



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112509920 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(21) 申请号 202010914258.8

(22) 申请日 2020.09.03

### (30) 优先权数据

2019-167063 2019.09.13 JP

2020-121613 2020.07.15 JP

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 胜沼隆幸 本田昌伸 中根由太

石川慎也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

代理人 龙淳 徐飞跃

### (51) Int.Cl.

H01L 21/311 (2006.01)

H01J 37/32 (2006.01)

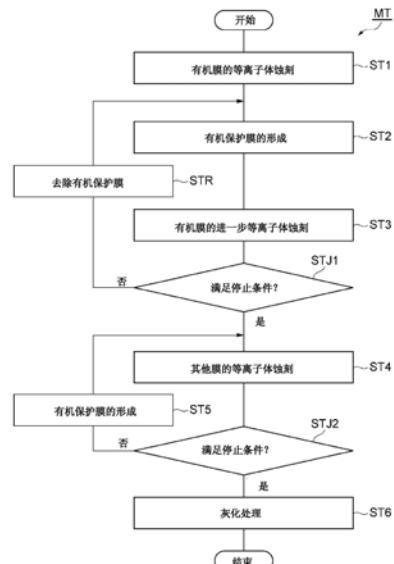
权利要求书2页 说明书21页 附图13页

### (54) 发明名称

蚀刻方法、等离子体处理装置和基片处理系统

### (57) 摘要

本发明提供一种利用容易与有机膜一起被去除的保护膜,来抑制因有机膜的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的发生的蚀刻方法、等离子体处理装置和基片处理系统。在一个例示的实施方式中,提供了一种蚀刻方法。蚀刻方法包括对有机膜执行等离子体蚀刻的步骤(a)。在有机膜上形成有掩模。通过等离子体蚀刻在有机膜形成凹部。蚀刻方法还包括在划分出凹部的有机膜的侧壁面上形成有机保护膜。蚀刻方法还包括在步骤(b)之后执行对有机膜的进一步等离子体蚀刻的步骤(c)。



1. 一种蚀刻方法,其特征在于,包括:

步骤(a),对有机膜执行等离子体蚀刻,其中,在该有机膜上形成有掩模,通过该等离子体蚀刻在所述有机膜形成凹部;

步骤(b),在划分出所述凹部的所述有机膜的侧壁面上形成有机保护膜;和

步骤(c),在所述步骤(b)之后,执行对所述有机膜的进一步等离子体蚀刻。

2. 如权利要求1所述的蚀刻方法,其特征在于:

交替地反复执行所述步骤(b) 和所述步骤(c)。

3. 如权利要求1或2所述的蚀刻方法,其特征在于:

所述掩模含有硅。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的蚀刻方法,其特征在于:

所述步骤(b) 在所述凹部的深宽比为5以下时开始执行。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的蚀刻方法,其特征在于:

所述有机保护膜共形地形形成在具有所述步骤(a)之后的状态的所述有机膜的基片的表面上。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的蚀刻方法,其特征在于:

所述有机膜是设置在其他膜上的,

所述蚀刻方法还包括在通过所述步骤(c) 而使所述其他膜局部地露出之后,对所述其他膜执行等离子体蚀刻的步骤(d)。

7. 如权利要求6所述的蚀刻方法,其特征在于:

还包括在所述步骤(d) 之后执行去除所述有机膜的灰化处理的步骤(e)。

8. 如权利要求6或7所述的蚀刻方法,其特征在于:

还包括在所述步骤(d) 之后,在所述有机膜和所述其他膜中的划分出连续的凹部的侧壁面上,进一步形成有机保护膜的步骤(f),

在所述步骤(f) 之后,再次执行所述步骤(d)。

9. 一种用于蚀刻有机膜的等离子体处理装置,其特征在于:

在该有机膜上形成有掩模,

所述等离子体处理装置包括:

腔室;

设置在所述腔室内的基片支承器;

气体供给部,其构成为能够向所述腔室内供给含有碳的前体气体和用于蚀刻有机膜的处理气体;

高频电源,其构成为能够为了在所述腔室内使气体生成等离子体而产生高频电功率;和

控制部,其构成为能够控制所述气体供给部和所述高频电源,

所述控制部进行以下控制,即:

为了对所述有机膜执行等离子体蚀刻来在该有机膜形成凹部,而控制所述气体供给部使其向所述腔室内供给所述处理气体,并且控制所述高频电源使其供给所述高频电功率以使得从所述处理气体生成等离子体;

为了在划分出所述凹部的所述有机膜的侧壁面上形成有机保护膜,而控制所述气体供

给部使其向所述腔室内供给所述前体气体；

为了执行对所述有机膜的进一步等离子体蚀刻，而控制所述气体供给部使其向所述腔室内供给所述处理气体，并且控制所述高频电源使其供给所述高频电功率以使得从所述处理气体生成等离子体。

10.一种用于蚀刻基片的有机膜的基片处理系统，其特征在于：

所述基片具有所述有机膜和设置在该有机膜上的掩模，

所述基片处理系统包括：

一个以上的等离子体处理装置；

成膜装置；

输送组件，其提供与所述一个以上的等离子体处理装置和所述成膜装置连接的能够减压的空间，并且构成为能够经由该空间向所述一个以上的等离子体处理装置和所述成膜装置输送所述基片；和

控制部，其构成为能够控制所述一个以上的等离子体处理装置、所述成膜装置和所述输送组件，

所述控制部进行以下控制，即：

控制所述输送组件使其将所述基片输送到所述一个以上的等离子体处理装置中的一个等离子体处理装置；

为了对所述有机膜执行等离子体蚀刻来在该有机膜形成凹部，而控制所述一个等离子体处理装置使其生成处理气体的等离子体；

控制所述输送组件使其将执行了所述等离子体蚀刻的所述基片输送到所述成膜装置；

控制所述成膜装置使其执行在划分出所述凹部的所述有机膜的侧壁面上形成有机保护膜的成膜处理；

控制所述输送组件使其将执行了所述成膜处理的所述基片输送到所述一个以上的等离子体处理装置中的一个等离子体处理装置；

为了执行对所述有机膜的进一步等离子体蚀刻，而对执行了所述成膜处理的所述基片所输送到的所述一个等离子体处理装置进行控制，使其生成处理气体的等离子体。

## 蚀刻方法、等离子体处理装置和基片处理系统

### 技术领域

[0001] 本公开例示的实施方式涉及蚀刻方法、等离子体处理装置和基片处理系统。

### 背景技术

[0002] 下述专利文献1公开了有机膜的等离子体蚀刻。在专利文献1的等离子体蚀刻中，使用含有氧气、硫化碳气体和氯气的混合气体。有机膜在硫和氯化硅附着于有机膜的侧壁面的同时被蚀刻。因此，抑制了因有机膜的蚀刻而形成的凹部在横向扩宽。即，抑制了弓形歪曲(bowing)，从而改善了凹部的形状。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：特开2015-12178号公报。

### 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 本公开提供了一种利用容易与有机膜一起被去除的保护膜，来抑制因有机膜的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的产生的技术。

[0008] 用于解决问题的技术手段

[0009] 在一个例示的实施方式中，提供了蚀刻方法。蚀刻方法包括对有机膜执行等离子体蚀刻的步骤(a)。在有机膜上形成有掩模。通过等离子体蚀刻，在有机膜形成凹部。蚀刻方法还包括在划分出凹部的有机膜的侧壁面上形成有机保护膜的步骤(b)。蚀刻方法包括在步骤(b)之后执行对有机膜的进一步等离子体蚀刻的步骤(c)。

[0010] 发明效果

[0011] 根据一个例示的实施方式，能够利用容易与有机膜一起被去除的保护膜，来抑制因有机膜的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的发生。

### 附图说明

[0012] 图1是一个例示的实施方式的蚀刻方法的流程图。

[0013] 图2是一个例子的基片的一部分放大截面图。

[0014] 图3是概要地示出一个例示的实施方式的等离子体处理装置的图。

[0015] 图4是示出图3所示的等离子体处理装置中的多个加热器的布置的图。

[0016] 图5的(a)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST1执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图，图5的(b)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST2执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。

[0017] 图6的(a)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST3执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图，图6的(b)是在有机膜的蚀刻结束时的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。

[0018] 图7的(a)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST4执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图,图7的(b)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST5执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。

[0019] 图8的(a)是在膜EF的蚀刻结束时的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图,图8的(b)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST6执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。

[0020] 图9是图1所示的蚀刻方法的步骤ST2的一个例子的流程图。

[0021] 图10是图1所示的蚀刻方法的步骤ST2的另一个例子的流程图。

[0022] 图11是概要地示出一个例示的实施方式的基片处理系统的图。

[0023] 图12的(a)、图12的(b)和图12的(c)是示出实验结果的图。

[0024] 图13是示出实验结果的图。

[0025] 附图标记说明

[0026] MT……方法,W……基片,MK……掩模,OF……有机膜,PF……有机保护膜,RP……凹部。

## 具体实施方式

[0027] 以下,关于各种例示的实施方式进行说明。

[0028] 在一个例示的实施方式中,提供蚀刻方法。蚀刻方法包括对有机膜执行等离子体蚀刻的步骤(a)。在有机膜上形成有掩模。通过等离子体蚀刻,在有机膜形成凹部。蚀刻方法还包括在划分出凹部的有机膜的侧壁面上形成有机保护膜的步骤(b)。蚀刻方法包括在步骤(b)之后,执行对有机膜的进一步等离子体蚀刻的步骤(c)。

[0029] 在上述实施方式的蚀刻方法中,有机膜和有机保护膜由有机材料形成。因此,有机保护膜能够容易与有机膜一起被去除。该有机保护膜在有机膜形成了凹部之后,形成于有机膜的侧壁面上。有机膜在侧壁面被有机保护膜保护的状态下进一步被蚀刻。因此,利用容易与有机膜一起被去除的保护膜,能够抑制因有机膜的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的发生。

[0030] 在一个例示的实施方式中,可以交替地反复执行步骤(b)和步骤(c)。

[0031] 在一个例示的实施方式中,掩模可以含有硅。

[0032] 在一个例示的实施方式中,步骤(b)可以在凹部的深宽比为5以下时开始执行。根据该实施方式,能够更有效地抑制有机膜的弓形歪曲的发生。

[0033] 在一个例示的实施方式中,有机保护膜可以共形地形成在具有步骤(a)之后的状态的有机膜的基片的表面上。

[0034] 在一个例示的实施方式中,有机膜可以形成在其他膜上。在该实施方式中,蚀刻方法可以还包括在通过步骤(c)而使其他膜局部地露出之后,对其他膜执行等离子体蚀刻的步骤(d)。

[0035] 在一个例示的实施方式中,蚀刻方法可以还包括在步骤(d)之后执行去除有机膜的灰化处理的步骤(e)。在灰化处理中,与有机膜一起去除有机保护膜。

[0036] 在一个例示的实施方式中,蚀刻方法可以包括在步骤(d)之后,在有机膜和其他膜中的划分出连续的凹部的侧壁面上,进一步形成有机保护膜的步骤(f)。在该实施方式中,

在步骤(f)之后,再次执行步骤(d)。

[0037] 在另一例示的实施方式中,提供用于蚀刻有机膜的等离子体处理装置。在有机膜上形成有掩模。等离子体处理装置包括腔室、基片支承器、气体供给部、高频电源和控制部。基片支承器设置在腔室内。气体供给部构成为能够向腔室内供给含有碳的前体气体和用于蚀刻有机膜的处理气体。高频电源构成为能够为了在腔室内使气体生成等离子体而产生高频电功率。控制部构成为能够控制气体供给部和高频电源。为了对有机膜执行等离子体蚀刻来在该有机膜形成凹部,控制部控制气体供给部使其向腔室内供给处理气体,并且控制高频电源使其供给高频电功率以使得从处理气体生成等离子体。为了在划分出凹部的有机膜的侧壁面上形成有机保护膜,控制部控制气体供给部使其向腔室内供给前体气体。为了执行对有机膜的进一步等离子体蚀刻,控制部控制气体供给部使其向腔室内供给处理气体,并且控制高频电源使其供给高频电功率以使得从处理气体生成等离子体。

[0038] 在又一例示的实施方式中,提供一种用于蚀刻基片的有机膜的基片处理系统。基片具有有机膜和掩模。掩模设置在有机膜上。基片处理系统包括一个以上的等离子体处理装置、成膜装置、输送组件和控制部。输送组件提供与一个以上的等离子体处理装置和成膜装置连接的能够减压的空间,并且构成为能够经由该空间向一个以上的等离子体处理装置和成膜装置输送基片。控制部构成为能够控制一个以上的等离子体处理装置、成膜装置和输送组件。控制部控制输送组件使其将基片输送到一个以上的等离子体处理装置中的一个等离子体处理装置。为了对有机膜执行等离子体蚀刻来在该有机膜形成凹部,控制部控制一个等离子体处理装置使其生成处理气体的等离子体。控制部控制输送组件使其将执行了等离子体蚀刻的基片输送到成膜装置。控制部控制成膜装置使其执行在划分出凹部的有机膜的侧壁面上形成有机保护膜的成膜处理。控制部控制输送组件使其将执行了成膜处理的基片输送到一个以上的等离子体处理装置中的一个等离子体处理装置。为了执行对有机膜的进一步等离子体蚀刻,控制部对执行了成膜处理的基片所输送到的一个等离子体处理装置进行控制,使其生成处理气体的等离子体。

[0039] 以下,参照附图详细说明各种例示的实施方式。此外,在各附图中,对于同一部分或相当的部分,赋予同一符号。

[0040] 图1是一个例示的实施方式的蚀刻方法的流程图。图1所示的蚀刻方法(以下称为“方法MT”)在步骤ST1~步骤ST3中进行基片的有机膜的蚀刻。图2是一个例子的基片的一部分放大截面图。方法MT可以应用于图2所示的基片W。图2所示的基片W具有有机膜OF和掩模MK。有机膜OF由有机材料形成,并且含有碳。有机膜OF是例如旋涂式碳膜或无定形碳膜。有机膜OF可以具有3μm以上的厚度。

[0041] 掩模MK设置在有机膜OF上。掩模MK具有向有机膜OF转印的图案。即,掩模MK提供有使有机膜OF部分露出的开口。掩模MK可以含有硅。掩模MK可以是例如含有硅的防反射膜。或者,掩模MK可以是SiON膜。掩模MK的图案可以通过使用图案化了的光刻胶掩模的等离子体蚀刻来形成。

[0042] 如图2所示,基片W可以还具有其他膜EF和基底区域UR。膜EF设置在基底区域UR上。膜EF可以是含硅膜。膜EF也可以是含硅电介质膜,例如是硅氧化膜。有机膜OF设置在膜EF上。

[0043] 在方法MT的执行中,使用等离子体处理装置。图3是概要地示出一个例示的实施方

式的等离子体处理装置的图。在方法MT的执行中,可以使用图3所示的等离子体处理装置1。等离子体处理装置1是电容耦合型等离子体处理装置。等离子体处理装置1包括腔室10。腔室10在其中提供有内部空间10s。

[0044] 腔室10包括腔室本体12。腔室本体12具有大致圆筒形状。内部空间10s提供在腔室本体12的内侧。腔室本体12由铝之类的导体形成。腔室本体12接地。在腔室本体12的内壁面上形成有具有耐腐蚀性的膜。具有耐腐蚀性的膜可以是由氧化铝、氧化钇之类的陶瓷形成的膜。

