



(21)申請案號：112141739 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01) G03F7/26 (2006.01)
G03F7/32 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
H01L21/31 (2006.01) H01L21/312 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/08 日本 2022-178903

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：小野健太 ONO, KENTA (JP)；中根由太 NAKANE, YUTA (JP)；熊倉翔
KUMAKURA, SHO (JP)；西塚哲也 NISHIZUKA, TETSUYA (JP)；本田昌伸
HONDA, MASANOBU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：13 共 70 頁

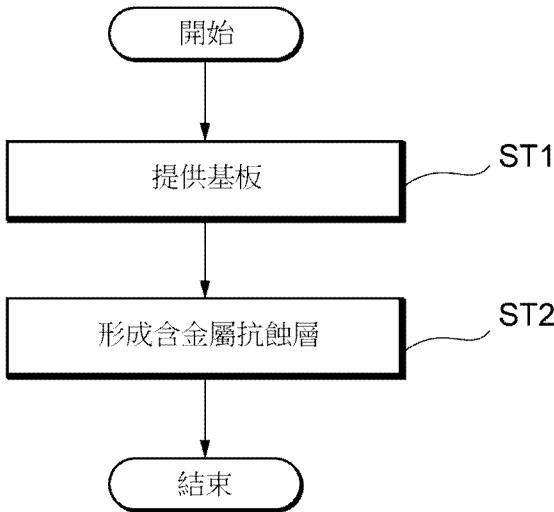
(54)名稱
基板處理方法、含金屬抗蝕劑形成用組合物、含金屬抗蝕劑及基板處理系統

(57)摘要

本發明提供一種基板處理方法。該方法具有以下步驟：(a)提供具有基底膜之基板；及(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

指定代表圖：

符號簡單說明：
ST1:步驟
ST2:步驟



【圖5】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

基板處理方法、含金屬抗蝕劑形成用組合物、含金屬抗蝕劑及基板處理系統

【中文】

本發明提供一種基板處理方法。該方法具有以下步驟：(a)提供具有基底膜之基板；及(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【指定代表圖】

圖5

【代表圖之符號簡單說明】

ST1:步驟

ST2:步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

基板處理方法、含金屬抗蝕劑形成用組合物、含金屬抗蝕劑及基板處理系統

【技術領域】

【0001】 本發明之例示性實施方式係關於一種基板處理方法、含金屬抗蝕劑形成用組合物、含金屬抗蝕劑及基板處理系統。

【先前技術】

【0002】 於專利文獻1中揭示有於半導體基板上形成可使用極紫外光(Extreme Ultra Violet，以下記載為EUV)而圖案化之薄膜之技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻1]日本專利特表2021-523403號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 本發明提供一種調整形成於基板上之含金屬抗蝕膜之組成之技術。

[解決問題之技術手段]

【0005】 於本發明之一個例示性實施方式中，提供一種基板處理方法，其具有以下步驟：(a)提供具有基底膜之基板；及(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

[發明之效果]

【0006】 根據本發明之一個例示性實施方式，可提供一種調整形成於基板上之含金屬抗蝕膜之組成之技術。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係用於說明熱處理系統之構成例之圖。

圖2係用於說明電漿處理系統之構成例之圖。

圖3係用於說明電容耦合型之電漿處理裝置之構成例之圖。

圖4係用於說明液體處理系統之構成例之圖。

圖5係表示本處理方法之流程圖。

圖6係表示基板W之基底膜UF之一例之圖。

圖7係表示基板W之基底膜UF之一例之圖。

圖8係表示形成有含金屬抗蝕膜RM之基板W之剖面結構之一例的圖。

圖9係表示使用ALD法之步驟ST2之一例之流程圖。

圖10係表示使用ALD法之步驟ST2之一例之流程圖。

圖11係模式性地表示於使用ALD法之步驟ST2中在基板W之表面產生之現象之一例的圖。

圖12係用於說明基板處理系統SS之構成例之方塊圖。

圖13係表示方法MT之流程圖。

【實施方式】

【0008】 以下，對本發明之各實施方式進行說明。

【0009】 於一個例示性實施方式中，提供一種基板處理方法，其具有以下步驟：(a)提供具有基底膜之基板；及(b)使用具有感光性基之含金

屬前驅物、及多官能性化合物，於基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【0010】 於一個例示性實施方式中，含金屬前驅物包含具有胺基及/或烷氧基之化合物(α)。

【0011】 於一個例示性實施方式中，化合物(α)包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之化合物($\alpha 1$)。

【0012】 於一個例示性實施方式中，化合物($\alpha 1$)包含Sn。

【0013】 於一個例示性實施方式中，感光性基包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (此處，x表示0~2之整數，y表示1~3之整數)所組成之群中之至少一種基。

【0014】 於一個例示性實施方式中，多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【0015】 於一個例示性實施方式中，於(b)步驟中，進而使用選自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 及 O_2 所組成之群中之至少1種。

【0016】 於一個例示性實施方式中，(b)步驟包含以下步驟：(b1)向基底膜上供給包含含金屬前驅物之氣體而形成含金屬前驅物膜；及(b2)對含金屬前驅物膜供給包含多官能性化合物之氣體而自含金屬前驅物膜形成含金屬抗蝕膜。

【0017】 於一個例示性實施方式中，將(b1)及(b2)之步驟重複複數次。

【0018】 於一個例示性實施方式中，(b)步驟包含以下步驟：使用包含含金屬前驅物與多官能性化合物之混合氣體而形成含金屬抗蝕膜。

【0019】 於一個例示性實施方式中，含金屬前驅物包含含有選自由

Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之金屬錯合物。

【0020】 於一個例示性實施方式中，多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【0021】 於一個例示性實施方式中，(b)步驟包含以下步驟：將包含含金屬前驅物與多官能性化合物之溶液塗佈於基底膜上；及將所塗佈之溶液加熱而形成含金屬抗蝕膜。

【0022】 於一個例示性實施方式中，基板處理方法進而包含以下步驟：(c)於(b)步驟之後，對基板進行曝光而於含金屬抗蝕膜形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及(d)對基板進行顯影而自含金屬抗蝕膜選擇性地去除第2區域。

