



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202239942 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：110145602

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl.：

*C09K13/06 (2006.01)**C09K13/08 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/16 (2006.01)**G03F7/36 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2020/12/08 美國

63/199,129

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

美國

(72)發明人：迪特斯 德萊斯 DICTUS, DRIES (BE)；吳呈昊 WU, CHENGHAO (CN)；漢森

艾瑞克 卡爾文 HANSEN, ERIC CALVIN (US)；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：20 項 圖式數：11 共 87 頁

(54)名稱

利用有機蒸氣的光阻顯影

(57)摘要

阻劑之顯影可用於例如在高解析度圖案化之背景下形成圖案化遮罩。顯影可使用有機蒸氣(例如羧酸)來完成。在一些實施方式中，有機蒸氣為三氟乙酸。在一些實施方式中，有機蒸氣為六氟乙醯丙酮。含金屬阻膜(例如 EUV 敏感之有機金屬氧化物)可利用乾式或濕式沉積技術沉積於半導體基板上。半導體基板上之含金屬阻膜可使用有機蒸氣進行顯影，或者形成在製程腔室表面上之含金屬阻劑材料的殘留物可使用有機蒸氣去除。

Development of resists are useful, for example, to form a patterning mask in the context of high-resolution patterning. Development can be accomplished using an organic vapor such as a carboxylic acid. In some implementations, the organic vapor is trifluoroacetic acid. In some implementations, the organic vapor is hexafluoro-acetylacetone. A metal-containing resist film such as an EUV-sensitive organo-metal oxide may be deposited on a semiconductor substrate using a dry or wet deposition technique. The metal-containing resist film on the semiconductor substrate may be developed using the organic vapor, or residue of metal-containing resist material formed on surfaces of a process chamber may be removed using the organic vapor.

指定代表圖：

符號簡單說明：

604:腔室壁

606:金屬氧化物

608:乾式蝕刻劑

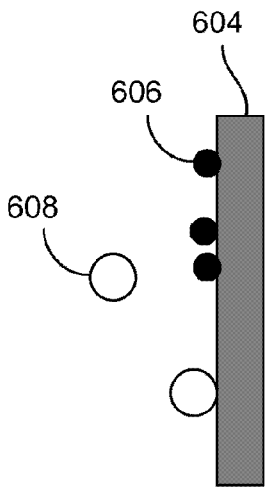


圖 6B

【發明摘要】

【中文發明名稱】利用有機蒸氣的光阻顯影

【英文發明名稱】PHOTORESIST DEVELOPMENT WITH ORGANIC VAPOR

【中文】

阻劑之顯影可用於例如在高解析度圖案化之背景下形成圖案化遮罩。顯影可使用有機蒸氣(例如羧酸)來完成。在一些實施方式中，有機蒸氣為三氟乙酸。在一些實施方式中，有機蒸氣為六氟乙醯丙酮。含金屬阻膜(例如EUV敏感之有機金屬氧化物)可利用乾式或濕式沉積技術沉積於半導體基板上。半導體基板上之含金屬阻膜可使用有機蒸氣進行顯影，或者形成在製程腔室表面上之含金屬阻劑材料的殘留物可使用有機蒸氣去除。

【英文】

Development of resists are useful, for example, to form a patterning mask in the context of high-resolution patterning. Development can be accomplished using an organic vapor such as a carboxylic acid. In some implementations, the organic vapor is trifluoroacetic acid. In some implementations, the organic vapor is hexafluoro-acetylacetone. A metal-containing resist film such as an EUV-sensitive organo-metal oxide may be deposited on a semiconductor substrate using a dry or wet deposition technique. The metal-containing resist film on the semiconductor substrate may be developed using the organic vapor, or residue of metal-containing resist material formed on surfaces of a process chamber may be removed using the organic vapor.

【指定代表圖】 圖6B

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

【代表圖之符號簡單說明】

604 : 腔室壁

606 : 金屬氧化物

608 : 乾式蝕刻劑

【發明說明書】

【中文發明名稱】利用有機蒸氣的光阻顯影

【英文發明名稱】PHOTORESIST DEVELOPMENT WITH ORGANIC VAPOR

【技術領域】

【0001】 本發明係關於利用有機蒸氣的光阻顯影。

【先前技術】

【0002】 半導體裝置(例如積體電路)的製造為涉及光微影的多步驟製程。一般而言，該製程包括在晶圓上沉積材料，並透過微影技術對材料進行圖案化以形成半導體裝置之結構特徵部(例如電晶體及電路)。本領域已知之典型光微影製程的步驟包括：準備基板；塗佈光阻，例如透過旋塗；以所欲圖案對光阻曝光，使光阻之曝光區變得更溶於或更不溶於顯影溶液；透過應用顯影劑溶液去除光阻之曝光或未曝光區來進行顯影；以及後續處理以在已去除光阻之基板區域上建立特徵部，例如透過蝕刻或材料沉積。

【0003】 半導體設計之發展已產生在半導體基板材料上形成更小特徵部之需求並受該能力驅動。此技術的進展已在「摩爾定律」中被表徵為每兩年密集積體電路中之電晶體密度加倍。更確切地，晶片設計與製造已有進展，使得現代微處理器在單個晶片上可包含數十億個電晶體及其他電路特徵部。此等晶片上之各個特徵部可能約為22 奈米(nm)或更小的尺度，在一些例子中小於10 nm。

【0004】 製造具有此等小特徵部之裝置的一項挑戰是可靠且可重複地形成具有足夠解析度之光微影遮罩的能力。目前光微影製程通常使用193 nm紫外(UV)光來對光阻曝光。光的波長明顯大於將在半導體基板上產生之特徵部的所

欲尺寸，該事實造成了固有問題。達到小於光波長之特徵部尺寸需使用複雜的解析度增強技術，例如多重圖案化。因此，對開發使用具有10 nm至15 nm(例如13.5 nm)波長之較短波長光(例如極紫外輻射(EUV))的光微影技術有明顯興趣與研究成效。

【0005】 然而，EUV光微影製程可能出現挑戰，包括低功率輸出及圖案化期間的光損耗。類似於193 nm UV微影中所使用的傳統有機化學放大阻劑(CAR)在用於EUV微影時具有潛在的缺點，尤其是因為它們在EUV區域具有低吸收係數且光活化化學物質之擴散會導致模糊或線邊緣粗糙度。此外，為了提供對底層裝置層圖案化所需之抗蝕刻性，在傳統CAR材料中圖案化之小特徵部可能會導致有圖案崩塌風險之高深寬比。據此，仍需具有例如減小厚度、較大吸光度及較大抗蝕刻性之此等性質的改良型EUV光阻材料。

【0006】 本文所提供的背景描述係為了概述本技術脈絡之目的。本案發明人的成果(在此先前技術段落中所述之範圍內)、以及在申請時可能未以其他方式認定為先前技術之描述態樣，並未明示或默示地被承認為相對於本技術的先前技術。

【發明內容】

【0007】 本文提供顯影光圖案化含金屬阻劑的方法。該方法包括在製程腔室中提供光圖案化含金屬阻劑於半導體基板之表面上，以及對該光圖案化含金屬阻劑乾式顯影，其透過暴露於包含有機蒸氣之顯影化學物質來選擇性去除一部分光圖案化含金屬阻劑以形成阻劑遮罩。

【0008】 在一些實施方式中，有機蒸氣包含羧酸。在一些實施方式中，有機蒸氣包含三氟乙酸。在一些實施方式中，有機蒸氣包含三氟乙酸酐、乙酸酐、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、氯-二氟-乙酸、硫代乙酸或巰基乙酸。在一些

實施方式中，有機蒸氣包含六氟乙醯丙酮。在一些實施方式中，顯影化學物質包含鹵化羧酸與鹵化氫之氣相混合物。在一些實施方式中，對光圖案化含金屬阻劑乾式顯影包括使有機蒸氣與光圖案化含金屬阻劑在低於約200°C之溫度下反應形成揮發性化合物。在一些實施方式中，對光圖案化含金屬阻劑乾式顯影包括在無電漿熱製程中暴露於至少該有機蒸氣。在一些實施方式中，光圖案化含金屬阻劑為光圖案化含金屬EUV阻劑，其中光圖案化含金屬EUV阻劑為有機金屬氧化物或含有機金屬膜。在一些實施方式中，對光圖案化含金屬阻劑乾式顯影包括利用該顯影化學物質以相對於EUV曝光部分選擇性去除光圖案化含金屬阻劑之EUV未曝光部分，以形成阻劑遮罩。

【0009】 本文亦提供從製程腔室之一或更多表面去除殘留物的方法。該方法包括在製程腔室中沉積含金屬阻劑材料於半導體基板之表面上，其中一部分含金屬阻劑材料在製程腔室之一或更多表面上形成殘留物，以及將包含有機蒸氣之乾式蝕刻劑引入製程腔室中，其中乾式蝕刻劑至少部分地去除製程腔室之該一或更多表面上的殘留物。

【0010】 在一些實施方式中，有機蒸氣包含羧酸。在一些實施方式中，有機蒸氣包含三氟乙酸。在一些實施方式中，有機蒸氣包含三氟乙酸酐、乙酸酐、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、氯-二氟-乙酸、硫代乙酸或巰基乙酸。在一些實施方式中，有機蒸氣包括六氟乙醯丙酮。在一些實施方式中，乾式蝕刻劑包含鹵化羧酸與鹵化氫之氣相混合物。在一些實施方式中，殘留物之至少部分去除包括使有機蒸氣與含金屬阻劑材料在低於約200°C之溫度下反應以形成揮發性化合物。在一些實施方式中，殘留物之至少部分去除包括在無電漿熱處理中暴露於至少該有機蒸氣。在一些實施方式中，含金屬阻劑材料為有機金屬氧化物或含有機金屬膜。在一些實施方式中，該方法進一步包括在引入乾式蝕刻劑之後沖洗製程腔室以從製程腔室中去除殘留之乾式蝕刻劑，以及調節製程腔室

之該一或更多表面，其透過在製程腔室之該一或更多表面上形成含金屬阻劑材料之保護塗層。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖1呈現根據一些實施方式用於沉積並顯影光阻之示例方法的流程圖

【0012】 圖2呈現根據一些實施方式對含金屬阻劑進行乾式顯影之示例方法的流程圖。

【0013】 圖3A-3C示出根據一些實施方式之乾式顯影之諸多處理階段的剖面示意圖。

【0014】 圖4A示出根據一些實施例在不施加惰性氣體電漿下進行乾式顯影之剖面示意圖。

【0015】 圖4B示出根據一些實施例循環惰性氣體電漿以進行除渣之乾式顯影的剖面示意圖。

【0016】 圖5呈現根據一些實施方式之乾式腔室清潔之示例方法的流程圖。

【0017】 圖6A-6D示出根據一些實施方式之乾式腔室清潔之諸多處理階段的剖面示意圖。

【0018】 圖7繪出根據一些實施方式之示例性製程站的示意圖，其適於執行乾式顯影、清潔、重工、除渣及平滑化操作。

【0019】 圖8繪出示例性多站處理工具之示意圖，其適用於實施本文所述之諸多乾式顯影、清潔、重工、除渣及平滑化操作。

【0020】 圖9示出用於實施本文所述之某些實施方式及操作之示例性感應耦合式電漿設備的剖面示意圖。

【0021】圖10繪出具有真空整合沉積與圖案化模組(其與真空轉移模組相接)之半導體製程叢集工具架構，適用於實施本文所述之製程。

【0022】圖11A繪出根據一些實施方式之乾式沉積設備示例的剖面示意圖。

【0023】圖11B繪出根據一些實施方式之乾式沉積設備的頂板、基板及邊緣環之一部分的詳細側面與平面圖。

【實施方式】

【0024】本發明總體上是關於半導體處理領域。在特別態樣中，本發明係針對使用有機蒸氣(例如有機酸)之光阻(如EUV敏感之含金屬及/或金屬氧化物之光阻)顯影的製程及設備，以例如在EUV圖案化或其他波長圖案化之背景下形成圖案化遮罩。儘管以下討論可能集中在EUV光阻上，但將顯而易知的是本文所討論之光阻亦可適用於其他波長的輻射，且本文所討論的技術及設備不僅限於EUV光阻製造。

【0025】在此詳細參考本發明之具體實施例。具體實施例之示例示於附圖中。儘管將結合這些具體實施例來描述本發明，但將理解的是，其並非意欲將本發明限制於此等具體實施例。相反地，其意欲涵蓋可包括於本發明之精神及範圍內之替代、修改及均等者。在以下描述中，闡述許多具體細節以對本發明提供透徹的瞭解。可在沒有這些具體細節之一些或全部者下實行本發明。在其他實例中，不再詳細描述眾所周知的製程操作，以免不必要地模糊本發明。

介紹

【0026】半導體處理中之薄膜的圖案化經常是半導體製造中的重要步驟。圖案化涉及微影。在習知光微影中，例如193 nm光微影，列印圖案係透過

從光子源發射光子至遮罩上並將圖案印至光敏光阻上，因而在光阻中引起化學反應，其在顯影後去除光阻的某些部分，以形成圖案。

【0027】 先進技術節點(如國際半導體技術發展路線圖所定義)包括節點22 nm、16 nm或以外。例如，在16 nm節點中，鑲嵌(Damascene)結構中典型貫孔或線的寬度通常不大於約30 nm。先進半導體積體電路(IC)及其他裝置上特徵部的微縮正推動微影以改善解析度。

【0028】 極紫外光(EUV)微影可透過移動至比習知光微影方法所能達到之更小成像源波長來擴展微影技術。約10-20 nm或11-14 nm波長(例如13.5 nm波長)之EUV光源可用於尖端(leading-edge)微影工具，亦稱為掃描儀。EUV輻射在廣泛範圍之固體及流體材料(包括石英和水蒸氣)中被強吸收，因此在真空中操作。

【0029】 EUV微影利用EUV阻劑，其被圖案化以形成用於蝕刻底層的遮罩。EUV阻劑為透過基於液體之旋塗技術所產生之基於聚合物的化學放大阻劑(CAR)。此等EUV阻劑可包括本文所述之任何EUV敏感膜或材料。CAR之替代者為直接可光圖案化之含金屬氧化物膜，例如可獲自Inpria(科瓦利斯，奧勒岡州)並描述於例如美國專利公開案第US 2017/0102612號、第US 2016/021660號及第US 2016/0116839號中，其以引用方式併於本文，至少用於揭示可光圖案化之含金屬氧化物膜。此等膜可透過旋塗技術或乾式氣相沉積來產生。含金屬氧化物膜可在真空環境中透過EUV曝光直接圖案化(即，無需使用分別的光阻)，其提供小於30 nm之圖案化解析度，例如描述於2018年6月12日公告且標題為「EUV PHOTOPATTERNING OF VAPOR-DEPOSITED METAL OXIDE-CONTAINING HARDMASKS」之美國專利案第9,996,004號中及/或2019年5月9日提申且標題為「METHODS FOR MAKING EUV PATTERNABLE HARD MASKS」之國際申請案第PCT/US19/31618號中，其揭示內容(至少關於直接可光圖案化金屬氧化物膜之組成、沉積及圖案化以形成EUV阻劑遮罩)以引用方式併於本文。一般地，圖

案化涉及利用EUV輻射對EUV阻劑進行曝光以在阻劑中形成光圖案，接著根據光圖案進行顯影以去除一部分阻劑而形成遮罩。

【0030】亦應理解，儘管本發明係關於以EUV微影為例之微影圖案化技術及材料，但其亦可應用至其他下一代微影技術。除了包括目前正在使用及開發之標準13.5 nm EUV波長的EUV外，與此等微影最相關之輻射源為DUV(深UV)，其一般指使用248 nm或193 nm之準分子雷射源、X射線(其形式上包括於X射線範圍之較低能量範圍處的EUV)、以及電子束(其可涵蓋較寬能量範圍)。具體方法可能取決於半導體基板及最終半導體裝置中使用之特定材料及應用。因此，本申請中所述之方法僅為可用於本技術之方法及材料的示例。

【0031】直接可光圖案化之EUV阻劑可由金屬及/或金屬氧化物構成或含有金屬及/或金屬氧化物。金屬/金屬氧化物因其可增強EUV光子吸收並產生二次電子及/或相對於底層膜堆及裝置層呈現較大蝕刻選擇性而頗具潛力。迄今為止，此些阻劑已使用濕式(溶劑)方法來進行顯影，該方法需將晶圓移至顯影機(track)，以在其中將其暴露於顯影溶劑中，並進行乾燥及烘烤。濕式顯影不僅限制生產率，還會因表面張力效應及/或分層而導致線塌陷。

【0032】已提出乾式顯影技術以透過消除基板分層及界面裂損來克服此些問題。乾式顯影可改善較窄線寬之性能(例如，防止因濕式顯影中出現的表面張力及分層而導致線崩塌)並可能提高產量(例如，透過避免需要濕式顯影機)。其他優點可包括免去使用有機溶劑顯影劑、降低對底層黏附之敏感性、及除去基於溶解度之限制。乾式顯影亦可提供更多可調性並予以進一步臨界尺寸(CD)控制及殘渣去除。

【0033】乾式顯影有其本身的挑戰性，包括未曝光與EUV曝光之阻劑材料間的蝕刻選擇性，相較於濕式顯影，其可能導致對有效阻劑曝光有更高之劑量

比上尺寸(dose to size)的要求。次佳的選擇性亦可能因特徵部邊緣處之較低對比而導致PR角變圓，其可能加大後續轉移蝕刻步驟中之線CD變異。

含金屬阻劑之乾式去除

【0034】根據本發明之諸多態樣，光圖案化含金屬光阻係透過暴露於有機酸或其他氣相前驅物之蒸氣而顯影。EUV敏感之含金屬或金屬氧化物膜(例如有機錫氧化物)設置於半導體基板上。EUV敏感之含金屬或金屬氧化物膜係在真空環境中透過EUV曝光直接圖案化。接著使用顯影化學物質來顯影圖案以形成阻劑遮罩。在一些實施方式中，顯影化學物質為乾式顯影化學物質。在一些實施方式中，乾式顯影化學物質包括有機蒸氣，例如三氟乙酸。此等乾式顯影技術可在使有機蒸氣流入當下利用溫和電漿(高壓、低功率)或非電漿熱製程時進行。額外地或可替代地，本發明提供透過暴露於有機酸或其他氣相前驅物以從製程腔室之內表面對EUV阻劑材料或含金屬阻劑材料進行乾式腔室清潔。在一些實施方式中，有機蒸氣為三氟乙酸。乾式清潔可為基於非電漿熱之清潔操作。乾式腔室清潔可執行於用於沉積、斜邊緣部及/或背側清潔、烘烤、顯影或蝕刻操作之任何製程腔室中。

【0035】本發明之諸多實施方式可包括組合透過氣相沉積、EUV微影圖案化及乾式顯影之所有乾式操作。諸多其他實施方式包括濕式與乾式處理操作之組合，例如旋塗EUV光阻(濕式製程)可與本文所述之乾式顯影或其他濕式或乾式製程組合。亦描述諸多沉積後(或塗佈後)製程，例如斜邊及背側清潔、腔室清潔、除渣、平滑化、固化以修改並增強膜特性，以及光阻重工(rework)處理。

【0036】圖1呈現根據一些實施方式用於沉積並顯影光阻之示例方法的流程圖。製程100的操作可依不同順序及/或以不同、更少或額外操作來執行。製程100之態樣可參考圖2、3A-3C、4A-4B、5及6A-6D來進行描述。製程100之一或更多操作可使用圖7-11B之任一者中所述的設備來執行。在一些實施方式中，製

程100的操作可至少部分地根據儲存於一或更多非暫態電腦可讀媒體中之軟體來實施。在一些實施方式中，乾式腔室清潔可在沉積、背側及斜邊緣部清潔、塗佈後烘烤、曝光後烘烤或乾式顯影之後執行。

【0037】 在製程100之方塊102，沉積一層光阻。此可為例如氣相沉積製程之乾式沉積製程或例如旋塗沉積製程之濕式製程。

【0038】 光阻可為含金屬EUV光阻。EUV敏感之含金屬或金屬氧化物膜可透過任何合適技術沉積在半導體基板上，包括濕式(例如，旋塗)或乾式(例如，CVD)沉積技術。例如，已對基於有機錫氧化物之EUV光阻組成驗證所述製程，適用於市售可旋塗製劑(例如，可獲自Inpria公司，科瓦利斯，奧勒岡州)及利用乾式真空沉積技術塗佈之製劑，進一步描述於下。

【0039】 半導體基板可包括適用於光微影處理之任何材料構造，尤其是用於積體電路及其他半導體裝置的製造。在一些實施方式中，半導體基板為矽晶圓。半導體基板可為矽晶圓，其上已建立特徵部(「底層特徵部」)，具有不規則表面形貌。如本文所提及，「表面」為其上將沉積本發明之膜或在處理期間將曝光於EUV之表面。底層特徵部可包括在進行本發明方法之前已在處理期間去除材料(例如，透過蝕刻)的區域或者已添加材料(例如，透過沉積)的區域。此等先前處理可包括本發明之方法或反覆製程(iterative process)中之其他處理方法，藉此得以在基板上形成兩層或更多層特徵部。

【0040】 EUV敏感薄膜可沉積在半導體基板上，此等膜可用作後續EUV微影及處理之阻劑。此等EUV敏感膜包括曝光於EUV後即發生變化之材料，例如失去低密度富含M-OH材料中鍵結至金屬原子之大體積側基取代基，從而使其交聯成更緻密之M-O-M鍵結的金屬氧化物材料。透過EUV圖案化，產生相對於未曝光區而有物理或化學性質變化之膜的區域。此等性質可在後續處理中加以利用，例如溶解未曝光或曝光區，或在曝光或未曝光區上選擇性地沉積材料。在

一些實施方式中，在進行此等後續處理之條件下，未曝光膜具有比曝光膜更疏水的表面。例如，可透過利用膜之化學組成、密度及交聯上的差異來進行材料的去除。可透過濕式處理或乾式處理去除，如下進一步所述。

【0041】 在諸多實施方式中，薄膜為有機金屬材料(例如包含氧化錫之有機錫材料)或其他金屬氧化物材料/部分(moieties)。有機金屬化合物可在有機金屬前驅物與相對反應物之氣相反應中製成。在諸多實施方式中，有機金屬化合物係透過將具有大體積烷基或氟代烷基之有機金屬前驅物與相對反應物之特定組合混合並在氣相中使該混合物進行聚合而形成，以產生沉積在半導體基板上之低密度、EUV敏感材料。