[0045] 在腔室本体12的侧壁形成有通路12p。基片W在内部空间10s与腔室10的外部之间被输送时经过通路12p。通路12p可以通过闸阀12g开闭。闸阀12g沿着腔室本体12的侧壁设置。

[0046] 在腔室本体12的底部上设置有支承部13。支承部13由绝缘材料形成。支承部13具有大致圆筒形状。支承部13在内部空间10s中从腔室本体12的底部向上方延伸。支承部13支承基片支承器14。基片支承器14构成为在腔室10内(即,内部空间10s中)支承基片W。

[0047] 基片支承器14设置在腔室10内。基片支承器14具有下部电极18和静电吸盘20。基片支承器14可以还具有电极板16。电极板16由铝之类的导体形成,并且具有大致圆盘形状。下部电极18设置在电极板16上。下部电极18由铝之类的导体形成,并且具有大致圆盘形状。下部电极18与电极板16电连接。

[0048] 静电吸盘20设置在下部电极18上。在静电吸盘20的上表面之上载置有基片W。静电吸盘20具有由电介质形成的本体。静电吸盘20的本体具有大致圆盘形状。静电吸盘20还具有电极20e。电极20e设置在静电吸盘20的本体中。电极20e是膜状的电极。电极20e经由开关20s与直流电源20p连接。当向静电吸盘20的电极施加来自直流电源20p的电压时,在静电吸盘20与基片W之间产生静电引力。通过所产生的静电引力,基片W被吸附到静电吸盘20,并且由静电吸盘20保持。

[0049] 在基片支承器14上配置有边缘环ER。边缘环ER没有限制,可以由硅、碳化硅或石英形成。在腔室10内进行基片W的处理时,基片W被配置在静电吸盘20上,且在由边缘环ER包围的区域内。

[0050] 在下部电极18内部设置有流路18f。热交换介质(例如,制冷剂)从冷却单元22经由配管22a被供给到流路18f。冷却单元22设置在腔室10的外部。供给到流路18f的热交换介质经由配管22b返回到冷却单元22。在等离子体处理装置1中,载置在静电吸盘20上的基片W的温度通过热交换介质与下部电极18的热交换来调节。

[0051] 也可以通过设置在基片支承器14中的一个以上的加热器来调节基片W的温度。在图3所示的例子中,在静电吸盘20中设置有多个加热器HT。多个加热器HT各自可以是电阻加热元件。

[0052] 图4是示出图3所示的等离子体处理装置的多个加热器的布置的一个例子的图。如图4所示,多个加热器HT被配置在静电吸盘20的本体内的多个区域内。静电吸盘20的本体内的多个区域包括静电吸盘20的本体的中央区域。多个加热器HT中的至少一个被配置在该中央区域内。静电吸盘20的本体内的多个区域包括以包围中央区域的方式沿圆周方向延伸的多个环状区域。多个环状区域与中央区域共有中心轴线,并且同轴状地延伸。在多个环状区域的各个区域中设置有多个加热器HT中的一个以上的加热器。

[0053] 如图3所示，多个加热器HT与加热器控制器HC连接。加热器控制器HC构成为分别向多个加热器HT供给调节后的量的电功率。

[0054] 等离子体处理装置1可以还包括气体供给线路24。气体供给线路24将传热气体(例如,He气体)供给到静电吸盘20的上表面与基片W的背面之间的间隙中。传热气体从传热气体供给机构被供给到气体供给线路24。

[0055] 等离子体处理装置1还包括上部电极30。上部电极30设置在基片支承器14的上方。上部电极30经由部件32支承在腔室本体12的上部。部件32由具有绝缘性的材料形成。上部电极30和部件32封闭腔室本体12的上部开口。

[0056] 上部电极30可以包括顶板34和支承体36。顶板34的下表面是内部空间10s侧的下表面，并且形成内部空间10s。顶板34可以由含硅材料形成。顶板34由例如硅或碳化硅形成。在顶板34形成有多个气体喷出孔34a。多个气体喷出孔34a沿着顶板的板厚方向贯穿顶板34。

[0057] 支承体36以装卸自由的方式支承顶板34。支承体36由铝之类的导电性材料形成。在支承体36的内部设置有气体扩散室36a。在支承体36形成有多个气孔36b。多个气孔36b从气体扩散室36a向下方延伸。多个气孔36b分别与多个气体喷出孔34a连通。在支承体36形成有气体导入口36c。气体导入口36c与气体扩散室36a连接。气体供给管38与气体导入口36c连接。

[0058] 气源组40经由阀组41、流量控制器组42和阀组43与气体供给管38连接。气源组40、阀组41、流量控制器组42和阀组43构成气体供给部GS。气源组40包括多个气源。气源组40的多个气源包括方法MT所利用的多个气源。阀组41和阀组43各自包括多个开闭阀。流量控制器组42包括多个流量控制器。流量控制器组42的多个流量控制器各自是质量流量控制器或压力控制式流量控制器。气源组40的多个气源各自经由阀组41的对应开闭阀、流量控制器组42的对应流量控制器和阀组43的对应开闭阀，与气体供给管38连接。

[0059] 在等离子体处理装置1中，沿着腔室本体12的内壁面以装卸自由的方式设置有屏蔽件46。屏蔽件46还设置在支承部13的外周。屏蔽件46能够防止等离子体处理的副产物附着到腔室本体12。屏蔽件46通过例如在由铝形成的部件的表面形成具有耐腐蚀性的膜而构成。具有耐腐蚀性的膜可以是由氧化钇之类的陶瓷形成的膜。

[0060] 在支承部13与腔室本体12的侧壁之间设置有挡板部件48。挡板部件48通过例如在由铝形成的板状部件的表面形成具有耐腐蚀性的膜而构成。具有耐腐蚀性的膜可以是由氧化钇之类的陶瓷形成的膜。在挡板部件48形成有多个贯通孔。在挡板部件48下方且在腔室本体12的底部设置有排气口12e。排气装置50经由排气管52与排气口12e连接。排气装置50具有压力调节阀和涡轮分子泵之类的真空泵。

[0061] 等离子体处理装置1还包括第一高频电源62和第二高频电源64。第一高频电源62是产生第一高频电功率的电源。第一高频电功率具有适于等离子体生成的频率。第一高频电功率的频率是例如27MHz～100MHz范围内的频率。第一高频电源62经由匹配器66与上部电极30连接。匹配器66具有用于使第一高频电源62的负载侧(上部电极30侧)的阻抗与第一高频电源62的输出阻抗匹配的电路。此外，第一高频电源62也可以经由匹配器66与下部电极18连接。

[0062] 第二高频电源64是产生第二高频电功率的电源。第二高频电功率具有比第一高频

电功率的频率低的频率。第二高频电功率可以作为用于将离子引入到基片W的偏置用高频电功率来使用。第二高频电功率的频率是例如400kHz~40.68MHz范围内的频率。在一个例子中,第二高频电功率的频率可以是3.2MHz。第二高频电源64经由匹配器68和电极板16与下部电极18连接。匹配器68具有用于使第二高频电源64的负载侧(下部电极18侧)的阻抗与第二高频电源64的输出阻抗匹配的电路。此外,等离子体处理装置1可以构成为仅使用第一高频电源62和第二高频电源中的一者来生成等离子体。

[0063] 等离子体处理装置1还包括控制部80。控制部80可以是包括处理器、存储器之类的存储部、输入装置、显示装置、信号输入输出接口等的计算机。控制部80控制等离子体处理装置1的各个部分。在控制部80处,为了管理等离子体处理装置1,操作员可以使用输入装置进行命令的输入操作。此外,在控制部80处,可以通过显示装置可视化地显示等离子体处理装置1的工作状况。此外,在控制部80的存储部存储有控制程序和菜单数据。为了在等离子体处理装置1处执行各种处理,控制部80的处理器执行控制程序。控制部80的处理器通过执行控制程序,并按照菜单数据控制等离子体处理装置1的各个部分,在等离子体处理装置1中执行方法MT的至少一部分步骤或全部步骤。

[0064] 再次参照图1详细说明方法MT。以下,以使用等离子体处理装置1,针对图2所示的基片W应用方法MT的情况为例来说明方法MT。在以下的说明中,参照图5的(a)、图5的(b)、图6的(a)、图6的(b)、图7的(a)、图7的(b)、图8的(a)和图8的(b)。图5的(a)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST1执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图,图5的(b)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST2执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。图6的(a)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST3执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图,图6的(b)是在有机膜的蚀刻结束时的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。图7的(a)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST4执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图,图7的(b)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST5执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。图8的(a)是在膜EF的蚀刻结束时的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图,图8的(b)是在图1所示的蚀刻方法的步骤ST6执行后的状态下的一个例子的基片的一部分放大截面图。

[0065] 在方法MT中,图2所示的基片W被载置在等离子体处理装置1的基片支承器14上(即,静电吸盘20上)。在方法MT的步骤ST1中,执行有机膜OF的等离子体蚀刻。在步骤ST1中,向腔室10内供给处理气体。在步骤ST1中使用的处理气体可以是含氧气体。含氧气体是例如氧气。在步骤ST1中使用的处理气体除了含氧气体之外,可以还包含COS气体之类的其他气体。或者,在步骤ST1中使用的处理气体可以是包含氮气和氢气的混合气体。在步骤ST1中,通过供给第一高频电功率和/或第二高频电功率,在腔室10内从处理气体生成等离子体。通过来自所生成的等离子体的化学种,蚀刻有机膜OF。如图5的(a)所示,通过步骤ST1的等离子体蚀刻,在有机膜OF形成凹部RP。

[0066] 步骤ST1的等离子体蚀刻在凹部RP的底部到达膜EF与有机膜OF的边界前停止执行。在一实施方式中,步骤ST1的等离子体蚀刻在凹部RP的深宽比为5以下时停止执行。换言之,接着步骤ST1的后述的步骤ST2在凹部RP的深宽比为5以下时开始执行。这可以是为了保护有机膜OF免于在掩模MK与有机膜OF之间的界面附近处的横向蚀刻。此外,深宽比定义为凹部RP的深度除以凹部RP的宽度所得到的值。

[0067] 为了执行步骤ST1,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给处理气体。为了执行步骤ST1,控制部80控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。为了执行步骤ST1,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0068] 在接下来的步骤ST2中,如图5的(b)所示,在划分出凹部RP的有机膜OF的侧壁面上形成有机保护膜PF,有机保护膜PF由有机材料形成,并且含有碳。有机保护膜PF可以不含硅,也可以含有硅。构成有机保护膜PF的材料可以与构成有机膜OF的材料不同。有机保护膜PF的密度可以比有机膜OF的密度高。此外,密度定义为每单位体积的碳原子的含量。

[0069] 有机保护膜PF可以通过任意的成膜方法来形成。在一实施方式中,有机保护膜PF共形地形成在基片W的表面上。可以通过CVD或等离子体CVD来形成有机保护膜PF。图9是图1所示的蚀刻方法的步骤ST2的一个例子的流程图。在图9所示的例子中,步骤ST2包括步骤ST21和步骤ST22。步骤ST2可以还包括步骤ST2a和步骤ST2b。

[0070] 在步骤ST21中,向基片W供给第一前体气体。第一前体气体包含第一有机化合物。在步骤ST21中,第一有机化合物吸附于基片W的表面。在步骤ST21中,可以将第一前体气体供给到基片W,而不从它生成等离子体。或者,在步骤ST21中,可以从第一前体气体生成等离子体,然后使该等离子体中的化学种作为第一有机化合物吸附于基片W的表面。为了执行步骤ST21,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给第一前体气体。为了执行步骤ST21,控制部80可以控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。在步骤ST21中从第一前体气体生成等离子体的情况下,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0071] 步骤ST2a在步骤ST21与步骤ST22之间执行。在步骤ST2a中,执行内部空间10s的吹扫。即,排出内部空间10s内的气体。此外,在步骤ST2a中,可以从气体供给部GS向腔室10内供给稀有气体或氮气之类的惰性气体。通过执行步骤ST2a,去除在基片W上过剩堆积的第一有机化合物。为了执行步骤ST2a,控制部80控制排气装置50。控制部80可以还控制气体供给部GS向腔室10内供给惰性气体。此外,也可以不执行步骤ST2a。

[0072] 在步骤ST22中,向基片W供给第二前体气体。第二前体气体包含第二有机化合物。在步骤ST2中,通过第一有机化合物与第二有机化合物的聚合,生成构成有机保护膜PF的有机化合物。在步骤ST22中,可以将第二前体气体供给到基片W,而不从它生成等离子体。或者,在步骤ST22中,可以从第二前体气体生成等离子体,然后将该等离子体中的化学种作为第二有机化合物供给到基片W。为了执行步骤ST22,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给第二前体气体。为了执行步骤ST22,控制部80可以控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。在步骤ST22中从第二前体气体生成等离子体的情况下,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0073] 在步骤ST22执行后执行步骤ST2b。在步骤ST2b中,执行内部空间10s的吹扫。即,排出内部空间10s内的气体。此外,在步骤ST2b中,可以从气体供给部GS向腔室10内供给稀有气体或氮气之类的惰性气体。通过执行步骤ST2b,能够去除在基片W上过剩堆积的第二有机化合物。为了执行步骤ST2b,控制部80控制排气装置50。控制部80可以还控制气体供给部GS向腔室10内供给惰性气体。此外,也可以不执行步骤ST2b。

[0074] 在一实施方式中,第一有机化合物与第二有机化合物的聚合在30℃以上、200℃以

下的温度下发生。在一实施方式的步骤ST2(步骤ST21和步骤ST22)的执行中，基片W被加热，以发生第一有机化合物与第二有机化合物的聚合。为此，从多个加热器HT向基片W施加热。为了在步骤ST2中加热基片W，控制部80控制加热器控制器HC向各加热器HT施加指定的量的电功率。

[0075] 在步骤ST2中，可以交替地反复执行步骤ST21和步骤ST22。在一实施方式中，包含步骤ST21和步骤ST22的工序被执行规定次数。该规定次数决定有机保护膜PF的膜厚。在步骤ST2c中，判断是否满足停止条件。在步骤ST2c中，停止条件判断为例如满足工序的执行次数达到规定次数的情况。在步骤ST2c中，在判断出不满足停止条件的情况下，再次执行工序。另一方面，在步骤ST2c中，在判断出满足停止条件的情况下，结束步骤ST2。此外，步骤ST2的工序的执行次数可以是1次。此外，步骤ST2的各工序可以不包含步骤ST2a和步骤ST2b中的至少一者。此外，在步骤ST2的各工序中，步骤ST22可以比步骤ST21先执行。

[0076] 以下，例示第一有机化合物和第二有机化合物以及通过第一有机化合物与第二有机化合物的聚合而生成的有机化合物(即，构成有机膜OF的有机化合物)。

[0077] 第一有机化合物可以是以下通式(1)或通式(2)表示的异氰酸酯，第二有机化合物可以是以下通式(3)或通式(4)表示的胺。即，第一有机化合物可以是单官能度异氰酸酯或二官能度异氰酸酯，第二有机化合物可以是单官能度胺或二官能度胺。

[0078] OCN-R (1)

[0079] OCN-R-NCO (2)

