、或與共試劑或相對反應物具有反應性之其它基團，其中 R 及 L 與 M 一起可選擇性地形成雜環基團、或其中 R 及 L 一起可選擇性地形成雜環基團；

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

在化學式 (VI) 之特定實施例中，a 為 1；b 為 1 或 2；且 c 為 1 或 2。

【0113】 在某些實施例中，有機錫 (II) 化合物內之每一配位基可為與共試劑或相對反應物具有反應性之配位基。在一情況中，有機錫 (II) 化合物包括具有化學式 (VI) 之結構，其中每一 R 係獨立地為 L。在另一情況中，有機錫 (II) 化合物包括具有下列化學式 (VI-A) 之結構：



其中：

M 為 Sn(II)；

每一 L 係獨立地為配位基、陰離子配位基、中性配位基、多牙配位基、離子、或與共試劑或相對反應物具有反應性之其它基團，其中二 L 一起可選擇性地形成雜環基團；

$$a \geq 1; \text{ 且 } c \geq 1。$$

在化學式 (VI-A) 之特定實施例中，a 為 1，且 c 為 1 或 2。

【0114】 對於本文中之任何化學式而言，每一 R、L、L¹ 或 L² 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性

取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基（例如， $-\text{OR}^1$ ，其中 R^1 可為選擇性取代的烷基）、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、氧代、陰離子配位基（例如，氧負離子、氯離子、氫負離子、乙酸根、亞胺基二乙酸根等）、中性配位基、或多牙配位基。

【0115】 在某些實施例中，選擇性取代的胺基為 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為 H 或烷基；或其中 R^1 及 R^2 與其每一者所附接之氮原子共同形成雜環基團（如本文中所定義）。在其它實施例中，選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基為 $-\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為選擇性取代的烷基。在又其它實施例中，選擇性取代的三烷基矽基為 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為選擇性取代的烷基。

【0116】 在其它實施例中，化學式包含 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 之第一 R （或第一 L 或 L^1 ）以及 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 之第二 R （或第二 L 或 L^2 ），其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基；或其中來自第一 R （或第一 L 或 L^1 ）之 R^1 及來自第二 R （或第二 L 或 L^2 ）之 R^1 與其每一者所附接之氮原子及金屬原子共同形成雜環基團（如本文中所定義）。在又其它實施例中，化學式包含 $-\text{OR}^1$ 之第一 R 及 $-\text{OR}^1$ 之第二 R ，其中每一 R^1 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基；或其中來自第一 R 之 R^1 及來自第二 R 之 R^1 與其每一者所附接之氧原子及金屬原子共同形成雜環基團（如本文中所定義）。

【0117】 在某些實施例中， R 、 L 、 L^1 或 L^2 （例如，在化學式 (I)、(V)、(VI) 或 (VI-A) 中）其中至少一者為選擇性取代的烷基。非限制性的烷基團包含，例如， $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，其中 n 為 1、2、3、或更大，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、或三級丁基。在各種實施例中， R 、 L 、 L^1 或 L^2 具有至少一 β -氫或 β -氟。

【0118】 在一些實施例中，每一 R、L、L¹ 或 L²、或至少一 R、L、L¹ 或 L²（例如，在化學式 (I)、(V)、(VI) 或 (VI-A) 中）可包含氮原子。在特定實施例中，一或更多 R 或 L 可為選擇性取代的胺基、選擇性取代的單烷基胺基（例如，-NR¹H，其中 R¹ 為選擇性取代的烷基）、選擇性取代的二烷基胺基（例如，-NR¹R²，其中每一 R¹ 及 R² 係獨立地為選擇性取代的烷基）、或選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基。非限制性的 R、L、L¹ 或 L² 取代基可包括，例如，-NMe₂、-NHMe、-NEt₂、-NHEt、-NMeEt、-N(t-Bu)-[CHCH₃]₂-N(t-Bu)-(tba)、N(SiMe₃)₂、及 N(SiEt₃)₂。

【0119】 在一些實施例中，每一 R、L、L¹ 或 L²、或至少一 R、L、L¹ 或 L²（例如，在化學式 (I)、(V)、(VI) 或 (VI-A) 中）可包含矽原子。在特定實施例中，一或更多 R、L、L¹ 或 L² 可為選擇性取代的三烷基矽基或選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基。非限制性的 R、L、L¹ 或 L² 取代基可包括，例如，-SiMe₃、-SiEt₃、-N(SiMe₃)₂、及 -N(SiEt₃)₂。

【0120】 在一些實施例中，每一 R、L、L¹ 或 L²、或至少一 R、L、L¹ 或 L²（例如，在化學式 (I)、(V)、(VI) 或 (VI-A) 中）可包含氧原子。在特定實施例中，一或更多 R、L、L¹ 或 L² 可為選擇性取代的烷氧基、或選擇性取代的烷醯氧基。非限制性的 R、L、L¹ 或 L² 取代基可包括，例如，甲氧基、乙氧基、異丙氧基(i-PrO)、三級丁氧基(t-BuO)、乙酸根(-OC(O)-CH₃)、及 -O=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-O-(acac)。

【0121】 本文中之任何化學式可包含一或更多中性配位基。非限制性的中性配位基包括選擇性取代的胺基、選擇性取代的醚、選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯、選擇性取代的炔、選擇性取代的苯、氧代或一氧化碳。

【0122】 本文中之任何化學式可包含一或更多多牙（例如，雙牙）配位基。非限制性的多牙配位基包括二酮根（例如，乙醯丙酮根(acac)、或 -OC(R¹)-Ak-(R¹)CO- 或 -OC(R¹)-C(R²)-(R¹)CO-）、雙牙螯合二氮（例如，

-N(R¹)-Ak-N(R¹)- 或 -N(R³)-CR⁴-CR²=N(R¹)-)、芳香族(例如, -Ar-)、脒根(amidinate, 例如, -N(R¹)-C(R²)-N(R¹)-)、胺基烷氧根(例如, -N(R¹)-Ak-O- 或 -N(R¹)₂-Ak-O-)、二氮雜二烯基(diazadienyl, 例如, -N(R¹)-C(R²)-C(R²)-N(R¹)-)、環戊二烯基、吡唑特(pyrazolate)、選擇性取代的雜環基、選擇性取代的亞烷基、或選擇性取代的雜原子亞烷基。在特定實施例中, 每一 R¹ 係獨立地為 H、選擇性取代的烷基、選擇性取代的鹵烷基、或選擇性取代的芳基; 每一 R² 係獨立地為 H、或選擇性取代的烷基; R³ 及 R⁴ 一起形成選擇性取代的雜環基; Ak 為選擇性取代的亞烷基; Ar 為選擇性取代的亞芳基。

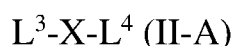
【0123】 在特定實施例中, 金屬前驅物包含錫。在一些實施例中, 錫前驅物包括 SnR 或 SnR₂, 其中每一 R 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷基、選擇性取代的 C₁₋₁₂ 烷氧基、選擇性取代的胺基(例如, -NR¹R²)、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基(例如, -N(SiR¹R²R³)₂)、選擇性取代的烷醯氧基(例如, 乙酸根)、二酮根(例如, -OC(R¹)-Ak-(R²)CO-)、或雙牙螯合二氮(例如, -N(R¹)-Ak-N(R¹)-)。在特定實施例中(例如, 在 SnR 或 SnR₂ 中之 R), 每一 R¹、R² 及 R³ 係獨立地為 H 或 C₁₋₁₂ 烷基(例如, 甲基、乙基、異丙基、三級丁基、或新戊基); Ak 為選擇性取代的 C₁₋₆ 亞烷基。其它非限制性的錫前驅物包括 Sn(tbba)、Sn[N(SiMe₃)₂]₂、Sn(acac)₂、六氟乙醯丙酮錫(II) (Sn(hfac)₂)、雙(N,N'-二異丙基乙脒基)錫(II)、二乙基己酸錫(II)、及甲氧化錫(II)。

共試劑

【0124】 對於本文中之方法, 可採用一或更多共試劑, 以與 Sn(II) 化合物之配位基進行反應或取代。可採用任何有用的共試劑(例如, 硫族化物前驅物、有機金屬化合物、有機錫 (IV) 前驅物、鉍前驅物、烷基鹵化物、還原氣體、及/或相對反應物)。這樣的共試劑之提供可以任何形式, 例如, 做為氣相; 單獨或與

其它共試劑結合；以及選擇性地與惰性氣體或載氣(例如，本文中所述之任何者)一起。

【0125】 在一非限制性的情況中，共試劑為硫族化物前驅物。在特定實施例中，硫族化物前驅物包括具有下列化學式 (II-A) 之結構：

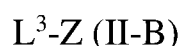


其中：

X 為硫、硒、或碲；及

L^3 及 L^4 各自獨立地為 H、選擇性取代的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等）、選擇性取代的烯基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基、或選擇性取代的三烷基矽基。

【0126】 在另一情況中，共試劑為烷基鹵化物。在特定實施例中，烷基鹵化物包括具有下列化學式 (II-B) 之結構：

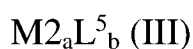


其中：

Z 為鹵素（例如，碘）；及 L^3 及 L^4 各自獨立地為選擇性取代的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等）、選擇性取代的烯基、或選擇性取代的鹵烷基。

【0127】 在某些實施例中，選擇性取代的胺基包括 $-NR^1R^2$ ，其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等）；或其中 R^1 及 R^2 與其每一者所附接之氮原子共同形成雜環基團（如本文中所定義）。在其它實施例中，選擇性取代的烷氧基包括 $-OR^1$ ，其中 R^1 可為選擇性取代的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等）。在又其它實施例中，選擇性取代的三烷基矽基為 $-SiR^1R^2R^3$ ，其中每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為選擇性取代的烷基。

【0128】 在一些實施例中，共試劑為包括具有下列化學式 (III) 之結構之有機金屬化合物：



其中：

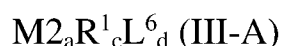
M2 為金屬或具有高 EUV 吸收橫剖面之原子；

每一 L^5 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、陰離子配位基、中性配位基、或多牙配位基；

$a \geq 1$ ；且 $b \geq 1$ 。

【0129】 在特定實施例中，M2 為錫 (IV) 或本文中所述之另一金屬（例如，對於化學式 (V)、(VI)、(VI-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中任何者）。在一些實施例中， L^5 為本文中所述之任何 R、L、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 或 L^6 ，對於化學式 (I)、(II-A)、(II-B)、(III-A)、(IV)、(IV-A)、(V)、(VI)、(VI-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中任何者。

【0130】 在其它實施例中，有機金屬化合物包括具有下列化學式 (III-A) 之結構：



其中：

M2 為金屬；

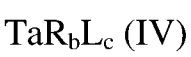
每一 R^1 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、或 L^6 ；

每一 L^6 係獨立地為配位基、離子、或與共試劑及/或相對反應物具有反應性之其它基團，其中 R^1 及 L^6 與 $M2$ 一起可選擇性地形成雜環基團、或其中 R^1 及 L^6 一起可選擇性地形成雜環基團； $a \geq 1$ ； $c \geq 1$ ；且 $d \geq 1$ 。

【0131】 在一些實施例中，每一 R^1 為 L^6 ，及或 $M2$ 為錫 (IV)。在特定實施例中，每一 L^6 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、或選擇性取代的烷氧基。在特定實施例中， $M2$ 為本文中所述之任何金屬(例如，對於化學式 (V)、(VI)、(VI-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中任何者)。在一些實施例中， L^6 為本文中所述之任何 R 、 L 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 或 L^5 ，對於化學式 (I)、(II-A)、(II-B)、(III-A)、(IV)、(IV-A)、(V)、(VI)、(VI-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中任何者。

【0132】 更進一步的有機金屬化合物係描述於本文中。例如，有機金屬化合物可為具有化學式(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) (如以下所述) 之結構之任何者。

【0133】 在一些實施例中，共試劑為鉭前驅物。在特定實施例中，鉭前驅物包括具有下列化學式 (IV) 之結構：



其中：

每一 R 係獨立地為 EUV 不穩定的基團、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的亞胺基、或選擇性取代的亞烷基；

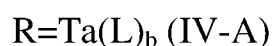
每一 L 係獨立地為配位基、或與還原氣體具有反應性之其它基團，其中 R 及 L 與 Ta 一起可選擇性地形成雜環基團、或其中 R 及 L 一起可選擇性地形成雜環基團；

$b \geq 0$; 且 $c \geq 1$ 。

【0134】 在一些實施例中（例如，關於化學式 (IV)），R 及 L 可為本文所述之任何 R、L、L¹、L²、L³、L⁴、L⁵ 或 L⁶，對於化學式 (I)、(II-A)、(II-B)、(III)、(III-A)、(IV-A)、(V)、(VI)、(VI-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中任何者。非限制性的 EUV 不穩定基團包括支鏈或直鏈烷基團、以及具有 β -氫或 β -氟之基團。非限制性的烷基團包含，例如，C_nH_{2n+1}，其中 n 為 1、2、3、或更大，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、或三級丁基。

【0135】 在特定實施例中（例如，關於化學式 (IV)），每一 L 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基（例如，-NR¹R²，其中每一 R¹ 及 R² 係獨立地為 H 或烷基；或其中 R¹ 及 R² 與其每一者所附接之氮原子共同形成雜環基團，如本文中所定義）、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基（例如，-N(SiR¹R²R³)₂，其中每一 R¹、R² 及 R³ 係獨立地為選擇性取代的烷基）、選擇性取代的三烷基矽基（例如，-SiR¹R²R³，其中每一 R¹、R² 及 R³ 係獨立地為選擇性取代的烷基）、或二價配位基（例如，本文中所述之任何者，包括關於化學式 (IV-A) 之那些）。

【0136】 在其它實施例中，鉭前驅物包括具有下列化學式 (IV-A) 之結構：



其中：

R 為=NRⁱ 或=CRⁱRⁱⁱ；

每一 L 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、或鍵合至 Ta 之二價配位基，二價配位基為 -NRⁱ-Ak-NRⁱⁱ-；

每一 R^i 及 R^{ii} 係獨立地為 H、選擇性取代的直鏈烷基、選擇性取代的支鏈烷基、或選擇性取代的環烷基；

A_k 為選擇性取代的亞烷基或選擇性取代的亞烯基；及

$b \geq 1$ 。

【0137】 在一些實施例中（例如，關於化學式 (IV-A)），R 及 L 可為本文中所述之任何 R、L、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 或 L^6 ，對於化學式 (I)、(II-A)、(II-B)、(III)、(III-A)、(IV)、(V)、(VI)、(VI-A)、(VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中任何者。

【0138】 在一些實施例中，共試劑為烷基鹵化物。非限制性的烷基鹵化物包括 R-X，其中 R 為選擇性取代的烷基或選擇性取代的鹵烷基，X 為鹵素。

【0139】 在其它實施例中，共試劑為還原氣體。非限制性的還原氣體包括氫（ H_2 ）、氨（ NH_3 ）、及其組合。這類還原氣體可與硫族化物前驅物（例如，本文中之任何者）或鉍前驅物（例如，本文中之任何者）一起使用。

【0140】 在又其它實施例中，共試劑為相對反應物（例如，含氧相對反應物）。非限制性的相對反應物包括 O_2 、 O_3 、水、過氧化物、過氧化氫、氧電漿、水電漿、醇、二羥基醇、多羥基醇、氟化二羥基醇、氟化多羥基醇、氟化二醇、甲酸及羥基團之其它來源、以及其組合。這類相對反應物可使用在本文中之任何處理或方法中，以提供金屬-氧鍵在膜內。

【0141】 在各種實施例中，相對反應物與 Sn(II) 化合物或含金屬共試劑藉由在相鄰金屬原子之間形成氧橋接而進行反應。其它可能的相對反應物包括硫化氫及二硫化氫（其可經由硫橋接而使金屬原子交聯）、及雙(三甲基矽基)碲（其可經由碲橋接而使金屬原子交聯）。此外，碘化氫可用於將碘納入膜中。

【0142】 在特定實施例中，相對反應物係與下列者一起使用：有機錫 (II) 化合物（例如，以提供 Sn-O 鍵）、硫族化物前驅物（例如，以提供 M-X 鍵給 M-O

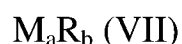
鍵，其中 X 為 S、Se 或 Te）、有機金屬化合物（例如，以提供 M2-O 鍵，其中 M2 係存在於有機金屬化合物中）、有機錫 (IV) 前驅物（例如，以提供 Sn-O 鍵）、鉭前驅物（例如，以提供 Ta-O 或 Ta-N 鍵）、烷基鹵化物（例如，以在 Sn(II) 與烷基鹵化物反應之後與 Sn(IV) 進行反應）、及/或還原氣體。

更多金屬前驅物

【0143】本文中之方法可包括與任何有用的共試劑結合使用之 Sn(II) 化合物。在特定情況中，共試劑可包括具有硫族元素（例如，如在硫族化物前驅物中）、金屬（例如，如有機金屬化合物中）、或鉭（例如，如在鉭前驅物中）之前驅物。此外，共試劑亦可包括下述之進一步的金屬前驅物。

【0144】金屬前驅物可具有任何有用數目及類型之一或多配位基。在一些實施例中，配位基之特徵可在於，其在共試劑及/或相對反應物存在下或在圖案化輻射存在下進行反應之能力。例如，金屬前驅物可包含與相對反應物起反應之配位基（例如，二烷基胺基團或烷氧基團），其可在金屬中心之間導入鏈結（例如，-O- 鏈結）。在另一情況中，金屬前驅物可包含在圖案化輻射存在下會除去之配位基。這類配位基可包括具有 β -氫之支鏈或直鏈烷基團。

【0145】金屬前驅物可為任何有用的含金屬前驅物，例如有機金屬化學劑、金屬鹵化物、或覆蓋劑（例如，如本文中所述）。在一非限制性的情況中，金屬前驅物包括具有下列化學式 (VII) 之結構：



其中：

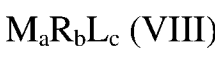
M 為金屬或具有高 EUV 吸收橫剖面之原子；及

每一 R 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧

基、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、氧代、陰離子配位基、中性配位基、或多牙配位基；

$a \geq 1$ ；且 $b \geq 1$ 。

【0146】 在另一非限制性的情況中，金屬前驅物包括具有下列化學式 (VIII) 的結構：



其中：

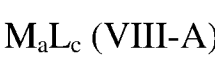
M 為金屬或具有高 EUV 吸收橫剖面之原子；

每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基、或 L；

每一 L 係獨立地為配位基、陰離子配位基、中性配位基、多牙配位基、離子、或與共試劑及/或相對反應物具有反應性的其它基團，其中 R 及 L 與 M 一起可選擇性地形成雜環基團、或其中 R 及 L 一起可選擇性地形成雜環基團；

$a \geq 1$ ； $b \geq 1$ ；且 $c \geq 1$ 。

【0147】 在某些實施例中，金屬前驅物內之每一配位基可為與共試劑及/或相對反應物具有反應性的配位基。在一情況中，金屬前驅物包括具有下列化學式 (VIII) 之結構，其中每一 R 係獨立地為 L。在另一情況中，金屬前驅物包括具有下列化學式 (VIII-A) 之結構：



其中：

M 為金屬或具有高 EUV 吸收橫剖面之原子；

每一 L 係獨立地為配位基、陰離子配位基、中性配位基、多牙配位基、離子、或與共試劑及/或相對反應物具有反應性的其它基團，其中二 L 一起可選擇性地形成雜環基團；

$$a \geq 1; \text{ 且 } c \geq 1。$$

在化學式 (VIII-A) 之特定實施例中，a 為 1。在進一步的實施例中，c 為 2、3、或 4。

【0148】對於本文中之任何化學式而言，M 可為金屬、類金屬、或具有高圖案化輻射吸收橫剖面（例如，等於或大於 $1 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 之 EUV 吸收橫剖面）之原子。在某些實施例中，M 為錫（Sn）、碲（Te）、鉍（Bi）、銻（Sb）、鉭（Ta）、銫（Cs）、銦（In）、鉬（Mo）、鈦（Hf）、碘（I）、鋯（Zr）、鐵（Fe）、鈷（Co）、鎳（Ni）、銅（Cu）、鋅（Zn）、銀（Ag）、鉑（Pt）及鉛（Pb）。在進一步的實施例中，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中之 M 為 Sn，a 為 1，且 c 為 4。在其它實施例中，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中之 M 為 Sn，a 為 1，且 c 為 1 或 2。在特定實施例中，M 為 Sn(II)（例如，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中），藉此提供基於 Sn(II) 的化合物做為金屬前驅物。在其它實施例中，M 為 Sn(IV)（例如，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中），藉此提供基於 Sn(IV) 的化合物做為金屬前驅物。在特定實施例中，金屬前驅物包含碘（例如，在過碘酸根中）。

