



(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 202303280 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：111115419

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 22 日

(51) Int. Cl. :

G03F7/004 (2006.01)**G03F7/16 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****G03F7/26 (2006.01)****H01L21/033 (2006.01)****H01L21/3065(2006.01)****H01L21/308 (2006.01)**

(30) 優先權：2021/04/23

美國

63/178,911

(71) 申請人：美商恩特葛瑞斯股份有限公司 (美國) ENTEGRIS, INC. (US)

美國

(72) 發明人：葉澤安 YEH, TSE-AN (TW) ; 里菲 蒙特雷 LEAVY, MONTRAY (US) ; 陳俊光

CHEN, CHUN KUANG (TW)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：3 共 41 頁

(54) 名稱

用於低曝光劑量 EUV 輻射之高量子效率乾式抗蝕劑

(57) 摘要

本發明提供一種用於產生含金屬膜之模組，其包括反應器腔室；用於向該反應器腔室提供有機金屬前驅物之入口；及用於提供反應性氣態物種之入口，以與該有機金屬前驅物反應形成含金屬膜。該反應性氣態物種包括具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃ 烷基及 C₁-C₃ 烷氧基之基團。本發明進一步關於一種產生該含金屬膜之方法及與其相關之半導體結構。

The present disclosure provides a module for creating a metal-containing film, including a reactor chamber; an inlet for providing an organo-metallic precursor to the reactor chamber; and an inlet for providing a reactive gaseous species to react with the organo-metallic precursor to form a metal-containing film. The reactive gaseous species includes an element having three to five valence electrons and one or more radicals selected from hydrogen, C₁-C₃ alkyl, and C₁-C₃ alkoxy. The present disclosure further relates to a method of creating the metal-containing film and a semiconductor structure associated therewith.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:模組

11:反應器腔室

12:入口

13:入口

14:含金屬膜

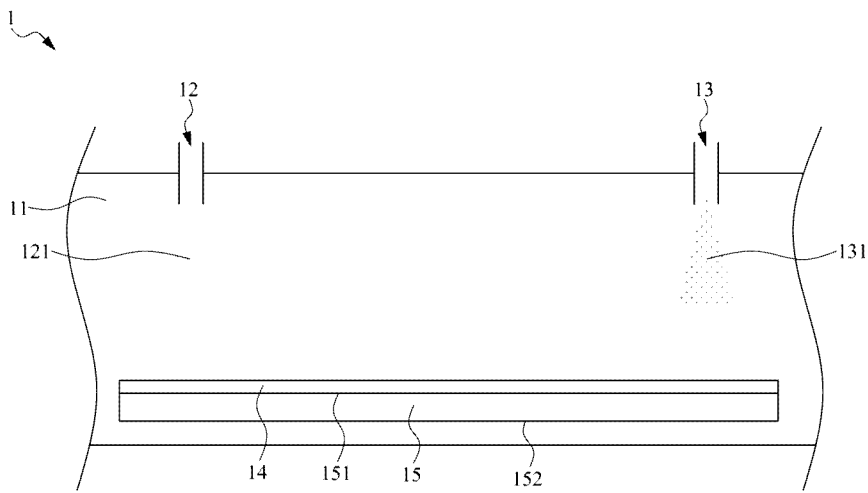
15:支撐材料/基板

121:有機金屬前驅物

131:反應性氣態物種

151:表面

152:另一表面



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於低曝光劑量EUV輻射之高量子效率乾式抗蝕劑

【英文發明名稱】

HIGH QUANTUM EFFICIENCY DRY RESIST FOR LOW EXPOSURE DOSE OF EUV RADIATION

【中文】

本發明提供一種用於產生含金屬膜之模組，其包括反應器腔室；用於向該反應器腔室提供有機金屬前驅物之入口；及用於提供反應性氣態物種之入口，以與該有機金屬前驅物反應形成含金屬膜。該反應性氣態物種包括具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。本發明進一步關於一種產生該含金屬膜之方法及與其相關之半導體結構。

【英文】

The present disclosure provides a module for creating a metal-containing film, including a reactor chamber; an inlet for providing an organo-metallic precursor to the reactor chamber; and an inlet for providing a reactive gaseous species to react with the organo-metallic precursor to form a metal-containing film. The reactive gaseous species includes an element having three to five valence electrons and one or more radicals selected from hydrogen, C₁-C₃ alkyl, and C₁-C₃ alkoxy. The present disclosure further relates to a method of creating the metal-containing film and a semiconductor structure associated therewith.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:模組

11:反應器腔室

12:入口

13:入口

14:含金屬膜

15:支撐材料/基板

121:有機金屬前驅物

131:反應性氣態物種

151:表面

152:另一表面

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於低曝光劑量EUV輻射之高量子效率乾式抗蝕劑

【英文發明名稱】

HIGH QUANTUM EFFICIENCY DRY RESIST FOR LOW EXPOSURE DOSE OF EUV RADIATION

【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於半導體製造製程及與其相關之模組。特定言之，本發明係關於可光圖案化含金屬膜之形成，其可充當極紫外(EUV)光微影製程之光阻(PR)。本發明進一步關於含有PR殘餘物之半導體結構。

【先前技術】

【0002】 可靠地生產奈米構件為半導體製造之關鍵要求中之一者。隨著積體電路(IC)技術之持續小型化，電路構件之大小及間距的尺寸已對處理能力提出額外需求。先進半導體積體電路(IC)及其他裝置上的構件之比例調整正推動微影術以改良解析度。

【0003】 EUV微影可將微影技術擴展至其光學極限以外，其傾向於運用當前光微影方法可達成之較小成像源波長，以圖案化較小臨界尺寸構件。在EUV光微影中，藉由將光子自光子源發射至遮罩上且將圖案列印至感光PR上而列印圖案，藉此在PR中引起化學反應，在顯影之後，移除PR之某些部分以形成圖案。

【0004】 習知微影術利用基於聚合物之化學增幅型抗蝕劑(CAR)，即所謂的濕式PR，其通常藉助於典型之旋塗式塗覆製程圖案化。CAR可

用作輻射圖案化抗蝕劑以使得輻射圖案用於改變與圖案相對應之CAR的化學結構。由於CAR之量子效率較低，因此應在EUV微影中使用厚CAR以吸收足夠的EUV光用於引發化學反應。厚CAR已經不再滿足對諸如3 nm (N3)、2 nm (N2)節點或更高之先進技術節點的需求，由於電路之尺寸減小，該等節點需要薄PR。CAR之替代物為可直接光圖案化的含金屬氧化物之膜(所謂的乾式PR)。與CAR相比，可直接光圖案化的含金屬氧化物之膜通常具有改良之EUV量子效率，使其成為取代CAR之有前景的候選者。然而，使用可直接光圖案化的含金屬氧化物之膜(例如CoO)將付出極高晶片製造成本。

【0005】 存在對具有高EUV量子效率的新穎乾式PR之迫切需要，使得其可用厚度不僅滿足對先進技術節點的需求且亦降低IC製造成本。

【發明內容】

【0006】 以下展現本發明之基本構件的簡化概述，以便提供對一些其態樣之基本理解。

【0007】 本發明人出乎意料地發現根據本發明之含金屬膜展示顯著改良之EUV量子效率。因此，在相同透鏡(TTL)條件下，EUV輻射之曝光劑量可在很大程度上減少，因此根據本發明之含金屬膜特別適用於具有極低EUV輻射劑量之微影術。

【0008】 在一些實施例中，本發明提供一種用於製造含金屬膜之模組。該模組包括反應器腔室；用於向該反應器腔室提供有機金屬前驅物之入口；及用於提供反應性氣態物種之入口，以與該有機金屬前驅物反應形成含金屬膜。該反應性氣態物種包括具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。

【0009】 在一些實施例中，本發明提供一種製造含金屬膜之方法。該方法包括以下操作：藉由使有機金屬前驅物與反應性氣態物種反應產生含金屬膜。該反應性氣態物種包括具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。

【0010】 在一些實施例中，本發明提供含有已經歷顯影製程之含金屬膜之殘餘物的半導體結構。該半導體結構包括基板、該基板上之一或多個構件及該含金屬膜之殘餘物。

【圖式簡單說明】

【0011】 當結合附圖閱讀時，自以下詳細描述易於理解本公開之一些實施例的態樣。應注意，各種結構可能未按比例繪製，且各種結構之尺寸可出於論述清楚起見任意增大或減小。