[0080] H<sub>2</sub>N-R (3)

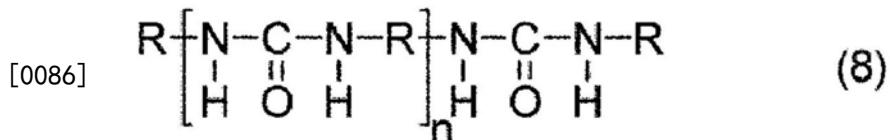
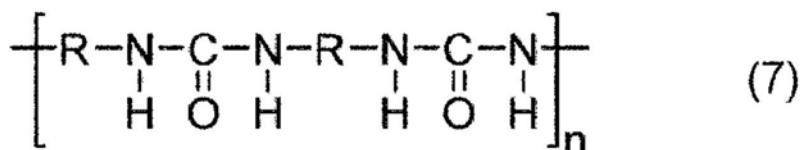
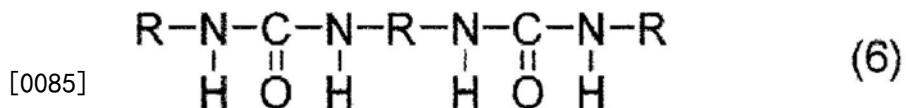
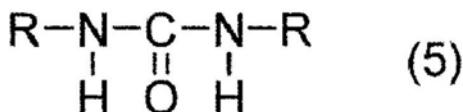
[0081] H<sub>2</sub>N-R-NH<sub>2</sub> (4)

[0082] 在通式(1)和通式(2)中，R是烷基(直链状烷基或环状烷基)等饱和烃基、芳基等不饱和烃基，或者包含N、O、S、F或Si等杂原子的基。包含杂原子的基包括其一部分元素被N、O、S、F或Si等取代了的饱和烃基或不饱和烃基。作为第一有机化合物的异氰酸酯，可以使用例如脂肪族化合物或芳香族化合物。作为脂肪族化合物，可以使用脂肪族链式化合物或脂肪族环式化合物。作为脂肪族化合物，可以举出例如六亚甲基二异氰酸酯。作为脂肪族环式化合物，可以举出例如1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H6XDI)。

[0083] 在通式(3)和通式(4)中，R是烷基(直链状烷基或环状烷基)等饱和烃基、芳基等不饱和烃基，或者包含N、O、S、F或Si等杂原子的基。包含杂原子的基包括其一部分元素被N、O、S、F或Si等取代了的饱和烃基或不饱和烃基。此外，通式(1)和通式(2)中用R表示的原子团与通式(3)和通式(4)中用R表示的原子团可以相同，也可以不同。作为第二有机化合物的胺，可以使用例如脂肪族化合物或芳香族化合物。作为脂肪族化合物，可以使用脂肪族链式化合物或脂肪族环式化合物。作为脂肪族化合物，可以举出例如1,12-二氨基十二烷(DAD)。作为脂肪族环式化合物，可以举出1,3-双(氨甲基)环己烷(H6xDA)。此外，作为第二有机化合物的胺可以是二级胺。

[0084] 作为通过异氰酸酯与胺的聚合(加成缩合)得到的有机化合物，可以举出以下通式(5)～通式(8)表示的具有脲键的化合物。通式(5)表示的化合物通过通式(1)表示的化合物与通式(3)表示的化合物的聚合来生成。通式(6)表示的化合物通过通式(1)表示的化合物与通式(4)表示的化合物的聚合来生成。或者，通式(6)表示的化合物通过通式(2)表示的化合物与通式(3)表示的化合物的聚合来生成。通式(7)表示的化合物通过通式(2)表示的化

合物与通式(4)表示的化合物的聚合来生成。此外,通式(8)表示的化合物具有以下结构:用具有异氰酸酯基的单体(例如,通式(1)表示的化合物)、具有氨基的单体(例如,通式(3)表示的化合物)分别端接通式(7)表示的聚合体的两末端。此外,在通式(7)和通式(8)中,n为2以上的整数。



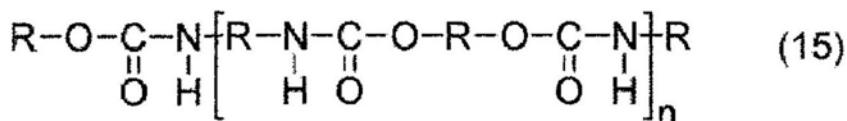
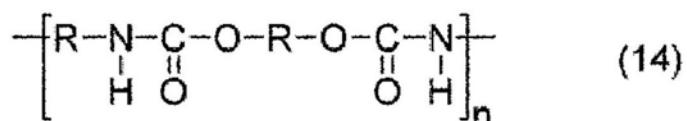
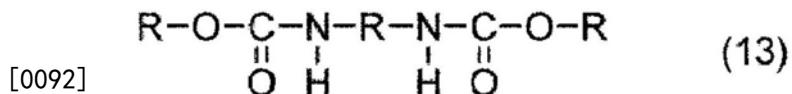
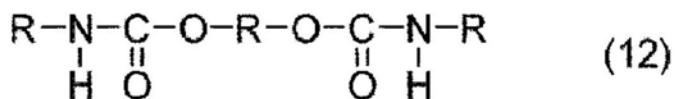
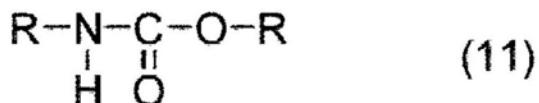
[0087] 在另一例子中,第一有机化合物可以是通式(1)或通式(2)表示的异氰酸酯,第二有机化合物可以是以下通式(9)或通式(10)表示的具有羟基的化合物。即,第一有机化合物可以是单官能度异氰酸酯或二官能度异氰酸酯,第二有机化合物可以是具有羟基的单官能度化合物或具有羟基的二官能度化合物。

[0088] HO-R (9)

[0089] HO-R-OH (10)

[0090] 在通式(9)和通式(10)中,R是烷基(直链状烷基或环状烷基)等饱和烃基、芳基等不饱和烃基,或者包含N、O、S、F或Si等杂原子的基。包含杂原子的基包括其一部分元素被N、O、S、F或Si等取代了的饱和烃基或不饱和烃基。此外,通式(1)和通式(2)中用R表示的原子团与通式(9)和通式(10)中用R表示的原子团可以相同,也可以不同。具有羟基的化合物是醇或酚。作为第二有机化合物的醇,可以举出例如乙二醇。此外,作为第二有机化合物的酚,可以举出例如对苯二酚。

[0091] 作为通过异氰酸酯与具有羟基的化合物的聚合(加聚)得到的有机化合物,可以举出以下通式(11)~通式(15)表示的具有氨基甲酸酯键的化合物。通式(11)表示的化合物通过通式(1)表示的化合物与通式(9)表示的化合物的聚合来生成。通式(12)表示的化合物通过通式(1)表示的化合物与通式(10)表示的化合物的聚合来生成。通式(13)表示的化合物通过通式(2)表示的化合物与通式(9)表示的化合物的聚合来生成。通式(14)表示的化合物通过通式(2)表示的化合物与通式(10)表示的化合物的聚合来生成。此外,通式(15)表示的化合物具有以下结构:用具有异氰酸酯基的单体(例如,通式(1)表示的化合物)、具有羟基的单体(例如,通式(9)表示的化合物)分别端接通式(14)表示的聚合体的两末端。此外,在通式(14)和通式(15)中,n为2以上的整数。



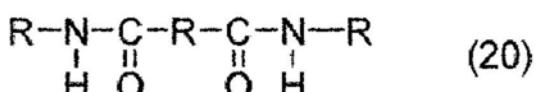
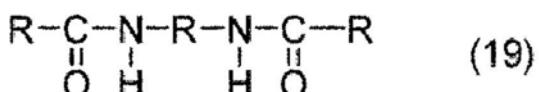
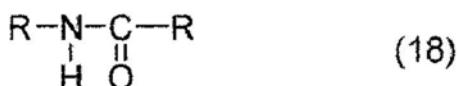
[0093] 在又一例子中,第一有机化合物可以是以下通式(16)或通式(17)表示的羧酸,第二有机化合物可以是通式(3)或通式(4)表示的胺。即,第一有机化合物可以是单官能度羧酸或二官能度羧酸,第二有机化合物可以是单官能度胺或二官能度胺。

[0094] HOOC-R (16)

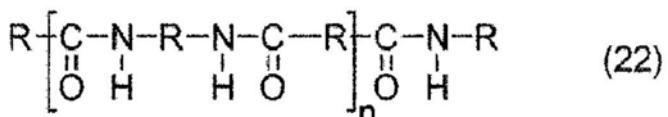
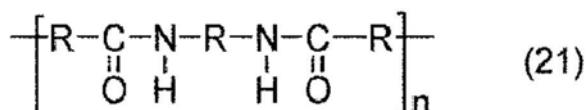
[0095] HOOC-R-COOH (17)

[0096] 在通式(16)和通式(17)中,R是烷基(直链状烷基或环状烷基)等饱和烃基、芳基等不饱和烃基,或者包含N、O、S、F或Si等杂原子的基。包含杂原子的基包括其一部分元素被N、O、S、F或Si等取代了的饱和烃基或不饱和烃基。此外,通式(3)和通式(4)中用R表示的原子团与通式(16)和通式(17)中用R表示的原子团可以相同,也可以不同。作为第一有机化合物的羧酸,可以举出例如对苯二甲酸。

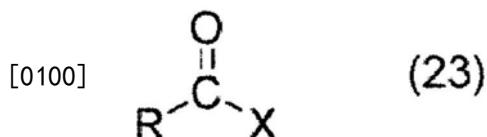
[0097] 作为通过羧酸与胺的聚合(缩聚)得到的有机化合物,可以举出以下通式(18)~通式(22)表示的具有酰胺键的化合物,例如聚酰胺。通式(18)表示的化合物通过通式(16)表示的化合物与通式(3)表示的化合物的聚合来生成。通式(19)表示的化合物通过通式(16)表示的化合物与通式(4)表示的化合物的聚合来生成。通式(20)表示的化合物通过通式(17)表示的化合物与通式(3)表示的化合物的聚合来生成。通式(21)表示的化合物通过通式(17)表示的化合物与通式(4)表示的化合物的聚合来生成。此外,通式(22)表示的化合物具有以下结构:用具有羧基的单体(例如,通式(16)表示的化合物)、具有氨基的单体(例如,通式(3)表示的化合物)分别端接通式(21)表示的聚合体的两末端。此外,在通式(21)和通式(22)中,n为2以上的整数。在羧酸与胺的聚合反应中,还生成水分子。所生成的水分子在减压环境下从处理空间排出。因此,羧酸与胺的聚合反应是不可逆的。



[0098]

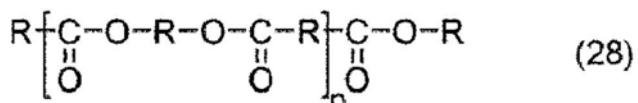
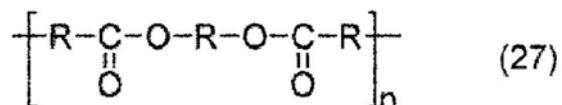
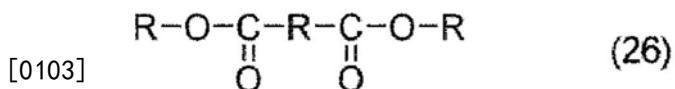
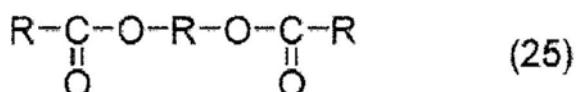
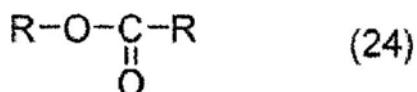


[0099] 此外,在与通式(3)或通式(4)表示的胺的聚合中使用的第一有机化合物也可以是以下通式(23)表示的羧酸卤化物。在通式(23)中,X是F、Cl、Br或I。此外,通式(23)中用R表示的原子团可以是与通式(16)和通式(17)中用R表示的原子团相同的原子团。



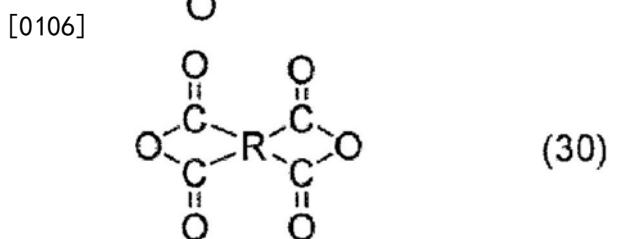
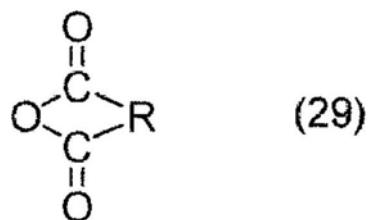
[0101] 在又一例子中,第一有机化合物可以是通式(16)或通式(17)表示的羧酸,第二有机化合物可以是通式(9)或通式(10)表示的具有羟基的化合物。即,第一有机化合物可以是单官能度羧酸或二官能度羧酸,第二有机化合物可以是具有羟基的单官能度化合物或具有羟基的二官能度化合物。此外,通式(16)和通式(17)中用R表示的原子团与通式(9)和通式(10)中用R表示的原子团可以相同,也可以不同。

[0102] 作为通过羧酸与具有羟基的化合物的聚合(缩聚)得到的有机化合物,可以举出以下通式(24)~通式(28)表示的具有酯键的化合物,例如聚酯。通式(24)表示的化合物通过通式(16)表示的化合物与通式(9)表示的化合物的聚合来生成。通式(25)表示的化合物通过通式(16)表示的化合物与通式(10)表示的化合物的聚合来生成。通式(26)表示的化合物通过通式(17)表示的化合物与通式(9)表示的化合物的聚合来生成。通式(27)表示的化合物通过通式(17)表示的化合物与通式(10)表示的化合物的聚合来生成。此外,通式(28)表示的化合物具有以下结构:用具有羧基的单体(例如,通式(16)表示的化合物)、具有羟基的单体(例如,通式(9)表示的化合物)分别端接通式(21)表示的聚合体的两端。此外,在通式(27)和通式(28)中,n为2以上的整数。在羧酸与具有羟基的化合物的聚合反应中,还生成水分子。所生成的水分子在减压环境下从处理空间排出。因此,羧酸与具有羟基的化合物的聚合反应是不可逆的。



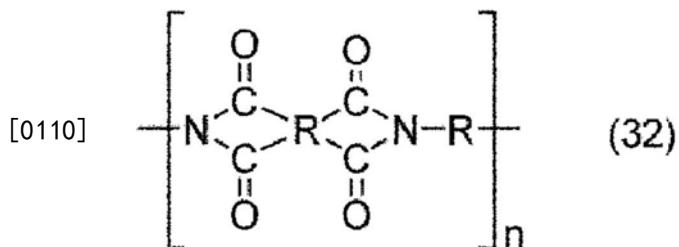
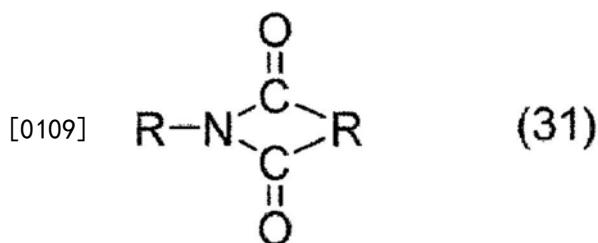
[0104] 此外,在与通式(9)或通式(10)表示的具有羟基的化合物的聚合中使用的第一有机化合物也可以是上述通式(23)表示的羧酸卤化物。

