



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113109995 A

(43) 申请公布日 2021.07.13

(21) 申请号 202110334311.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.03.29

G03F 7/16 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 21/027 (2006.01)

63/002,351 2020.03.30 US

63/026,688 2020.05.18 US

17/150,356 2021.01.15 US

(71) 申请人 台湾积体电路制造股份有限公司

地址 中国台湾新竹市

(72) 发明人 魏嘉林 翁明晖 刘之诚 郭怡辰

陈彦儒 郑雅如 李志鸿 张庆裕

李资良 杨棋铭

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 赵艳

权利要求书1页 说明书23页 附图25页

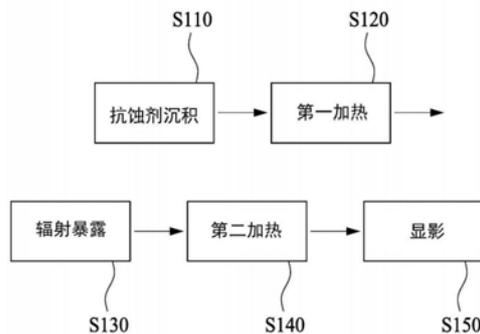
(54) 发明名称

制造半导体器件的方法

(57) 摘要

本申请涉及制造半导体器件的方法,包括在基板上形成包括含金属的光致抗蚀剂的多层光致抗蚀剂结构。多层光致抗蚀剂结构包括两个或更多个具有不同物理参数的含金属的光致抗蚀剂层。含金属的光致抗蚀剂是第一前体和第二前体的反应产物,并且使用不同的光致抗蚀剂层形成参数形成多层光致抗蚀剂结构的每一层。不同的光致抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一前体、第一前体的量、第二前体、第二前体的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度以及光致抗蚀剂层的加热条件。使多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案,并且通过将显影剂施加到选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构以形成图案来使潜在图案显影。

100



1. 制造半导体器件的方法,包括:
在基板上方形成包括含金属的光致抗蚀剂的多层光致抗蚀剂结构,
其中所述多层光致抗蚀剂结构包括两个或更多个具有不同物理参数的含金属的光致抗蚀剂层,
其中所述含金属的光致抗蚀剂是第一前体和第二前体的反应产物,并且
其中使用不同的光致抗蚀剂层形成参数,形成多层光致抗蚀剂结构的每一层,
其中,所述不同的光致抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一前体、第一前体的量、第二前体、第二前体的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度以及光致抗蚀剂层的加热条件;
选择性地所述多层光致抗蚀剂结构暴露于光化辐射以形成潜在图案;并且
通过将显影剂施加到选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构上以形成图案来使所述潜在图案显影。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述光化辐射是极紫外辐射。
3. 根据权利要求1所述的方法,还包括在将所述多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案之后,并且在使所述潜在图案显影之前,将所述多层光致抗蚀剂结构在50°C至250°C的温度下进行暴露后加热。
4. 根据权利要求1所述的方法,还包括在形成每个层之后,在50°C至200°C范围的温度下加热每个光致抗蚀剂层。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述光致抗蚀剂层的所述不同物理参数包括不同的交联密度或不同的光致抗蚀剂层厚度。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述多层光致抗蚀剂结构通过化学气相沉积或原子层沉积形成。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中:
所述多层光致抗蚀剂结构包括覆盖所述基板的第一光致抗蚀剂层和覆盖所述第一光致抗蚀剂层的第二光致抗蚀剂层,
所述光致抗蚀剂层是第一前体和第二前体的反应产物,
通过组合具有第一浓度的第二前体和第一前体形成所述第一光致抗蚀剂层,
通过组合具有第二浓度的第二前体和第一前体形成所述第二光致抗蚀剂层,以及
所述第二前体的第一浓度和第二浓度彼此不同。
8. 根据权利要求7所述的方法,还包括在所述第二光致抗蚀剂层上方形成第三光致抗蚀剂层,
其中,通过组合具有第三浓度的第二前体和第一前体形成所述第三光致抗蚀剂层,并且
所述第三浓度不同于所述第一浓度和所述第二浓度。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中改变在所述基板上形成所述多层光致抗蚀剂结构期间存在的H₂O的量,以提供具有不同物理参数的所述两个或更多个光致抗蚀剂层。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述两个或更多个光致抗蚀剂层具有不同的厚度。

制造半导体器件的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及的制造半导体器件的方法。

背景技术

[0002] 随着消费者设备响应于消费者需求而变得越来越小,这些设备的各个部件也必须减小大小。构成例如移动电话、计算机平板电脑等设备的主要部件的半导体器件已被迫变得越来越小,对应地也迫使半导体器件内的各个器件(例如,晶体管、电阻器、电容器等)也要减小大小。

[0003] 在半导体器件的制造过程中使用的一种使能技术是使用光刻材料。将此类材料施加至待图案化的层的表面,然后暴露于本身已被图案化的能量。此类暴露改变了光敏材料的暴露区域的化学和物理特性。可以利用这种改性以及在未暴露的光敏材料区域中缺乏改性,来去除一个区域而不去除另一个区域。

[0004] 然而,随着各个器件的大小减小,用于光刻处理的工艺窗口变得越来越收紧。如此,光刻处理领域中的进步对于维持按比例缩小器件的能力是必需的,并且为了满足期望的设计标准,以便可以保持朝向越来越小的部件前进,还需要进一步的改进。

[0005] 随着半导体行业已经为了追求更高的器件密度、更高的性能和更低的成本而进展到纳米技术工艺节点,在减小半导体特征大小方面存在挑战。已经开发了极紫外光刻(EUVL)以形成更小的半导体器件特征大小并增加半导体晶片上的器件密度。为了改善EUVL,需要增大晶片暴露生产量。晶片暴露生产量可以通过增加暴露功率或增加抗蚀剂光速度来改善。

发明内容

[0006] 根据本公开的一个实施方式,提供了一种制造半导体器件的方法,包括:

[0007] 在基板上方形形成包括含金属的光致抗蚀剂的多层光致抗蚀剂结构,

[0008] 其中所述多层光致抗蚀剂结构包括两个或更多个具有不同物理参数的含金属的光致抗蚀剂层,

[0009] 其中含金属的光致抗蚀剂是第一前体和第二前体的反应产物,并且

[0010] 其中使用不同的光致抗蚀剂层形成参数,形成多层光致抗蚀剂结构的每一层,

[0011] 其中,所述不同的光致抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一前体、第一前体的量、第二前体、第二前体的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度以及光致抗蚀剂层的加热条件;

[0012] 选择性地多层光致抗蚀剂结构暴露于光化辐射以形成潜在图案;并且

[0013] 通过将显影剂施加到选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构上以形成图案来使潜在图案显影。

[0014] 根据本公开的另一实施方式,提供了一种形成图案的方法,包括:

[0015] 在基板上形成具有第一物理参数的第一抗蚀剂层;

- [0016] 在所述第一抗蚀剂层上方形成具有第二物理参数的第二抗蚀剂层,其中所述第一物理参数和所述第二物理参数不同;
- [0017] 逐图案地交联所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层;并且
- [0018] 去除第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层的未交联的部分以在第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层中形成图案,
- [0019] 其中第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层是第一含金属前体和第二前体的反应产物,
- [0020] 其中,使用不同的抗蚀剂层形成参数形成所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层,
- [0021] 其中,不同的抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一含金属前体、第一含金属前体的量、第二前体、第二前体的量、每个抗蚀剂层形成操作的时间长度以及抗蚀剂层的加热条件。
- [0022] 根据本公开的另一实施方式,提供了一种形成图案的方法,包括:
- [0023] 通过在第一气相沉积操作中以第一沉积参数沉积第一光致抗蚀剂组合物,来在基板上形成第一光致抗蚀剂层;
- [0024] 通过在第二气相沉积操作中以第二沉积参数沉积第二光致抗蚀剂组合物,来在所述第一光致抗蚀剂层上形成第二光致抗蚀剂层,
- [0025] 其中所述第一沉积参数不同于所述第二沉积参数,以及
- [0026] 其中,所述第一沉积参数和所述第二沉积参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一光致抗蚀剂组合物的量、第二光致抗蚀剂组合物的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度、压力、蒸气流速、以及光致抗蚀剂层的加热条件;
- [0027] 将所述第一光致抗蚀剂层和所述第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案;并且
- [0028] 通过将显影剂施加到选择性暴露的第一光致抗蚀剂层和所述第二光致抗蚀剂层上以形成图案,来使潜在图案显影。

附图说明

- [0029] 当结合附图阅读时,从以下详细描述将最好地理解本公开。要强调的是,根据行业中的标准实践,各种特征未按比例绘制并且仅用于说明目的。实际上,为了讨论清楚起见,各种特征的尺寸可以任意增大或减小。
- [0030] 图1示出了根据本公开的实施方式的制造半导体器件的工艺流程。
- [0031] 图2示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。
- [0032] 图3A和图3B示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。
- [0033] 图4A和图4B示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。
- [0034] 图5示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。
- [0035] 图6示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。
- [0036] 图7A示出了根据本公开的实施方式的有机金属前体。图7B示出了金属前体由于暴露于光化辐射而经历的反应。图7C示出了根据本公开的实施方式的有机金属前体的实施方式的示例。
- [0037] 图8示出了根据本公开的一些实施方式的光致抗蚀剂沉积设备。

[0038] 图9示出了根据本公开的一个实施方式的光致抗蚀剂层由于暴露于光化辐射和加热而经历的反应。

[0039] 图10A、10B和10C示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作。

[0040] 图11A和11B示出了根据本公开的实施方式的具有多层光致抗蚀剂结构的光致抗蚀剂层的参数的表格。

[0041] 图12A、12B和12C示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作。

[0042] 图13A、13B和13C示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作。

[0043] 图14示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。

[0044] 图15A和15B示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。

[0045] 图16A和图16B示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。

[0046] 图17示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。

[0047] 图18示出了根据本公开的一个实施方式的顺序操作的工艺阶段。

具体实施方式

[0048] 应当理解的是,以下公开提供了用于实现本公开的不同特征的许多不同的实施方式或示例。下文描述了部件和布置的具体实施方式或示例以简化本公开。当然,这些仅是示例,并不旨在进行限制。例如,元件的尺寸不限于所公开的范围或值,而是可以取决于工艺条件和/或器件的期望特性。此外,在下面的描述中在第二特征上方或之上形成第一特征可包括其中第一特征和第二特征形成直接接触的实施方式,并且还可包括其中可以形成插置在第一特征与第二特征之间的附加特征,使得第一特征和第二特征可不直接接触的实施方式。为了简单和清楚起见,可以以不同比例任意绘制各种特征。

[0049] 此外,为了描述方便起见,本文中可以使用空间相对术语,例如“在.....下方”、“在.....以下”、“在.....下部”、“在.....上方”、“在.....上部”等来描述如图所示的一个元件或特征与另外一个或多个元件或特征的关系。除了图中所描绘的取向外,空间相对术语还旨在涵盖在使用或操作中器件的不同取向。可以将器件以其他方式取向(旋转90度或处于其他取向),并且可以同样地相应解释本文中所使用的空间相对描述词。另外,术语“由.....制成”可以表示“包含”或“由...组成”。

[0050] 含金属的光致抗蚀剂用于极紫外光刻中,因为金属具有高的EUV辐射吸收能力。然而,含金属的光致抗蚀剂层在处理期间可能除气,这可能导致光致抗蚀剂层的质量随时间变化并且可能引起污染,从而对光刻性能产生负面影响,并增加缺陷。

[0051] 此外,光致抗蚀剂的不均匀暴露(特别是在光致抗蚀剂层的较深部分处)可能导致光致抗蚀剂的交联度不均匀。到达光致抗蚀剂层下部的的光能量较少,导致暴露不均匀。低暴露剂量可能会导致线宽粗糙度增加和临界尺寸均匀性降低。在光致抗蚀剂下部的低暴露剂量和不均匀的暴露可能会导致不良的线宽粗糙度(LWR)。在光致抗蚀剂层的下部处的低暴露剂量可致T型顶部抗蚀剂轮廓而不是直边抗蚀剂轮廓。由于在光致抗蚀剂层的下部处的低暴露剂量,因此在光致抗蚀剂层的上部中的交联可能比在光致抗蚀剂层的下部中的交联更大。因此,在显影时,可以产生T型顶部抗蚀剂轮廓。T型顶部抗蚀剂轮廓是如截面图中所见,在上部的抗蚀剂部分比在上部下部的抗蚀剂部分宽的抗蚀剂轮廓。形状像大写字母T的轮廓是T型顶部抗蚀剂轮廓的一个示例。

[0052] 在本公开的实施方式中,通过在基板上形成多层光致抗蚀剂结构来解决上述问题,其中该多层光致抗蚀剂结构包括两个或更多个具有不同物理参数的光致抗蚀剂层。在一些实施方式中,多层光致抗蚀剂结构包括堆叠在彼此顶部的三至五个光致抗蚀剂层,其中紧邻的光致抗蚀剂层具有不同的物理参数。

[0053] 图1示出了根据本公开的实施方式的制造半导体器件的工艺流程100。在一些实施方式中,在操作S110中,将光致抗蚀剂涂覆在待图案化的层或基板10的表面上,以形成多层光致抗蚀剂结构15,如图2所示。在一些实施方式中,多层光致抗蚀剂结构15包括2个光致抗蚀剂层15a、15b,而在其他实施方式中,多层光致抗蚀剂结构15包括3个、4个、5个或更多个光致抗蚀剂层。然后,在一些实施方式中,多层光致抗蚀剂结构15经历光致抗蚀剂组合物的第一加热操作(或预暴露烘烤(或称暴露前烘烤))S120。在足以固化多层光致抗蚀剂结构15的温度和时间下加热多层光致抗蚀剂结构15。在一些实施方式中,将多层光致抗蚀剂结构15加热至约50°C至约200°C的温度达约10秒至约十分钟。在其他实施方式中,将多层光致抗蚀剂结构加热至约100°C至约150°C的温度达约1分钟至约5分钟。在一些实施方式中,在形成每个光致抗蚀剂层之后执行加热操作S120。在一些实施方式中,不执行第一加热操作S120。如果加热操作在小于所公开范围的温度或时间下进行,则交联可能不充分,并且光致抗蚀剂结构的LWR可能降低。如果加热操作的温度或时间大于这些范围,则可能会发生过多的交联,并且光致抗蚀剂结构的LWR可能降低。

[0054] 在操作S130中,将多层光致抗蚀剂结构15选择性地暴露于光化辐射45/97(参见图3A和图3B)。在一些实施方式中,将多层光致抗蚀剂结构15选择性地暴露于紫外辐射。在一些实施方式中,紫外辐射是深紫外辐射(DUV)。在一些实施方式中,紫外辐射是极紫外(EUV)辐射。在一些实施方式中,光化辐射是电子束。

[0055] 如图3A所示,在一些实施方式中,暴露辐射45在照射多层光致抗蚀剂结构15之前穿过光掩模30。在一些实施方式中,光掩模具有要在多层光致抗蚀剂结构15中复制的图案。在一些实施方式中,该图案由光掩模基板40上的不透明图案35形成。不透明图案35可以由对紫外辐射不透明的材料(例如铬)形成,而光掩模基板40由对紫外辐射透明的材料(例如熔融石英)形成。

[0056] 在一些实施方式中,使用极紫外光刻法来执行多层光致抗蚀剂结构15的选择性暴露,以形成暴露区域50和未暴露区域52。在极紫外光刻法操作中,反射光掩模65用于形成图案化的暴露光,如图3B所示。反射光掩模65包括低热膨胀玻璃基板70,在所述低热膨胀玻璃基板上形成有Si和Mo的反射多层75。在反射多层75上形成封盖层80和吸收剂层85。在低热膨胀基板70的背面上形成后导电层90。在极紫外光刻中,极紫外辐射95以约6°的入射角朝向反射光掩模65。极紫外辐射的一部分97被Si/Mo多层75朝着涂覆有光致抗蚀剂的基板10反射,而入射到吸收剂层85上的极紫外辐射的一部分被光掩模吸收。在一些实施方式中,在反射光掩模65与涂覆有光致抗蚀剂的基板之间具有包括镜子在内的附加光学器件。

[0057] 在一些实施方式中,暴露于辐射是通过将涂覆有光致抗蚀剂的基板放置在光刻工具中来进行的。光刻工具包括光掩模30/65、光学器件、提供辐射45/97以用于暴露的暴露辐射源,以及用于在暴露辐射下支撑和移动基板的可移动平台。

[0058] 在一些实施方式中,在光刻工具中使用光学器件(未示出)以在由光掩模30/65图案化辐射45/97之前或之后扩展、反射或以其他方式控制辐射。在一些实施方式中,光学器

件包括一个或多个透镜、镜子、滤光器以及它们的组合,以沿着所述光学器件的路径控制辐射45/97。

[0059] 在一些实施方式中,辐射是电磁辐射,例如g线(波长为约436nm)、i线(波长为约365nm)、紫外辐射、远紫外辐射、极紫外线、电子束等。在一些实施方式中,辐射源选自由以下项组成的组:汞蒸气灯、氙气灯、碳弧灯、KrF准分子激光(波长为248nm)、ArF准分子激光(波长为193nm)、F₂准分子激光(波长为157nm)或CO₂激光激发的Sn等离子体(极紫外线,波长为13.5nm)。

[0060] 电磁辐射的量可以通过通量(flucose)或剂量来表征,该通量或剂量由在整个暴露时间内的积分辐射通量获得。在一些实施方式中,合适的辐射通量为约1mJ/cm²至约150mJ/cm²,在其他实施方式中为约2mJ/cm²至约100mJ/cm²,在其他实施方式中为约3mJ/cm²至约50mJ/cm²。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的辐射通量的其他范围是可预期的并且在本公开内。