【0042】 在諸多實施方式中，有機金屬前驅物在每一金屬原子上包含至少一烷基，金屬原子可在氣相反應後存留下來，而配位至金屬原子之其他配位基或離子可被相對反應物取代。 有機金屬前驅物包括具下式之彼等：



【0043】 其中：**M**為具有高圖案化輻射吸收截面之元素；**R**為烷基，例如 C_nH_{2n+1} ，較佳為其中 $n = 1-6$ ；**L**為配位基、離子、或與相對反應物具反應性之其他部分； $a \geq 1$ ； $b \geq 1$ ；且 $c \geq 1$ 。在諸多實施方式中，**M**具有等於或大於 $1 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 的原子吸收截面。**M**可例如選自由錫、鉛、碲、鉍、銦、銻、碘、銨及其組合所組成之群組。在一些實施方式中，**M**為錫。**R**可被氟化，例如具有式 $C_nF_xH_{(2n+1)}$ 。在諸多實施方式中，**R**具有至少一β-氫或β-氟。例如，**R**可選自由甲基、乙基、異丙基、正丙基、叔丁基、異丁基、正丁基、仲丁基、正戊基、異戊基、叔戊基、仲戊基及其混合物所組成之群組。**L**可為易被相對反應物取代以產生**M-OH**部分之任何部分，例如選自由胺(例如二烷基胺、單烷基胺)、烷氧基、羧酸根、鹵素及其混合物所組成之群組的部分。

【0044】有機金屬前驅物可為多種待選金屬有機前驅物中之任一者。例如，當M為錫時，此等前驅物包括叔丁基三(二甲胺基)錫、異丁基三(二甲胺基)錫、正丁基三(二甲胺基)錫、仲丁基三(二甲胺基)錫、異丙基(三)二甲胺基錫、正丙基三(二甲胺基)錫、乙基三(二甲胺基)錫及類似之烷基(三)(叔丁氧基)錫化合物，例如叔丁基三(叔丁氧基)錫。在一些實施方式中，有機金屬前驅物被部分氟化。

【0045】相對反應物具有取代反應性部分、配位基或離子(例如，上式1中的L)以透過化學鍵結連接至少兩金屬原子之能力。相對反應物可包括水、過氧化物(例如過氧化氫)、二或多羟基醇、氟化二或多羟基醇、氟化二醇(fluorinated glycols)及羟基部分之其他來源。在諸多實施方式中，相對反應物透過在相鄰金屬原子之間形成氧橋而與有機金屬前驅物反應。其他可能的相對反應物包括硫化氫及二硫化氫，其可透過硫橋使金屬原子交聯。

【0046】除了有機金屬前驅物及相對反應物之外，薄膜還可包括可選的材料，以對膜的化學或物理性質進行改質，例如以改質膜對EUV的敏感性或增強抗蝕刻性。可引入此等可選材料，例如透過在沉積於基板上之前的氣相形成期間、薄膜沉積之後或兩者期間進行摻雜。在一些實施方式中，可引入溫和的遠端H₂電漿，以例如利用Sn-H取代一些Sn-L鍵，其可增強阻劑在EUV下的反應性

【0047】在諸多實施方式中，使用本領域已知之彼等中的氣相沉積裝備及製程來製得EUV可圖案化膜並將其沉積在半導體基板上。在此等製程中，聚合之有機金屬材料係以氣相或原位形成於半導體基板之表面上。合適的製程包括例如化學氣相沉積(CVD)、原子層沉積(ALD)及具有CVD組分的ALD，例如金屬前驅物與相對反應物在時間或空間上分開之不連續類ALD製程。

【0048】一般而言，方法包括將有機金屬前驅物蒸氣流與相對反應物蒸氣流混合，以形成聚合之有機金屬材料，並將有機金屬材料沉積至半導體基板之

表面上。在一些實施方式中，多於一種有機金屬前驅物包含於蒸氣流中。在一些實施方式中，多於一種相對反應物包含於蒸氣流中。如本領域具有通常技藝者將理解，製程之混合與沉積方面可在實質上連續的製程中同時進行。

【0049】 在示例性連續CVD製程中，將有機金屬前驅物與相對反應物源之兩個或更多氣流(於分開入口路徑中)引至CVD設備之沉積腔室中，在此其於氣相中混合並反應，以形成團聚之聚合物材料(例如，透過金屬-氧-金屬鍵形成)。可例如使用分開注入入口或雙氣室噴淋頭來引入氣流。該設備配置成使有機金屬前驅物與相對反應物流於腔室中混合，從而允許有機金屬前驅物與相對反應物反應，以形成聚合之有機金屬材料。在不限制本技術之機制、功能或實用性下，據信來自此等氣相反應之產物因金屬原子透過相對反應物交聯而變成更大分子量，並接著凝結或沉積在半導體基板上。在諸多實施方式中，大體積烷基之立體障礙阻止形成緻密堆積網，並產生平滑、非晶、低密度膜。

【0050】 CVD製程一般是在減壓下進行，例如從10毫托耳(milliTorr)至10托耳(Torr)。在一些實施方式中，該製程係於0.5至2 Torr下進行。在一些實施方式中，半導體基板之溫度處於或低於反應物流之溫度。例如，半導體基板溫度可為0°C至250°C，或環境溫度(例如23°C)至150°C。在諸多製程中，聚合之有機金屬材料在基板上的沉積係以與表面溫度成反比的速率發生。

【0051】 在一些實施方式中，使用本領域已知之彼等中的濕式沉積裝備及製程來製得EUV可圖案化膜並將其沉積在半導體基板上。例如，有機金屬材料透過旋塗而形成在半導體基板之表面上。

【0052】 形成在半導體基板表面上之EUV可圖案化膜的厚度可根據表面特性、所使用之材料及處理條件而變化。在諸多實施方式中，膜厚度可為0.5 nm至約100 nm之範圍，且可為得以在EUV圖案化之條件下吸收大部分EUV光的足夠厚度。EUV可圖案化膜可能能夠適應等於或大於30%之吸收，因而有明顯更少

之有用EUV光子朝向EUV可圖案化膜之底部。較高EUV吸收導致EUV曝光膜頂部附近相較於EUV曝光膜底部具有較高的交聯及緻密度。儘管不充分的交聯可能導致阻劑在濕式顯影中更易剝離或崩塌，例如乾式顯影中不存在的風險。全乾式微影方法可透過較不透光之阻膜促進更有效的EUV光子利用。雖然EUV光子之有效利用可發生在具有較高總吸收之EUV可圖案化膜中，但將理解，在一些實例中，EUV可圖案化膜可能小於約 30%。作為比較，大多其他阻膜之最大總吸收小於30%(例如，10%或更小，或5%或更小)，使得阻膜底部處之阻劑材料充分曝光。在一些實施方式中，膜厚度為10 nm至40 nm或10 nm至20 nm。在不限制本發明之機制、功能或實用性下，本發明之製程對基板之表面黏附性質的限制較少，因此可應用至多種基板。再者，如上所討論，所沉積之膜可緊密地符合表面特徵部，從而提供在基板(例如具有底層特徵部之基板)上形成遮罩而無需「填充」或以其他方式使此等特徵部平坦化的優點。

【0053】 除了在製程100之方塊102將含金屬EUV阻劑薄膜沉積在半導體基板上之外，一些含金屬EUV阻劑材料可能形成為製程腔室之內表面上的殘留物。內表面可包括製程腔室之腔室壁、底板及頂板。其他內表面可包括噴淋頭、噴嘴及基板支撐表面。含金屬EUV阻劑材料可能因乾式沉積製程(例如CVD或ALD製程)而形成。含金屬EUV阻劑材料之殘留物的厚度可能因製程腔室中執行之額外處理(例如，沉積)操作而隨時間增加。殘留物易於從製程腔室之內表面剝落、脫粒或剝離，從而在下游製程中造成污染。

【0054】 在製程100之方塊150，於製程100之方塊102沉積含金屬EUV抗劑薄膜之後執行乾式腔室清潔。此允許在同一製程腔室中執行沉積及乾式清潔。然而，將理解，在一些實施方式中，可在不同於沉積操作之製程腔室中執行乾式腔室清潔。事實上，乾式腔室清潔可在斜邊緣部及/或背側清潔、烘烤、顯影

或蝕刻操作之後執行，因為殘留物亦可能在其中執行任一此些操作的腔室內部形成，其與沉積腔室可能相同或可能不同。

【0055】 被去除之乾式沉積EUV阻劑材料一般是由Sn、O及C構成，但相同清潔方法可擴展至其他金屬氧化物阻劑及材料的膜。此外，此方法可用於膜剝除及光阻重工。

【0056】 在方塊104，執行可選之清潔製程以清潔半導體基板之背側及/或斜邊緣部。背側及/或斜邊緣部清潔可非選擇性地蝕刻EUV阻膜，以同等地去除基板背側及斜邊緣部上具有不同氧化或交聯程度之膜。在透過濕式沉積製程或乾式沉積製程塗佈EUV可圖案化膜期間，在基板斜邊緣部及/或背側上可能有一些非預期之阻劑材料沉積。該非預期之沉積可能導致非所欲顆粒隨後移動至半導體基板之頂表面兒變成顆粒缺陷。再者，此斜邊緣部及背側沉積會導致下游處理問題，包括污染圖案化(掃描儀)及顯影工具。習知地，此斜邊緣部及背側沉積的去除是透過濕式清潔技術進行。對於旋塗光阻材料，此製程稱為邊緣珠去除 (EBR)，並透過在基板旋轉時從斜邊緣部上方及下方引導溶劑流來執行。相同製程可應用至透過氣相沉積技術沉積之基於可溶性有機錫氧化物的阻劑。

【0057】 基板斜邊緣部及/或背側清潔亦可為乾式清潔製程。在一些實施方式中，乾式清潔製程涉及具有一或更多以下氣體的蒸氣及/或電漿：HBr、HCl、BCl₃、SOCl₂、Cl₂、BBr₃、H₂、O₂、PCl₃、CH₄、甲醇、氨、甲酸、NF₃、HF。在一些實施方式中，乾式清潔製程可使用與本文所述之乾式顯影製程相同的化學物質。例如，斜邊緣部及/或背側清潔可使用有機酸，例如三氟乙酸或其他有機蒸氣。對於斜邊緣部及/或背側清潔製程，蒸氣及/或電漿必須限制在基板的特定區域，以確保僅去除背側及及斜邊，而基板之正面上未有任何膜降解。

【0058】 製程條件可針對斜邊緣部及/或背側清潔進行最佳化。在一些實施方式中，較高溫度、較高壓力及/或較高反應物流量可能導致增大的蝕刻速率。

乾式斜邊緣部及背側清潔的合適製程條件可為：100–10000 sccm之反應物流量(例如500 sccm HCl、HBr、HI、或H₂與Cl₂或Br₂、BCl₃或H₂、或其他含鹵素化合物)，20至140°C(例如 80°C)之溫度，20–1000 mTorr(例如100 mTorr)之壓力或50–765 Torr(例如760 Torr)之壓力，高頻(例如，13.56 MHz)下0至500 W之電漿功率，並持續約10至20秒時間，取決於光阻膜及組成與性質。斜邊及/或背側清潔可使用可獲自加州費里蒙科林研發公司(Lam Research Corporation)之Coronus®工具來完成，但根據處理反應器之能力可使用更寬範圍的製程條件。

【0059】 斜邊緣部及/或背側清潔可替代地擴展至完全光阻去除或光阻「重工」，其中將所塗佈之EUV光阻去除且半導體基板準備進行光阻再塗佈，例如當原光阻損壞或有缺陷時。光阻重工應在不損壞底層半導體基板下完成，因此應避免使用基於氧的蝕刻。相反地，可使用如本文所述之有機蒸氣化學物質或含鹵素化學物質之變體。將理解，光阻重工操作可在製程100期間之任一階段應用。因此，可在沉積後、斜邊緣部及/或背側清潔後、PAB處理後、EUV曝光後、PEB處理後、顯影後或硬烘烤後進行光阻重工操作。在一些實施方式中，可執行光阻重工以非選擇性地去除光阻之曝光與未曝光區域，但對底層具選擇性。

【0060】 在一些實施方式中，光阻重工製程涉及具有一或更多以下氣體之蒸氣及/或電漿：HBr、HCl、HI、BCl₃、Cl₂、BBr₃、H₂、PCl₃、CH₄、甲醇、氨、甲酸、NF₃、HF。在一些實施方式中，光阻重工可使用與本文所述之乾式顯影製程相同的化學物質。例如，光阻重工可使用有機酸，例如三氟乙酸或其他有機蒸氣。

【0061】 製程條件可針對光阻重工進行最佳化。在一些實施方式中，較高溫度、較高壓力及/或較高反應物流量可能導致增大的蝕刻速率。光阻重工的合適製程條件可為：100–500 sccm之反應物流量(例如500 sccm HCl、HBr、HI、BCl₃或H₂與Cl₂或Br₂)，20至140°C(例如 80°C)之溫度，20–1000 mTorr(例如30 mTorr)

之壓力或50–765 Torr(例如760 Torr)之壓力，高頻(例如，13.56 MHz)下0至800 W(例如，200 W)之電漿功率，0至200 V_b之晶圓偏壓(較高偏壓可用於較硬之底層基板材料)，並持續約20秒至3分鐘之時間，足以完全去除EUV光阻，取決於光阻膜及組成與性質。應理解，儘管此些條件適用於一些處理反應器，例如可獲自加州費里蒙科林研發公司(Lam Research Corporation)之Kiyo蝕刻工具，但根據處理反應器之能力可使用更寬範圍的製程條件。

【0062】 在製程100之方塊150，可於製程100之方塊104的斜邊緣部及/或背側清潔之後執行乾式腔室清潔操作。此允許在同一製程腔室中執行斜邊緣部及/或背側清潔與乾式腔室清潔。然而，將理解，在一些實施方式中，可在不同於斜邊緣部及/或背側清潔之製程腔室中執行乾式腔室清潔。

【0063】 在製程100之方塊106，於沉積含金屬EUV阻膜之後且於EUV曝光之前執行可選之塗佈後烘烤(PAB)。PAB處理可涉及熱處理、化學暴露及/或水分的組合，以增強含金屬EUV阻膜之EUV敏感性，降低在含金屬EUV阻膜中顯影圖案之EUV劑量。PAB處理溫度可被調整並最佳化，以增強含金屬EUV阻膜之敏感性。例如，處理溫度可介於約90°C與約200°C之間或介於約150°C與約190°C之間。在一些實施方式中，PAB處理可在介於大氣壓與真空之間的壓力下進行，且處理持續時間約1至15分鐘，例如約2分鐘。在一些實施方式中，PAB處理在介於約100°C至230°C之間的溫度下進行約1分鐘至2分鐘。

【0064】 在製程100之方塊150，可於製程100之方塊106的PAB處理之後執行乾式腔室清潔操作。此允許在同一製程腔室中執烘烤及乾式腔室清潔。然而，將理解，在一些實施方式中，可在不同於PAB處理之製程腔室中執行乾式腔室清潔。

【0065】在製程100之方塊108，含金屬EUV阻膜曝光於EUV輻射以形成圖案。一般而言，EUV曝光導致化學組成發生變化，並在含金屬EUV阻膜中發生交聯，從而產生可用於後續顯影之蝕刻選擇性對比。

【0066】含金屬EUV阻膜可接著透過將膜之區域曝光於EUV光來圖案化，通常在相對高真空下。可用於本文之彼等中的EUV裝置及成像方法包括本領域已知的方法。尤其，如上所討論，膜之曝光區係透過EUV圖案化建立，其相對於未曝光區具有改變的物理或化學性質。例如，在曝光區，可能發生金屬-碳鍵斷裂，如透過 β -氫消去反應，留下具反應性且可接近(accessible)之金屬氫化物官能基，其在隨後曝光後烘烤(PEB)步驟期間可透過金屬-氧橋而轉變成氫氧化物及交聯之金屬氧化物部分。此製程可用於建立用於顯影之化學對比，以作為負型阻劑。一般而言，烷基中更多數量的 β -H導致更具敏感性的膜。此亦可解釋為具有更多分支之較弱Sn-C鍵結。在曝光之後，可烘烤含金屬EUV阻膜，以引起金屬氧化物膜之額外交聯。曝光與未曝光區之間的性質差異可在後續處理中加以利用，例如溶解未曝光區或在曝光區上沉積材料。例如，可使用乾式方法來顯影圖案以形成含金屬氧化物之遮罩。

【0067】尤其，在諸多實施方式中，存在於表面上之烴基封端氧化錫在成像層之曝光區域中被轉化成氫封端氧化錫，尤其是在真空中利用EUV進行曝光時。然而，將曝光成像層從真空中移出進入空氣中，或控制引入氧、臭氧、 H_2O_2 或水，會導致表面Sn-H氧化成Sn-OH。曝光與未曝光區域之間的性質差異可在後續處理中加以利用，例如透過使照射區域、未照射區域或兩者與一或更多試劑反應以選擇性地對成像層添加材料或自成像層去除材料。

【0068】在不限制本技術之機制、功能或實用性下，EUV曝光(例如，在 10 mJ/cm^2 至 100 mJ/cm^2 之劑量下)導致Sn-C鍵的斷裂，致使失去烷基取代基，減輕立體障礙並使低密度膜崩塌。此外， β -氫消去反應中所產生之反應性金屬-H鍵可

與膜中之相鄰活性基團(例如羥基)反應，導致進一步的交聯及緻密化，並在曝光與未曝光區域之間建立化學對比。

【0069】 在含金屬EUV阻膜曝光於EUV光之後，提供光圖案化含金屬EUV阻劑。光圖案化含金屬EUV阻劑包括EUV曝光與未曝光區域。

【0070】 在製程100之方塊110，執行可選之曝光後烘烤(PEB)，以進一步增大光圖案化含金屬EUV阻劑之蝕刻選擇性的對比。光圖案化含金屬EUV阻劑可在諸多化學物質存在下進行熱處理，以促進EUV曝光區域的交聯，或在環境空氣中於熱板上簡單地烘烤，例如介於100°C與250°C之間達1與5分鐘之間(例如190°C達2分鐘)。

【0071】 在諸多實施方式中，烘烤策略涉及對烘烤環境之仔細控制、反應性氣體之引入及/或對烘烤溫度之斜坡速率的仔細控制。有用之反應性氣體的示例包括例如空氣、H₂O、H₂O₂蒸氣、CO₂、CO、O₂、O₃、CH₄、CH₃OH、N₂、H₂、NH₃、N₂O、NO、醇、乙醯丙酮、甲酸、Ar、He或其混合物。PEB處理設計成(1)驅使EUV曝光期間所產生之有機碎屑完全蒸發及(2)將EUV曝光所產生之任何Sn-H、Sn-Sn或Sn自由基物質氧化成金屬氫氧化物，以及(3)促進相鄰Sn-OH基團之間的交聯，以形成更緻密交聯之SnO₂狀網。審慎選擇烘烤溫度以達到最佳EUV微影效能。過低之PEB溫度會導致交聯不足，因而導致給定劑量下之顯影有較小的化學對比。過高之PEB溫度亦會有不利影響，包括未曝光區域(在本例中透過顯影圖案化膜而去除以形成遮罩的區域)中之嚴重氧化及膜皺縮，以及在光圖案化含金屬EUV阻劑與底層間之界面處非所欲的相互擴散，其兩者均可能導致減損化學對比以及因不溶性殘渣而增大缺陷密度。PEB處理溫度可介於約100°C與約300°C之間、介於約170°C與約290°C之間、或介於約200°C與約240°C之間。在一些實施方式中，PEB處理可在大氣壓與真空之間的壓力下進行，且

處理持續時間約1至15分鐘，例如約2分鐘。在一些實施方式中，可重複PEB熱處理以進一步增加蝕刻選擇性。

【0072】在製程100之方塊150，可於製程100之方塊110的PEB處理之後執行乾式腔室清潔操作。此允許在同一製程腔室中執行烘烤及乾式腔室清潔。然而，將理解，在一些實施方式中，可在不同於PEB處理之製程腔室中執行乾式腔室清潔。

【0073】在製程100之方塊112，對光圖案化含金屬EUV阻劑顯影以形成阻劑遮罩。在諸多實施方式中，可去除曝光區域(正型)或去除未曝光區域(負型)。在一些實施方式中，顯影可包括在光圖案化含金屬EUV阻劑之曝光或未曝光區域上進行選擇性沉積，接著進行蝕刻操作。在一些實施方式中，顯影可透過暴露於一或更多有機蒸氣(例如，三氟乙酸)來進行。在一些實施方式中，可在不觸發電漿下進行顯影。或者，顯影可利用在遠端電漿源中活化或透過暴露於遠端UV輻射而活化之一或更多有機蒸氣(例如，三氟乙酸)流來進行。用於顯影之光阻可包括選自由以下者所組成之群組的元素：錫、鉛、碲、鉍、銦、銻、碘及鍺。該元素可具有高圖案化輻射吸收截面。在一些實施方式中，該元素可具有高EUV吸收截面。在一些實施方式中，含金屬EUV阻劑可具有大於30%之總吸收。在全乾式微影製程中，此提供更有效之EUV光子利用，從而實現對更厚、更不透EUV之阻劑的顯影。

【0074】顯影製程之示例涉及含有機錫氧化物之EUV敏感光阻薄膜(例如，10-30nm厚，例如20nm)，其經過EUV曝光劑量及曝光後烘烤，接著顯影。光阻膜可例如基於有機錫前驅物(例如異丙基(三)(二甲胺基)錫)與水蒸氣之氣相反應而沉積，或可為在有機基質中包含錫簇之旋塗膜。

【0075】在製程100之方塊150，可於製程100之方塊112的乾式顯影之後執行乾式腔室清潔。此允許在同一製程腔室中執行乾式顯影及乾式腔室清潔。然

而，將理解，在一些實施方式中，可在不同於乾式顯影之製程腔室中執行乾式腔室清潔。再者，將理解，可在與蝕刻操作相同或不同之製程腔室中執行乾式腔室清潔。蝕刻操作可用於蝕刻半導體基板之基板底層。

【0076】在製程100之方塊114，半導體基板可視情況地進行硬烘烤。在硬烘烤期間，半導體基板經受升高溫度。例如，半導體基板可經受等於或大於約50°C、介於約100°C與約300°C之間、或介於約170°C與約290°C之間的升高溫度。硬烘烤可排出來自顯影之殘留溶劑或蝕刻氣體。