[0105] 在另一例子中,第一有机化合物可以是以下通式(29)或通式(30)表示的羧酸酐,第二有机化合物可以是通式(3)或通式(4)表示的胺。



[0107] 在通式(29)和通式(30)中,R是烷基(直链状烷基或环状烷基)等饱和烃基、芳基等不饱和烃基,或者包含N、O、S、F或Si等杂原子的基。包含杂原子的基包括其一部分元素被N、O、S、F或Si等取代了的饱和烃基或不饱和烃基。此外,通式(29)和通式(30)中用R表示的原子团与通式(3)和通式(4)中用R表示的原子团可以相同,也可以不同。作为第一有机化合物的羧酸酐,可以举出例如苯均四酸酐。

[0108] 作为通过羧酸酐与胺的聚合而得到的有机化合物,可以举出以下通式(31)或通式(32)表示的酰亚胺化合物。通式(31)表示的化合物通过通式(29)表示的化合物与通式(3)表示化合物的聚合来生成。通式(32)表示的化合物通过通式(30)表示的化合物与通式(4)表示化合物的聚合来生成。此外,在通式(32)中,n为2以上的整数。在羧酸酐与胺的聚合反应中,还生成水分子。所生成的水分子在减压环境下从处理空间排出。因此,羧酸酐与胺的聚合反应是不可逆的。此外,在羧酸酐与胺的聚合中,可以使用单官能度羧酸酐、二官能度羧酸酐、单官能度胺和二官能度胺。



[0111] 在又一例子中,第一有机化合物可以是双酚A,第二有机化合物可以是碳酸二苯酯。在又一例子中,第一有机化合物可以是双酚A,第二有机化合物可以是环氧氯丙烷。

[0112] 图10是图1所示的蚀刻方法的步骤ST2的另一例子的流程图。作为方法MT中的步骤ST2,可以使用图10所示的步骤ST2。图10所示的步骤ST2可以包含步骤ST23和步骤ST24。图10所示的步骤ST2可以还包含步骤ST2d和步骤ST2e。

[0113] 在步骤ST23中,向基片W供给第一气体作为前体气体。在步骤ST23中使用的第一气体包含有机化合物(以下称为“前体有机化合物”)。在步骤ST23中,前体有机化合物吸附于基片W的表面。在步骤ST23中,第一气体可以在不从它生成等离子体的情况下供给到基片W。或者,在步骤ST23中,可以从第一气体生成等离子体,然后使该等离子体中的化学种作为前体有机化合物吸附于基片W的表面。为了执行步骤ST23,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给第一气体。为了执行步骤ST23,控制部80可以控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。在步骤ST23中从第一气体生成等离子体的情况下,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0114] 步骤ST2d在步骤ST23与步骤ST24之间执行。步骤ST2d是与步骤ST2a相同的步骤。通过执行步骤ST2d,去除在基片W上过剩堆积的前体有机化合物。此外,也可以不执行步骤ST2d。

[0115] 在步骤ST24中,为了从基片W上的前体有机化合物形成构成有机保护膜PF的有机化合物,向基片W供给第二气体。第二气体可以根据步骤ST23中所利用的第一气体来选择。在步骤ST24中,第二气体可以在不从它生成等离子体的情况下供给到基片W。或者,在步骤ST24中,可以从第二气体生成等离子体,然后将该等离子体中的化学种供给到基片W。即,在步骤ST24中,可以进行等离子体处理。在步骤ST24中生成等离子体的情况下,向基片W上的前体有机化合物或第二气体中的至少一者施加能量。例如,在步骤ST24中,通过能量激发第二气体,从而从第二气体生成等离子体。然后,基片W上的前体有机化合物与来自等离子体的化学种反应,在基片W上形成构成有机保护膜PF的有机化合物。

[0116] 为了执行步骤ST24,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给第二气体。为了执行步骤ST24,控制部80控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。在步骤ST24中从第二气体生成等离子体的情况下,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0117] 步骤ST2e在步骤ST24执行后执行。在步骤ST2e中，执行内部空间10s的吹扫。即，排出内部空间10s内的气体。步骤ST2e是与步骤ST2b相同的步骤。此外，也可以不执行步骤ST2e。

[0118] 在步骤ST2中，可以交替地反复执行步骤ST23和步骤ST24。在一实施方式中，包含步骤ST23和步骤ST24的工序被执行规定次数。该规定次数决定有机保护膜PF的膜厚。在步骤ST2f中，判断是否满足停止条件。在步骤ST2f中，停止条件被判断为例如满足工序的执行次数达到规定次数的情况。在步骤ST2f中，在判断出不满足停止条件的情况下，再次执行工序。另一方面，在步骤ST2f中，在判断出满足停止条件的情况下，结束步骤ST2。此外，步骤ST2中的工序的执行次数可以是1次。此外，步骤ST2的各工序可以不包含步骤ST2d和步骤ST2e中的至少一者。

[0119] 以下，说明步骤ST23中使用的前体有机化合物、步骤ST24中使用的第二气体和在步骤ST24中生成的有机化合物(即，构成有机保护膜PF的有机化合物)。

[0120] 前体有机化合物包括选自异氰酸酯、羧酸、羧酸卤化物、羧酸酐、环氧化物中的一种有机化合物。

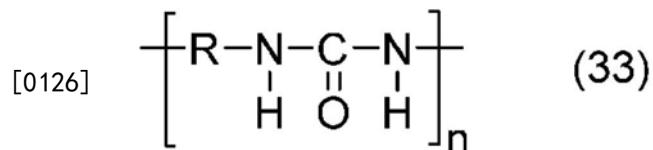
[0121] 步骤ST24中使用的第二气体包括选自具有NH基的化合物的气体、具有羟基的化合物的气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、Ar气体、H<sub>2</sub>O气体、H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体中的至少一种。具有NH基的化合物包括例如胺、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。

[0122] 存在前体有机化合物包括选自异氰酸酯、羧酸、羧酸卤化物中的至少一种的情况。在这种情况下，步骤ST24中使用的第二气体包括选自具有NH基的化合物的气体、具有羟基的化合物的气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、Ar气体、H<sub>2</sub>O气体、H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体中的至少一种。

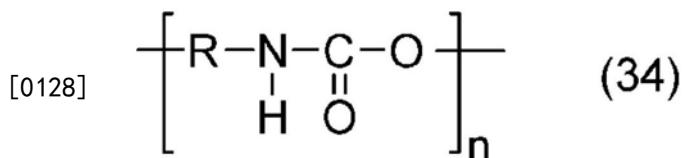
[0123] 在前体有机化合物是羧酸酐或环氧化物的情况下，步骤ST24中使用的第二气体包括选自具有NH基的化合物的气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、Ar气体中的至少一种。

[0124] 前体有机化合物可以是通式(1)或通式(2)表示的异氰酸酯。在这种情况下，步骤ST24中使用的第二气体可以是具有NH基的化合物的气体、具有羟基的化合物的气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、H<sub>2</sub>O气体、H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体、Ar气体中的任意气体。

[0125] 通过异氰酸酯与第二气体(具有NH基的化合物的气体或N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体)或来自其等离子体的化学种的反应而生成的有机化合物可以是具有脲键的聚合体状的化合物。这样的具有脲键的聚合体状的化合物是例如下述通式(33)表示的化合物。通式(33)表示的化合物可以通过与等离子体聚合类似的反应来生成。在通式(33)中，n为2以上的整数。



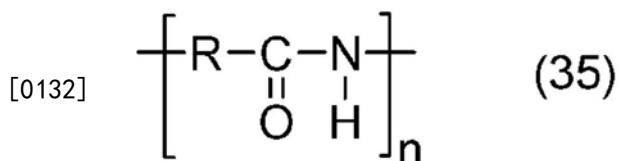
[0127] 通过异氰酸酯与第二气体(具有羟基的化合物的气体、H<sub>2</sub>O气体或H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体)或来自其等离子体的化学种的反应而生成的有机化合物可以是具有氨基甲酸酯键的聚合体状的化合物。这样的具有氨基甲酸酯键的聚合体状的化合物是例如下述通式(34)表示的化合物(聚氨酯等)。通式(34)表示的化合物可以通过与等离子体聚合类似的反应来生成。在通式(34)中，n为2以上的整数。



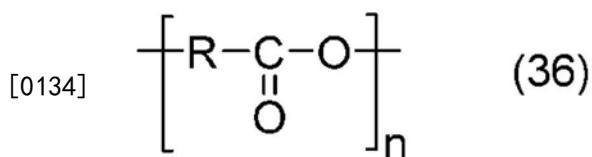
[0129] 此外,也可以通过异氰酸酯与来自从Ar气体生成的等离子体的化学种的反应来生成有机化合物。

[0130] 前体有机化合物可以是例如通式(16)或通式(17)表示的羧酸或羧酸卤化物。在通式(16)和通式(17)中,H可以用卤原子取代。在这种情况下,步骤ST24中使用的第二气体可以是具有NH基的化合物的气体、具有羟基的化合物的气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、H<sub>2</sub>O气体、H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体、Ar气体中的任意气体。

[0131] 可以通过羧酸或羧酸卤化物与第二气体(具有NH基的化合物的气体或N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体)或来自其等离子体的化学种的反应而生成的有机化合物可以是具有酰胺键的聚合体状的化合物。这样的具有酰胺键的聚合体状的化合物可以是例如下述通式(35)表示的化合物(聚酰胺等)。在通式(35)中,n为2以上的整数。



[0133] 可以通过羧酸或羧酸卤化物与第二气体(具有羟基的化合物的气体、H<sub>2</sub>O气体或H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体)或来自其等离子体的化学种的反应而生成的有机化合物可以是具有酯键的聚合体状的化合物。这样的具有酯键的聚合体状的化合物可以是例如下述通式(36)表示的化合物(聚酯等)。在通式(36)中,n为2以上的整数。



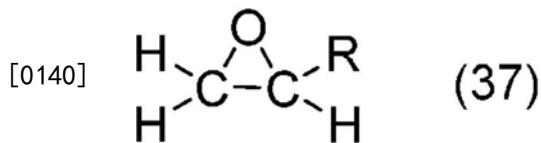
[0135] 此外,也可以通过羧酸或羧酸卤化物与来自从Ar气体生成的等离子体的化学种的反应来生成有机化合物。

[0136] 前体有机化合物可以是例如通式(29)或通式(30)表示的羧酸酐。在这种情况下,步骤ST24中使用的第二气体可以是具有NH基的化合物的气体、具有羟基的化合物的气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、H<sub>2</sub>O气体、Ar气体中的任意气体。

[0137] 可以通过羧酸酐与第二气体(具有NH基的化合物的气体或N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体)或来自其等离子体的化学种的反应而生成的有机化合物可以是具有酰亚胺键的聚合体状的化合物。这样的具有酰亚胺键的聚合体状的化合物可以是例如通式(32)表示的化合物。

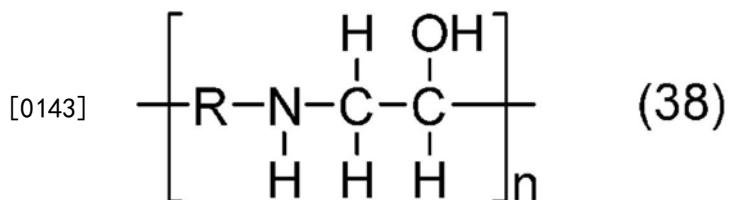
[0138] 此外,也可以通过羧酸酐与来自从Ar气体生成的等离子体的化学种的反应来生成有机化合物。

[0139] 前体有机化合物可以是例如下述通式(37)表示的环氧化物。在有机化合物是例如通式(37)表示的环氧化物的情况下可以使用的第二气体可以是具有NH基的化合物的气体、NH<sub>3</sub>气体、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体、Ar气体中的任意气体。



[0141] 在通式(37)中,R是烷基(直链状烷基或环状烷基)等饱和烃基、芳基等不饱和烃基,或者包含N、O、S、F或Si等杂原子的基。包含杂原子的基包括其一部分元素被N、O、S、F或Si等取代了的饱和烃基或不饱和烃基。

[0142] 可以通过环氧化物与第二气体(具有NH基的化合物的气体、NH<sub>3</sub>气体或N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体)或来自其等离子体的化学种的反应而生成的有机化合物可以是环氧树脂。这样的环氧树脂可以是例如下述通式(38)表示的聚合体状的化合物。在通式(38)中,n为2以上的整数。



[0144] 此外,也可以通过环氧化物与来自Ar气体生成的等离子体的化学种的反应来生成有机化合物。

[0145] 在一实施方式中,有机保护膜PF可以不是共形地形成在基片W的表面上。例如,在凹部RP的底部可以不形成有机保护膜PF。为了在凹部RP的底部不形成有机保护膜PF,调节步骤ST2的条件,使得生成构成有机保护膜PF的有机化合物的反应在划分出凹部RP的侧壁面上发生,而在凹部RP的底部处被抑制。在一个例子中,为了在凹部RP的底部不形成有机保护膜PF或者抑制在凹部RP的底部形成有机保护膜PF,调节图9所示的步骤S21的处理时长和/或步骤S22的处理时长。或者,为了在凹部RP的底部不形成有机保护膜PF或者抑制在凹部RP的底部形成有机保护膜PF,调节图10所示的步骤S23的处理时长和/或步骤S24的处理时长。

[0146] 再次参照图1。在接着步骤ST2的步骤ST3中,对有机膜OF进一步执行等离子体蚀刻。步骤ST3是与步骤ST1相同的步骤。通过执行步骤ST3,如图6的(a)所示的那样,在有机膜OF形成的凹部的深度变深。

[0147] 可以交替地反复执行步骤ST2和步骤ST3。在一实施方式中,包含步骤ST2和步骤ST3的工序被执行规定次数。在步骤STJ1中,判断是否满足停止条件。在步骤STJ1中,停止条件被判断为例如满足工序的执行次数达到规定次数的情况。在步骤STJ1中,在判断出不满足停止条件的情况下,再次执行工序。另一方面,在步骤STJ1中,在判断出满足停止条件的情况下,结束工序的执行。在方法MT中,如图6的(b)所示的那样,有机膜OF被蚀刻直到露出膜EF的表面。此外,步骤ST2和步骤ST3可以各自仅被执行1次。

[0148] 在交替地反复执行步骤ST2和步骤ST3的情况下,在步骤ST3后且执行步骤ST2之前,可以执行步骤STR。在步骤STR中,去除有机保护膜PF。在步骤STR中,通过来自处理气体的等离子体的化学种去除有机保护膜PF。步骤STR中使用的处理气体可以与步骤ST1中使用的处理气体相同。通过步骤STR,能够抑制凹部RP被有机保护膜PF堵塞。