【0023】 於一個例示性實施方式中，於(d)步驟中，藉由包含弱酸之顯影氣體或顯影液而去除第2區域。

【0024】 於一個例示性實施方式中，弱酸包含 $pK_a < 16$ 之有機酸。

【0025】 於一個例示性實施方式中，有機酸包含選自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二酮、碳酸烷基酯及唑所組成之群中之至少1種。

【0026】 於一個例示性實施方式中，提供一種含金屬抗蝕劑形成用組合物，其包含具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，且含金屬前驅物包含具有感光性基與胺基及/或烷氧基之化合物。

【0027】 於一個例示性實施方式中，提供一種含金屬抗蝕劑，其包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多

硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0028】 於一個例示性實施方式中，提供一種基板處理系統，其具有1個或複數個基板處理裝置及控制部，控制部構成為對1個或複數個基板處理裝置執行以下控制：(a)提供具有基底膜之基板；及(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【0029】 於一個例示性實施方式中，提供一種顯影方法，其包含以下步驟：(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板；(b)隔著曝光遮罩對上述含金屬抗蝕劑進行曝光，而於上述含金屬抗蝕劑形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及(c)選擇性地去除上述第1區域及上述第2區域之一者；上述(a)中之含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0030】 於一個例示性實施方式中，提供一種蝕刻方法，其包含以下步驟：(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板，此處，上述含金屬抗蝕劑具有至少一個開口；及(b)經由上述開口對上述基底膜進行蝕刻；上述含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0031】 以下，參照圖式對本發明之各實施方式詳細地進行說明。再者，對各圖式中相同或同樣之要素標註相同符號，並省略重複說明。除非另有說明，否則基於圖式所示之位置關係而說明上下左右等位置關係。圖式之尺寸比率並不表示實際之比率，又，實際之比率並不限於圖示之比率。

【0032】 本發明之基板處理方法可由基板處理系統執行。於一實施方式中，基板處理系統具有1個或複數個基板處理裝置及控制部，控制部構成為對1個或複數個基板處理裝置執行以下控制：(a)提供具有基底膜之基板；及(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於基底膜上形成含金屬抗蝕膜。本發明之基板處理系統可包含熱處理系統、電漿處理系統、液體處理系統等。

【0033】 <熱處理系統之構成例>

圖1係用於說明熱處理系統之構成例之圖。於一實施方式中，熱處理系統包含熱處理裝置100及控制部200。熱處理系統係基板處理系統之一例，熱處理裝置100係基板處理裝置之一例。

【0034】 熱處理裝置100具有構成為能夠形成密閉空間之處理腔室102。處理腔室102例如係氣密性之筒狀容器，構成為能夠調整內部之氣氛。於處理腔室102之側壁設置有側壁加熱器104。於處理腔室102之頂壁(頂板)設置有頂板加熱器130。處理腔室102之頂壁(頂板)之頂面140形成為水平之平坦面，由頂板加熱器130調整其溫度。

【0035】 於處理腔室102內之下部側設置有基板支持部121。基板支持部121具有將基板W支持於其上之基板支持面。基板支持部121例如於俯視下形成為圓形，於水平地形成之其表面(上表面)之上載置基板W。於基板支持部121之中埋設有平台加熱器120。該平台加熱器120能夠將載置於基板支持部121之基板W加熱。再者，於基板支持部121，亦可以包圍基板W之方式配置環組件(未圖示)。環組件可包含1個或複數個環狀構件。藉由將環組件配置於基板W之周圍，能夠提高基板W之外周區域之溫度控制性。根據目標熱處理，環組件可包含無機材料或有機材料。

【0036】 基板支持部121由設置於處理腔室102之底面之支柱122支持在處理腔室102內。於支柱122之圓周方向之外側設置有能夠垂直地升降之複數個升降銷123。複數個升降銷123分別插通於設置在基板支持部121之各貫通孔。複數個升降銷123於圓周方向上設置間隔而排列。複數個升降銷123之升降動作由升降機構124控制。若升降銷123突出至基板支持部121之表面，則能夠於未圖示之搬送機構與基板支持部121之間交遞基板W。

【0037】 於處理腔室102之側壁設置有具有開口之排氣口131。排氣口131經由排氣管而連接於排氣機構132。排氣機構132包括真空泵及閥等，調整來自排氣口131之排氣流量。藉由該排氣機構132對排氣流量等之調整，可調整處理腔室102內之壓力。再者，於處理腔室102之側壁中與排氣口131開口之位置不同之位置處，開閉自如地形成有未圖示之基板W之搬送口。

【0038】 又，於處理腔室102之側壁中與排氣口131及基板W之搬送口不同之位置處設置有氣體噴嘴141。氣體噴嘴141將處理氣體供給至處

理腔室102內。當從基板支持部121之中心部觀察時，氣體噴嘴141設置於處理腔室102之側壁中與排氣口131相反之側。即，氣體噴嘴141於處理腔室102之側壁，與排氣口131相對於通過基板支持部121之中心部之垂直假想面對稱地設置。

【0039】 氣體噴嘴141形成為自處理腔室102之側壁朝向處理腔室102之中心側突出之棒狀。氣體噴嘴141之前端部自處理腔室102之側壁例如水平地延伸。處理氣體自於氣體噴嘴141之前端開口之噴出口向處理腔室102內噴出，沿圖1所示之單點鏈線之箭頭方向流動，並自排氣口131排出。再者，氣體噴嘴41之前端部可具有朝向基板W向斜下方延伸之形狀，亦可具有朝向處理腔室102之頂面140向斜上方延伸之形狀。

【0040】 再者，氣體噴嘴141例如亦可設置於處理腔室102之頂壁。又，排氣口131亦可設置於處理腔室102之底面。

【0041】 熱處理裝置100具有自處理腔室102之外側連接於氣體噴嘴141之氣體供給管152。於氣體供給管152之周圍設置有用以將氣體供給管內之氣體加熱之配管加熱器160。氣體供給管152連接於氣體供給部170。氣體供給部170包含至少1個氣體源及至少1個流量控制器。氣體供給部可包含使液體狀態之材料汽化之汽化器。