【0012】 圖1展示根據本發明之一實施例的模組的佈局。

【0013】 圖2(a)展示根據本發明之一實施例的含金屬膜之曝光製程。

【0014】 圖2(b)展示根據本發明之一實施例的含金屬膜之顯影製程。

【0015】 圖3(a)展示根據本發明之一實施例，將在含金屬膜上確定之圖案轉化為佈置於與受EUV照射之表面相對的含金屬膜之表面上的支撐材料或基板的製程。

【0016】 圖3(b)展示根據本發明之一實施例，自圖3(a)中之支撐材料或基板移除圖案化含金屬膜之製程。

【0017】 圖3(c)展示在圖3(b)中所示之移除製程之後，根據本發明之一實施例，在支撐材料或基板上存在含金屬膜之殘餘物。

【實施方式】

【0018】 為使圖式清楚及簡明，除非另外規定，否則不同圖式中之相同圖示元件符號表示相同組件。另外，為了簡化描述，可省略熟知步驟及組件之描述及細節。本文中所使用之詞「大約」、「實質上」或「基本上」意謂組件之值具有預期接近於陳述值或位置之參數。然而，如此項技術中所熟知，始終存在較小差異，使值或位置不能完全成為所陳述值或位置。此項技術中已公認，高達至少百分之十(10%) (且對於包括半導體摻雜濃度之一些組分，甚至高達百分之二十(20%))之偏差為與所述理想目標完全一致的合理偏差。術語「第一」、「第二」、「第三」及其類似者(如在部分組件名稱中所使用)在申請專利範圍及/或特定實施例中用以區分類似組件，且未必描述時間次序、空間次序、等級次序或任何其他方式之次序。應理解，此類術語可在適當情況下互換，且本文所描述之實施例亦可以除本文所描述或例示之次序外的其他次序操作。術語「一些實施例」意謂結合實施例所描述之特定構件、結構或特性包括於本發明之至少一個實施例中。因此，貫穿本說明書出現在各個位置處之片語「在一些實施例中」未必指代同一實施例，但在一些情況下可指代同一實施例。另外，對一般熟習此項技術者顯而易見的，在一或多個實施例中，可以任何適當方式組合特定構件、結構或特性。

【0019】 在本說明書中，「正性PR」係指使經曝光區轉化以使此類區選擇性地可移除的PR。術語「負性PR」係指使得未曝光區更易於移除之PR。本文中所使用之術語「量子效率」定義為每單位體積PR所產生的初級電子數與入射於單位體積上之13.5 nm波長下的EUV光子數的比率。本文所描述之分子或半導體的組成或結構參數可藉助於任何已知材料表徵

方法來驗證，諸如RBS、Raman、XRD、FTIR、TEM、SEM等。

【0020】 以下揭示內容提供用於實施本發明之不同構件的各種實施例或實例。組件及佈置之特定實例在下文描述。當然，描述僅僅為實例且並不意欲為限制性的。在本申請案中，在以下描述中，第一構件之描述形成於第二構件上或上方，可包括藉由第一構件與第二構件之間之直接接觸而形成的實施例，且可進一步包括如下實施例，其中額外構件可形成於第一構件與第二構件之間以使得第一構件與第二構件不能夠直接接觸。另外，在本申請案中，可在實例中重複圖示元件符號及/或字母。此重複係出於簡化及清晰目的，且並不指示所描述各種實施例及/或組態之間的關係。

【0021】 下文詳細描述本發明之實施例。然而，應理解，由本發明提供之許多適用概念可在複數個特定環境中實施。所描述之特定實施例僅為說明性的且並不限制本發明之範疇。

【0022】 理想乾式PR將為EUV吸收體，例如吸收係數大於 $2 \mu\text{m}^{-1}$ 之EUV吸收體，且可具有相對較寬吸收量變曲線、高熔點、低延展性/高物理穩定性且易於沈積。通常而言，具有高量子效率之乾式PR將具有較小的接近透明之厚度，且反之亦然。對於負性PR，經大量吸收之光將敏化PR分子，例如交聯作用，使得經曝光部分在顯影期間比未曝光部分對活性物種具有更多抗性。鑒於此，本發明之一目標為提供一種具有改良之量子效率的作為可直接光圖案化膜或乾式PR之含金屬膜。就此而論，本發明之第一態樣提供一種用於製造該含金屬膜之模組。

【0023】 圖1展示根據本發明之一實施例的模組(1)。該模組(1)包括反應器腔室(11)；入口(12)，其用於向該反應器腔室(11)提供有機金屬前

驅物(121)；及入口(13)，其用於提供反應性氣態物種(131)，以與該有機金屬前驅物(121)反應形成含金屬膜(14)，其中該反應性氣態物種(131)包括具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。

【0024】視情況地，含金屬膜(14)可形成於支撐材料或基板(15)上。該支撐材料或基板(15)具有一表面(151)及與該表面(151)相對之另一表面(152)，其中含金屬膜(14)產生於表面(151)上。含金屬膜(14)可與表面(151)直接接觸。含金屬膜(14)可不與表面(151)直接接觸。支撐材料或基板(15)之材料不受特別限制。用於典型半導體製造製程中之任何支撐材料或基板適合於產生含金屬膜(14)。支撐材料或基板(15)之實例包括但不限於呈單晶、多晶或非晶形式之Si、藍寶石、GaN、ZnO、金屬(例如，Al、Cu、Ni或Au)、介電質(例如，氧化物或氮化物)、聚合物、有機金屬膜等。表面(151)或(152)之結構不受特別限制。在一些實施例中，表面(151)可為平坦的，其中均方根(RMS)粗糙度小於10 Å，例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10 Å。在其他實施例中，表面(151)可具有一或多個構件(圖1中未示)與表面(151)直接接觸。在一些實施例中，該等一或多個構件向外且沿著垂直於表面(151)之方向延伸，其長度為10 Å或更大，尤其10 Å至1 μm，且更佳10 Å至100 nm。沿著垂直於表面(151)之方向延伸的一或多個構件之長度之實例包括但不限於10 Å、20 Å、30 Å、40 Å、50 Å、60 Å、70 Å、80 Å、90 Å、100 Å、200 Å、300 Å、400 Å、500 Å、600 Å、700 Å、800 Å、900 Å、100 nm、120 nm、140 nm、150 nm、160 nm、180 nm、200 nm、250 nm、300 nm、350 nm、400 nm、450 nm、500 nm、600 nm、700 nm、800 nm、900 nm或1 μm。一或多個

構件可週期性地佈置於表面(151)上。一或多個構件可隨機地佈置於表面(151)上。

【0025】 模組(1)可為化學氣相沈積(CVD)或原子層沈積(ALD)模組。反應器腔室(11)用於提供容納有機金屬前驅物(121)及反應性氣態物種(131)之空間且容納在有機金屬前驅物(121)與反應性氣態物種(131)之間發生的反應。反應器腔室(11)之佈置或類型不受特別限制。為促使有機金屬前驅物(121)與反應性氣態物種(131)之間的反應，可視情況於反應器腔室(11)中提供惰性氣體電漿(圖中未示)。入口(12)用於向反應器腔室(11)提供有機金屬前驅物(121)。入口(12)之佈置或類型不受特別限制。入口(13)用於向反應器腔室(11)提供反應性氣態物種(131)。入口(13)之佈置或類型不受特別限制。為控制有機金屬前驅物(121)在反應器腔室(11)中之流動，入口(12)可配備有質量流量控制器(MFC)。為控制反應性氣態物種(131)在反應器腔室(11)中之流動，入口(13)可配備有MFC。

【0026】 亦可鑒於圖1理解產生含金屬膜(14)之方法。根據本發明之一實施例，可藉由使有機金屬前驅物(121)與反應性氣態物種(131)反應，以在支撐材料或基板(15)之表面(151)上產生及沈積含金屬膜(14)，其中反應性氣態物種(131)包括具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。沈積可藉由CVD或ALD進行。

【0027】 本文中所描述之具有三至五個價電子之元素較佳地選自IIIA族之元素、IVA族之元素及VA族之元素。具有三個價電子之元素較佳地選自IIIA族元素。更佳地，具有三個價電子之元素為B、Al、Ga或In。具有四個價電子之元素較佳選自IVA族元素。更佳地，具有四個價電子之元素為C、Si、Ge或Sn。具有五個價電子之元素較佳選自VA族元素。更

佳地，具有五個價電子之元素為N、P、As或Sb。

【0028】 本文所描述之選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團較佳為H、CH₃或OCH₃。更佳地，反應性氣態物種(131)為B₂H₆、CH₄、SiH₄、GeH₄、SnH₄、NH₃、PH₃、AsH₃或SbH₃。出人意料地，發現使用根據本發明之反應性氣態物種(131)可促使在有機金屬前驅物(121)之金屬元素與反應性氣態物種(131)之具有三至五個價電子的元素之間建立化學鍵；此在改良如後續段落中所論述之含金屬膜(14)之量子效率方面發揮重要作用。

【0029】 有機金屬前驅物(121)較佳具有下式：
M(R¹)_w(R²)_x(R³)_y(R⁴)_z，其中

M表示價數為2至4之金屬元素，

R¹至R⁴各自獨立地表示鹵基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、醯胺基、C₁-C₆烷胺基或(二-C₁-C₆烷基)胺基，

w、x、y及z各自獨立地表示0至4之整數，

其中2≤w+x+y+z≤4，且R¹、R²、R³及R⁴中之至少一者表示C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、醯胺基、C₁-C₆烷胺基或(二-C₁-C₆烷基)胺基。

【0030】 M較佳地表示Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf，且更佳地表示Sn或Sb。在R¹至R⁴中，鹵基較佳為F、Cl、Br或I，且更佳為F或Cl。較佳地，M及R¹至R⁴選自以下組合：

M	R ¹ 至R ⁴
Ti	F或C ₁ -C ₆ 烷基，
	F或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	F或醯胺基
	F或C ₁ -C ₆ 烷胺基
	F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基

M	R ¹ 至R ⁴
	Cl或醯胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Br或醯胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基，
	I或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	I或醯胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Zn
F或C ₁ -C ₆ 烷氧基	
F或醯胺基	
F或C ₁ -C ₆ 烷基胺基	
F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基	
Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，	
Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基	
Cl或醯胺基	
Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基	
Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基	
Br或C ₁ -C ₆ 烷基，	
Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基	
Br或醯胺基	
Br或C ₁ -C ₆ 烷基胺基	
Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基	
I或C ₁ -C ₆ 烷基，	
I或C ₁ -C ₆ 烷氧基	
I或醯胺基	
I或C ₁ -C ₆ 烷基胺基	
I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基	
Zr	F或C ₁ -C ₆ 烷基，
	F或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	F或醯胺基
	F或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Cl或醯胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基