【0077】圖2呈現根據一些實施方式對含金屬阻劑進行乾式顯影之示例方法的流程圖。製程200之操作可依不同順序及/或以不同、更少或額外操作來執行。製程200之態樣可參考圖3A-3C及圖4A-4B來進行描述。製程200之一或更多操作可使用圖7-11B之任一者中所描述的設備來執行。在一些實施方式中，製程200的操作可至少部分地根據儲存於一或更多非暫態電腦可讀媒體中之軟體來實施。

【0078】在製程200之方塊202，將光圖案化含金屬阻劑提供至製程腔室中之半導體基板的表面上。含金屬阻劑可沉積於半導體基板之表面上。含金屬阻劑可透過掃描儀或EUV微影工具曝光於UV輻射(例如，EUV輻射)，以形成光圖案化含金屬阻劑。在一些實施方式中，光圖案化含金屬阻劑為光圖案化含金屬EUV阻劑。例如，光圖案化含金屬EUV阻劑為有機金屬氧化物或含有機金屬膜。半導體基板可在掃描儀及/或PEB處理腔室中處理之後提供於製程腔室中。

【0079】在製程200之方塊204，對光圖案化含金屬阻劑進行乾式顯影，其透過暴露於包含有機蒸氣之顯影化學物質而選擇性地去除一部分阻劑以形成阻劑遮罩。對光圖案化含金屬阻劑進行乾式顯影包括利用顯影化學物質以相對於EUV曝光部分選擇性地去除阻劑之EUV未曝光部分來形成阻劑遮罩。通常，使用濕式顯影化學物質進行顯影。使用溶劑之濕式顯影產生非所欲之廢物流。濕

式顯影一般涉及水分及/或氧，其更易導致殘渣形成。濕式顯影受溶解度及團簇大小的限制，而乾式顯影不受溶解度及團簇大小的限制。濕式顯影更易出現乾式顯影所避免之圖案崩塌及分層問題。本發明中之顯影係使用乾式顯影化學物質來代替濕式顯影化學物質以在氣相中進行。

【0080】 使用乾式顯影化學物質之顯影通常涉及鹵素蒸氣，例如三氯化硼(BCl_3)蒸氣、與氯氣(Cl_2)或溴氣(Br_2)混合之氫氣(H_2)、或鹵化氫蒸氣，例如溴化氫(HBr)、氯化氫(HCl)或氟化氫(HF)。然而，此等蒸氣可能在顯影後留下殘留物或殘渣。殘留物可包括吸附在半導體基板表面上或甚至在腔室壁上之殘留蝕刻副產物。例如，鹵素蒸氣可與水分或氧反應而形成難以去除之殘留蝕刻副產物。在一些實例中，殘留蝕刻副產物包括具黏性且難以去除之溴化物。殘留蝕刻副產物之積累會引起製程漂移，從而導致製程腔室中之危險預防措施。再者，吸附在半導體基板上之殘留物有可能從半導體基板上脫附出來並污染下游處理工具。在一些例子中，殘留物可包括高金屬濃度或金屬氧化物之團簇，其會污染下游處理工具。並且由於殘留蝕刻副產物難以去除且不易揮發，故可能需要獨立電漿步驟或具電漿能力的獨立腔室。否則，執行高溫波動以使殘留物揮發，其對於半導體基板及製程腔室來說通常是不佳的。

【0081】 本發明之顯影化學物質為有機蒸氣。有機蒸氣可為有機酸。在一些實施方式中，有機酸包括羧酸。在一些實施方式中，有機酸包括三氟乙酸(CF_3COOH)。有機蒸氣可被鹵化或至少被氟化。在一些實施方式中，有機蒸氣包括六氟乙醯丙酮($\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$)。在一些實施方式中，有機蒸氣包括三氟乙酸酐($(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$)、乙酸酐($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$)、三氯乙酸(CCl_3COOH)、單氟乙酸(CFH_2COOH)、二氟乙酸(CF_2HCOOH)、混合鹵化乙酸(例如氯-二氟-乙酸)、乙酸之含硫類似物、硫代乙酸(CH_3COSH)或巰基乙酸($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)。在一些實施方式中，顯影化學物質包括羧酸與鹵化氫之氣相混合物。例如，顯影化學物質包

括乙酸或甲酸與氯化氫或溴化氫之混合物。在一些實施方式中，有機蒸氣可在具有或不具有惰性/載氣(例如氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氙(Xe)及氮(N₂))下流入。

【0082】 有機蒸氣可與含金屬阻劑反應，以形成比鹵素蒸氣所形成之蝕刻副產物更具揮發性的副產物。舉例來說，溴化錫之蝕刻副產物可具有等於或大於約200°C的沸點。然而，氟乙酸錫之蝕刻副產物可低於約 200°C。例如，六錫(II)-二-μ-氧-八-μ-三氟乙酸鹽(hexatin(II)-di-μ-oxy-octakis-μ-trifluoroacetate)(1F)在191°C、1 Torr下具揮發性，而四(三氟乙酸)錫(IV) (tin(IV) tetrakis(trifluoroacetate)) (2F)在84°C、1 Torr下具揮發性。1F與2F兩者均提供高熱穩定性及揮發性。有機蒸氣與含金屬阻劑反應所形成之蝕刻副產物可具有極佳揮發性。尤其，三氟乙酸與EUV未曝光有機金屬阻劑反應所形成之蝕刻副產物可具有極佳揮發性。不受任何理論限制，三氟乙酸或有機酸之其他氟化衍生物可增加具有其拉電子效應之蝕刻副產物的揮發性。三氟乙酸或有機酸之其他氟化衍生物可為強有機酸。

【0083】 本發明之有機蒸氣可為強有機酸。如本文所用，強有機酸可具有等於或小於約3.8的pK_a值。有機酸的強度可透過鹵化來提高。在一些實施方式中，有機酸的強度可透過氟化顯著提高。例如，雖然甲酸或乙酸可蝕刻含金屬阻劑材料，例如有機金屬阻劑材料，但三氟乙酸可更有效地蝕刻此等含金屬阻劑材料。儘管可透過電漿輔助較弱有機酸(例如乙酸)以選擇性地去除含金屬阻劑材料，但較強有機酸可在無電漿輔助下選擇性地去除含金屬阻劑材料。據此，在本發明中，含金屬阻劑之乾式顯影可在無電漿輔助下執行。然而，如下所述，在乾式顯影之後，可視情況地於脫附、除渣或平滑化操作中採用電漿。在有機蒸氣之蝕刻副產物揮發的情況下，可無須此等基於電漿的脫附、除渣或平滑化操作。

【0084】本發明之有機蒸氣可在無電漿熱製程中進行乾式顯影。此意味著可在不具電漿能力之製程腔室中進行乾式顯影。在一些實施方式中，可在無後續基於電漿之除渣或平滑化操作下執行乾式顯影。透過免去電漿暴露，此避免對半導體基板造成電漿損壞，並可顯著降低成本並提高產量。此外，製程腔室之內表面可由無須對電漿具抗性以及對鹵素蒸氣(例如鹵化氫)具抗性之材料製成。腔室壁、頂板、及腔室構件(如噴淋頭)之表面在水分及鹵素蒸氣存在下可能易受侵蝕。因此，製程腔室之內表面通常由在電漿、鹵素蒸氣及水蒸氣中具穩定性之材料構成。然而，對於本發明之乾式顯影化學物質(例如三氟乙酸)，本發明之製程腔室的內表面可由不一定滿足上述要求之材料構成。在一些實施方式中，製程腔室之腔室壁可包括氧化鋁、陽極處理鋁或塑料。

【0085】透過應用無電漿熱方法，可顯著改善生產率，因為可同時在低成本熱真空腔室/爐中對多個晶圓進行批量顯影。然而，在一些實施方式中，熱乾式顯影製程之後可暴露於電漿。隨後暴露於電漿可發生於脫附、除渣、平滑化或其他處理操作。

【0086】光圖案化含金屬阻劑之乾式顯影可與其他乾式處理操作組合，例如含金屬阻劑之乾式沉積(例如，CVD)。在一些實施方式中，半導體基板之處理可組合所有乾式步驟，包括透過氣相沉積之膜形成、EUV微影圖案化及乾式顯影。烘烤操作、斜邊緣部及/或背側清潔操作及腔室清潔操作亦可為乾式操作。此等處理操作可避免與濕式處理操作(例如濕式顯影)相關之材料與生產成本。此外，乾式處理可提供更多可調性，並增加進一步的臨界尺寸(CD)控制及可能的殘渣去除。一般而言，濕式處理涉及水分及/或氧，其更易導致殘渣形成。濕式顯影受溶解度及團簇大小的限制，而乾式顯影不受溶解度及團簇大小的限制。濕式顯影更易出現乾式顯影所避免之圖案崩塌及分層問題。此外，採用全乾式處理操作可利於整合於互連真空處理腔室內，而不會暴露於環境空氣或其中所

含之微量污染物而遭其污染。例如，曝光區域進行進一步交聯之所在期間的PEB熱處理可在與顯影相同的腔室中進行，但將理解PEB熱處理可在另一腔室中進行。

【0087】 在一些實施方式中，乾式顯影可透過使用熱處理並使有機蒸氣(例如三氟乙酸)流入來進行。例如，乾式顯影可在熱處理腔室中進行。在一些實施方式中，有機蒸氣(例如三氟乙酸)能夠相對於光圖案化含金屬阻劑之曝光部分快速地去光圖案化含金屬阻劑之未曝光部分，以留下曝光膜之圖案，其可透過蝕刻製程轉移至半導體基板之底層。

【0088】 在一些實施方式中，半導體基板可在熱處理腔室(例如爐)中暴露於乾式顯影化學物質，例如強有機酸。熱處理腔室可包括用於將有機蒸氣輸送至熱處理腔室中之顯影化學物質管線。在一些實施方式中，熱處理腔室可包括用於溫度控制之一或更多加熱元件，例如耦接至面向製程腔室中半導體基板之加熱組件的加熱元件，用於基板溫度控制。在一些實施方式中，該一或更多加熱元件可為一或更多LED。該一或更多加熱器可在乾式顯影期間將半導體基板加熱至升高溫度，以促進蝕刻副產物的揮發。

【0089】 在熱乾式顯影製程中，將光圖案化含金屬阻劑暴露於顯影化學物質，其為了曝光與未曝光區域間之蝕刻選擇性而被最佳化。一般地，較低溫度可增加蝕刻選擇性的對比，而較高溫度可降低蝕刻選擇性的對比。較高溫度可提高蝕刻副產物的揮發，以限制殘留物形成於半導體基板上。在一些實施方式中，溫度可小於約200°C、介於約20°C與約190°C之間、介於約40°C與約120°C之間、或介於約50°C與約100°C之間。光圖案化含金屬阻劑與有機蒸氣在低於約200°C之溫度下反應形成揮發性化合物。

【0090】 可調整腔室壓力，其中腔室壓力可影響熱乾式顯影期間曝光與未曝光區域之間的蝕刻選擇性。在一些實施方式中，腔室壓力可相對低並伴隨未

稀釋，其中腔室壓力可介於約0.1 mTorr與約1000 mTorr之間、介於約0.2 mTorr與約300 mTorr之間、或介於約0.5 mTorr與約100 mTorr之間。在一些實施方式中，腔室壓力可介於約20 mTorr與約2000 mTorr之間、或介於約20 mTorr與約1000 mTorr之間，例如約300 mTorr。在一些實施方式中，腔室壓力可相對高，且具有高流量並伴隨稀釋，其中腔室壓力可介於約100 Torr與約765 Torr之間或介於約200 Torr與約760 Torr之間。

【0091】可調整乾式顯影化學物質之氣體流率，其中氣體流率可影響熱乾式顯影期間曝光與未曝光區域之間的蝕刻選擇性。在一些實施方式中，氣體流量可介於約0.5 SLM與約30 SLM之間、介於約1 SLM與約20 SLM之間、或介於約2 SLM與約15 SLM之間。氣體流率可包括流動氣體之總流率，包括有機蒸氣與載氣，例如氮、氬等。有機蒸氣流率可僅為總流率之一部分，其中有機蒸氣流率可介於約0.01 SLM與約1 SLM之間。在具有高流量之實例中，有機蒸氣流量可介於約1 SLM與約10 SLM之間。

【0092】可在熱乾式顯影製程中調整曝光持續時間。曝光的持續時間可取決於希望去除多少阻劑、顯影化學物質、阻劑中之交聯量、及阻劑之組成與性質，以及其他因素。在一些實施方式中，曝光之持續時間可介於約5秒與約5分鐘之間、介於約10秒與約3分鐘之間、或介於約10秒與約1分鐘之間。

【0093】在一些實施方式中，光圖案化含金屬阻劑以無電漿熱方法顯影。在可替代實施方式中，光圖案化含金屬阻劑在電漿顯影製程中顯影。將光圖案化含金屬阻劑暴露於顯影化學物質，包括一或更多氣體之自由基/離子。該一或更多氣體可包括有機蒸氣，例如三氟乙酸。用於處理半導體基板以進行乾式顯影之製程腔室可為電漿產生腔室或耦接至遠離製程腔室之電漿產生腔室。電漿產生腔室可為採用本領域已知彼等中之裝備與技術的感應耦合式電漿(ICP)反應器、變壓器耦合式電漿(TCP)反應器或電容耦合式電漿(CCP)反應器。電磁場作

用於該一或更多氣體上，以在電漿產生腔室中產生電漿。來自遠端電漿之離子及/或自由基可與光圖案化含金屬阻劑相互作用。該等離子及/或自由基可包括有機酸(例如三氟乙酸)之離子及/或自由基。在一些實施方式中，真空管線耦接至製程腔室以用於壓力控制，而顯影化學物質管線可耦接至電漿產生腔室，以將該一或更多氣體輸送至電漿產生腔室中。製程腔室可包括用於溫度控制之一或更多加熱器，例如耦接至面向基板之加熱組件的加熱器，以用於基板溫度控制。在一些實施方式中，將光圖案化含金屬阻劑之顯影暴露於最佳化至產生具有高壓且低功率特徵之溫和電漿的條件。在一些實施方式中，可調整RF功率位準，其中RF功率可等於或小於約1000W、等於或小於約800W、或等於或小於約500W。

【0094】 除了電漿活化之外或作為其替代者，乾式顯影製程中一或更多氣體之活化可透過光活化來進行。在一些實施方式中，光活化可透過暴露於紫外(UV)輻射來達成。例如，製程腔室可包括燈，例如配置成產生UV輻射的UV燈。將一或更多氣體暴露於UV輻射可產生該一或更多氣體的自由基，其可用於光圖案化含金屬阻劑之乾式顯影。該一或更多氣體暴露於UV輻射可利用不將光圖案化含金屬阻劑暴露於UV輻射的方式進行。換言之，光圖案化含金屬阻劑相對於紫外燈係於視線之外。

【0095】 將理解，上述熱顯影、電漿顯影及光活化顯影的方法可組合在一起。此等顯影方法可同時或依序應用。該一或更多顯影方法可在流入氣相之乾式顯影化學物質時應用。顯影可產生正或負型，其中乾式顯影化學物質選擇性地去除未曝光或曝光材料，留下曝光或未曝光相對物作為遮罩。

【0096】 如上所述，乾式顯影期間之蝕刻選擇性可透過控制製程條件(例如溫度、壓力、氣體流量、氣體組成及電漿功率與其他可調製程條件)來調整。在單個步驟或多個步驟中調整蝕刻選擇性可達到所欲圖案化特性。在一些實施方

式中，乾式顯影期間之蝕刻選擇性係在整個一或更多步驟上被調整，以影響阻劑輪廓。更具體地說，阻劑輪廓中之錐度或凹角的量可透過在一或更多步驟上應用具有不同蝕刻選擇性之乾式顯影化學物質來控制。除渣、光阻重工、固化、平滑化及清潔操作亦可根據可調蝕刻選擇性來進行調整。

【0097】圖3A-3C示出根據一些實施方式之乾式顯影之諸多處理階段的剖面示意圖。示於圖3A-3C中之示例舉例說明負型乾式顯影。如圖3A所示，晶圓300包括基板302及待蝕刻之基板層304。在一些實施方式中，基板層304包括可灰化硬遮罩，例如旋塗碳(SoC)或其他材料，例如矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽等。在一些實施方式中，基板層304可為設置在基板302上之層堆。晶圓300進一步包括光圖案化含金屬EUV阻膜306。例如，光圖案化含金屬EUV阻膜306可為設置在待蝕刻基板層304上之含有機金屬層。光圖案化含金屬EUV阻膜306可具有介於約5 nm與約50 nm之間或介於約10 nm與約30 nm之間的厚度。在EUV掃描儀中光圖案化之後及/或如上所述之PEB處理之後，可將光圖案化含金屬EUV阻膜306提供至製程腔室中。光圖案化含金屬EUV阻膜306包括未EUV曝光區域306a及EUV曝光區域306b。如圖3B所示，光圖案化含金屬EUV阻膜306之未EUV曝光區域306a可在乾式顯影製程中透過暴露於乾式顯影化學物質流而不觸發電漿下被去除。乾式顯影化學物質可包括有機蒸氣，例如有機酸。有機酸可包括鹵化或氟化羧酸。有機酸之示例包括但不限於三氟乙酸、六氟乙醯丙酮、三氯乙酸、單氟乙酸及二氟乙酸。有機酸之其他示例包括混合鹵化乙酸，例如氯-二氟-乙酸、乙酸之含硫類似物、硫代乙酸及巰基乙酸。在顯影之後透過去除未EUV曝光區域306a來形成阻劑遮罩308。此後，待蝕刻之基板層304可使用阻劑遮罩308來進行蝕刻，以提供圖3C中所繪之結構。

【0098】有機金屬氧化物膜可具有四面體配位結構。曝光區域具有較高程度之Sn-O-Sn交聯，從而導致較高密度及對鹵化羧酸之較低/較慢之反應性。未曝

光區域因存在大體積烷基取代基(其阻礙接近路徑及Sn-OH部分之縮合)而呈現較低密度。在未曝光區域中，酸(例如三氟乙酸)較易對較「鹼性」且可接近的氧孤對(為較四面體配位之有機錫氧化物氫氧化物的特色)質子化。可產生三氟乙酸鹽之揮發性副產物，並將其從未曝光區域中去除。不受任何理論限制，三氟乙酸可選擇性地對氧孤對質子化，以形成揮發性副產物。當烷基為異丙基時，在典型EUV圖案化劑量下，每3個異丙基取代基中至少有2個被去除，使得PEB步驟後之曝光區域縮合形成較高密度之較SnO₂狀材料，其因採用較六方配位(hexacoordinate)之錫結構而呈現與三氟乙酸之較低反應性，在此結構中氧原子較無法接近，從而造成與三氟乙酸之更加緩慢的反應性。

【0099】 在一些實例中，顯影後可能有殘留物或殘渣。殘留物可能是由較不均質之EUV光阻製劑(包括透過旋塗技術所塗佈之彼等)中較慢的蝕刻成分所導致。此等殘渣可包含高金屬濃度，其在後續圖案轉移期間可能成為問題。

【0100】 額外地或可替代地，顯影後可能在顯影圖案中之蝕刻特徵部的側壁上形成粗糙度。其中一些可歸因於光的隨機性(stochastics)、或非最佳高斯分佈(non-optimal Gaussian distribution)，因而在阻劑應保持為未曝光之區域中形成部分、或完全曝光的材料，或者反之亦然。

【0101】 在一些實施方式中，乾式顯影可透過除渣/平滑化操作而完成。在一些實施方式中，除渣及平滑化操作可為惰性氣體電漿脫附操作。例如，該惰性氣體電漿脫附操作可為氬電漿脫附操作。該惰性氣體電漿脫附操作可在乾式顯影後執行、或與乾式顯影循環進行。

【0102】 圖4A示出根據一些實施例在不施加惰性氣體電漿下進行乾式顯影之剖面示意圖。光圖案化含金屬EUV阻膜包括曝光與未曝光區域。如圖4A中所示，金屬氧化物(例如，SnO_x)之顆粒或團簇可佔據該未曝光區域。隨著乾式顯影的進行，該金屬氧化物的團簇變得更加集中。該金屬氧化物的團簇一般是難

以去除。顯影對有機材料的去除可具選擇性。在去除該未曝光區域後，該金屬氧化物的團簇可能會存留在基板的表面上而作為殘渣。存留在該曝光區域之側壁上的金屬氧化物團簇可能會造成粗糙度。

【0103】圖4B示出根據一些實施例循環惰性氣體電漿以進行除渣之乾式顯影的剖面示意圖。第一階段涉及乾式顯影以去除該光圖案化含金屬EUV阻膜之未曝光區域的大部分。乾式顯影化學物質可包括例如有機酸及/或鹵化氫。大部分可表示至少大於該未曝光區域之70體積%、大於該未曝光區域之80體積%、或大於該未曝光區域之90體積%。金屬氧化物的團簇集中在該EUV阻膜之其餘未曝光區域的表面處。第二階段涉及施加具有低功率且高離子能量之惰性氣體電漿(如氦電漿)達短暫持續時間。氦電漿去除該金屬氧化物的團簇。此外，氦電漿將團簇從側壁去除並使側壁平滑化。氦電漿處理亦可用以協助使圖案化EUV阻膜硬化或固化，以形成較緻密之金屬氧化物類硬遮罩。在氦電漿處理後，可採用選擇性較低之乾式蝕刻步驟，以去除存留在EUV阻膜之未曝光區域中的任何殘留物。

【0104】在一些實施方式中，乾式顯影可與氦電漿處理循環進行一或更多循環，直到去除EUV阻膜之未曝光區域。氦電漿除渣/平滑化可與乾式顯影進行循環，如上所述，以達加強效果。在此方式中，圖案之例如未曝光區域的大部分有機成分係被乾式顯影所去除，接著短暫之氦電漿操作可去除表面處一些集中金屬，以利於接近其餘底層有機材料，其接著可在後續乾式顯影操作/循環中被去除。氦電漿之另一循環可用以去除任何其餘金屬，以留下乾淨且平滑的特徵部表面。循環可持續到所有、或實質上所有殘渣及粗糙度殘留物都被去除，以留下乾淨且平滑的特徵部表面。