【0042】 控制部200對使熱處理裝置100執行本發明中所敘述之各種步驟之電腦可執行命令進行處理。控制部200可構成為控制熱處理裝置100之各要素，以執行此處敘述之各種步驟。於一實施方式中，控制部200之一部分或全部亦可包含於熱處理裝置100。控制部200亦可包含處理部200a1、記憶部200a2及通訊介面200a3。控制部200例如藉由電腦200a實現。處理部200a1可構成為藉由自記憶部200a2讀出程式並執行所讀出

之程式而進行各種控制動作。該程式可預先儲存於記憶部200a2，亦可於需要時經由媒體獲取。所獲取之程式儲存於記憶部200a2，由處理部200a1自記憶部200a2讀出並予以執行。媒體可為能夠由電腦200a讀取之各種記憶媒體，亦可為連接於通訊介面200a3之通訊線路。處理部200a1亦可為CPU(Central Processing Unit，中央處理單元)。記憶部200a2亦可包含RAM(Random Access Memory，隨機存取記憶體)、ROM(Read Only Memory，唯讀記憶體)、HDD(Hard Disk Drive，硬碟驅動器)、SSD(Solid State Drive，固態驅動器)或其等之組合。通訊介面200a3亦可經由LAN(Local Area Network，區域網路)等通訊線路而與熱處理裝置100進行通訊。

【0043】 <電漿處理系統之構成例>

圖2係用於說明電漿處理系統之構成例之圖。於一實施方式中，電漿處理系統包含電漿處理裝置1及控制部2。電漿處理系統係基板處理系統之一例，電漿處理裝置1係基板處理裝置之一例。電漿處理裝置1包含電漿處理腔室(以下，亦簡稱為「處理腔室」)10、基板支持部11及電漿產生部12。電漿處理腔室10具有電漿處理空間。又，電漿處理腔室10具有用以將至少1種處理氣體供給至電漿處理空間之至少1個氣體供給口、及用以自電漿處理空間排出氣體之至少1個氣體排出口。氣體供給口連接於下述之氣體供給部20，氣體排出口連接於下述之排氣系統40。基板支持部11配置於電漿處理空間內，具有用以支持基板之基板支持面。

【0044】 電漿產生部12構成為自供給至電漿處理空間內之至少1種處理氣體產生電漿。電漿處理空間內所形成之電漿亦可為電容耦合電漿(CCP：Capacitively Coupled Plasma)、感應耦合電漿(ICP：Inductively

Coupled Plasma)、ECR電漿(Electron-Cyclotron-resonance plasma, 電子迴旋共振電漿)、螺旋波激發電漿(HWP: Helicon Wave Plasma)或表面波電漿(SWP: Surface Wave Plasma)等。又, 亦可使用包含AC(Alternating Current, 交流)電漿產生部及DC(Direct Current, 直流)電漿產生部之各種類型之電漿產生部。於一實施方式中, AC電漿產生部中使用之AC信號(AC功率)具有100 kHz~10 GHz之範圍內之頻率。因此, AC信號包含RF(Radio Frequency, 射頻)信號及微波信號。於一實施方式中, RF信號具有100 kHz~150 MHz之範圍內之頻率。

【0045】 控制部2對使電漿處理裝置1執行本發明中所敘述之各種步驟之電腦可執行命令進行處理。控制部2可構成為控制電漿處理裝置1之各要素, 以執行此處敘述之各種步驟。於一實施方式中, 控制部2之一部分或全部亦可包含於電漿處理裝置1。控制部2例如藉由電腦2a實現。控制部2亦可包含處理部2a1、記憶部2a2及通訊介面2a3。控制部2之各構成可與上述控制部200(參照圖1)之各構成相同。

【0046】 以下, 對作為電漿處理裝置1之一例之電容耦合型之電漿處理裝置之構成例進行說明。圖3係用於說明電容耦合型之電漿處理裝置之構成例之圖。

【0047】 電容耦合型之電漿處理裝置1包含電漿處理腔室10、氣體供給部20、電源30及排氣系統40。又, 電漿處理裝置1包含基板支持部11及氣體導入部。氣體導入部構成為將至少1種處理氣體導入至電漿處理腔室10內。氣體導入部包含簇射頭13。基板支持部11配置於電漿處理腔室10內。簇射頭13配置於基板支持部11之上方。於一實施方式中, 簇射頭13構成電漿處理腔室10之頂部(ceiling)之至少一部分。電漿處理腔室10具

有由簇射頭13、電漿處理腔室10之側壁10a及基板支持部11界定之電漿處理空間10s。電漿處理腔室10接地。簇射頭13及基板支持部11與電漿處理腔室10之殼體電性絕緣。

【0048】 基板支持部11包含本體部111及環組件112。本體部111具有用以支持基板W之中央區域111a、及用以支持環組件112之環狀區域111b。晶圓係基板W之一例。本體部111之環狀區域111b於俯視下包圍本體部111之中央區域111a。基板W配置於本體部111之中央區域111a上，環組件112係以包圍本體部111之中央區域111a上之基板W之方式配置於本體部111之環狀區域111b上。因此，中央區域111a亦被稱為用以支持基板W之基板支持面，環狀區域111b亦被稱為用以支持環組件112之環支持面。

【0049】 於一實施方式中，本體部111包含基台1110及靜電吸盤1111。基台1110包含導電性構件。基台1110之導電性構件可作為下部電極發揮功能。靜電吸盤1111配置於基台1110之上。靜電吸盤1111包含陶瓷構件1111a及配置於陶瓷構件1111a內之靜電電極1111b。陶瓷構件1111a具有中央區域111a。於一實施方式中，陶瓷構件1111a亦具有環狀區域111b。再者，環狀靜電吸盤或環狀絕緣構件之類的包圍靜電吸盤1111之其他構件亦可具有環狀區域111b。於該情形時，環組件112可配置於環狀靜電吸盤或環狀絕緣構件之上，亦可配置於靜電吸盤1111與環狀絕緣構件兩者之上。又，亦可於陶瓷構件1111a內配置與下述之RF電源31及/或DC電源32耦合之至少1個RF/DC電極。於該情形時，至少1個RF/DC電極作為下部電極發揮功能。於將下述之偏壓RF信號及/或DC信號供給到至少1個RF/DC電極之情形時，RF/DC電極亦被稱為偏壓電極。再者，基