M	R ¹ 至R ⁴
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Br或醯胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基，
	I或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	I或醯胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
Ru	F或C ₁ -C ₆ 烷基，
	F或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	F或醯胺基
	F或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Cl或醯胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Br或醯胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基，
	I或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	I或醯胺基
I或C ₁ -C ₆ 烷基胺基	
I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基	
Sn	F或C ₁ -C ₆ 烷基，
	F或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	F或醯胺基
	F或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Cl或醯胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Br或醯胺基

M	R ¹ 至R ⁴
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基
	Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基，
	I或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	I或醯胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
Sb	F或C ₁ -C ₆ 烷基，
	F或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	F或醯胺基
	F或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Cl或醯胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Br或醯胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基，
	I或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	I或醯胺基
I或C ₁ -C ₆ 烷基胺基	
I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基	
Hf	F或C ₁ -C ₆ 烷基，
	F或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	F或醯胺基
	F或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	F或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Cl或醯胺基
	Cl或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Cl或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基，
	Br或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	Br或醯胺基
	Br或C ₁ -C ₆ 烷基胺基
	Br或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷基，

M	R ¹ 至R ⁴
	I或C ₁ -C ₆ 烷氧基
	I或醯胺基
	I或C ₁ -C ₆ 烷胺基
	I或(二-C ₁ -C ₆ 烷基)胺基

【0031】 C₁-C₆烷基較佳為-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁或-C₆H₁₃，且更佳為-CH₃或-C₂H₅。C₁-C₆烷氧基較佳為-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、-OC₅H₁₁或-OC₆H₁₃，且更佳為-OCH₃或-OC₂H₅。醯胺基較佳為-NH₂。烷胺基較佳為-NHCH₃、-NHC₂H₅、-NHC₃H₇、-NHC₄H₉、-NHC₅H₁₁或-NHC₆H₁₃且更佳為-NHCH₃或-NHC₂H₅。(二-C₁-C₆烷基)胺基較佳為-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂、-N(C₃H₇)₂、-N(C₄H₉)₂、-N(C₅H₁₁)₂或-N(C₆H₁₃)₂，且更佳為-N(CH₃)₂或-N(C₂H₅)₂。

【0032】 在一些實施例中，有機金屬前驅物(121)可為Ti(CH₃)₄、TiCl(CH₃)₃、TiCl₂(CH₃)₂、TiCl₃CH₃、ZnClCH₃、Zn(CH₃)₂、Zr(CH₃)₄、ZrCl(CH₃)₃、ZrCl₂(CH₃)₂、ZrCl₃CH₃、Ru(CH₃)₄、RuCl(CH₃)₃、RuCl₂(CH₃)₂、RuCl₃CH₃、Sn(CH₃)₄、SnCl(CH₃)₃、SnCl₂(CH₃)₂、SnCl₃CH₃、SbCl(CH₃)₂、SbCl₂CH₃、Sb(CH₃)₃、Hf(CH₃)₄、HfCl(CH₃)₃、HfCl₂(CH₃)₂、HfCl₃CH₃、Ti(OCH₃)₄、TiCl(OCH₃)₃、TiCl₂(OCH₃)₂、TiCl₃OCH₃、ZnClOCH₃、Zn(OCH₃)₂、Zr(OCH₃)₄、ZrCl(OCH₃)₃、ZrCl₂(OCH₃)₂、ZrCl₃OCH₃、Ru(OCH₃)₄、RuCl(OCH₃)₃、RuCl₂(OCH₃)₂、RuCl₃OCH₃、Sn(OCH₃)₄、SnCl(OCH₃)₃、SnCl₂(OCH₃)₂、SnCl₃OCH₃、SbCl(OCH₃)₂、SbCl₂OCH₃、Sb(OCH₃)₃、Hf(OCH₃)₄、HfCl(OCH₃)₃、HfCl₂(OCH₃)₂、HfCl₃OCH₃、Ti(NH₂)₄、TiCl(NH₂)₃、TiCl₂(NH₂)₂、TiCl₃NH₂、ZnClNH₂、Zn(NH₂)₂、Zr(NH₂)₄、ZrCl(NH₂)₃、ZrCl₂(NH₂)₂、

$ZrCl_3NH_2$ 、 $Ru(NH_2)_4$ 、 $RuCl(NH_2)_3$ 、 $RuCl_2(NH_2)_2$ 、 $RuCl_3NH_2$ 、
 $Sn(NH_2)_4$ 、 $SnCl(NH_2)_3$ 、 $SnCl_2(NH_2)_2$ 、 $SnCl_3NH_2$ 、 $SbCl(NH_2)_2$ 、
 $SbCl_2NH_2$ 、 $Sb(NH_2)_3$ 、 $Hf(NH_2)_4$ 、 $HfCl(NH_2)_3$ 、 $HfCl_2(NH_2)_2$ 、
 $HfCl_3NH_2$ 、 $Ti(NHCH_3)_4$ 、 $TiCl(NHCH_3)_3$ 、 $TiCl_2(NHCH_3)_2$ 、
 $TiCl_3NHCH_3$ 、 $ZnClNHCH_3$ 、 $Zn(NHCH_3)_2$ 、 $Zr(NHCH_3)_4$ 、
 $ZrCl(NHCH_3)_3$ 、 $ZrCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $ZrCl_3NHCH_3$ 、 $Ru(NHCH_3)_4$ 、
 $RuCl(NHCH_3)_3$ 、 $RuCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $RuCl_3NHCH_3$ 、 $Sn(NHCH_3)_4$ 、
 $SnCl(NHCH_3)_3$ 、 $SnCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $SnCl_3NHCH_3$ 、 $SbCl(NHCH_3)_2$ 、
 $SbCl_2NHCH_3$ 、 $Sb(NHCH_3)_3$ 、 $Hf(NHCH_3)_4$ 、 $HfCl(NHCH_3)_3$ 、
 $HfCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $HfCl_3NHCH_3$ 、 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、 $TiCl[N(CH_3)_2]_3$ 、
 $TiCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $TiCl_3N(CH_3)_2$ 、 $ZnClN(CH_3)_2$ 、 $Zn[N(CH_3)_2]_2$ 、
 $Zr[N(CH_3)_2]_4$ 、 $ZrCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $ZrCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $ZrCl_3N(CH_3)_2$ 、
 $Ru[N(CH_3)_2]_4$ 、 $RuCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $RuCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $RuCl_3N(CH_3)_2$ 、
 $Sn[N(CH_3)_2]_4$ 、 $SnCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $SnCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $SnCl_3N(CH_3)_2$ 、
 $SbCl[N(CH_3)_2]_2$ 、 $SbCl_2N(CH_3)_2$ 、 $Sb[N(CH_3)_2]_3$ 、 $Hf[N(CH_3)_2]_4$ 、
 $HfCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $HfCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 或 $HfCl_3N(CH_3)_2$ 。

【0033】 用於產生含金屬膜(14)之最佳化參數如下：

- 溫度：50°C 至 600°C。舉例而言，溫度範圍之下限可為 50、100、150、200、250、300、350、400、450、500 或 550°C。溫度範圍之上限可為 100、150、200、250、300、350、400、450、500、550 或 600°C。適合於產生含金屬膜(14)之溫度範圍可為如上文所描述之下限中的一者與上限中的一者的組合。
- 工作壓力：100 至 30000 mTorr。舉例而言，工作壓力範圍之下

限可為100、500、1000、2000、4000、5000、6000、8000、10000、12000、14000、15000、16000、18000、20000、22000、24000、25000、26000或28000 mTorr。工作壓力範圍之上限可為500、1000、2000、4000、5000、6000、8000、10000、12000、14000、15000、16000、18000、20000、22000、24000、25000、26000、28000或30000 mTorr。適合於產生含金屬膜(14)之工作壓力範圍可為如上文所描述之下限中的一者與上限中的一者的組合。

- 有機金屬前驅物(121)之流動速率：0.01及1000 sccm。舉例而言，有機金屬前驅物(121)之流動速率範圍之下限可為0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、40、50、60、80、100、200、400、500、600或800 sccm。有機金屬前驅物(121)之流動速率範圍之上限可為0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、40、50、60、80、100、200、400、500、600、800或1000 sccm。適用於產生含金屬膜(14)之有機金屬前驅物(121)之流動速率範圍可為如上文所描述之下限中的一者與上限中的一者的組合。

- 反應性氣態物種(131)之流動速率：10及10000 sccm。舉例而言，氣態物種(131)之流動速率範圍之下限可為10、50、100、500、1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000、5500、6000、6500、7000、7500、8000、8500、9000或9500 sccm。氣態物種(131)之流動速率範圍之上限可為50、100、500、1000、1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000、5500、6000、6500、7000、7500、8000、8500、9000、9500或10000 sccm。適用於產生含金屬膜(14)之氣態物種(131)之流動速率範圍可為如上文所描述之下限中的一者與上限中的一者的組合。