[0061] 在一些实施方式中,通过扫描电子束执行选择性或逐图案暴露。利用电子束光刻,电子束诱发二次电子,从而改变被辐照的材料。使用电子束光刻和本文公开的含金属的抗蚀剂可以实现高分辨率。电子束可以由束的能量来表征,并且在一些实施方式中,合适的能量在约5V至约200kV(千伏)的范围内,并且在其他实施方式中,在约7.5V至约100kV的范围内。在一些实施方式中,在30kV处的经近场校正的束剂量在约0.1μC/cm²至约5μC/cm²的范围内,在其他实施方式中在约0.5μC/cm²至约1μC/cm²的范围内,并且在其他实施方式中,在约1μC/cm²至约100μC/cm²的范围内。本领域普通技术人员可以基于本文的教导来计算其他束能量下的相应剂量,并且将认识到,在上述明确范围内的电子束性能的其他范围是可以预期的并且在本公开内。

[0062] 光致抗蚀剂结构的暴露于辐射50的区域经历化学反应,从而相对于光致抗蚀剂层的未暴露于辐射52的区域改变其在随后施加的显影剂中的溶解度。在一些实施方式中,暴露于辐射50的光致抗蚀剂结构的部分经历反应,使暴露部分更溶于显影剂。在其他实施方式中,暴露于辐射50的光致抗蚀剂结构的部分经历交联反应,从而使暴露部分更不溶于显影剂。

[0063] 接下来,在一些实施方式中,多层光致抗蚀剂结构15在操作S140中经受第二加热(或暴露后烘烤)。在一些实施方式中,取决于光致抗蚀剂层的厚度和期望的交联度,将多层光致抗蚀剂结构15加热至约50°C至约250°C的温度达约20秒至约10分钟。在一些实施方式中,将多层光致抗蚀剂结构15加热至约100°C至约200°C的温度达约1分钟至约5分钟。在一些实施方式中,暴露后烘烤进一步使光致抗蚀剂结构的暴露部分50交联,从而增加了暴露区域50和未暴露区域52之间的溶解度差异。如果加热操作是在小于所公开范围的温度下或时间内进行,则交联可能不足,并且光致抗蚀剂结构LWR可能降低。如果加热操作的温度或时间大于这些范围,则可能会发生过多的交联,并且光致抗蚀剂结构的LWR可能会降低。如果交联过少,则在显影操作期间可能会去除不应在显影操作期间去除的部分暴露区域,并且所得图案不具有所需的清晰度。如果在显影操作期间应去除的未暴露区域的部分中交联过多,则可能无法除去,并且所得图案不具有所需的清晰度。

[0064] 随后在操作S150中使经选择性暴露的光致抗蚀剂结构显影。在一些实施方式中,通过将溶剂基显影剂57施加到经选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构15上来使所述多层光

致抗蚀剂结构15显影。如图4A所示,液体显影剂57从分配器62被供应到多层光致抗蚀剂结构15。在一些实施方式中,由于暴露于光化辐射或暴露后烘烤,光致抗蚀剂结构的暴露部分50经历交联反应,并且通过显影剂57去除光致抗蚀剂结构52的未暴露部分,从而在光致抗蚀剂结构15中形成开口55的图案以暴露基板10,如图5所示。

[0065] 在一些实施方式中,光致抗蚀剂显影剂57包含溶剂和酸或碱。在一些实施方式中,基于光致抗蚀剂显影剂的总重量,溶剂的浓度为约60重量%至约99重量%。基于光致抗蚀剂显影剂的总重量,酸或碱的浓度为约0.001重量%至约20重量%。在某些实施方式中,基于光致抗蚀剂显影剂的总重量,显影剂中的酸或碱浓度为约0.01重量%至约15重量%。

[0066] 在一些实施方式中,使用旋涂工艺将显影剂57施加至多层光致抗蚀剂结构15上。在旋涂工艺中,从多层光致抗蚀剂结构15上方将显影剂57施加至多层光致抗蚀剂结构15,同时旋转涂覆有光致抗蚀剂的基板,如图4A所示。在一些实施方式中,以介于约5ml/min与约800ml/min之间的速率供应显影剂57,同时以介于约100rpm与约2000rpm之间的速度旋转涂覆有光致抗蚀剂的基板10。在一些实施方式中,显影剂处于约10°C至约80°C之间的温度。在一些实施方式中,显影操作持续约30秒至约10分钟。

[0067] 在一些实施方式中,显影剂57为有机溶剂。该有机溶剂可以是任何合适的溶剂。在一些实施方式中,溶剂选自以下项的一种或多种:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、1-乙氧基-2-丙醇(PGEE)、 γ -丁内酯(GBL)、环己酮(CHN)、乳酸乙酯(EL)、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、4-甲基-2-戊醇、丙酮、甲基乙基甲酮、二甲基甲酰胺(DMF)、异丙醇(IPA)、四氢呋喃(THF)、甲基异丁基甲醇(MIBC)、乙酸正丁酯(nBA)、2-庚酮(MAK)、四氢呋喃(THF),以及二恶烷。

[0068] 尽管旋涂操作是一种用于在暴露之后使多层光致抗蚀剂结构15显影的合适方法,但是其旨在为说明性的而非意图限制实施方式。相反,可以可替代地使用任何合适的显影操作,包括浸渍工艺、浸置式工艺(puddle process)和喷涂方法。所有此类显影操作都包括在实施方式的范围内。

[0069] 在一些实施方式中,将干显影剂105施加到经选择性地暴露的多层光致抗蚀剂结构15上,如图4B所示。在一些实施方式中,干显影剂105是等离子体或化学蒸气,并且干显影操作S150是等离子体蚀刻或化学蚀刻操作。干显影使用与组成、交联程度和膜密度有关的差异来选择性地去除所期望部分的抗蚀剂。在一些实施方式中,干显影工艺在加热的真空室中使用温和的等离子体(高压,低功率)或热工艺,同时使干显影化学物质如 BCl_3 、 BF_3 或其他路易斯酸以蒸气态流动。在一些实施方式中, BCl_3 去除未暴露的材料,留下暴露的膜的图案,该图案通过基于等离子体的蚀刻工艺被转移到下面的层中。

[0070] 在一些实施方式中,干显影包括等离子体工艺,包括变压器耦合等离子体(TCP)、电感耦合等离子体(ICP)或电容耦合等离子体(CCP)。在一些实施方式中,等离子体工艺在约5mTorr至约20mTorr的压力、约250W至约1000W的功率水平、约0°C至约300°C的温度下进行,并且以约100至约1000sccm的流速,持续约1至约3000秒。

[0071] 在一些实施方式中,多层光致抗蚀剂结构15中的开口55的图案延伸到待图案化的层或基板10中,以在基板10中产生开口55'的图案,从而将光致抗蚀剂层15中的图案转移到基板10中,如图6所示。使用一种或多种合适的蚀刻剂,通过蚀刻将图案延伸至基板中。在一些实施方式中,在蚀刻操作期间至少部分地去除暴露的多层光致抗蚀剂结构15。在其他实

施方式中,在蚀刻基板10之后,通过使用合适的光致抗蚀剂剥离溶剂或通过光致抗蚀剂灰化操作来去除暴露的光致抗蚀剂层15。

[0072] 在一些实施方式中,基板10在至少其表面部分上包括单晶半导体层。基板10可包含单晶半导体材料,例如但不限于Si、Ge、SiGe、GaAs、InSb、GaP、GaSb、InAlAs、InGaAs、GaSbP、GaAsSb和InP。在一些实施方式中,基板10是SOI(绝缘体上硅)基板的硅层。在某些实施方式中,基板10由结晶Si制成。

[0073] 基板10可在其表面区域中包括一个或多个缓冲层(未示出)。缓冲层可用于将晶格常数从基板的晶格常数逐渐改变为随后形成的源极/漏极区的晶格常数。缓冲层可以由外延生长的单晶半导体材料形成,所述单晶半导体材料为例如但不限于Si、Ge、GeSn、SiGe、GaAs、InSb、GaP、GaSb、InAlAs、InGaAs、GaSbP、GaAsSb、GaN、GaP和InP。在一个实施方式中,硅锗(SiGe)缓冲层在硅基板10上外延生长。SiGe缓冲层的锗浓度可以从最底部缓冲层的30原子%增加到最顶部缓冲层的70原子%。

[0074] 在一些实施方式中,基板10包括一层或多层至少一种金属、金属合金和具有式 MA_a 的金属氮化物/硫化物/氧化物/硅化物,其中M是金属并且A是N、S、Se、O、Si,并且a为约0.4至约2.5。在一些实施方式中,基板10包含钛、铝、钴、钨、氮化钛、氮化钨、氮化钼,以及它们的组合。

[0075] 在一些实施方式中,基板10包括介电材料,该介电材料至少具有式 MA_b 的硅或金属氧化物或氮化物,其中M是金属或Si,A是N或O,并且b的范围为约0.4至约2.5。在一些实施方式中,基板10包含二氧化硅、氮化硅、氧化铝、氧化钨、氧化镧,以及它们的组合。

[0076] 光致抗蚀剂层是通过暴露于光化辐射而图案化的光敏层。通常,被入射辐射撞击的光致抗蚀剂区域的化学特性以取决于所使用的光致抗蚀剂的类型的方式改变。光致抗蚀剂层是正性抗蚀剂或负性抗蚀剂。正性抗蚀剂是指这样的光致抗蚀剂材料,所述光致抗蚀剂材料当暴露于辐射(诸如紫外线光)时变得可溶于显影剂中,而所述光致抗蚀剂的未暴露(或暴露较少)的区域不溶于所述显影剂。另一方面,负性抗蚀剂是指这样的光致抗蚀剂材料,所述光致抗蚀剂材料当暴露于辐射时变得不溶于显影剂,而所述光致抗蚀剂的未暴露(或较少暴露)的区域可溶于所述显影剂。负性抗蚀剂在暴露于辐射时变得不溶的区域可能是由于暴露于辐射所引起的交联反应而变得不溶的。

[0077] 在一些实施方式中,光致抗蚀剂层由光致抗蚀剂组合物制成,包括以蒸气态结合的第一化合物或第一前体与第二化合物或第二前体。在一些实施方式中,第一前体或第一化合物是具有式 $M_aR_bX_c$ 的有机金属,如图7A所示,其中M是选自Sn、Bi、Sb、In和Te的一种或多种金属;R是取代或未取代的烷基、烯基或羧酸酯基。在一些实施方式中,R为C3-C6烷基、烯基或羧酸酯。在一些实施方式中,R为选自丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、己基、异己基、仲己基和叔己基中的一个或多个。在一些实施方式中,X是与第二化合物或第二前体反应的配体、离子或其他片段; $1 \leq a \leq 2$, $b \geq 1$, $c \geq 1$,并且 $b+c \leq 5$ 。在一些实施方式中,烷基、烯基或羧酸酯基被一个或多个氟基取代。在一些实施方式中,有机金属前体是二聚体,如图7A所示,其中每个单体单元通过胺基连接。每种单体具有如上所限定的式 $M_aR_bX_c$ 。

[0078] 在一些实施方式中,R是氟化的,例如具有式 $C_nF_xH_{(2n+1-x)}$,其中 $3 \leq n \leq 6$ 。在一些实施方式中,R具有至少一个 β -氢或 β -氟。在一些实施方式中,R是选自异丙基、正丙基、叔丁

基、异丁基、正丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、叔戊基和仲戊基的一个或多个。

[0079] 在一些实施方式中，X是易于被第二化合物或第二前体取代以产生M-OH片段的任何片段，例如选自如下组成的组中的片段：胺（包括二烷基氨基和单烷基氨基）；烷氧基；羧酸酯、卤素和磺酸酯。在一些实施方式中，磺酸酯基被一个或多个胺基取代。在一些实施方式中，卤化物是选自F、Cl、Br和I组成的组中的一种或多种。在一些实施方式中，磺酸酯基团包含取代或未取代的C1-C3基团。

[0080] 在一些实施方式中，第一有机金属化合物或第一有机金属前体包括金属核 M^+ ，其配体L连接至金属核 M^+ ，如图7B所示。在一些实施方式中，金属核 M^+ 是金属氧化物。在一些实施方式中，配体L包括C3-C12脂族或芳族基团。脂族或芳族基团可以是未支化的或者与包含1至9个碳的环状或非环状的饱和侧基（包括烷基、烯基和苯基）支化的。支链基团可以进一步被氧或卤素取代。在一些实施方式中，C3-C12脂族或芳族基团包括杂环基团。在一些实施方式中，C3-C12脂族或芳族基团通过醚或酯键连接至金属。在一些实施方式中，C3-C12脂族或芳族基团包括亚硝酸酯和磺酸酯取代基。

[0081] 图7B示出了在一些实施方式中金属前体由于暴露于光化辐射而经历的反应。由于暴露于光化辐射，配体基团L从金属前体的金属核 M^+ 分离出来，并且两个或更多个金属前体核彼此结合。

[0082] 在一些实施方式中，有机金属前体或有机金属化合物包括仲己基三（二甲基氨基）锡、叔己基三（二甲基氨基）锡、异己基三（二甲基氨基）锡、正己基三（二甲基氨基）锡、仲戊基三（二甲基氨基）锡、叔戊基三（二甲基氨基）锡、异戊基三（二甲基氨基）锡、正戊基三（二甲基氨基）锡、仲丁基三（二甲基氨基）锡、叔丁基三（二甲基氨基）锡、异丁基三（二甲基氨基）锡、正丁基三（二甲基氨基）锡、仲丁基三（二甲基氨基）锡、异丙基（三）二甲基氨基锡、正丙基三（二乙基氨基）锡、以及类似的烷基（三）（叔丁氧基）锡化合物，包括仲己基三（叔丁氧基）锡、叔己基三（叔丁氧基）锡、异己基三（叔丁氧基）锡、正己基三（叔丁氧基）锡、仲戊基三（叔丁氧基）锡、叔戊基三（叔丁氧基）锡、异戊基三（叔丁氧基）锡、正戊基三（叔丁氧基）锡、叔丁基三（叔丁氧基）锡、异丁基三（叔丁氧基）锡、正丁基三（叔丁氧基）锡、仲丁基三（叔丁氧基）锡、异丙基（三）二甲基氨基锡和正丙基三（叔丁氧基）锡。在一些实施方式中，有机金属前体或有机金属化合物是氟化的。在一些实施方式中，有机金属前体或化合物的沸点小于约200℃。

[0083] 图7C示出了根据本公开的实施方式的有机金属前体的实例。在图7C中，Bz是指苯基。

[0084] 在一些实施方式中，第一化合物或第一前体在基板或中间下层的表面上包含一个或多个可与官能团（例如羟基）配位的不饱和键，以改善光致抗蚀剂层对基板或下层的粘附性。

[0085] 在一些实施方式中，第二前体或第二化合物是选自水、胺、硼烷和磷的一种或多种。在一些实施方式中，胺具有式 $N_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，当p为1时 $n+m=3$ ，并且当p为2时 $n+m=4$ ，并且每个X独立地为选自F、Cl、Br和I的卤素。在一些实施方式中，硼烷具有式 $B_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，当p为1时 $n+m=3$ ，并且当p为2时 $n+m=4$ ，并且每个X独立地为选自F、Cl、Br和I的卤素。在一些实施方式中，磷具有式 $P_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，当p为1时 $n+m=3$ ，或者当p为2时 $n+m=4$ ，并且每个X独立地为选自F、Cl、Br和I的卤素。

[0086] 在一些实施方式中,第二前体或化合物是水、氨或肼。水、氨或肼与有机金属前体或化合物的反应产物可形成氢键,该氢键增加反应产物的沸点并防止金属光致抗蚀剂材料的散发,从而防止金属污染。在一些实施方式中,氢键还可帮助防止湿气对光致抗蚀剂层质量的影响。

[0087] 在一些实施方式中,通过气相沉积操作来执行沉积光致抗蚀剂组合物的操作S110。在一些实施方式中,气相沉积操作包括原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)。在一些实施方式中,ALD包括等离子体增强的原子层沉积(PE-ALD),并且CVD包括等离子体增强的化学气相沉积(PE-CVD)、金属有机化学气相沉积(MO-CVD);大气压化学气相沉积(AP-CVD)和低压化学气相沉积(LP-CVD)。

[0088] 根据本公开的一些实施方式的抗蚀剂层沉积设备200在图8中示出。在一些实施方式中,沉积设备200是ALD或CVD设备。沉积设备200包括真空室205。真空室205中的基板支撑台210支撑诸如硅晶片的基板10。在一些实施方式中,基板支撑台210包括加热器。在一些实施方式中,第一前体或化合物气体供应器220和载气/吹扫气体供应器225通过气体管线235连接到腔室中的入口230,并且第二前体或化合物气体供应器240和载气/吹扫气体供应器225经由另一气体管线235'连接到腔室230'中的另一入口230'。将腔室排空,并且通过真空泵245经由出口250和排气管线255去除过量的反应物和反应副产物。在一些实施方式中,前体气体和载气/吹扫气体的流速或脉冲、过量反应物和反应副产物的排出、真空室205内的压力以及真空室205或晶片支撑台210的温度由配置为控制这些参数中的每一个的控制器260所控制。

[0089] 沉积光致抗蚀剂层包括将第一化合物或第一前体与第二化合物或第二前体以蒸气态结合以形成光致抗蚀剂组合物。在一些实施方式中,将光致抗蚀剂组合物的第一化合物或第一前体和第二化合物或第二前体经由入口230、230'大约同时引入沉积室205(CVD室)中。在一些实施方式中,第一化合物或第一前体和第二化合物或第二前体通过入口230、230'以交替的方式引入沉积室205(ALD室),即,第一化合物或前体,然后第二化合物或前体,并且随后交替地重复引入第一化合物或前体,然后再引入第二化合物或前体。