台1110之導電性構件與至少1個RF/DC電極亦可作為複數個下部電極發揮功能。又，靜電電極1111b亦可作為下部電極發揮功能。因此，基板支持部11包含至少1個下部電極。

【0050】 環組件112包含1個或複數個環狀構件。於一實施方式中，1個或複數個環狀構件包含1個或複數個邊緣環及至少1個蓋環。邊緣環由導電性材料或絕緣材料形成，蓋環由絕緣材料形成。

【0051】 又，基板支持部11亦可包含調溫模組，該調溫模組構成為將靜電吸盤1111、環組件112及基板中之至少1個調節為目標溫度。調溫模組可包含加熱器、傳熱介質、流路1110a或其等之組合。鹽水或氣體之類的傳熱流體於流路1110a中流動。於一實施方式中，於基台1110內形成流路1110a，於靜電吸盤1111之陶瓷構件1111a內配置1個或複數個加熱器。又，基板支持部11亦可包含構成為向基板W之背面與中央區域111a之間之間隙供給傳熱氣體的傳熱氣體供給部。

【0052】 簇射頭13構成為將來自氣體供給部20之至少1種處理氣體導入至電漿處理空間10s內。簇射頭13具有至少1個氣體供給口13a、至少1個氣體擴散室13b、及複數個氣體導入口13c。供給至氣體供給口13a之處理氣體通過氣體擴散室13b自複數個氣體導入口13c導入至電漿處理空間10s內。又，簇射頭13包含至少1個上部電極。再者，氣體導入部亦可除了包含簇射頭13以外，還包含安裝在形成於側壁10a之1個或複數個開口部的1個或複數個側氣體注入部(SGI：Side Gas Injector)。

【0053】 氣體供給部20亦可包含至少1個氣體源21及至少1個流量控制器22。於一實施方式中，氣體供給部20構成為將至少1種處理氣體從各自對應之氣體源21經由各自對應之流量控制器22供給至簇射頭13。各流

量控制器22例如亦可包含質量流量控制器或壓力控制式之流量控制器。進而，氣體供給部20亦可包含對至少1種處理氣體之流量進行調變或脈衝化之至少1個流量調變器件。

【0054】 電源30包含經由至少1個阻抗匹配電路與電漿處理腔室10耦合之RF電源31。RF電源31構成為將至少1個RF信號(RF功率)供給到至少1個下部電極及/或至少1個上部電極。藉此，由供給至電漿處理空間10s之至少1種處理氣體形成電漿。因此，RF電源31可作為電漿產生部12之至少一部分發揮功能。又，藉由將偏壓RF信號供給到至少1個下部電極，而於基板W產生偏壓電位，從而能夠將所形成之電漿中之離子成分饋入至基板W。

【0055】 於一實施方式中，RF電源31包含第1 RF產生部31a及第2 RF產生部31b。第1 RF產生部31a構成為經由至少1個阻抗匹配電路與至少1個下部電極及/或至少1個上部電極耦合，並產生電漿產生用之源RF信號(源RF功率)。於一實施方式中，源RF信號具有10 MHz～150 MHz之範圍內之頻率。於一實施方式中，第1 RF產生部31a亦可構成為產生具有不同頻率之複數個源RF信號。所產生之1個或複數個源RF信號被供給到至少1個下部電極及/或至少1個上部電極。

【0056】 第2 RF產生部31b構成為經由至少1個阻抗匹配電路與至少1個下部電極耦合，並產生偏壓RF信號(偏壓RF功率)。偏壓RF信號之頻率可與源RF信號之頻率相同，亦可不同。於一實施方式中，偏壓RF信號具有較源RF信號之頻率低之頻率。於一實施方式中，偏壓RF信號具有100 kHz～60 MHz之範圍內之頻率。於一實施方式中，第2 RF產生部31b亦可構成為產生具有不同頻率之複數個偏壓RF信號。所產生之1個或複數個偏

壓RF信號被供給到至少1個下部電極。又，於各種實施方式中，亦可將源RF信號及偏壓RF信號中之至少1個脈衝化。

【0057】 又，電源30亦可包含與電漿處理腔室10耦合之DC電源32。DC電源32包含第1 DC產生部32a及第2 DC產生部32b。於一實施方式中，第1 DC產生部32a構成為連接於至少1個下部電極，並產生第1 DC信號。所產生之第1 DC信號被施加到至少1個下部電極。於一實施方式中，第2 DC產生部32b構成為連接於至少1個上部電極，並產生第2 DC信號。所產生之第2 DC信號被施加到至少1個上部電極。

【0058】 於多種實施方式中，亦可將第1及第2 DC信號脈衝化。於該情形時，將電壓脈衝之序列施加到至少1個下部電極及/或至少1個上部電極。電壓脈衝可具有矩形、梯形、三角形或其等之組合之脈衝波形。於一實施方式中，於第1 DC產生部32a與至少1個下部電極之間連接有用以自DC信號產生電壓脈衝之序列之波形產生部。因此，第1 DC產生部32a及波形產生部構成電壓脈衝產生部。於第2 DC產生部32b及波形產生部構成電壓脈衝產生部之情形時，電壓脈衝產生部連接於至少1個上部電極。電壓脈衝可具有正極性，亦可具有負極性。又，電壓脈衝之序列亦可於1週期內包含1個或複數個正極性電壓脈衝及1個或複數個負極性電壓脈衝。再者，第1及第2 DC產生部32a、32b亦可追加設置於RF電源31，亦可代替第2 RF產生部31b而設置第1 DC產生部32a。

【0059】 排氣系統40例如可連接於設置在電漿處理腔室10之底部之氣體排出口10e。排氣系統40亦可包含壓力調整閥及真空泵。藉由壓力調整閥調整電漿處理空間10s內之壓力。真空泵亦可包含渦輪分子泵、乾式泵或其等之組合。