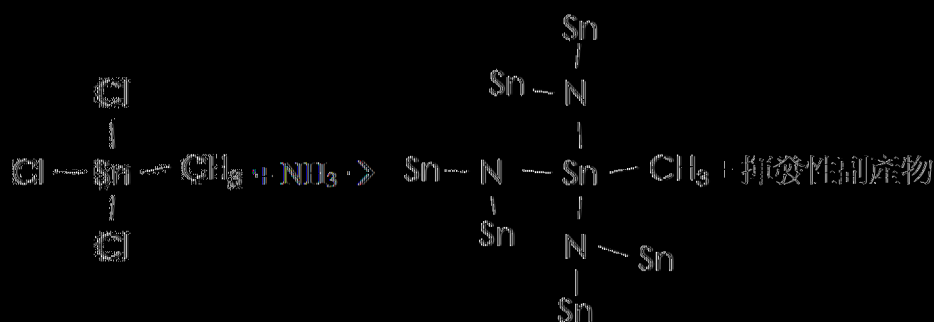
• 在一些實施例中，若惰性氣體電漿提供於反應器腔室(11)中，則在13.56 MHz、27.1 MHz或更高之RF頻率下，電漿功率可在每12吋晶圓台10及1000 W範圍內。舉例而言，電漿功率範圍之下限可為10、50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900或950 W。舉例而言，電漿功率範圍之上限可為50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950或1000 W。適用於產生含金屬膜(14)之電漿功率範圍可為如上文所描述之下限中的一者與上限中的一者的組合。

【0034】 因此，根據本文所描述之方法製造之含金屬膜(14)之厚度可在10及2000 Å範圍內。舉例而言，厚度範圍之下限可為10、50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1200、1400、1500、1600或1800 Å。厚度範圍之上限可為50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1200、1400、1500、1600、1800或2000 Å。厚度範圍可為如上文所描述之下限中的一者與上限中的一者的組合。

【0035】 雖然不受理論束縛，但本發明人認為與產生含金屬膜(14)之方法相關之化學反應可說明如下。

• 實例1：

有機金屬前驅物(121)：SnCl ₃ CH ₃	反應性氣態物種(131)：NH ₃
化學反應：SnCl ₃ CH ₃ +NH ₃ → Sn(Sn ₂ N) ₃ CH ₃ (原始分子)+揮發性副產物	



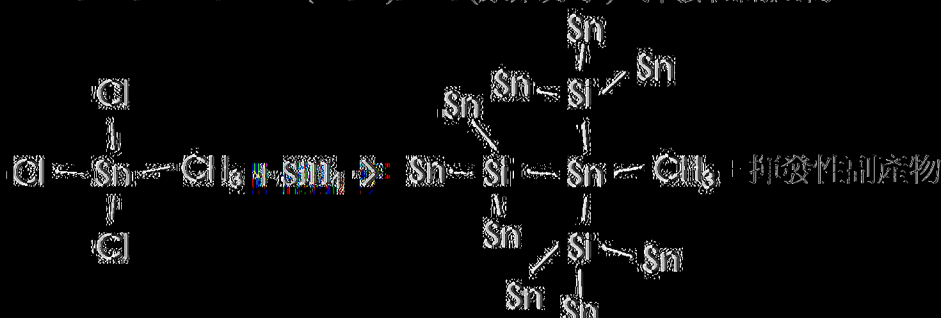
在以上化學反應中，出於簡化，所得反應產物由原始分子表示(亦即， $\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{N})_3\text{CH}_3$)。 $\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{N})_3\text{CH}_3$ 原始分子具有七個錫元素，包括一個中心錫元素及圍繞中心錫元素之六個錫元素。儘管僅展示關於中心錫元素之結合狀態，但應注意，每一個錫元素可與至多三個氮元素及一個甲基結合；而每一個氮元素可與至多三個錫元素結合。

實例2：

有機金屬前驅物(121)： SnCl_3CH_3

反應性氣體物種(131)： SiH_4

化學反應： $\text{SnCl}_3\text{CH}_3 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{Sn}_3\text{Si})_3\text{CH}_3$ (原始分子) + 揮發性副產物



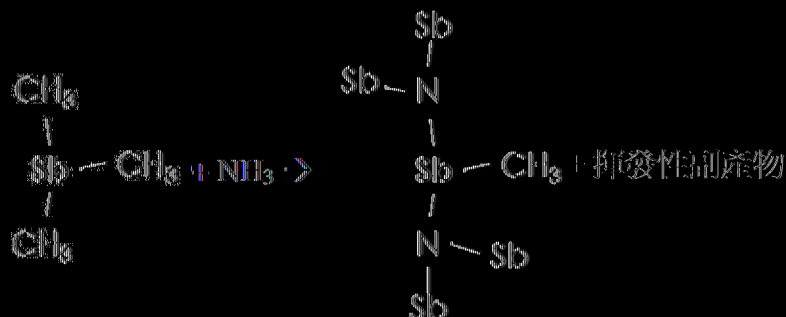
在以上化學反應中，出於簡化，所得反應產物由原始分子表示(亦即， $\text{Sn}(\text{Sn}_3\text{Si})_3\text{CH}_3$)。 $\text{Sn}(\text{Sn}_3\text{Si})_3\text{CH}_3$ 原始分子具有十個錫元素，包括一個中心錫元素及圍繞中心錫元素之九個錫元素。儘管僅展示關於中心錫元素之結合狀態，但應注意，每一個錫元素可與至多三個矽元素及一個甲基結合；而每一個矽元素可與至多四個錫元素結合。

實例3：

有機金屬前驅物(121)： $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$

反應性氣體物種(131)： NH_3

化學反應： $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Sb}(\text{Sb}_2\text{N})_2\text{CH}_3$ (原始分子) + 揮發性副產物

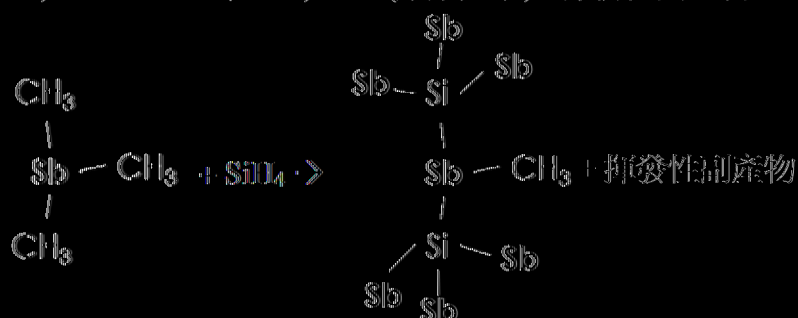


在以上化學反應中，出於簡化，所得反應產物由原始分子表示(亦即， $\text{Sb}(\text{Sb}_2\text{N})_2\text{CH}_3$)。 $\text{Sb}(\text{Sb}_2\text{N})_2\text{CH}_3$ 原始分子具有五個銻元素，包括一個中心銻元素及圍繞中心銻元素之四個銻元素。儘管僅展示關於中心銻元素之結合狀態，但應注意，每一個銻元素可與至多兩個氮元素及一個甲基結合；而每一個氮元素可與至多三個銻元素結合。

。 實例4：

有機金屬前驅物(12.1)：Sb(CH₃)₃ | 反應性氣態物種(131)：SiH₄

化學反應：Sb(CH₃)₃ + SiH₄ → Sb(Sb₃Si)₂CH₃ (原始分子) + 揮發性副產物



在以上化學反應中，出於簡化，所得反應產物由原始分子表示(亦即，Sb(Sb₃Si)₂CH₃)。Sb(Sb₃Si)₂CH₃原始分子具有七個銻元素，包括一個中心銻元素及圍繞中心銻元素之六個銻元素。儘管僅展示關於中心銻元素之結合狀態，但應注意，每一個銻元素可與至多兩個矽元素及一個甲基結合；而每一個矽元素可與至多四個銻元素結合。

[0036] 相同化學反應可應用於如先前所提及之其他有機金屬前驅物(12.1)及反應性氣態物種(131)且在本文中不再重複。

[0037] 根據本發明之方法進一步包括使該含金屬膜(14)之至少一部分曝光於EUV輻射。圖2(a)及圖2(b)展示對於EUV輻射敏感且藉由吸收EUV光子產生初級電子之含金屬膜(14)，其可藉由用佈置有預定圖案之光遮罩(3)曝光於EUV輻射(2)而直接(亦即，不使用額外PR)圖案化。圖2(a)示出曝光步驟，其在含金屬膜(14)中產生未曝光部分(141)及經曝光部分(142)。

[0038] 根據本發明之含金屬膜(14)係EUV PR。當EUV光子由該含金屬膜(14)吸收時，產生光電子。光電子具有在約50 eV或更低至約100 eV或更高之間的能量，且在含金屬膜(14)中隨機散射。因此，此等高能光電子中之一些將經由該含金屬膜(14)傳播，且經由沿途之電離事件產生一連串二次電子。對於任何給定光電子，可產生亦以隨機方式傳播之若干二次電子。當二次電子經由含金屬膜(14)傳播時，其在構成含金屬膜(14)之分子的有機基團當中引起交聯事件。此等電子提高含金屬膜(14)中之化學

第 17 頁(發明說明書)