[0090] 在一些实施方式中,在沉积操作期间,沉积室的温度在约30°C至约400°C的范围内,而在其他实施方式中,在约50°C至约250°C之间。在一些实施方式中,在沉积操作期间,沉积室中的压力在约5mTorr至约100Torr的范围内,而在其他实施方式中,在约100mTorr至约10Torr的范围内。在一些实施方式中,等离子体功率小于约1000W。在一些实施方式中,等离子体功率在约100W至约900W的范围内。在一些实施方式中,第一化合物或前体以及第二化合物或前体的流速在约100sccm至约1000sccm的范围内。在一些实施方式中,有机金属化合物前体与第二化合物或前体的流量之比为约1:1至约1:5。在一些实施方式中,在超出上述范围的操作参数下,导致不令人满意的光致抗蚀剂层。在一些实施方式中,光致抗蚀剂层的形成发生在单个腔室中(单锅层形成)。

[0091] 在根据本公开的一些实施方式的CVD工艺中,在分开的入口路径230、235和230'、235'中,将有机金属前体和第二前体的两种或更多种气体料流引入到CVD设备的沉积室205中,在沉积室205中它们在气相中混合并反应形成反应产物。在一些实施方式中,使用分开的注入入口230、230'或双增压喷头,引入各料流。沉积设备被配置为使得有机金属前体和第二前体的料流在室中混合,从而使有机金属前体和第二前体反应以形成反应产物。在不

限制本公开的机理、功能或效用的情况下,据信来自气相反应的产物的分子量变得更大,然后被冷凝或以其他方式沉积在基板10上。

[0092] 在一些实施方式中,ALD工艺用于沉积光致抗蚀剂层。在ALD期间,通过将基板的表面暴露于交替的气态化合物(或前体)而使层在基板10上生长。与CVD相反,前体是作为一系列顺序的、不重叠的脉冲引入的。在这些脉冲的每一个中,前体分子以自限方式与表面反应,因此一旦表面上的所有反应位均被消耗,反应便终止。因此,在单次暴露于所有前体后(所谓的ALD循环),沉积在表面上的最大材料量取决于前体与表面的相互作用性质。

[0093] 在ALD工艺的一个实施方式中,在前半部分反应中,将有机金属前体脉冲化以将含金属的前体递送至基板10表面。在一些实施方式中,有机金属前体与合适的下面的物种(例如,基板表面上的OH或NH官能团)反应以形成新的自饱和表面。在一些实施方式中,通过使用真空泵245向下抽真空和/或通过使惰性吹扫气体流动来去除过量的未使用的反应物和反应副产物。然后,在一些实施方式中,诸如氨气(NH_3)的第二前体被脉冲化到沉积室。 NH_3 与基板上的有机金属前体反应,从而在基板表面上获得反应产物光致抗蚀剂。第二前体还与下面的反应性物种形成自饱和键,以提供另一个自限的且饱和的后半部分反应。在一些实施方式中,进行第二次吹扫以除去未使用的反应物和反应副产物。第一前体和第二前体的脉冲与中间的吹扫操作交替进行,直到获得所需的光致抗蚀剂层厚度。

[0094] 在一些实施方式中,每个光致抗蚀剂层形成为约5nm至约50nm的厚度,并且在其他实施方式中形成为约10nm至约30nm的厚度。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的厚度的其他范围是可以预期的并且在本公开内。可以基于光致抗蚀剂层的光学特性使用X射线反射率和/或椭圆偏振法的非接触方法来评估厚度。在一些实施方式中,每个光致抗蚀剂层的厚度相对均匀以利于处理。在一些实施方式中,沉积的光致抗蚀剂层的厚度变化与平均厚度相差不超过 $\pm 25\%$,在其他实施方式中,每个光致抗蚀剂层厚度与平均光致抗蚀剂层厚度相差不超过 $\pm 10\%$ 。在一些实施方式中,例如在较大基板上的高均匀性沉积,可以用1厘米的边缘排除来评估光致抗蚀剂层的均匀性,即,不评估边缘的1厘米内的涂层部分的层均匀性。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的其他范围是预期的并且在本公开内。

[0095] 在一些实施方式中,第一化合物或前体和第二化合物或前体与载气一起被输送到沉积室205中。载气、吹扫气、沉积气或其他处理气体可包含氮气、氢气、氩气、氦气、氖气或其组合。

[0096] 在一些实施方式中,有机金属化合物包含锡(Sn)、锑(Sb)、铋(Bi)、铟(In)和/或碲(Te)作为金属组分,但是,本公开不限于此这些金属。在其他实施方式中,其他合适的金属包括钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、钴(Co)、钼(Mo)、钨(W)、铝(Al)、镓(Ga)、硅(Si)、锗(Ge)、磷(P)、砷(As)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镧(Lu)或其组合。这些其他金属可以作为Sn、Sb、Bi、In和/或Te的替代或补充。

[0097] 所使用的特定金属可显著影响辐射的吸收。因此,可以基于期望的辐射和吸收截面来选择金属成分。锡、锑、铋、碲和铟可强烈吸收13.5nm处的极紫外光。铪提供了良好的电子束吸收和极紫外辐射吸收。包含钛、钒、钼或钨的金属组合物在更长的波长处具有强吸收,以例如提供对248nm波长的紫外光的敏感性。

[0098] 图9示出了根据本公开的一个实施方式的光致抗蚀剂组合物组分由于暴露于光化

辐射和加热而经历的反应。图9示出了根据本公开实施方式的在光致抗蚀剂结构图案化方法的各个阶段中的光致抗蚀剂结构 (PR) 的示例性化学结构。如图9所示,光致抗蚀剂组合物包括有机金属化合物(例如 SnX_2R_2),和第二化合物,例如氨(NH_3)。当有机金属化合物和氨结合时,有机金属化合物与气相中的一些氨反应形成具有连接到有机金属化合物的金属(Sn)上的胺基的反应产物。所沉积的光致抗蚀剂层中的胺基具有氢键,该氢键可实质上增加所沉积的光致抗蚀剂层的沸点并防止含金属的光致抗蚀剂材料脱气,从而防止含金属的光致抗蚀剂中的金属对沉积室和半导体器件处理设备的污染。在含金属的光致抗蚀剂中,此外,胺基的氢键可以控制水分对光致抗蚀剂层质量的影响。

[0099] 当随后使用掩模暴露于极紫外辐射时,有机金属化合物吸收极紫外辐射,并且一个或多个有机R基团从有机金属化合物上裂解,从而在辐射暴露区域中形成氨基金属化合物。然后,在一些实施方式中,当进行暴露后烘烤(PEB)时,氨基金属化合物通过胺基交联,如图9所示。在一些实施方式中,由于暴露于极紫外辐射,导致氨基金属化合物发生部分交联。随后对选择性暴露的光致抗蚀剂进行显影,并且在显影期间除去未暴露的辐射区域的同时,将交联的已暴露辐射的图案保留在基板上。

[0100] 如上所述,光致抗蚀剂的不均匀暴露(特别是在光致抗蚀剂层的较深部分处)可能导致光致抗蚀剂的交联度不均匀,这导致不良的线宽粗糙度(LWR)、T型顶部抗蚀剂的轮廓和/或在光致抗蚀剂图案的显影区域中光致抗蚀剂浮渣的形成。为了防止由不均匀的光致抗蚀剂暴露引起的问题,本公开的实施方式使用多层或渐变的光致抗蚀剂层结构作为光致抗蚀剂结构15。通过调节在沉积操作期间存在的水的量,改变含金属的抗蚀剂的厚度,改变金属抗蚀剂前体的流速,或改变光致抗蚀剂结构的加热条件(时间和温度),可以形成具有不同交联度的多层光致抗蚀剂结构或梯度光致抗蚀剂层15,以克服不均匀的曝光问题。

[0101] 如图10A、12A和13A所示,通过改变光致抗蚀剂层形成参数(包括水的量),改变含金属的抗蚀剂厚度,改变金属抗蚀剂前体,以及改变光致抗蚀剂烘烤条件,形成多个层。取决于层形成条件(包括水的量)、金属抗蚀剂前体的量以及在暴露于光化辐射之前的光致抗蚀剂的烘烤/加热条件,在光致抗蚀剂层中发生一些交联。暴露于光化辐射和暴露后烘烤实质上增加了光致抗蚀剂层的暴露区域中的交联量,并且在一些实施方式中负责大部分交联。

[0102] 例如,在图10A中,在具有第二交联密度(大于上层15c的第一交联密度)的中间层15b上方形成具有第一交联密度的上层15c,该中间层又在具有第三交联密度(大于中间层15b的第二交联密度)的下层15a上方形成。光致抗蚀剂的上层比下层吸收更多的辐射。如图10B所示,当EUV光45穿过多层光致抗蚀剂结构并且该多层光致抗蚀剂结构具有低交联密度和较大能量吸收的上层15c、具有中等交联密度和中等能量吸收的中间层15b以及具有高交联密度和较低的能量吸收的下层15a时,在一些实施方式中,光致抗蚀剂结构的暴露部分的总厚度将具有相同的交联度,从而为光致抗蚀剂图案55提供了改进的LWR而没有T型顶部形状,如图10C所示。

[0103] 在一些实施方式中,在图10A和10B所示的光致抗蚀剂结构中,上光致抗蚀剂层15c比中间光致抗蚀剂层15b薄,并且中间光致抗蚀剂层15b比下光致抗蚀剂层15a薄。在其他实施方式中,在图10A和10B所示的光致抗蚀剂结构中,上光致抗蚀剂层15c的金属抗蚀剂前体浓度低于中间光致抗蚀剂层15b,并且中间光致抗蚀剂层15b的金属抗蚀剂前体浓度低于下

光致抗蚀剂层15a。在其他实施方式中,上光致抗蚀剂层15c在比中间光致抗蚀剂层15b更低的温度或更短的时间下被预暴露烘烤,并且中间光致抗蚀剂层15b在比下光致抗蚀剂层15a更低的温度或更短的时间被预暴露烘烤。在其他实施方式中,在上光致抗蚀剂层15c的沉积操作期间在沉积室中的第二化合物或前体的量(浓度)小于在中间光致抗蚀剂层15b的沉积操作期间的第二化合物或前体的量(浓度),并且在中间光致抗蚀剂层15b的沉积操作期间在沉积室中的第二化合物或前体的量(浓度)是比在下光致抗蚀剂层15a的沉积操作期间的第二化合物或前体的量(浓度)少。在一些实施方式中,通过控制引入到沉积室中的第二化合物或前体的压力、控制引入到沉积室中的第二化合物或前体的流速或控制第二前体或化合物流入沉积室的时间,来控制沉积室中第二化合物或前体的量。在一些实施方式中,第二前体或化合物是水蒸气。

[0104] 在一些实施方式中,基于加工参数确定交联度或交联密度。例如,第二化合物或前体的较高浓度或流速、第二前体或化合物流入沉积室的较长时间量、较高的加热温度或较长的加热沉积的抗蚀剂层的持续时间提供了光致抗蚀剂层的较高交联度或较高交联密度。相反,第二化合物或前体的较低浓度或流速、第二前体或化合物流入沉积室的较短的时间量、较低的加热温度或较短的加热沉积的抗蚀剂层的持续时间提供了光致抗蚀剂层的较低交联度或较低交联密度。

[0105] 在一些实施方式中,光致抗蚀剂层15a、15b、15c中的每一个的厚度在约5nm至约50nm的范围内。在小于约5nm的厚度下,光致抗蚀剂层不具有足够的厚度以如期望的那样充分地发挥作用并且保护下面的基板免受包括蚀刻的后续处理。在大于约50nm的厚度下,没有获得额外的性能改善并且降低了半导体制造工艺效率。

[0106] 在各种实施方式中,采用不同的方法来获得多层光致抗蚀剂结构中的光致抗蚀剂层的排布,如图11A和11B所示。图11A和11B示出了根据本公开实施方式的多层光致抗蚀剂结构的光致抗蚀剂层的参数表。

[0107] 在一个实施方式中,如图11A所示,通过在形成光致抗蚀剂层期间改变沉积室中有机金属前体的浓度来形成多层光致抗蚀剂15,该多层光致抗蚀剂15具有高交联密度的下层15a、中等交联密度的中间层15b和低交联密度的上层15c,对应于图10A的多层光致抗蚀剂结构15。每个光致抗蚀剂层的厚度大约相同,并且沉积室中的水浓度大约相同。通过在形成光致抗蚀剂层期间改变沉积室中的有机金属前体浓度,使得在较低浓度的有机金属前体下形成上层15c,在上层15c高的有机金属前体浓度下形成中间层15b,并且在比中间层15b高的有机金属前体浓度下形成下层15a,从而得到各个层的期望的交联密度。在一些实施方式中,基于加工参数确定各个层的有机金属前体的浓度以及交联度或交联密度。例如,第一化合物或前体的较高浓度或流速或者第一前体或化合物流入沉积室中的时间较长,提供了较高的有机金属前体浓度和光致抗蚀剂层的较高交联度或较高交联密度。相反,第一化合物或前体的较低浓度或流速或者第二前体或第二化合物流入沉积室的时间较短,则提供了较低的有机金属前体浓度和光致抗蚀剂层的较低交联度或较低交联密度。在光致抗蚀剂层形成期间沉积室中有机金属前体的浓度越大,在光致抗蚀剂层形成期间可经历交联的有机金属前体的量越大。

[0108] 在另一个实施方式中,如图11B所示,通过改变光致抗蚀剂沉积室中的水浓度来形成多层光致抗蚀剂结构15,该多层光致抗蚀剂结构15具有高交联密度下层15a中间交联密

度中间层15b和低交联密度上层15c,对应于图10B的多层光致抗蚀剂结构15。每个光致抗蚀剂层的厚度大约相同,并且每个光致抗蚀剂层中的金属浓度大约相同。通过改变光致抗蚀剂沉积室中的水浓度,使得在较低的水浓度下形成上层15c,在比上层15c的形成更大的水浓度下形成中间层15b,并且在比中间层15b的形成更大的浓度下形成下层15a,获得了各个层的期望的交联密度。

[0109] 在一些实施方式中,控制沉积室中的水的量以保持水蒸气浓度小于用于形成沉积室中的光致抗蚀剂层的水蒸气和其他反应物前体或化合物的总重量的约10重量%。在一些实施方式中,基于水和反应物前体或化合物的总量,水蒸气浓度为约0.1重量%至约10重量%。在一些实施方式中,含金属的前体或化合物与水的摩尔比为约1:0.1至约1:2。水蒸气浓度越高,光致抗蚀剂层的交联度或交联密度越高。相反,较低的水蒸气浓度提供了光致抗蚀剂层的较低的交联度或交联密度。如果水蒸气浓度高于约10%,则光致抗蚀剂结构LWR降低。如果水蒸气浓度小于约0.1%,则光致抗蚀剂结构中的交联可能不足。如果交联过少,则在显影操作期间可能会去除不应在显影操作期间去除的部分暴露区域,并且所得图案不具有所需的清晰度。如果在显影操作期间应去除的未暴露区域的部分中交联过多,则可能无法去除,并且所得图案不具有所需的清晰度。

[0110] 在一些实施方式中,基于加工参数确定交联度或交联密度。例如,水蒸气的较高浓度或流速或水蒸气流入沉积室的较长时间提供了光致抗蚀剂层的较高的交联度或较高的交联密度。相反,水蒸气的较低浓度或流速或水蒸气流入沉积室中的时间较短,则光致抗蚀剂层的交联度较低或交联密度较低。

[0111] 在另一个实施方式中,如图12A-12C所示,通过改变光致抗蚀剂层的形成参数(包括H₂O的浓度)、改变含金属的抗蚀剂厚度、改变金属抗蚀剂前体以及改变光致抗蚀剂烘烤条件,上光致抗蚀剂层15c具有最高的交联密度,并且下光致抗蚀剂层15a具有最低的交联密度。在一些实施方式中,上光致抗蚀剂层15c的较高的交联密度防止了脱气问题。在多层光致抗蚀剂结构15的底部上的低交联密度的下光致抗蚀剂层15a更容易被显影剂溶解/去除,从而减少浮渣缺陷。

[0112] 例如,如图12A所示,在具有第二交联密度(小于上层15c的第一交联密度)的中间层15b上方形成具有第一交联密度的上层15c,该中间层又在具有第三交联密度(小于中间层15b的第二交联密度)的下层15a上方形成。光致抗蚀剂的上层比下层吸收更多的辐射。如图12B所示,在一些实施方式中,当EUV光45穿过具有高交联密度和较大能量吸收的上层15c、具有中等交联密度和中等能量吸收的中间层15b以及具有低交联密度和较低能量吸收的下层15a时,光致抗蚀剂结构的暴露部分的总厚度将具有从最高光致抗蚀剂层的高交联度到最低光致抗蚀剂层的低交联度的交联梯度。该结构为光致抗蚀剂图案55提供了较高密度的上层和较低密度的下层,该较高密度的上层防止了光致抗蚀剂的脱气和随后在沉积室中的污染,而较低密度的下层能够改善下光致抗蚀剂层的显影并防止了在下光致抗蚀剂层中形成光致抗蚀剂浮渣,如图12C所示。在一些实施方式中,由于在上部中较高的交联密度和在下部中较低的交联密度,图案化的光致抗蚀剂特征在光致抗蚀剂图案50的上部处比在光致抗蚀剂图案50的下部处具有更宽的宽度,如图12C所示。在一些实施方式中,控制每个光致抗蚀剂层中的交联度,以便获得期望的抗蚀剂轮廓。如果上光致抗蚀剂层和下光致抗蚀剂层之间的交联差异太大,则图案化的抗蚀剂轮廓的所得锥度(taper)可能太大。在一些