【0060】 <液體處理系統之構成例>

圖4係用於說明液體處理系統之構成例之圖。於一實施方式中，液體處理系統包含液體處理裝置300及控制部400。液體處理系統係基板處理系統之一例，液體處理裝置300係基板處理裝置之一例。

【0061】 如圖4所示，液體處理裝置300於處理腔室310內具有作為基板支持部之旋轉夾頭311。旋轉夾頭311將基板W水平地保持。旋轉夾頭311與升降自如之旋轉部312連接，旋轉部312與包括馬達等之旋轉驅動部313連接。藉由旋轉驅動部313之驅動，而保持於旋轉夾頭311之基板W能夠旋轉。

【0062】 於旋轉夾頭311之外側配置有護罩321，防止處理液(抗蝕液、顯影液、清洗液等)或處理液之霧氣飛散至護罩321之周圍。於護罩321之底部322設置有排液管323與排氣管324。排液管323通向排液泵等排液裝置325。排氣管324經由閥326而通向排氣泵等排氣裝置327。

【0063】 於液體處理裝置300之處理腔室310內之上方設置有送風裝置314，該送風裝置314將所要求之溫度及濕度之氣體以降流之形式向護罩321內供給。

【0064】 當於基板W上形成處理液之覆液時，使用處理液供給噴嘴331。該處理液供給噴嘴331例如設置於臂等噴嘴支持部332，噴嘴支持部332藉由驅動機構而如圖中之虛線所示之往返箭頭A般升降自如，又，如虛線所示之往返箭頭B般水平移動自如。對於處理液供給噴嘴331，經由供給管333自處理液供給源334供給處理液(抗蝕液或顯影液等)。

【0065】 當形成覆液時，使用具備具有基板W之直徑以上之長度之噴出口的所謂長條噴嘴之情形時，藉由在基板W上自一端部掃描至另一端

部，能夠於基板W上形成處理液之覆液。又，於以形成寬度相對於基板W之直徑而言足夠小之液柱之方式噴出液體的所謂直型噴嘴之情形時，藉由使噴出口位於基板W之中心上方，一面使基板W旋轉一面噴出處理液，能夠使處理液擴散至基板W之整面而於基板W上形成處理液之覆液。又，處理液之覆液形成亦可藉由以下方法進行：使直型噴嘴與長條噴嘴同樣地於基板W上掃描，或如直型般使複數個噴出液體之噴出口排列於基板W上並自各噴出口供給處理液。

【0066】 氣體噴嘴341具有噴嘴本體342。噴嘴本體342設置於臂等噴嘴支持部，該噴嘴支持部藉由驅動機構而如圖中之虛線所示之往返箭頭C般升降自如，又，如虛線所示之往返箭頭D般水平移動自如。

【0067】 氣體噴嘴341具有2個噴嘴噴出口343、344。噴嘴噴出口343、344自氣體流路345分支而形成。氣體流路345經由氣體供給管346通向氣體供給源347。對於氣體供給源347，例如準備氮氣作為惰性氣體或非氧化性氣體。自氣體流路345將例如氮氣供給至氣體噴嘴341時，自各噴嘴噴出口343、344噴出氮氣。

【0068】 又，於氣體噴嘴341設置有自基板W上清洗液體處理後之處理液之清洗液供給噴嘴351。清洗液供給噴嘴351經由清洗液供給管352通向清洗液供給源353。作為清洗液，例如可使用純水。清洗液供給噴嘴351位於上述之2個噴嘴噴出口343、344之間，但其位置並不限於此。清洗液供給噴嘴351亦可設為獨立於氣體噴嘴341之構成。

【0069】 控制部400對使液體處理裝置300執行本發明中所敘述之各種步驟之電腦可執行命令進行處理。控制部400可構成為控制液體處理裝置300之各要素，以執行此處敘述之各種步驟。於一實施方式中，控制部

400之一部分或全部亦可包含於液體處理裝置300。控制部400例如藉由電腦400a實現。電腦400a可包含處理部400a1、記憶部400a2及通訊介面400a3。控制部400之各構成可與上述控制部200(參照圖1)之各構成相同。

【0070】 <基板處理方法之一例>

圖5係表示例示性實施方式之基板處理方法(以下，亦稱為「本處理方法」)之流程圖。本處理方法包含：步驟ST1，其係提供具有基底膜之基板；及步驟ST2，其係於基底膜上形成含金屬抗蝕膜。於一實施方式中，步驟ST2中之含金屬抗蝕膜之形成處理(以下，亦稱為「成膜處理」)係藉由利用處理氣體之乾式製程(以下，亦稱為「乾式成膜」)而進行。於一實施方式中，步驟ST2中之成膜處理係藉由利用溶液之濕式製程(以下，亦稱為「濕式成膜」)而進行。於一實施方式中，步驟ST2中之成膜處理係使用濕式成膜與乾式成膜兩者來進行。

【0071】 本處理方法可具有以下步驟：(a)提供具有基底膜之基板(與下述之「步驟ST1」對應)；及(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物而於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜(與下述之「步驟ST2」對應)。各步驟可使用上述基板處理系統(參照圖1～圖4)中之任一個而執行，又，亦可使用該等基板處理系統中之2個以上而執行。例如，本處理方法可利用熱處理系統(參照圖1)執行。以下，以控制部200控制熱處理裝置100之各部而對基板W執行本處理方法的情況為例進行說明。

【0072】 (步驟ST1：基板之提供)

首先，於步驟ST1中，向熱處理裝置100之處理腔室102內提供基板W。基板W經由升降銷123而提供至基板支持部121上。將基板W配置於基板支持部121之後，將基板支持部121之溫度調整為設定溫度。設定溫度

例如可為350°C以下之溫度，可為25°C以上350°C以下之溫度。基板支持部121之溫度調整可藉由對側壁加熱器104、平台加熱器120、頂板加熱器130及配管加熱器160(以下，亦統稱為「各加熱器」)中之1個以上之加熱器之輸出進行控制來進行。於本處理方法中，基板支持部121之溫度可於步驟ST1之前調整為設定溫度。即，可於將基板支持部121之溫度調整為設定溫度之後，將基板W提供至基板支持部121上。