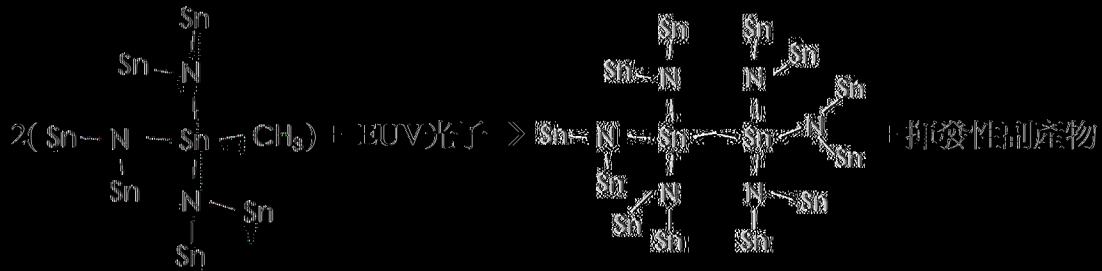
反應之程度，從而增加其EUV劑量敏感性。

〔0039〕在曝光期間，與實例1至4中所例示之合金屬膜(14)的經曝光部分(142)中之交聯事件相關的化學反應說明如下：

○ 實例5：

合金屬膜(14)：實例1中所說明之 $\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{N})_3\text{CH}_3$ 原始分子

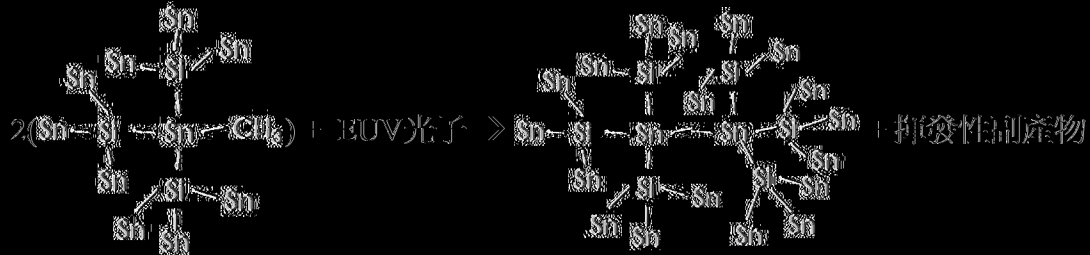
在曝光期間與原始分子之交聯相關之化學反應：



○ 實例6：

合金屬膜(14)：實例2中所說明之 $\text{Sn}(\text{Sn}_3\text{Si})_3\text{CH}_3$ 原始分子

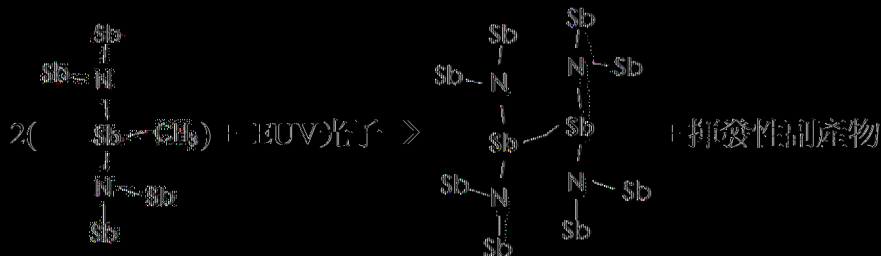
在曝光期間與原始分子之交聯相關之化學反應：



○ 實例7：

合金屬膜(14)：實例3中所說明之 $\text{Sb}(\text{Sb}_2\text{N})_2\text{CH}_3$ 原始分子

在曝光期間與原始分子之交聯相關之化學反應：



○ 實例8：

合金屬膜(14)：實例4中所說明之 $\text{Sb}(\text{Sb}_3\text{Si})_2\text{CH}_3$ 原始分子

在曝光期間與原始分子之交聯相關之化學反應：

顯影期間相比於經曝光部分(142)具有對活性物種(例如，來自電漿、蝕刻氣體或溶液之活性物種)之較低抗性，且因此可比經曝光部分(142)更易於移除。在一些實施例中，可藉由習知之電漿灰化、乾式蝕刻系統(例如反應性離子蝕刻(RIE))或濕式顯影製程移除未曝光部分(141)。可能期望在 EUV 微影系統外部進行圖案顯影，以避免由於含金屬膜(14)之交聯反應而使系統光學件被任何不相容副產物污染。

【0043】 經曝光部分(142)含有分子量比未曝光部分(141)更大之交聯材料，從而導致於選擇性有機溶劑中之溶解度顯著降低。因此，未曝光部分(141)可藉由在濕式顯影製程中使用適合的有機溶劑(諸如異丙醇、乙酸正丁酯或2-庚酮)而移除。

【0044】 儘管前述實施例中所說明之含金屬膜(14)充當負性PR，但根據本發明之相對概念可在含金屬膜(14)充當正性PR時應用於其上。

【0045】 含金屬膜(14)可用作硬式光罩以將其圖案轉移至底層支撐材料或基板(15)。如圖3(a)中所示，已在顯影期間移除未曝光部分(141)之後，曝光底層支撐材料或基板(15)。藉由採用恰當蝕刻方式用於支撐材料或基板(15)，佈置於含金屬膜(14)上之預定圖案可成功地轉移至支撐材料或基板(15)。在一些實施例中，移除圖2(b)中所示之未曝光部分(141)及圖3(a)中所示之底層支撐材料或基板(15)可連續進行或藉由同一操作進行。

【0046】 圖3(b)展示一旦預定圖案已自含金屬膜(14)轉移至支撐材料或基板(15)後，經圖案化含金屬膜(14)之經曝光部分(142)可例如藉由現有技術，諸如電漿灰化、乾式蝕刻系統(例如反應性離子蝕刻(RIE))或濕式蝕刻製程移除。如圖3(c)中所示，可形成支撐材料或基板(15)之凹陷部分(未示)。

【0047】 一般而言，由於電路之結構陰影效應，若例如由於一或多個表面構件(153)之存在，支撐材料或基板(15)之凹陷部分為不平坦的，則含金屬膜(14)可能不可完全移除。如圖3(c)中所示，其為圖3(b)中的圓圈部分(4)之放大視圖，含金屬膜(14)之經曝光部分(142)的殘餘物可存在於支撐材料或基板(15)上。特定言之，經曝光部分(142)之殘餘物可存在於支撐材料或基板(15)與構件(153)之間的拐角或邊緣處。支撐材料或基板(15)及構件(153)可具有相同材料。支撐材料或基板(15)及構件(153)可具有不同材料。

【0048】 本發明進一步關於一種半導體結構，其包括支撐材料或基板(15)；在該支撐材料或基板(15)上之一或多個構件(153)；及含金屬膜(14)之經曝光部分(142)的殘餘物，其中該殘餘物包括價數為2至4之第一金屬元素，該第一金屬元素與具有三至五個價電子之元素及價數2至4之第二金屬元素化學鍵結。

【0049】 第一金屬元素較佳地由具有三至五個價電子之元素中之兩者或更多者圍繞。較佳地，第一金屬元素為Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf。

【0050】 具有三至五個價電子之元素與價數為2至4之第三過渡元素化學鍵結。更佳地，具有三至五個價電子之元素係選自IIIA族之元素、IVA族之元素及VA族之元素。具有三個價電子之元素較佳選自IIIA族之元素。更佳地，具有三個價電子之元素為B、Al、Ga或In。具有四個價電子之元素較佳選自IVA族之元素。更佳地，具有四個價電子之元素為C、Si、Ge或Sn。具有五個價電子之元素較佳選自VA族之元素。更佳地，具有五個價電子之元素為N、P、As或Sb。

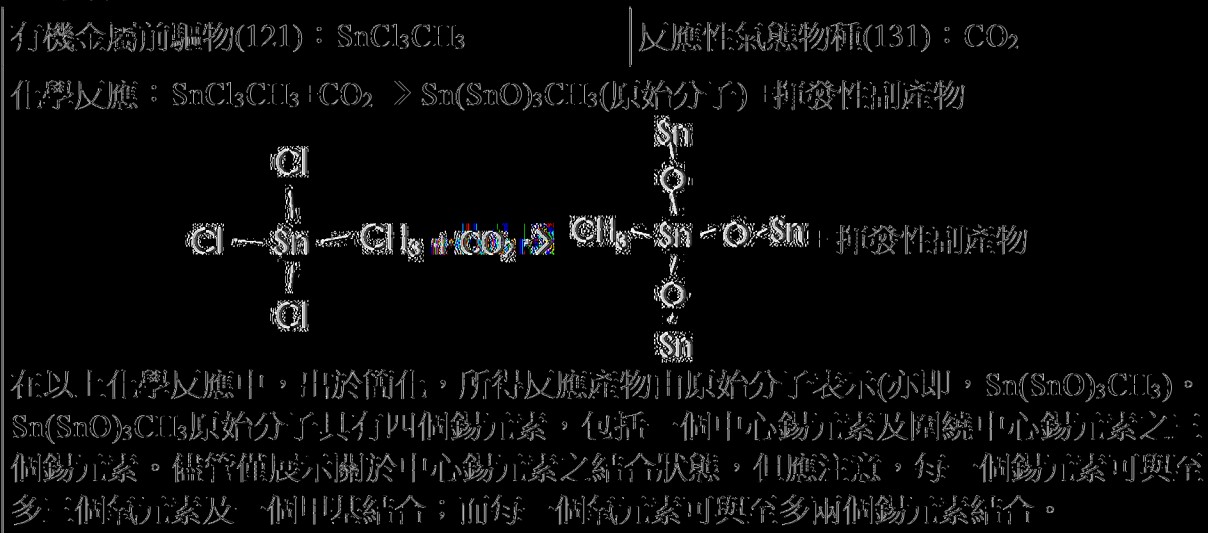
〔0051〕 本文所描述之第三金屬元素為Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf，較佳為Sn或Sb。