【0149】對於本文中之任何化學式而言，每一 R 或 L 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基（例如， $-\text{OR}^1$ ，其中 R^1 可為選擇性取代的烷基）、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、氧代、陰

離子配位基(例如,氧負離子、氯離子、氫負離子、乙酸根、亞胺基二乙酸根等)、中性配位基、或多牙配位基。

【0150】 在某些實施例中,選擇性取代的胺基為 $\text{-NR}^1\text{R}^2$,其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為 H 或烷基;或其中 R^1 及 R^2 與其每一者所附接之氮原子共同形成雜環基團(如本文中所定義)。在其它實施例中,選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基為 $\text{-N(SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$,其中每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為選擇性取代的烷基。在又其它的實施例中,選擇性取代的三烷基矽基為 $\text{-SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$,其中每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為選擇性取代的烷基。

【0151】 在其它實施例中,化學式包含 $\text{-NR}^1\text{R}^2$ 做為第一 R (或第一 L)、以及 $\text{-NR}^1\text{R}^2$ 做為第二 R (或第二 L),其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基;或其中來自第一 R (或第一 L)之 R^1 及來自第二 R (或第二 L)之 R^1 與其每一者所附接之氮原子及金屬原子共同形成雜環基團(如本文中所定義)。在又其它實施例中,化學式包含 -OR^1 做為第一 R 、以及 -OR^1 做為第二 R ,其中每一 R^1 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基;或其中來自第一 R 之 R^1 及來自第二 R 之 R^1 與其每一者所附接之氧原子及金屬原子共同形成雜環基團(如本文中所定義)。

【0152】 在某些實施例中, R 或 L (例如,在化學式(VII)、(VIII)或(VIII-A)中)其中至少一者為選擇性取代的烷基。非限制性的烷基團包含,例如, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,其中 n 為1、2、3、或更大,例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、或三級丁基。在各種實施例中, R 或 L 具有至少一 β -氫或 β -氟。

【0153】 在某些實施例中,每一 R 或 L 、或至少一 R 或 L (例如,在化學式(VII)、(VIII)或(VIII-A)中)為鹵素。具體而言,金屬前驅物可為金屬鹵化物。非限制性的金屬鹵化物包含 SnBr_4 、 SnCl_4 、 SnI_4 、及 SbCl_3 。

【0154】 在某些實施例中，每一 R 或 L、或至少一 R 或 L（例如，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中）可包含氮原子。在特定實施例中，一或更多 R 或 L 可為選擇性取代的胺基、選擇性取代的單烷基胺基（例如， $-\text{NR}^1\text{H}$ ，其中 R^1 為選擇性取代的烷基）、選擇性取代的二烷基胺基（例如， $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為選擇性取代的烷基）、或選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基。非限制性的 R 及 L 取代基可包含，例如， $-\text{NMe}_2$ 、 $-\text{NHMe}$ 、 $-\text{NEt}_2$ 、 $-\text{NHEt}$ 、 $-\text{NMeEt}$ 、 $-\text{N}(\text{t-Bu})$ 、 $-\text{[CHCH}_3\text{]}_2\text{-N}(\text{t-Bu})$ - (tba)、 $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 、及 $-\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

【0155】 在某些實施例中，每一 R 或 L、或至少一 R 或 L（例如，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中）可包含矽原子。在特定實施例中，一或更多 R 或 L 可為選擇性取代的三烷基矽基或選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基。非限制性的 R 或 L 取代基可包含，例如， $-\text{SiMe}_3$ 、 $-\text{SiEt}_3$ 、 $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 、及 $-\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

【0156】 在某些實施例中，每一 R 或 L、或至少一 R 或 L（例如，在化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 中）可包含氧原子。在特定實施例中，一或更多 R 或 L 可為選擇性取代的烷氧基或選擇性取代的烷醯氧基。非限制性的 R 或 L 取代基包含，例如，甲氧基、乙氧基、異丙氧基 (i-PrO)、三級丁氧基 (t-BuO)、乙酸根 ($-\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_3$)、及 $-\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ (acac)。

【0157】 本文中之任何化學式可包含一或更多中性配位基。非限制性的中性配位基包括選擇性取代的胺、選擇性取代的醚、選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯、選擇性取代的炔、選擇性取代的苯、氧代或一氧化碳。

【0158】 本文中之任何化學式可包含一或更多多牙（例如，雙牙）配位基。非限制性的多牙配位基包括二酮根（例如，乙醯丙酮根 (acac)、或 $\text{OC}(\text{R}^1)\text{-Ak-(R}^1\text{)CO-}$ 或 $\text{OC}(\text{R}^1)\text{-C(R}^2\text{)-(R}^1\text{)CO-}$ ）、雙牙螯合二氮（例如， $-\text{N(R}^1\text{)-Ak-N(R}^1\text{)-}$ 或 $-\text{N(R}^3\text{)-CR}^4\text{-CR}^2\text{=N(R}^1\text{)-}$ ）、芳香族（例如， $-\text{Ar-}$ ）、脒根 (amidinate，例如， $-\text{N(R}^1\text{)-C(R}^2\text{)-N(R}^1\text{)-}$ ）、胺基烷氧根（例如， $-\text{N(R}^1\text{)-Ak-O-}$ 或

- $N(R^1)_2-Ak-O-$)、二氮雜二烯基 (例如, $-N(R^1)-C(R^2)-C(R^2)-N(R^1)-$)、環戊二烯基、吡唑特、選擇性取代的雜環基、選擇性取代的亞烷基、或選擇性取代的雜原子亞烷基。在特定實施例中, 每一 R^1 係獨立地為 H、選擇性取代的烷基、選擇性取代的鹵烷基、或選擇性取代的芳基; 每一 R^2 係獨立地為 H、或選擇性取代的烷基; R^3 及 R^4 一起形成選擇性取代的雜環基; Ak 為選擇性取代的亞烷基; Ar 為選擇性取代的亞芳基。

【0159】 在特定實施例中, 金屬前驅物包含錫。在一些實施例中, 錫前驅物包括 SnR 或 SnR_2 或 SnR_4 或 R_3SnSnR_3 , 其中每一 R 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基、選擇性取代的 C_{1-12} 烷氧基、選擇性取代的胺基 (例如, $-NR^1R^2$)、選擇性取代的 C_{2-12} 烯基、選擇性取代的 C_{2-12} 炔基、選擇性取代的 C_{3-8} 環烷基、選擇性取代的芳基、環戊二烯基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基 (例如, $-N(SiR^1R^2R^3)_2$)、選擇性取代的烷醯氧基 (例如, 乙酸根)、二酮根 (例如, $OC(R^1)-Ak-(R^2)CO-$)、或雙牙螯合二氮 (例如, $-N(R^1)-Ak-N(R^1)-$)。在特定實施例中, 每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為 H 或 C_{1-12} 烷基 (例如, 甲基、乙基、異丙基、三級丁基、或新戊基) ; Ak 為選擇性取代的 C_{1-6} 亞烷基。非限制性的錫前驅物包括 SnF_2 、 SnH_4 、 $SnBr_4$ 、 $SnCl_4$ 、 SnI_4 、四甲基錫 ($SnMe_4$)、四乙基錫 ($SnEt_4$)、三甲基氯化錫 ($SnMe_3Cl$)、二甲基二氯化錫 ($SnMe_2Cl_2$)、甲基三氯化錫 ($SnMeCl_3$)、四烯丙基錫、四乙烯基錫、六苯基二錫(IV) ($Ph_3Sn-SnPh_3$, 其中 Ph 為苯基)、二丁基二苯基錫 ($SnBu_2Ph_2$)、三甲基(苯基)錫 ($SnMe_3Ph$)、三甲基(苯基乙炔基)錫、三環己基氫化錫、三丁基氫化錫 ($SnBu_3H$)、二乙酸二丁基錫 ($SnBu_2(CH_3COO)_2$)、乙醯丙酮錫(II) ($Sn(acac)_2$)、 $SnBu_3(OEt)$ 、 $SnBu_2(OMe)_2$ 、 $SnBu_3(OMe)$ 、 $Sn(t-BuO)_4$ 、 $Sn(n-Bu)(t-BuO)_3$ 、肆(二甲基胺基)錫 ($Sn(NMe_2)_4$)、肆(乙基甲基胺基)錫 ($Sn(NMeEt)_4$)、肆(二乙基胺基)錫(IV) ($Sn(NEt_2)_4$)、(二甲基胺基)三甲基錫(IV) ($Sn(Me)_3(NMe_2)$)、 $Sn(i-Pr)(NMe_2)_3$ 、 $Sn(n-Bu)(NMe_2)_3$ 、

$\text{Sn}(\text{s-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{i-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{t-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NEt}_2)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{tbba})$ 、 $\text{Sn}(\text{II})(1,3\text{-雙}(1,1\text{-二甲基乙基})\text{-}4,5\text{-二甲基}\text{-}(4R,5R)\text{-}1,3,2\text{-二氮雜史坦諾啉-}2\text{-亞基})$ ($\text{Sn}(\text{II})(1,3\text{-bis}(1,1\text{-dimethylethyl})\text{-}4,5\text{-dimethyl}\text{-}(4R,5R)\text{-}1,3,2\text{-diazastannolidin-}2\text{-ylidene})$)、或雙[雙(三甲基矽基)胺基]錫 ($\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$)。

【0160】在其它實施例中，金屬前驅物包括鉍，例如在 BiR_3 中，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基、單 C_{1-12} 烷基胺基（例如， $-\text{NR}^1\text{H}$ ）、二 C_{1-12} 烷基胺基（例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ）、選擇性取代的芳基、選擇性取代的雙(三烷基矽烷)胺基（例如， $-\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ）、或二酮根（例如， $-\text{OC}(\text{R}^4)\text{-Ak-}(\text{R}^5)\text{CO-}$ ）。在特定實施例中，每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為 C_{1-12} 烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、叔丁基或新戊基）；每一 R^4 及 R^5 係獨立地為 H 或選擇性取代的 C_{1-12} 烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、叔丁基或新戊基）。非限制性的鉍前驅物包括 BiCl_3 、 BiMe_3 、 BiPh_3 、 $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 、及 $\text{Bi}(\text{thd})_3$ ，其中 thd 為 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根（2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate）。

【0161】在其它實施例中，金屬前驅物包括碲，例如 TeR_2 或 TeR_4 ，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、三級丁基及新戊基）、選擇性取代的 C_{1-12} 烷氧基、選擇性取代的芳基、羥基、氧代、或選擇性取代的三烷基矽基。非限制性的碲前驅物包括二甲基碲（ TeMe_2 ）、二乙基碲（ TeEt_2 ）、二(正丁基)碲（ $\text{Te}(\text{n-Bu})_2$ ）、二(異丙基)碲（ $\text{Te}(\text{i-Pr})_2$ ）、二(三級丁基)碲（ $\text{Te}(\text{t-Bu})_2$ ）、三級丁基氫化碲（ $\text{Te}(\text{t-Bu})(\text{H})$ ）、 $\text{Te}(\text{OEt})_4$ 、雙(三烷基矽基)碲（ $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ ）及雙(三乙基矽基)碲（ $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ）。

【0162】金屬前驅物亦可包括銻。非限制性的銻前驅物包括 $\text{Cs}(\text{OR})$ ，其中 R 為選擇性取代的 C_{1-12} 烷基、或選擇性取代的芳基。其它銻前驅物包括 $\text{Cs}(\text{Ot-Bu})$ 及 $\text{Cs}(\text{Oi-Pr})$ 。

【0163】金屬前驅物可包括銻，例如在 SbR_3 中，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基（例如甲基、乙基、異丙基、三級丁基及新戊基）、選擇性取代的 C_{1-12} 烷氧基、或選擇性取代的胺基（例如， $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為 H 或選擇性取代的 C_{1-12} 烷基）。非限制性的銻前驅物包括 SbCl_3 、 $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Sb}(\text{On-Bu})_3$ 、及 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 。

【0164】其它金屬前驅物包括銦前驅物，例如在 InR_3 中，其中每一 R 係獨立地為鹵素、選擇性取代的 C_{1-12} 烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、三級丁基及新戊基）或二酮根（例如， $-\text{OC}(\text{R}^4)-\text{Ak}-(\text{R}^5)\text{CO}-$ ，其中每一 R^4 及 R^5 係獨立地為 H 或 C_{1-12} 烷基）。非限制性的銦前驅物包括 InCp （其中， Cp 為環戊二烯基）、 InCl_3 、 InMe_3 、 $\text{In}(\text{acac})_3$ 、 $\text{In}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 及 $\text{In}(\text{thd})_3$ 。

【0165】又其它金屬前驅物包括鉬前驅物，例如 MoR_4 、 MoR_5 或 MoR_6 ，其中每一 R 係獨立地為選擇性取代的 C_{1-12} 烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、三級丁基及新戊基）、選擇性取代的烯丙基（例如，如 C_3H_5 之烯丙基、或如 $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ 之烯丙基氧化物）、選擇性取代的烷基亞胺基（例如， $=\text{N}-\text{R}^1$ ）、乙腈、選擇性取代的胺基（例如， $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ）、鹵素（例如，氯或溴）、羰基、二酮根（例如， $-\text{OC}(\text{R}^3)-\text{Ak}-(\text{R}^3)\text{CO}-$ ）、或雙牙螯合二氮（例如， $-\text{N}(\text{R})^3-\text{Ak}-\text{N}(\text{R}^3)-$ 或 $-\text{N}(\text{R})^4-\text{CR}^5-\text{CR}^2=\text{N}(\text{R}^3)-$ ）。在特定實施例中，每一 R^1 及每一 R^2 係獨立地為 H 或選擇性取代的烷基；每一 R^3 係獨立地為 H 、選擇性取代的烷基、選擇性取代的鹵烷基、或選擇性取代的芳基； R^4 及 R^5 一起形成選擇性取代的雜環基。非限制性的鉬前驅物包括 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、雙(三級丁基亞胺基)雙(二甲基胺基)鉬(VI) 或 $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_2(=\text{Nt-Bu})_2$ 、二氧化鉬(VI) 雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根) 或 $\text{Mo}(=\text{O})_2(\text{thd})_2$ 、或鉬烯丙基錯合物（例如， $\text{Mo}(\eta^3\text{-烯丙基})\text{X}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ，其中烯丙基可為 C_3H_5 或 $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ ， X 可為 Cl 、 Br 、或烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、三級丁基或新戊基））。

【0166】金屬前驅物亦可包括鈐前驅物，例如 HfR_3 或 HfR_4 ，其中每一 R 係獨立地為選擇性取代的 C_{1-12} 烷基、選擇性取代的 C_{1-12} 烷氧基、單 C_{1-12} 烷基胺基（例如 $-\text{NR}^1\text{H}$ ，其中 R^1 為選擇性取代的 C_{1-12} 烷基）、二 C_{1-12} 烷基胺基（例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中每一 R^1 及 R^2 係獨立地為選擇性取代的 C_{1-12} 烷基）、選擇性取代的芳基（例如，苯基、苯、或環戊二烯基，以及其取代形式）、選擇性取代的烯丙基（例如，烯丙基或烯丙基氧化物）、或二酮根（例如， $-\text{OC}(\text{R}^4)-\text{Ak}-(\text{R}^5)\text{CO}-$ ，每一 R^4 及 R^5 係獨立地為 H 或選擇性取代的 C_{1-12} 烷基）。非限制性的鈐前驅物包括 $\text{Hf}(\text{i-Pr})(\text{NMe}_2)_3$ ； $\text{Hf}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}^1)(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ，其中 R^1 為 H 或烷基； $\text{HfR}^1(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$ ，其中每一 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地為選擇性取代的 C_{1-12} 烷基（例如，甲基、乙基、異丙基、三級丁基或新戊基）； HfCp_2Me_2 ； $\text{Hf}(\text{Ot-Bu})_4$ ； $\text{Hf}(\text{OEt})_4$ ； $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ ； $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ； $\text{Hf}(\text{NMeEt})_4$ ；及 $\text{Hf}(\text{thd})_4$ 。

【0167】其它金屬前驅物及非限制性的取代基係描述於本文中。例如，金屬前驅物可為上述之具有化學式 (VII)、(VIII) 或 (VIII-A) 之結構的任何者；或具有下述化學式 (IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 之結構的任何者。如本文中所述之取代基 M 、 R 、 X 、或 L 其中之任何者可使用在化學式 (VII)、(VIII)、(VIII-A)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII) 或 (XIV) 其中之任何者中。

【0168】存在於 $\text{Sn}(\text{II})$ 化合物、共試劑、及/或相對反應物中之各種原子可提供在具有梯度的膜內。在本文中所討論之技術之一些實施例中，可進一步改善光阻（PR）膜之 EUV 敏感度之非限制性策略為，產生膜組成在垂直方向上具有梯度的膜，導致深度相依的 EUV 敏感度。在具有高吸收係數之均質 PR 中，貫穿膜深度之光強度降低會需要更高的 EUV 劑量，以確保底部充分曝光。藉由在膜底部處（相對於膜頂部處）增加具有高 EUV 吸收率之原子之密度（亦即，藉由產生具有增加的 EUV 吸收之梯度），更有效地使用可得的 EUV 光子、同時更均勻地使吸收（及二次電子之影響）分佈朝向更高吸收膜之底部係變得可能。在一

非限制性情況中，具有梯度的膜包括朝向膜底部（例如，更接近基板）之 Te、I 或其它原子。

【0169】在 PR 膜中建立垂直的組成梯度之策略係特別適用於乾式沉積法，例如 MLD、CVD 及 ALD，並且可藉由在沉積期間調整不同反應物之間之流量比來實現。可建立之組成梯度之類型包括：在不同高吸收金屬之間之比率、具有 EUV 可斷裂的有機基團之金屬原子之百分比、含有高吸收元素之共試劑及/或相對反應物之百分比、及上述之組合。

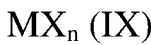
【0170】EUV PR 膜中之組成梯度亦可帶來額外的好處。例如，膜之底部中之高 EUV 吸收元素之高密度可有效地產生更多二次電子，其可更好地使膜之上部曝光。此外，這樣的組成梯度亦可能與未鍵結至龐大的末端取代基之 EUV 吸收物種之較高比例有直接關係。例如，在基於 Sn 的光阻之例子中，引入具有四離去基團之錫前驅物是可能的，從而促進在界面處形成 Sn-O-基板鍵結以改善黏著性。

【0171】藉由使用本文中所述之任何金屬前驅物（例如，錫或非錫前驅物）、共試劑、及/或相對反應物，可形成這類具有梯度的膜。其它的膜、方法、前驅物及其它化合物係描述於 2019 年 10 月 2 日提出申請之美國臨時專利申請案 62/909,430、以及 2020 年 10 月 1 日提出申請之國際申請案 PCT/US20/53856 及國際公開案 WO 2021/067632，其中每一者之發明名稱為 SUBSTRATE SURFACE MODIFICATION WITH HIGH EUV ABSORBERS FOR HIGH PERFORMANCE EUV PHOTRESISTS；及 2020 年 6 月 24 日提出申請之國際申請案 PCT/US20/70172，其發明名稱為 PHOTORIST WITH MULTIPLE PATTERNING RADIATION-ABSORBING ELEMENTS AND/OR VERTICAL COMPOSITION GRADIENT，且其揭示內容至少關於直接可光圖案化的金屬氧化物膜之組成、沉積及圖案化以形成 EUV 光阻遮罩，併入本文中之參考資料。

【0172】 此外，在各層（例如，膜）內可使用二或更多不同的前驅物。例如，在本文中之任何含金屬前驅物其中二或更多者可用於形成合金。在一非限制性情況中，碲化錫之形成可藉由使用包括 -NR₂ 配位基之錫前驅物與 RTeH、RTeD、或 TeR₂ 前驅物，其中 R 為烷基，特別為三級丁基或異丙基。在另一情況中，金屬碲化物之形成可藉由使用包括烷氧基或鹵素配位基（例如，SbCl₃）之第一金屬前驅物與包括三烷基矽基配位基（例如，雙(三甲基矽基)碲）之含碲前驅物。

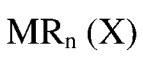
【0173】 其它示例性的 EUV 敏感材料、以及處理方法及設備係描述於美國專利 9,996,004 及國際專利公開案 WO 2019/217749，其各者之整體內容係併入本文中之參考資料。