【0105】在顯影期間或之後可控制用於除渣與平滑化操作之製程條件。在一些實施方式中，反應物流量可介於約50 sccm與約1000 sccm之間、或介於約100

sccm與約500 sccm之間，例如約為500 sccm的He。在一些實施方式中，溫度可介於約-60°C與約120°C之間、介於約-20°C與約60°C之間、或介於約20°C與約40°C之間，例如約為20°C。在一些實施方式中，腔室壓力可介於約1 mTorr與約300 mTorr之間、介於約5 mTorr與約100 mTorr之間、介於約5 mTorr與約20 mTorr之間，例如約為10 mTorr。電漿功率可為相對低且伴隨高離子能量。在一些實施方式中，電漿功率可介於約50 W與約1000 W之間、介於約100 W與約500 W之間、或介於約100 W與約300 W之間，例如約為300 W。在一些實施方式中，晶圓偏壓介於約10 V與約500 V之間、介於約50 V與約300 V之間，例如約為200 V。電漿可使用高RF頻率來產生。在一些實施方式中，RF頻率為13.56 MHz。暴露至惰性氣體電漿之持續時間可相對短，以避免在電漿暴露期間過度暴露至UV輻射。在一些實施方式中，暴露之持續時間介於約0.5秒與約5秒之間、介於約1秒與約3秒之間，例如約為2秒。

【0106】 用於未曝光阻劑殘留物之除渣與清潔的惰性氣體電漿處理可具有固化曝光阻劑使其硬化之附帶益處，因而得以在蝕刻底層基板之後續操作中強化其硬遮罩功能。此阻劑硬化係透過將EUV曝光阻劑暴露至惰性氣體電漿所產生之UV輻射而達成，其可在完成除渣/平滑化後且關閉偏壓下繼續進行。若不需要或不執行除渣/平滑化，可替代地執行惰性氣體電漿固化。

【0107】 不僅本發明之有機蒸氣可用於乾式顯影製程，例如三氟乙酸之有機蒸氣可用於乾式腔室清潔或用於含金屬阻劑之乾式去除的其他處理操作中。

【0108】 圖5呈現根據一些實施方式之乾式腔室清潔之示例方法的流程圖。乾式腔室清潔可在沉積、斜邊及/或背側清潔、烘烤、顯影或蝕刻之後執行。在一些實施方式中，乾式腔室清潔可在沉積阻劑材料之後並在與沉積阻劑材料相同之製程腔室中執行。製程500的操作可依不同順序及/或以不同、更少或額外操作來執行。製程500之態樣可參考圖6A-6D來進行描述。製程500之一或更多操

作可使用圖7-11B之任一者中所述的設備來執行。在一些實施方式中，製程500的操作可至少部分地根據儲存於一或更多非暫態電腦可讀媒體中之軟體來實施。

【0109】 在製程500之方塊502，將含金屬阻劑材料沉積於製程腔室中之半導體基板的表面上，其中一部分含金屬阻劑材料在製程腔室之一或更多表面上形成殘留物。此等含金屬阻劑材料之組成及沉積可描述於例如2019年5月9日提申之國際專利申請案第PCT/US2019/31618 號中，其以引用方式併入本文用於揭示適用於本發明之方法及材料。方法包括在氣相中產生聚合之有機金屬材料並沉積於半導體基板上之彼等。在一些實施方式中，含金屬阻劑材料為含金屬氧化物之EUV阻劑材料。例如，含金屬阻劑材料中之元素係選自由以下者所組成之群組：錫、鉛、碲、鉍、銦、銻、碘、鍺及其組合。在一些實施方式中，含金屬阻劑材料包括有機金屬氧化物，例如有機錫氧化物。

【0110】 在一些實施方式中，在其中提供半導體基板之製程腔室可為乾式沉積腔室。在其他實施方式中，在其中提供半導體基板之製程腔室可為斜邊緣部及/或背側清潔腔室、PAB處理腔室、PEB處理腔室、顯影腔室或蝕刻腔室。任一前述腔室可能隨著時間在內表面上積累含金屬阻劑材料。隨著越來越多的半導體基板在製程腔室中進行處理，非預期之含金屬阻劑材料可能在內表面上生長為殘留物。需定期清潔以去除含金屬阻劑材料之非預期沉積物。清潔可「原位」執行，其中乾式腔室清潔係在形成非預期含金屬阻劑材料之同一製程腔室中執行。

【0111】 殘留物可形成在製程腔室之一或更多表面上，其中該一或更多表面可包括腔室壁、頂板、底板、噴淋頭表面、噴嘴表面及基板支撐表面中之一或更多者。在一些實施方式中，殘留物可因能乾式沉積製程(例如CVD或ALD製程)而形成。該一或更多表面上之殘留物的厚度可能因在製程腔室中執行額外處

理(例如，沉積)操作而隨著時間增加。在一些實施方式中，殘留物之平均厚度等於或大於約2 nm、等於或大於約3 nm、等於或大於約5 nm、或等於或大於約10 nm。含金屬阻劑材料易從該一或更多表面剝落、脫粒或剝離，從而在處理期間污染後續半導體基板。

【0112】圖6A示出形成在製程腔室之腔室壁604上之含金屬EUV阻劑材料602的剖面示意圖。含金屬EUV阻劑材料602可包括金屬氧化物606之顆粒或團簇。金屬氧化物606之顆粒或團簇可能難以去除。在一些實施方式中，含金屬EUV阻劑材料602係透過氣相沉積方法(例如CVD或ALD)形成。隨著時間經過，含金屬EUV阻劑材料602可能在製程腔室之腔室壁604上積累厚度。含金屬EUV阻劑材料602可為有機錫氧化物。金屬氧化物606之顆粒或團簇可包括氧化錫。

【0113】返回圖5，在製程500之方塊504，將包含有機蒸氣之乾式蝕刻劑引入製程腔室中，其中乾式蝕刻劑至少部分地去除製程腔室之該一或更多表面上的殘留物。在一些實施方式中，有機蒸氣為有機酸。有機酸可為 pK_a 等於或小於約3.8的強有機酸。在一些實施方式中，有機酸包括羧酸。在一些實施方式中，有機酸包括三氟乙酸。有機蒸氣可被鹵化或至少被氟化。在一些實施方式中，有機蒸氣包括六氟乙醯丙酮。在一些實施方式中，有機蒸氣包括三氟乙酸酐、乙酸酐、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、混合鹵化乙酸(例如氯-二氟-乙酸)、乙酸之含硫類似物、硫代乙酸或巰基乙酸。在一些實施方式中，乾式蝕刻劑包括羧酸與鹵化氫之氣相混合物。例如，乾式蝕刻劑包括乙酸或甲酸與氯化氫或溴化氫之混合物。在一些實施方式中，有機蒸氣可在具有或不具有惰性/載氣(例如氮、氖、氬、氙及氬)下流入。

【0114】在一些實施方式中，殘留物之至少部分去除包括使有機蒸氣與含金屬阻劑材料在低於約200°C之溫度下反應形成揮發性化合物。在一些實施方式

中，至少部分去除包括實質上去除殘留物，其中「實質上去除」係指充分去除殘留物，使得該一或更多表面中之至少一些在去除之後顯露。

【0115】 在一些實施方式中，在引入乾式蝕刻劑之前，可準備製程腔室以具有用於乾式腔室清潔之所欲條件。製程腔室的準備可達到某些壓力條件、鬆散顆粒或膜雜質的含量、水分含量、溫度條件、或保護製程腔室中之表面或構件(例如，基板支撐件)免受乾式蝕刻劑影響。在一些實施方式中，準備製程腔室可包括沖洗及/或泵抽製程腔室以去除不希望有的顆粒。沖洗氣體可流入製程腔室以促進去除製程腔室中不希望有的顆粒。沖除金屬有機前驅物可用於避免不希望有的副產物並確保在乾式腔室清潔之前充分去除金屬有機前驅物。

【0116】 在一些實施方式中，腔室壁及其他構件可被加熱至釋出未反應前驅物。熱可額外地或可替代地促進製程腔室中水分的去除。不受任何理論的限制，水分的存在會減慢用以去除含金屬阻劑材料之乾式蝕刻劑與含金屬阻劑材料之間的反應。此外，製程腔室中升高的溫度促進用以去除含金屬阻劑材料之更高蝕刻速率。製程腔室中之一或更多加熱器可將該一或更多表面加熱至升高溫度。在一些實施方式中，升高溫度可介於約20°C與約180°C之間、介於約40°C與約160°C之間、或介於約80°C與約140°C之間。

【0117】 在一些實施方式中，準備製程腔室可包括將空白基板提供至製程腔室中之基板支撐件上。因此，其上沉積有含金屬阻劑材料之半導體基板可在乾式腔室清潔之前被轉移出製程腔室。如此一來，當從製程腔室之該一或更多表面上去除含金屬阻劑材料之殘留物時，半導體基板便不會暴露於乾式蝕刻劑。空白基板可在乾式腔室清潔期間提供至基板支撐件上，以保護基板支撐件(例如靜電吸盤)免於暴露於乾式蝕刻劑。可替代地，可透過在乾式腔室清潔期間於基板支撐件上方提供保護蓋來進行基板支撐件之保護。

【0118】 乾式蝕刻劑可透過過耦接至製程腔室之噴淋頭或獨立腔室入口引入。乾式蝕刻劑可流入製程腔室以與含金屬阻劑材料之殘留物反應並形成揮發性產物。不受任何理論限制，有機金屬氧化物阻劑材料可具有四面體配位結構，而有機蒸氣(例如三氟乙酸)可對氧孤對質子化以形成揮發性副產物。在形成揮發性副產物之後，可對製程腔室進行泵抽及沖洗以去除揮發性副產物。此外，可對製程腔室進行泵抽及沖洗以去除殘留之乾式蝕刻劑。此等殘留之乾式蝕刻劑可能導致後續半導體基板發生非所欲之蝕刻。

【0119】 乾式腔室清潔可被最佳化，以達沉積於製程腔室中之阻劑材料的低蝕刻選擇性或高蝕刻速率。如此一來，可快速且有效地去除不需要的阻劑材料。在一些實施方式中，較高溫度及/或較高壓力可能導致乾式蝕刻劑之較低蝕刻選擇性並增大蝕刻速率。例如，可以高達1 nm/s的蝕刻速率去除阻劑材料。在暴露於乾式蝕刻劑期間，該一或更多表面上之含金屬阻劑材料的殘留物可經受升高溫度。該升高溫度可介於約20°C與約180°C之間、介於約40°C與約160°C之間、或介於約80°C與約140°C之間。在一些實施方式中，含金屬阻劑材料之殘留物與有機蒸氣在低於約200°C之溫度下反應形成揮發性化合物。在暴露於乾式蝕刻劑期間，製程腔室中之壓力可能是高的。在一些實施方式中，腔室壓力介於約0.01 Torr與765 Torr之間、介於約0.1 Torr與100 Torr之間、或介於約0.1 Torr與約6 Torr之間。在一些實施方式中，腔室壓力在暴露於乾式蝕刻劑期間於高壓與低壓之間循環。亦可調整有機蒸氣流率以控制蝕刻選擇性。在一些實施方式中，有機蒸氣流率介於約0.05 SLM與約10 SLM之間或介於約0.1 SLM與約5 SLM之間。

【0120】 如上關於乾式顯影所討論，乾式腔室清潔係使用有機蒸氣(例如有機酸)而非鹵素蒸氣來執行。在去除含金屬阻劑材料後，鹵素蒸氣(例如鹵化氫蒸氣)易留下殘留之蝕刻副產物。然而，有機蒸氣(例如三氟乙酸)則形成更易揮發

的蝕刻副產物，其較不難從製程腔室中去除。有機蒸氣(例如三氟乙酸)可用於無電漿熱製程中之乾式腔室清潔。換言之，含金屬阻劑材料之殘留物係在不觸發電漿下被去除。殘留的碳、污染物或其他殘留材料可能會或可能不會透過暴露於電漿來去除。在一些實施方式中，在引入乾式蝕刻劑之後可將該一或更多表面暴露於氧化氣體，例如氧(O₂)、臭氧(O₃)、二氧化碳(CO₂)或一氧化碳(CO)。

【0121】由於能夠在無需使用電漿下以熱方式清潔所沉積成的膜(未曝光或未交聯)，因此本文所述之方法亦可清潔製程腔室外之工具的下游與上游構件(例如，從製程腔室至真空泵的排出管線)。更一般地，可使用此乾式清潔方法來清潔受污染而具有類似金屬組成(其與有機蒸氣具有揮發性副產物)之其他部件及構件。

【0122】在一些實施方式中，製程腔室之內表面可與本發明之有機蒸氣相容。不用使製程腔室之內表面抗電漿以及抗鹵素蒸氣(例如鹵化氫)，內表面可包括僅抗本發明之有機蒸氣的任何材料。在一些實施方式中，製程腔室之腔室壁可包括氧化鋁、陽極處理鋁或塑料。

【0123】在一些實施方式中，製程腔室可包括耦接至該一或更多表面(例如，腔室壁)之腔室部件溫度控制，以控制溫度。在一些實施方式中，製程腔室可包括除了噴淋頭以外的進氣口，用於輸送乾式蝕刻劑。進氣口可位於製程腔室中具有較高含金屬阻劑材料濃度之區域中。進氣口可位於製程腔室中乾式蝕刻劑不太可能經由噴淋頭輸送到達的區域中。在一些實施方式中，進氣口可位於基板支撐件下方、位於製程腔室之壁中、及/或位於靠近製程腔室之排出處。多個進氣口可用於輸送乾式蝕刻劑至製程腔室中。此可確保對整個製程腔室之乾式清潔。在諸多實施方式中，乾式蝕刻劑透過與噴淋頭分開之一或更多進氣口輸送至製程腔室中，且沉積氣體可透過噴淋頭輸送至製程腔室中。在一些實施方式中，噴淋頭可透過在噴淋頭內使氣體保持大部分地隔離來供應個別氣

體。噴淋頭可包括多個氣室容積。多條排出管線可用於確保製程腔室下游之氣體分隔開來。開關可以可操作方式耦接至多條排出管線，以使乾式蝕刻化學物質得以與沉積氣體/前驅物分隔開來。

【0124】為了保護噴淋頭，可利用壓差來防止乾式蝕刻劑進入噴淋頭(例如，回流)。在一些實施方式中，乾式蝕刻劑可透過使乾式蝕刻劑流過噴淋頭來清潔噴淋頭的內表面。然而，殘留之有機蒸氣或水分可能存留在噴淋頭之通道內。在一些實施方式中，噴淋頭可由透明材料製成並可用合適光源加熱。例如，調至適當波長(例如，IR或藍色波長)之輻射源可直接加熱殘留之有機蒸氣及/或水分，以去除殘留之有機蒸氣及/或水分。可替代地，可透過氣體沖洗去除殘留之有機蒸氣及/或水分。

【0125】圖6B示出乾式蝕刻劑從腔室壁604上去除含金屬EUV阻劑材料602後之腔室壁604的剖面示意圖。乾式蝕刻劑可包括有機蒸氣，例如有機酸，其中有機酸可包括三氟乙酸。腔室壁604可加熱至高溫以促進低蝕刻選擇性。可使製程腔室增至高壓以促進低蝕刻選擇性。含金屬EUV阻劑材料602之去除可在不使用電漿下進行。在暴露於乾式蝕刻劑之後，金屬氧化物606之殘留顆粒或團簇可能存留在腔室壁604上。此外，殘留之乾式蝕刻劑608可能存留在製程腔室中。

【0126】返回圖5，在製程500之方塊506，製程腔室可視情況地被沖洗以從製程腔室中去除殘留之乾式蝕刻劑。沖洗操作可涉及使沖洗氣體流入製程腔室或使沖洗氣體流入以及將製程腔室泵抽至所欲腔室壓力的組合。沖洗氣體可為惰性氣體及/或反應性氣體。反應性氣體可與殘留之乾式蝕刻劑反應以促進去除。反應性氣體可為例如基於錫的前驅物，例如有機錫前驅物。惰性氣體可為氫、氮、氬或氦。腔室壓力可介於約0.1 Torr與約6 Torr之間。

【0127】 在一些實施方式中，沖洗操作可在高溫下進行。高溫可促進從製程腔室中去除有機蒸氣。在一示例中，耦接至製程腔室之該一或更多表面的一或更多加熱器可將製程腔室加熱至高溫。在另一示例中，一或更多IR源或LED可安裝在製程腔室中以將製程腔室加熱至高溫。高溫可介於約20°C與約180°C之間或介於約80°C與約140°C之間。

【0128】 在一些實施方式中，基於直接或遠程電漿之處理可用於加速殘留乾式蝕刻劑的去除，其中殘留乾式蝕刻劑可能在乾式腔室清潔之後覆蓋製程腔室的內表面。在其他實施方式中，非電漿處理可用於加速殘留乾式蝕刻劑的去除。可引入氧化氣體以氧化殘留乾式蝕刻劑。因此，非電漿處理可包括輸送臭氧及/或氧氣流。

【0129】 圖6C示出從製程腔室去除殘留乾式蝕刻劑608後之腔室壁604的剖面示意圖。可執行泵抽/沖洗操作以將殘留乾式蝕刻劑608從製程腔室排出。在一些實施方式中，可加熱製程腔室之腔室壁604或其他構件，以利於釋出殘留乾式蝕刻劑608。在一些實施方式中，可應用基於直接或遠程電漿之處理，以去除殘留乾式蝕刻劑608，其中此等基於電漿之處理可包括基於氟之電漿製程、基於氧之電漿製程或其組合。在一些其他實施方式中，可應用非電漿處理以去除殘留乾式蝕刻劑608。金屬氧化物606之顆粒或團簇可能存留在腔室壁604上。

【0130】 返回圖5，在製程500之方塊508，可視情況地調節製程腔室之該一或更多表面，其透過在製程腔室之該一或更多表面上形成含金屬阻劑材料之保護塗層。保護塗層之平均厚度可小於含金屬阻劑材料殘留物之平均厚度。在一些實施方式中，保護塗層之平均厚度等於或大於約1 nm、等於或大於約2 nm、等於或大於約3nm、或介於約1 nm與約5 nm之間。可替代地，透過形成由與含金屬阻劑材料不同之材料製成的保護塗層，以視情況地調節該一或更多表面。此等保護塗層可為有機錫氧化物之變體。在暴露於乾式蝕刻劑之後，該一或更多

表面保持為顯露。製程腔室中之顯露表面可能易受到特別是基於鹵素之物質的攻擊。調節操作可對一或更多表面提供保護。此外，調節操作可覆蓋附於該一或更多表面上之殘留金屬氧化物顆粒或團簇。如此一來，金屬氧化物顆粒或團簇在後續處理期間不太可能污染晶圓。

【0131】 調節製程腔室之該一或更多表面可透過基於氣相之沉積技術(例如CVD或ALD技術)來進行。有機金屬材料係在氣相產生並沉積在製程腔室之該一或更多表面上。有機金屬材料可例如基於有機錫前驅物(例如異丙基(三)(二甲胺基)錫)與水蒸氣之氣相反應來沉積。水蒸氣之流量可相對低。在調節期間，基板支撐件可被空白晶圓或其他保護覆蓋物保護或覆蓋。保護塗層可形成在腔室壁、底板、頂板或腔室構件上，例如進氣口、噴淋頭及排出管線。在沉積含金屬阻劑材料之保護塗層後，可進行泵抽/沖洗操作，以去除過量前驅物及/或相對反應物。調節製程腔室之該一或更多表面可捕捉殘留金屬氧化物顆粒並限制顆粒污染。

【0132】 圖6D示出含金屬阻劑材料610形成於製程腔室之腔室壁604上的剖面示意圖。可在調節操作中再次沉積含金屬EUV阻劑材料610，以在處理期間保護腔室壁604並捕捉金屬氧化物606顆粒或團簇以免污染晶圓。此亦可稱為腔室調諧(seasoning)。含金屬EUV阻劑材料610透過氣相沉積法(例如CVD或ALD)形成。在一些實施方式中，含金屬EUV阻劑材料610可為有機錫氧化物。透過調節/調諧腔室壁604及製程腔室之其他內表面，以在半導體基板上重新開始沉積操作時減輕非所欲之第一晶圓效應。

【0133】 儘管本發明經常提及去除已曝光及/或顯影之EUV敏感膜，但所述去除製程可擴展至具有相似組成之EUV膜(例如，其他基於 MO_xR_y 的膜)，例如，含有金屬氧化物之其他膜，其中金屬可與有機蒸氣形成揮發性副產物，包括未曝光之EUV阻膜。在一些實施方式中，EUV阻劑以外的膜可透過此方法去除，

例如硬遮罩、UV阻劑或具有其他應用之類似組成的膜；在此方面中，所述去除製程與膜之化學組成而非其功能有關。

設備

【0134】 本發明之設備係配置用於乾式去除EUV阻劑。該設備可配置成執行乾式顯影或乾式腔室清潔。該設備可配置用於其他處理操作，例如沉積、斜邊及背側清潔、塗佈後烘烤、EUV掃描、曝光後烘烤、光阻重工、除渣、平滑化、固化及其他操作。在一些實施方式中，該設備配置成執行所有乾式操作。在一些實施方式中，該設備配置成執行濕式操作與乾式操作之組合。該設備可包括單個晶圓腔室或同一製程腔室中的多個站。由於同一製程腔室中有多個站，諸多處理操作(例如本發明中所述之彼等)可在同一製程腔室中之不同站中執行。在一示例中，PEB熱處理可在一站中執行並在另一站中進行顯影。

【0135】 配置用於乾式去除EUV阻劑之設備包括具有基板支撐件之製程腔室。該設備可包括耦接至製程腔室之乾式蝕刻管線，用於輸送蝕刻氣體。在一些實施方式中，蝕刻氣體包括有機蒸氣，例如三氟乙酸。該設備可包括用於溫度控制之一或更多加熱器。此等加熱器可提供於製程腔室及/或基板支撐件中。在一些實施方式中，可有多個進氣口位於製程腔室內以使蝕刻氣體流至非預期EUV阻劑趨於形成之區域附近。該設備進一步可包括一或更多感測器，用於感測顆粒計數、晶圓計數、厚度計數或用於觸發乾式腔室清潔及/或乾式腔室清潔終點的其他參數。