[0149] 为了执行步骤STR,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给处理气体。为了执

行步骤STR,控制部80控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。为了执行步骤STR,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0150] 在一实施方式中,接下来执行步骤ST4。在步骤ST4中,执行膜EF的等离子体蚀刻。在步骤ST4中,向腔室10内供给处理气体。步骤ST4中使用的处理气体包含膜EF的蚀刻剂。在膜EF是硅氧化膜的情况下,步骤ST4中使用的处理气体包含碳氟化合物气体。步骤ST4中使用的处理气体除了碳氟化合物气体之外,还可以包含Ar气体之类的稀有气体、氧气之类的一种以上的气体。在步骤ST4中,通过供给第一高频电功率和/或第二高频电功率,在腔室10内从处理气体生成等离子体。通过来自所生成的等离子体的化学种蚀刻膜EF。如图7的(a)所示的那样,通过步骤ST4的等离子体蚀刻,在有机膜OF和膜EF以连续方式形成凹部RP。

[0151] 为了执行步骤ST4,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给处理气体。为了执行步骤ST4,控制部80控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。为了执行步骤ST4,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0152] 在一实施方式中,可以交替地执行步骤ST4和步骤ST5。在这种情况下,在步骤ST4执行后,在步骤STJ2中判断是否满足停止条件。在步骤STJ2中,停止条件被判断为满足步骤ST4的执行次数达到规定次数的情况。在步骤STJ2中,在判断出不满足停止条件的情况下,执行步骤ST5,之后再次执行步骤ST4。在步骤ST5中,如图7的(b)所示的那样,在划分出凹部RP的有机膜OF的侧壁面和膜EF的侧壁面上进一步形成有机保护膜PF。步骤ST5是与步骤ST2相同的步骤。另一方面,当在步骤STJ2中判断出满足停止条件时,结束膜EF的等离子体蚀刻。在一实施方式中,如图8的(a)所示的那样,膜EF被蚀刻直到露出基底区域UR。此外,可以仅执行1次步骤ST4就露出基底区域UR。

[0153] 在一实施方式中,接下来执行步骤ST6。在步骤ST6中,执行有机膜OF的灰化处理。在步骤ST6中,向腔室10内供给处理气体。步骤ST6中使用的处理气体可以是含氧气体。含氧气体是例如氧气。或者,步骤ST6中使用的处理气体可以是包含氮气和氢气的混合气体。在步骤ST6中,通过供给第一高频电功率和/或第二高频电功率,在腔室10内从处理气体生成等离子体。通过来自所生成等离子体的化学种蚀刻并去除有机膜OF。在步骤ST6中,如图8的(b)所示的那样,有机保护膜PF与有机膜OF一起也被去除。

[0154] 为了执行步骤ST6,控制部80控制气体供给部GS向腔室10内供给处理气体。为了执行步骤ST6,控制部80控制排气装置50将腔室10内的压力设定到指定的压力。为了执行步骤ST6,控制部80控制第一高频电源62和/或第二高频电源64供给第一高频电功率和/或第二高频电功率。

[0155] 有机膜OF和有机保护膜PF由有机材料形成。因此,有机保护膜PF能够容易与有机膜OF一起去除。该有机保护膜PF在步骤ST1中在有机膜OF形成了凹部RP之后,在步骤ST2中形成在有机膜OF的侧壁面上。有机膜OF在其侧壁面被有机保护膜PF保护的状态下,在步骤ST3中进一步被蚀刻。因此,利用容易与有机膜OF一起被去除的保护膜,能够抑制因有机膜OF的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的发生。

[0156] 如上所述,在一实施方式中,步骤ST2可以在凹部RP的深宽比为5以下时开始执行。根据该实施方式,更有效地抑制有机膜OF的弓形歪曲的发生。

[0157] 在另一实施方式中,可以使用包括多个处理组件的基片处理系统,而不是作为单一处理组件的一个等离子体处理装置,来执行方法MT。图11是概要地示出一个例示的实施方式的基片处理系统的图。

[0158] 图11所示的基片处理系统(以下称为“系统PS”)包括工艺组件PM1~PM6、输送组件TF和控制部MC。系统PS还可以包括基台2a~2d、容器4a~4d、装载组件LM、对准器AN、装载锁定组件LL1、LL2。此外,系统PS中的基台的个数、容器的个数、装载锁定组件的个数可以是任意个数。此外,工艺组件的个数可以是二个以上的任意个数。

[0159] 基台2a~2d沿着装载组件LM的一边排列。容器4a~4d分别搭载在基台2a~2d上。容器4a~4d各自是例如称为FOUP(Front Opening Unified Pod)的容器。容器4a~4d各自构成为可将基片W容纳在其内部。

[0160] 装载组件LM具有腔室。装载组件LM的腔室内的压力被设定为大气压。在装载组件LM的腔室内设置有输送装置TU1。输送装置TU1是例如多关节机器人,并且由控制部MC来控制。输送装置TU1构成为在各容器4a~4d与对准器AN之间,在对准器AN与各装载锁定组件LL1~LL2之间,在各装载锁定组件LL1~LL2与各容器4a~4d之间输送基片W。对准器AN与装载组件LM连接。对准器AN构成为进行基片W的位置的调节(位置的校正)。

[0161] 装载锁定组件LL1和装载锁定组件LL2各自设置在装载组件LM与输送组件TF之间。装载锁定组件LL1和装载锁定组件LL2各自提供预减压室。

[0162] 输送组件TF经由闸阀分别与装载锁定组件LL1和装载锁定组件LL2连接。输送组件TF具有提供能够减压的空间TC的腔室。输送组件TF构成为经由减压的空间TC,将基片W输送到多个工艺组件PM1~PM6。输送组件TF还具有输送装置TU2。输送装置TU2设置在空间TC中。输送装置TU2是例如多关节机器人,并且由控制部MC来控制。输送装置TU2构成为在各装载锁定组件LL1~LL2与各工艺组件PM1~PM6之间,以及在工艺组件PM1~PM6中的任意两个工艺组件之间输送基片W。

[0163] 各工艺组件PM1~PM6是构成为进行专用的基片处理的处理装置。系统PS包括一个以上的等离子体处理装置和成膜装置作为工艺组件PM1~PM6。

[0164] 为了执行步骤ST1、步骤ST3、步骤ST4、步骤ST6和步骤STR,使用系统PS的一个以上的等离子体处理装置。步骤ST1、步骤ST3、步骤ST4、步骤ST6和步骤STR可以使用一个等离子体处理装置来执行。步骤ST1、步骤ST3、步骤ST4、步骤ST6和步骤STR中的至少一个步骤可以使用与步骤ST1、步骤ST3、步骤ST4、步骤ST6和步骤STR中的另一步骤所使用的等离子体装置不同的等离子体处理装置来执行。

[0165] 系统PS的一个以上的等离子体处理装置各自可以是等离子体处理装置1。系统PS的一个以上的等离子体处理装置各自可以是与等离子体处理装置1不同的电容耦合型等离子体处理装置。系统PS的一个以上的等离子体处理装置各自可以是电感耦合型等离子体处理装置、通过微波之类的表面波从气体生成等离子体的等离子体处理装置这样的其他等离子体处理装置。但是,系统PS的一个以上的等离子体处理装置各自与等离子体装置1同样地包括腔室、基片支承器、气体供给部和高频电源这样的一个以上的能量源。

[0166] 在步骤ST2中生成等离子体的情况下,系统PS的成膜装置是等离子体处理装置。作为系统PS的成膜装置的等离子体处理装置可以是等离子体处理装置1。作为系统PS的成膜装置的等离子体处理装置可以是电感耦合型等离子体处理装置、通过微波之类的表面波从

气体生成等离子体的等离子体处理装置这样的其他等离子体处理装置。但是,作为系统PS的成膜装置的等离子体处理装置与等离子体处理装置1同样地包括腔室、基片支承器、气体供给部和高频电源这样的一个以上的能量源。

[0167] 在步骤ST2中不生成等离子体的情况下,系统PS的成膜装置包括腔室、与等离子体处理装置1的基片支承器同样地能够加热基片W的基片支承器和气体供给部,并且可以是不包括等离子体源的成膜装置。

[0168] 控制部MC构成为控制系统PS的各部分,例如输送组件TF和工艺组件PM1~PM6。控制部MC可以是包括处理器、存储器之类的存储部、输入装置、显示装置、信号输入输出接口等的计算机。在控制部MC的存储部存储有控制程序和菜单数据。控制程序由控制部MC的处理器来执行。控制部MC的处理器通过执行控制程序,按照菜单数据控制系统PS的各部分,来在系统PS处执行方法MT。

[0169] 具体来说,控制部MC控制输送组件TF将基片W输送到工艺组件PM1~PM6中的执行步骤ST1所使用的第一工艺组件(即,等离子体处理装置)。输送组件TF可以仅经由减压的空间TC,将基片W输送到第一工艺组件。

[0170] 接下来,控制部MC控制第一工艺组件。具体来说,与在等离子体处理装置1中执行的步骤ST1同样地控制第一工艺组件的各部分生成处理气体的等离子体。

[0171] 接下来,控制部MC控制输送组件TF将基片W输送到工艺组件PM1~PM6中的执行步骤ST2所使用的第二工艺组件(即,成膜装置)。基片W可以仅经由减压的空间TC,从第一工艺组件被输送到第二工艺组件。

[0172] 接下来,为了在步骤ST2中形成有机保护膜PF,控制部MC控制第二工艺组件。具体来说,控制第二工艺组件的各部分,以便执行上述步骤ST2。

[0173] 接下来,控制部MC控制输送组件TF将基片W输送到工艺组件PM1~PM6中的执行步骤ST3所使用的第一工艺组件(即,等离子体处理装置)。基片W可以仅经由减压的空间TC,从第二工艺组件被输送到第三工艺组件。可以使用第一工艺组件作为第三工艺组件。第三工艺组件也可以是与第一工艺组件不同的工艺组件。

[0174] 接下来,为了在步骤ST3中对有机膜OF进一步执行等离子体蚀刻,控制部MC控制第三工艺组件。具体来说,与等离子体处理装置1中进行的步骤ST3同样地控制第三工艺组件的各部分生成处理气体的等离子体。

[0175] 在接着步骤ST3的步骤ST4中,使用工艺组件PM1~PM6中的第四工艺组件(即,等离子体处理装置)。可以使用第三工艺组件作为第四工艺组件。第四工艺组件也可以是与第三工艺组件不同的工艺组件。在第四工艺组件是与第三工艺组件不同的工艺组件的情况下,控制部MC在步骤ST3执行后,控制输送组件TF将基片W输送到第四工艺组件。基片W可以仅经由减压的空间TC,从第三工艺组件被输送到第四工艺组件。

[0176] 为了在步骤ST4中对膜EF执行等离子体蚀刻,控制部MC控制第四工艺组件。具体来说,与在等离子体处理装置1中进行的步骤ST4同样地控制第四工艺组件的各部分生成处理气体的等离子体。

[0177] 在一实施方式中,控制部MC控制输送组件TF将基片W输送到工艺组件PM1~PM6中的执行步骤ST5所使用的第五工艺组件(即,成膜装置)。基片W可以仅经由减压的空间TC,从第四工艺组件被输送到第五工艺组件。可以使用第二工艺组件作为第五工艺组件。第五工

艺组件也可以是与第二工艺组件不同的工艺组件。

[0178] 在一实施方式中,为了在步骤ST5中形成有机保护膜PF,控制部MC控制第五工艺组件。具体来说,控制第五工艺组件的各部分,以便执行上述步骤ST5。

[0179] 在一实施方式中,接下来,控制输送组件TF将基片W输送到第四工艺组件。接下来,为了再次执行步骤ST4,控制部MC与在等离子体处理装置1中进行的步骤ST4同样地控制第四工艺组件的各部分生成处理气体的等离子体。

[0180] 在一实施方式中,在接着步骤ST4的步骤ST6中,使用工艺组件PM1~PM6中的第六工艺组件(即,等离子体处理装置)。可以使用第四工艺组件作为第六工艺组件。第六工艺组件也可以是与第四工艺组件不同的工艺组件。在第六工艺组件是与第四工艺组件不同的工艺组件的情况下,控制部MC在步骤ST4执行后且在步骤ST6执行前,控制输送组件TF将基片W输送到第六工艺组件。基片W可以仅经由减压的空间TC,从第四工艺组件被输送到第六工艺组件。

[0181] 在一实施方式中,为了在步骤ST6中进行灰化处理,控制部MC控制第六工艺组件的各部分。具体来说,与在等离子体处理装置1中进行的步骤ST6同样地控制第六工艺组件的各部分生成处理气体的等离子体。

[0182] 虽然以上说明了各种例示的实施方式,但是不限于上述例示的实施方式,可以进行各种省略、置换和变更。此外,可以组合不同实施方式中的要素来形成其他实施方式。

[0183] 例如,执行方法MT所使用的等离子体处理装置可以是与等离子体处理装置1不同的电容耦合型等离子体处理装置。执行方法MT所使用的等离子体处理装置也可以是电感耦合型等离子体处理装置、通过微波之类的表面波从气体生成等离子体的等离子体处理装置这样的其他等离子体处理装置。但是,这样的等离子体处理装置在它用于形成有机保护膜PF的情况下,与等离子体处理装置1的基片支承器同样地包括能够加热基片W的基片支承器。

[0184] 以下,说明为了评价方法MT而进行的实验。以下说明的实验不限制本公开。

[0185] 首先,与图5的(a)所示的基片W同样地,准备好通过部分地蚀刻有机膜OF而在有机膜OF形成了凹部RP的多个样品基片。在这些样品基片中,膜EF是硅氧化膜,有机膜OF是无定形碳膜,掩模MK是SiON膜。此外,有机膜OF的厚度为3μm。在有机膜OF形成的凹部RP的深度约为1μm。然后,针对这些样品基片执行步骤ST2。分别针对多个样品基片执行的步骤ST2中的工序的执行次数互相不同。以下示出步骤ST2的各工序中的步骤ST21和步骤ST22的条件。

[0186] <步骤ST21的条件>

[0187] 第一前体气体:甲苯二异氰酸酯的气体和氩气体的混合气体

[0188] 基片W的温度:80°C

[0189] 处理时长:30秒

[0190] <步骤ST22的条件>

[0191] 第二前体气体:环己烷二胺的气体和氩气体的混合气体

[0192] 基片W的温度:80°C

[0193] 处理时长:30秒

[0194] 图12的(a)、图12的(b)和图12的(c)示出实验结果。图12的(a)、图12的(b)和图12的(c)的各图表横轴表示实验的步骤ST2中的工序的执行次数。图12的(a)的图表纵轴表示

实验的步骤ST2执行后的凹部RP的CD(宽度)。图12的(a)中的四边形绘图表示实验的步骤ST2执行后的有机膜OF与掩模MK的边界处的凹部RP的宽度。图12的(a)中的圆形绘图表示实验的步骤ST2执行后的凹部RP的最大宽度。图12的(b)的图表纵轴表示实验的步骤ST2执行后的凹部RP的深度。图12的(c)的图表纵轴表示实验的步骤ST2执行后的掩模MK的厚度。在掩模MK上形成了有机保护膜PF的情况下,掩模MK的厚度是掩模MK的厚度与有机保护膜PF的厚度之和。

[0195] 实验结果确认了通过步骤ST2在有机膜OF上共形地形成有机保护膜PF。此外,如图12的(a)和图12的(b)所示的那样,实验结果确认了随着步骤ST2中的工序的执行次数增加,凹部RP的CD(宽度)和凹部RP的深度减小。此外,如图12的(c)所示的那样,实验结果确认了随着步骤ST2中的工序的执行次数增加,掩模MK的厚度增加。