【0174】 如本文中所述，本文中之膜、層及方法可與任何有用的前驅物一起使用。在一些情況中，金屬前驅物包括具有下列化學式 (IX) 之金屬鹵化物：



其中 M 為金屬，X 為鹵素，且 n 為 2 至 4（取決於 M 之選擇）。用於 M 之示例性金屬包含 Sn、Te、Bi、或 Sb。示例性的金屬鹵化物包含 SnBr₄、SnCl₄、SnI₄、及 SbCl₃。

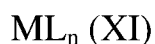
【0175】 另一非限制性的含金屬前驅物包括具有下列化學式 (X) 之結構：



其中 M 為金屬；每一 R 係獨立地為 H、選擇性取代的烷基、胺基（例如，-NR₂，其中每一 R 係獨立地為烷基）、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基（例如，-N(SiR₃)₂，其中每一 R 係獨立地為烷基）、或選擇性取代的三烷基矽基（例如，-SiR₃，其中每一 R 係獨立地為烷基）；且 n 為 2 至 4（取決於 M 之選擇）。用於 M 之示例性金屬包含 Sn、Te、Bi、或 Sb。烷基團可為 C_nH_{2n+1}，其中 n 為 1、2、3 或更大。示例性的有機金屬化學劑包含 SnMe₄、SnEt₄、TeR_n、RTeR、三級丁基碲氫化物 (Te(t-Bu)(H))、二甲基碲 (TeMe₂)、二(三級丁基)碲 (Te(t-Bu)₂)、

二(異丙基)碲 ($\text{Te}(\text{i-Pr})_2$)、雙(三甲基矽基)碲 ($\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$)、雙(三乙基矽基)碲 ($\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$)、參(雙(三甲基矽基)胺基)鉍 ($\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$)、 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 等。

【0176】 另一非限制性的含金屬前驅物可包括具有下列化學式 (XI) 之覆蓋劑：



其中 M 為金屬；每一 L 係獨立地為選擇性取代的烷基、胺基（例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 與 R^2 每一者可為 H 或烷基，如本文中所述之任何者）、烷氧基（例如 $-\text{OR}$ ，其中 R 為烷基，如本文中所述之任何者）、鹵素、或其它有機取代基；且 n 為 2 至 4（取決於 M 之選擇）。用於 M 之示例性金屬包含 Sn 、 Te 、 Bi 、或 Sb 。示例性的配位基包含二烷基胺基（例如，二甲基胺基、甲基乙基胺基、及二乙基胺基）、烷氧基（例如，三級丁氧基及異丙氧基）、鹵素（例如， F 、 Cl 、 Br 、及 I ）、或其它有機取代基（例如，乙醯丙酮或 N^2, N^3 -二-三級丁基-丁烷-2,3-二胺基）。非限制性的覆蓋劑包含 SnCl_4 ； SnI_4 ； $\text{Sn}(\text{NR}_2)_4$ ，其中每一 R 係獨立地為甲基或乙基；或 $\text{Sn}(\text{t-BuO})_4$ 。在某些實施例中，存在多種配位基。

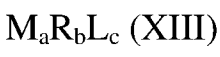
【0177】 含金屬前驅物可包括具有烴基取代基的覆蓋劑，其具有下列化學式 (XII)：



其中 M 為金屬、 R 為具有 β -氫之 C_{2-10} 烷基或經取代的烷基、 X 為在與受到暴露的烴基團之一烴基團進行反應時之合適的離去基團。在各種實施例中， $n = 1$ 至 3，且 $m = 4 - n$ 、 $3 - n$ 或 $2 - n$ ，只要 $m > 0$ （或 $m \geq 1$ ）。例如， R 可為在 β 位置具有雜原子取代基之三級丁基、三級戊基、三級己基、環己基、異丙基、異丁基、二級丁基、正丁基、正戊基、正己基、或其衍生物。合適的雜原子包括鹵素（ F 、 Cl 、 Br 或 I ）、或氧（ $-\text{OH}$ 或 $-\text{OR}$ ）。 X 可為二烷基胺基（例如，二甲基胺基、甲基乙基胺基、或二乙基胺基）、烷氧基（例如，三級丁氧基、異丙氧

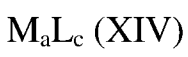
基)、鹵素(例如, F、Cl、Br 或 I)、或其它有機配位基。具有烴基取代基的覆蓋劑之範例包含三級丁基參(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、正丁基參(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{n-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、三級丁基參(二乙基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{NEt}_2)_3$)、二(三級丁基)二(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{t-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$)、二級丁基參(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{s-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、正戊基參(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{n-pentyl})(\text{NMe}_2)_3$)、異丁基參(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{i-Bu})(\text{NMe}_2)_3$)、異丙基參(二甲基胺基)錫 ($\text{Sn}(\text{i-Pr})(\text{NMe}_2)_3$)、三級丁基參(三級丁氧基)錫 ($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{t-BuO})_3$)、正丁基(參(三級丁氧基)錫 ($\text{Sn}(\text{n-Bu})(\text{t-BuO})_3$)、或異丙基參(三級丁氧基)錫 ($\text{Sn}(\text{i-Pr})(\text{t-BuO})_3$)。

【0178】 在各種實施例中, 含金屬前驅物在每一金屬原子上包括可在氣相反應後留存之至少一烷基, 而與該金屬原子配位之其他配位基或離子可被相對反應物所取代。據此, 另一非限定性的含金屬前驅物包括具有下列化學式 (XIII) 之有機金屬化學劑:



其中, M 為金屬; R 為選擇性取代的烷基; L 為與相對反應物具有反應性之配位基、離子或其它基團; $a \geq 1$; $b \geq 1$; 且 $c \geq 1$ 。在特定實施例中, $a = 1$, 且 $b + c = 4$ 。在一些實施例中, M 為 Sn、Te、Bi 或 Sb。在特定實施例中, 每一 L 係獨立地為胺基(例如 $-\text{NR}^1\text{R}^2$, 其中每一 R^1 及 R^2 可為 H 或烷基, 例如本文所述之任何者)、烷氧基(例如 $-\text{OR}$, 其中 R 為烷基, 例如本文所述之任何者)、或鹵素(例如 F、Cl、Br 或 I)。示例性化學劑包括 SnMe_3Cl 、 SnMe_2Cl_2 、 SnMeCl_3 、 $\text{SnMe}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{SnMe}_2(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{SnMe}_3(\text{NMe}_2)$ 等。

【0179】 在其它實施例中, 非限制性的含金屬前驅物包括具有下列化學式 (XIV) 之有機金屬化學劑:



其中， M 為金屬； L 為與相對反應物具有反應性之配位基、離子或其它基團； $a \geq 1$ ；且 $c \geq 1$ 。在特定實施例中， $c = n - 1$ ，且 n 為 2、3 或 4。在一些實施例中， M 為 Sn 、 Te 、 Bi 或 Sb 。相對反應物較佳地具有能力來取代反應性基團、配位基、或離子（例如，本文中之化學式中之 L ）以經由化學鍵而連接至少二金屬原子。

【0180】在本文中之任何實施例中， R 可為選擇性取代的烷基（例如， C_{1-10} 烷基）。在一實施例中，烷基被一或更多鹵素所取代（例如，被鹵素所取代之 C_{1-10} 烷基，包含一、二、三、四或更多鹵素，例如 F 、 Cl 、 Br 或 I ）。示例性的 R 取代基包括 C_nH_{2n+1} ，其中較佳地 $n \geq 3$ ；及 $C_nF_xH_{(2n+1-x)}$ ，其中 $2n+1 \leq x \leq 1$ 。在各種實施例中， R 具有至少一 β -氫或 β -氟。例如， R 可選自於由下列者所構成之群組：異丙基、正丙基、三級丁基、異丁基、正丁基、二級丁基、正戊基、異戊基、三級戊基、二級戊基、及其混合物。

【0181】在本文中之任何實施例中， L 可為可輕易被相對反應物所取代以產生 $M-OH$ 基團之任何基團，例如選自於由下列者所構成之群組之基團：胺基（例如 $-NR^1R^2$ ，其中每一 R^1 及 R^2 可為 H 或烷基，例如本文中所述之任何者）、烷氧基（例如 $-OR$ ，其中 R 為烷基，例如本文中所述之任何者）、羧酸根、鹵素（例如， F 、 Cl 、 Br 或 I ）、及其混合物。

【0182】示例性的有機金屬化學劑包括 $SnMeCl_3$ 、 $(N^2, N^3$ -二-三級丁基-丁烷-2,3-二胺基)錫(II) ($Sn(tbba)$)、雙(雙(三甲基矽基)胺基)錫(II)、肆(二甲基胺基)錫(IV) ($Sn(NMe_2)_4$)、三級丁基參(二甲基胺基)錫 ($Sn(t-butyl)(NMe_2)_3$)、異丁基參(二甲基胺基)錫 ($Sn(i-Bu)(NMe_2)_3$)、正丁基參(二甲基胺基)錫 ($Sn(n-Bu)(NMe_2)_3$)、二級丁基參(二甲基胺基)錫 ($Sn(s-Bu)(NMe_2)_3$)、異丙基(三)二甲基胺基錫($Sn(i-Pr)(NMe_2)_3$)、正丙基參(二乙基胺基)錫($Sn(n-Pr)(NEt_2)_3$)、

及類似的烷基(參)(三級丁氧基)錫化合物，例如三級丁基參(三級丁氧基)錫 ($\text{Sn}(\text{t-Bu})(\text{t-BuO})_3$)。在某些實施例中，有機金屬化學劑為部分氟化的。

微影處理

【0183】 EUV 微影使用 EUV 光阻，EUV 光阻可為由液相旋塗技術所產生之基於聚合物的化學放大光阻、或由乾式氣相沉積技術所產生之基於金屬氧化物的光阻。這類 EUV 光阻可包括本文中所述之任何 EUV 敏感膜或材料。微影方法可包括圖案化光阻，例如，使 EUV 光阻暴露至 EUV 輻射以形成光圖案、接著根據光圖案而移除一部分光阻以顯影圖案，以形成遮罩。

【0184】 亦應瞭解，雖然本揭示內容係關於以 EUV 微影做為例子之微影圖案化技術及材料，但其亦可應用至其它下一世代的微影技術。除了 EUV（包括目前使用及研究之標準的 13.5 nm EUV 波長）之外，與這類微影最相關之輻射源為 DUV（深 UV，通常指使用 248 nm 或 193 nm 準分子雷射源）、X 射線（其形式上包括在 X 射線範圍之較低能量範圍處之 EUV）、以及電子束（其可包括寬的能量範圍）。這類方法包括下列者：基板（例如，選擇性地具有暴露的羥基團）係與含金屬前驅物（例如，本文中所述之任何者）接觸而形成金屬氧化物（例如，包括金屬氧化物鍵之網狀結構之層，其可包括其它非金屬及非氧基團）膜做為基板表面上之成像光阻（PR）層。特定的方法可取決於在半導體基板中所使用之特定材料及應用以及最終的半導體元件。因此，本申請案中所述之方法僅僅是可用於本技術之方法及材料之範例。

【0185】 直接可光圖案化的 EUV 光阻可由下列者所構成或包括下列者：金屬、類金屬及/或金屬氧化物混合在有機成分內。金屬/金屬氧化物是非常有前途的，因為它們可增強 EUV 光子吸附並產生二次電子及/或顯示出對下方膜堆疊及元件層之蝕刻選擇性增加。迄今，已利用濕式（溶劑）方案顯影這些光阻，濕式

方案需要將晶圓移至軌道機，在該處使晶圓暴露至顯影溶劑、乾燥及烘烤。濕式顯影不僅限制了產能，亦可能由於在溶劑蒸發期間在細微特徵部之間之表面張力效應而造成線倒塌。

【0186】已建議使用乾式顯影技術，藉由消除基板脫層及界面失效而克服這些問題。乾式顯影具有其本身的挑戰，包括在未曝光與 EUV 曝光光阻材料之間之蝕刻選擇性（因有效光阻曝光之尺寸需求，相較於濕式顯影可能導致較高的劑量對尺寸）。次佳的選擇性亦可能由於在蝕刻氣體下暴露較久而造成 PR 圓角化，此可能在後續的轉移蝕刻步驟中增加線 CD 變異。在微影期間所使用之額外處理將詳細敘述如下。

沉積處理，包括乾式沉積

【0187】如上所述，本揭示內容提供在半導體基板上產生成像層之方法，其可利用 EUV 或其它下一世代的微影技術來進行圖案化。方法包括：在氣相中產生經聚合的有機金屬材料並將其沉積至基板上。在某些實施例中，乾式沉積可使用任何有用的含金屬前驅物（例如，本文中所述之有機錫(II)化合物、金屬鹵化物、覆蓋劑、或有機金屬化學劑）。在其它實施例中，可使用旋塗配方。沉積處理可包括施加 EUV 敏感材料做為光阻膜及/或做為光阻膜上之覆蓋層。示例性的 EUV 敏感材料係描述於本文中。

【0188】本技術包括將 EUV 敏感膜沉積在基板上之方法，這類膜可做為用於後續 EUV 微影及處理之光阻。此外，可將輔助 EUV 敏感膜沉積在主要 EUV 敏感膜之上方。在一情況中，輔助膜係構成覆蓋層，主要膜係構成成像層。

【0189】這類 EUV 敏感膜包含在暴露至 EUV 時會發生變化之材料，該變化例如為，在低密度富含 M-OH 的材料中之鍵結至金屬原子之龐大的側鏈配位基之失去，因而允許其交聯成更緻密的 M-O-M 鍵結金屬氧化物材料。在其它實施例

中，EUV 曝光導致在鍵結至金屬原子之配位基之間之進一步的交聯，從而提供更緻密的 M-L-M 鍵結有機金屬材料，其中 L 為配位基。在又其它實施例中，EUV 曝光導致配位基之失去，以提供可被正型顯影劑去除之 M-OH 材料。

【0190】 透過 EUV 圖案化，產生在物理或化學性質上不同於未曝光區域之膜區域。這些性質可在後續處理中加以利用，例如溶解未曝光或曝光區域、或選擇性地沉積材料在未曝光或曝光區域上。在某些實施例中，在實施這類後續處理之條件下，未曝光膜具有疏水性表面，而曝光膜具有親水性表面（一般認為，曝光及未曝光區域之親水性質為彼此相對的）。例如，可利用膜之化學組成、密度及交聯上之差異來進行材料之去除。去除可藉由濕式處理或乾式處理，如本文中進一步描述。

【0191】 形成在基板表面上之 EUV 可圖案化膜之厚度可根據表面特性、所使用之材料及處理條件而變化。在各種實施例中，膜厚度可在約 0.5 nm 至約 100 nm 之範圍。較佳地，膜具有足夠的厚度，以在 EUV 圖案化之條件下吸收大部分的 EUV 光。例如，光阻膜之總吸收可為 30% 或更少（例如，10% 或更少、或 5% 或更少），俾使光阻膜底部處之光阻材料充分曝光。在一些實施例中，膜厚度為 10 nm 至 20 nm。不限制本揭示內容之機制、功能或用途，一般相信不同於濕式旋塗處理，乾式處理對於基板之表面黏著性質之限制較少，因此可應用於各種基板。再者，如上所述，所沉積的膜可緊密地符合表面特徵部，從而在基板（例如，具有下方特徵部之基板）上形成遮罩時具有好處，無需「填充」或以其它方式將這樣的特徵部平坦化。

【0192】 膜（例如，成像層）或覆蓋層可由以任何有用的方式所沉積之金屬氧化物層所構成。這類金屬氧化物層可藉由使用本文中所述之任何 EUV 敏感材料來沉積或施加，例如含金屬前驅物（例如，有機錫 (II) 化合物、金屬鹵化物、覆蓋劑或有機金屬化學劑）與共試劑之組合。在示例性處理中，經聚合的有機金

屬材料係在基板表面上以氣相或原位地形成，以提供金屬氧化物層。金屬氧化物層可使用做為膜、黏著層或覆蓋層。

【0193】選擇性地，金屬氧化物層可包括具有羥基末端的金屬氧化物層，其可藉由使用覆蓋劑（例如，本文中所述之任何者）與含氧相對反應物來沉積。這類具有羥基末端的金屬氧化物層可使用做為，例如，在其它兩層之間（例如，在基板與膜之間及/或在光阻層與覆蓋層之間）之黏著層。

【0194】示例性沉積技術（例如，用於膜或覆蓋層）包括本文中所述之任何者，例如 ALD（例如，熱 ALD 及電漿增強 ALD）、旋塗沉積、包括 PVD 共濺鍍之 PVD、CVD（例如，PE-CVD 或 LP-CVD）、濺鍍沉積、包括電子束共蒸鍍之電子束沉積等、或其組合，例如不連續的類 ALD 處理，其中有機錫 (II) 化合物、共試劑及相對反應物係在時間或空間上分開。

【0195】沉積做為可應用至本揭示內容之 EUV 光阻膜之前驅物及方法之進一步描述可見於國際申請案第 PCT/US19/31618 號，其公開為國際公開案第 WO 2019/217749 號、申請日為 2019 年 5 月 9 日、且發明名稱為「METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS」。除了有機錫 (II) 化合物、共試劑及相對反應物之外，膜亦可包括選擇性的材料，以修改膜之化學或物理性質，例如修改膜對 EUV 之敏感性或增強蝕刻抗性。可引入這類選擇性的材料，例如藉由在沉積於基板上之前之氣相形成期間進行摻雜、在膜沉積之後進行摻雜或兩者。在一些實施例中，可引入溫和的遠端 H₂ 電漿，以便，例如，以 Sn-H 取代一些 Sn-L 鍵，其可增加光阻在 EUV 下之反應性。

【0196】一般而言，方法可包括，將含金屬前驅物（例如，如有機錫 (II) 化合物或有機金屬化學劑）之蒸氣流與選擇性的共試劑蒸氣流及選擇性的相對反應物蒸氣流加以混合，以形成經聚合的有機金屬材料，並且沉積該有機金屬材料至半導體基板之表面上。在一些實施例中，將有機錫 (II) 化合物與共試劑及選擇性

的相對反應物加以混合，可形成經聚合的有機金屬材料。如本領域中具有通常技藝者將理解，在實質上連續的處理中，處理之混合及沉積時間可為同時進行的。

【0197】在示例性連續 CVD 處理中，將有機錫 (II) 化合物、共試劑及選擇性的相對反應物來源之二或更多氣體流（於分開的入口路徑中）導引至 CVD 設備之沉積腔室中，在此處於氣相中進行混合並反應，以在基板上形成團聚的聚合物材料（例如，透過金屬-氧-金屬鍵之形成）或膜。例如，可使用分開的注入入口或雙氣室噴淋頭，以引入氣體流。該設備係配置為使得有機錫 (II) 化合物、共試劑及選擇性的相對反應物流於腔室中混合，從而允許有機錫 (II) 化合物、共試劑及選擇性的相對反應物進行反應，以形成經聚合的有機金屬材料或膜（例如，金屬氧化物塗層或團聚的聚合物材料，例如透過金屬-氧-金屬鍵之形成）。

【0198】為了沉積金屬氧化物，CVD 處理通常是在減壓下進行，例如從 0.1 托 (Torr) 至 10 Torr。在一些實施例中，該處理係於從 1 Torr 至 2 Torr 之壓力下進行。基板之溫度較佳為低於反應物流之溫度。例如，基板溫度可從 0°C 至 250°C、或從環境溫度（例如，23°C）至 150°C。

【0199】為了沉積團聚的聚合物材料，CVD 處理通常在減壓下進行，例如從 10 mTorr 至 10 Torr。在一些實施例中，該處理係於從 0.5 至 2 Torr 下進行。基板之溫度較佳為等於或低於反應物流之溫度。例如，基板溫度可為從 0°C 至 250°C、或從環境溫度（例如，23°C）至 150°C。在各種處理中，在基板上之經聚合的有機金屬材料之沉積係以與表面溫度成反比之速率發生。不限制本技術之機制、功能或用途，一般相信來自這類氣相反應之產物變成更大的分子量，因為金屬原子透過共試劑及/或相對反應物而交聯，並接著凝結或沉積在基板上。在各種實施例中，龐大的烷基團（例如，由共試劑所提供）之立體障礙進一步阻止形成緻密堆積的網狀結構，並且產生具有增加孔隙率之低密度膜。

【0200】 使用乾式沉積方法之可能優點為，在膜成長時容易調變其組成。在 CVD 處理中，此可藉由在沉積期間改變有機錫 (II) 化合物與共試劑之相對流量而達成。沉積可在介於 30°C 與 200°C 之間且壓力介於 0.01 Torr 與 100 Torr 之間發生，但更通常介於約 0.1 Torr 與 10 Torr 之間。