【0136】 在一些實施方式中，製程腔室係由不昂貴的材料(例如塑料)製成。在一些其他實施方式中，製程腔室係由金屬(例如陽極處理鋁)或陶瓷(例如氧化鋁)製成。

【0137】 圖7繪出根據一些實施方式之示例性製程站的示意圖，其適於執行乾式顯影、清潔、重工、除渣及平滑化操作。複數製程站700可包含於共同低

壓製程工具環境中。例如，圖8繪出多站處理工具800之實施方式，例如可獲自加州費里蒙科林研發公司(Lam Research Corporation)之VECTOR®處理工具。在一些實施方式中，製程站800之一或更多硬體參數(包括以下詳細討論之彼等參數)可由一或更多電腦控制器850以程式化方式進行調整。

【0138】製程站可配置成叢集工具中的模組。圖10繪出具有適於實施本文所述實施方式之真空整合沉積與圖案化模組的半導體製程叢集工具架構。此等叢集製程工具架構可包括阻劑沉積、阻劑曝光(EUV掃描儀)、阻劑顯影及蝕刻模組，如上所述及以下參考圖9及10進一步所述。

【0139】在一些實施方式中，某些處理功能可在同一模組中連續執行，例如乾式顯影及蝕刻或乾式沉積及乾式腔室清潔。並且本發明之實施方式係針對用於以下之方法與設備：在EUV掃描儀中進行光圖案化之後將晶圓(包括設置於待蝕刻之層或層堆上的EUV阻劑薄膜層)接收至乾式顯影/蝕刻腔室；對光圖案化EUV阻劑薄膜層進行乾式顯影；以及接著使用圖案化EUV阻劑作為遮罩來蝕刻底下層，如本文所述。

【0140】返回圖7，製程站700與反應物輸送系統701流體連通，以將製程氣體輸送至分佈噴淋頭706。反應物輸送系統701可選地包括混合容器704，用於混合及/或調節製程氣體，以輸送至噴淋頭706。一或更多混合容器入口閥720可控制製程氣體引入混合容器704。在利用電漿暴露下，電漿亦可被輸送至噴淋頭706，或者可在製程站700中產生。如上所述，在至少一些實施方式中，非電漿熱暴露是有利的。

【0141】圖7包括可選汽化點703，用於汽化待供應至混合容器704之液體反應物。在一些實施方式中，可提供在汽化點703上游之液體流量控制器(LFC)，用於控制液體的質量流量以汽化並輸送至製程站700。例如，LFC可包括位於LFC

下游之熱質量流量計(MFM)。LFC之柱塞閥可接著被調整成響應於與MFM電性連通之比例積分微分(PID)控制器所提供的反饋控制訊號。

【0142】 噴淋頭706向基板712分佈製程氣體。在圖7所示之實施方式中，基板712位於噴淋頭706下方，且示為留置於基座708上。噴淋頭706可具有任何適當的形狀，且可具有用於將製程氣體分佈至基板712之任何適當數量及佈設的埠。

【0143】 在一些實施例中，基座708可被升高或下降，以使基板712暴露於基板712與噴淋頭706之間的容積707。將知悉，在一些實施方式中，基座高度可透過合適之電腦控制器750以程式化方式進行調整。在一些實施方式中，噴淋頭706可具有帶有多個溫度控制之多個氣室容積。

【0144】 在一些實施方式中，基座708可透過加熱器710進行溫度控制。在一些實施方式中，在光圖案化阻劑非電漿熱暴露於有機蒸氣顯影化學物質(例如三氟乙酸)期間，基座708可被加熱至大於0°C且高達300°C或更高，舉例為40至160°C，例如約80至140°C，如所揭示實施方式中所述。在一些實施方式中，基座708之加熱器710可包括複數獨立可控的溫度控制區。

【0145】 進一步地，在一些實施方式中，對製程站700之壓力控制可透過蝶閥718來提供。如圖7之實施方式中所示，蝶閥718對下游真空泵(未示出)所提供之真空進行節流。然而，在一些實施方式中，製程站700之壓力控制亦可透過改變引入製程站700之一或更多氣體的流率來調整。

【0146】 在一些實施方式中，可相對於基座708調整噴淋頭706的位置，以改變基板712與噴淋頭706之間的容積707。進一步，將知悉，基座708及/或噴淋頭706的垂直位置可在本發明之範圍內透過任何合適的機構來變化。在一些實施方式中，基座708可包括用於旋轉基板712方位之旋轉軸。將知悉，在一些實施

方式中，此些示例性調整中之一或更多者可透過一或更多合適的電腦控制器以程式化方式來執行。

【0147】 在可使用電漿下(例如除渣或平滑化操作中)，噴淋頭706及基座708與射頻(RF)功率供應源714及匹配網路716電性通訊，用以對電漿供電。在一些實施方式中，電漿能量可透過控制製程站壓力、氣體濃度、RF源功率、RF源頻率及電漿功率脈衝時序中之一或更多者來控制。例如，RF功率供應源714及匹配網路716可按任何合適功率來進行操作，以形成具有所欲自由基物種組成之電漿。合適功率之示例高達約500 W。

【0148】 在一些實施方式中，用於控制器750之指令可透過輸入/輸出控制(IOC)定序指令來提供。在一示例中，用於針對製程階段設定條件的指令可包含於製程配方之對應配方階段中。在一些例子中，製程配方階段可依序排列，使得針對製程階段之所有指令與該製程階段同時執行。在一些實施方式中，用於設定一或更多反應器參數之指令可包含於配方階段中。例如，配方階段可包括用於設定乾式顯影化學反應氣體(例如，三氟乙酸)之流率的指令以及用於配方階段之時間延遲指令。在一些實施方式中，控制器750可包括以下關於圖8之系統控制器850所述之任何特徵。

【0149】 如上所述，一或更多製程站可包含於多站處理工具中。圖8示出具有入站裝載室802及出站裝載室804(其一者或兩者可包括遠端電漿源)之多站處理工具800的實施方式示意圖。處於大氣壓下之機器人806配置成將晶圓從透過傳送盒(pod)808裝載之晶舟通過大氣埠810移動至入站裝載室802。晶圓透過機器人806被放置在入站裝載室802中之基座812上，大氣埠810被關閉，且裝載室被泵抽。在入站裝載室802包括遠端電漿源之情況下，晶圓可在引入處理腔室814之前暴露於遠端電漿處理，以在裝載室中處理基板表面。進一步，晶圓亦可在入站裝載室802中被加熱，例如以去除水分及吸附的氣體。接著，打開往處理腔

室814之腔室轉移埠816，且另一機器人(未示出)將晶圓放入反應器中第一站之基座上(示於反應器中)以進行處理。儘管繪於圖8中之實施方式包括裝載室，但將知悉，在一些實施方式中，可提供晶圓直接進入製程站。

【0150】 所繪之處理腔室814包括四個製程站，在圖8所示之實施方式中從1到4編號。每一站具有一加熱基座(示於站1之818)及氣體管線入口。將知悉，在一些實施方式中，每一製程站可具有不同或多個目的。例如，在一些實施方式中，製程站可在乾式顯影與蝕刻製程模組之間切換。額外地或可替代地，在一些實施方式中，處理腔室814可包括一或更多對匹配的乾式顯影及蝕刻製程站。儘管所繪之處理腔室814包括四個站，但將理解，根據本發明之處理腔室可具有任何合適數量的站。例如，在一些實施方式中，處理腔室可具有五或更多站，而在其他實施方式中，處理腔室可具有三或更少站。

【0151】 圖8繪出用於在處理腔室814內轉移晶圓之晶圓搬運系統890的實施例。在一些實施方式中，晶圓搬運系統890可在諸多製程站之間及/或在製程站與裝載室之間轉移晶圓。將知悉，可採用任何合適之晶圓搬運系統。非限定示例包括晶圓傳送帶及晶圓搬運機器人。圖8亦繪出用於控制製程條件及製程工具800之硬體狀態的系統控制器850實施方式。系統控制器850可包括一或更多記憶體裝置856、一或更多大容量儲存裝置854以及一或更多處理器852。處理器852可包括中央處理器(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。

【0152】 在一些實施方式中，系統控制器850控制製程工具800之所有活動。系統控制器850執行儲存在大容量儲存裝置854中、加載至記憶體裝置856中並在處理器852上執行之系統控制軟體858。可替代地，可將控制邏輯硬編碼於控制器850中。特殊應用積體電路、可程式化邏輯裝置(例如場可程式化閘陣列或FPGAs)及其類似者可用於該些目的。在以下討論中，無論「軟體」或「編碼」

用於何種情況，功能上相當之硬碼化邏輯皆可用於該狀況。系統控制軟體558可包含用以控制時序、氣體之混合、氣體流率、腔室及/或站壓力、腔室及/或站溫度、晶圓溫度、目標功率位準、RF功率位準、基板基座、吸盤及/或晶座位置、及由製程工具800所執行之特定製程的其他參數。系統控制軟體858可以任何合適的方式來配置。例如，可寫入諸多製程工具組成件子程式或控制物件，以控制用以實現諸多製程工具製程之製程工具構件的操作。系統控制軟體858可以任何合適的電腦可讀取程式語言來進行編碼。

【0153】 在一些實施方式中，系統控制軟體858可包含用以控制上述諸多參數之輸入/輸出控制(IOC)定序指令。在一些實施方式中，可採用儲存於與系統控制器850相關聯之大容量儲存裝置854及/或記憶體裝置856上之其他電腦軟體及/或程式。用於此目的之程式或程式片段的示例包括基板定位程式、製程氣體控制程式、壓力控制程式、加熱器控制程式、及電漿控制程式。

【0154】 基板定位程式可包含用於製程工具構件之程式編碼，製程工具構件係用於將基板裝載至基座818上並控制基板與製程工具800之其他部件之間的間隔。

【0155】 製程氣體控制程式可包含編碼，其用以控制有機蒸氣組成(例如本文所述之三氟乙酸)及流率，及可選地用以在沉積前使氣體流入一或更多製程腔室中以穩定製程腔室中之壓力。壓力控制程式可包含編碼，其係藉由調控例如該製程站之排出系統中的節流閥、進入該製程站之氣體流量等，以控制該製程站中之壓力。

【0156】 加熱器控制程式可包含編碼，用於控制流至用於加熱基板之加熱單元的電流。可替代地，加熱器控制程式可控制熱傳導氣體(例如，氦)往基板的輸送。

【0157】電漿控制程式可包含編碼，用於根據本文實施方式來設定施加至一或更多製程站中之製程電極的RF功率位準。

【0158】壓力控制程式可包含編碼，用於根據本文實施例來維持反應腔室內壓力。

【0159】在一些實施方式中，可有與系統控制器850相關聯之使用者介面。該使用者介面可包含顯示螢幕、設備及/或製程條件之圖形化軟體顯示器、及使用者輸入裝置(例如指向裝置、鍵盤、觸控螢幕、麥克風等)。

【0160】在一些實施方式中，由系統控制器850調整之參數可與製程條件有關。非限定示例包含製程氣體組成及流率、溫度、壓力、電漿條件(例如RF偏壓功率位準)等。可以配方(其可利用使用者介面來輸入)形式將此等參數提供至使用者。

【0161】透過系統控制器850之類比及/或數位輸入連接件，可從諸多製程工具感測器提供用以監測製程的訊號。用以控制製程之訊號可在製程工具800之類比及/或數位輸出連接件上輸出。可被監測之製程工具感測器的非限定示例包括質量流量控制器、壓力感測計(例如壓力計)、熱電偶等。經適當程式設計之反饋及控制演算法可與來自此些感測器的數據一起使用，以維持製程條件。

【0162】系統控制器850可提供用以實施上述沉積製程之程式指令。該等程式指令可控制各種製程參數，如DC功率位準、RF偏壓功率位準、壓力、溫度等。該等指令可控制該等參數，以根據本文所述之諸多實施方式操作顯影、清潔及/或蝕刻製程。

【0163】系統控制器850將通常包括一或更多記憶體裝置及一或更多處理器，其配置成執行該等指令，使得該設備將根據所揭示之實施方式來執行方法。機器可讀媒體(含有用以根據所揭示之實施方式來控制製程操作之指令)可耦接至系統控制器850。

【0164】 在一些實施方式中，系統控制器850為系統之一部份，其可為上述示例之一部分。此等系統可包括半導體處理裝備，其包含一處理工具或複數工具、一腔室或複數腔室、一處理平台或複數平台、及/或特定處理構件(晶圓基座、氣流系統等)。此等系統可與電子設備結合，以控制半導體晶圓或基板處理前、處理期間及處理後之其操作。此等電子設備可指「控制器」，其可控制該系統或複數系統之諸多構件或次部件。取決於處理條件及/或系統類型，系統控制器850可程式化以控制本文所揭示之任何製程，包括處理氣體之輸送、溫度設定(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、位置及操作設定、晶圓轉移(進出與特定系統相連接或相接合之工具及其他轉移工具、及/或裝載室)。

【0165】 廣泛地講，系統控制器850可定義為具有用以接收指令、發佈指令、控制操作、啟動清潔操作、啟動終點量測以及類似者之諸多積體電路、邏輯、記憶體、及/或軟體的電子設備。積體電路可包含：儲存程式指令之韌體形式的晶片、數位訊號處理器(DSP，digital signal processor)、定義為特殊應用積體電路(ASIC，application specific integrated circuit)的晶片、及/或一或更多微處理器、或執行程式指令(例如，軟體)的微控制器。程式指令可為以諸多各別設定(或程式檔案)之形式而傳送至系統控制器850的指令，該各別設定(或程式檔案)為實行(半導體晶圓上，或針對半導體晶圓，或對系統之)特定的製程而定義操作參數。在一些實施方式中，操作參數可為由製程工程師為了在一或更多以下者的製造期間實現一或更多處理步驟而定義之配方的一部分：層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路、及/或晶圓的晶粒。

【0166】 系統控制器850在一些實施方式中可為電腦的一部分，或耦接至電腦，該電腦係與系統整合、耦接至系統、以其他網路的方式接至系統、或其組合。舉例而言，系統控制器850可在能容許遠端存取晶圓處理之「雲端」或廠

房主機電腦系統的全部、或部分中。電腦可使系統能夠遠端存取，以監控製造操作的目前進度、檢查過去製造操作的歷史、自複數的製造操作而檢查其趨勢或效能度量，以改變目前處理的參數、設定目前處理之後的處理步驟、或開始新的製程。在一些示例中，遠端電腦(例如，伺服器)可通過網路而提供製程配方至系統，該網路可包含局域網路或網際網路。遠端電腦可包含能夠進行參數及/或設定輸入或程式設計之使用者介面，接著該參數及/或設定可自遠端電腦傳送至系統。在一些示例中，系統控制器850接收數據形式指令，該指令為即將於一或更多操作期間進行之每一處理步驟指定參數。應當理解，參數可特定針對待執行之製程類型、及系統控制器850與之接合或加以控制之工具類型。因此，如上所述，系統控制器850可為分散式，例如藉由包含以網路方式接在一起、且朝向共同目的(例如，本文所述之製程及控制)運作之一或更多分離的控制器。用於此目的之分散式控制器舉例為，腔室上與位於遠端的一或更多積體電路(例如，於平臺水平處、或作為遠端電腦的一部分)進行通訊的一或更多積體電路，兩者相結合以控制腔室上的製程。

【0167】 示例性系統可包含，但不限於，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、金屬鍍覆腔室或模組、清潔腔室或模組、斜邊緣部蝕刻腔室或模組、物理氣相沉積(PVD)腔室或模組、化學氣相沉積(CVD)腔室或模組、原子層沉積(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、顯影機(track)腔室或模組、EUV微影腔室(掃描儀)或模組、顯影腔室或模組、及可在半導體晶圓的製造及/或加工中相關聯的、或使用的任何其他半導體處理系統。

【0168】 如上所述，取決於待藉由工具而執行之製程步驟或複數步驟，系統控制器850可與半導體製造工廠中的一或更多以下者進行通訊：其他工具電路或模組、其他工具構件、叢集工具、其他工具介面、鄰近的工具、相鄰的工具、

遍及工廠而分布的工具、主電腦、另一控制器、或材料輸送中使用之工具，該材料輸送中使用之工具攜帶晶圓容器往返工具位置及/或裝載埠。

【0169】現在描述感應耦合式電漿(ICP)反應器，其在某些實施方式中可能適用於適於實施某些實施方式之蝕刻操作。儘管本文所述ICP反應器，但在一些實施方式中，應當理解，亦可使用電容耦合式電漿反應器。

【0170】圖9示意性地示出感應耦合式電漿設備900之剖面圖，其適合於實施某些實施方式或實施方式之態樣，例如乾式顯影、清潔及/或蝕刻，其示例為加州費里蒙科林研發公司(Lam Research Corporation)所生產之Kiyo®反應器。在其他實施方式中，具有執行本文所述乾式顯影、清潔及/或蝕刻製程之功能的其他工具或工具類型可用於實施。

【0171】感應耦合式電漿設備900包括結構上由腔室壁901及窗口911所定義之整個製程腔室。腔室壁901可由不銹鋼、鋁或塑料製成。窗口911可由石英或其他介電材料製成。可選的内部電漿格柵950將整個製程腔室分成上部次腔室902及下部次腔室903。在大多數實施方式中，可移除電漿格柵950，因而利用次腔室902及903所構成之腔室空間。吸盤917位於下部次腔室903內靠近底部內表面處。吸盤917配置成接收並固持在其上執行蝕刻及沉積製程之半導體晶圓919。吸盤917可為用於支撐晶圓919(當存在時)的靜電吸盤。在一些實施方式中，邊緣環(未示出)環繞吸盤917，並具有與晶圓919(當存在於吸盤917上方時)之頂表面大致平坦的上表面。吸盤917亦包括用於對晶圓919進行吸附及脫附的靜電電極。為此目的，可提供濾波器及直流(DV)箝位功率供應源(未示出)。亦可提供用於將晶圓919提高離開吸盤917之其他控制系統。吸盤917可使用RF功率供應源923進行充電。RF功率供應源923透過連接927連接至匹配電路921。匹配電路921透過連接925連接至吸盤917。以此方式，RF功率供應源923連接至吸盤917。在諸多實施方式中，取決於根據所揭示之實施方式所執行的製程，靜電吸盤的偏

壓功率可設為約50 V或可設為不同的偏壓功率。例如，偏壓功率可介於約20 V與約100 V之間、或介於約30 V與約150 V之間。

【0172】 用於產生電漿之元件包括位於窗口911上方之線圈933。在一些實施方式中，所揭示之實施方式中不使用線圈。線圈933係由導電材料製成並包括至少一整匝。圖9所示之線圈933示例包括三匝。線圈933之剖面用符號示出，且具有「X」之線圈旋轉延伸進入頁面，而具有「●」之線圈旋轉延伸出頁面外。用於產生電漿之元件亦包括配置成供應RF功率至線圈933之RF功率供應源941。一般而言，RF功率供應源941透過連接945連接至匹配電路939。匹配電路939透過連接943連接至線圈933。以此方式，RF功率供應源941連接至線圈933。可選的法拉第屏蔽949位於線圈933與窗口911之間。法拉第屏蔽949可相對於線圈933保持間隔開的關係。在一些實施方式中，法拉第屏蔽949設置在窗口911正上方。在一些實施方式中，法拉第屏蔽949位於窗口911與吸盤917之間。在一些實施方式中，法拉第屏蔽949未相對於線圈933保持間隔開的關係。例如，法拉第屏蔽949可在窗口911正下方而無間隙。線圈933、法拉第屏蔽949及窗口911各自配置成相互呈實質上平行。法拉第屏蔽949可防止金屬或其他物種沉積在製程腔室924之窗口911上。

【0173】 製程氣體可透過設於上部次腔室902中之一或更多主氣流入口960及/或透過一或更多側氣流入口970流入製程腔室。同樣地，儘管未明確示出，但類似氣流入口可用於供應製程氣體至電容耦合式電漿處理腔室。真空泵(例如一階或二階機械乾式及/或渦輪分子泵)940可用於將製程氣體從製程腔室924中抽出並維持製程腔室924內的壓力。例如，在沖洗操作期間，真空泵可用於抽空下部次腔室903。閥控制導管可用於將真空泵流體連接至製程腔室924，以選擇性地控制真空泵所提供之真空環境的施加。此可在操作電漿處理期間採用閉環

控制之限流裝置來完成，例如節流閥(未示出)或鐘擺錘(未示出)。同樣地，對電容耦合式電漿處理腔室亦可採用真空泵浦及閥控式流體連接。

【0174】 在設備900之操作期間，一或更多製程氣體可透過氣流入口960及/或970來供應。在某些實施方式中，製程氣體可僅透過主氣流入口960或僅透過側氣流入口970來供應。在一些例子中，圖中所示之氣流入口可用更複雜的氣流入口(例如一或更多噴淋頭)代替。法拉第屏蔽949及/或可選格柵950可包括內部通道及孔，其允許製程氣體輸送至製程腔室924。法拉第屏蔽949與可選格柵950中之一者或兩者可作為用於製程氣體之輸送的噴淋頭。在一些實施方式中，液體汽化及輸送系統可位於製程腔室924的上游，如此一旦液體反應物或前驅物被汽化，汽化反應物或前驅物即透過氣流入口960及/或970引入製程腔室924中。

【0175】 射頻功率係從RF功率供應源941供應至線圈933，以使RF電流流過線圈933。流過線圈933之RF電流在線圈933周圍產生電磁場。電磁場在上部次腔室902內產生感應電流。諸多產生之離子及自由基與晶圓919之物理及化學相互作用蝕刻晶圓919之特徵部並選擇性地在晶圓919上沉積層。

【0176】 若使用電漿格柵950而有上部次腔室902及下部次腔室903兩者，則感應電流作用在上部次腔室902中存在的氣體上，以在上部次腔室902中產生電子-離子電漿。該可選之內部電漿格柵950限制下部次腔室903中之熱電子數。在一些實施方式中，設備900係設計並操作成使得存在於下部次腔室903中之電漿為離子-離子電漿。

【0177】 上部電子-離子電漿與下部離子-離子電漿兩者均可含有正及負離子，但離子-離子電漿將具有更大的負離子比上正離子的比率。揮發性蝕刻及/或沉積副產物可透過埠922從下部次腔室903中去除。本文所揭示之吸盤917可在介於約10°C與約250°C之間的升高溫度下操作。溫度將取決於製程操作及特定配方。