[0196] 接下来,针对应用了实验的步骤ST2的多个样品基片执行步骤ST3,从而蚀刻有机膜OF。以在凹部RP的下侧留下100nm左右的厚度的有机膜OF的方式执行有机膜OF的蚀刻。在实验的步骤ST3中,使用了O<sub>2</sub>气体和COS气体的混合气体作为处理气体。

[0197] 图13示出实验结果。图13的图的横轴表示实验的步骤ST2中的工序的执行次数。在图13中,Bow CD表示步骤ST3执行后的凹部RP的最大宽度。在图13中,ER表示有机膜OF的蚀刻率。如图13所示的那样,确认了通过在步骤ST2执行之后执行步骤ST3,能够抑制因有机膜OF的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的发生。此外,确认了随着步骤ST2中的工序的执行次数增加,因有机膜OF的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的量减少。此外,确认了步骤ST3中的有机膜OF的蚀刻率几乎不依赖于步骤ST2中的工序的执行次数。

[0198] 接下来,通过进一步执行步骤ST3蚀刻有机膜OF,直到露出多个样品基片的膜EF。实验结果确认了在步骤ST2中的工序的执行次数为0次(即,不执行步骤ST2)的情况下,凹部RP的最大宽度为147nm。另一方面,在步骤ST2中的工序的执行次数为6次的情况下,凹部RP的最大宽度为135nm。因此,确认了通过在步骤ST2执行之后执行步骤ST3,能够抑制因有机膜OF的等离子体蚀刻而导致的弓形歪曲的发生。

[0199] 从以上说明能够理解,出于说明目的在本说明书中说明了本公开的各种实施方式,在不脱离本公开的范围和主旨的情况下,可以进行各种变更。因此,本说明书所公开的各种实施方式并非意图是限制性的,真实的范围和主旨由所附权利要求的范围来表示。