【0201】 膜（例如，金屬氧化物塗層或團聚的聚合材料，例如透過金屬-氧-金屬鍵之形成）亦可藉由 ALD 處理來沉積。例如，在不同的時間引入有機錫 (II) 化合物、共試劑及選擇性的相對反應物，其代表著一 ALD 循環。有機錫 (II) 化合物與共試劑在表面上反應，從而在每一循環一次形成上達材料之一單層。此可允許優異地控制在整個表面上之膜厚度之均勻性。ALD 處理通常是在減壓下進行，例如從 0.1 Torr 至 10 Torr。在某些實施例中，該處理在從 1 Torr 至 2 Torr 下進行。基板溫度可為從 0°C 至 250°C、或從環境溫度（例如 23°C）至 150°C。該處理可為熱處理，或較佳為電漿輔助沉積。

【0202】 可對本文中之任何沉積方法進行修改，以允許使用二或更多不同的化合物。在一實施例中，使用二有機錫 (II) 化合物，其中每一化合物中之配位基為不同的。在另一實施例中，有機錫 (II) 化合物係與具有不同金屬基團之一共試劑一起使用。在一非限制性情況中，各種揮發性化合物之交替流動可提供混合的金屬層，例如使用具有第一金屬（例如，Sn）之有機錫 (II) 化合物及具有不同的第二金屬（例如，Te）之基於矽基的共試劑。

【0203】 此外，可對本文中之任何沉積方法進行修改，以允許使用二或更多不同的共試劑。在一實施例中，共試劑可提供不同的鍵合配位基給金屬中心。在另一實施例中，第一共試劑提供金屬原子，且第二共試劑提供 EUV 不穩定的配位基。在一非限制性情況中，各種共試劑之交替流動可提供 EUV 吸收基團之垂直梯度，例如在具有梯度的膜中。

【0204】再者，可對本文中之任何沉積方法進行修改，以提供一或更多層在膜或覆蓋層內。在一情況中，在各層中可使用不同的有機錫 (II) 化合物及/或共試劑。在另一情況中，各層可使用相同的前驅物，但最頂層可具有不同的化學組成（例如，不同密度的金屬-配位基鍵、不同的金屬、或不同的鍵合配位基，如藉由調變或改變共試劑所提供）。

【0205】本文中之處理可用於達成表面改質。在一些迭代（iteration）中，可使有機錫 (II) 化合物之蒸氣通過晶圓上。可加熱晶圓以提供熱能使反應進行。在一些迭代中，加熱可介於約 50°C 與約 250°C 之間。在一些例子中，可使用共試劑之脈衝，其藉由泵及/或吹淨步驟而隔開。例如，可在有機錫 (II) 化合物脈衝之間以脈衝式提供共試劑，導致 ALD 或類 ALD 生長。在其它例子中，有機錫 (II) 化合物及共試劑兩者可同時流動。使用於表面改質之元素之範例包括 I、F、Sn、Bi、Sb、Te、及這些化合物之氧化物或合金。

【0206】本文中之處理可用於藉由 ALD 或 CVD 而沉積薄的金屬氧化物或金屬。範例包括 SnO_x、BiO_x 及 Te。在沉積之後，可用 M_aR_bL_c 形式之烷基取代前驅物（如本文中其它地方所述）來覆蓋該膜。可使用相對反應物以更佳地去除配位基，並且可重複複數循環以確保基板表面之完全飽和。接著，該表面可準備用於沉積 EUV 敏感膜。一可能方法為，產生 SnO_x 薄膜。可能的化學方法包括，藉由使肆(二甲基胺基)錫與相對反應物（例如，水或 O₂ 電漿）循環以生長 SnO₂。在生長之後，可使用覆蓋劑。例如，可使異丙基參(二甲基胺基)錫蒸氣流過該表面上。

【0207】沉積處理可使用在任何有用的表面上。如本文所述，「表面」為在處理期間本技術之膜待沉積於其上或待暴露於 EUV 之表面。這類表面可存在於基板上（例如，膜待沉積於其上）、膜上（例如，覆蓋層待沉積於其上）、或覆蓋層上。

【0208】可採用任何有用的基板，包括適合微影處理（尤其是用於積體電路及其他半導體元件之生產）之任何材料構造。在一些實施例中，基板為矽晶圓。基板可為其上已經形成具有不規則表面形貌之特徵部（「下方形貌特徵部」）之矽晶圓。

【0209】這類下方形貌特徵部可包括在處理期間、在進行本技術方法之前材料已經被去除（例如，透過蝕刻）之區域、或者材料已經被添加（例如，透過沉積）之區域。這類先前處理可包括本技術之方法或迭代（**iterative**）處理中之其它處理方法，藉此在基板上形成二或更多層特徵部。不限制本技術之機制、功能或用途，一般相信在一些實施例中，相對於使用旋模法將光微影膜沉積在基板表面上之方法，本技術之方法提供了優點。這類優點可能源自於本技術之膜對下方特徵部之一致性而無需「填充」或以其它方式使這類特徵部平坦化、以及在廣泛材料表面上沉積膜之能力。

【0210】在某些實施例中，可製備進入的晶圓，使其具有期望材料之基板表面、且具有光阻圖案將轉移至其中之最上層材料。雖然材料選擇可取決於整合而改變，但一般希望所選擇的材料相對於 EUV 光阻或成像層可具有高選擇性（亦即，遠快於）之蝕刻。合適的基板材料可包括用以促進圖案化處理所施加之各種基於碳的膜（例如，可灰化的硬遮罩（AHM））、基於矽的膜（例如，矽、矽氧化物、矽氮化物、矽氮氧化物、或矽碳氮氧化物以及其摻雜形式，包括 SiO_x 、 SiO_xN_y 、 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 、 a-Si:H 、多晶 Si 、或 SiN ）、或任何其它（通常為犧牲型）膜。

【0211】在某些實施例中，基板為硬遮罩，其係使用在下方半導體材料之微影蝕刻中。硬遮罩可包括各種材料其中之任何者，各種材料包括非晶碳（ a-C ）、 SnO_x 、 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 SiO_xC 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 TiN 、 W 、摻雜有 W 的 C 、 WO_x 、

HfO₂、ZrO₂ 及 Al₂O₃。例如，基板可較佳地包括 SnO_x，例如 SnO₂。在各種實施例中，該層之厚度可為從 1 nm 至 100 nm、或從 2 nm 至 10 nm。

【0212】在某些非限制性的實施例中，基板包括下方層。可將下方層沉積在硬遮罩或其它層上，且通常位於成像層（或膜）之下方，如本文中所述。可使用下方層以改善 PR 之敏感度、增加 EUV 吸收度、及/或增加 PR 之圖案化效能。在待圖案化的基板上存在著會產生明顯地貌之元件特徵部之例子中，下方層之另一重要功能可為過度塗覆及平坦化已存在的地貌，俾使後續的圖案化步驟可在平坦表面上進行，且圖案之所有區域皆位於焦距中。對於這類的應用，可利用旋塗技術來塗佈下方層（或複數下方層其中至少一者）。當所使用的 PR 材料具有大量的無機成分（例如，其主要呈現出金屬氧化物架構）時，下方層可有利地為基於碳的膜，其係藉由旋塗或藉由乾式真空沉積處理而施加。該層可包括具有基於碳及氫的組成之各種可灰化的硬遮罩（AHM）膜，且該層可摻雜有額外的元素，例如鎢、硼、氮、或氟。

【0213】在某些實施例中，可使用表面活化操作，以將表面（例如，基板及/或膜之表面）活化而用於未來的操作。例如，對於 SiO_x 表面而言，可使用水或氧/氫電漿以在表面上產生羥基團。對於基於碳或碳氫的表面而言，可使用各種處理（例如，水、氫/氧、CO₂ 電漿、或臭氧處理）以產生羧酸或羥基團。這類方案對於改善光阻特徵部對基板之黏著性是很重要的，否則在搬運期間或在顯影期間之溶劑內可能會脫層或隆起。

【0214】亦可藉由引發表面中之粗糙度而增加可用於交互作用之表面積而增進黏著性，以及直接改善機械黏著性。例如，首先可使用利用 Ar 之濺射處理或其它非反應性的離子轟擊，以產生粗糙表面。接著，可以如上所述之期望的表面官能基（例如，羥基團及/或羧酸基團）來終止表面。在碳上，可使用組合方案，其中可使用化學反應性的含氧電漿（例如，CO₂、O₂、或 H₂O（或 H₂與 O₂

之混合物))以蝕刻掉具有局部非均勻性之膜之薄層，並同時以 $-OH$ 、 $-OOH$ 、或 $-COOH$ 基團來終止。這可在有偏壓或無偏壓下進行。配合上述之表面改質策略，對於直接黏附至基於無機金屬氧化物的光阻而言、或為了更進一步官能化之中間表面改質而言，此方案可具有基板表面之表面粗糙化及化學活化之雙重功能。

【0215】在各種實施例中，表面（例如，基板及/或膜之表面）包括暴露的羥基團在其表面上。一般而言，表面可為包括，或經過處理而產生，暴露的羥基表面之任何表面。藉由使用氧電漿、水電漿、或臭氧之基板表面處理，可在表面上形成這類羥基團。在其它實施例中，可對膜之表面進行處理，以提供暴露的羥基團，覆蓋層可施加於暴露的羥基團上。在各種實施例中，具有羥基末端的金屬氧化物層具有從 0.1 nm 至 20 nm、或從 0.2 nm 至 10 nm、或從 0.5 nm 至 5 nm 之厚度。

EUV 曝光處理

【0216】膜之 EUV 曝光可提供 EUV 曝光區域，此區域具有包含金屬原子 (M) 之活化反應性中心，反應性中心係藉由 EUV 中介的斷裂事件所產生。這類反應性中心可包含金屬懸鍵、M-H 基團、斷裂的 M-配位基團、二聚化的 M-M 鍵、或 M-O-M 橋接。

【0217】EUV 曝光在真空環境中可具有在約 10 nm 至約 20 nm 之範圍中之波長，例如，從 10 nm 至 15 nm 之波長，例如 13.5 nm。具體而言，圖案化可提供 EUV 曝光區域及 EUV 未曝光區域以形成圖案。

【0218】本技術可包括利用 EUV 以及 DUV 或電子束之圖案化。在這類圖案化中，輻射被聚焦至成像層之一或更多區域上。通常執行曝光以使成像層膜包括未暴露至輻射之一或更多區域。所得的成像層可包括複數曝光及未曝光區域，因

而產生圖案，該圖案係與藉由在後續的基板處理中添加材料至基板或自基板移除材料所形成之半導體元件之電晶體或其它特徵部之生成一致。本文中之有用的 EUV、DUV 及電子束輻射方法及設備包括習知的方法及設備。

【0219】在某些 EUV 微影技術中，有機硬遮罩（例如，PECVD 非晶氫化碳之可灰化硬遮罩）被圖案化。在光阻曝光期間，在光阻中及下方基板中，EUV 輻射被吸收，產生高能光電子（例如，約 100 eV），並接著產生橫向擴散數奈米之一連串的低能量二次電子（例如，約 10 eV）。這些電子增加在光阻中之化學反應之程度，增加其 EUV 劑量敏感度。然而，二次電子圖案在本質上為隨機的，並疊加於光學影像上。此非期望的二次電子曝光會導致解析度下降、可觀察到的線邊緣粗糙度（LER）及在圖案化光阻中之線寬變異。在後續的圖案轉移蝕刻期間，這些缺陷會被複製到待圖案化的材料中。

【0220】本文中揭示了真空整合的金屬硬遮罩處理及相關的真空整合硬體，其結合了膜形成（沉積/凝結）及光微影，且具有大大改善的 EUV 微影（EUVL）效能，例如較低的線邊緣粗糙度。

【0221】在本文中所述之各種實施例中，可使用沉積（例如，凝結）處理（例如，在例如為 Lam Vector®之 PECVD 工具中進行之 ALD 或 MOCVD），以形成含金屬膜之薄膜，這類光敏感金屬鹽或含金屬有機化合物（有機金屬化合物）在 EUV（例如，10 nm 至 20 nm 等級之波長下）中具有強吸收，EUV 例如在 EUVL 光源（例如，13.5 nm = 91.8 eV）之波長下。此膜在 EUV 曝光時進行光分解，並形成在後續蝕刻（例如，在導體蝕刻工具中，例如在 Lam 2300® Kiyo®中）期間做為圖案轉移層之金屬遮罩。

【0222】在沉積之後，通常在相當高的真空下藉由暴露至 EUV 光束以圖案化 EUV 可圖案化的薄膜。對於 EUV 曝光而言，接著可在與微影平臺（例如，晶圓步進機，例如由荷蘭 Veldhoven 之 ASML 所供應之 TWINSCAN NXE: 3300B®

平臺)整合之腔室中沉積含金屬膜，並於真空下傳送以避免在曝光前起反應。根據下列事實而促進與微影設備之整合：由於周遭氣體(例如， H_2O 、 O_2 等)對入射光子之強光學吸收，EUVL亦需要高度低壓。在其它實施例中，光敏感金屬膜之沉積及 EUV 曝光可在同一腔室中進行。

顯影處理，包括乾式顯影

【0223】 EUV 曝光或未曝光區域以及覆蓋層可藉由任何有用的顯影處理加以移除。在一實施例中，EUV 曝光區域可具有活化的反應性中心，例如金屬懸鍵、M-H 基團、或二聚化的 M-M 鍵。在特定實施例中，M-H 基團可藉由使用一或更多乾式顯影處理(例如，鹵化物化學品)而選擇性地移除。在其它實施例中，M-M 鍵可藉由使用濕式顯影處理(例如，使用熱乙醇及水以提供可溶的 $\text{M}(\text{OH})_n$ 基團)而選擇性地移除。在又其它實施例中，EUV 曝光區域係藉由使用濕式顯影(例如，藉由使用正型顯影劑)而移除。在一些實施例中，EUV 未曝光區域係藉由使用乾式顯影而移除。

【0224】 乾式顯影處理可包括使用鹵化物，例如基於 HCl 或 HBr 的處理。雖然本揭示內容不受限於任何特定的理論或操作機制，但應瞭解，方案應權衡乾式沉積的 EUV 光阻膜與清潔化學品(例如，HCl、HBr 及 BCl_3)之化學反應性，以利用蒸氣或電漿而形成揮發性產物。乾式沉積的 EUV 光阻膜可以上達 1 nm/s 之蝕刻速率加以移除。乾式沉積的 EUV 光阻膜藉由這些化學品之快速移除可應用於腔室清潔、背側清潔、晶邊清潔、及 PR 顯影。雖然可利用在各種溫度下之蒸氣(例如，大於 -10°C 之溫度下之 HCl 或 HBr、或大於 80°C 之溫度下之 BCl_3)來移除膜，但亦可使用電漿以進一步加速或增強反應性。

【0225】 電漿處理包括變壓器耦合式電漿(TCP)、感應耦合式電漿(ICP)、或電容耦合式電漿(CCP)，使用習知的設備及技術。例如，處理可在下列條件

第 64 頁，共 91 頁(發明說明書)

下進行：壓力 > 0.5 mTorr（例如，從 1 mTorr 至 100 mTorr）、功率位準 < 1000 W（例如， < 500 W）。溫度可從 30°C 至 300°C （例如， 30°C 至 120°C ）、流率為 100 至 1000 標準立方公分/分鐘（sccm）（例如，約 500 sccm），以進行從 1 至 3000 秒（例如，10 秒至 600 秒）。

【0226】當鹵化物反應物流含有氫氣及鹵化物氣體時，使用遠端電漿UV 輻射以從 H_2 及 Cl_2 及/或 Br_2 產生自由基，並且使氫與鹵化物自由基流至反應腔室以接觸在晶圓之基板層上之圖案化 EUV 光阻。合適的電漿功率可在 100 W 至 500 W 之範圍，不施加偏壓。應當瞭解，雖然這些條件適用於某些處理反應器，例如可購自 Lam Research Corporation, Fremont, CA 之 Kiyo 蝕刻工具，但根據處理反應器之能力可使用更廣範圍之處理條件。

【0227】在熱顯影處理中，在真空腔室（例如，烘箱）中使基板暴露至乾式顯影化學品（例如，路易斯酸）。合適的腔室可包括真空管線、乾式顯影鹵化氫化學品氣體（例如， HBr 、 HCl ）管線、及溫度控制用之加熱器。在某些實施例中，腔室內部可塗覆有抗腐蝕膜，例如有機聚合物或無機塗層。一種這類塗層為聚四氟乙烯（PTFE，例如 Teflon™）。這類材料可使用在本揭示內容之熱處理中，而不會有被電漿暴露所移除之風險。

【0228】取決於光阻膜及覆蓋層及其組成和性質，乾式顯影之處理條件可為 100 sccm 至 500 sccm 之反應物流（例如，500 sccm HBr 或 HCl ）、 -10°C 至 120°C （例如， -10°C ）之溫度、1 mTorr 至 500 mTorr（例如，300 mTorr）之壓力、無電漿、進行約 10 秒至 1 分鐘之時間。

【0229】在各種實施例中，本揭示內容之方法係結合了膜沉積、藉由氣相沉積之形成、（EUV）微影光圖案化、及乾式顯影之所有乾式步驟。在這類處理中，在 EUV 掃描機中進行光圖案化之後，基板可直接移動至乾式顯影蝕刻腔室。這

類處理可避免與濕式顯影相關之材料及製造成本。乾式處理亦可提供較大的可調性，並且提供進一步的 CD 控制及/或殘渣移除。

【0230】 在各種實施例中，藉由以熱、電漿（例如，包括可能經光活化的電漿，例如燈加熱的或 UV 燈加熱的）、或熱與電漿方法之組合，同時流動包含化學式 R_xZ_y 之化合物之乾式顯影氣體，可使 EUV 光阻（包含某些量的金屬、金屬氧化物及有機成分）進行乾式顯影，其中 $R = B、Al、Si、C、S、SO$ 且 $x > 0$ ， $Z = Cl、H、Br、F、CH_4$ 且 $y > 0$ 。乾式顯影可造成正型，其中 R_xZ_y 物種係選擇性地移除已曝光的材料並且留下未曝光的對應部分做為遮罩。在某些實施例中，有機錫氧化物的光阻膜之已曝光部分係藉由根據本揭示內容之乾式顯影加以移除。正型乾式顯影可藉由下列方式達成：使 EUV 曝光區域暴露至包含鹵化氫或氫與鹵化物（包括 HCl 及/或 HBr ）之流動而不擊發電漿、或暴露至 H_2 及 Cl_2 及/或 Br_2 之流動及遠端電漿或由電漿所產生之 UV 輻射以產生自由基，因而進行 EUV 曝光區域之選擇性乾式顯影（移除）。

【0231】 亦可採用濕式顯影方法。在特定實施例中，這類濕式顯影方法係用於去除 EUV 曝光區域，以提供正型光阻或負型光阻。示例性的、非限制性的濕式顯影可包括使用鹼性顯影劑（例如，水性鹼性顯影劑），例如包括銨之那些，例如氫氧化銨（ NH_4OH ）；基於銨的離子液體，例如氫氧化四甲基銨（ $TMAH$ ）、氫氧化四乙基銨（ $TEAH$ ）、氫氧化四丙基銨（ $TPAH$ ）、氫氧化四丁基銨（ $TBAH$ ）或其它氫氧化四烷基銨；有機胺，例如單、二、及三有機胺（例如，二乙胺、二乙胺、乙二胺、三亞乙基四胺）；或烷醇胺，例如單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或二甘醇胺。在其它實施例中，鹼性顯影劑可包括含氮鹼，例如具有化學式 $R^{N1}NH_2、R^{N1}R^{N2}NH、R^{N1}R^{N2}R^{N3}N$ 或 $R^{N1}R^{N2}R^{N3}R^{N4}N^+X^{N1-}$ 之化合物，其中每一 $R^{N1}、R^{N2}、R^{N3}$ 及 R^{N4} 係獨立地為有機取代基（例如，選擇性取代的烷基或本文中所述之任何者）或可接合在一起之二或更多有機取代基，且 X^{N1-} 可包括 OH^- 、

F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或其它本領域已知的四銨陽離子物種。這些鹼亦可包括雜環氮化合物，其中一些係描述在本文中。