【0178】 當設備900安裝在無塵室或製造設施中時，其可耦接至設施(未示出)。設施包括提供處理氣體、真空、溫度控制及環境顆粒控制之配管。當安裝在目標製造設施中時，此些設施耦接至設備900。另外，設備900可耦接至轉移腔室，其允許機器人使用典型自動化來轉移半導體晶圓進出設備900。

【0179】 在一些實施方式中，系統控制器930(其可包括一或更多物理或邏輯控制器)控制製程腔室924之一些或全部操作。系統控制器930可包括一或更多記憶體裝置及一或更多處理器。在一些實施方式中，設備900包括切換系統，用於在執行所揭示之實施方式時控制流率及持續時間。在一些實施方式中，設備900可具有高達約500 ms或高達約750 ms的切換時間。切換時間可能取決於流動化學、所選配方、反應器結構及其他因素。

【0180】 在一些實施方式中，系統控制器930為系統之一部份，其可為上述示例之一部分。此等系統可包括半導體處理裝備，其包含一處理工具或複數工具、一腔室或複數腔室、一處理平台或複數平台、及/或特定處理構件(晶圓基座、氣流系統等)。此等系統可與電子設備結合，以控制半導體晶圓或基板處理前、處理期間及處理後之其操作。此等電子設備可整合於系統控制器930中，其可控制該系統或複數系統之諸多構件或次部件。取決於處理條件及/或系統類型，系統控制器可程式化以控制本文所揭示之任何製程，包括處理氣體之輸送、溫度設定(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、位置及操作設定、晶圓轉移(進出與特定系統相連接或相接合之工具及其他轉移工具、及/或裝載室)。

【0181】 廣泛地講，系統控制器930可定義為具有用以接收指令、發佈指令、控制操作、啟動清潔操作、啟動終點量測以及類似者之諸多積體電路、邏輯、記憶體、及/或軟體的電子設備。積體電路可包含：儲存程式指令之韌體形

式的晶片、數位訊號處理器(DSP, digital signal processor)、定義為特殊應用積體電路(ASIC, application specific integrated circuit)的晶片、及/或一或更多微處理器、或執行程式指令(例如,軟體)的微控制器。程式指令可為以諸多各別設定(或程式檔案)之形式而傳送至控制器的指令,該各別設定(或程式檔案)為實行(半導體晶圓上,或針對半導體晶圓,或對系統之)特定的製程而定義操作參數。在一些實施方式中,操作參數可為由製程工程師為了在一或更多以下者的製造期間實現一或更多處理步驟而定義之配方的一部分:層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路、及/或晶圓的晶粒。

【0182】系統控制器930在一些實施方式中可為電腦的一部分,或耦接至電腦,該電腦係與系統整合、耦接至系統、以其他網路的方式接至系統、或其組合。舉例而言,控制器可在能容許遠端存取晶圓處理之「雲端」或廠房主機電腦系統的全部、或部分中。電腦可使系統能夠遠端存取,以監控製造操作的目前進度、檢查過去製造操作的歷史、自複數的製造操作而檢查其趨勢或效能度量,以改變目前處理的參數、設定目前處理之後的處理步驟、或開始新的製程。在一些示例中,遠端電腦(例如,伺服器)可通過網路而提供製程配方至系統,該網路可包含局域網路或網際網路。遠端電腦可包含能夠進行參數及/或設定輸入或程式設計之使用者介面,接著該參數及/或設定可自遠端電腦傳送至系統。在一些示例中,系統控制器930接收數據形式指令,該指令為即將於一或更多操作期間進行之每一處理步驟指定參數。應當理解,參數可特定針對待執行之製程類型、及控制器與之接合或加以控制之工具類型。因此,如上所述,系統控制器930可為分散式,例如藉由包含以網路方式接在一起、且朝向共同目的(例如,本文所述之製程及控制)運作之一或更多分離的控制器。用於此目的之分散式控制器舉例為,腔室上與位於遠端的一或更多積體電路(例如,於平臺水平處、

或作為遠端電腦的一部分)進行通訊的一或更多積體電路，兩者相結合以控制腔室上的製程。

【0183】 示例性系統可包含，但不限於，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、金屬鍍覆腔室或模組、清潔腔室或模組、斜邊緣部蝕刻腔室或模組、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、顯影機(track)腔室或模組、EUV微影腔室(掃描儀)或模組、乾式顯影腔室或模組、及可在半導體晶圓的製造及/或加工中相關聯的、或使用的任何其他半導體處理系統。

【0184】 如上所述，取決於待藉由工具而執行之製程步驟或複數步驟，控制器可與半導體製造工廠中的一或更多以下者進行通訊：其他工具電路或模組、其他工具構件、叢集工具、其他工具介面、鄰近的工具、相鄰的工具、遍及工廠而分布的工具、主電腦、另一控制器、或材料輸送中使用之工具，該材料輸送中使用之工具攜帶晶圓容器往返工具位置及/或裝載埠。

【0185】 EUVL圖案化可使用通常稱為掃描儀之任何合適的工具來執行，例如由ASML(荷蘭Veldhoven)所供應之TWINSCAN NXE：3300B®平台。EUVL圖案化工具可為供基板移動進出以進行本文所述沉積及蝕刻之獨立裝置。或者，如下所述，EUVL圖案化工具可為較大多構件工具上的模組。圖10繪出具有真空整合沉積、EUV圖案化及乾式顯影/蝕刻模組(與真空轉移模組相接)之半導體製程叢集工具架構，其適用於實施本文所述之製程。儘管可在沒有此等真空整合設備下執行製程，但此等設備在一些實施方式中可能是有利的。

【0186】 圖10繪出具有真空整合沉積及圖案化模組(其與真空轉移模組相接)之半導體製程叢集工具架構，其適用於實施本文所述之製程。用於在多個儲存設施與處理模組之間「轉移」晶圓之轉移模組的佈設可稱為「叢集工具架構」

系統。沉積及圖案化模組根據特定製程之要求而為真空整合。其他模組(例如用於蝕刻)亦可包含於該叢集中。

【0187】 真空轉移模組(VTM)1038與四個處理模組1020a-1020d(其可分別被最佳化以執行諸多製造製程)相接。舉例來說，處理模組1020a-1020d可實施為執行沉積、蒸發、ELD、乾式顯影、清潔、蝕刻、剝離及/或其他半導體製程。例如，模組1020a可為ALD反應器，其可被操作成在非電漿中執行如本文所述之熱原子層沉積，例如可獲自加州費里蒙科林研發公司(Lam Research Corporation)之Vector工具。又，模組1020b可為PECVD工具，例如Lam Vector®。應當理解，該圖不一定按比例繪製。

【0188】 氣室1042及1046(亦稱為裝載室或轉移模組)與VTM 1038及圖案化模組1040相接。例如，如上所述，合適之圖案化模組可為ASML(荷蘭-費爾德霍溫)所供應之TWINSCAN NXE:3300B®平台。此工具架構允許工件(例如半導體基板或晶圓)在真空下轉移，以不在曝光前反應。考慮到環境氣體(如H₂O、O₂等)對入射光子之強烈光吸收，且EUVL亦需大幅下降的壓力，因而促使沉積模組與與微影工具整合。

【0189】 如上所述，此整合架構僅是用於實施所述製程之工具的可能實施方式。該等製程亦可使用獨立EUVL掃描儀及沉積反應器(例如Lam Vector工具)來實施，其為獨立或與其他工具(例如蝕刻、剝離等)整合在叢集架構中(例如，Lam Kiyo或Gamma工具)作為模組，例如參考圖10所述，但無整合的圖案化模組。

【0190】 氣室1042可為「輸出」裝載室，其係指基板從用於沉積模組1020a之VTM 1038轉移至圖案化模組1040，而氣室1046可為「進入」裝載室，其係指基板自圖案化模組1040轉移返回VTM 1038。進入裝載室1046亦可對工具外部提供界面，用於基板之進入與移出。每一製程模組具有將模組接合至VTM 1038的端面(facet)。例如，沉積製程模組1020a具有端面1036。在每一端面內，感測器(例

如所示的感測器1-18)用以偵測晶圓1026在相對應站之間移動時的通過。圖案化模組1040及氣室1042與1046可類似地裝配額外的端面與感測器(未示出)。

【0191】 主要VTM機器人1022在模組(包括氣室1042與1046)之間轉移晶圓1026。在一實施方式中，機器人1022具有一手臂，而在另一實施方式中，機器人1022具有兩手臂，其中每一手臂具有末端執行器1024以拾取晶圓(如晶圓1026)進行轉移。前端機器人1044用以將晶圓1026自輸出氣室1042轉移至圖案化模組1040中、自圖案化模組1040轉移進入氣室1046。前端機器人1044亦可在進入裝載室與工具外部之間轉移晶圓1026，用於基板之進入與移出。因進入氣室模組1046具有匹配大氣與真空之間環境的能力，故晶圓1026能在兩壓力環境之間移動而不受損。

【0192】 應注意的是，EUVL工具通常在比沉積工具在更高真空下操作。若為此情況，則期望自沉積轉移至EUV工具期間增加基板之真空環境，以允許基板在進入圖案化工具之前除氣。輸出氣室1042可藉由將轉移的晶圓維持在較低壓力(不高於圖案化模組1040中的壓力)達一段時間並排出任何排放氣來提供此功能，使得圖案化工具1040的光學件不受來自基板的排放氣所污染。合適的輸出排放氣氣室壓力不超過1E-8 Torr。

【0193】 在一些實施方式中，系統控制器1050(其可包括一或更多物理或邏輯控制器)控制叢集工具及/或其分開模組之一些或所有操作。應注意的是，控制器可在叢集架構本地、或可位在製造層中之叢集架構的外部、或在遠端位置並經由網路連接至叢集架構。系統控制器1050可包括一或更多記憶裝置與一或更多處理器。處理器可包括中央處理單元(CPU)或電腦、類比及/或數位輸入/輸出連接件、步進馬達控制板、與其他類似構件。用以執行適當控制操作之指令在處理器上執行。此些指令可儲存在與控制器相關聯之記憶裝置上，或其可透過網路被提供。在某些實施方式中，系統控制器執行系統控制軟體。

【0194】系統控制軟體可包括指令，用以控制工具或模組操作之任何態樣的施加及/或量值的時序。系統控制軟體可以任何適當的方式配置。例如，可寫入諸多製程工具構件子程序或控制物件，以控制實現諸多製程工具製程所需之製程工具構件的操作。系統控制軟體可以任何合適的電腦可讀取程式語言來進行編碼。在一些實施方式中，系統控制軟體包括用以控制上述諸多參數之輸入/輸出控制(IOC)定序指令。例如，半導體製造製程之每一階段可包括由系統控制器執行之一或更多指令。例如，用以設定用於凝結(condensation)、沉積、蒸發、圖案化及/或蝕刻階段之製程條件的指令可包含於相對應的配方階段中。

【0195】在諸多實施方式中，提供用於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的控制器。指令可包括編碼，其用於在處理腔室中透過EUV曝光以曝光基板之表面而在半導體基板上之化學放大(CAR)阻劑中圖案化特徵部、對光圖案化阻劑進行乾式顯影、並使用圖案化阻劑作為遮罩以蝕刻底層或層堆。

【0196】應注意，控制晶圓移動之電腦可在叢集架構本地、或可位在製造層中之叢集架構的外部、或在遠端位置並經由網路連接至叢集架構。如上關於圖7、8或9中任一者所述之控制器可利用圖10中之工具來實施。

【0197】圖11A示出根據一些實施方式用於含金屬阻劑材料之氣相沉積的沉積腔室示例。可如所見，設備1100繪示為具有製程腔室1102，其包含蓋體1108。製程腔室1102可包括穿過製程腔室1102之其中一壁的晶圓傳送通道1104，其尺寸設計成允許基板1122穿過其中並進入製程腔室1102的內部，其中基板1122可置於晶圓支撐件1124上。晶圓傳送通道1104可具有閘閥1106或類似門機構，其可操作成密封或打開晶圓傳送通道1104，因而允許製程腔室1102內之環境與閘閥1106另一側的環境隔絕。例如，製程腔室1102可透過位於相鄰轉移腔室中之晶圓搬運機器人而被供予基板1122。此等轉移腔室可例如具有圍繞

其周緣佈設之多個製程腔室1102，每一此等製程腔室1102透過對應閘閥1106而與轉移腔室連接。

【0198】晶圓支撐件1124可例如包括靜電吸盤(ESC) 1126，其可用於提供用於支撐基板1122之晶圓支撐表面。ESC 1126可包括例如底板1134，其接合至放置於底板1134上之頂板1128。頂板1128可例如由陶瓷材料製成並可在其內部嵌有若干其他構件。在所繪示例中，頂板1128具有嵌入其內部之兩個分開電性系統。一個此等系統為靜電夾持電極系統，其可具有一或更多夾持電極1132，夾持電極1132可用於在基板1122內產生電荷，從而導致基板1122被拉抵至頂板1128之晶圓支撐表面。在圖11A之實施方式中，存有提供雙極靜電夾持系統之兩個夾持電極1132，但一些實施方式可能僅使用單個夾持電極1132以提供單極靜電夾持系統。

【0199】另一系統為熱控制系統，其可用於在處理條件期間控制基板1122之溫度。在圖11A中，熱控制系統為多區域熱控制系統，其特徵在於四個環形電阻加熱器跡線1130a、1130b、1130c及1130d，其彼此同心並位於夾持電極1132下方。在一些實施方式中，中心電阻加熱器跡線1130a可填充大致圓形區域，且每一電阻加熱器跡線1130a/b/c/d可在對應環形區域內順著大致蛇形或其他曲折路徑。每一電阻加熱器跡線1130a/b/c/d可被各別控制以在頂板1128中提供各種徑向加熱曲線；在一些例子中，此等四區加熱系統可例如被控制成維持基板1122具有 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的溫度均勻性。儘管圖11A之設備1100特徵在於ESC 1126中之四區域加熱系統，但其他實施方式可使用具有多於或少於四區域之單區域或多區域加熱系統。

【0200】在例如以上討論之溫度控制機構的一些實施方式中，可使用熱泵代替電阻加熱跡線。例如，在一些實施方式中，電阻加熱器跡線可被帕爾帖接面(Peltier junctions)或其他可被控制成將熱從其一側「泵送」至另一側的類似裝

置取代或增強。此等機制可用於例如從頂板1128(並因而基板1122)吸取熱並將其引至底板1134及熱交換通道1136中，因而允許基板1122得以更快速且更有效地冷卻(若需要的話)。

【0201】 ESC 1126亦可包括例如底板1134，其可用於對頂板1128之下側提供結構支撐且亦可作用為散熱系統。例如，底板1134可包括一或更多熱交換通道1136，其以總體分佈方式佈設在整個底板1134上，例如熱交換通道1136可於底板1134中心周圍順著蛇形、圓形折回或螺旋形圖案。熱交換介質(例如水或惰性氟化液體)可在使用期間循環通過熱交換通道1136。熱交換介質之流率及溫度可從外部控制，以在底板1134中引起特定加熱或冷卻行為。

【0202】 ESC 1126可例如由與晶圓支撐柱1144連接並由其支撐之晶圓支撐殼1142支撐。晶圓支撐柱1144可例如具有用於將纜線、流體流導管及其他裝備佈線至底板1134及/或頂板1128下側之佈線通道1148及其他貫通孔。例如，儘管未示於圖11A中，但可將用於提供電功率至電阻加熱器跡線1130a/b/c/d之纜線佈線穿過佈線通道1148，可如用於提供電功率至夾持電極1132之纜線一般。亦可將其他纜線(例如用於溫度感測器之纜線)佈線穿過佈線通道1148而到晶圓支撐件1124內部的位置。在具有溫度可控底板1134之實施方式中，亦可將用於將熱交換介質輸送進出底板1134之導管佈線穿過佈線通道1148。為避免過度混亂，此等纜線及導管並未繪於圖11A中，但當理解其仍將存在。

【0203】 圖11A之設備1100亦包括可對晶圓支撐柱1144提供可移動支撐之晶圓支撐z致動器1146。晶圓支撐z致動器1146可被致動以使晶圓支撐柱1144及由此支撐之晶圓支撐件1124在製程腔室1102之反應空間1120內垂直地向上或向下移動，例如多達幾英寸。如此，基板1122與噴淋頭1110下側之間間隙距離X可根據諸多製程條件作調整。

【0204】晶圓支撐件1124在一些實施方式中亦可包括一或更多邊緣環，其可用於控制及/或微調諸多製程條件。在圖11A中，提供上邊緣環1138，其位於例如下邊緣環1140a與1140b上，而下邊緣環1140a與1140b又被晶圓支撐殼1142與第三下邊緣環1140c支撐。上邊緣環1138一般可例如經受與基板1122相同之處理環境，而下邊緣環1140a/b/c一般可與處理環境隔絕。由於上邊緣環1138之暴露增加，相較於下邊緣環1140a/b/c，上邊緣環1138可能具有有限使用期限並可能需要更頻繁地更換或清潔。

【0205】設備1100亦可包括用於在處理結束期間及之後從製程腔室1102去除製程氣體的系統。例如，製程腔室1102可包括環繞晶圓支撐柱1144之環形氣室1156。環形氣室1156又可與真空前級管線1152流體連接，該真空前級管線1152可與真空泵連接，例如可位於設備1100下方之底層板之下。調節閥1154可提供於真空前級管線1152與製程腔室1102之間，並被致動以控制進入真空前級管線1152之流動。在一些實施方式中，可提供擋板1150，例如環形板或其他結構，其可用於使進入環形氣室1156之流動更均勻地分佈在晶圓支撐柱1144之周緣周圍，以降低在流過基板1122之反應物中形成流動不均勻的可能性。

【0206】如所示之噴淋頭1110為雙氣室噴淋頭1110，並包括第一氣室1112(其透過第一入口1116被供予製程氣體)及第二氣室1114(其透過第二入口1118被供予製程氣體)。一般地，在釋出前驅物及相對反應物之前，可採用兩氣室以保持前驅物與相對反應物之間隔開。噴淋頭1110在一些實施方式中可具有多於兩個氣室。在一些實例中，使用單個氣室，以將前驅物輸送至製程腔室1102之反應空間1120中。每一氣室可具有一對應組的氣體分佈埠，氣體分佈埠透過噴淋頭1110之面板將相應氣室與反應空間1120流體連接(面板為噴淋頭1110插置於最下部氣室與反應空間1120之間的部分)。

【0207】噴淋頭1110之第一入口1116及第二入口1118可透過氣體供應系統被供予處理氣體，該氣體供應系統可配置成提供一或更多前驅物及/或相對反應物，如本文所討論。所繪示之設備1100配置成提供多個前驅物及多個相對反應物。例如，第一閥歧管1168a可配置成提供前驅物至第一入口1116，而第二閥歧管1168b可配置成提供其他前驅物或其他相對反應物至第二入口1118。

【0208】第一閥歧管1168a可配置成提供一或更多前驅物至第一入口1116，而第二閥歧管1168b可配置成提供其他前驅物或其他反應物至第二入口1118。在此示例中，第一閥歧管1168a例如包括多個閥A1-A5。閥A2可例如為三通閥，其具有與第一汽化器1172a流體連接之一埠、與旁通管線1170a流體連接之另一埠、以及與另一三通閥A3上之埠流體連接之第三埠。類似地，閥A4可為另一三通閥，其具有與第二汽化器1172b流體連接之一埠、與旁通管線1170a流體連接之另一埠、以及與另一三通閥A5上之埠流體連接之第三埠。閥A5上之其他埠中的其中一者可與第一入口1116流體連接，而閥A5上之其餘埠可與閥A3上之其餘埠的其中一者流體連接。閥A3上之其餘埠又可與閥A1流體連接，閥A1可流體插置於閥A3與沖洗氣體源1174(例如氮、氬或其他合適惰性氣體(相對於前驅物及/或相對反應物))之間。在一些實施方式中，僅採用第一閥歧管。

【0209】為了本發明目的，術語「流體連接」是用於關於可相互連接以形成流體連接之容積、氣室、孔等，類似於術語「電性連接」用於關於連接在一起以形成電性連接之構件。術語「流體插置」(若使用的話)可用來指與至少兩其他構件、容積、氣室或孔流體連接之構件、容積、氣室或孔，使得從彼等其他構件、容積、氣室或孔中之一者流至彼等其他構件、容積、氣室或孔中之另一者的流體在到達彼等構件、容積、氣室或孔中之另一者之前，會先流過「流體插置」的構件。例如，若泵流體插置於容器與出口之間，則從容器流至出口之流體會先流過泵。

【0210】 第一閥歧管1168a例如可為可控式，以使來自汽化器1172a及1172b中之一者或兩者的蒸氣流至製程腔室1102或通過第一旁通管線1170a並流入真空前級管線1152。第一閥歧管1168a亦可為可控式，以使沖洗氣體從沖洗氣體源1174流入第一入口1116。

【0211】 例如，為了使蒸氣從第一汽化器1172a流入反應空間1120，可致動閥A2以使蒸氣從第一汽化器1172a先流入第一旁通管線1170a。此流量可維持足夠長的時間，以允許蒸氣的流量達到穩態流量條件。經過足夠時間後(或者在流量計(若使用的話)指示流率為穩定之後)，可致動閥A2、A3及A5，以將蒸氣流從第一汽化器1172a引導至第一入口。閥A4及A5可執行類似操作，以將蒸氣從第二汽化器1172b輸送至第一入口1116。在一些實例中，可能希望透過致動閥A1、A3及A5以使沖洗氣體從沖洗氣體源1174流入第一入口1116，從而將其中一蒸氣從第一氣室1112沖除。在一些額外實施方式中，可能希望同時使來自汽化器1172a或1172b中之一者的蒸氣與來自沖洗氣體之氣體一同流入第一入口1116。此等實施方式可用來稀釋包含於此等蒸氣中之反應物的濃度。

【0212】 將知悉的是，可用類似方式控制第二閥歧管1168b，例如，透過控制閥B1-B5，以從汽化器1172c及1172d提供蒸氣至第二入口11318或至第二旁路管線1170b。將進一步知悉，亦可利用不同歧管佈設，包括單一整體歧管，單一整體歧管包括用於控制前驅物、相對反應物或其他反應物往第一入口1116及第二入口1118流動的閥。

【0213】 如前所述，一些設備1100可以較少數量之蒸氣源為特徵，例如僅兩個汽化器1172，其中閥歧管1168可被修改為具有較少數量的閥，例如僅有閥A1-A3。