【0073】 基板W可用於製造半導體器件。半導體器件例如包含DRAM(Dynamic Random Access Memory，動態隨機存取記憶體)、3D(三維)-NAND(Not AND，反及)快閃記憶體等半導體記憶體器件及邏輯器件。基板W具有基底膜UF。基底膜UF可為形成於矽晶圓上之有機膜、介電膜、金屬膜或半導體膜或其等之積層膜。於一實施方式中，基底膜UF例如包含選自由含矽膜、含碳膜及含金屬膜所組成之群中之至少一種。

【0074】 圖6及圖7分別係表示基板W之基底膜UF之一例之圖。如圖6所示，基底膜UF可包括第1膜UF1、第2膜UF2及第3膜UF3。如圖7所示，基底膜UF可包括第2膜UF2及第3膜UF3。於一實施方式中，可對基底膜UF實施表面改質處理。

【0075】 第1膜UF1例如係旋塗玻璃(SOG)膜、SiC膜、SiON膜、含Si抗反射膜(SiARC)或有機膜。第2膜UF2例如係旋塗式碳(SOC)膜、非晶形碳膜或含矽膜。第3膜UF3例如係含矽膜。含矽膜例如係氧化矽膜、氮化矽膜、氮氧化矽膜、碳氮化矽膜、多晶矽膜或含碳矽膜。第3膜UF3可包括積層之複數種含矽膜。例如，第3膜UF3可包括交替地積層之氧化矽膜與氮化矽膜。又，第3膜UF3可包括積層之氧化矽膜與多晶矽膜。又，

第3膜UF3亦可為包含氮化矽膜、氧化矽膜及多晶矽膜之積層膜。又，第3膜UF3可包括積層之氧化矽膜與碳氮化矽膜。又，第3膜UF3亦可為包含氧化矽膜、氮化矽膜、碳氮化矽膜之積層膜。

【0076】 基底膜UF之一部分或全部可於熱處理裝置100之處理腔室102內形成，又，亦可使用其他系統、例如電漿處理系統(參照圖2及圖3)或液體處理系統(參照圖4)而形成。

【0077】 (步驟ST2：含金屬抗蝕膜之形成)

繼而，於步驟ST2中，於基板W之基底膜UF上形成含金屬抗蝕膜RM。於步驟ST2中，為了於基底膜UF上形成含金屬抗蝕膜RM，可使用具有感光性基之含金屬前驅物及多官能性化合物。感光性基係指因鄰接之金屬原子之感光性而可藉由曝光脫離之基。感光性基之例包含氫原子或可被鹵素等取代之烴基g1等。可被取代之烴基g1之例包含甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基等直鏈狀或支鏈狀之烷基及 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (此處，x表示0~2之整數，y表示1~3之整數)等鹵素取代烷基等。

【0078】 圖8係表示步驟ST2中形成有含金屬抗蝕膜RM之基板W之剖面結構之一例的圖。如圖8所示，含金屬抗蝕膜RM形成於基底膜UF之表面。含金屬抗蝕膜RM係包含金屬之膜。於一實施方式中，含金屬抗蝕膜RM包含選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬。於一例中，含金屬抗蝕膜RM可含有Sn。

【0079】 於一實施方式中，含金屬抗蝕膜RM包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物。



(式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫

醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0080】於一例中，源自多元醇之末端之二價基包含烷氧基鍵。於一例中，源自多硫醇之末端之二價基包含硫基鍵。於一例中，源自多羧酸之末端之二價基包含酯鍵。於一例中，源自多異氰酸酯之末端之二價基包含胺基甲酸酯鍵。於一例中，源自多異硫氰酸酯之末端之二價基包含硫胺甲酸乙酯鍵。可提供式(1)中之A之二價有機基之例包含碳數為2以上10以下之可被取代之烴基g2。可被取代之烴基g2之例包含直鏈狀、支鏈狀或環狀之二價烴基。直鏈狀、支鏈狀或環狀之二價烴基之例可包含直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基。上述直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基之分子中之至少1個氫原子分別可被鹵素等取代。

【0081】於一例中，式(1)所示之重複單元可為 $M = S_n$ 且 $X = -S-$ 且 $A =$ 伸乙基，能夠獲得具有此種重複單元之化合物之例示性製程示於圖9中。於圖9之例中，具有感光性基之含金屬前驅物係正丁基三(二甲基胺基)錫，多官能性化合物係乙二硫醇。即，於圖9之例中，正丁基三(二甲基胺基)錫與乙二硫醇發生反應，從而能夠獲得具有由 $-(S_n-S-CH_2CH_2-S)-$ 表示之重複單元之化合物。

【0082】於一實施方式中，步驟ST2可藉由乾式成膜而實施。於乾式成膜中，例如：

於一實施方式中，含金屬前驅物可包含具有胺基及/或烷氧基之化合物(α)；

於一實施方式中，化合物(α)可包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之化合物($\alpha 1$)；

於一實施方式中，化合物($\alpha 1$)可包含 Sn ；

於一實施方式中，含金屬前驅物中之感光性基可包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (此處， x 表示 $0\sim 2$ 之整數， y 表示 $1\sim 3$ 之整數)所組成之群中之至少一種基；

於一實施方式中，多官能性化合物可包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)；

於一實施方式中，於(b)步驟中，可進而使用選自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 及 O_2 所組成之群中之至少1種。

【0083】 於乾式成膜中，步驟ST2中之含金屬抗蝕膜RM之形成可使用原子沉積法(Atomic Layer Deposition，以下稱為「ALD法」、CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沉積)法等各種方法而執行。以下，對形成含金屬抗蝕膜RM之各種方法進行說明。

【0084】 (ALD法)

於一實施方式中，於ALD法中，藉由使特定材料以自我控制之方式吸附於基板W之基底膜UF且使其發生反應而形成含金屬抗蝕膜RM。於一實施方式中，(b)步驟可包含以下步驟：(b1)向基底膜上供給包含含金屬前驅物之氣體而形成含金屬前驅物膜；及(b2)向含金屬前驅物膜供給包含多官能性化合物之氣體，而自含金屬前驅物膜形成含金屬抗蝕膜。於一實施方式中，可將(b1)及(b2)之步驟重複複數次。