〔0052〕 殘餘物接近或鄰近於構件(153)。殘餘物在構件(153)上，例如，在構件(153)之側表面上。

比較實施例

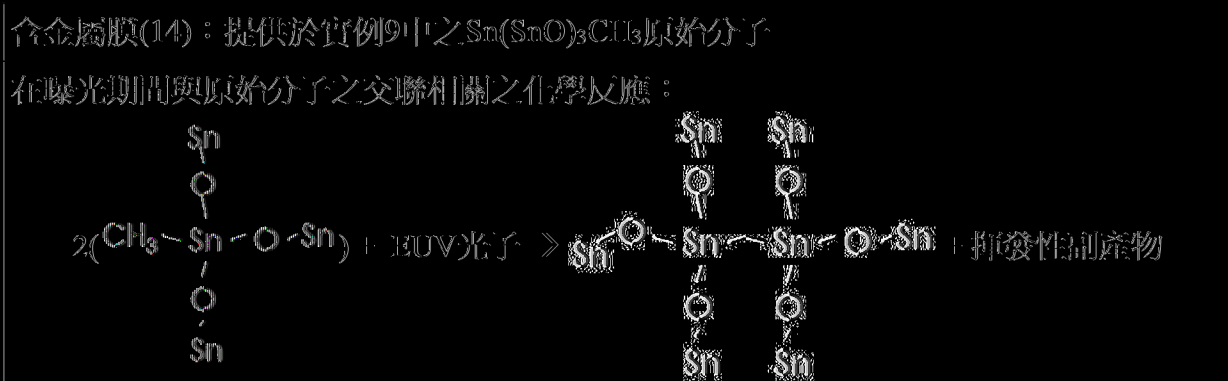
〔0053〕 在其中CO₂用作反應性氣態物種(131)之比較實施例中，同時不受理論束縛，本發明人認為與產生合金屬膜(14)之方法相關之化學方法如下：

。 實例9：



〔0054〕 在3UV曝光期間，以下交聯化學反應將發生於合金屬膜(14)之經曝光部分(142)中：

。 實例10：



【0055】 出人意料地，發現根據本發明之含金屬膜(14)在13.5 nm EUV下之吸收效率比用二氧化碳作為反應性氣態物種(131)形成之含金屬膜(14)之吸收效率大至少25、50、75、100、125、150、175、200或250%。在一些實施例中，用作PR之含金屬膜(14)之效率可藉由全曝光(flood exposure)測試評估。根據本發明之全曝光測試可包括以下步驟：(1)在基板之複數個區域上形成具有固定厚度之含金屬膜(14)；(2)將具有不同曝光劑量之EUV施加至複數個區域以曝光含金屬膜(14)；(3)使經曝光之含金屬膜(14)顯影；及(4)使用外推法以測定在顯影步驟後使含金屬膜(14)完全保留之最小EUV曝光劑量(臨界劑量)。相比於用二氧化碳作為反應性氣態物種(131)形成之含金屬膜(14)，根據本發明之含金屬膜(14)需要較小臨界劑量。該臨界劑量與該含金屬膜(14)之吸收效率成反比。

【0056】 在根據本發明之一些實施例中，該含金屬膜(14)在原始分子中包括七個錫原子且展現比根據比較實施例之含金屬膜之吸收效率大75%的吸收效率。在根據本發明之一些實施例中，含金屬膜(14)在原始分子中包括十個錫原子且展現比根據比較實施例之含金屬膜之吸收效率大150%的吸收效率。儘管不受理論束縛，但咸信根據本發明之含金屬膜(14)之吸收效率之改良係歸因於每單位體積含金屬膜(14)之金屬數目之增加。此外，如上文所提及，PR之量子效率定義為每單位體積PR所產生的初級電子數與入射於單位體積上之EUV光子數的比率。由於根據本發明之含金屬膜(14)之吸收效應已得到改良，因此可預期可因此在很大程度上改良含金屬膜(14)之量子效率。

【0057】 為易於描述，空間相關術語諸如「下方」、「之下」、「上方」、「上部」、「下部」、「左側」、「右側」及其類似者可在本文中用於描述

如圖式中所示之一個組件或構件與另一組件或構件之間的關係。除了諸圖中所展示之定向以外，空間相關術語意欲涵蓋裝置在使用或操作中之不同定向。裝置可以其他方式(旋轉90度或處於其他方向)定向，且本文中所使用之空間相關描述詞亦可相應地用於解釋。應理解，在組件「連接」或「耦接」至另一組件時，該組件可直接連接至或耦接至另一組件，或可存在中間組件。

【0058】 如本文所用，術語「大約」、「基本上」、「實質上」及「約」用於描述及考慮較小變化。當與事件或情形結合使用時，該術語可指其中事件或情形準確發生之情況，或其中事件或情形大致發生之情況。如本文所用，關於既定值或範圍，術語「約」一般意謂在既定值或範圍之 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 或 $\pm 0.5\%$ 範圍內。範圍可在本文中指示為自一個端點至另一端點或在兩個端點之間。除非另外規定，否則本發明中所指示之所有範圍包括端點。術語「大體上共面」可指沿著相同平面定位的在數微米(μm)內之兩個表面，諸如沿著相同平面定位的在 $10\ \mu\text{m}$ 內、在 $5\ \mu\text{m}$ 內、在 $1\ \mu\text{m}$ 內或在 $0.5\ \mu\text{m}$ 內。當提及「實質上」相同數值或特性時，該術語可指值之平均值的 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 或 $\pm 0.5\%$ 內的值。

【0059】 上文簡單描述本發明之若干實施例及構件之細節。本發明中所描述的實施例可易於用作設計或修改的其他製程及結構之基礎，其用於實現相同或類似目標及/或獲得在本發明的實施例中引入的相同或類似優點。此類等效構造並不脫離本發明之精神及範疇，且可在不脫離本發明之精神及範疇的情況下進行各種變化、替代及修改。

【符號說明】

【0060】

- 1:模組
- 2:EUV輻射
- 3:光遮罩
- 4:圓圈部分
- 11:反應器腔室
- 12:入口
- 13:入口
- 14:含金屬膜
- 15:支撐材料/基板
- 121:有機金屬前驅物
- 131:反應性氣態物種
- 141:未曝光部分
- 142:經曝光部分
- 151:表面
- 152:另一表面
- 153:表面構件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種模組，其包含
反應器腔室；
用於向該反應器腔室提供有機金屬前驅物之入口；及
用於提供反應性氣態物種之入口，以與該有機金屬前驅物反應形成
含金屬膜，

其中該反應性氣態物種包含具有三至五個價電子之元素及一或多個
選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。

【請求項2】

如請求項1之模組，其中該含金屬膜係極紫外(EUV)光阻。

【請求項3】

如請求項1之模組，其中具有三至五個價電子之該元素係選自IIIA族
元素、IVA族元素及VA族元素。

【請求項4】

如請求項1之模組，其中具有三至五個價電子之該元素為B、Al、
Ga、In、C、Si、Ge、Sn、N、P、As或Sb。

【請求項5】

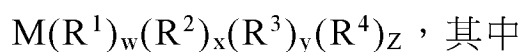
如請求項1之模組，其中該基團為H、CH₃或OCH₃。

【請求項6】

如請求項1之模組，其中該反應性氣態物種為B₂H₆、CH₄、SiH₄、
GeH₄、SnH₄、NH₃、PH₃、AsH₃或SbH₃。

【請求項7】

如請求項1之模組，其中該有機金屬前驅物具有下式：



M表示具有2至4價數之金屬元素，

R¹至R⁴各自獨立地表示鹵基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、醯胺基、C₁-C₆烷胺基或(二-C₁-C₆烷基)胺基，

w、x、y及z各自獨立地表示0至4之整數，

其中2≤w+x+y+z≤4，且R¹、R²、R³及R⁴中之至少一者表示C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、醯胺基、C₁-C₆烷胺基或(二-C₁-C₆烷基)胺基。

【請求項8】

如請求項7之模組，其中M為Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf。

【請求項9】

如請求項7之模組，其中該有機金屬前驅物為Ti(CH₃)₄、TiCl(CH₃)₃、TiCl₂(CH₃)₂、TiCl₃CH₃、ZnClCH₃、Zn(CH₃)₂、Zr(CH₃)₄、ZrCl(CH₃)₃、ZrCl₂(CH₃)₂、ZrCl₃CH₃、Ru(CH₃)₄、RuCl(CH₃)₃、RuCl₂(CH₃)₂、RuCl₃CH₃、Sn(CH₃)₄、SnCl(CH₃)₃、SnCl₂(CH₃)₂、SnCl₃CH₃、SbCl(CH₃)₂、SbCl₂CH₃、Sb(CH₃)₃、Hf(CH₃)₄、HfCl(CH₃)₃、HfCl₂(CH₃)₂、HfCl₃CH₃、Ti(OCH₃)₄、TiCl(OCH₃)₃、TiCl₂(OCH₃)₂、TiCl₃OCH₃、ZnClOCH₃、Zn(OCH₃)₂、Zr(OCH₃)₄、ZrCl(OCH₃)₃、ZrCl₂(OCH₃)₂、ZrCl₃OCH₃、Ru(OCH₃)₄、RuCl(OCH₃)₃、RuCl₂(OCH₃)₂、RuCl₃OCH₃、Sn(OCH₃)₄、SnCl(OCH₃)₃、SnCl₂(OCH₃)₂、SnCl₃OCH₃、SbCl(OCH₃)₂、SbCl₂OCH₃、Sb(OCH₃)₃、Hf(OCH₃)₄、HfCl(OCH₃)₃、HfCl₂(OCH₃)₂、HfCl₃OCH₃、Ti(NH₂)₄、TiCl(NH₂)₃、TiCl₂(NH₂)₂、TiCl₃NH₂、