【0232】 其它顯影方法可包括使用酸性顯影劑（例如，水性酸性顯影劑、或在有機溶劑中之酸顯影劑），其包括鹵化物（例如， HCl 或 HBr ）、有機酸（例如，甲酸、乙酸或檸檬酸）、或有機氟化合物（例如，三氟乙酸）；或使用有機顯影劑，例如酮（例如，2-庚酮、環己酮或丙酮）、酯（例如， γ -丁內酯或 3-乙氧基丙酸乙酯（EEP））、醇（例如，異丙醇（IPA）），或醚，例如乙二醇醚（例如，丙二醇甲基醚（PGME）、或丙二醇甲基醚乙酸酯（PGMEA））、以及其組合。

【0233】 在特定實施例中，正型顯影劑為水性鹼性顯影劑（例如，包括 NH_4OH 、TMAH、TEAH、TPAH 或 TBAH）。在其它實施例中，負型顯影劑為水性酸性顯影劑、在有機溶劑中之酸性顯影劑、或有機顯影劑（例如， HCl 、 HBr 、甲酸、三氟乙酸、2-庚酮、IPA、PGME、PGMEA 或其組合）。

施加後處理

【0234】 本文中之方法可包括任何有用的施加後處理，如以下所述。

【0235】 為了背側及晶邊清潔處理，可將蒸氣及/或電漿限制於晶圓之特定區域，以確保僅移除背側及晶邊而在晶圓正面上不會有任何膜劣化。正被移除之乾式沉積的 EUV 光阻膜通常係由 Sn、O 及 C 所構成，但相同的清潔方案可擴展至其它金屬氧化物光阻及材料之膜。此外，此方案亦可使用於膜剝除及 PR 重工。

【0236】 取決於光阻膜及組成及性質，合適的乾式晶邊及背側清潔之處理條件可為：100 sccm 至 500 sccm 之反應物流（例如，500 sccm 之 HCl 、 HBr 、或 H_2 及 Cl_2 或 Br_2 、 BCl_3 或 H_2 ）、 $-10^\circ C$ 至 $120^\circ C$ （例如， $20^\circ C$ ）之溫度、20 mTorr 至 500 mTorr（例如，300 mTorr）之壓力、高頻（例如，13.56 MHz）下 0 至 500W

之電漿功率、約 10 秒至 20 秒之持續時間。應當瞭解，雖然這些條件係用於某些處理反應器，例如可購自 Lam Research Corporation, Fremont, CA 之 Kiyo 蝕刻工具，但根據處理反應器之能力可使用更廣範圍之處理條件。

【0237】光微影處理通常涉及一或更多烘烤步驟，以促進用以在光阻之曝光區域與未曝光區域之間產生化學對比所需之化學反應。對於大量生產（HVM）而言，這類烘烤步驟通常在軌道機上進行，晶圓在軌道機中於周圍空氣或在某些情況下在 N_2 流中、於預設溫度下在熱板上接受烘烤。在這些烘烤步驟期間，更小心地控制烘烤環境以及在環境中導入額外反應性氣體成分可能有助於進一步減少劑量需求及/或改善圖案保真性。

【0238】根據本揭示內容之各種態樣，對於基於金屬及/或金屬氧化物的光阻之一或更多後處理係發生在沉積之後（例如，施加後烘烤（PAB））及/或在曝光之後（例如，曝光後烘烤（PEB））及/或在顯影之後（例如，顯影後烘烤（PDB）），其能增加在已曝光與未曝光光阻之間之材料性質差異，因此減少劑量對尺寸（DtS）、改善 PR 輪廓、以及改善在後續的乾式顯影之後之線邊緣粗糙度及線寬粗糙度（LER/LWR）。這類處理可涉及具有溫度、氣體環境、及水氣控制之熱處理，在後續的處理中得到改善的乾式顯影效能。在某些情況中，可使用遠端電漿。

【0239】在施加後處理（例如，PAB）之情況中，在沉積之後且在曝光之前可使用具有溫度、氣體環境（例如，空氣、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 O_3 、 CH_4 、 CH_3OH 、 N_2 、 H_2 、 NH_3 、 N_2O 、 NO 、Ar、He、或其混合物）或真空、及水氣控制之熱處理，以改變未曝光的金屬及/或金屬氧化物光阻之組成。此改變可增加材料之 EUV 敏感度，且因此可在曝光及乾式顯影之後達成較低的劑量對尺寸及邊緣粗糙度。

【0240】在曝光後處理（例如，PEB）之情況中，可使用具有溫度、氣體環境（例如，空氣、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 O_3 、 CH_4 、 CH_3OH 、 N_2 、 H_2 、 NH_3 、 N_2O 、

NO、Ar、He、或其混合物)或真空、及水氣控制之熱處理，以改變未曝光與已曝光的光阻兩者之組成。此改變可增加在未曝光與已曝光的光阻之間之組成/材料性質差異、以及在不曝光與已曝光的光阻之間之乾式顯影蝕刻氣體之蝕刻率差異。藉此可達成較高的蝕刻選擇性。由於此改善的選擇性，可獲得較方正的 PR 輪廓，具有改善的表面粗糙度及/或較少光阻剩餘物殘渣。在特定實施例中，可在空氣中以及在水氣及 CO₂ 之選擇性存在下執行 PEB。

【0241】在顯影後處理(例如，顯影後烘烤或 PDB)之情況中，可使用具有溫度、氣體環境(例如，空氣、H₂O、CO₂、CO、O₂、O₃、CH₄、CH₃OH、N₂、H₂、NH₃、N₂O、NO、Ar、He、或其混合物)或真空(例如，具有 UV)、及水氣控制之熱處理，以改變未曝光的光阻之組成。在特定實施例中，條件亦包括使用電漿(例如，包括 O₂、O₃、Ar、He、或其混合物)。此改變可增加材料硬度，若將該膜使用做為蝕刻下方基板時之光阻遮罩時可能是有利的。

【0242】在這些情況中，在替代性實行例中，熱處理可被遠端電漿處理所取代以增加反應性物種，以降低反應之能量障壁並且增加產率。遠端電漿可產生更多的反應性自由基，且因此降低處理之反應溫度/時間，導致產率增加。

【0243】因此，可施加一或更多處理以對光阻本身進行改質，以增加乾式顯影選擇性。此熱或自由基改質可增加在不曝光與已曝光的材料之間之對比，且因此增加後續的乾式顯影步驟之選擇性。可藉由調整處理條件(包括溫度、氣流、水氣、壓力、及/或 RF 功率)，調整未曝光與已曝光的材料之材料性質之間之差異。乾式顯影(其不受濕式顯影劑溶劑中之材料溶解度之限制)所賦予之大處理寬容度係允許施加更積極的條件，進一步增強可達成之材料對比。所得的高材料對比係回饋更寬的製程窗給乾式顯影，因而能增加產率、降低成本、及改善缺陷。

【0244】經濕式顯影的光阻膜之實質限制為受限溫度之烘烤。由於濕式顯影仰賴材料溶解度，所以加熱至或超過 220°C，例如，可能大幅增加含金屬 PR 膜

之已曝光與未曝光區域兩者中之交聯程度，導致兩者在濕式顯影溶劑中變得不可溶，使得該膜之濕式顯影不再確實。例如，對於經濕式旋塗或經濕式顯影的含金屬 PR 膜而言，可實施例如 PAB、PEB 之烘烤，例如在低於 180°C 或低於 200°C 或低於 250°C 之溫度下。對於經乾式顯影的光阻膜（其仰賴 PR 之已曝光與未曝光區域之間之蝕刻率差異（亦即，選擇性）而僅僅移除光阻之已曝光或未曝光區域）而言，PAB、PEB、或 PDB 中之處理溫度可在遠遠較廣的範圍內變化，以調整及最佳化處理製程，例如，從約 90°C 至 250°C（例如 90°C 至 190°C、90°C 至 600°C、100°C 至 400°C、125°C 至 300°C），從約 170°C 至 250°C 或更高（例如 190°C 至 240°C）（例如，對於 PAB、PEB 及或 PDB）。利用所述範圍中之較高處理溫度，已經得到降低的蝕刻率及更高的蝕刻選擇性。

【0245】在特定實施例中，PAB、PEB 及或 PDB 處理可在下列條件下進行：在 100 sccm 至 10000 sccm 範圍中之氣體流動、數個百分比上至 100%（例如，20%-50%）之水氣含量、在大氣壓與真空之間之壓力、約 1 至 15 分鐘（例如，約 2 分鐘）之持續時間。

【0246】可使用這些發現來調整處理條件，以客製化或最佳化用於特定材料及情況之處理。例如，特定 EUV 劑量搭配約 20% 濕度下之空氣、220°C 至 250°C PEB 熱處理約 2 分鐘所達成之選擇性可類似於約 30% 較高的 EUV 劑量不搭配這類熱處理之選擇性。因此，取決於半導體處理操作之選擇性需求限制，可使用熱處理（如本文中所述）以降低所需的 EUV 劑量。或者，若需要較高的選擇性且可客製化較高劑量，則可獲得比濕式顯影背景下遠遠更高的選擇性（上達 100 倍，曝光對未曝光）。

【0247】其它步驟可包括原位量測，在原位量測中可在光微影處理期間評估物理及結構特性（例如，臨界尺寸、膜厚度等）。用以實行原位量測之模組包括，

例如，散射測量、橢圓量測、下游質量光譜、及/或電漿增強的下游光學發射光譜模組。

設備

【0248】本揭示內容亦包括用以實施本文中所述之任何方法之任何設備。在一實施例中，用於沉積膜之設備包括：沉積模組，包括一腔室，藉由在共試劑之存在下提供有機錫 (II) 以沉積 EUV 敏感材料做為膜；圖案化模組，包括具有次 30 nm 波長輻射之來源之 EUV 光微影工具；及顯影模組，包括用以顯影該膜之腔室。

【0249】該設備可更包括控制器，控制器具有用於這類模組之指令。在一實施例中，控制器包括一或更多記憶體裝置、一或更多處理器、及系統控制軟體，系統控制軟體係編碼有用於執行膜或覆蓋層沉積之指令。這類包括可包括：在沉積模組中，沉積有機錫 (II) 化合物與共試劑做為膜在基板或光阻層之頂表面上；在圖案化模組中，直接藉由 EUV 曝光、利用次 30 nm 解析度將該膜進行圖案化，藉此在該膜內形成圖案；及在顯影模組中，顯影該膜。在特定實施例中，顯影模組係提供 EUV 曝光區域或 EUV 未曝光區域之去除，藉此在該膜內提供圖案。

【0250】圖 4 描繪處理站 400 之實施例之示意圖，處理站 400 具有處理腔室本體 402，用於維持適合進行所述的乾式剝除及顯影實施例之低壓環境。複數處理站 400 可包括在共同的低壓處理工具環境中。例如，圖 5 描繪多站式處理工具 500（例如，可購自 Lam Research Corporation, Fremont, CA 之 VECTOR®處理工具）之實施例。在一些實施例中，處理站 400 之一或更多硬體參數（包括以下所詳細討論者）可藉由一或更多電腦控制器 450 而以編程方式調整。

【0251】處理站可配置為叢集工具中之模組。圖 7 描繪具有真空整合式沉積及圖案化模組之半導體處理叢集工具架構，適用於進行本文中所述之實施例。這

類叢集處理工具架構可包括光阻沉積、光阻曝光（EUV 掃描機）、光阻乾式顯影及蝕刻模組，如本文中參照圖 6 及 7 所述。

【0252】 在一些實施例中，可在同一模組中連續地執行某些處理功能，例如乾式顯影及蝕刻。本揭示內容之實施例關於方法及設備，用於在 EUV 掃描機中進行光圖案化之後，接收晶圓（包括配置在待蝕刻層或層堆疊上之已光圖案化的 EUV 光阻薄膜層）至乾式顯影蝕刻腔室；乾式顯影已光圖案化的 EUV 光阻薄膜層；接著使用已圖案化的 EUV 光阻做為遮罩來蝕刻下方層，如本文中所述。

【0253】 回到圖 4，處理站 400 與反應物輸送系統 401a 流體連通，反應物輸送系統 401a 用於藉由連接部 405 將處理氣體輸送至分配噴淋頭 406。反應物輸送系統 401a 可選地包括混合容器 404，用於混合及/或調節處理氣體以輸送至噴淋頭 406。一或更多混合容器入口閥 420 可控制處理氣體至混合容器 404 之引入。當使用電漿暴露時，亦可將電漿輸送至噴淋頭 406 或可在處理站 400 中產生電漿。處理氣體可包括，例如，本文中所述之任何者，例如有機錫 (II) 化合物、共試劑、或相對反應物。

【0254】 圖 4 包括可選的汽化點 403，用於將待供應至混合容器 404 之液體反應物汽化。液體反應物可包括有機錫 (II) 化合物、共試劑、或相對反應物。在一些實施例中，液體流量控制器（LFC）可設置在汽化點 403 上游，以控制用於汽化及輸送至處理站 400 之液體之質流。例如，LFC 可包括位於 LFC 下游之熱質流計（MFM）。接著，可調整 LFC 之柱塞閥，以因應於由比例-積分-微分（PID）控制器（與 MFM 係電性連接）所提供之反饋控制信號。

【0255】 噴淋頭 406 將處理氣體朝向基板 412 分配。在圖 4 所示之實施例中，基板 412 位於噴淋頭 406 下方，並且顯示為置於基座 408 上。噴淋頭 406 可具有任何適當的形狀，並且可具有任何適當數目及配置之通口，用以分配處理氣體至基板 412。

【0256】 在一些實施例中，基座 408 可上升或下降，以使基板 412 暴露至在基板 412 與噴淋頭 406 之間之容積。應當了解，在一些實施例中，可藉由適當的電腦控制器 450 而編程地調整基座高度。

【0257】 在某些實施例中，基座 408 可透過加熱器 410 來控制溫度。在一些實施例中，如所揭示的實施例所述，在已光圖案化的光阻之非電漿的熱暴露至乾式顯影化學品（例如，HBr、HCl、或 BCl_3 ）期間，可將基座 408 加熱至大於 0°C 且上達 300°C 或更高之溫度，例如 50°C 至 120°C ，例如約 65°C 至 80°C 。

【0258】 此外，在一些實施例中，處理站 400 之壓力控制可藉由蝶形閥 418 來提供。如圖 4 之實施例中所示，蝶形閥 418 節流由下游真空泵（未顯示）所提供之真空。然而，在一些實施例中，處理站 400 之壓力控制亦可藉由改變一或更多氣體導入至處理站 400 之流率而加以調整。

【0259】 在一些實施例中，噴淋頭 406 之位置可相對於基座 408 而加以調整，以改變在基板 412 與噴淋頭 406 之間之容積。此外，應當了解，在本揭示內容之範疇內，基座 408 及/或噴淋頭 406 之垂直位置可藉由任何適當的機構而加以改變。在一些實施例中，基座 408 可包括旋轉軸，用於旋轉基板 412 之位向。應當了解，在一些實施例中，這些示例性調整其中一或更多者可藉由一或更多適當的電腦控制器 450 而編程地加以實施。

【0260】 在可使用電漿時，例如在溫和的、基於電漿的乾式顯影實施例及/或在相同腔室中實施之蝕刻操作中，噴淋頭 406 及基座 408 係電性連接至用以提供能量給電漿 407 之射頻（RF）電源 414 及匹配網路 416。在一些實施例中，可藉由控制處理站壓力、氣體濃度、RF 源功率、RF 源頻率、以及電漿功率脈衝時序其中一或多者而控制電漿能量。例如，可於任何適當功率下操作 RF 電源 414 及匹配網路 416，以形成具有期望的自由基物種組成之電漿。合適功率之範例上達約 500 W。

【0261】 在一些實施例中，用於控制器 450 之指令可透過輸入/輸出控制（IOC）序列指令而提供。在一範例中，用於設定處理階段之條件之指令可包括在處理配方之相對應的配方階段中。在一些例子中，可依序地設置處理配方階段，使得用於處理階段之所有指令與該處理階段係同時執行。在一些實施例中，用以設定一或更多反應器參數之指令可包括在配方階段中。例如，配方階段可包括用於設定乾式顯影化學品反應物氣體（例如 HBr 或 HCl）之流率之指令、以及用於配方階段之時間延遲指令。在一些實施例中，控制器 450 可包括下述關於圖 5 之系統控制器 550 之任何特徵。

【0262】 如上所述，一或更多處理站可包括在多站式處理工具中。圖 5 顯示多站式處理工具 500 之實施例之示意圖，具有入站裝載室 502 及出站裝載室 504，入站裝載室 502 及出站裝載室 504 其中任一者或兩者可包括遠端電漿源。在大氣壓力下之機器人 506 係用以將晶圓從晶舟（透過盒 508 而裝載）經由大氣埠 510 移動至入站裝載室 502 中。藉由機器人 506 將晶圓放置在入站裝載室 502 中之基座 512 上，關閉大氣埠 510，並且抽空裝載室。在入站裝載室 502 包括遠端電漿源之情況中，可使晶圓在被導入處理腔室 514 之前、在裝載室中暴露至遠端電漿處理，以處理矽氮化物表面。此外，晶圓亦可在入站裝載室 502 中進行加熱，例如，以移除濕氣及吸附的氣體。接著，打開通往處理腔室 514 之腔室傳送埠 516，另一機器人（未顯示）將晶圓放置在反應器中、且在反應器中所示之第一站之基座上，以進行處理。雖然圖 5 中所繪示之實施例包括裝載室，但應當了解，在一些實施例中，晶圓可直接進入處理站中。

【0263】 在圖 5 所示之實施例中，所描繪的處理腔室 514 包括四處理站，編號為 1 到 4。每一處理站具有加熱的基座（顯示於處理站 1 之 518）及氣體管線入口。應當了解，在一些實施例中，每一處理站可具有不同或多個目的。例如，在一些實施例中，處理站可在乾式顯影與蝕刻處理模式之間進行切換。額外或替

代地，在一些實施例中，處理腔室 514 可包括一或更多匹配成對的乾式顯影及蝕刻處理站。儘管所描繪的處理腔室 514 包括四處理站，但應當理解，根據本揭示內容之處理腔室可具有任何適當數目之處理站。例如，在一些實施例中，處理腔室可具有五或更多處理站，然而在其它實施例中，處理腔室可具有三或更少處理站。

【0264】圖 5 描繪晶圓搬運系統 590 之實施例，用以在處理腔室 514 中傳送晶圓。在一些實施例中，晶圓搬運系統 590 可在各種處理站之間及/或在處理站與裝載室之間傳送晶圓。應當了解，可採用任何適當的晶圓搬運系統。非限制性範例包括晶圓旋轉架及晶圓搬運機器人。圖 5 亦描繪系統控制器 550 之實施例，用以控制處理工具 500 之處理條件及硬體狀態。系統控制器 550 可包括一或更多記憶體裝置 556、一或更多大容量儲存裝置 554、及一或更多處理器 552。處理器 552 可包括 CPU 或電腦、類比及/或數位輸入輸出連接、步進馬達控制器板等。

【0265】在一些實施例中，系統控制器 550 控制處理工具 500 之所有活動。系統控制器 550 執行系統控制軟體 558，系統控制軟體 558 係儲存於大容量儲存裝置 554 中、載入至記憶體裝置 556 中、並且在處理器 552 上執行。或者，可將控制邏輯硬編碼於控制器 550 中。為了這些目的，可使用特殊應用積體電路、可編程邏輯裝置（例如，場域可編程閘陣列，或 FPGA）及類似者。在以下討論中，在使用「軟體」或「編碼」之任何情況中，可適當地使用功能上相似的硬編碼邏輯。系統控制軟體 558 可包括用以控制以下者之指令：時序、氣體之混合、氣體流率、腔室及/或處理站壓力、腔室及/或處理站溫度、晶圓溫度、目標功率位準、RF 功率位準、基板基座、夾盤及/或托座位置、及藉由處理工具 500 而執行之特定處理之其它參數。系統控制軟體 558 可以任何適當的方式加以配置。例如，可撰寫各種處理工具構件子程序或控制物件，以控制用於實行各種處理工具處理之

處理工具構件之操作。系統控制軟體 558 可以任何適當的電腦可讀程式語言加以編碼。

【0266】 在一些實施例中，系統控制軟體 558 可包括輸入輸出控制（IOC）序列指令，用以控制上述之各種參數。在一些實施例中，可採用儲存於與系統控制器 550 相聯繫之大容量儲存裝置 554 及/或記憶體裝置 556 上之其它電腦軟體及/或程式。用於此目的之程式或程式片段之範例包括基板定位程式、處理氣體控制程式、壓力控制程式、加熱器控制程式、及電漿控制程式。