【0214】 如上所討論，可用於提供膜之乾式沉積的設備(例如設備1100)可配置成保持製程腔室1102內之特定溫度曲線。尤其，此等設備1100可配置成保

持基板1122於較低溫度，例如，比直接與前驅物及/或相對反應物直接接觸之設備1100的大多數裝備低例如至少25°C至50°C。另外，與前驅物及/或相對反應物直接接觸之設備1100的裝備溫度可保持在足夠高以防止汽化反應物於此等裝備表面上凝結之升高水平。同時，可將基板1122溫度控制於促進反應物在基板1122上凝結或至少沉積之水平。

【0215】 為了提供此等溫度控制，諸多加熱系統可包含於設備1100中。例如，製程腔室1102可具有用於接收盒式加熱器1158之容器，例如，具有大致圓柱形之內部容積但呈正方形或矩形之外部形狀的製程腔室1102，用於容納盒式加熱器1158之垂直孔可鑽於腔室1102殼體之四角中。在一些實施方式中，噴淋頭1110可被加熱器毯1160覆蓋，加熱器毯1160可用於在噴淋頭1110之暴露表面上施加熱以保持噴淋頭溫度升高。對用於將汽化反應物從汽化器1172傳導至噴淋頭1110之諸多氣體管線加熱亦可能是有利的。例如，電阻加熱帶可纏繞於此等氣體管線周圍，並用於將其加熱至升高溫度。如圖11A所示，可能有前驅物及/或相對反應物流過之所有氣體管線均顯示為被加熱，包括旁通管線1170。唯一例外是從閥歧管1168至第一入口1116及第二入口1118的氣體管線，其可能很短，且可能被噴淋頭1110間接加熱。當然，甚至此些氣體管線可被主動加熱(若希望的話)。在一些實施方式中，可在靠近閘閥1106處提供加熱器，亦以提供熱至閘閥。

【0216】 設備1100之諸多操作系統可由控制器1184控制，其可包括一或更多處理器1186及一或更多記憶體裝置1188，其相互可操作地連接並與設備1100之諸多系統及子系統通訊連接，以對彼等系統提供控制功能。例如，控制器1184可配置成控制閥A1-A5及B1-B5、諸多加熱器1158、1160、汽化器1172、調節器閥1154、閘閥1106、晶圓支撐z致動器等等。

【0217】設備1100可包括之另一特徵示於圖11B，其繪出圖11A基板1122、頂板118及上邊緣環1138之一部分的特寫側視剖面圖及平面圖。可如所見，在一些實施方式中，基板1122可透過複數小檯面1176而從大部分頂板1128上抬高，小檯面可為淺凸台，其從頂板1128之標稱上表面突出一小段距離以在基板1122下側與大部分頂板118之間提供背側間隙1178。周向壁特徵部1177可提供於頂板1128外圍。周向壁特徵部1177可延伸於頂板1128整個周邊周圍，且表面上具有與檯面1176相同的高度。在處理操作期間，一般惰性氣體(例如氬)可透過一或更多氣體埠1182流入背側間隙1178。此氣體可接著在遇到周向壁特徵部1177之前徑朝外流動，周向壁特徵部117可接著限制此等徑向朝外流動，並使氣體之較高壓力區域限於基板1122與頂板1128之間。漏出周向壁1177之惰性氣體可能最終會透過基板1122外邊緣與上邊緣環1138之一部分之間的徑向間隙1180流出。此等氣體可透過發揮防止噴淋頭1110釋出之氣體到達基板1122下側之作用，從而保護基板下側免於受到執行之處理操作不良地影響。同時，釋放至背側間隙1178區域中之氣體亦可作用以增加基板1122與頂板1128之間的熱耦合，因而允許頂板1128更有效地加熱或冷卻基板1122。由於周向壁提供更高壓力，故背側間隙1178區域內之氣體亦可比腔室其餘處之氣體處於更高的密度，因而可在基板1122與頂板1128之間提供更有效的熱耦合。

【0218】控制器1184可例如透過電腦可執行指令之執行而配置成使得設備1100執行與以上提供之揭示內容一致的諸多操作。

【0219】一旦含金屬阻膜已沉積在基板1122上，基板1122即可如上所述轉移至一或更多後續製程腔室或工具中以進行額外操作(例如，本文所述之任一者)。進一步沉積設備描述於2020年6月22日申請之國際專利申請案第PCT/US2020/038968號，其標題為「APPARATUS FOR PHOTORESIST DRY DEPOSITION」，其整體內容以引用方式併於本文。

結論

【0220】 揭示用於金屬及/或金屬氧化物光阻之乾式顯影的方法及設備，以例如在EUV圖案化背景下形成圖案化遮罩。

【0221】 應當理解，本文所述之示例及實施方式僅用於說明目的，且將對本領域技術人員建議諸多鑑於此的修改或改變。儘管為清楚起見已省略諸多細節，但可實施諸多設計替代方案。因此，本示例應視為說明性而非限制性，且本發明不限於本文所給出的細節，而是可在本發明之範圍內進行修改。

【符號說明】

【0222】

- 100 : 方法
- 102 : 方塊
- 104 : 方塊
- 106 : 方塊
- 108 : 方塊
- 110 : 方塊
- 112 : 方塊
- 114 : 方塊
- 150 : 方塊
- 200 : 製程
- 202 : 方塊
- 204 : 方塊
- 300 : 晶圓
- 302 : 基板

304 : 基板層

306 : 光圖案化含金屬EUV阻膜

306a : 未EUV曝光區域

306b : EUV曝光區域

308 : 阻劑遮罩

500 : 製程

502 : 方塊

504 : 方塊

506 : 方塊

508 : 方塊

602 : 含金屬EUV阻劑材料

604 : 腔室壁

606 : 金屬氧化物

608 : 乾式蝕刻劑

610 : 金屬EUV阻劑材料

700 : 製程站

701 : 反應物輸送系統

703 : 汽化點

704 : 混合容器

706 : 噴淋頭

707 : 容積

708 : 基座

710 : 加熱器

712 : 基板

- 714 : 射頻(RF)功率供應源
- 716 : 匹配網路
- 718 : 蝶閥
- 720 : 混合容器入口閥
- 800 : 多站處理工具、製程站、製程工具
- 802 : 入站裝載室
- 804 : 出站裝載室
- 806 : 機器人
- 808 : 傳送盒
- 810 : 大氣埠
- 812 : 基座
- 814 : 處理腔室
- 816 : 腔室轉移埠
- 818 : 基座
- 850 : 電腦控制器、系統控制器
- 852 : 處理器
- 854 : 大容量儲存裝置
- 856 : 記憶體裝置
- 858 : 系統控制軟體
- 890 : 晶圓搬運系統
- 900 : 感應耦合式電漿設備
- 901 : 腔室壁
- 902 : 上部次腔室
- 903 : 下部次腔室

911 : 窗口

917 : 吸盤

919 : 半導體晶圓

921 : 匹配電路

922 : 埠

923 : 射頻(RF)功率供應源

924 : 製程腔室

925 : 連接

927 : 連接

930 : 系統控制器

933 : 線圈

939 : 匹配電路

940 : 真空泵

941 : 射頻(RF)功率供應源

943 : 連接

945 : 連接

949 : 法拉第屏蔽

950 : 電漿格柵

960 : 主氣流入口

970 : 側氣流入口

1020a : 處理模組

1020b : 處理模組

1020c : 處理模組

1020d : 處理模組

1022 : 真空轉移模組(VTM)機器人

1024 : 末端執行器

1026 : 晶圓

1036 : 端面

1038 : 真空轉移模組(VTM)

1040 : 圖案化模組

1042 : 氣室

1044 : 前端機器人

1046 : 氣室

1050 : 系統控制器

1100 : 設備

1102 : 製程腔室

1104 : 晶圓傳送通道

1106 : 閘閥

1108 : 蓋體

1110 : 噴淋頭

1112 : 第一氣室

1114 : 第二氣室

1116 : 第一入口

1118 : 第二入口

1120 : 反應空間

1122 : 基板

1124 : 晶圓支撐件

1126 : 靜電吸盤

1128 : 頂板

1130a : 電阻加熱器跡線

1130b : 電阻加熱器跡線

1130c : 電阻加熱器跡線

1130d : 電阻加熱器跡線

1132 : 夾持電極

1134 : 底板

1136 : 熱交換通道

1138 : 上邊緣環

1140a : 下邊緣環

1140b : 下邊緣環

1140c : 下邊緣環

1142 : 晶圓支撐殼

1144 : 圓支撐柱

1146 : 晶圓支撐z致動器

1148 : 繞線通道

1150 : 擋板

1152 : 真空前級管線

1154 : 調節閥

1156 : 環形氣室

1158 : 盒式加熱器

1160 : 加熱器毯

1168a : 第一閥歧管

1168b : 第二閥歧管

1170a : 第一旁通管線

1170b : 第二旁路管線

1172a : 第一汽化器

1172b : 第二汽化器

1172c : 汽化器

1172d : 汽化器

1174 : 沖洗氣體源

1176 : 檯面

1177 : 周向壁特徵部

1178 : 背側間隙

1180 : 徑向間隙

1182 : 氣體埠

1184 : 控制器

1186 : 處理器

1188 : 記憶體裝置

A1 : 閥

A2 : 閥

A3 : 閥

A4 : 閥

A5 : 閥

B1 : 控制閥

B2 : 控制閥

B3 : 控制閥

B4 : 控制閥

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種使阻劑顯影的方法，包括：

在一製程腔室中提供一光圖案化含金屬阻劑於一半導體基板之一表面上；以及

對該光圖案化含金屬阻劑進行乾式顯影，其透過暴露於包含一有機蒸氣之一顯影化學物質來選擇性去除一部分該光圖案化含金屬阻劑以形成一阻劑遮罩。

【請求項2】 如請求項1所述之方法，其中該有機蒸氣包含羧酸。

【請求項3】 如請求項2所述之方法，其中該有機蒸氣包含三氟乙酸。

【請求項4】 如請求項1所述之方法，其中該有機蒸氣包含三氟乙酸酐、乙酸酐、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、氯-二氟-乙酸、硫代乙酸或巰基乙酸。

【請求項5】 如請求項1所述之方法，其中該有機蒸氣包含六氟乙醯丙酮。

【請求項6】 如請求項1-5中任一項所述之方法，其中該顯影化學物質包含鹵化羧酸與鹵化氫之氣相混合物。

【請求項7】 如請求項1-5中任一項所述之方法，其中對該光圖案化含金屬阻劑進行乾式顯影包括使該有機蒸氣與該光圖案化含金屬阻劑在低於約200°C之溫度下反應以形成揮發性化合物。

【請求項8】 如請求項1-5中任一項所述之方法，其中對該光圖案化含金屬阻劑進行乾式顯影包括在無電漿熱製程中暴露於至少該有機蒸氣。

【請求項9】 如請求項1-5中任一項所述之方法，其中該光圖案化含金屬阻劑為一光圖案化含金屬EUV阻劑，其中該光圖案化含金屬EUV阻劑為有機金屬氧化物或含有機金屬之膜。

【請求項10】 如請求項1-5中任一項所述之方法，其中對該光圖案化含金屬阻劑進行乾式顯影包括利用該顯影化學物質以相對於EUV曝光部分選擇性去除該光圖案化含金屬阻劑之EUV未曝光部分，以形成該阻劑遮罩。

【請求項11】 一種從製程腔室去除殘留物的方法，包括：

在一製程腔室中沉積一含金屬阻劑材料於一半導體基板之一表面上，其中一部分該含金屬阻劑材料在該製程腔室之一或更多表面上形成殘留物；以及

將包含有機蒸氣之一乾式蝕刻劑引入該製程腔室中，其中該乾式蝕刻劑至少部分地去除該製程腔室之該一或更多表面上的該殘留物。

【請求項12】 如請求項11所述之方法，其中該有機蒸氣包含羧酸。

【請求項13】 如請求項12所述之方法，其中該有機蒸氣包含三氟乙酸。

【請求項14】 如請求項11所述之方法，其中該有機蒸氣包含三氟乙酸酐、乙酸酐、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、氯-二氟-乙酸、硫代乙酸或巰基乙酸。

【請求項15】 如請求項11所述之方法，其中該有機蒸氣包含六氟乙醯丙酮。

【請求項16】 如請求項11-15中任一項所述之方法，其中該乾式蝕刻劑包含鹵化羧酸與鹵化氫之氣相混合物。

【請求項17】 如請求項11-15中任一項所述之方法，其中該殘留物之至少部分去除包括使該有機蒸氣與該含金屬阻劑材料在低於約200°C之溫度下反應以形成揮發性化合物。

【請求項18】 如請求項11-15中任一項所述之方法，其中該殘留物之至少部分去除包括在無電漿熱製程中暴露於至少該有機蒸氣。

【請求項19】 如請求項11-15中任一項所述之方法，其中該含金屬阻劑材料為有機金屬氧化物或含有機金屬之膜。

【請求項20】 如請求項11-15中任一項所述之方法，進一步包括：

第 2 頁，共 3 頁(發明申請專利範圍)

在引入該乾式蝕刻劑之後沖洗該製程腔室以從該製程腔室中去除殘留之乾式蝕刻劑；以及

調節該製程腔室之該一或更多表面，其透過在該製程腔室之該一或更多表面上形成該含金屬阻劑材料之一保護塗層。

【發明圖式】

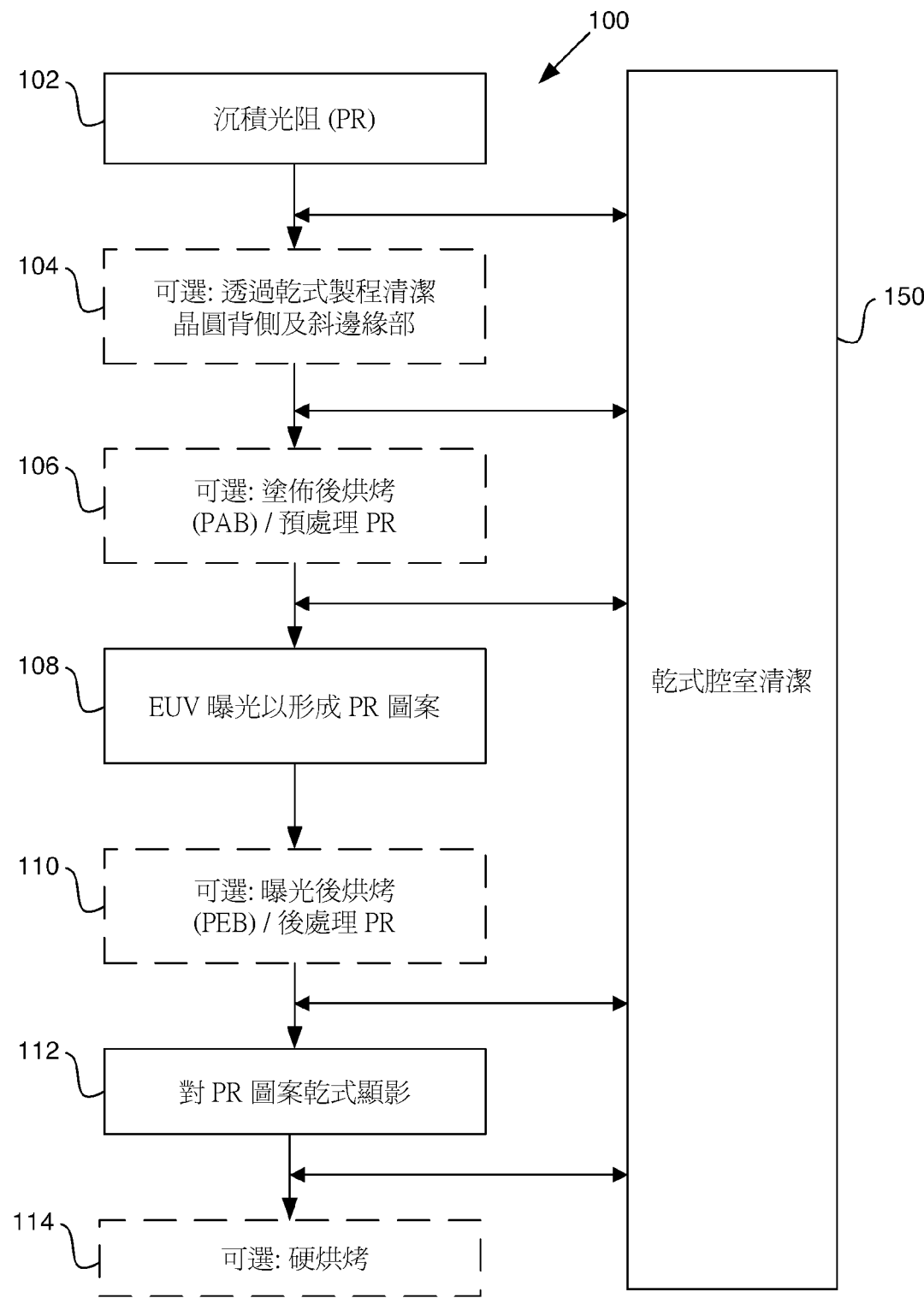
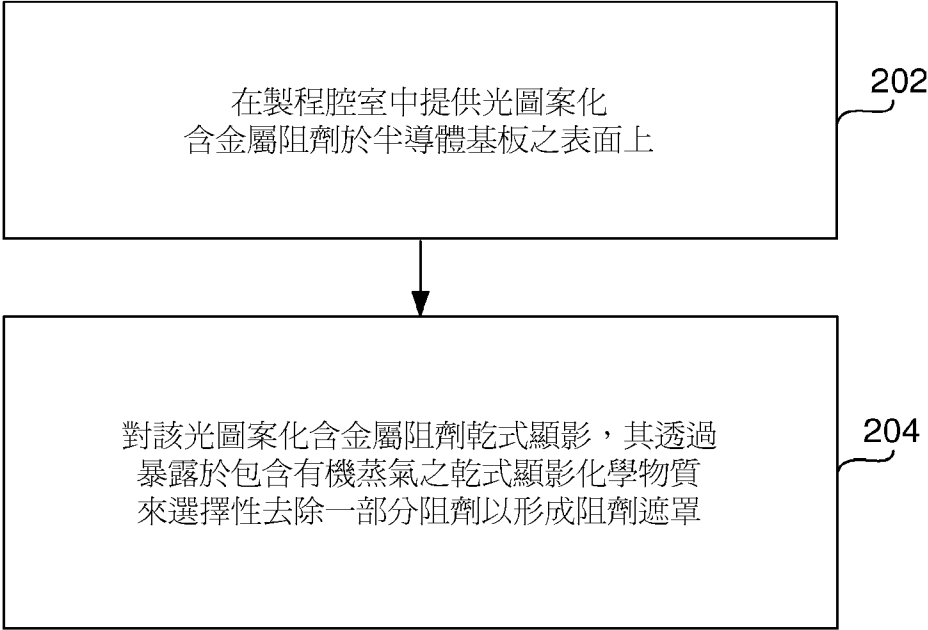


圖 1



200

圖 2

圖 3A

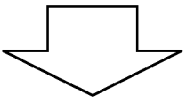
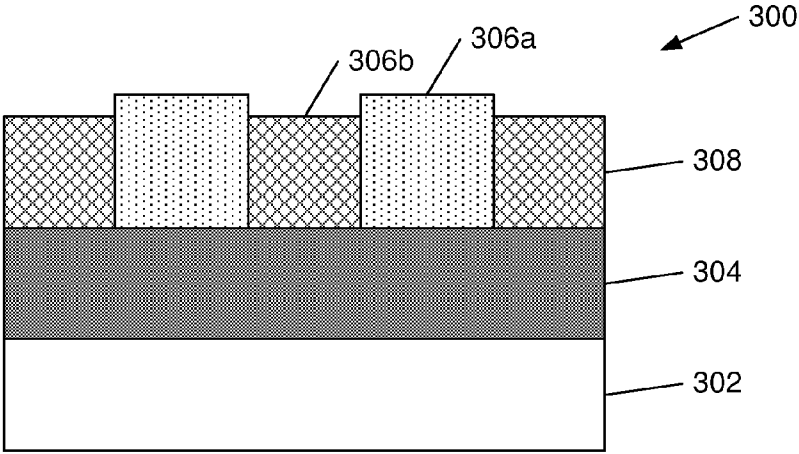


圖 3B

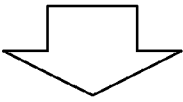
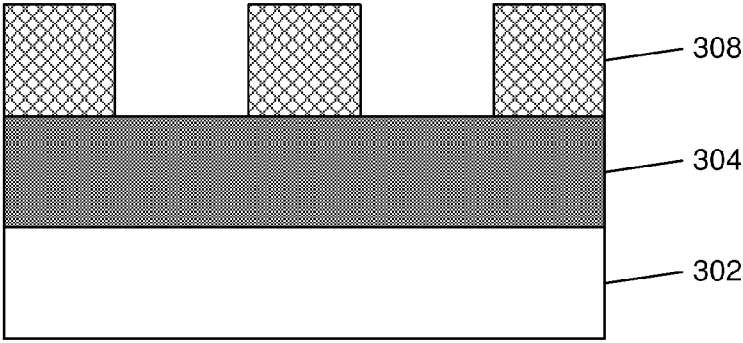
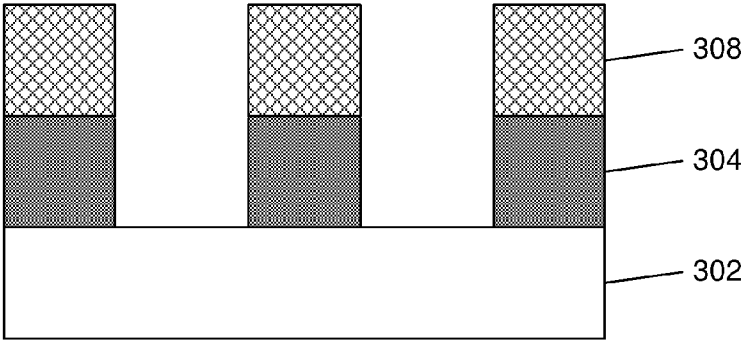
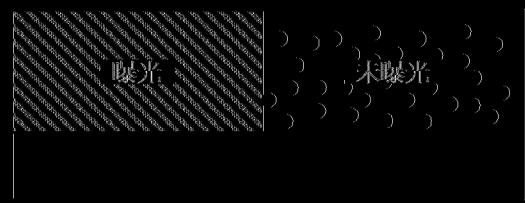
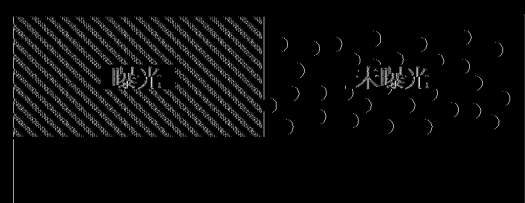