$ZnClNH_2$ 、 $Zn(NH_2)_2$ 、 $Zr(NH_2)_4$ 、 $ZrCl(NH_2)_3$ 、 $ZrCl_2(NH_2)_2$ 、
 $ZrCl_3NH_2$ 、 $Ru(NH_2)_4$ 、 $RuCl(NH_2)_3$ 、 $RuCl_2(NH_2)_2$ 、 $RuCl_3NH_2$ 、
 $Sn(NH_2)_4$ 、 $SnCl(NH_2)_3$ 、 $SnCl_2(NH_2)_2$ 、 $SnCl_3NH_2$ 、 $SbCl(NH_2)_2$ 、
 $SbCl_2NH_2$ 、 $Sb(NH_2)_3$ 、 $Hf(NH_2)_4$ 、 $HfCl(NH_2)_3$ 、 $HfCl_2(NH_2)_2$ 、
 $HfCl_3NH_2$ 、 $Ti(NHCH_3)_4$ 、 $TiCl(NHCH_3)_3$ 、 $TiCl_2(NHCH_3)_2$ 、
 $TiCl_3NHCH_3$ 、 $ZnClNHCH_3$ 、 $Zn(NHCH_3)_2$ 、 $Zr(NHCH_3)_4$ 、
 $ZrCl(NHCH_3)_3$ 、 $ZrCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $ZrCl_3NHCH_3$ 、 $Ru(NHCH_3)_4$ 、
 $RuCl(NHCH_3)_3$ 、 $RuCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $RuCl_3NHCH_3$ 、 $Sn(NHCH_3)_4$ 、
 $SnCl(NHCH_3)_3$ 、 $SnCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $SnCl_3NHCH_3$ 、 $SbCl(NHCH_3)_2$ 、
 $SbCl_2NHCH_3$ 、 $Sb(NHCH_3)_3$ 、 $Hf(NHCH_3)_4$ 、 $HfCl(NHCH_3)_3$ 、
 $HfCl_2(NHCH_3)_2$ 、 $HfCl_3NHCH_3$ 、 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、 $TiCl[N(CH_3)_2]_3$ 、
 $TiCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $TiCl_3N(CH_3)_2$ 、 $ZnClN(CH_3)_2$ 、 $Zn[N(CH_3)_2]_2$ 、
 $Zr[N(CH_3)_2]_4$ 、 $ZrCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $ZrCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $ZrCl_3N(CH_3)_2$ 、
 $Ru[N(CH_3)_2]_4$ 、 $RuCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $RuCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $RuCl_3N(CH_3)_2$ 、
 $Sn[N(CH_3)_2]_4$ 、 $SnCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $SnCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 、 $SnCl_3N(CH_3)_2$ 、
 $SbCl[N(CH_3)_2]_2$ 、 $SbCl_2N(CH_3)_2$ 、 $Sb[N(CH_3)_2]_3$ 、 $Hf[N(CH_3)_2]_4$ 、
 $HfCl[N(CH_3)_2]_3$ 、 $HfCl_2[N(CH_3)_2]_2$ 或 $HfCl_3N(CH_3)_2$ 。

【請求項10】

一種半導體結構，其包含

基板，

該基板上之一或多個構件，及

含金屬殘餘物

其中該含金屬殘餘物包含具有2至4價數之第一金屬元素，其與具有

三至五個價電子之元素及具有2至4價數之第二金屬元素化學鍵結。

【請求項11】

如請求項10之半導體結構，其中該第一金屬元素由兩個或更多個具有三至五個價電子之該等元素圍繞。

【請求項12】

如請求項10之半導體結構，其中具有三至五個價電子之該元素與具有2至4價數之第三過渡元素化學鍵結。

【請求項13】

如請求項10之半導體結構，其中具有三至五個價電子之該元素係選自IIIA族之元素、IVA族之元素及VA族之元素。

【請求項14】

如請求項10之半導體結構，其中具有三至五個價電子之該元素為B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、N、P、As或Sb。

【請求項15】

如請求項10之半導體結構，其中該第一金屬元素為Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf。

【請求項16】

如請求項10之半導體結構，其中該第二金屬元素為Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf。

【請求項17】

如請求項10之半導體結構，其中該殘餘物接近於該等構件或在該等構件上。

【請求項18】

一種方法，其包含

藉由使有機金屬前驅物與反應性氣態物種反應產生含金屬膜，其中該反應性氣態物種包含具有三至五個價電子之元素及一或多個選自氫、C₁-C₃烷基及C₁-C₃烷氧基之基團。

【請求項19】

如請求項18之方法，其中該含金屬膜對極紫外(EUV)敏感。

【請求項20】

如請求項18之方法，其中具有三至五個價電子之該元素係選自IIIA族之元素、IVA族之元素及VA族之元素。

【請求項21】

如請求項18之方法，其中具有三至五個價電子之該元素為B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、N、P、As或Sb。

【請求項22】

如請求項18之方法，其中該基團為H、CH₃或OCH₃。

【請求項23】

如請求項18之方法，其中該反應性氣態物種為B₂H₆、CH₄、SiH₄、GeH₄、SnH₄、NH₃、PH₃、AsH₃或SbH₃。

【請求項24】

如請求項18之方法，其中該有機金屬前驅物具有下式：
 $M(R^1)_w(R^2)_x(R^3)_y(R^4)_z$ ，其中

M表示具有2至4價數之金屬元素，

R¹至R⁴各自獨立地表示鹵素元素、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、醯胺基、C₁-C₆烷胺基或(二-C₁-C₆烷基)胺基，

w、x、y及z各自獨立地表示0至4之整數，

其中 $2 \leq w+x+y+z \leq 4$ ，且 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者表示 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、醯胺基、 C_1 - C_6 烷胺基或(二- C_1 - C_6 烷基)胺基。

【請求項25】

如請求項24之方法，其中該金屬元素為Ti、Zn、Zr、Ru、Sn、Sb或Hf。

【請求項26】

如請求項24之方法，其中該有機金屬前驅物為 $Ti(CH_3)_4$ 、 $TiCl(CH_3)_3$ 、 $TiCl_2(CH_3)_2$ 、 $TiCl_3CH_3$ 、 $ZnClCH_3$ 、 $Zn(CH_3)_2$ 、 $Zr(CH_3)_4$ 、 $ZrCl(CH_3)_3$ 、 $ZrCl_2(CH_3)_2$ 、 $ZrCl_3CH_3$ 、 $Ru(CH_3)_4$ 、 $RuCl(CH_3)_3$ 、 $RuCl_2(CH_3)_2$ 、 $RuCl_3CH_3$ 、 $Sn(CH_3)_4$ 、 $SnCl(CH_3)_3$ 、 $SnCl_2(CH_3)_2$ 、 $SnCl_3CH_3$ 、 $SbCl(CH_3)_2$ 、 $SbCl_2CH_3$ 、 $Sb(CH_3)_3$ 、 $Hf(CH_3)_4$ 、 $HfCl(CH_3)_3$ 、 $HfCl_2(CH_3)_2$ 、 $HfCl_3CH_3$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $TiCl(OCH_3)_3$ 、 $TiCl_2(OCH_3)_2$ 、 $TiCl_3OCH_3$ 、 $ZnClOCH_3$ 、 $Zn(OCH_3)_2$ 、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $ZrCl(OCH_3)_3$ 、 $ZrCl_2(OCH_3)_2$ 、 $ZrCl_3OCH_3$ 、 $Ru(OCH_3)_4$ 、 $RuCl(OCH_3)_3$ 、 $RuCl_2(OCH_3)_2$ 、 $RuCl_3OCH_3$ 、 $Sn(OCH_3)_4$ 、 $SnCl(OCH_3)_3$ 、 $SnCl_2(OCH_3)_2$ 、 $SnCl_3OCH_3$ 、 $SbCl(OCH_3)_2$ 、 $SbCl_2OCH_3$ 、 $Sb(OCH_3)_3$ 、 $Hf(OCH_3)_4$ 、 $HfCl(OCH_3)_3$ 、 $HfCl_2(OCH_3)_2$ 、 $HfCl_3OCH_3$ 、 $Ti(NH_2)_4$ 、 $TiCl(NH_2)_3$ 、 $TiCl_2(NH_2)_2$ 、 $TiCl_3NH_2$ 、 $ZnClNH_2$ 、 $Zn(NH_2)_2$ 、 $Zr(NH_2)_4$ 、 $ZrCl(NH_2)_3$ 、 $ZrCl_2(NH_2)_2$ 、 $ZrCl_3NH_2$ 、 $Ru(NH_2)_4$ 、 $RuCl(NH_2)_3$ 、 $RuCl_2(NH_2)_2$ 、 $RuCl_3NH_2$ 、 $Sn(NH_2)_4$ 、 $SnCl(NH_2)_3$ 、 $SnCl_2(NH_2)_2$ 、 $SnCl_3NH_2$ 、 $SbCl(NH_2)_2$ 、 $SbCl_2NH_2$ 、 $Sb(NH_2)_3$ 、 $Hf(NH_2)_4$ 、 $HfCl(NH_2)_3$ 、 $HfCl_2(NH_2)_2$ 、 $HfCl_3NH_2$ 、 $Ti(NHCH_3)_4$ 、 $TiCl(NHCH_3)_3$ 、 $TiCl_2(NHCH_3)_2$ 、