【0267】 基板定位程式可包括用於處理工具構件之程式碼，用於將基板裝載至基座 518 上以及控制在基板與處理工具 500 之其它零件之間之間距。

【0268】 處理氣體控制程式可包括用以控制各種氣體組成（例如，如本文中所述之 HBr 或 HCl 氣體）及流率、以及可選地用以在沉積之前使氣體流動至一或更多處理站中以穩定處理站壓力之編碼。壓力控制程式可包括用以控制處理站內壓力之編碼，其係藉由調節，例如，在處理站之排氣系統中之節流閥、進入處理站之氣體流動等來控制。

【0269】 加熱器控制程式可包括用以控制至加熱單元之電流之編碼，加熱單元係用以加熱基板。或者，加熱器控制程式可控制熱轉移氣體（例如，氦）至基板之傳送。

【0270】 根據本文中之實施例，電漿控制程式可包括用以對施加至一或更多處理站中之處理電極之 RF 功率位準進行設定之編碼。

【0271】 根據本文中之實施例，壓力控制程式可包括用以維持在反應腔室中之壓力之編碼。

【0272】 在一些實施例中，可具有與系統控制器 550 相聯繫之使用者介面。使用者介面可包括顯示螢幕、設備及/或處理條件之圖形軟體顯示、以及使用者輸入裝置，例如指示裝置、鍵盤、觸控螢幕、麥克風、等。

【0273】 在一些實施例中，由系統控制器 550 所調整之參數可能與處理條件有關。非限制性範例包括處理氣體組成及流率、溫度、壓力、電漿條件（例如，RF 偏壓功率位準）等。這些參數可以配方之形式而提供給使用者，配方可利用使用者介面來輸入。

【0274】 藉由系統控制器 550 之類比及/或數位輸入連接，可自各種處理工具感測器而提供用以監控處理之訊號。用以控制處理之訊號可在處理工具 500 之類比及數位輸出連接上進行輸出。可受監控之處理工具感測器之非限制性範例包括質流控制器、壓力感測器（例如，壓力計）、熱偶等。適當編程的反饋及控制演算法可與來自這些感測器之資料一起用來維持處理條件。

【0275】 系統控制器 550 可提供用以實施上述沉積處理之程式指令。程式指令可控制各種處理參數，例如 DC 功率位準、RF 偏壓功率位準、壓力、溫度、等。根據本文中所述之各種實施例，指令可控制參數，以操作乾式顯影及/或蝕刻處理。

【0276】 典型地，系統控制器 550 將包括一或更多記憶體裝置、以及用以執行指令之一或更多處理器，使得設備將執行根據所揭示的實施例之方法。機器可讀媒體可耦接至系統控制器 550，該機器可讀媒體包括用以根據所揭示的實施例而控制處理操作之指令。

【0277】 在一些實行例中，系統控制器 550 為系統之一部分，其可為上述範例之一部分。這類系統可包括半導體處理設備，包括一或更多處理工具、一或更多腔室、用以進行處理之一或更多平台、及/或特定的處理構件（晶圓基座、氣體流動系統、等）。這些系統可與電子元件整合，電子元件係用以於半導體晶圓或基板之處理之前、期間內、及之後控制它們的操作。電子元件可稱為「控制器」，控制器可控制一或更多系統之各種構件或子部分。根據處理條件及/或系統類型，系統控制器 550 可被編程，以控制本文中所揭示的任何處理，包括處理氣體

之輸送、溫度設定（例如，加熱及/或冷卻）、壓力設定、真空設定、功率設定、射頻（RF）產生器設定、RF 匹配電路設定、頻率設定、流率設定、流體輸送設定、定位及操作設定、晶圓傳遞進入與離開連接至特定系統或與特定系統接合之工具及其它傳遞工具及/或裝載室。

【0278】 廣義而言，系統控制器 550 可定義為具有用以接收指令、發出指令、控制操作、使清洗操作得以進行、使終點測量得以進行、及達成類似功能之各種積體電路、邏輯、記憶體、及/或軟體之電子元件。積體電路可包括儲存程式指令之韌體形式之晶片、數位信號處理器（DSP）、定義為特殊應用積體電路（ASIC）之晶片、及/或一或更多微處理器、或執行程式指令（例如，軟體）之微控制器。程式指令可為以各種單獨設定（或程式檔案）之形式通訊至系統控制器 550 之指令，定義了用以在半導體晶圓上、或對半導體晶圓、或對系統實施特定處理之操作參數。在一些實施例中，操作參數可為由製程工程師所定義以在晶圓之一或更多層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路、及/或晶粒之製造期間內完成一或更多處理步驟之配方之一部分。

【0279】 在一些實行例中，系統控制器 550 可為電腦之一部分或耦接至電腦，該電腦與系統整合、耦接至系統、以其它方式網路連接至系統、或其組合。例如，系統控制器 550 可在「雲端」或晶圓廠主機電腦系統之全部或部分中，允許晶圓處理之遠端控制。電腦可使得對系統之遠端控制得以進行，以監控製造操作之當前處理、檢驗過去製造操作之歷史記錄、檢驗複數製造操作之趨勢或效能評量、改變當前處理之參數、設定在當前處理之後之處理步驟、或開始新的處理。在一些範例中，遠端電腦（例如，伺服器）可透過網路而將處理配方提供至系統，網路可包括區域網路或網際網路。遠端電腦可包括使用者介面，使用者介面使得參數及/或設定之輸入或編程得以進行，參數及/或設定接著從遠端電腦被傳遞至該系統。在一些範例中，系統控制器 550 接收數據形式之指令，指令為待

於一或更多操作期間內執行之處理步驟其中每一者指定了複數參數。應當了解，該等參數可針對待執行之處理類型、以及系統控制器 550 與其接合或對其進行控制之工具類型。因此，如上所述，系統控制器 550 可為分散式的，例如藉由包括以網路連接在一起並朝著共同目標（例如本文所述之處理及控制）工作之一或更多獨立控制器。用於這類目標之分散式控制器之範例為，與位於遠端（例如，在平台等級或做為遠端電腦之一部分）之一或更多積體電路進行通訊之腔室中之一或更多積體電路，其結合以控制腔室中之處理。

【0280】 非限制性地，示例性系統可包括電漿蝕刻腔室或模組、沉積腔室或模組、旋轉清洗腔室或模組、金屬電鍍腔室或模組、清洗腔室或模組、斜邊蝕刻腔室或模組、物理氣相沉積（PVD）腔室或模組、化學氣相沉積（CVD）腔室或模組、ALD 腔室或模組、原子層蝕刻（ALE）腔室或模組、離子植入腔室或模組、軌道腔室或模組、EUV 微影腔室（掃描機）或模組、乾式顯影腔室或模組、及關於或用於半導體晶圓之加工及/或製造之任何其它半導體處理系統。

【0281】 如上所述，取決於待由工具所執行之一或更多處理步驟，系統控制器 550 可與下列之一或多者通訊：其它工具電路或模組、其它工具構件、叢集工具、其它工具介面、相鄰工具、鄰近工具、位於工廠各處之工具、主電腦、另一控制器、或在半導體製造工廠中將晶圓容器移入及移出工具位置及/或裝載埠之材料傳送用工具。

【0282】 現在描述感應耦合式電漿（ICP）反應器，在某些實施例中，其可適用於適合實行某些實施例之蝕刻操作。雖然本文中係描述 ICP 反應器，但應理解，在一些實施例中，亦可使用電容耦合式電漿反應器。

【0283】 圖 6 概要地顯示感應耦合式電漿設備 600 之橫剖面圖，其適合實行某些實施例或實施例態樣（例如，乾式顯影及/或蝕刻），該設備之範例為由 Lam Research Corp. of Fremont, CA 所生產之 Kiyo®反應器。在其它實施例中，可使用

第 79 頁，共 91 頁 (發明說明書)

具有進行本文中所述之乾式顯影及/或蝕刻處理之功能之其它工具或工具類型來實施。

【0284】感應耦合式電漿設備 600 包括整體處理腔室 624，其在結構上由腔室壁 601 及窗部 611 所界定。腔室壁 601 可由不鏽鋼或鋁所製成。窗部 611 可由石英或其它介電材料所製成。可選的内部電漿柵 650 將整體處理腔室分為上部子腔室 602 及下部子腔室 603。在大部分實施例中，可將電漿柵 650 移除，從而利用由子腔室 602 及 603 所構成之腔室空間。夾盤 617 係位於下部子腔室 603 內靠近底部內表面處。夾盤 617 係用以接收及固持半導體晶圓 619，以在其上實施蝕刻及沉積處理。夾盤 617 可為用以支撐晶圓 619（當其存在時）之靜電夾盤。在一些實施例中，邊緣環（未顯示）環繞著夾盤 617，且邊緣環之上表面與晶圓 619（當存在於夾盤 617 上時）之上表面大約為平面。夾盤 617 亦包括靜電電極，用以夾持與去夾持晶圓 619。為此，可提供濾波器及 DC 箝位電源（未顯示）。

【0285】亦可提供其它控制系統，以將晶圓 619 抬升而離開夾盤 617。可利用 RF 電源 623 而使夾盤 617 帶電。RF 電源 623 經由連接部 627 而連接至匹配電路 621。匹配電路 621 經由連接部 625 而連接至夾盤 617。以此方式，RF 電源 623 連接至夾盤 617。在各種實施例中，可將靜電夾盤之偏壓電源設定為約 50V、或取決於依據所揭示的實施例所執行之處理而設定為不同的偏壓電源。例如，偏壓電源可在約 20 Vb 與約 100 V 之間、或在約 30 V 與約 150 V 之間。

【0286】用於電漿產生之構件包括位於窗部 611 上方之線圈 633。在一些實施例中，線圈沒有使用在所揭示的實施例中。線圈 633 係由導電材料所製成，並且包括至少一整圈。顯示於圖 6 之線圈 633 之範例包括三圈。線圈 633 之橫剖面係以符號顯示，其中具有「X」之線圈係旋轉延伸進入頁面，而具有「●」之線圈係旋轉延伸出頁面。用於電漿產生之構件亦包括 RF 電源 641，用以將 RF 功率供應至線圈 633。一般而言，RF 電源 641 經由連接部 645 而連接至匹配電路 639。

匹配電路 639 經由連接部 643 而連接至線圈 633。以此方式，RF 電源 641 連接至線圈 633。可選的法拉第屏蔽 649 係位於線圈 633 與窗部 611 之間。法拉第屏蔽 649 可與線圈 633 維持相隔開之關係。在一些實施例中，法拉第屏蔽 649 係緊接位於窗部 611 上方。在一些實施例中，法拉第屏蔽係在窗部 611 與夾盤 617 之間。在一些實施例中，法拉第屏蔽與線圈 633 並非維持相隔開之關係。例如，法拉第屏蔽可直接在窗部下方而沒有間隙。線圈 633、法拉第屏蔽 649、及窗部 611 每一者係配置為彼此實質上平行。法拉第屏蔽 649 防止金屬或其它物種沉積於處理腔室之窗部 611 上。

【0287】處理氣體可經由位於上部子腔室 602 中之一或更多主氣流入口 660、及/或經由一或更多側氣流入口 670 而流入處理腔室。同樣地，雖然未明確顯示，類似的氣流入口可用於將處理氣體供應至電容耦合式電漿處理腔室。真空泵（例如，一或二級機械乾式泵及/或渦輪分子泵）640 可用於將處理氣體自處理腔室 624 抽出，並維持處理腔室 624 內之壓力。例如，在 ALD 之吹淨（purge）操作期間，真空泵可用於將下部子腔室 603 排空。閥控的管道可用於將真空泵流體連接至處理腔室，以便選擇性地控制由真空泵所提供之真空環境之應用。在操作電漿處理期間，此可藉由採用閉迴路控制的限流裝置（例如，節流閥（未顯示）或鐘擺閥（未顯示））而達成。同樣地，亦可採用通往電容耦合式電漿處理腔室之真空泵及閥控的流體連接。

【0288】在設備 600 之操作期間，可經由氣流入口 660 及/或 670 以供應一或更多處理氣體。在某些實施例中，可僅經由主氣流入口 660、或僅經由側氣流入口 670 而供應處理氣體。在一些例子中，圖中所示之氣流入口可用，例如，更多之複雜氣流入口、一或更多噴淋頭來取代。法拉第屏蔽 649 及/或可選的柵 650 可包括容許處理氣體輸送至處理腔室之內部通道及孔洞。法拉第屏蔽 649 及可選的柵 650 其中任一或兩者可做為噴淋頭以輸送處理氣體。在一些實施例中，液體

汽化及輸送系統可位於處理腔室之上游，使得一旦液體反應物或前驅物汽化時，經汽化的反應物或前驅物會經由氣流入口 660 及/或 670 而被導入處理腔室。

【0289】射頻功率係自 RF 電源 641 供應至線圈 633，使得 RF 流流過線圈 633。流過線圈 633 之 RF 流會產生電磁場在線圈 633 周圍。電磁場在上部子腔室 602 內產生感應電流。所產生之各種離子及自由基與晶圓 619 之物理及化學交互作用會蝕刻晶圓 619 之特徵部、並在晶圓 619 上選擇性地沉積膜層。

【0290】若使用電漿柵 650，因而具有上部子腔室 602 及下部子腔室 603 兩者，則感應電流會作用於存在上部子腔室 602 中之氣體上，以在上部子腔室 602 中產生電子-離子電漿。可選的內部電漿柵 650 會限制下部子腔室 603 中之熱電子數量。在一些實施例中，設計並操作設備 600，使得下部子腔室 603 中之電漿為離子-離子電漿。

【0291】上部之電子-離子電漿與下部之離子-離子電漿兩者皆可包括正及負離子，然而離子-離子電漿將具有較大之負離子對正離子比率。揮發性蝕刻及/或沉積副產物可經由開口 622 而自下部子腔室 603 移除。本文所揭示的夾盤 617 可操作於在約 10°C 與約 250°C 之間之升高之溫度下。溫度將取決於處理操作及特定配方。

【0292】當安裝於無塵室或製造設施中時，設備 600 可耦接至廠務設施（未顯示）。廠務設施包括提供處理氣體、真空、溫度控制、以及環境微粒控制之管路。廠務設施係耦接至設備 600，當安裝於目標製造設施中時。此外，設備 600 可耦接至傳送腔室，其容許機器人利用典型之自動化將半導體晶圓傳送進出設備 600。

【0293】在一些實施例中，系統控制器 630（其可包括一或更多實體或邏輯控制器）控制處理腔室之一些或所有的操作。系統控制器 630 可包括一或更多記憶體裝置、以及一或更多處理器。在一些實施例中，設備 600 包括切換系統，用

於在執行所揭示的實施例時控制流率及持續時間。在一些實施例中，設備 600 之切換時間可上達約 500 ms、或上達約 750 ms。切換時間可取決於流動化學品、所選擇的配方、反應器架構、及其它因素。

【0294】 在一些實行例中，系統控制器 630 為系統之一部分，其可為上述範例之一部分。這類系統可包括半導體處理設備，包括一或更多處理工具、一或更多腔室、用以進行處理之一或更多平台、及/或特定之處理構件（晶圓基座、氣體流動系統、等）。這些系統可與電子元件整合，以用於在半導體晶圓或基板之處理之前、期間內、及之後控制這些系統之操作。電子元件可整合在系統控制器 630 中，系統控制器 630 可控制一或更多系統之各種構件或子部分。根據處理參數及/或系統類型，系統控制器可被編程，以控制本文所揭示的任何步驟，包括處理氣體之輸送、溫度設定（例如，加熱及/或冷卻）、壓力設定、真空設定、功率設定、射頻（RF）產生器設定、RF 匹配電路設定、頻率設定、流率設定、流體輸送設定、定位及操作設定、晶圓傳遞進入與離開連接至特定系統或與特定系統接合之工具及其它傳遞工具及/或裝載室。

【0295】 廣義而言，系統控制器 630 可定義為具有用以接收指令、發出指令、控制操作、使清洗操作得以進行、使終點測量得以進行、及達成類似功能之各種積體電路、邏輯、記憶體、及/或軟體之電子元件。積體電路可包括儲存程式指令之韌體形式之晶片、數位信號處理器（DSP）、定義為特殊應用積體電路（ASIC）之晶片、及/或一或更多微處理器、或執行程式指令（例如，軟體）之微控制器。程式指令可為以各種單獨設定（或程式檔案）之形式通訊至控制器之指令，定義了用以在半導體晶圓上、或對半導體晶圓、或對系統實施特定處理之操作參數。在一些實施例中，操作參數可為由製程工程師所定義以在晶圓之一或更多層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路、及/或晶粒之製造或去除期間內完成一或更多處理步驟之配方之一部分。

【0296】 在一些實行例中，系統控制器 630 可為電腦之一部分或耦接至電腦，該電腦與系統整合、耦接至系統、以其它方式網路連接至系統、或其組合。例如，控制器可在「雲端」或晶圓廠主機電腦系統之全部或一部分中，允許晶圓處理之遠端控制。電腦可使得對系統之遠端控制得以進行，以監控製造操作之當前處理、檢驗過去製造操作之歷史記錄、檢驗複數製造操作之趨勢或效能評量、改變當前處理之參數、設定在當前處理之後之處理步驟、或開始新的處理。在一些範例中，遠端電腦（例如，伺服器）可透過網路而將處理配方提供至系統，網路可包括區域網路或網際網路。遠端電腦可包括使用者介面，使用者介面使得參數及/或設定之輸入或編程得以進行，參數及/或設定接著從遠端電腦被傳遞至該系統。在一些範例中，系統控制器 630 接收數據形式之指令，指令為待於一或更多操作期間內執行之處理步驟其中每一者指定了複數參數。應當了解，該等參數可針對待執行之處理類型、以及控制器與其接合或對其進行控制之工具類型。因此，如上所述，系統控制器 630 可為分散式的，例如藉由包括以網路連接在一起並朝著共同目標（例如本文中所述之處理及控制）工作之一或更多獨立控制器。用於這類目標之分散式控制器之範例為，與位於遠端（例如，在平台等級或做為遠端電腦之一部分）之一或更多積體電路進行通訊之腔室中之一或更多積體電路，其結合以控制腔室中之處理。

【0297】 非限制性地，示例性系統可包括電漿蝕刻腔室或模組、沉積腔室或模組、旋轉清洗腔室或模組、金屬電鍍腔室或模組、清洗腔室或模組、斜邊蝕刻腔室或模組、物理氣相沉積（PVD）腔室或模組、化學氣相沉積（CVD）腔室或模組、ALD 腔室或模組、ALE 腔室或模組、離子植入腔室或模組、軌道腔室或模組、EUV 微影腔室（掃描機）或模組、乾式顯影腔室或模組、及關於或用於半導體晶圓之加工及/或製造之任何其它半導體處理系統。

【0298】如上所述，取決於待由工具所執行之一或更多處理步驟，控制器可與下列之一或多者通訊：其它工具電路或模組、其它工具構件、叢集工具、其它工具介面、相鄰工具、鄰近工具、位於工廠各處之工具、主電腦、另一控制器、或在半導體製造工廠中將晶圓容器移入及移出工具位置及/或裝載埠之材料傳送用工具。

【0299】EUVL 圖案化之實施可利用任何合適之工具，通常被稱為掃描機，例如由 Veldhoven, NL 之 ASML 所提供之 TWINSCAN NXE: 3300B® 平台。EUVL 圖案化工具可為獨立的裝置，基板被移入其中或自其移出，以進行本文中所述之沉積與蝕刻。或者，如下所述，EUVL 圖案化工具可為在較大的多構件工具上之模組。圖 7 描繪半導體處理叢集工具架構，其具有與真空傳送模組接合之真空整合式沉積、EUV 圖案化、及乾式顯影/蝕刻模組，適用於進行本文中所述之處理。雖然可在缺少這類真空整合設備之情況下實施該等處理，但這類設備在某些實行例中可能是有利的。

【0300】圖 7 描繪半導體處理叢集工具架構，其具有與真空傳送模組接合之真空整合式沉積及圖案化模組，適用於進行本文中所述之處理。用於在多個儲存設備與處理模組之間「傳送」晶圓之傳送模組之配置可稱為「叢集工具架構」系統。根據特定處理之需求，沉積及圖案化模組是真空整合式的。在該叢集上亦可包括其它模組（例如，用於蝕刻）。