实施方式中,上抗蚀剂层和下抗蚀剂层之间的中间层改善了上抗蚀剂层和下抗蚀剂层之间的粘附性。

[0113] 在一些实施方式中,在如图12A和12B所示的光致抗蚀剂结构中,上光致抗蚀剂层15c比中间光致抗蚀剂层15b厚,并且中间光致抗蚀剂层15b比下光致抗蚀剂层15a厚。在其他实施方式中,在如图12A和12B所示的光致抗蚀剂结构中,上光致抗蚀剂层15c具有比中间光致抗蚀剂层15b更高的金属抗蚀剂前体浓度,并且中间光致抗蚀剂层15b具有比下光致抗蚀剂层15a更高的金属抗蚀剂前体浓度。在其他实施方式中,上光致抗蚀剂层15c在比中间光致抗蚀剂层15b更高的温度或更长的时间下被预暴露烘烤,并且中间光致抗蚀剂层15b在比下光致抗蚀剂层15a更高的温度或更长的时间下被预暴露烘烤。在其他实施方式中,在上光致抗蚀剂层15c的沉积操作期间,在沉积室中的第二化合物或前体的量大于在中间光致抗蚀剂层15b的沉积操作期间在沉积室中的第二化合物或前体的量,并且在中间光致抗蚀剂层15b的沉积操作期间在沉积室中的第二化合物或前体的量大于在下光致抗蚀剂层15a的沉积操作期间在沉积室中的第二化合物或前体的量。

[0114] 在另一个实施方式中,如图13A-13C所示,多层光致抗蚀剂结构15包括具有不同交联密度和厚度的多个光致抗蚀剂层15a、15b、15c、15d、15e,以消除浮渣并提供改善的LWR。在一些实施方式中,如本文所公开的,为解决T型顶部形成而调节光致抗蚀剂层形成参数可能不能解决浮渣缺陷和光致抗蚀剂除气。另一方面,在一些实施方式中,如本文所公开的那样,为解决浮渣缺陷和光致抗蚀剂除气问题而调节光致抗蚀剂层形成参数可能不能解决T型顶部形成。因此,在一些实施方式中,形成并排布具有不同交联密度的多个光致抗蚀剂层以消除浮渣和除气,同时提供改进的LWR。例如,在一些实施方式中,在基板10上方形成具有第一厚度和第一交联密度的底层15a。然后,在底层15a上方形成三个中间层15b、15c、15d。三个中间层15b、15c、15d类似于在图10A-10C的实施方式中形成的三个光致抗蚀剂层。具有第二交联密度和第二厚度的上部中间层15d形成在第二中间层15c上方,该第二中间层15c具有大于上部中间层15d的第二交联密度的第三交联密度,该第二中间层15c又形成在下部中间层15b上方,下部中间层15b具有大于第二中间层15c的第三交联密度的第四交联密度并且具有第四厚度。在上部中间层15d上方形成具有第五交联密度和第五厚度的顶层15e。

[0115] 顶层15e的第五交联密度大于底层15a的第一交联密度、上部中间层15d的第二交联密度和第二中间层15c的第三交联密度。底层15a的第一交联密度小于第二中间层15c的第三交联密度、下部中间层15b的第四交联密度和顶层15e的第五交联密度。在一些实施方式中,底层15a的第一厚度小于上部中间层15d的第二厚度、第二中间层15c的第三厚度和下部中间层15b的第四厚度。在一些实施方式中,顶层15e的第五厚度小于上部中间层15d的第二厚度、第二中间层15c的第三厚度和下部中间层15b的第四厚度。

[0116] 在一些实施方式中,底层15a的第一厚度和顶层15e的第五厚度独立地在约0.5nm至约45nm的范围内。在一些实施方式中,上部中间层15d的第二厚度、第二中间层15c的第三厚度和下部中间层15b的第四厚度独立地在约5nm至约50nm的范围内。

[0117] 在本公开的一些实施方式中,不是形成分开的离散光致抗蚀剂层,而是将光致抗蚀剂结构15形成一个连续层,其中在光致抗蚀剂层沉积期间改变光致抗蚀剂沉积参数,以产生具有跨越光致抗蚀剂层的厚度的梯度交联密度的光致抗蚀剂层。在一些实施方式中,光致抗蚀剂的交联密度连续地从在光致抗蚀剂层15/基板10界面处的最大交联密度变

化到在光致抗蚀剂层15的上表面处的最小交联密度。在另一些实施方式中,光致抗蚀剂的交联密度连续地从在光致抗蚀剂层15/基板10界面处的最小交联密度变化到在光致抗蚀剂层15的上表面处的最大交联密度。

[0118] 如图13B所示,将多层光致抗蚀剂结构15逐图案地暴露于EUV光45。顶部光致抗蚀剂层15e的高交联密度减少或防止了光致抗蚀剂多层结构15的除气以及随后对半导体器件处理室和工具的污染。如图13C所示,底部光致抗蚀剂层15a的低交联密度减少或防止了浮渣缺陷。此外,如图13C所示,三个中间层15b、15c、15d从下部中间层向上开始依次排布,具有降低的交联密度,以在暴露于光化辐射后获得大约相同的交联度,从而获得与图10A-10C的实施方式类似的改进的LWR。

[0119] 在一些实施方式中,在形成多层光致抗蚀剂结构15之前,将要图案化的层60布置在基板上,如图14所示。在一些实施方式中,要图案化的层60是金属化层或设置在金属化层上方的介电层,例如钝化层。在其中要被图案化的层60是金属化层的实施方式中,要被图案化的层60由使用金属化工艺和金属沉积技术(包括化学气相沉积、原子层沉积和物理气相沉积(溅射))的导电材料形成。同样地,如果要图案化的层60是介电层,则通过介电层形成技术(包括热氧化、化学气相沉积、原子层沉积和物理气相沉积)来形成要图案化的层60。

[0120] 随后将多层光致抗蚀剂结构15选择性地暴露于光化辐射45以在多层光致抗蚀剂结构中形成暴露区域50和未暴露区域52,如图15A和15B所述,并且在此与图3A和3B相关联地描述。如本文中所解释,在一些实施方式中,光致抗蚀剂层15a、15b是负性光致抗蚀剂。

[0121] 如图16A所示,通过从分配器62分配显影剂57来使未暴露的光致抗蚀剂区域52显影,或者通过干显影操作,如图16B所示,以形成光致抗蚀剂图案55来使未暴露的光致抗蚀剂区域52显影,如图17所示。显影操作类似于本文中参照图4A、4B和5所说明的操作。

[0122] 然后,如图18所示,使用蚀刻操作将光致抗蚀剂层15中的图案55转印到要图案化的层60,并且去除光致抗蚀剂层,如参照图6所解释的,从而在要图案化的层60中形成图案55”。

[0123] 其他实施方式包括在上述操作之前、期间或之后的其他操作。在一些实施方式中,所公开的方法包括形成鳍式场效应晶体管(FinFET)结构。在一些实施方式中,在半导体基板上形成多个有源鳍。这样的实施方式,进一步包括通过图案化的硬掩模的开口蚀刻基板以在基板中形成沟槽;用介电材料填充沟槽;执行化学机械抛光(CMP)工艺以形成浅沟槽隔离(STI)特征;外延生长或凹陷STI特征以形成鳍状有源区。在一些实施方式中,一个或多个栅电极形成在基板上。一些实施方式包括形成栅极间隔物、掺杂的源极/漏极区域、用于栅极/源极/漏极特征的接触部等。在其他实施方式中,目标图案形成为多层互连结构中的金属线。例如,金属线可以形成在基板的层间介电(ILD)层中,该层已经被蚀刻以形成多个沟槽。所述沟槽可以填充有导电材料,例如金属;并且可以使用诸如化学机械平坦化(CMP)的工艺来抛光导电材料,以暴露出图案化的ILD层,从而在ILD层中形成金属线。上面是使用本文描述的方法可以制造和/或改进的装置/结构的非限制性示例。

[0124] 在一些实施方式中,根据本公开的实施方式形成有源部件,诸如二极管、场效应晶体管(FET)、金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)、互补金属氧化物半导体(CMOS)晶体管、双极晶体管、高压晶体管、高频晶体管、FinFET、其他三维(3D)FET、其他存储单元以及其组合。

[0125] 通过调节第二化合物或前体(例如水)的量、改变含金属的光致抗蚀剂的厚度、含金属的光致抗蚀剂前体以及光致抗蚀剂烘烤条件的时间和温度,形成具有不同交联度的合并的多层光致抗蚀剂结构以克服不均匀的曝光问题。本公开的光致抗蚀剂层结构和图案化方法防止了T型顶部抗蚀剂图案轮廓,减少了浮渣缺陷,并且防止了除气和随后对半导体制造加工工具的污染。本公开的实施方式改进了线宽粗糙度以及光致抗蚀剂的暴露部分和未暴露部分之间的区别。本公开的实施方式提供增加的半导体器件产率。

[0126] 本公开的实施方式是一种制造半导体器件的方法,该方法包括在基板上方形形成多层光致抗蚀剂结构,该多层光致抗蚀剂结构包括含金属的光致抗蚀剂。多层光致抗蚀剂结构包括两个或更多个具有不同物理参数的含金属的光致抗蚀剂层。含金属的光致抗蚀剂是第一前体和第二前体的反应产物,并且使用不同的光致抗蚀剂层形成参数来形成多层光致抗蚀剂结构的每一层。不同的光致抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一前体、第一前体的量、第二前体、第二前体的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度以及光致抗蚀剂层的加热条件。使多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案,并且通过将显影剂施加到选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构以形成图案来使潜在图案显影。在一个实施方式中,光化辐射是极紫外辐射。在一个实施方式中,该方法包括在将多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案之后,并且在使该潜在图案显影之前,在50°C至250°C范围内的温度下对多层光致抗蚀剂结构进行暴露后加热。在一个实施方式中,该方法包括在形成每个层之后在50°C至200°C范围的温度下加热每个光致抗蚀剂层。在一个实施方式中,光致抗蚀剂层的不同物理参数包括不同的光致抗蚀剂层交联密度或不同的光致抗蚀剂层厚度。在一个实施方式中,多层光致抗蚀剂结构通过化学气相沉积(CVD)或原子层沉积(ALD)形成。在一个实施方式中,多层光致抗蚀剂结构包括覆盖基板的第一光致抗蚀剂层和覆盖第一光致抗蚀剂层的第二光致抗蚀剂层,该光致抗蚀剂层是第一前体和第二前体的反应产物,通过结合具有第一浓度的第二前体和第一前体形成第一光致抗蚀剂层,并通过结合具有第二浓度的第二前体和第一前体形成第二光致抗蚀剂层,其中第二前体的第一浓度和第二浓度不同。在一个实施方式中,该方法包括在第二光致抗蚀剂层上方形成第三光致抗蚀剂层,其中第三光致抗蚀剂层是通过将具有第三浓度的第二前体和第一前体组合而形成,并且第三浓度不同于第一浓度和第二浓度。在一个实施方式中,改变在基板上方形形成多层光致抗蚀剂结构期间存在的H₂O的量,以提供具有不同物理参数的两个或更多个光致抗蚀剂层。在一个实施方式中,两个或更多个光致抗蚀剂层具有不同的厚度。在一个实施方式中,该方法包括在形成两个或更多个光致抗蚀剂层中的每个光致抗蚀剂层之后执行加热操作。

[0127] 本公开的另一个实施方式是一种形成图案的方法,该方法包括:在基板上形成具有第一物理参数的第一抗蚀剂层;以及在第一抗蚀剂层之上形成具有第二物理参数的第二抗蚀剂层。第一物理参数和第二物理参数是不同的。逐图案地交联第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层,并且去除第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层中未交联的部分以在第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层中形成图案。第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层是第一含金属前体和第二前体的反应产物。使用不同的抗蚀剂层形成参数来形成第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层。不同的抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一含金属前体、第一含金属前体的量、第二前体、第二前体的量、每个抗蚀剂层形成操作的时间长度以及抗蚀剂层的加热条

件。在一个实施方式中,该方法包括在第二抗蚀剂层上方形成具有第三物理参数的第三抗蚀剂层,其中第三物理参数不同于第一物理参数和第二物理参数。在一个实施方式中,第一物理参数和第二物理参数是第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层的交联密度。在一个实施方式中,第一物理参数和第二物理参数是第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层的厚度。在一个实施方式中,该方法包括在形成每个抗蚀剂层之后加热第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层。在一个实施方式中,通过干蚀刻操作去除第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层的未交联的部分。在一个实施方式中,第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层通过原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)形成。在一个实施方式中,逐图案地交联第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层包括将第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层逐图案地暴露于光化辐射,以及在逐图案暴露后加热第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层。在一个实施方式中,光化辐射包括极紫外辐射或电子束。在一个实施方式中,加热第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层的温度为50℃至250℃。

[0128] 本公开的另一个实施方式是一种形成图案的方法,该方法包括:通过在第一气相沉积操作中以第一沉积参数沉积第一光致抗蚀剂组合物以在基板上形成第一光致抗蚀剂层,并且通过在第二气相沉积操作中以第二沉积参数沉积第二光致抗蚀剂组合物以在第一光致抗蚀剂层上形成第二光致抗蚀剂层。第一沉积参数不同于第二沉积参数。第一沉积参数和第二沉积参数是选自以下组成的组中的一个或多个:第一光致抗蚀剂组合物的量、第二光致抗蚀剂组合物的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度、压力、蒸气流速、和光致抗蚀剂层的加热条件。将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案。通过将显影剂施加到选择性暴露的第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层上以形成图案,来使潜在图案显影。在一个实施方式中,第一气相沉积操作和第二气相沉积操作是原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)。在一个实施方式中,该方法包括通过在第三沉积参数下的第三气相沉积操作在第二光致抗蚀剂层上方形成第三光致抗蚀剂层,其中第三沉积参数不同于第一沉积参数和第二沉积参数。在一个实施方式中,第三沉积参数的量在第一沉积参数的量和第二沉积参数的量之间。在一个实施方式中,光化辐射是极紫外辐射或电子束。在一个实施方式中,该方法包括在将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案之后,并且在使潜在图案显影之前,将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层在50℃至250℃的温度下进行暴露后加热。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层包括含金属的光致抗蚀剂组合物。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层具有不同的厚度。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层具有不同的交联密度。

[0129] 本公开的另一个实施方式是一种制造半导体器件的方法,该方法包括通过在沉积室中以第一水蒸气浓度进行气相沉积操作,来在基板上方形形成第一光致抗蚀剂层。通过在沉积室中以第二水蒸气浓度进行第二气相沉积操作,来在第一光致抗蚀剂层上方形成第二光致抗蚀剂层。第一水蒸气浓度和第二水蒸气浓度不同。将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案。通过将显影剂施加到选择性暴露的第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层上以形成图案,来使潜在图案显影。在一个实施方式中,第二水蒸气浓度大于第一水蒸气浓度。在一个实施方式中,第一水蒸气浓度大于第二水蒸气浓度。在一个实施方式中,该方法包括通过在第三水蒸气浓度下进行第三气相沉积操作,来在第二光致抗蚀剂层上形成第三光致抗蚀剂层,其中第三水蒸气浓度不同于第一水

蒸气浓度和第三水蒸气浓度。在一个实施方式中,第二水蒸气浓度大于第一水蒸气浓度,并且第三水蒸气浓度大于第二水蒸气浓度。在一个实施方式中,第一水蒸气浓度大于第二水蒸气浓度,并且第二水蒸气浓度大于第三水蒸气浓度。在一个实施方式中,沉积室是原子层沉积室或化学气相沉积室。在一个实施方式中,显影剂是等离子体蚀刻剂。在一个实施方式中,该方法包括在使潜在图案显影之后蚀刻基板的暴露部分。

[0130] 本公开的另一个实施方式是一种制造半导体器件的方法,包括在基板上方沉积有机金属前体和第二前体的反应产物,以在基板上方形成第一抗蚀剂层,该第一抗蚀剂层具有第一浓度的第二前体。有机金属前体和第二前体的反应产物沉积在第一抗蚀剂层上方,以形成第二抗蚀剂层,该第二抗蚀剂层具有第二浓度的第二前体。第二浓度不同于第一浓度。有机金属前体各自独立地具有式: $M_aR_bX_c$,其中M是选自Sn、Bi、Sb、In和Te的一种或多种;R为取代或未取代的烷基、烯基或羧酸酯基团;X是卤素或磺酸酯基团,且 $1 \leq a \leq 2, b \geq 1, c \geq 1$,并且 $b+c \leq 5$ 。第二前体各自独立地选自水、胺、硼烷和膦。将第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层逐图案地交联,以在第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层中形成潜在图案。通过将显影剂施加到逐图案地交联的第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层上以形成暴露基板的一部分的图案,来使潜在图案显影。在一个实施方式中,第二浓度大于第一浓度。在一个实施方式中,第一浓度大于第二浓度。在一个实施方式中,该方法包括在逐图案交联之前在第二抗蚀剂层上方沉积有机金属前体和第二前体的反应产物,以在第二抗蚀剂层上方形成第三抗蚀剂层,该第三抗蚀剂层具有第三浓度的第二前体,其中第三浓度不同于第一浓度和第二浓度。在一个实施方式中,第二浓度大于第一浓度,并且第三浓度大于第一浓度。在一个实施方式中,第一浓度大于第二浓度,并且第二浓度大于第三浓度。在一个实施方式中,第一抗蚀剂层、第二抗蚀剂层和第三抗蚀剂层由相同的有机金属前体形成。在一个实施方式中,第一抗蚀剂层、第二抗蚀剂层和第三抗蚀剂层由相同的第二前体形成。在一个实施方式中,逐图案交联抗蚀剂层包括:使第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层逐图案地暴露于极紫外辐射;以及加热经逐图案地暴露的第一抗蚀剂层和第二抗蚀剂层。在一个实施方式中,加热在50°C至250°C范围的温度下进行。在一个实施方式中,胺是氨或肼。在一个实施方式中,胺、硼烷或膦包含卤化物取代基。