【0085】 圖10係表示使用ALD法之步驟ST2之一例之流程圖。如圖10所示，使用ALD法之步驟ST2包含形成含金屬前驅物膜之步驟ST211、第1沖洗步驟ST212、自含金屬前驅物膜形成含金屬膜之步驟ST213、第2

沖洗步驟ST214、及判斷步驟ST215。再者，第1沖洗步驟ST212、第2沖洗步驟ST214可執行，亦可不執行。又，圖11係模式性地表示於使用ALD法之步驟ST21中在基板W之表面產生之現象之一例的圖。

【0086】於步驟ST211中，如圖11所示，向基底膜UF之表面供給包含含金屬前驅物之第1氣體G1，形成含金屬前驅物膜PF。於一實施方式中，含金屬前驅物包含具有胺基及/或烷氧基之化合物(α)。胺基係由 $\text{-NR}_a\text{R}_b$ 表示之一價基，此處， R_a 及 R_b 各自獨立，表示碳數1~2之烷基。胺基之例包含二甲基胺基、二乙基胺基、乙基甲基胺基等。烷氧基之例包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、異丙氧基、第三丁氧基等。於一實施方式中，化合物(α)可包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之化合物($\alpha 1$)。於一實施方式中，化合物($\alpha 1$)可包含Sn。於一實施方式中，含金屬前驅物中之感光性基可包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $\text{-CH}_x\text{F}_y$ (此處，x表示0~2之整數，y表示1~3之整數)所組成之群中之至少一種基。例如，含金屬前驅物包含選自由胺基錫化合物、胺基鈦化合物、胺基鋁化合物、胺基銻化合物及胺基銻化合物所組成之群中之至少一種化合物。胺基錫化合物之例可包含正丁基三(二甲基胺基)錫、第三丁基三(二甲基胺基)錫、雙(二甲基胺基)二甲基錫、雙(二甲基)二丁基錫、疊氮基三甲基錫、雙(二甲基胺基)二丁基錫等。烷氧基錫化合物之例可包含雙(第三丁氧)二甲基錫、雙(二甲氧基)二甲基錫。胺基鈦化合物、胺基鋁化合物及胺基銻化合物之例可包含由 MR_xL_y 之組成式(式中，M係Ti、Hf或Zr，R係感光性基，L係可與多官能性化合物發生反應之胺基或烷氧基，x及y滿足 $x \geq 1$ 且 $y = 4 - x$)表示之化合物等。胺基銻化合物之例可包含由 InR_xL_y 之組成式(式中，R係感光性

基，L係可與多官能性化合物發生反應之胺基或烷氧基， x 及 y 滿足 $x \geq 1$ 且 $y = 3 - x$)表示之化合物等。於一實施方式中，含金屬前驅物中之感光性基可包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $-CH_xF_y$ (此處， x 表示0~2之整數， y 表示1~3之整數)所組成之群中之至少一種基。

【0087】於一實施方式之步驟ST211中，經由氣體噴嘴141向處理腔室102內供給第1氣體G1。繼而，於處理腔室102內，使第1氣體G1之含金屬前驅物吸附於基底膜UF之表面，形成含金屬前驅物膜PF。含金屬前驅物膜PF例如可包含Sn、Ti、Hf、Zr、In等。含金屬前驅物膜PF可為金屬錯合物。該金屬錯合物例如可包含胺基錫。

【0088】於步驟ST212中，藉由排氣機構132將處理腔室102內之氣體自排氣口131排出。此時，可對基板W供給惰性氣體等。藉此，沖洗過多之含金屬前驅物等之氣體。於一例中，惰性氣體係He、Ar、Ne、Kr、Xe等稀有氣體或氮氣。

【0089】於步驟ST213中，如圖11所示，向基板W之正面供給包含多官能性化合物之第2氣體G2，第2氣體G2與含金屬前驅物膜PF發生反應，而自含金屬前驅物膜PF形成含金屬抗蝕膜。第2氣體G2係與吸附於基底膜UF之表面之含金屬前驅物發生反應之氣體。水或過氧化氫不包含於多官能性化合物中。於一實施方式中，作為多官能性化合物，可使用二價以上(官能基數為2以上)之化合物。於一實施方式中，多官能性化合物可為二價，亦可為三價以上。於一實施方式中，多官能性化合物亦可包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。多元醇之例可包含乙二醇、甘油等。多硫醇之例

可包含乙二硫醇、甲苯二硫醇等。多羧酸之例可包含戊二酸、己二酸、對苯二甲酸(溶液)等。多異氰酸酯之例可包含甲苯二異氰酸酯等。多異硫氰酸酯之例可包含丁烷二異硫氰酸酯、仲苯基雙(異硫氰酸酯)等。於一實施方式之步驟ST213中，經由氣體噴嘴141向處理腔室102內供給第2氣體G2。於一實施方式中，第2氣體G2亦可包含選自由H₂O氣體、H₂O₂、O₃及O₂所組成之群中之至少1種。於一實施方式中，選自由H₂O氣體、H₂O₂、O₃及O₂所組成之群中之至少1種作為與第2氣體G2不同之氣體而供給至處理腔室102內。繼而，於處理腔室102內，第2氣體G2與含金屬前驅物膜PF發生反應而形成含金屬抗蝕膜。

【0090】於步驟ST214中，藉由排氣機構132將處理腔室102內之氣體自排氣口131排出。此時，可對基板W供給惰性氣體等。藉此，沖洗過多之第2氣體G2等氣體。

【0091】於步驟ST215中，判定是否滿足用以結束步驟ST21之給定條件。給定條件可為將步驟ST211至步驟ST214設為1個循環之處理已進行了預先設定之次數。該次數可為1次、未達5次、5次以上、10次以上。於步驟ST215中，判斷為不滿足給定條件時，返回至步驟ST211，判斷為滿足給定條件時，步驟ST21結束。例如，給定條件亦可為與步驟ST214後之含金屬抗蝕膜之尺寸相關之條件。即，可於步驟ST214之後，判斷含金屬抗蝕膜之尺寸(抗蝕膜之厚度)是否已達到給定之值或範圍，並重複步驟ST211至步驟ST214之循環直至達到該給定之值或範圍為止。含金屬抗蝕膜之尺寸可利用光學測定裝置來測定。藉由以上步驟，於基底膜UF上形成含金屬抗蝕膜。