圖 3C

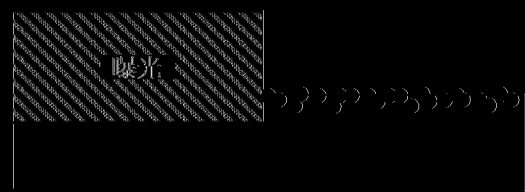




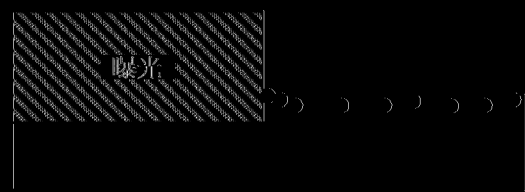
乾式顯影
/



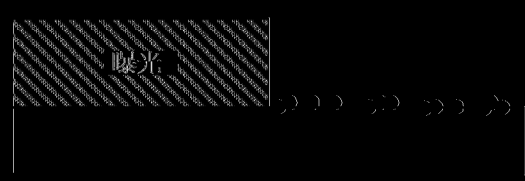
乾式顯影
/



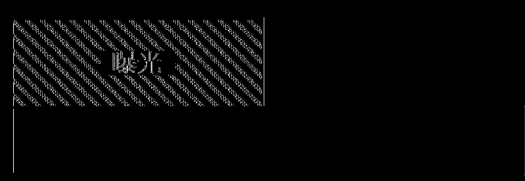
乾式顯影
/



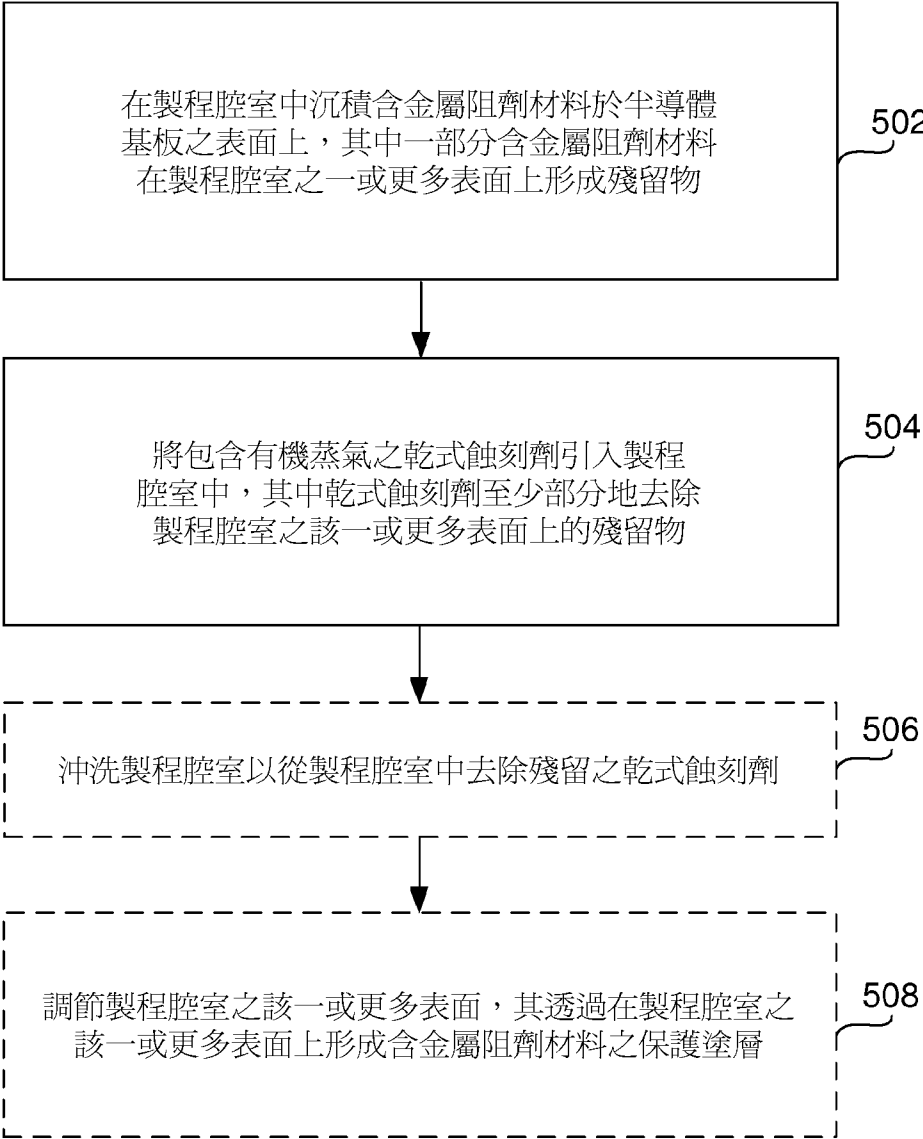
乾式顯影
/



$\left[\begin{smallmatrix} 2.2 \\ 1.1 \end{smallmatrix} \right]$ 4A



$\left[\begin{smallmatrix} 2.1 \\ 1.1 \end{smallmatrix} \right]$ 4B



500

圖 5

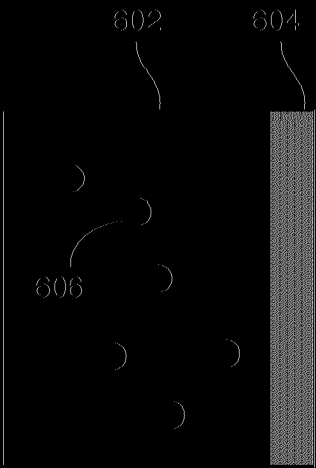


圖 6A

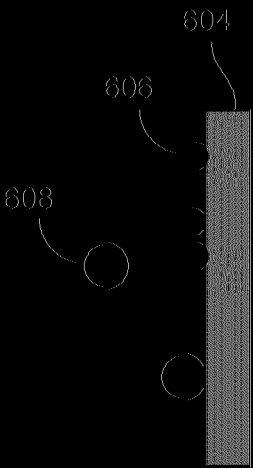


圖 6B

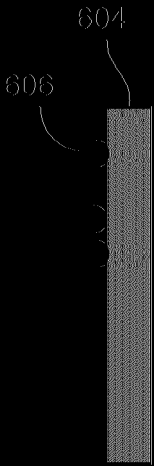


圖 6C

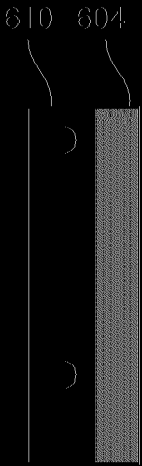


圖 6D

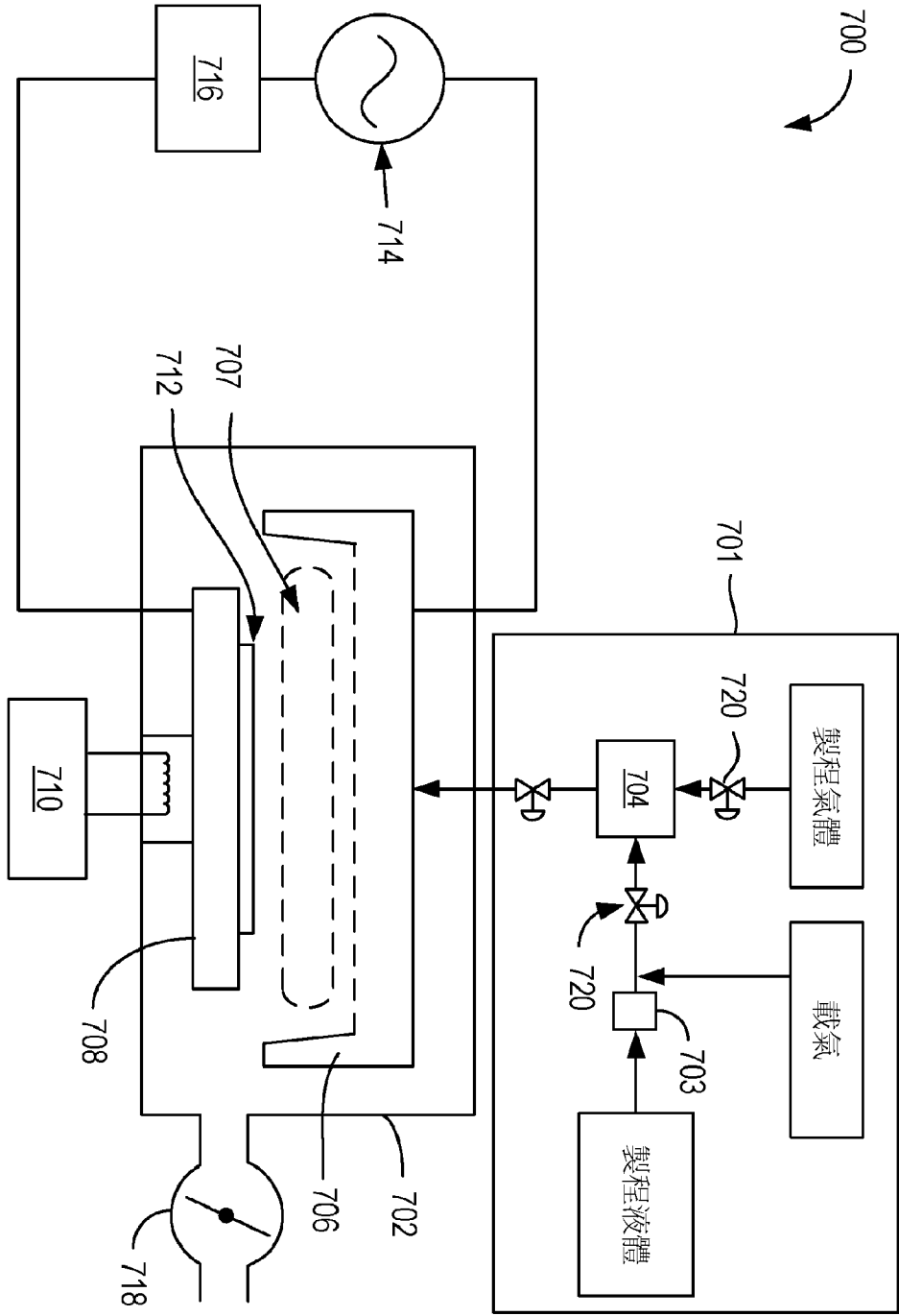


圖 7

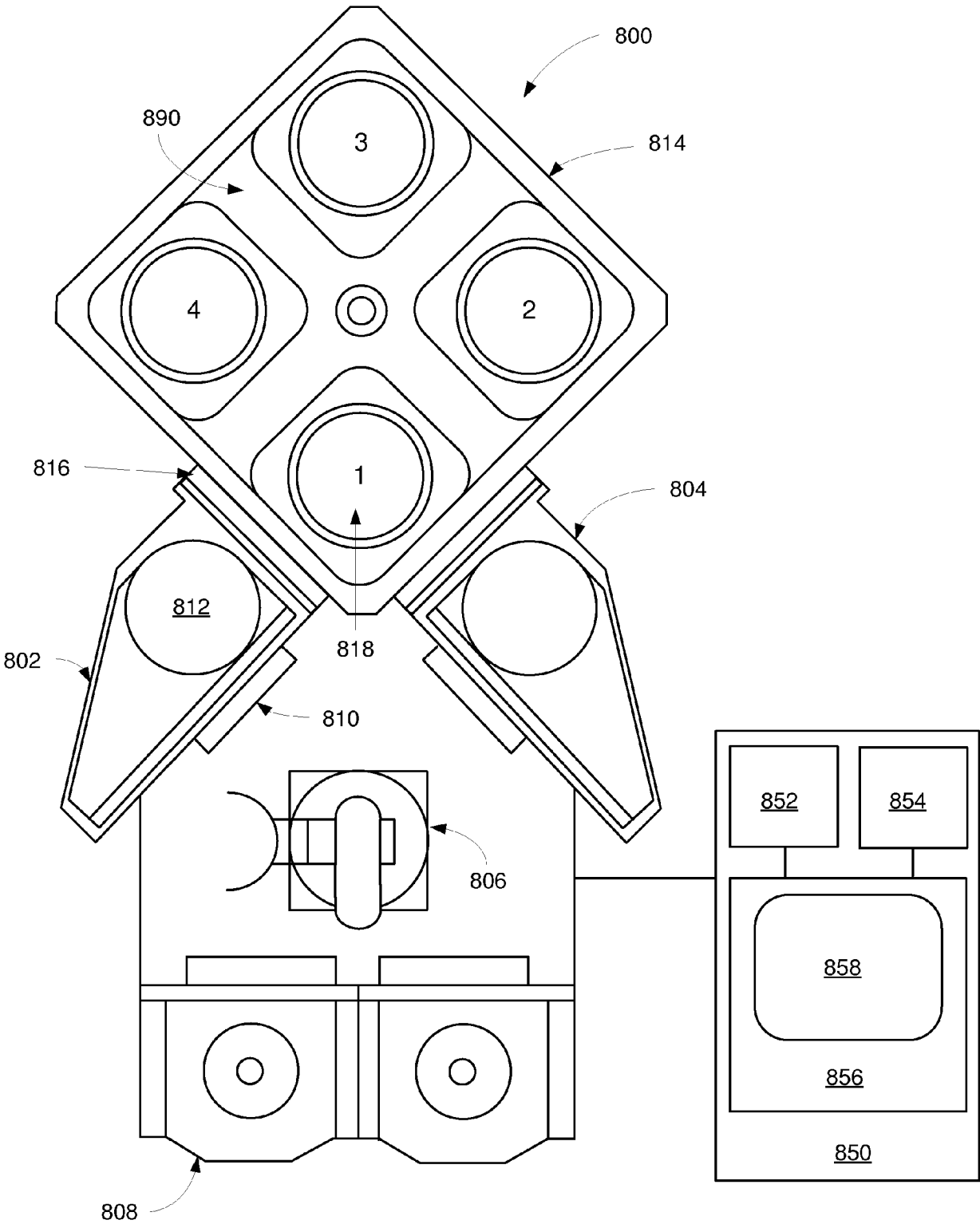
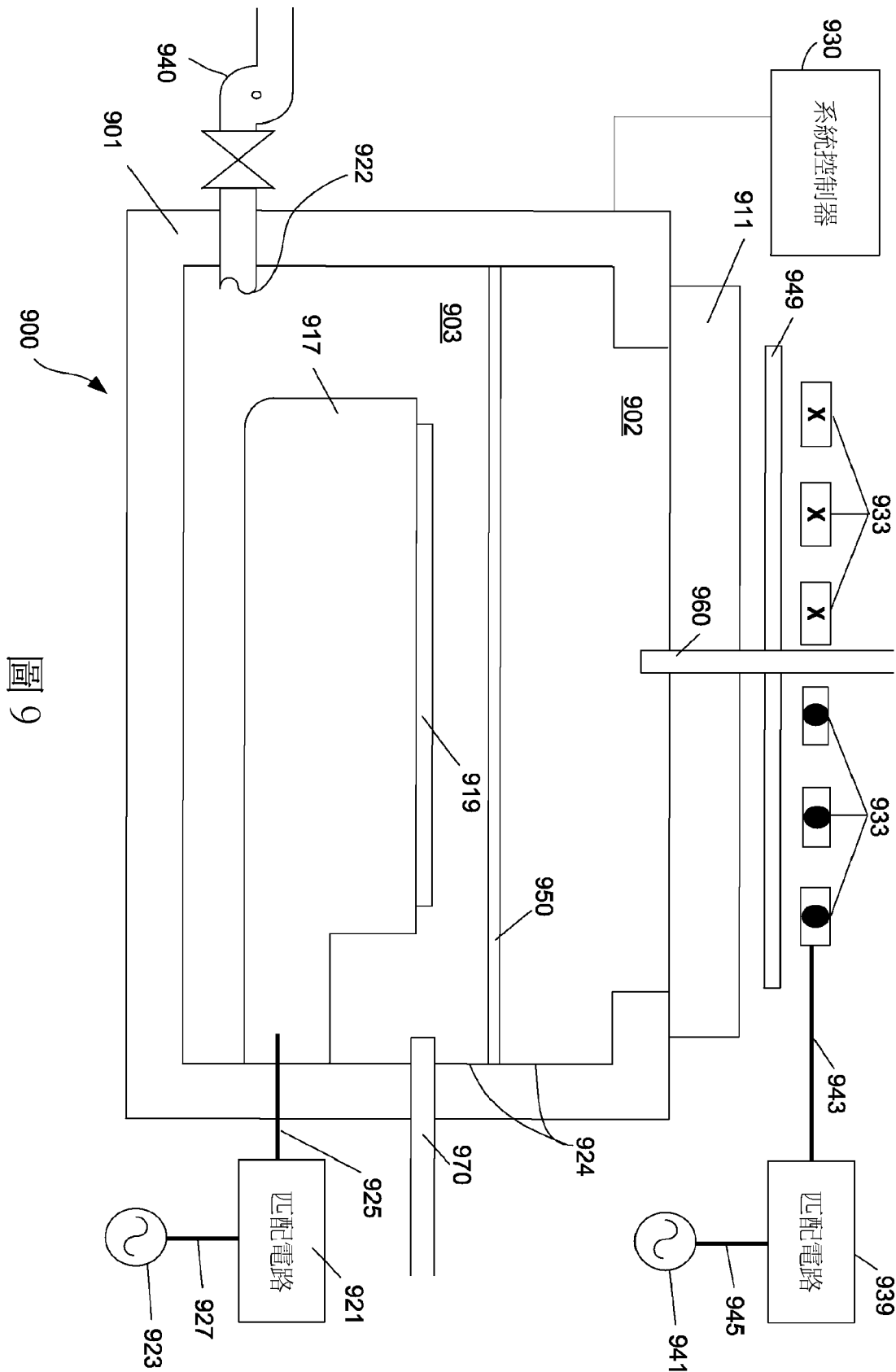


圖 8



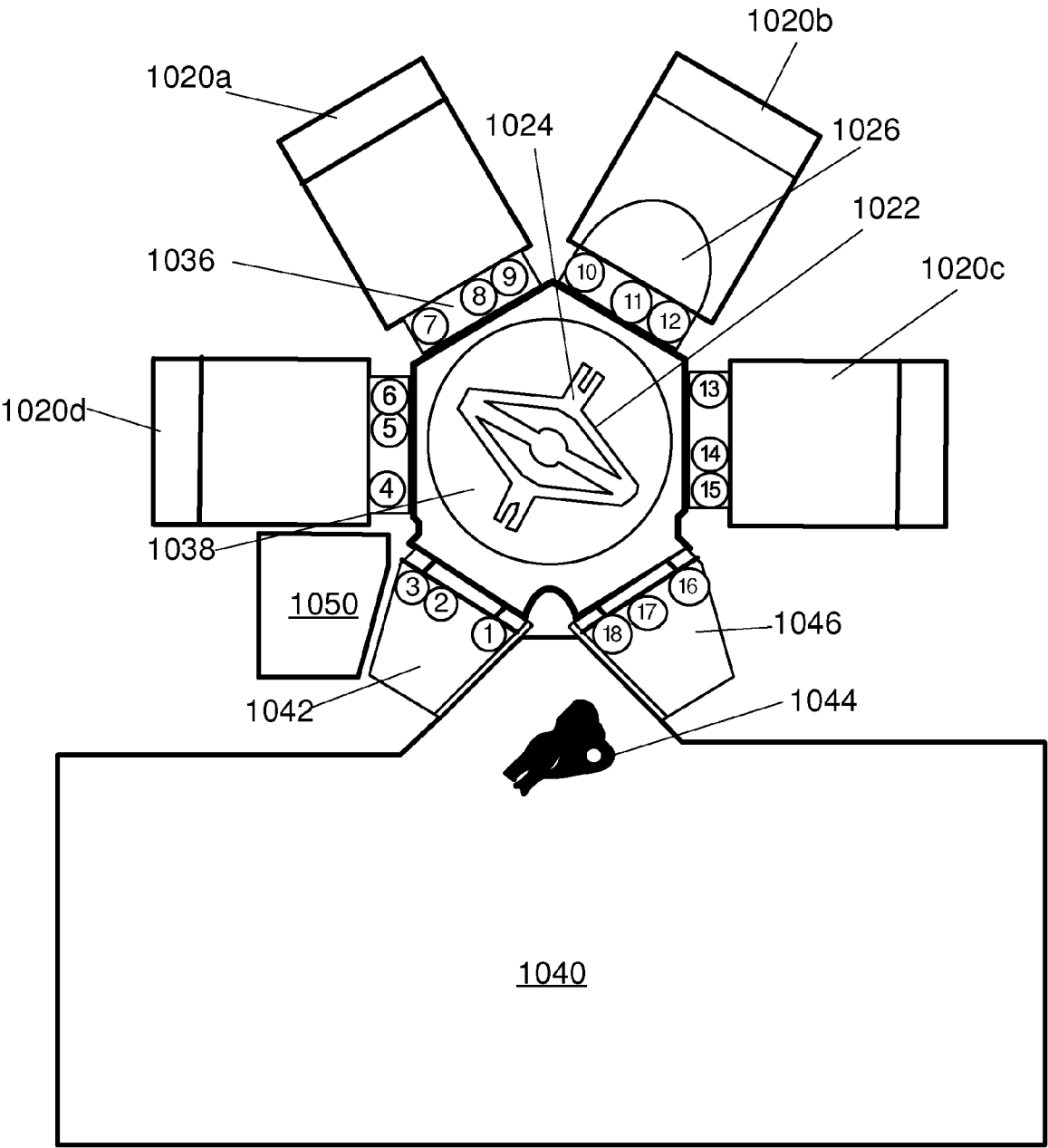


圖 10

$$\left[\begin{array}{ccc} \hat{J}_1 & \hat{J}_2 & \hat{J}_3 \\ \hat{J}_2 & \hat{J}_3 & \hat{J}_4 \\ \hat{J}_3 & \hat{J}_4 & \hat{J}_5 \end{array} \right] \quad 11 \Delta$$