$\text{TiCl}_3\text{NHCH}_3$ 、 ZnClNHCH_3 、 $\text{Zn}(\text{NHCH}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NHCH}_3)_4$ 、
 $\text{ZrCl}(\text{NHCH}_3)_3$ 、 $\text{ZrCl}_2(\text{NHCH}_3)_2$ 、 $\text{ZrCl}_3\text{NHCH}_3$ 、 $\text{Ru}(\text{NHCH}_3)_4$ 、
 $\text{RuCl}(\text{NHCH}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{NHCH}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_3\text{NHCH}_3$ 、 $\text{Sn}(\text{NHCH}_3)_4$ 、
 $\text{SnCl}(\text{NHCH}_3)_3$ 、 $\text{SnCl}_2(\text{NHCH}_3)_2$ 、 $\text{SnCl}_3\text{NHCH}_3$ 、 $\text{SbCl}(\text{NHCH}_3)_2$ 、
 $\text{SbCl}_2\text{NHCH}_3$ 、 $\text{Sb}(\text{NHCH}_3)_3$ 、 $\text{Hf}(\text{NHCH}_3)_4$ 、 $\text{HfCl}(\text{NHCH}_3)_3$ 、
 $\text{HfCl}_2(\text{NHCH}_3)_2$ 、 $\text{HfCl}_3\text{NHCH}_3$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{TiCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、
 $\text{TiCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{TiCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{ZnClN}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、
 $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{ZrCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、 $\text{ZrCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{ZrCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{Ru}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{RuCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、 $\text{RuCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{RuCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{SnCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、 $\text{SnCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{SnCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{SbCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{SbCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、
 $\text{HfCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 、 $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 或 $\text{HfCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

【請求項27】

如請求項18之方法，其進一步包含使該含金屬膜之至少一部分曝光於極紫外(EUV)輻射。

【請求項28】

如請求項27之方法，其進一步包含使該經曝光之含金屬膜顯影以移除該含金屬膜之一部分。

【請求項29】

如請求項18之方法，其中在13.5 nm EUV下該含金屬膜之吸收效率比在13.5 nm EUV下用二氧化碳作為該反應性氣態物種形成之含金屬膜之吸收效率大至少25%、50%、75%、100%、125%、150%、175%、200%或250%。

【請求項30】

如請求項18之方法，其中該含金屬膜為半導體結構之元件。

【請求項31】

如請求項18之方法，其中該含金屬膜係EUV光阻。

2 ↗

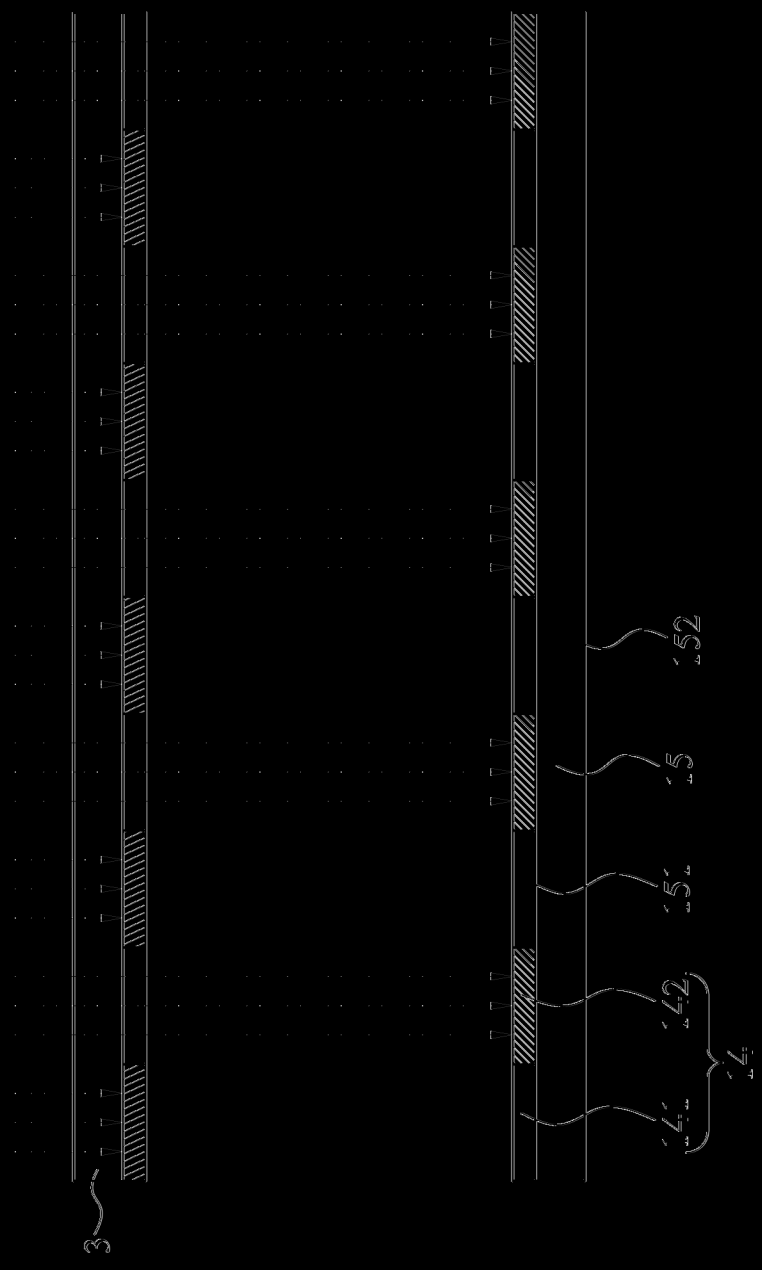
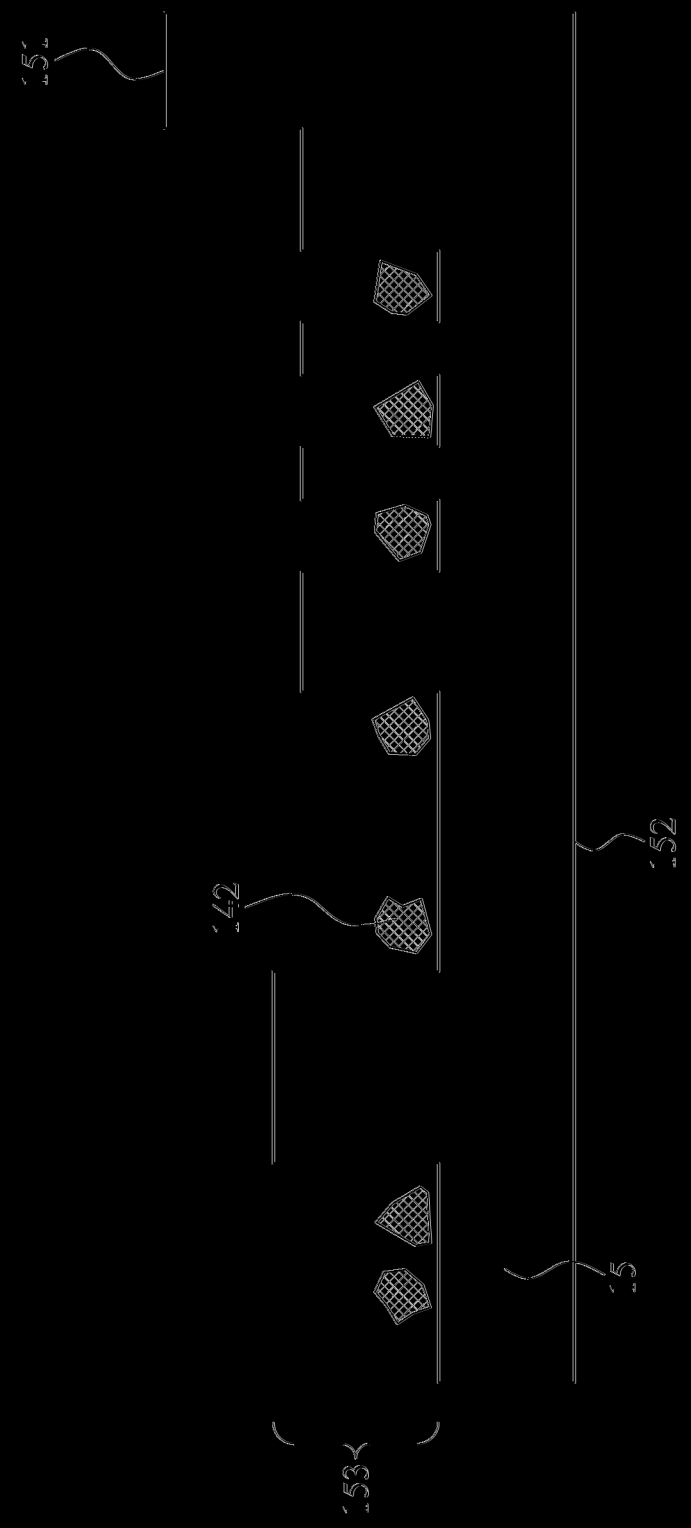


圖 2(a)



[圖3(c)]