【0301】真空傳送模組（VTM）738 與四個處理模組 720a-720d 接合，其可各別進行最佳化以執行各種製造處理。做為一範例，處理模組 720a-720d 可用於執行沉積、蒸發、ELD、乾式顯影、蝕刻、剝除、及/或其它半導體處理。例如，模組 720a 可為 ALD 反應器，其可操作以執行本文中所述之非電漿的熱原子層沉積中，例如可購自 Lam Research Corporation, Fremont, CA 之 Vector 工具。模組

720b 可為 PEALD 工具（例如，Lam Vector®）。應當理解，圖式未必按比例繪製。

【0302】氣室 742 及 746（亦稱為裝載室或傳送模組）與 VTM 738 及圖案化模組 740 接合。例如，如上所述，合適的圖案化模組可為 TWINSCAN NXE: 3300B®平台（由 Veldhoven, NL 之 ASML 提供）。此工具架構容許工作件（例如，半導體基板或晶圓）在真空下傳送，以便不在曝光之前反應。沉積模組與微影工具之整合係藉由以下事實促成：考慮到環境氣體（例如，H₂O、O₂等）對於入射光子之強烈光學吸收性，EUVL 亦需要大幅降低的壓力。

【0303】如上所述，此整合架構僅為用於實行所述處理之工具之一可能實施例。該等處理之實行亦可使用獨立的 EUVL 掃描機及沉積反應器（例如，Lam Vector 工具）做為模組，其為獨立的或與其它工具（例如，蝕刻、剝除等（例如，Lam Kiyo 或 Gamma 工具））一同整合於叢集架構中，例如參考圖 7 所述（但沒有整合式圖案化模組）。

【0304】氣室 742 可為「輸出」負載室，代表將基板從供沉積模組 720a 使用之 VTM 738 傳出至圖案化模組 740，而氣室 746 可為「輸入」負載室，表示將基板從圖案化模組 740 傳送回 VTM 738。輸入負載室 746 亦可做為至工具外部之接合部，以用於基板之進出。每一處理模組具有將該模組接合至 VTM 738 之維面（facet）。例如，沉積處理模組 720a 具有維面 736。在每一維面內，感測器（例如，圖中所示之感測器 1-18）用以，當晶圓 726 在個別的站與站之間移動時，偵測晶圓之通過。圖案化模組 740 及氣室 742, 746 可類似地裝配有額外的維面及感測器（未顯示）。

【0305】主要 VTM 機器人 722 在模組（包括氣室 742 及 746）之間傳送晶圓 726。在一實施例中，機器人 722 具有一手臂，而在另一實施例中，機器人 722 具有兩手臂，其中每一手臂具有一末端效應器 724 以拾取晶圓（例如，晶圓 726）

而進行輸送。前端機器人 744 係用於將晶圓 726 自輸出氣室 742 傳送至圖案化模組 740 中、自圖案化模組 740 傳送至輸入氣室 746 中。前端機器人 744 亦可在輸入負載室與工具外部之間輸送晶圓 726，以用於基板之進出。由於輸入氣室模組 746 能夠匹配在大氣與真空之間之環境，所以晶圓 726 能在這兩個壓力環境之間移動而不會受損。

【0306】 應當注意，相較於沉積工具，EUVL 工具通常在較高的真空下操作。如果情況是如此，則期望在由沉積傳送至 EUVL 工具期間增加基板之真空環境，以容許基板在進入圖案化工具之前進行除氣。輸出氣室 742 可提供此功能，藉由將所傳送的晶圓維持在較低壓力（不高於圖案化模組 740 中之壓力）一段時間並抽空任何離去氣體，使得圖案化工具 740 之光學元件不會被來自基板之離去氣體所污染。輸出離去氣體氣室之合適壓力為不超過 1E-8 Torr。

【0307】 在一些實施例中，系統控制器 750（其可包括一或更多實體或邏輯控制器）控制叢集工具及/或其個別模組之一些或所有操作。應當注意，控制器可在叢集架構本地、或可位於製造樓層中之叢集架構之外部、或位在遠端位置並經由網路連接至叢集架構。系統控制器 750 可包括一或更多記憶體裝置及一或更多處理器。處理器可包括中央處理單元（CPU）或電腦、類比及/或數位輸入輸出連接、步進馬達控制板、及其它類似構件。在處理器上執行用以實施合適的控制操作之複數指令。這些指令可儲存於與控制器相連之記憶體裝置上、或可透過網路而提供。在某些實施例中，系統控制器執行系統控制軟體。

【0308】 系統控制軟體可包括用以控制任何工具或模組操作之實施態樣之應用與規模之時序之指令。系統控制軟體可以任何適當的方式配置。例如，可編寫各種處理工具構件子程序或控制物件，以控制實施各種處理工具程序所需之處理工具構件之操作。系統控制軟體可以任何合適的計算機可讀程序語言加以編碼。在一些實施例中，系統控制軟體包括輸入輸出控制（IOC）序列指令，用以

控制上述之各種參數。例如，半導體製造處理之每一階段可包括由系統控制器所執行之一或更多指令。例如，用以設定凝結、沉積、蒸發、圖案化及/或蝕刻階段之處理條件之指令可包括在相對應的配方階段中。

【0309】 在各種實施例中，提供用以形成負型圖案遮罩之設備。該設備可包括用於圖案化、沉積及蝕刻之處理腔室、以及包括用於形成負型圖案遮罩之指令之控制器。指令可包括用於，在處理腔室中，執行下列處理之程式碼：藉由 EUV 曝光使基板表面曝光，以圖案化特徵部在半導體基板上之化學放大光阻（CAR）中；使已光圖案化的光阻進行乾式顯影；及使用已圖案化之光阻做為遮罩以蝕刻下方層或層堆疊。

【0310】 應當注意，控制晶圓移動之電腦可在叢集架構本地、或可位於製造樓層中之叢集架構之外部、或位在遠端位置並經由網路連接至叢集架構。

結論

【0311】 儘管上述實施例已為了清楚理解之目的而詳細地加以描述，但顯然地，在所附申請專利範圍之範疇中，可實行某些變更及修改。本文中所揭示之實施例可在缺乏部分或全部這些特定細節之情況下實施。在其它情況下，並未詳細說明習知的處理操作，以免不必要地模糊所揭示的實施例。此外，雖然將利用特定的實施例來說明所揭示的實施例，但應當瞭解，其並非意圖限制所揭示的實施例。應當注意，有許多替代的方式來實施本案實施例之處理、系統及設備。因此，本案實施例應被視為是用於說明的而不是限制性的，且本案實施例不應被限制於本文中所提出之細節。

【符號說明】

【0312】

1-4:處理站
 300:方法
 302-312:操作
 400:處理站
 401a:反應物輸送系統
 402:處理腔室本體
 403:汽化點
 404:混合容器
 405:連接部
 406:噴淋頭
 407:電漿
 408:基座
 410:加熱器
 412:基板
 414:射頻（RF）電源
 416:匹配網路
 418:蝶形閥
 420:混合容器入口閥
 450:電腦控制器
 500:多站式處理工具
 502:入站裝載室
 504:出站裝載室
 506:機器人
 508:盒

510:大氣埠
 512:基座
 514:處理腔室
 516:腔室傳送埠
 518:基座
 550:系統控制器
 552:處理器
 554:大容量儲存裝置
 556:記憶體裝置
 558:系統控制軟體
 590:晶圓搬運系統
 600:感應耦合式電漿設備
 601:腔室壁
 602:上部子腔室
 603:下部子腔室
 611:窗部
 617:夾盤
 619:晶圓
 621:匹配電路
 622:開口
 623:射頻（RF）電源
 625:連接部
 627:連接部
 630:系統控制器

633:線圈
639:匹配電路
640:真空泵
641:RF 電源
643:連接部
645:連接部
649:法拉第屏蔽
650:電漿柵
660:主氣流入口
670:側氣流入口
700:半導體處理叢集工具架構
720a-720d:處理模組
722:機器人
724:末端效應器
726:晶圓
736:維面
738:真空傳送模組 (VTM)
740:圖案化模組
742:氣室
744:前端機器人
746:氣室
750:系統控制器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種膜形成方法，包括：

沉積一反應性前驅物與一試劑在一基板之一表面上，以提供一圖案化輻射敏感膜，其中該反應性前驅物包含一有機錫 (II) 化合物。

【請求項2】 如請求項 1 之膜形成方法，其中該圖案化輻射敏感膜包括一極紫外線 (EUV) 敏感膜。

【請求項3】 如請求項 1 之膜形成方法，其中該有機錫 (II) 化合物包括具有化學式 (I) 之一結構：



其中：

M1 為錫 (II)；及

L^1 及 L^2 各自獨立地為選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)烷基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、陰離子配位基、中性配位基或多牙配位基，

其中 L^1 及 L^2 與 M1 可一起選擇性地形成雜環基團。

【請求項4】 如請求項 3 之膜形成方法，其中 L^1 為 $-NR^{N1a}R^{N1b}$ ， L^2 為 $-NR^{N2a}R^{N2b}$ ，其中每一 R^{N1a} 、 R^{N1b} 、 R^{N2a} 及 R^{N2b} 獨立地為 H 或選擇性取代的烷基，或者其中 R^{N1b} 及 R^{N2b} 一起為選擇性取代的亞烯基。

【請求項5】 如請求項 3 之膜形成方法，其中 L^1 及 L^2 每一者係選自於由 $-R^i$ 、 $-OR^i$ 、 $-NR^iR^{ii}$ 、 $-N(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 及 $-CR^{iv}(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2$ 所構成之群組；或其中 L^1 及

L^2 一起形成與 $M1$ 鍵合之二價配位基，且該二價配位基為 $-NR^i-Ak-NR^{ii}-$ 、 $-NR^i-[CR^{iv}R^v]_m-NR^{ii}-$ 或 $-C(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2-Ak-C(SiR^iR^{ii}R^{iii})_2-$ ，及

其中：

R^i 、 R^{ii} 及 R^{iii} 各自獨立地為選擇性取代的直鏈烷基或選擇性取代的支鏈烷基，

Ak 為選擇性取代的亞烷基，

R^{iv} 及 R^v 各自獨立地為 H 、選擇性取代的直鏈烷基或選擇性取代的支鏈烷基，及

M 為從 1 至 3 之整數。

【請求項6】如請求項 1 之膜形成方法，其中該共試劑包括硫族化物前驅物、有機金屬化合物、有機錫 (IV) 前驅物、鉍前驅物、烷基鹵化物、還原氣體及/或相對反應物其中至少一者。

【請求項7】如請求項 6 之膜形成方法，其中該圖案輻射敏感膜係有機錫膜、有機錫氧化物膜、基於錫的硫族化物膜、基於錫的氧硫族化物膜、基於有機錫的硫族化物膜或基於有機錫的氧硫族化物膜其中一者。

【請求項8】如請求項 6 之膜形成方法，其中該沉積更包括該硫族化物前驅物，該硫族化物前驅物包括具有化學式 (II-A) 之一結構：

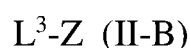


其中：

X 為硫、硒或碲；及

L^3 及 L^4 各自獨立地為 H、選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的烷氧基或選擇性取代的三烷基矽基。

【請求項9】 如請求項 6 之膜形成方法，其中該沉積更包括該烷基鹵化物，該烷基鹵化物包括具有化學式 (II-B) 之一結構：

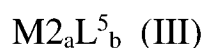


其中：

Z 為鹵素；及

L^3 為選擇性取代的烷基、選擇性取代的烯基或選擇性取代的鹵烷基。

【請求項10】 如請求項 6 之膜形成方法，其中該沉積更包括該有機金屬化合物，該有機金屬化合物包括具有化學式 (III) 之一結構：



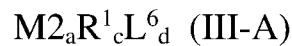
其中：

M_2 為金屬；

每一 L^5 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的環烷基、選擇性取代的環烯基、選擇性取代的烯基、選擇性取代的炔基、選擇性取代的烷氧基、選擇性取代的烷醯氧基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的雙(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基、陰離子配位基、中性配位基或多牙配位基；

$a \geq 1$ ；且 $b \geq 1$ 。

【請求項11】 如請求項 10 之膜形成方法，其中該有機金屬化合物包括具有化學式 (III-A) 之一結構：



其中：

M2 為金屬；

每一 R^1 係獨立地為鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基或 L^6 ；

每一 L^6 係獨立地為配位基、離子、或與一試劑及/或一相對反應物具有反應性之其它基團，其中 R^1 及 L^6 與 M2 一起可選擇性地形成雜環基團，或其中 R^1 及 L^6 一起可選擇性地形成雜環基團；

$a \geq 1$ ； $c \geq 1$ ；且 $d \geq 1$ 。

【請求項12】 如請求項 11 之膜形成方法，其中每一 R^1 為 L 及/或 M2 為錫(IV)。

【請求項13】 如請求項 11 之膜形成方法，其中每一 L^6 係獨立地為 H、鹵素、選擇性取代的烷基、選擇性取代的芳基、選擇性取代的胺基、選擇性取代的(三烷基矽基)胺基、選擇性取代的三烷基矽基或選擇性取代的烷氧基。

【請求項14】 如請求項 6 之膜形成方法，其中該相對反應物包括水。

【請求項15】 如請求項 2-14 其中任一項之膜形成方法，更包括，在該沉積之後：

藉由一圖案化的輻射曝光，使該圖案化輻射敏感膜進行圖案化，從而提供具有複數輻射曝光區域及複數輻射未曝光區域之一已曝光膜；及

使該已曝光膜進行顯影，從而去除該等輻射曝光區域以提供一圖案在正型光阻內、或去除該等輻射未曝光區域以提供一圖案在負型光阻內。

【請求項16】 如請求項 15 之膜形成方法，其中該圖案化的輻射曝光包括一極紫外線曝光，在真空環境中之波長在約 10 nm 至約 20 nm 之範圍中。

【請求項17】 如請求項 16 之膜形成方法，其中該顯影包括乾式顯影化學品或濕式顯影化學品。

【請求項18】 一種形成光阻膜之設備，包括：

一沉積模組，包括用於沉積一圖案化輻射敏感膜之一腔室；

一圖案化模組，包括一光微影工具，該光微影工具具有次 300 nm 波長輻射之一來源；

一顯影模組，包括用於顯影該光阻膜之一腔室；及

一控制器，包括一或更多記憶體裝置、一或更多處理器及系統控制軟體，該系統控制軟體係編碼有複數指令，該複數指令包括複數機器可讀指令以用於：

在該沉積模組中，造成一反應性前驅物與一試劑之沉積在一半導體基板之一頂表面上，以形成該圖案化輻射敏感膜做為一光阻膜，其中該反應性前驅物包括一有機錫 (II) 化合物，且其中該試劑為硫族化物前驅物、有機金屬化合物、有機錫 (IV) 前驅物、鉍前驅物、烷基鹵化物、還原氣體及/或相對反應物；

在該圖案化模組中，直接藉由圖案化的輻射曝光、利用次 300 nm 解析度造成該光阻膜之圖案化，從而形成具有複數輻射曝光區域及複數輻射未曝光區域之一已曝光膜；及

在該顯影模組中，造成該已曝光膜之顯影，以去除該等輻射曝光區域或該等輻射未曝光區域以提供一圖案在該光阻膜內。

【請求項19】 如請求項 18 之形成光阻膜之設備，其中該圖案化輻射敏感膜包括一極紫外線 (EUV) 敏感膜。

【請求項20】 如請求項 19 之形成光阻膜之設備，其中該光微影工具之該來源係次 30 nm 波長輻射之一來源。

【請求項21】 如請求項 20 之形成光阻膜之設備，其中包括複數機器可讀指令之該等指令更包括複數指令以用於：

在該圖案化模組中，直接藉由 EUV 曝光、利用次 30 nm 解析度造成該光阻膜之圖案化，從而形成具有複數 EUV 曝光區域及複數 EUV 未曝光區域之該已曝光膜。