[0131] 另一个实施方式是一种制造半导体器件的方法,该方法包括通过气相沉积操作在基板上方沉积有机金属前体和第二前体的反应产物,以在基板上方形成第一光致抗蚀剂层,该第一光致抗蚀剂层具有第一浓度的第二前体。通过气相沉积操作将有机金属前体和第二前体的反应产物沉积在第一光致抗蚀剂层上方,以在第一光致抗蚀剂层上方形成第二光致抗蚀剂层,该第二光致抗蚀剂层具有第二浓度的第二前体。第二浓度不同于第一浓度。有机金属前体各自独立地具有式: $M_aR_bX_c$,其中M是选自Sn、Bi、Sb、In和Te的一种或多种;R为取代或未取代的烷基、烯基或羧酸酯基团;X是卤素或磺酸酯基团;且 $1 \leq a \leq 2, b \geq 1, c \geq 1$,并且 $b+c \leq 5$ 。第二前体各自独立地选自水、胺、硼烷和膦。将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以在第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层中形成潜在图案。通过将显影剂施加到选择性地暴露的第一光致抗蚀剂层和第二抗蚀剂层上来使潜在图案显影,以形成暴露基板的一部分的图案。在一个实施方式中,该方法包括在选择性地暴露第一前体和第二前体之前,通过气相沉积操作在第二光致抗蚀剂层上方沉积有机金属前体和第二前体的反应产物,以形成第三光致抗蚀剂层,该第三光致抗蚀剂层具有第三浓

度的第二前体,其中第三浓度不同于第一浓度和第二浓度。在一个实施方式中,该方法包括在选择性地暴露之后,在使潜在图案显影之前,在50°C至250°C范围的温度下加热第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层和第三光致抗蚀剂层。在一个实施方式中,气相沉积操作选自化学气相沉积或原子层沉积。在一个实施方式中,该方法包括在形成第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层和第三光致抗蚀剂层中的每一个之后并且在选择性暴露之前,将第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层和第三光致抗蚀剂层在50°C至200°C范围的温度下加热。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层和第三光致抗蚀剂层具有不同的厚度。在一个实施方式中,X是被一个或多个胺基取代的磺酸酯基。在一个实施方式中,烷基、烯基或羧酸酯基团被一个或多个氟基团取代。在一个实施方式中,胺、硼烷或磷包含卤化物取代基。在一个实施方式中,光化辐射是极紫外辐射或电子束。

[0132] 本公开的另一个实施方式是一种制造半导体器件的方法,包括:通过原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)在基板上方沉积第一光致抗蚀剂层,以及通过ALD或CVD在第一光致抗蚀剂层上方沉积第二光致抗蚀剂层。第一光致抗蚀剂层包含第一光致抗蚀剂组合物,其包含第一化合物和第二化合物的第一反应产物,并且第二光致抗蚀剂层包含第二光致抗蚀剂组合物,其包含第一化合物和第二化合物的第二反应产物。第一化合物独立地选自叔丁基三(二甲基氨基)锡、异丁基三(二甲基氨基)锡、正丁基三(二甲基氨基)锡、仲丁基三(二甲基氨基)锡、异丙基三(二甲基氨基)锡、正丙基三(二乙基氨基)锡、叔丁基三(叔丁氧基)锡、异丁基三(丁氧基)锡、正丁基三(丁氧基)锡、仲丁基三(丁氧基)锡、异丙基(三)二甲基氨基锡和正丙基三(丁氧基)锡。第二化合物独立地选自水、胺、硼烷和磷。第一光致抗蚀剂组合物中第二化合物的浓度不同于第二光致抗蚀剂组合物中第二化合物的浓度。将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案。通过将显影剂施加到选择性暴露的第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层上来使潜在图案显影,以形成暴露基板的一部分的图案。在一个实施方式中,该方法包括去除通过显影暴露的基板的一部分。在一个实施方式中,去除通过显影的基板的一部分包括蚀刻基板。在一个实施方式中,光化辐射是极紫外辐射或电子束。在一个实施方式中,该方法包括在将第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案之后以及在使潜在图案显影之前,在50°C至250°C范围内的温度下加热第一光致抗蚀剂层和第二光致抗蚀剂层。在一个实施方式中,第一化合物被一个或多个氟基团取代。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂组合物中的第一化合物与第二光致抗蚀剂组合物中的第一化合物相同。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂组合物中的第二化合物与第二光致抗蚀剂组合物中的第二化合物相同。在一个实施方式中,该方法包括经由ALD或CVD在第二光致抗蚀剂层上方沉积第三光致抗蚀剂层,其中第三光致抗蚀剂层包含第三光致抗蚀剂组合物,该第三光致抗蚀剂组合物包含第一化合物和第二化合物的第三反应产物,并且第三光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓度大于第二光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓度,并且第二光致抗蚀剂组合物中第二化合物的浓度大于第一光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓度。在一个实施方式中,该方法包括经由ALD或CVD在第二光致抗蚀剂层上方沉积第三光致抗蚀剂层,其中第三光致抗蚀剂层包含第三光致抗蚀剂组合物,该第三光致抗蚀剂组合物包含第一化合物和第二化合物的第三反应产物,并且第三光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓度小于第二光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓度,并且第二光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓

度小于第一光致抗蚀剂组合物中的第二化合物的浓度。在一个实施方式中,胺是氨或肼。在一个实施方式中,胺、硼烷或磷包含卤化物取代基。

[0133] 本公开的另一个实施方式是一种制造半导体器件的方法,包括在基板上方形形成多层抗蚀剂结构,其中该多层抗蚀剂结构包括两个或更多个抗蚀剂层。两个或更多个抗蚀剂层中的每一个包含有机金属化合物与选自水、胺、硼烷和磷的化合物的反应产物。两个或更多个抗蚀剂层中的每一个具有不同的物理参数。逐图案交联多层抗蚀剂结构,以在多层抗蚀剂结构中形成潜在图案。通过将显影剂施加到逐图案交联的多层抗蚀剂结构层上以在多层抗蚀剂结构中形成图案,来使潜在图案显影。在一个实施方式中,逐图案交联多层抗蚀剂结构包括将两个或更多个抗蚀剂层逐图案地暴露于光化辐射,以及在逐图案暴露之后加热两个或更多个抗蚀剂层。在一个实施方式中,光化辐射包括极紫外辐射或电子束。在一个实施方式中,加热两个或更多个抗蚀剂层包括在50°C至250°C范围内的温度下加热两个或更多个抗蚀剂层。在一个实施方式中,物理参数是两个或更多个抗蚀剂层的交联密度。在一个实施方式中,物理参数是两个或更多个抗蚀剂层的厚度。在一个实施方式中,有机金属化合物具有式: $M_aR_bX_c$,其中M是选自由Sn、Bi、Sb、In和Te中的一种或多种;R为取代或未取代的烷基、烯基或羧酸酯基团;X是卤素或磺酸酯基团; $1 \leq a \leq 2, b \geq 1, c \geq 1, b+c \leq 5$ 。在一个实施方式中,烷基、烯基或羧酸酯基团被一个或多个氟基团取代。在一个实施方式中,磺酸酯基团被一个或多个胺基取代。在一个实施方式中,两个或更多个抗蚀剂层包括3至6个抗蚀剂层。在一个实施方式中,胺是氨或肼。在一个实施方式中,胺、硼烷或磷包含卤化物取代基。

[0134] 本公开的另一个实施方式是一种形成图案的方法,该方法包括:在基板上方形形成第一光致抗蚀剂层,以及在第一光致抗蚀剂层上方形成第二光致抗蚀剂层。在第二光致抗蚀剂层上方形成第三光致抗蚀剂层。在第三光致抗蚀剂层上方形成第四光致抗蚀剂层。在第四光致抗蚀剂层上方形成第五光致抗蚀剂层。第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层、第三光致抗蚀剂层、第四光致抗蚀剂层和第五光致抗蚀剂层具有不同的物理参数,并且第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层、第三光致抗蚀剂层、第四光致抗蚀剂层和第五光致抗蚀剂层形成多层光致抗蚀剂结构。将多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案。通过将显影剂施加到选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构上以形成图案,来使潜在图案显影。在一个实施方式中,光化辐射是极紫外辐射。在一个实施方式中,该方法包括在将多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案之后,并且在使该潜在图案显影之前,在50°C至250°C范围内的温度下对多层光致抗蚀剂结构进行暴露后加热。在一个实施方式中,光致抗蚀剂层包括含金属的光致抗蚀剂组合物。在一个实施方式中,光致抗蚀剂层的不同物理参数包括不同的交联密度或不同的光致抗蚀剂层厚度。在一个实施方式中,第一光致抗蚀剂层具有第一交联密度,第二光致抗蚀剂层具有第二交联密度,第三光致抗蚀剂层具有第三交联密度,第四光致抗蚀剂层具有第四交联密度,第五光致抗蚀剂层具有第五交联密度,第二交联密度大于第一交联密度、第三交联密度和第四交联密度,并且第三交联密度大于第一交联密度和第四交联密度。在一个实施方式中,该方法包括在形成第一光致抗蚀剂层、第二光致抗蚀剂层、第三光致抗蚀剂、第四光致抗蚀剂层和第五光致抗蚀剂层中的每一个之后执行加热操作。

[0135] 下面描述一些示例性实施方式:

[0136] 实施方式1. 制造半导体器件的方法,包括:

- [0137] 在基板上方形形成包括含金属的光致抗蚀剂的多层光致抗蚀剂结构，
- [0138] 其中所述多层光致抗蚀剂结构包括两个或更多个具有不同物理参数的含金属的光致抗蚀剂层，
- [0139] 其中所述含金属的光致抗蚀剂是第一前体和第二前体的反应产物，并且
- [0140] 其中使用不同的光致抗蚀剂层形成参数，形成多层光致抗蚀剂结构的每一层，
- [0141] 其中，所述不同的光致抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个：第一前体、第一前体的量、第二前体、第二前体的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度以及光致抗蚀剂层的加热条件；
- [0142] 选择性地将所述多层光致抗蚀剂结构暴露于光化辐射以形成潜在图案；并且
- [0143] 通过将显影剂施加到选择性暴露的多层光致抗蚀剂结构上以形成图案来使所述潜在图案显影。
- [0144] 实施方式2.根据实施方式1所述的方法，其中，所述光化辐射是极紫外辐射。
- [0145] 实施方式3.根据实施方式1所述的方法，还包括在将所述多层光致抗蚀剂结构选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案之后，并且在使所述潜在图案显影之前，将所述多层光致抗蚀剂结构在50℃至250℃的温度下进行暴露后加热。
- [0146] 实施方式4.根据实施方式1所述的方法，还包括在形成每个层之后，在50℃至200℃范围的温度下加热每个光致抗蚀剂层。
- [0147] 实施方式5.根据实施方式1所述的方法，其中，所述光致抗蚀剂层的所述不同物理参数包括不同的交联密度或不同的光致抗蚀剂层厚度。
- [0148] 实施方式6.根据实施方式1所述的方法，其中，所述多层光致抗蚀剂结构通过化学气相沉积 (CVD) 或原子层沉积 (ALD) 形成。
- [0149] 实施方式7.根据实施方式1所述的方法，其中：
- [0150] 所述多层光致抗蚀剂结构包括覆盖所述基板的第一光致抗蚀剂层和覆盖所述第一光致抗蚀剂层的第二光致抗蚀剂层，
- [0151] 所述光致抗蚀剂层是第一前体和第二前体的反应产物，
- [0152] 通过组合具有第一浓度的第二前体和第一前体形成所述第一光致抗蚀剂层，
- [0153] 通过组合具有第二浓度的第二前体和第一前体形成所述第二光致抗蚀剂层，以及
- [0154] 所述第二前体的第一浓度和第二浓度彼此不同。
- [0155] 实施方式8.根据实施方式7所述的方法，还包括在所述第二光致抗蚀剂层上方形成第三光致抗蚀剂层，
- [0156] 其中，通过组合具有第三浓度的第二前体和第一前体形成所述第三光致抗蚀剂层，并且
- [0157] 所述第三浓度不同于所述第一浓度和所述第二浓度。
- [0158] 实施方式9.根据实施方式1所述的方法，其中改变在所述基板上形成所述多层光致抗蚀剂结构期间存在的H₂O的量，以提供具有不同物理参数的所述两个或更多个光致抗蚀剂层。
- [0159] 实施方式10.根据实施方式1所述的方法，其中，所述两个或更多个光致抗蚀剂层具有不同的厚度。
- [0160] 实施方式11.根据实施方式1所述的方法，还包括在形成所述两个或更多个光致抗

蚀剂层中的每个光致抗蚀剂层之后执行加热操作。

[0161] 实施方式12.一种形成图案的方法,包括:

[0162] 在基板上形成具有第一物理参数的第一抗蚀剂层;

[0163] 在所述第一抗蚀剂层上方形成具有第二物理参数的第二抗蚀剂层,其中所述第一物理参数和所述第二物理参数不同;

[0164] 逐图案地交联所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层;并且

[0165] 去除所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层的未交联的部分以在所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层中形成图案,

[0166] 其中所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层是第一含金属前体和第二前体的反应产物,

[0167] 其中,使用不同的抗蚀剂层形成参数,形成所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层,

[0168] 其中,所述不同的抗蚀剂层形成参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一含金属前体、第一含金属前体的量、第二前体、第二前体的量、每个抗蚀剂层形成操作的时间长度以及抗蚀剂层的加热条件。

[0169] 实施方式13.根据实施方式12所述的方法,还包括:在所述第二抗蚀剂层上方形成具有第三物理参数的第三抗蚀剂层,其中,所述第三物理参数不同于所述第一物理参数和所述第二物理参数。

[0170] 实施方式14.根据实施方式12所述的方法,其中,所述第一物理参数和所述第二物理参数是所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层的交联密度。

[0171] 实施方式15.根据实施方式12所述的方法,其中,所述第一物理参数和所述第二物理参数是所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层的厚度。

[0172] 实施方式16.根据实施方式12所述的方法,还包括在形成每个抗蚀剂层之后加热所述第一抗蚀剂层和所述第二抗蚀剂层。

[0173] 实施方式17.一种形成图案的方法,包括:

[0174] 通过在第一气相沉积操作中以第一沉积参数沉积第一光致抗蚀剂组合物,来在基板上形成第一光致抗蚀剂层;

[0175] 通过在第二气相沉积操作中以第二沉积参数沉积第二光致抗蚀剂组合物,来在所述第一光致抗蚀剂层上形成第二光致抗蚀剂层,

[0176] 其中所述第一沉积参数不同于所述第二沉积参数,以及

[0177] 其中,所述第一沉积参数和所述第二沉积参数是选自由以下组成的组中的一个或多个:第一光致抗蚀剂组合物的量、第二光致抗蚀剂组合物的量、每个光致抗蚀剂层形成操作的时间长度、压力、蒸气流速、以及光致抗蚀剂层的加热条件;

[0178] 将所述第一光致抗蚀剂层和所述第二光致抗蚀剂层选择性地暴露于光化辐射以形成潜在图案;并且

[0179] 通过将显影剂施加到选择性暴露的第一光致抗蚀剂层和所述第二光致抗蚀剂层上以形成图案,来使所述潜在图案显影。

[0180] 实施方式18.根据实施方式17所述的方法,其中,所述第一气相沉积操作和所述第二气相沉积操作是原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)。

[0181] 实施方式19.根据实施方式17所述的方法,还包括:通过在第三沉积参数下的第三气相沉积操作,在所述第二光致抗蚀剂层上形成第三光致抗蚀剂层,

[0182] 其中所述第三沉积参数不同于所述第一沉积参数和所述第二沉积参数。

[0183] 实施方式20.根据实施方式19所述的方法,其中,所述第三沉积参数的量在所述第一沉积参数的量与所述第二沉积参数的量之间。

[0184] 前面概述了几个实施方式或示例的特征,以便本领域技术人员可以更好地理解本公开的各方面。本领域技术人员应该理解,他们可以容易地将本公开用作设计或修改其他过程和结构的基础,以进行与本文介绍的实施方式或示例相同的目的和/或实现相同的优点。本领域技术人员还应该认识到,此类等同构造不脱离本公开的精神和范围,并且在不脱离本公开的精神和范围的情况下,他们可以在此进行各种改变、替换和变更。