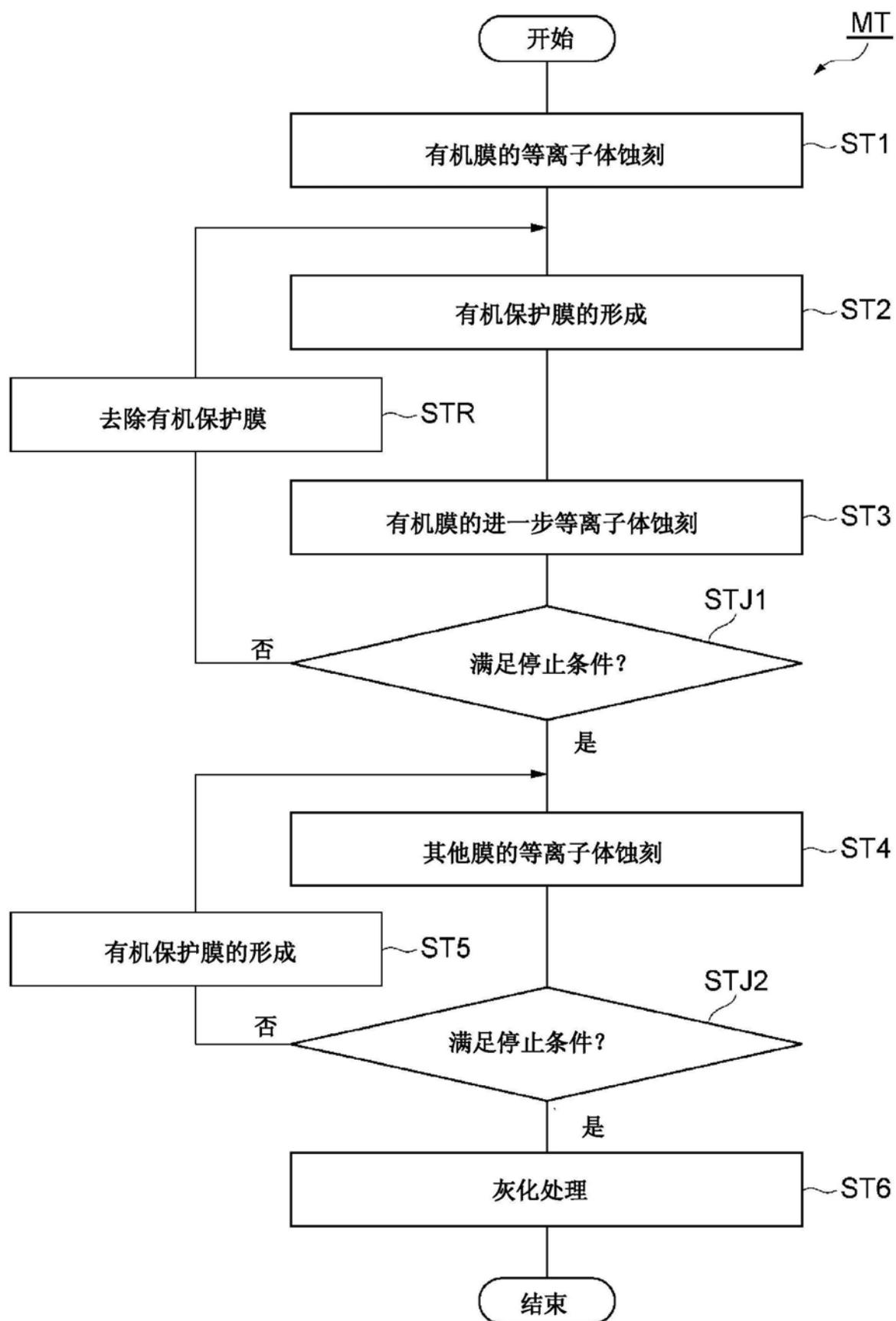


图1

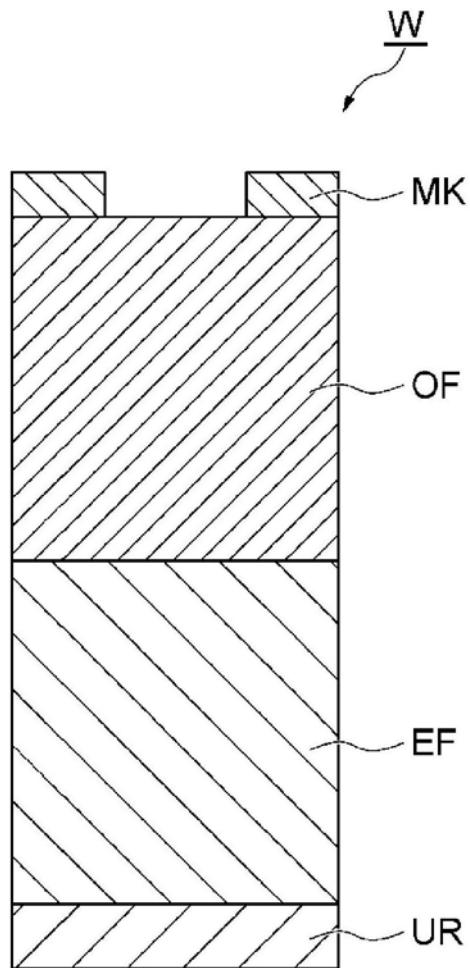


图2

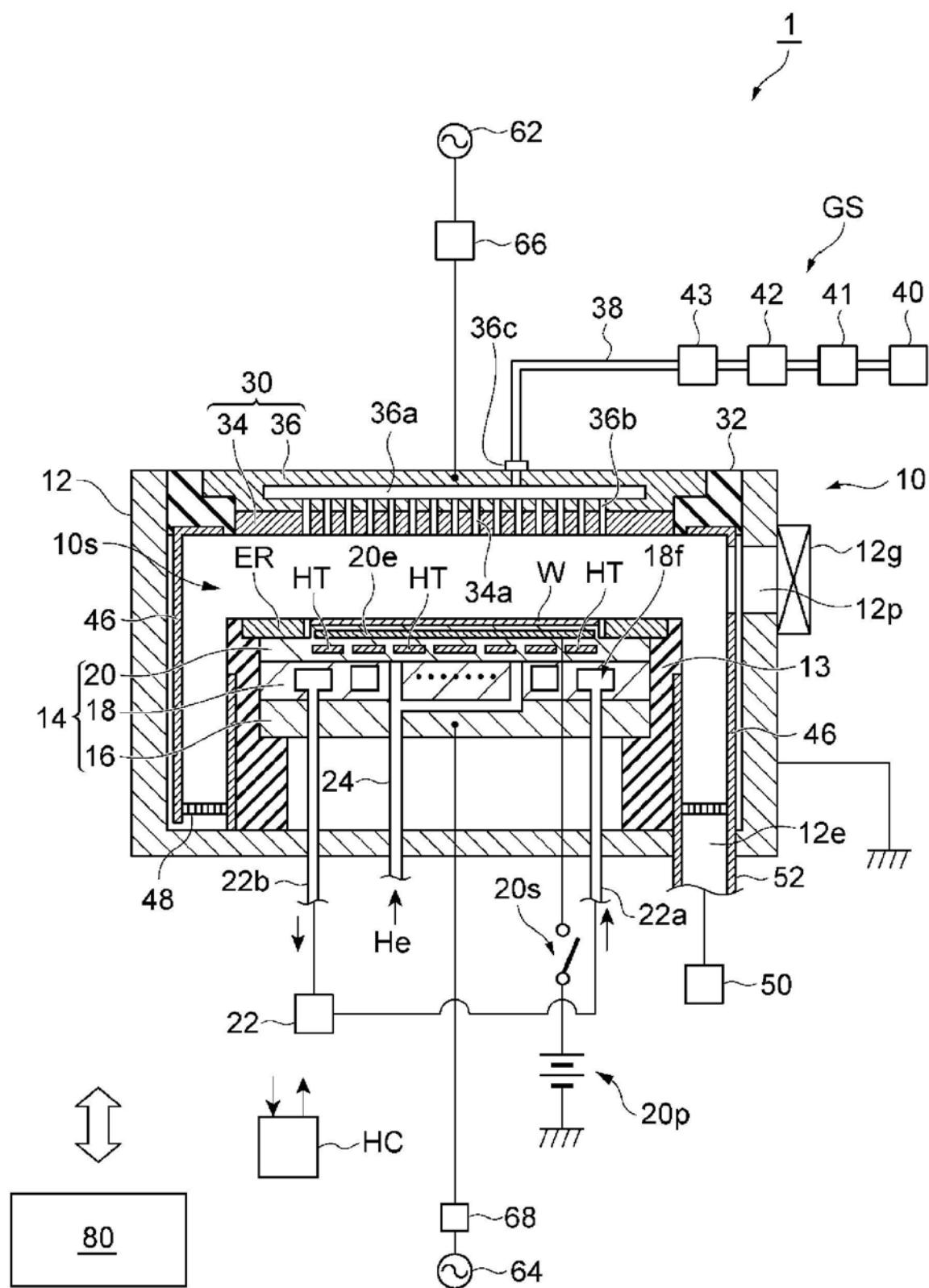


图3

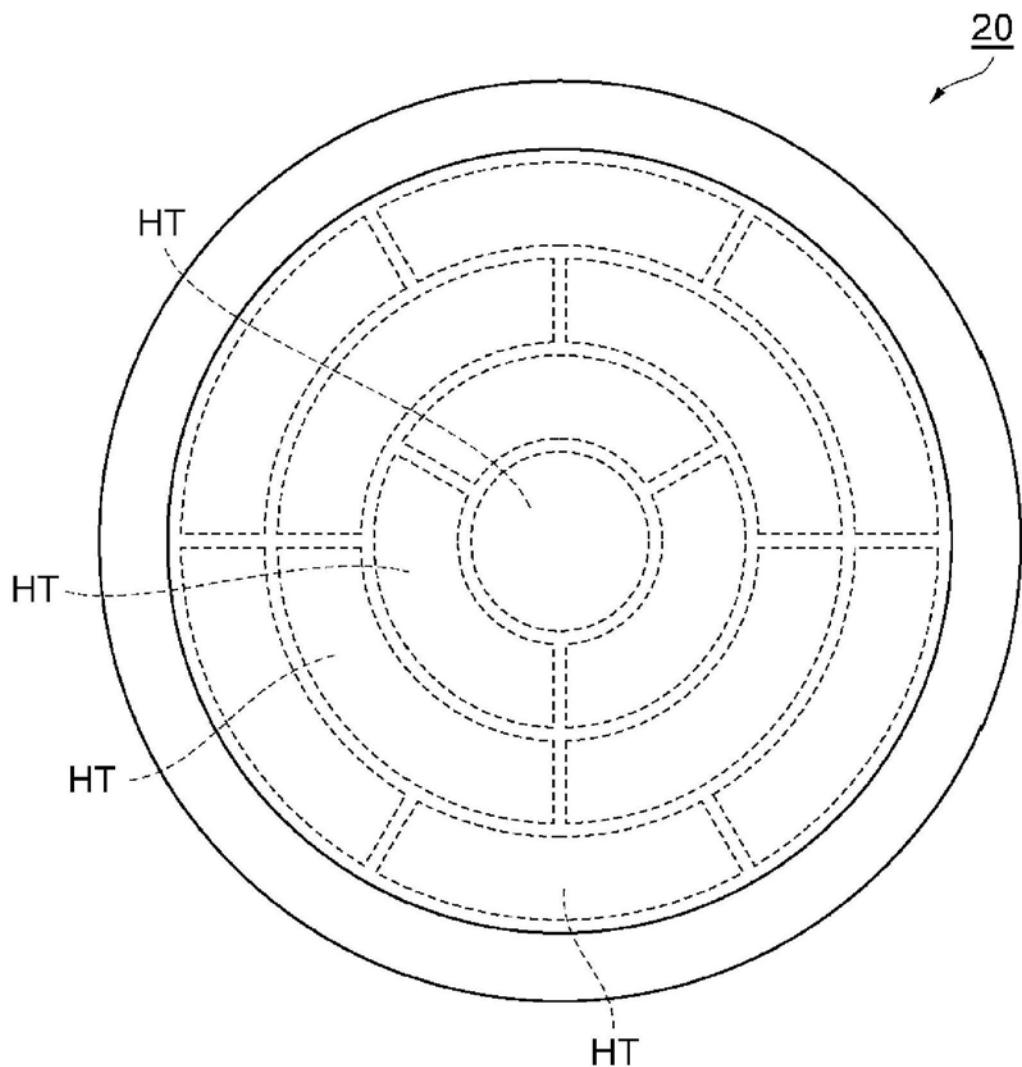


图4

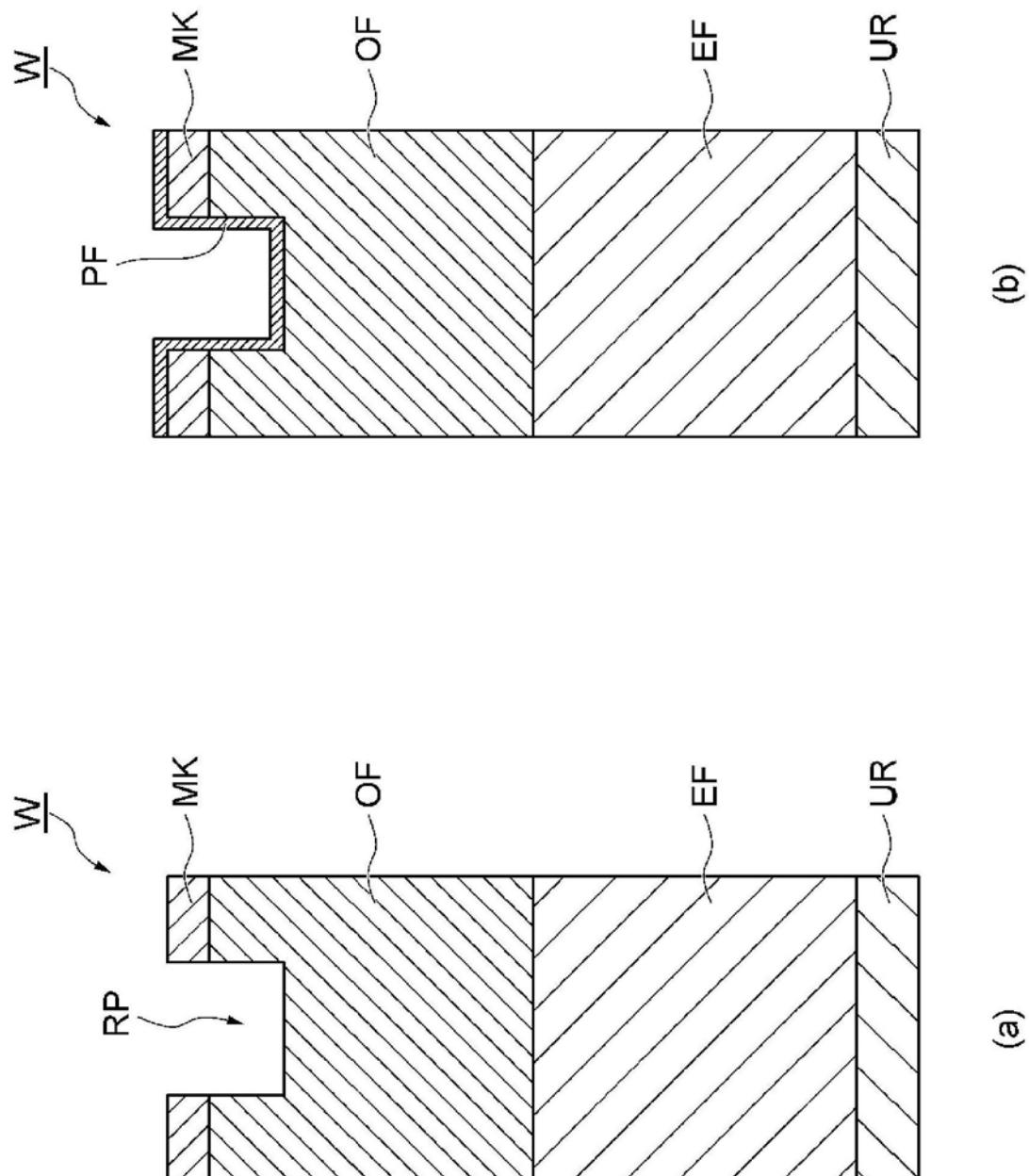


图5

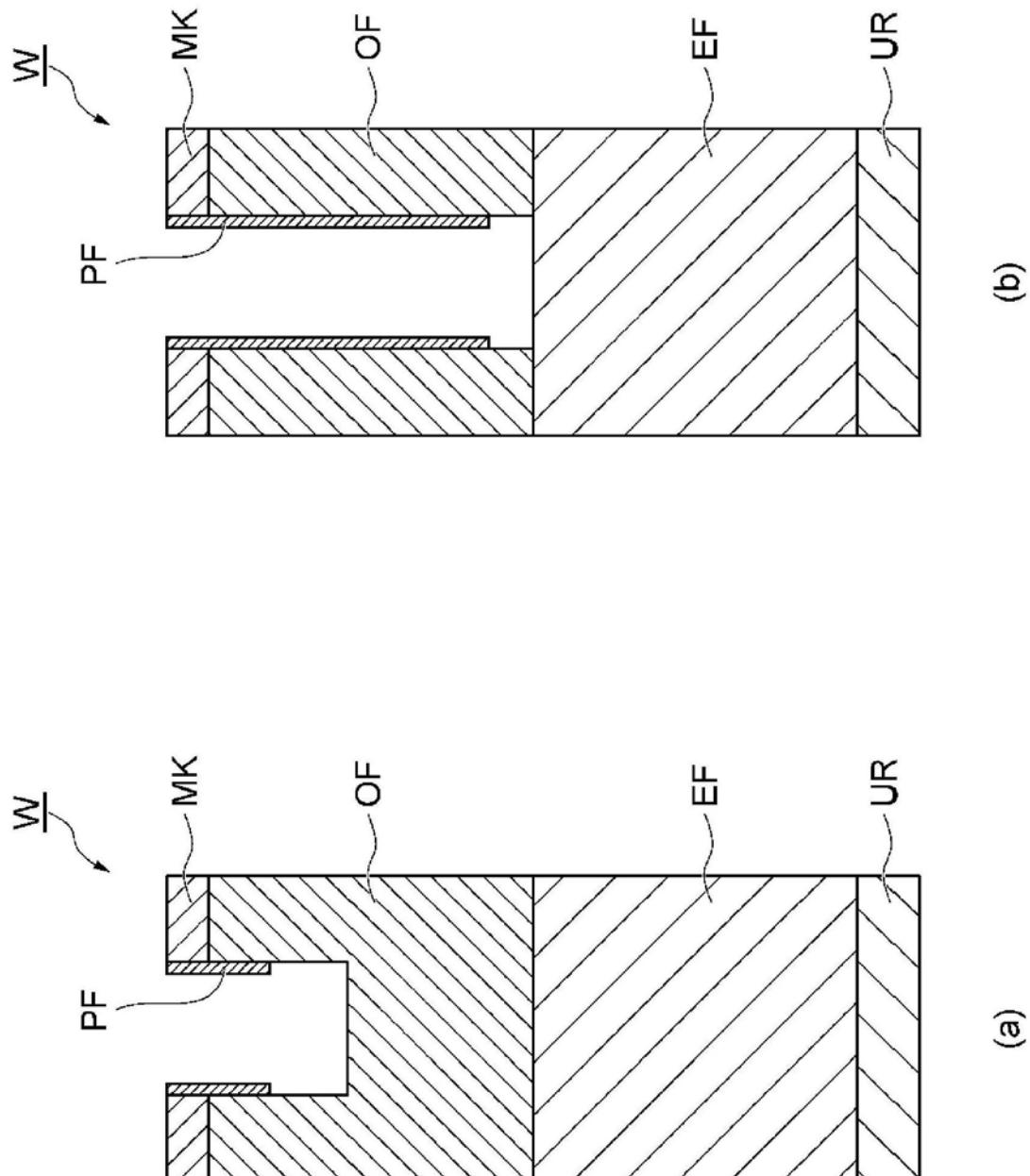


图6

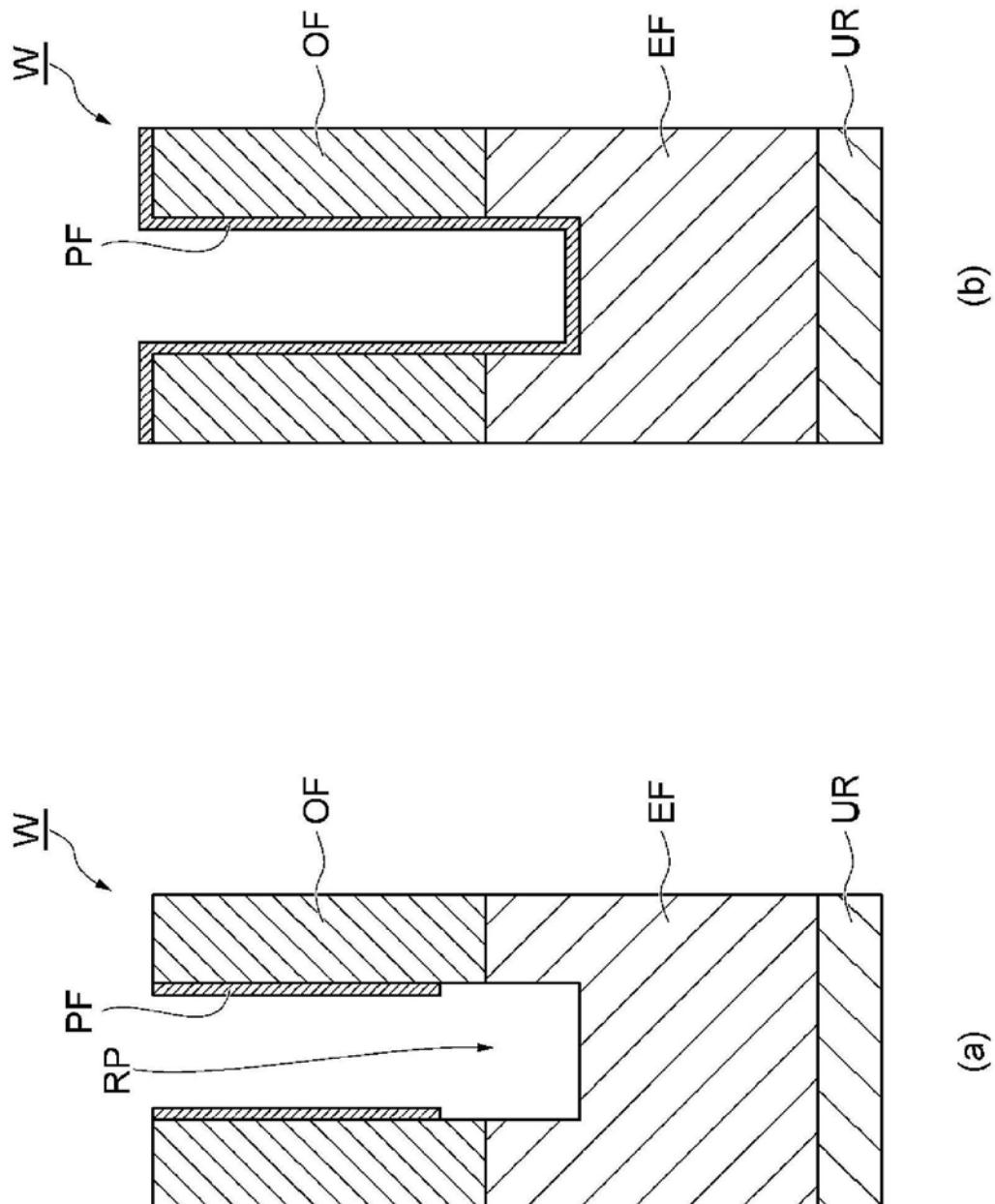