【請求項22】 如請求項 21 之形成光阻膜之設備，其中包括複數機器可讀指令之該等指令更包括複數指令以用於：

在該顯影模組中，造成該已曝光膜之顯影以去除該等 EUV 曝光區域或該等 EUV 未曝光區域，以提供一圖案在該光阻膜內。

【請求項23】 一種方法，包括：

沉積一反應性前驅物與一試劑在一基板之一表面上，以提供一圖案化輻射敏感膜，其中該反應性前驅物包含一有機錫 (II) 化合物；

藉由一圖案化的輻射曝光，使該圖案化輻射敏感膜進行圖案化，從而提供具有複數輻射曝光區域及複數輻射未曝光區域之一已曝光膜；及

使用一濕式化學品以使該已曝光膜進行顯影。

【請求項24】 如請求項 23 之方法，更包括：

在提供該圖案化輻射敏感膜之後，在低於 180°C 之溫度下實施一施加後烘烤。

【請求項25】 如請求項 23 之方法，更包括：

在該圖案化之後，在低於 180°C 之溫度下實施一曝光後烘烤。

【發明圖式】

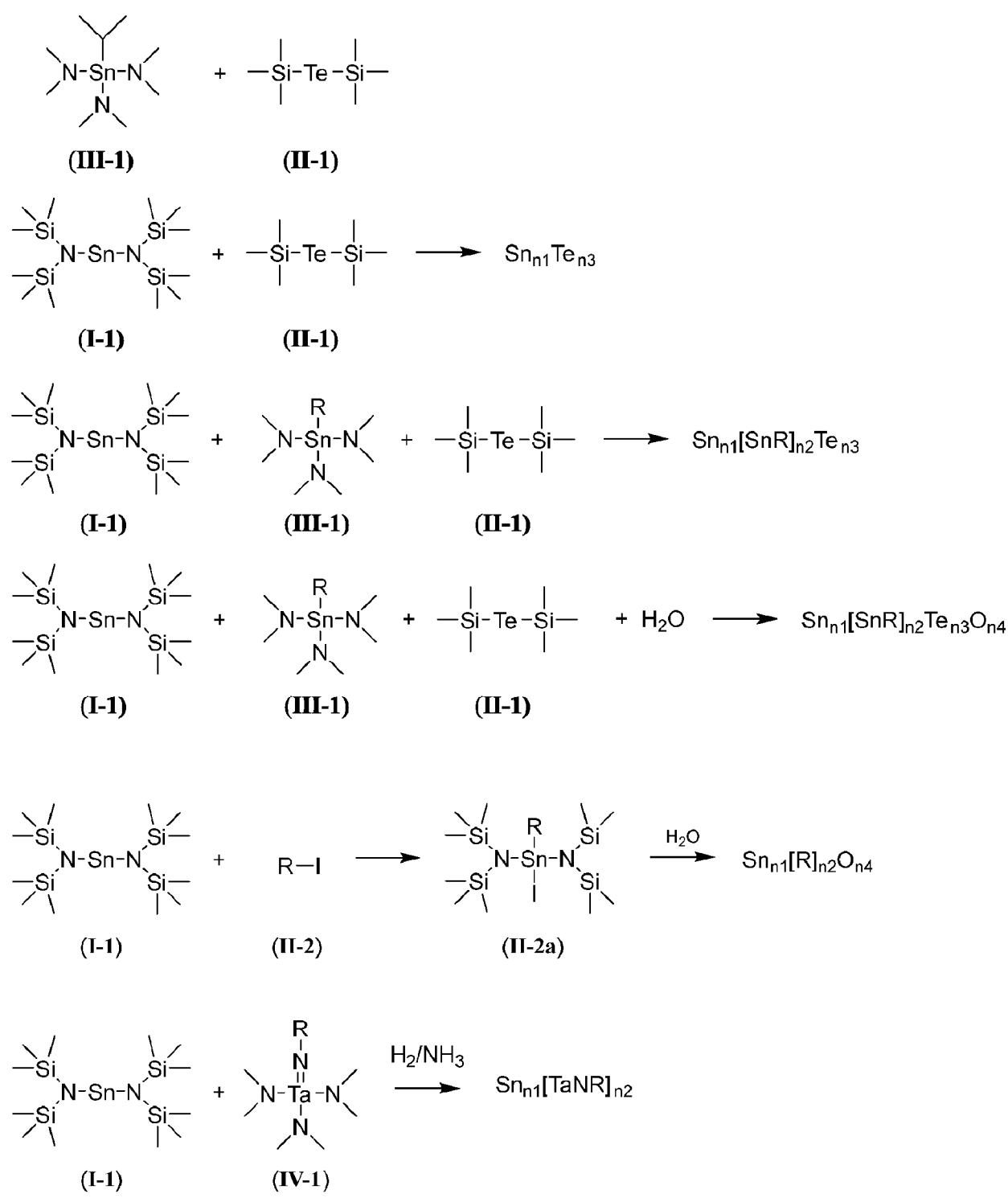


圖 1A

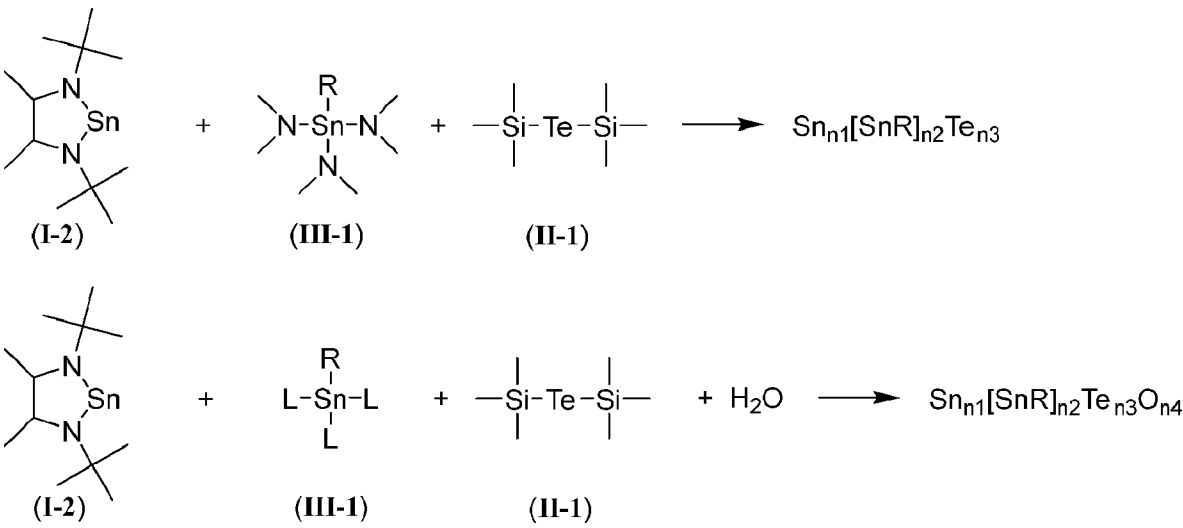
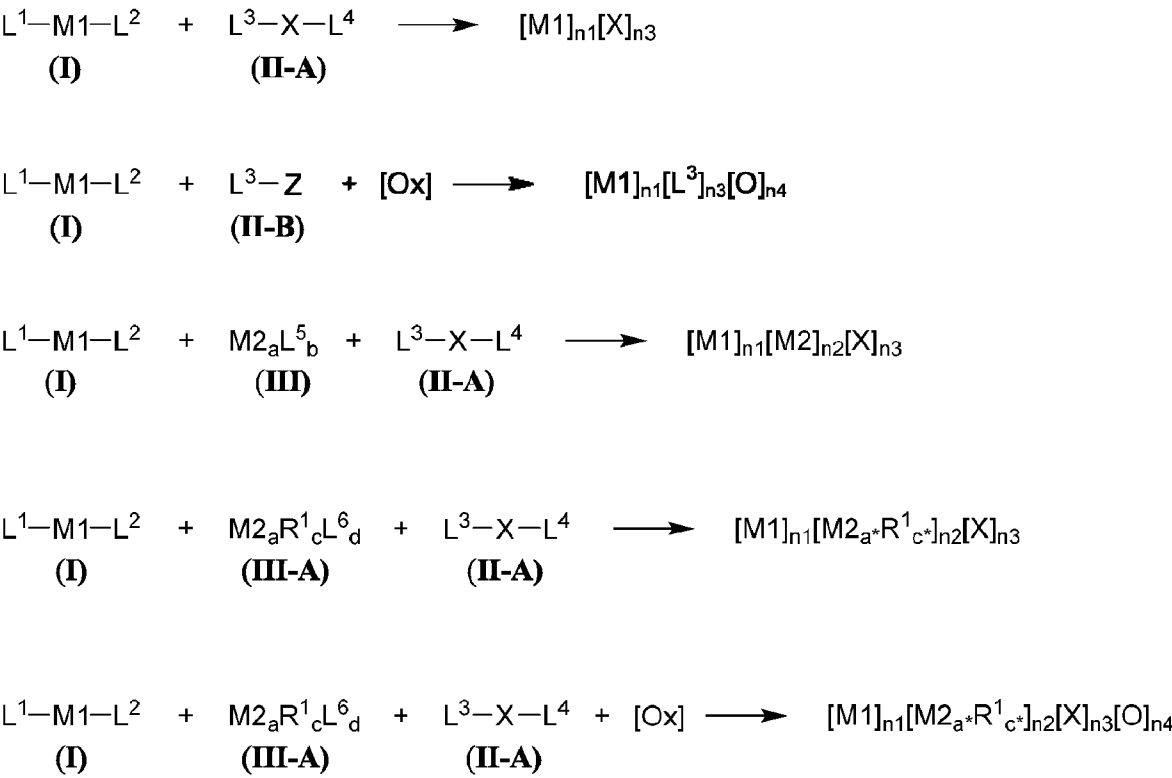


圖 1B



$\text{L}^1\text{—M1—L}^2$

(I)

+

$\text{L}^3\text{—Z}$

(II-B)

+

 $[\text{Ox}]$

→

 $[\text{M1}]_{n1}[\text{L}^3]_{n3}[\text{O}]_{n4}$

$\text{L}^1\text{—M1—L}^2$

(I)

+

$\text{M2}_a\text{L}^5_b$

(III)

+

$\text{L}^3\text{—X—L}^4$

(II-A)

→

 $[\text{M1}]_{n1}[\text{M2}]_{n2}[\text{X}]_{n3}$

$\text{L}^1\text{—M1—L}^2$

(I)

+

$\text{M2}_a\text{R}^1_c\text{L}^6_d$

(III-A)

+

$\text{L}^3\text{—X—L}^4$

(II-A)

→

 $[\text{M1}]_{n1}[\text{M2}_a\text{R}^1_c]_{n2}[\text{X}]_{n3}$

$\text{L}^1\text{—M1—L}^2$

(I)

+

$\text{M2}_a\text{R}^1_c\text{L}^6_d$

(III-A)

+

$\text{L}^3\text{—X—L}^4$

(II-A)

+

 $[\text{Ox}]$

→

 $[\text{M1}]_{n1}[\text{M2}_a\text{R}^1_c]_{n2}[\text{X}]_{n3}[\text{O}]_{n4}$

圖 2

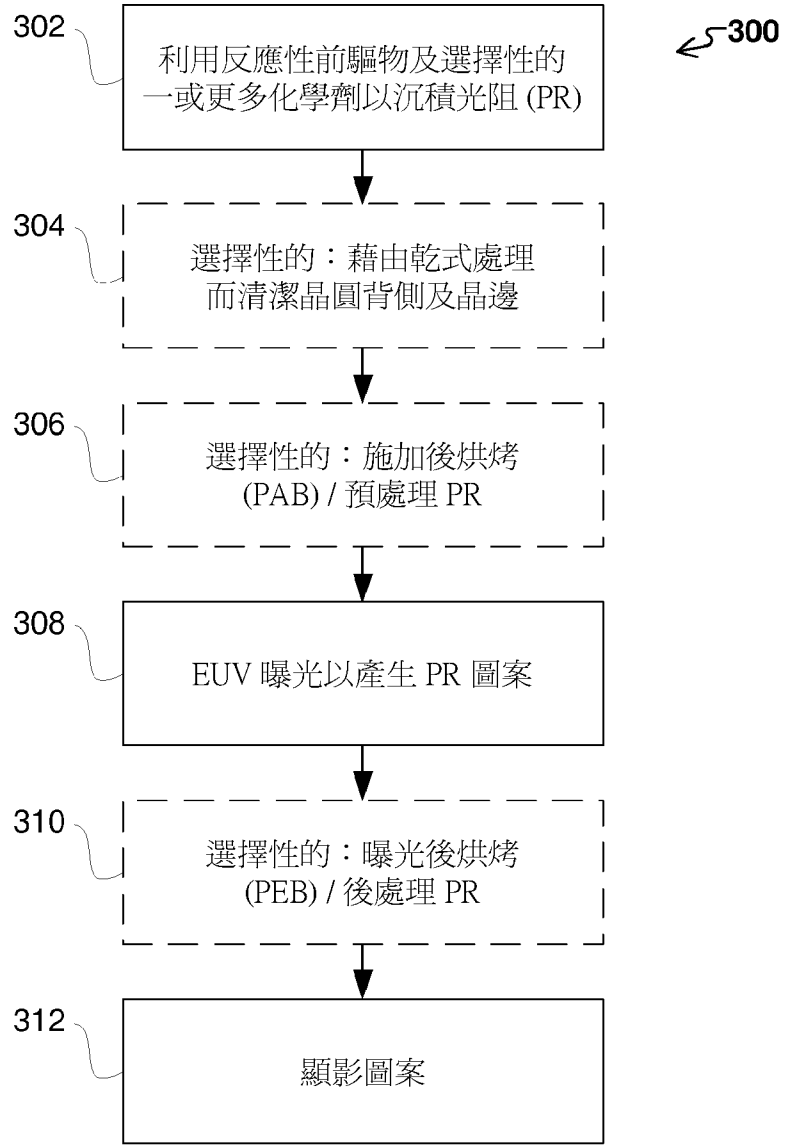
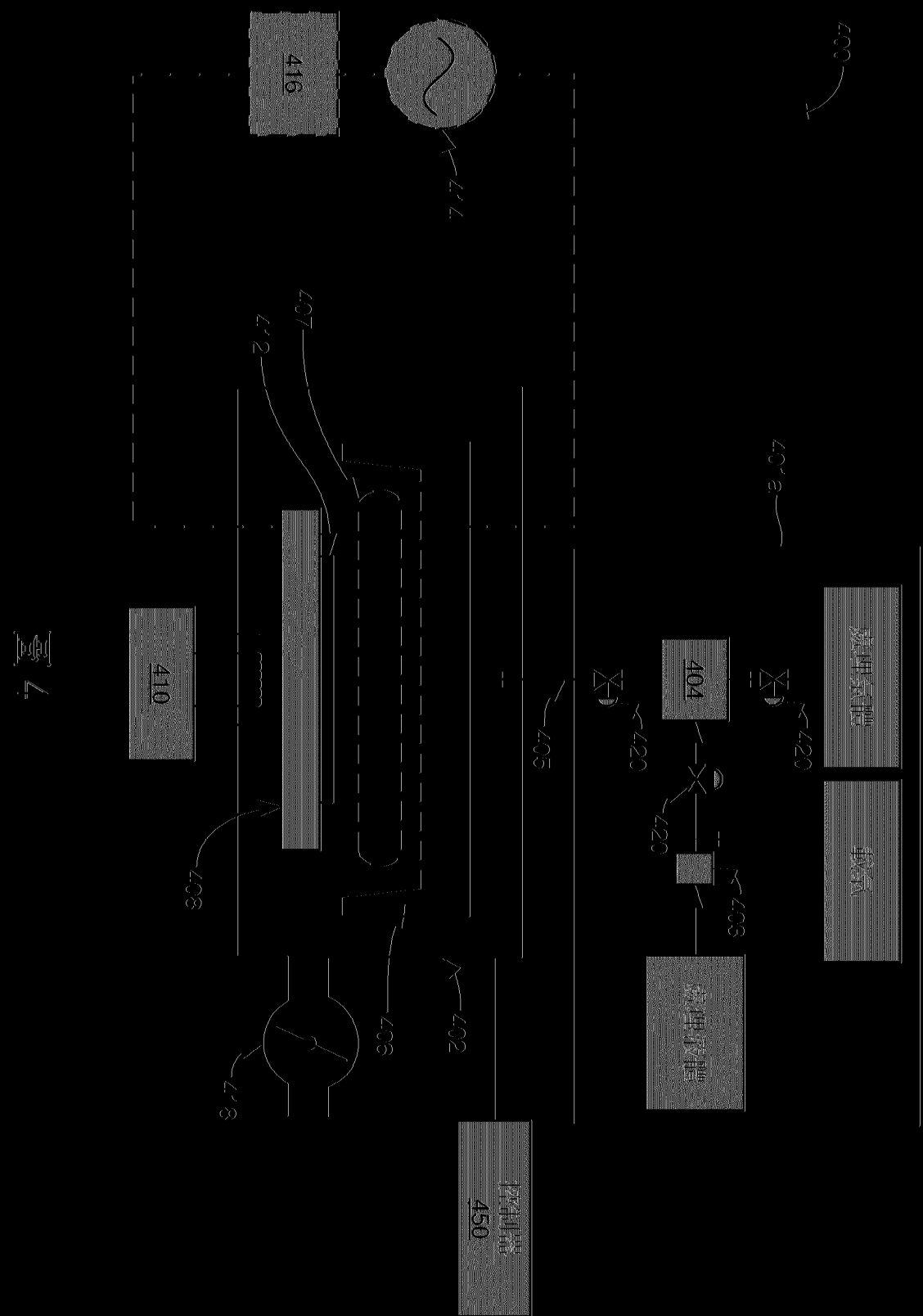


圖 3



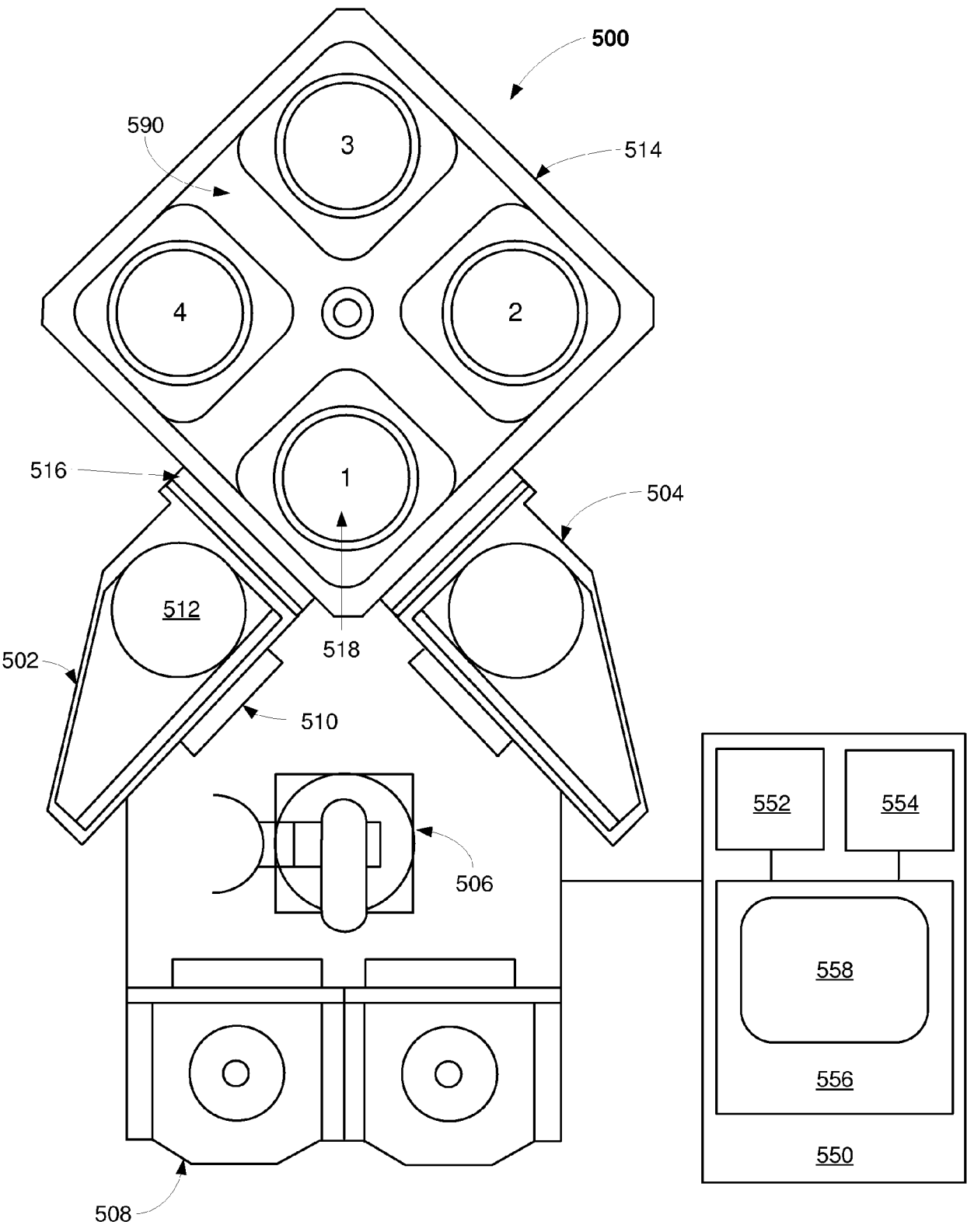


圖 5

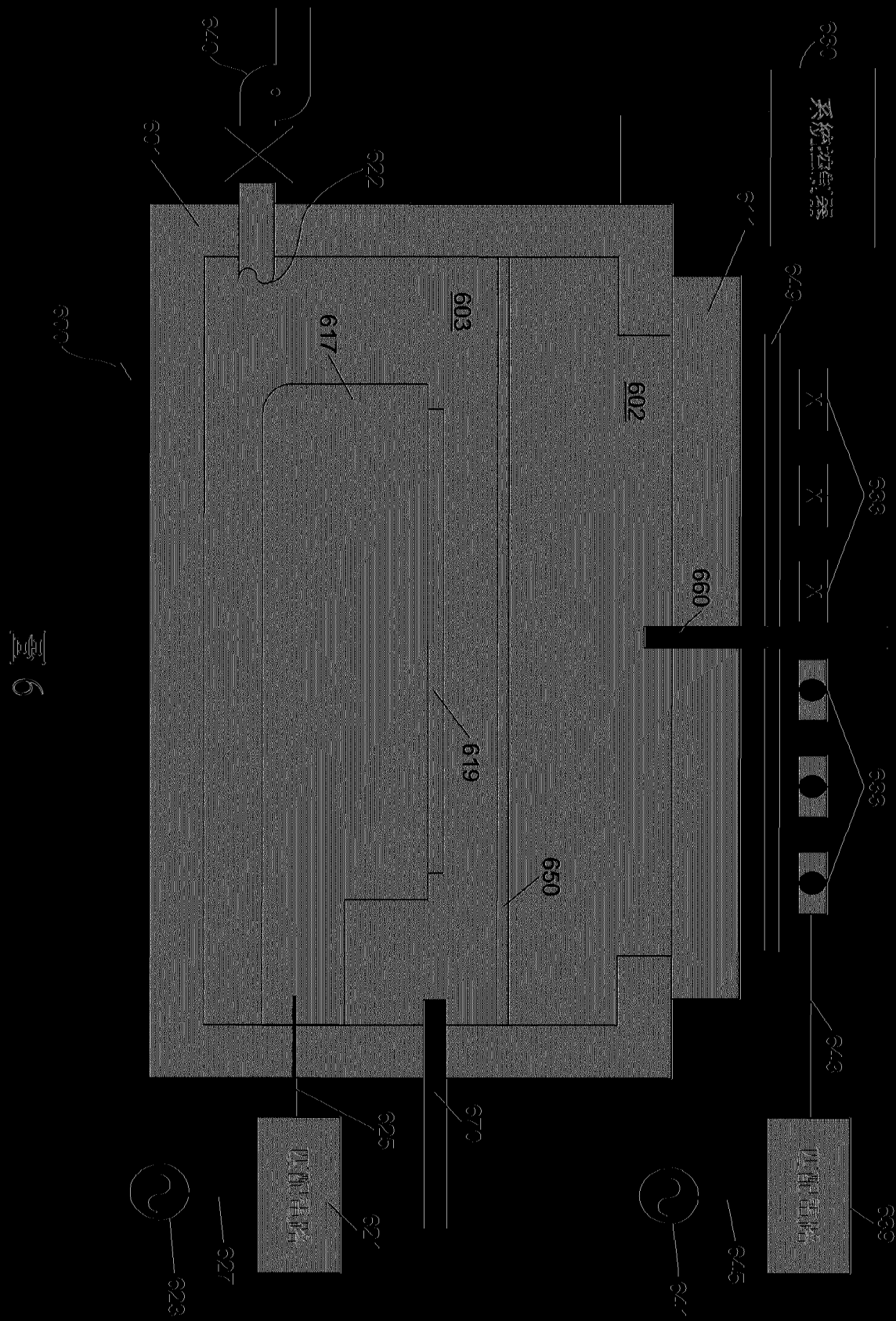


圖 6