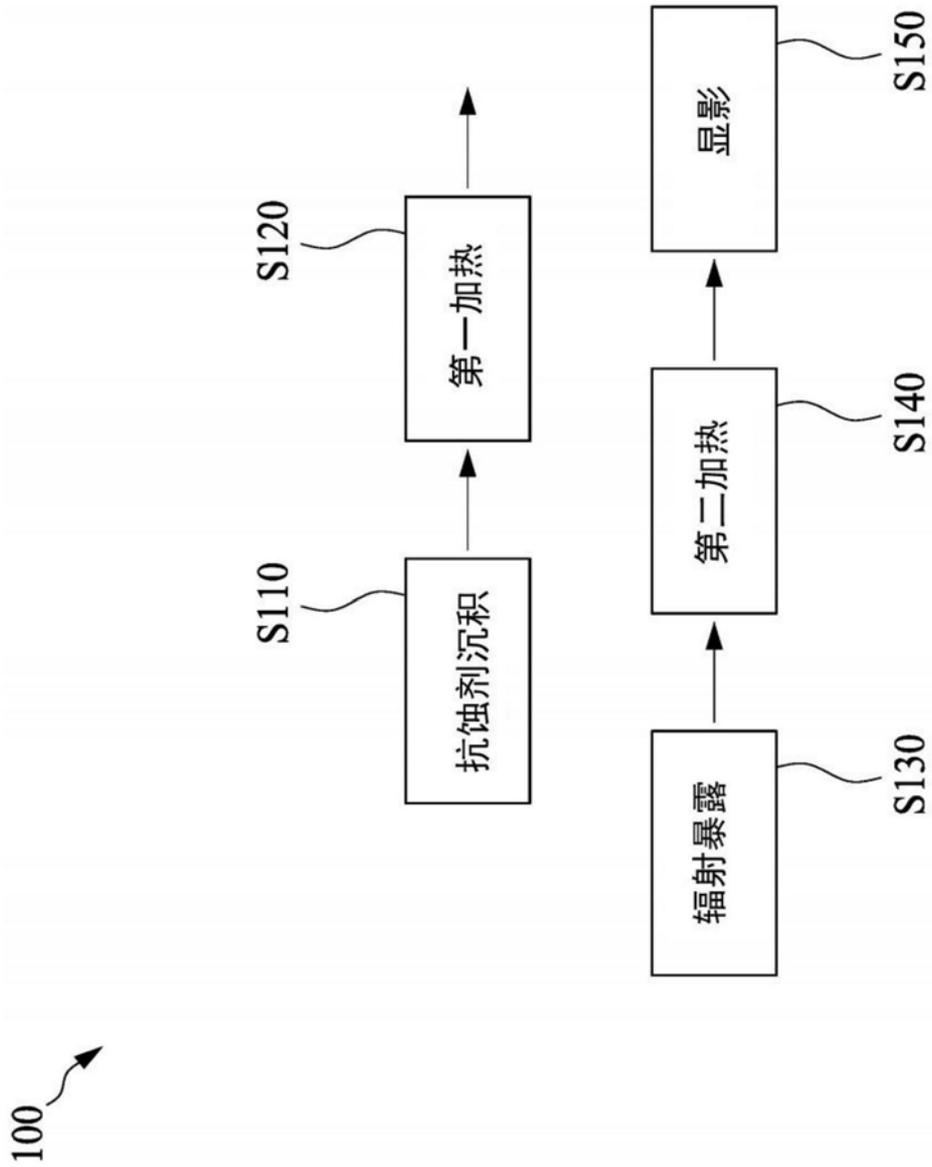


图1

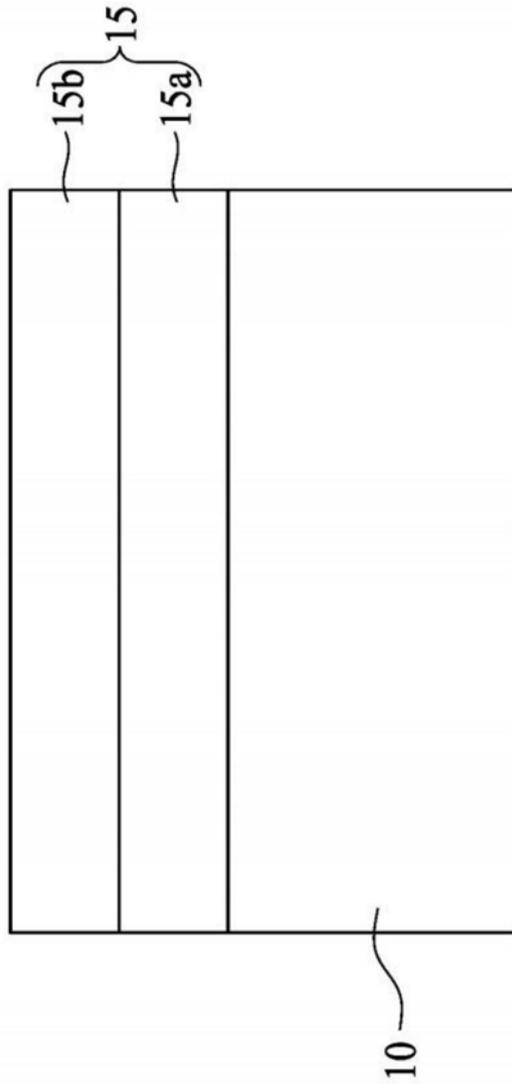


图2

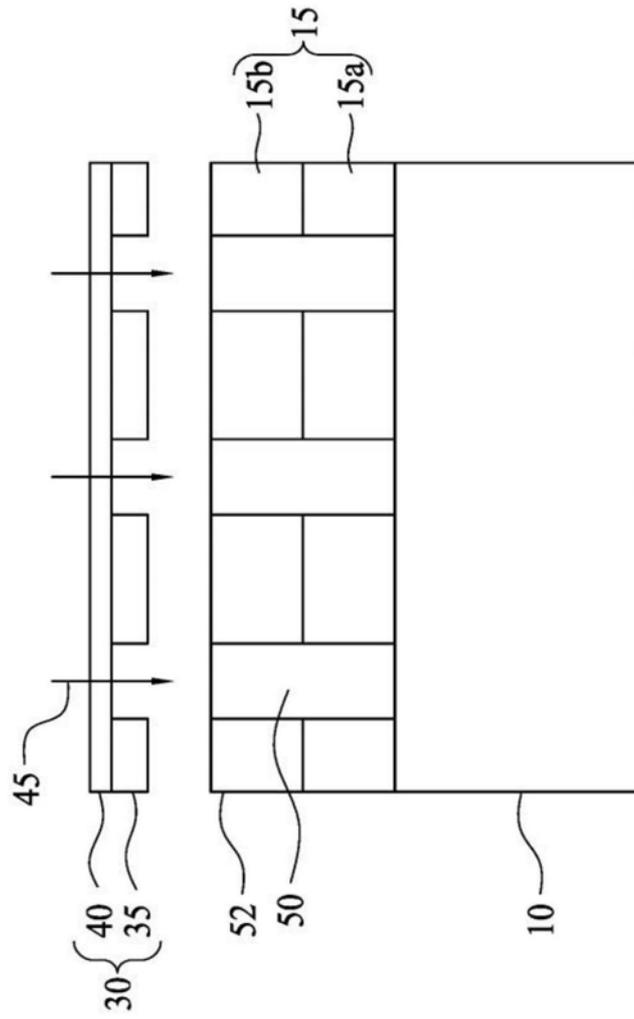


图3A

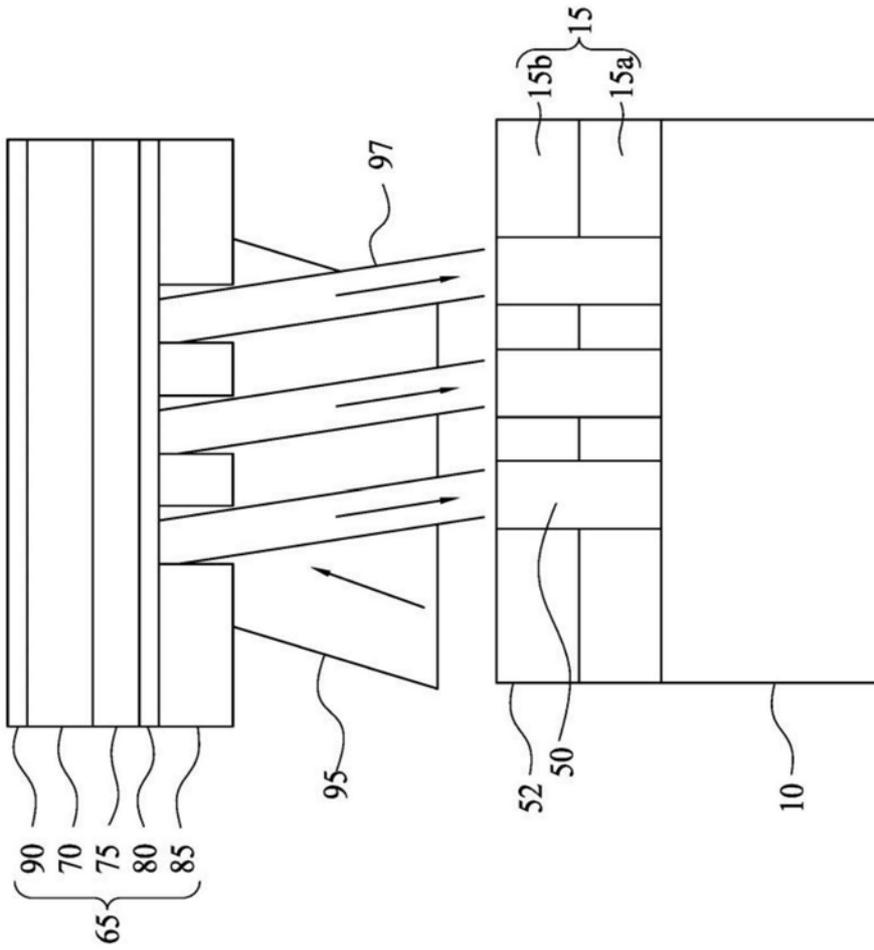


图3B

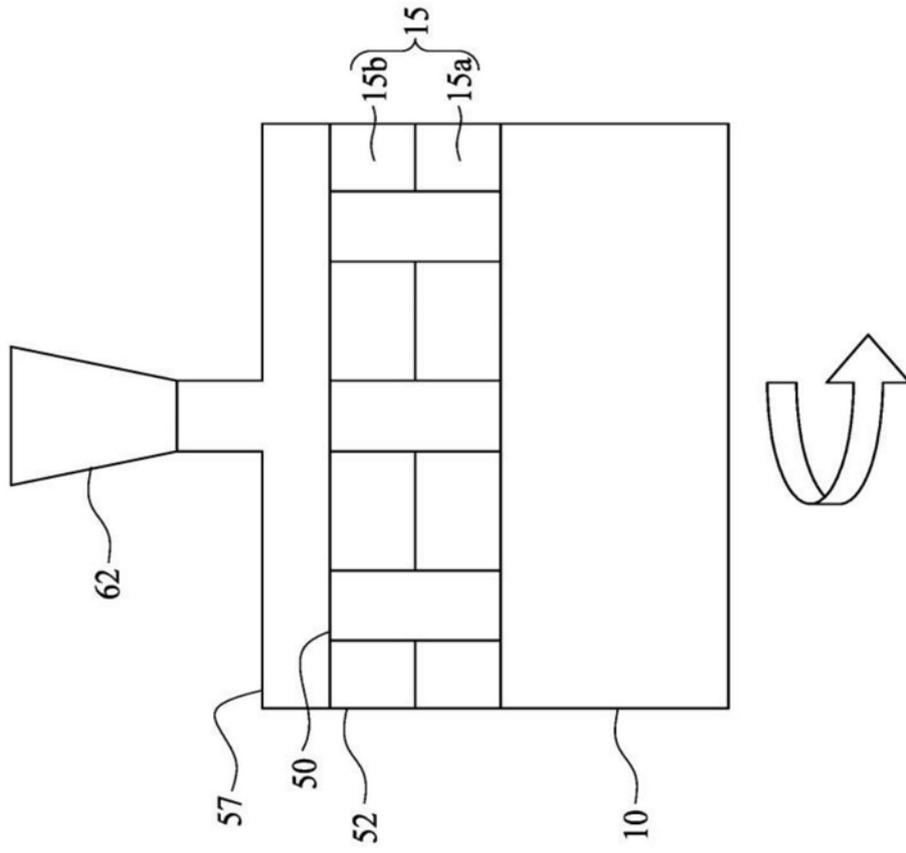


图4A

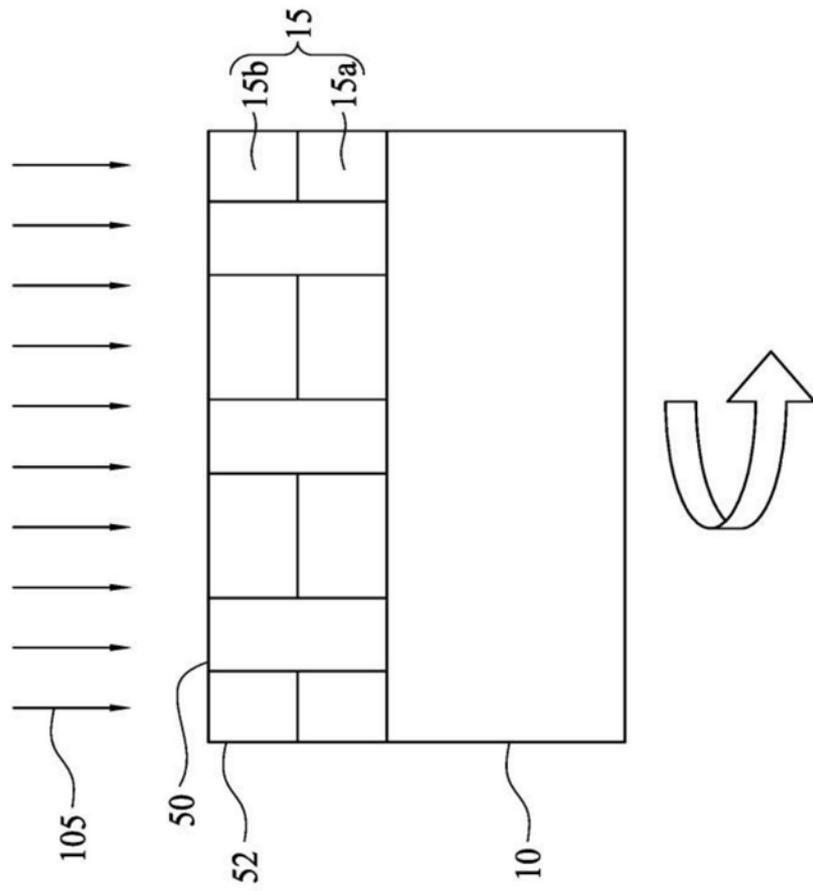


图4B

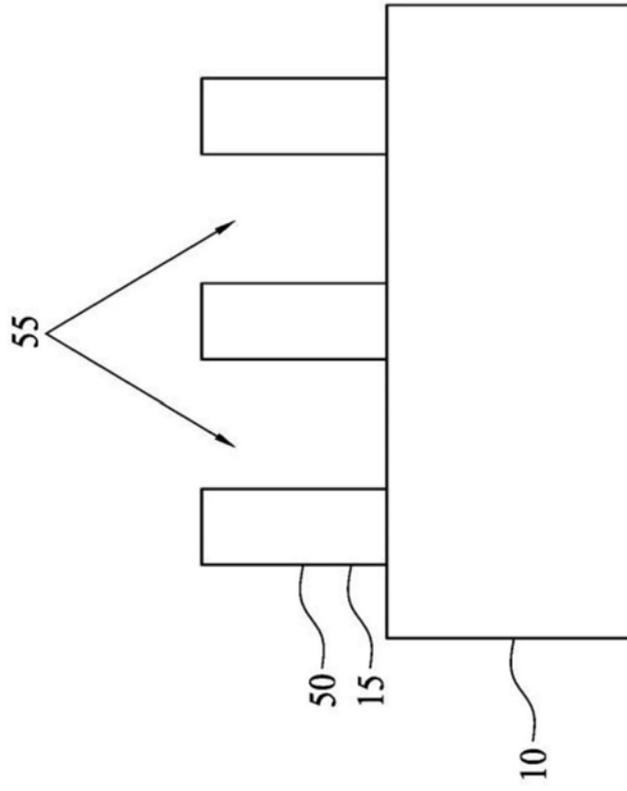


图5

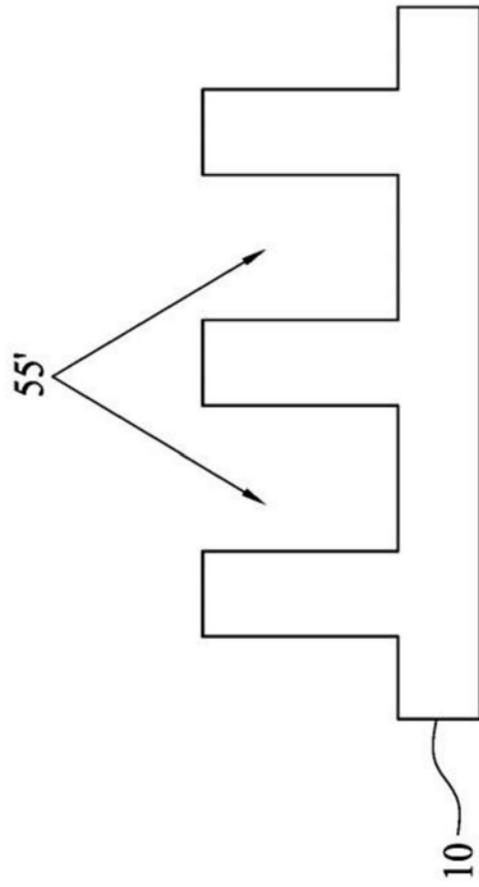


图6

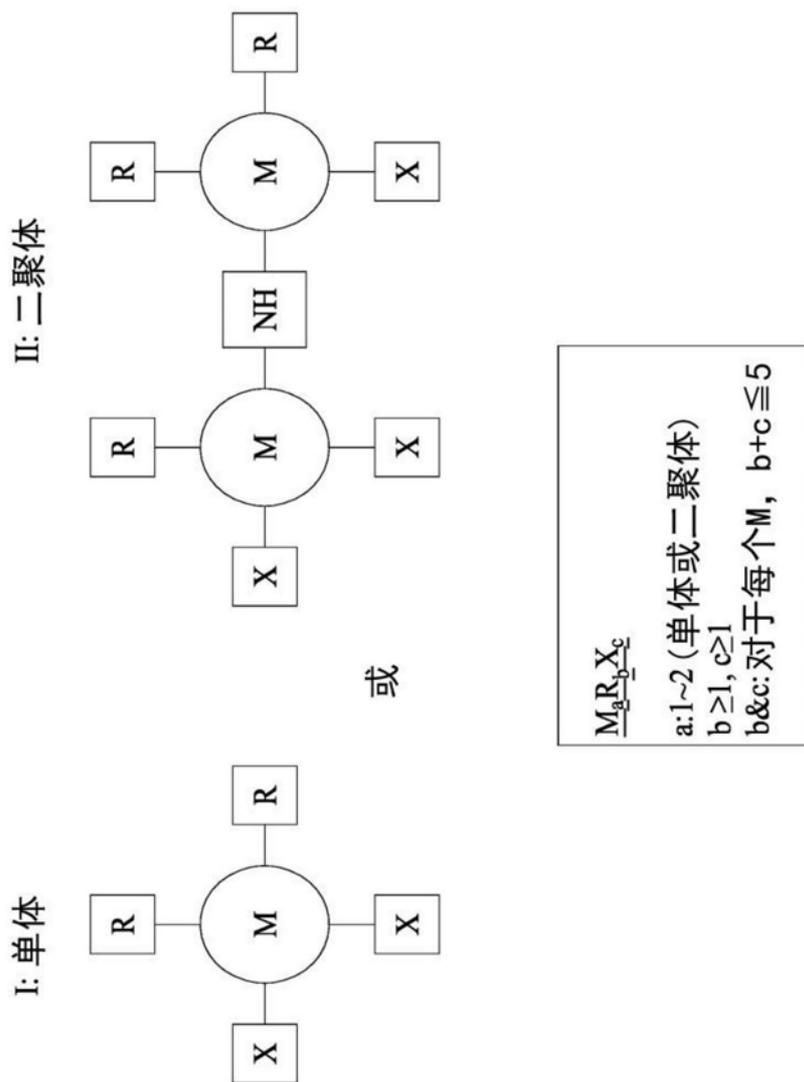


图7A