图7

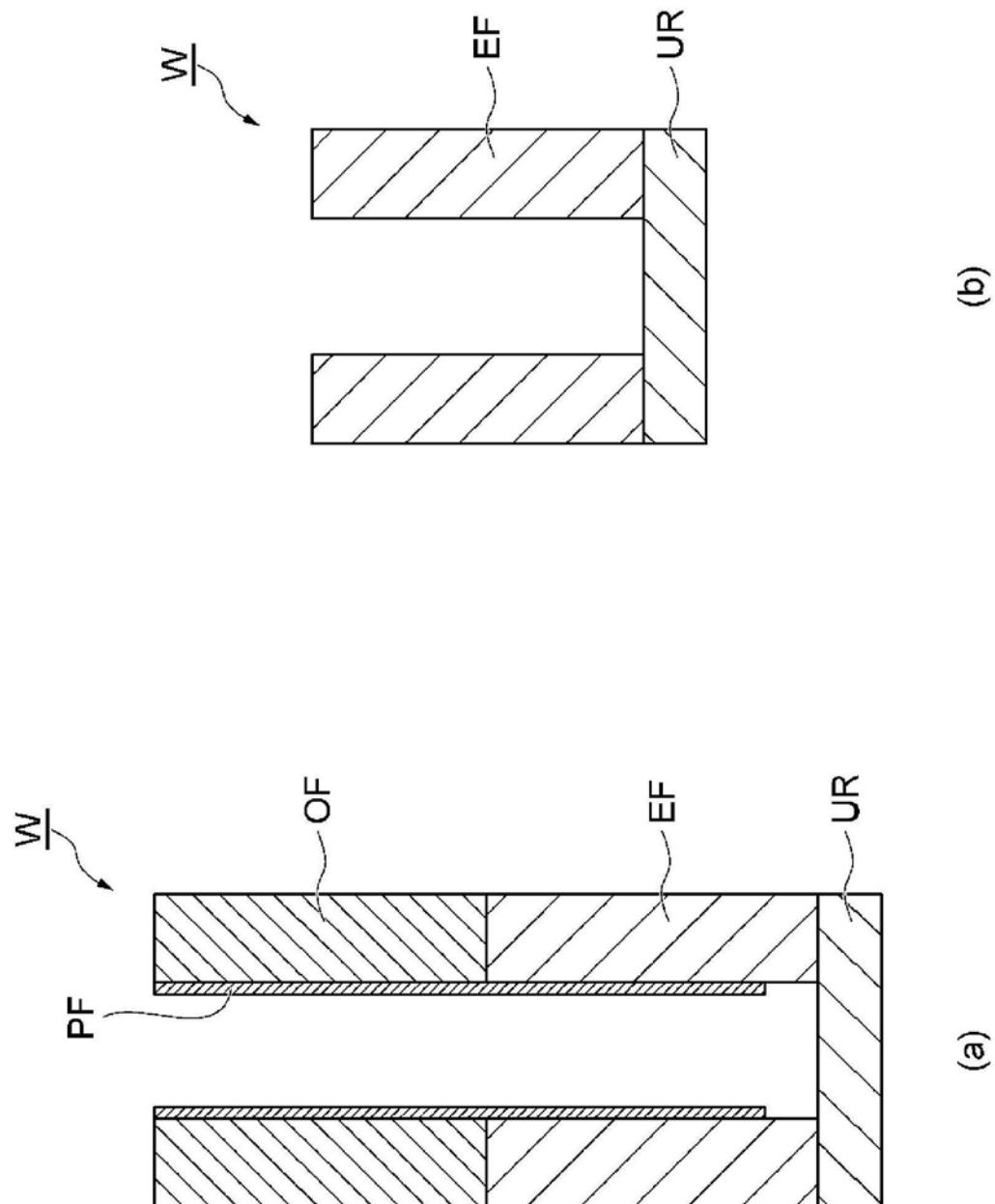


图8

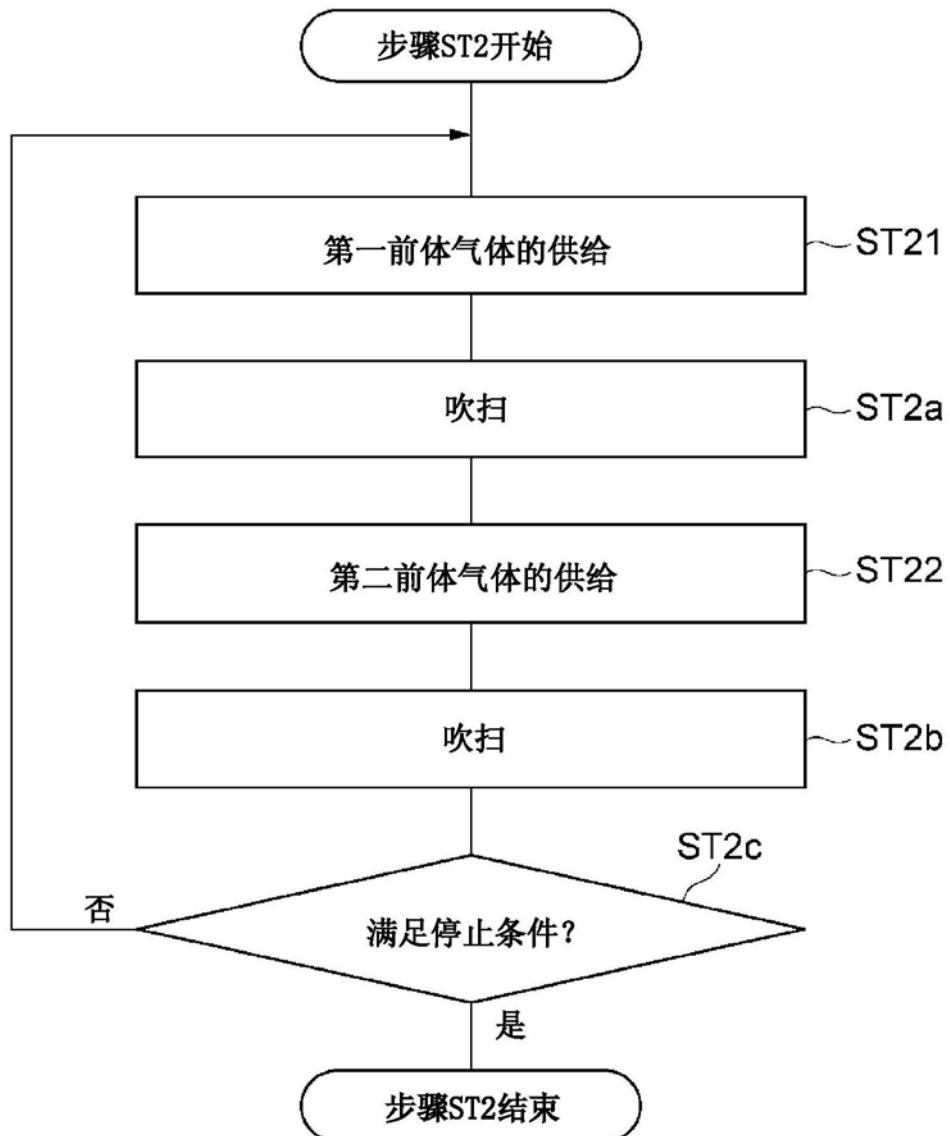


图9

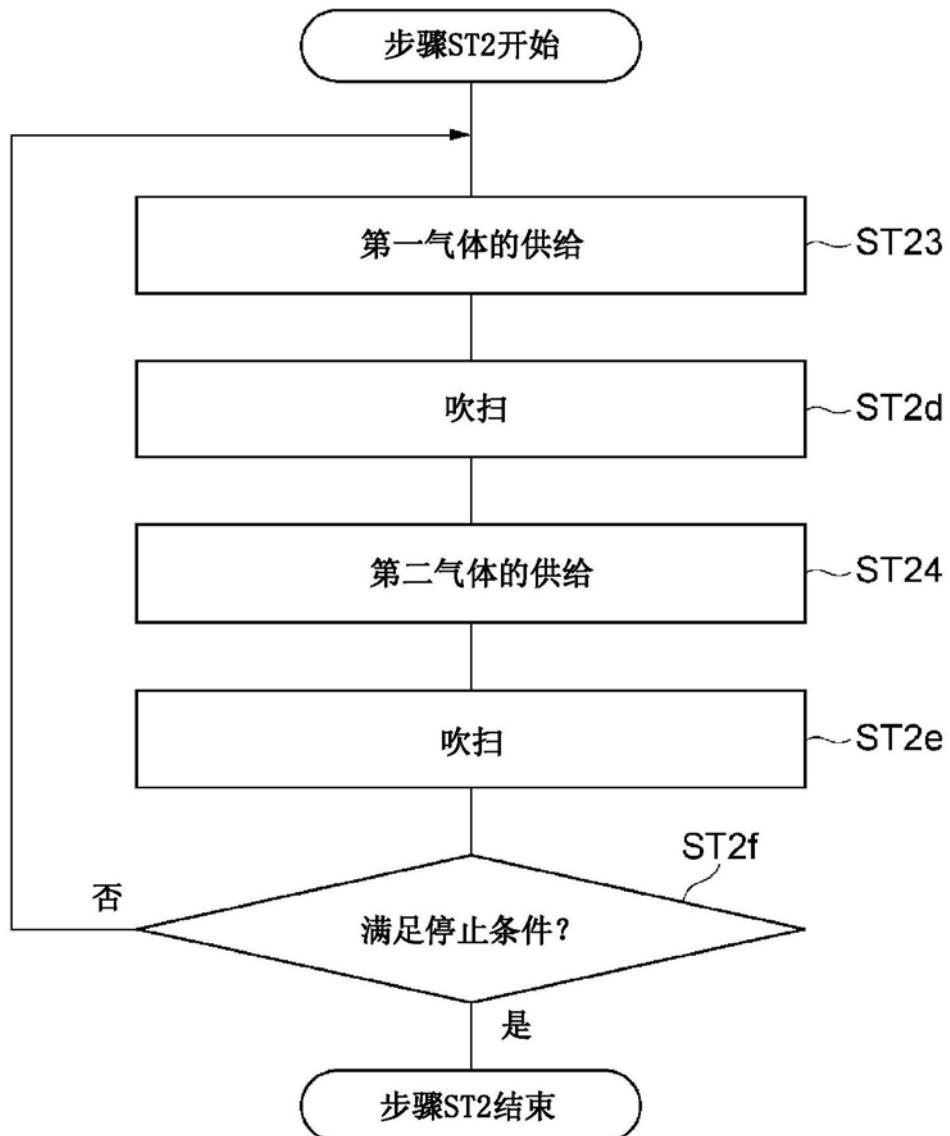


图10

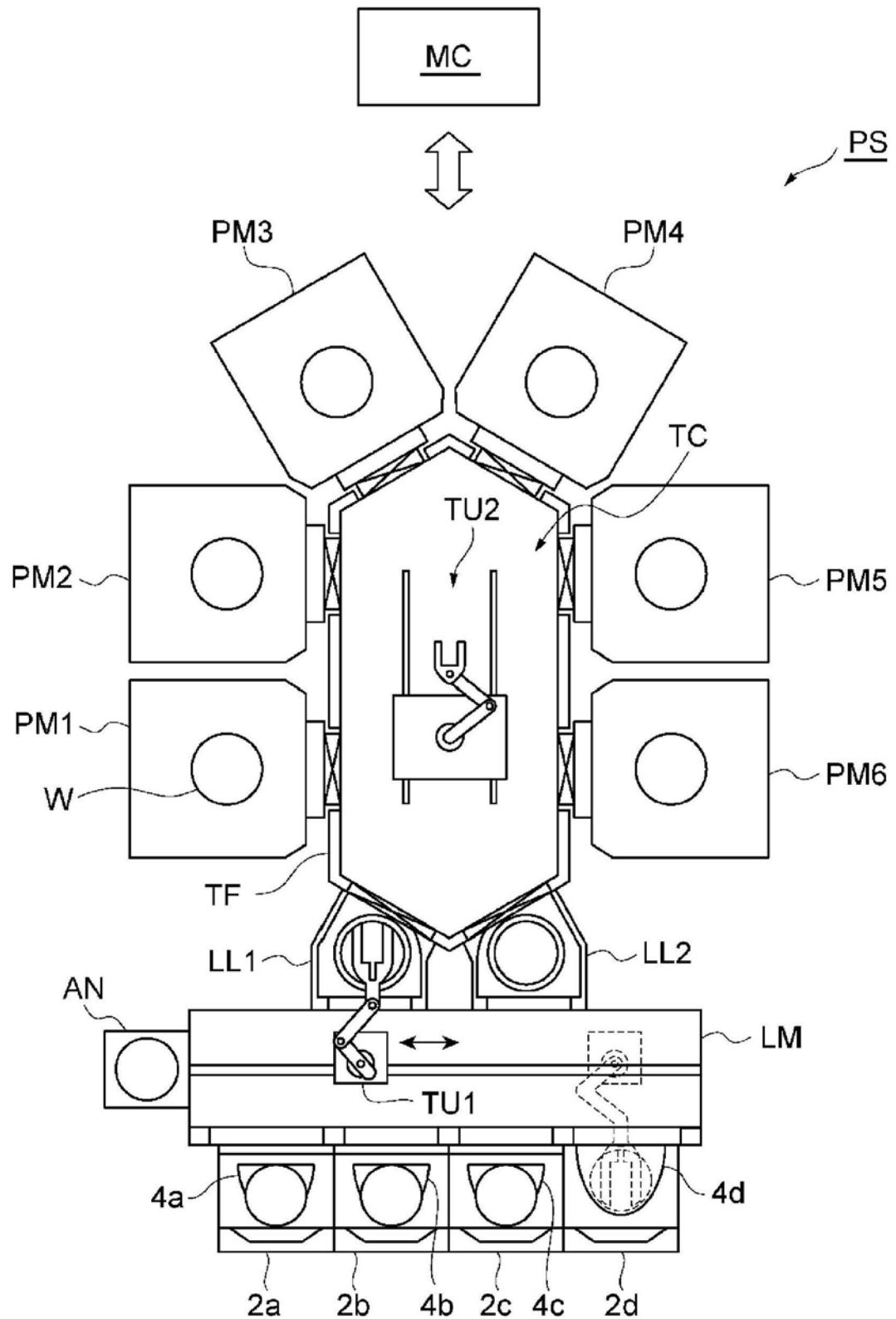


图11

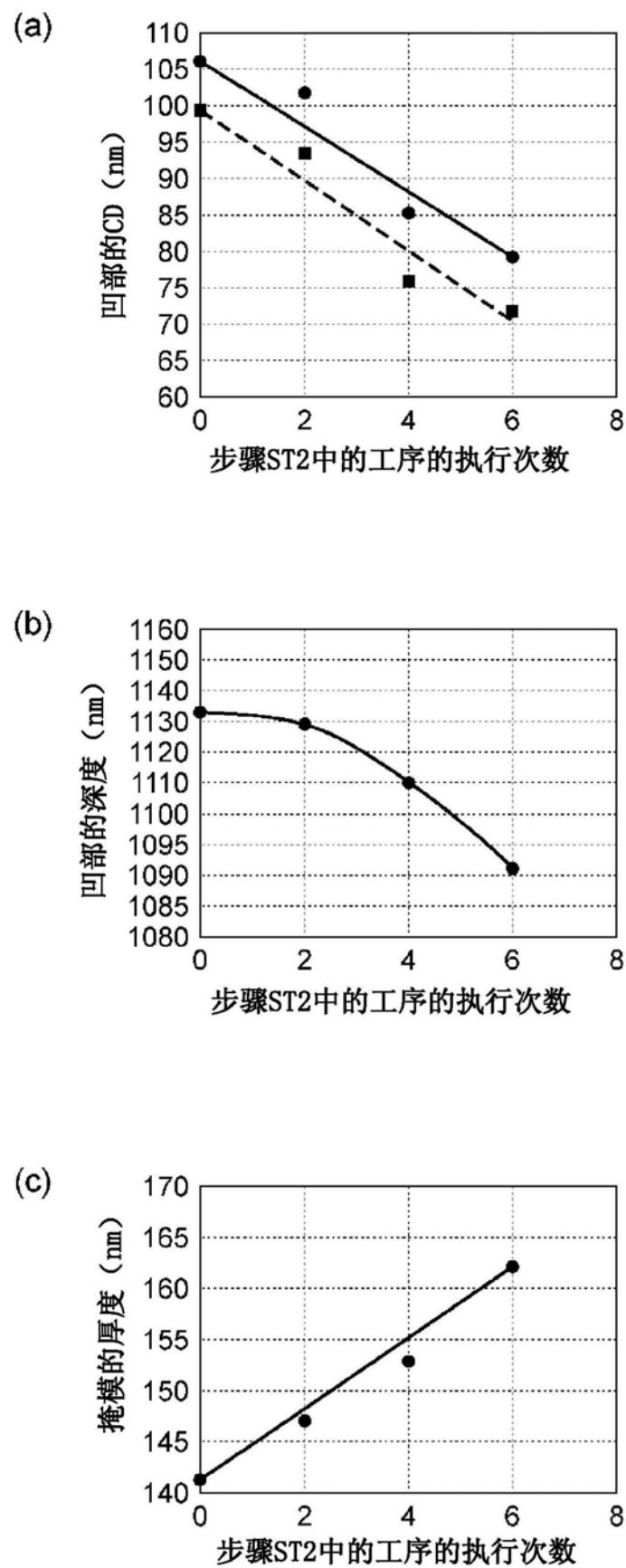


图12

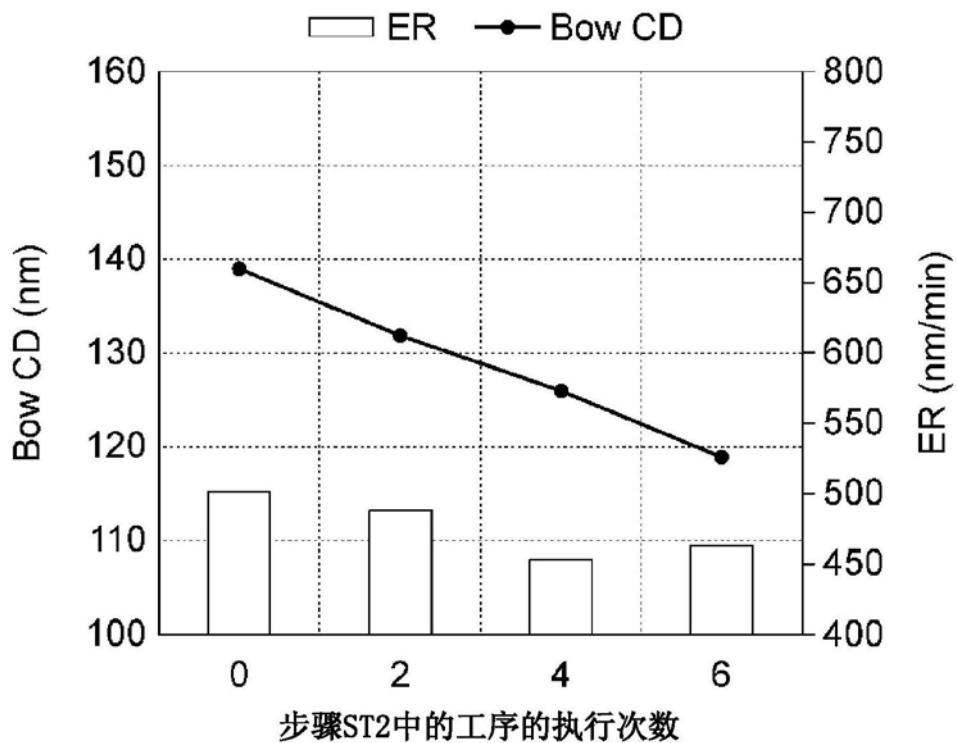


图13