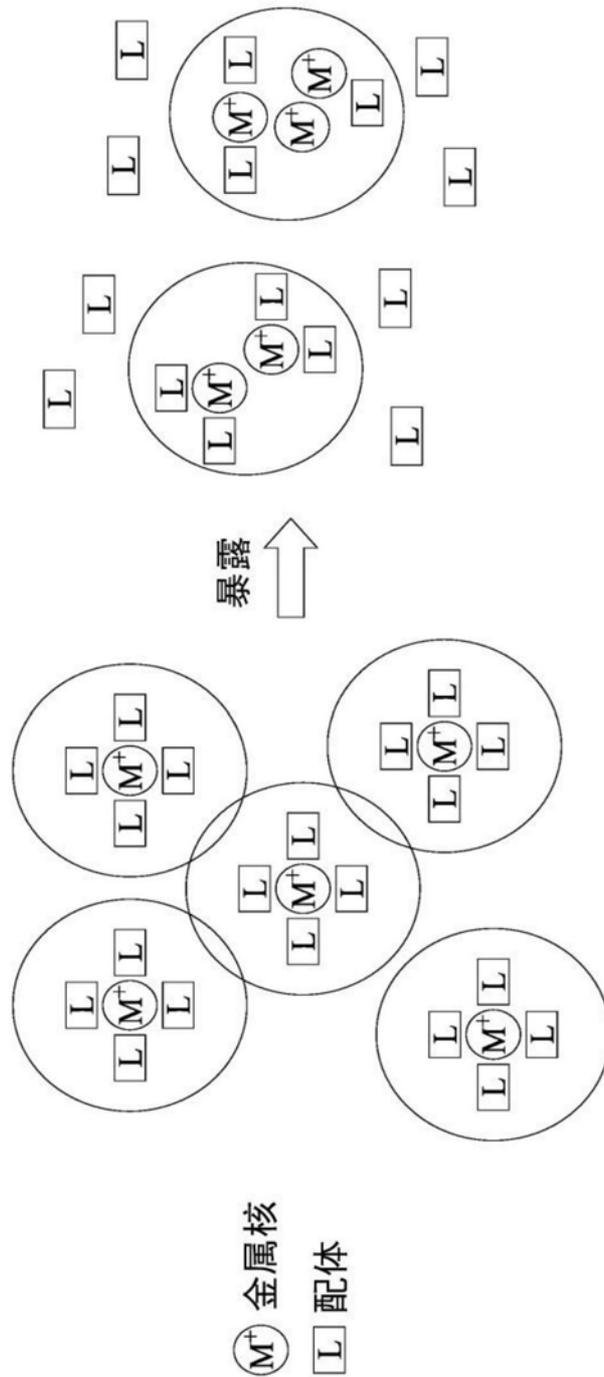


图7B

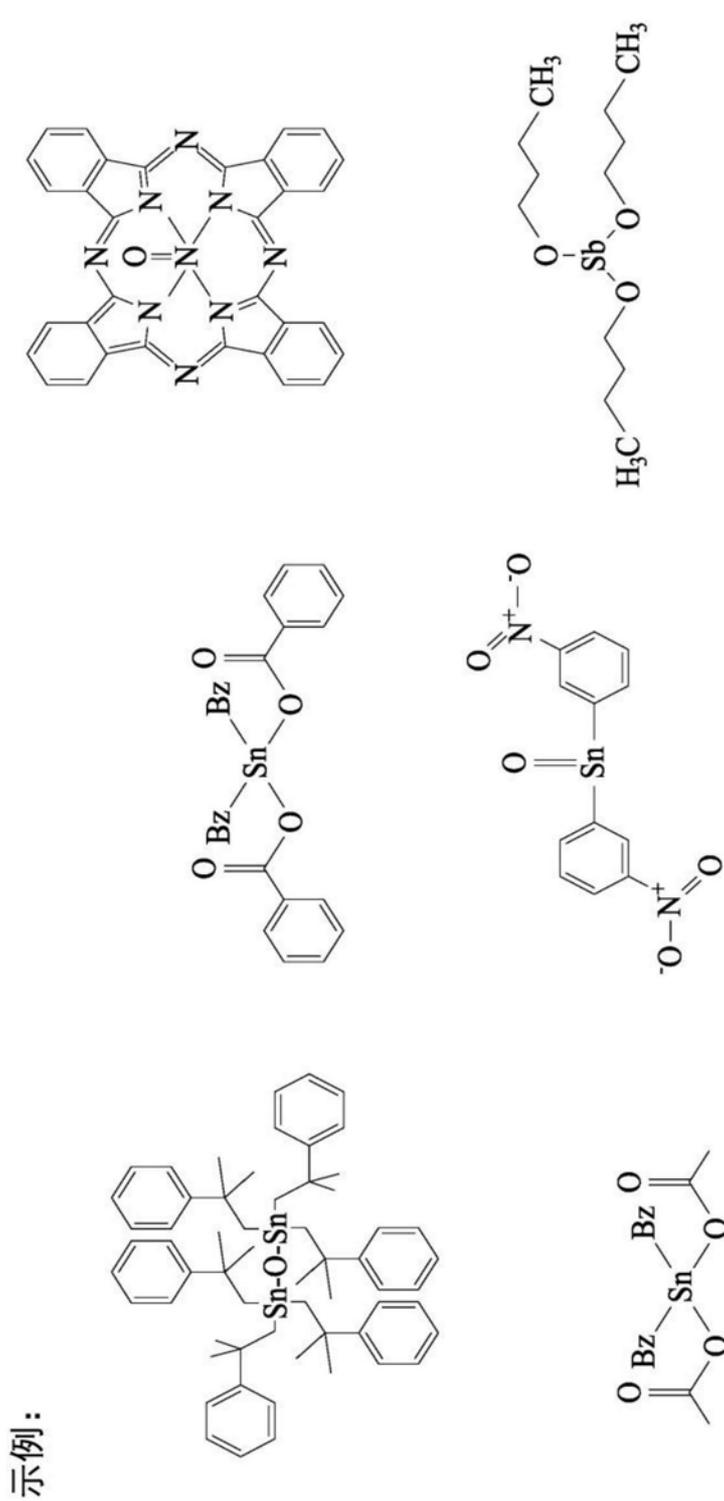


图7C

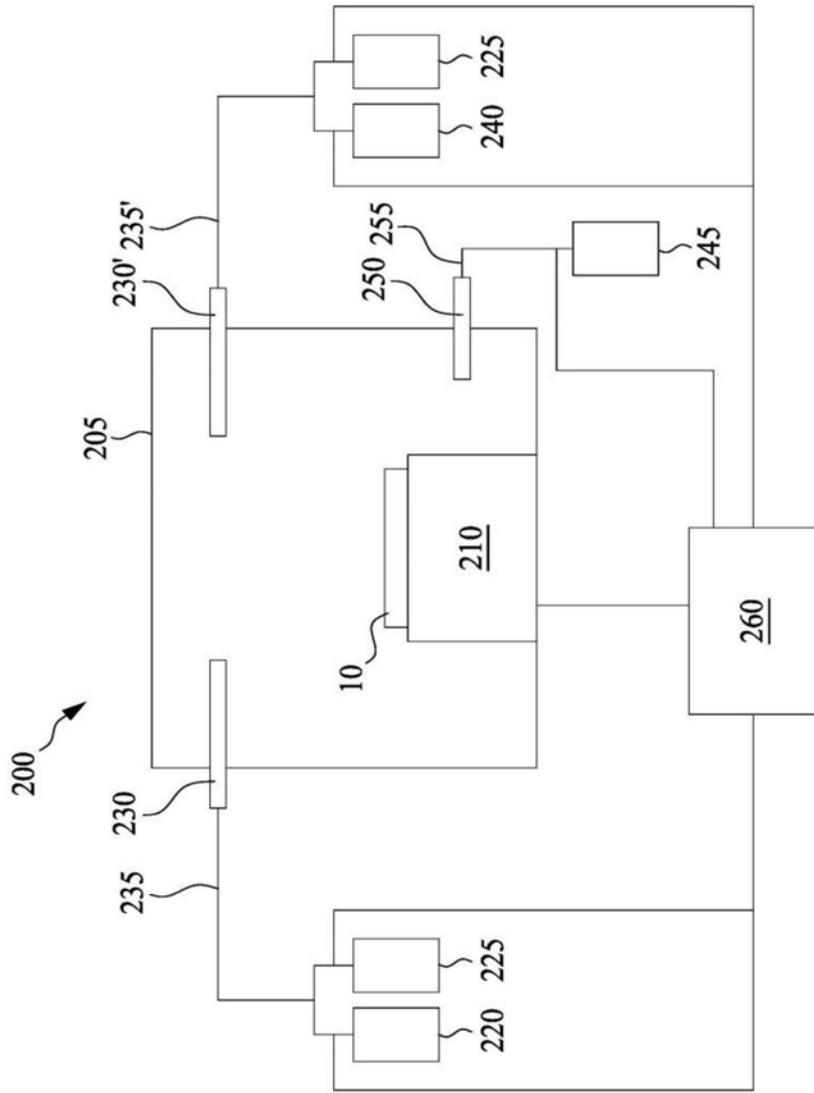


图8

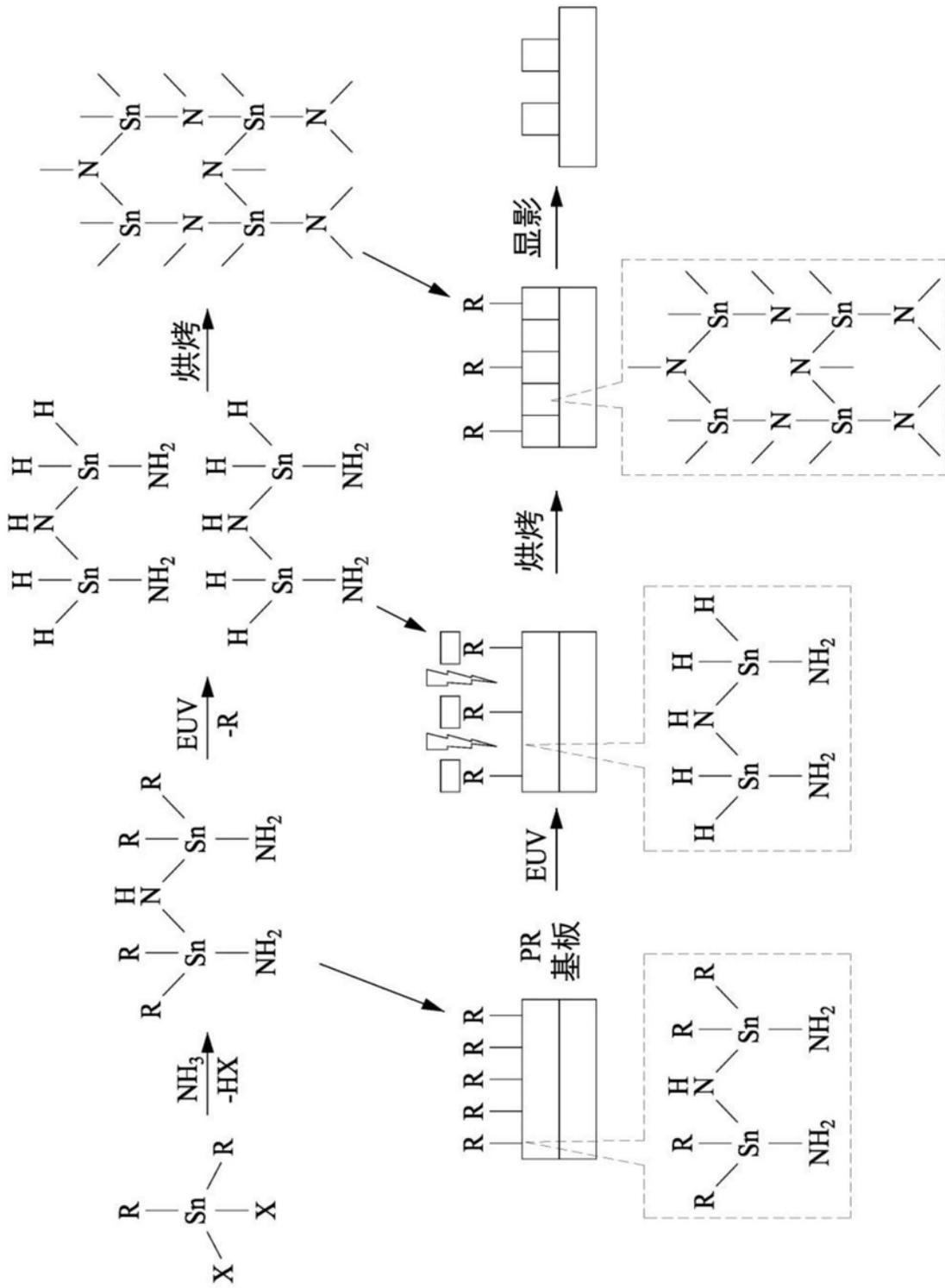


图9

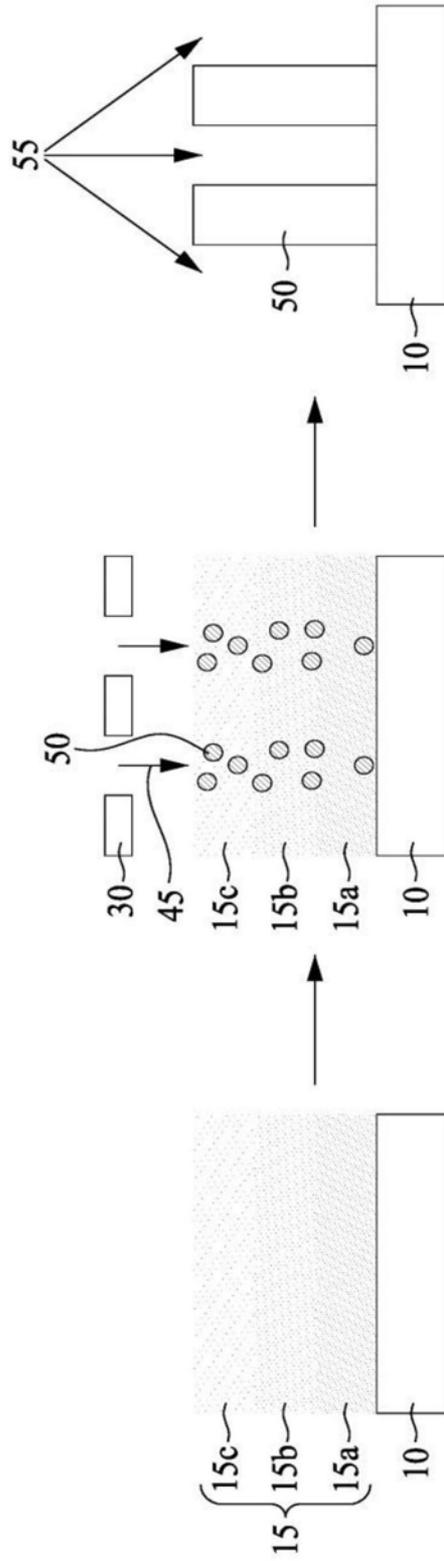


图 10A

图 10B

图 10C

	交联密度	厚度	有机金属 前体浓度	H ₂ O%
顶层	低	相同	低	相同
中间层	中等	相同	中等	相同
底层	高	相同	高	相同

图11A

	交联密度	厚度	有机金属前体浓度	H ₂ O%
顶层	低	相同	相同	低
中间层	中等	相同	相同	中等
底层	高	相同	相同	高

图11B

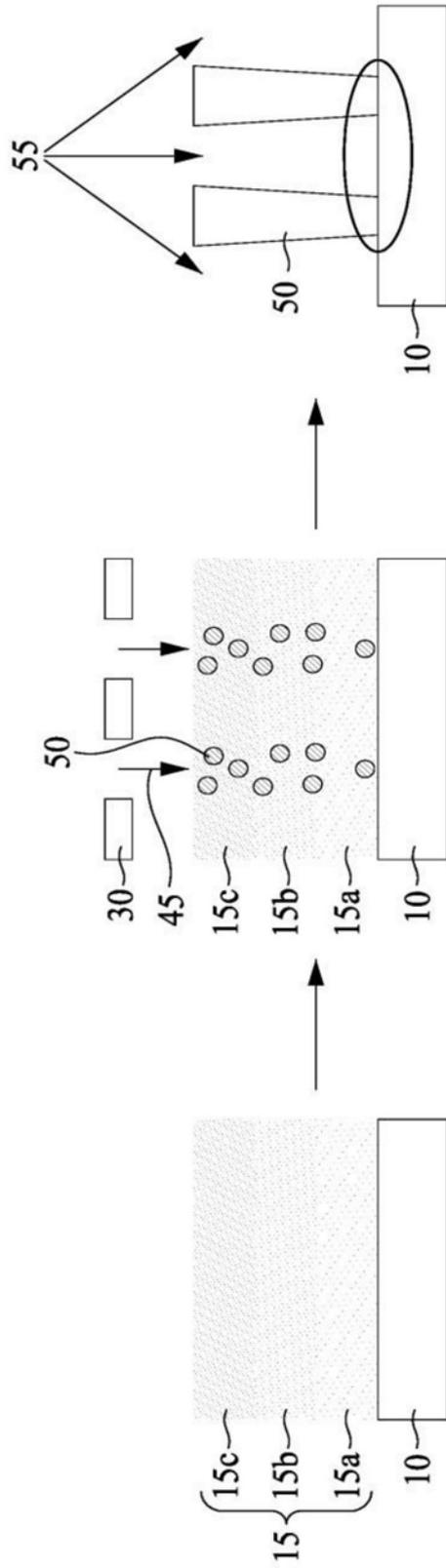


图 12A

图 12B

图 12C

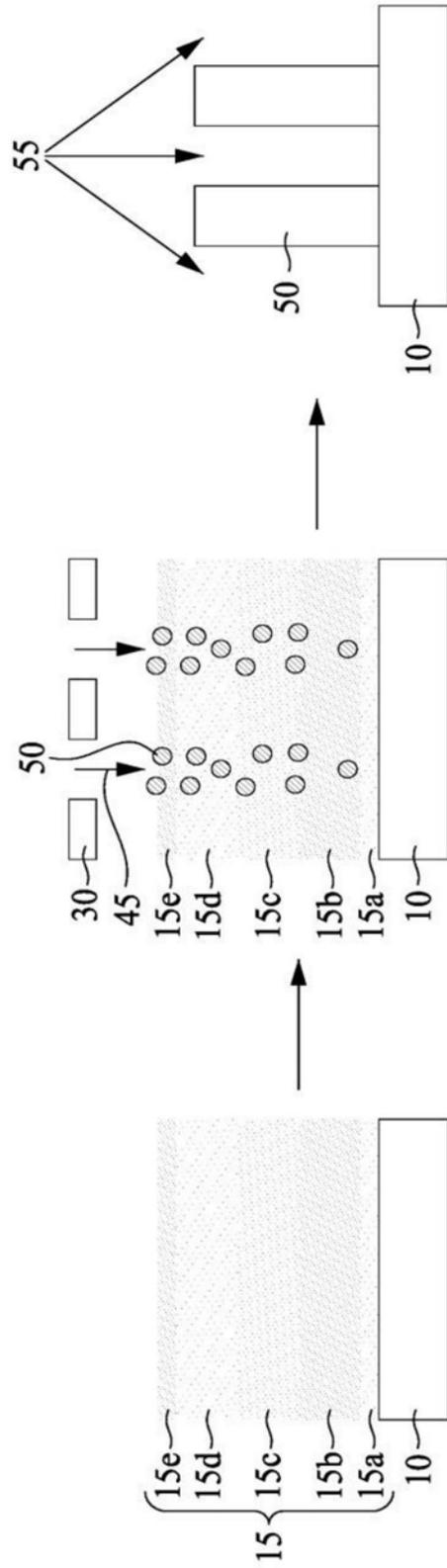


图 13C

图 13B

图 13A

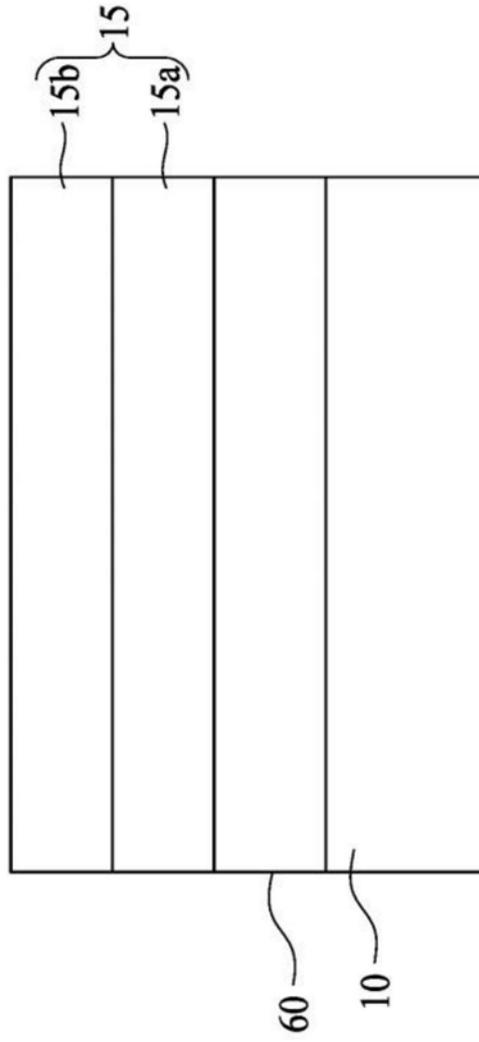


图14

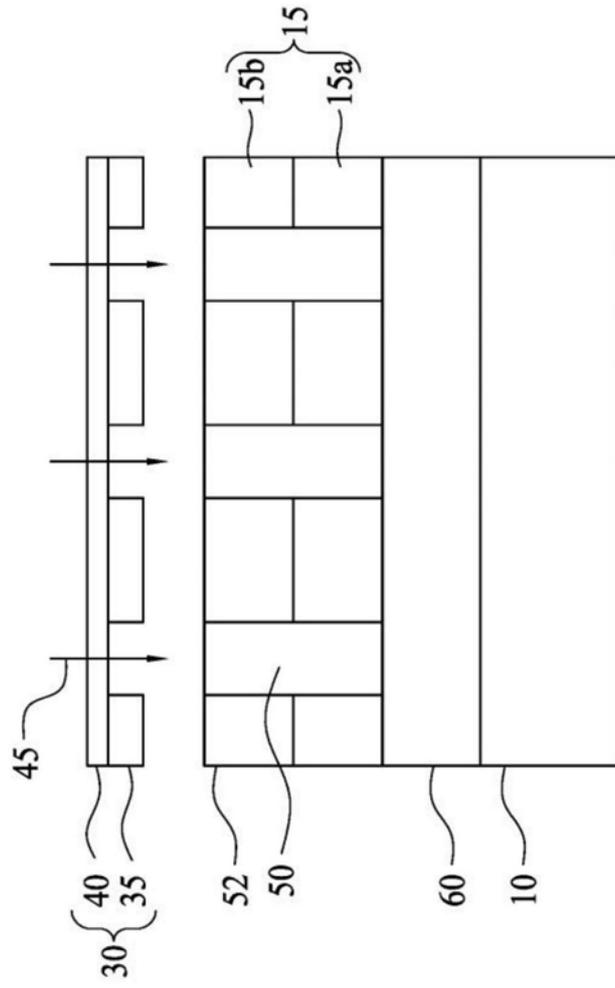


图15A

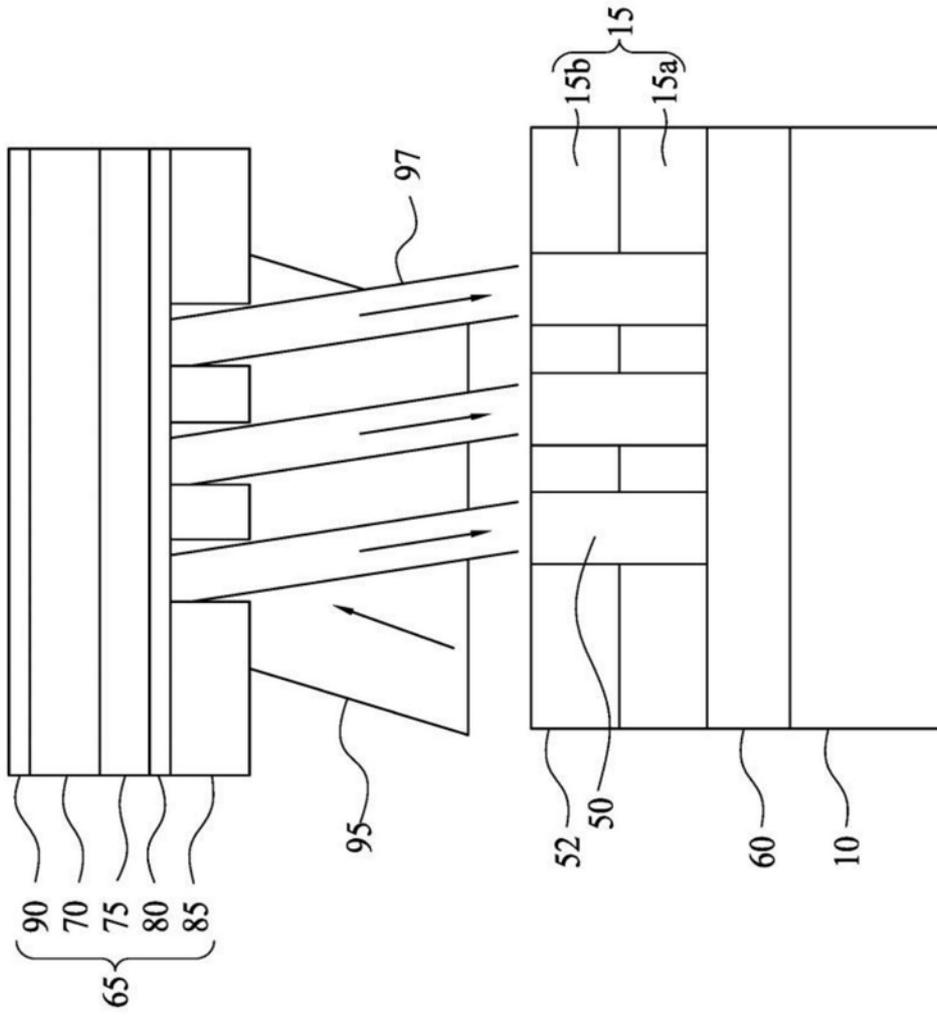


图15B

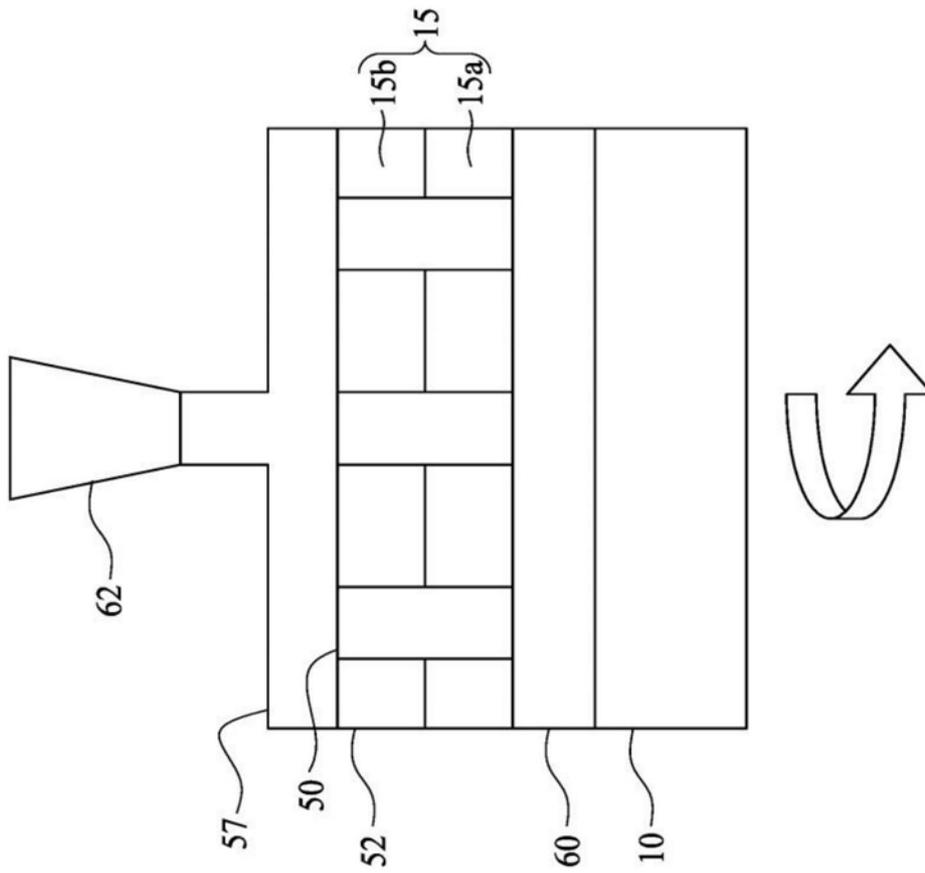


图16A

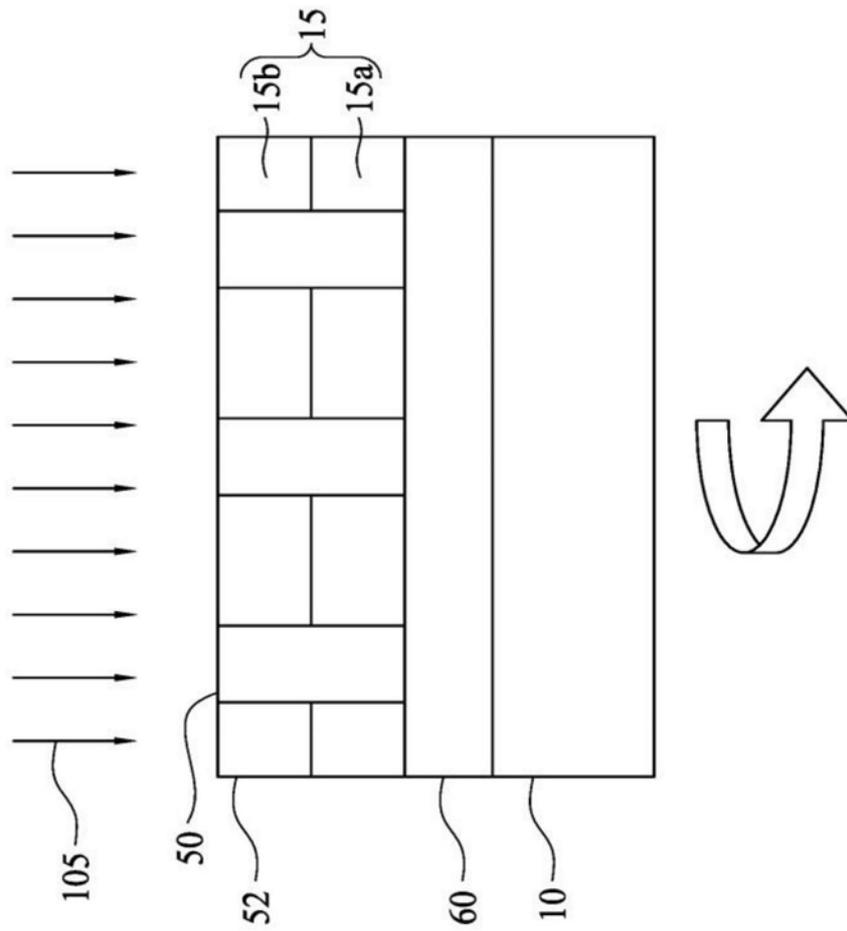


图16B

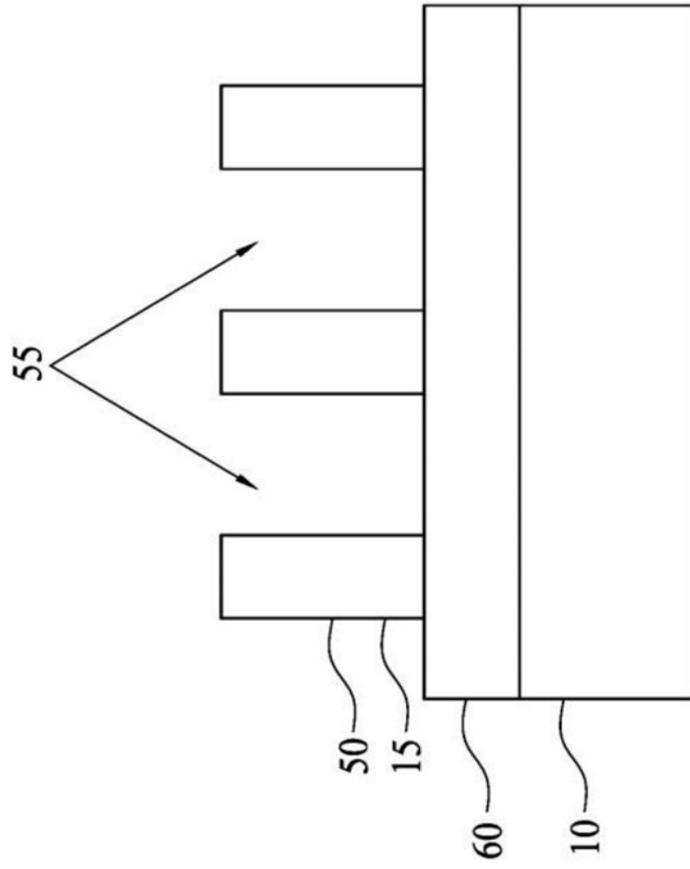


图17

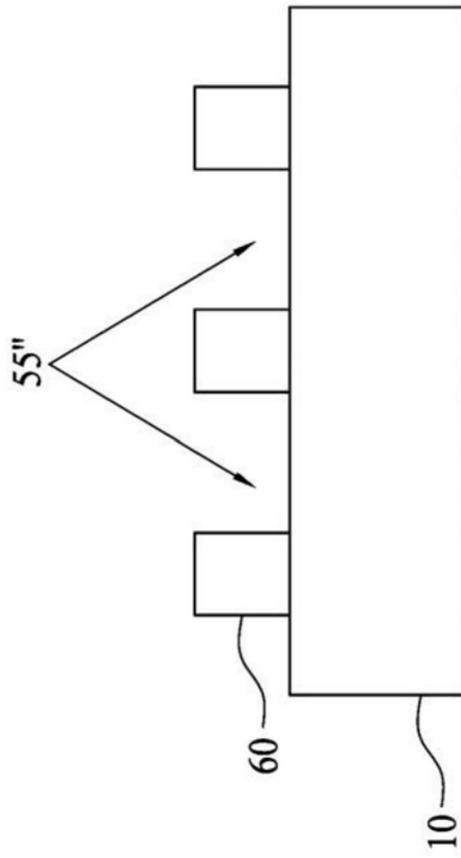


图18