【0092】(CVD法)

於一實施方式中，於CVD法中，藉由包含含金屬前驅物與多官能性化合物之混合氣體GM而形成含金屬抗蝕膜。含金屬前驅物可為包含能夠使用於CVD法之眾所周知之含金屬前驅物(於包含Si之例中為含矽化合物等)者，亦可為於ALD法中敘述之含金屬前驅物。多官能性化合物可為於ALD法中敘述之多官能性化合物。混合氣體GM可包含選自由H₂O、H₂O₂、O₃及O₂所組成之群中之至少1種。於一實施方式中，經由氣體噴嘴141向處理腔室102內供給混合氣體GM。混合氣體GM於基板W上發生化學反應，藉此，於基底膜UF上形成含金屬抗蝕膜。

【0093】 於步驟ST2中，基板支持部121之溫度及壓力可適當設定。基板支持部121之溫度之調整可藉由控制各加熱器之1個以上之輸出而進行。基板支持部121之溫度例如可為25～350℃，於一例中為50～200℃。處理腔室102內之壓力例如可為500 Torr以下。

【0094】 於一實施方式中，步驟ST2可包含對含金屬抗蝕膜進行加熱並烘烤之步驟。烘烤可於大氣氣氛下執行，亦可於惰性氣氛下執行。烘烤可藉由將基板W加熱至50℃以上350℃以下、50℃以上200℃以下或80℃以上150℃以下而執行。於一實施方式中，熱處理裝置100之各加熱器可作為進行烘烤之加熱部發揮功能。於一實施方式中，烘烤亦可使用除熱處理裝置100以外之其他熱處理系統來執行。

【0095】 於一實施方式中，本處理方法可藉由使用電漿處理系統(參照圖2及圖3)之乾式製程來執行。例如，可將基板W提供至電漿處理裝置1之處理腔室10內之基板支持部11上(步驟ST1)，並自氣體供給部20向處理腔室10內供給處理氣體，藉此形成含金屬抗蝕膜RM(步驟ST2)。

【0096】 於使用電漿處理系統之情形時，於步驟ST2中，可使用上

述之ALD法或CVD法。步驟ST2中之處理氣體(第1氣體G1、第2氣體G2、混合氣體GM等)之構成(種類、流量及流量比)及基板支持部11之溫度等可與使用熱處理系統之情形相同。基板支持部11之溫度可藉由對調溫模組或靜電吸盤1111與基板W之背面之間之傳熱氣體(例如He)之壓力進行控制來調整。於步驟ST21及步驟ST22中，可自處理氣體產生電漿，又，亦可不產生電漿。與使用熱處理系統(參照圖1)之情形同樣地，步驟ST21及/或步驟ST22可包含將基板W加熱並進行烘烤處理之步驟。烘烤處理例如可使用熱處理系統來執行。

【0097】 於一實施方式中，本處理方法可藉由使用液體處理系統(參照圖4)之濕式製程(濕式成膜)來執行。即，可將基板W提供至液體處理裝置300之處理腔室310內之旋轉夾頭311(步驟ST1)，並自處理液供給噴嘴331將成膜用之溶液(抗蝕劑前驅物液)塗佈於基板W上，藉此形成含金屬抗蝕膜RM(步驟ST2)。於一實施方式中，於藉由濕式成膜而實施步驟ST2之情形時，例如：

於一實施方式中，(b)步驟包含以下步驟：將包含含金屬前驅物與多官能性化合物之溶液塗佈於基底膜上；及將所塗佈之溶液加熱；

於一實施方式中，含金屬前驅物包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之金屬錯合物；

於一實施方式中，多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【0098】 於使用液體處理系統之情形時，於步驟ST2中，成膜用之溶液(抗蝕劑前驅物液)可包含含金屬前驅物。於一實施方式中，含金屬前驅物包含具有胺基之化合物(α)。於一實施方式中，化合物(α)可包含含有

選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之化合物($\alpha 1$)。於一實施方式中，化合物($\alpha 1$)可包含Sn。於一實施方式中，含金屬前驅物中之感光性基可包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (此處， x 表示0~2之整數， y 表示1~3之整數)所組成之群中之至少一種基。例如，含金屬前驅物包含選自由胺基錫化合物、胺基鈦化合物、胺基鉛化合物、胺基鋇化合物及胺基銦化合物所組成之群中之至少一種化合物。胺基錫化合物之例可包含正丁基三(二甲基胺基)錫、第三丁基三(二甲基胺基)錫、雙(二甲基胺基)二甲基錫、雙(二甲基)二丁基錫、疊氮基三甲基錫、雙(二甲基胺基)二丁基錫)等。烷氧基錫化合物之例可包含雙(第三丁氧)二甲基錫、雙(二甲氧基)二甲基錫。胺基鈦化合物、胺基鉛化合物及胺基鋇化合物之例可包含由 MR_xL_y 之組成式(式中， M 係Ti、Hf或Zr， R 係感光性基， L 係可與多官能性化合物發生反應之胺基或烷氧基， x 及 y 滿足 $x \geq 1$ 且 $y = 4 - x$)表示之化合物等。胺基銦化合物之例可包含由 InR_xL_y 之組成式(式中， R 係感光性基， L 係可與多官能性化合物發生反應之胺基或烷氧基， x 及 y 滿足 $x \geq 1$ 且 $y = 3 - x$)表示之化合物等。

【0099】於使用液體處理系統之情形時，於步驟ST2中，成膜用之溶液(抗蝕劑前驅物液)可包含多官能性化合物。於一實施方式中，多官能性化合物亦可包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。多元醇之例可包含乙二醇、甘油等。多硫醇之例可包含乙二硫醇、甲苯二硫醇等。多羧酸之例可包含戊二酸、己二酸、對苯二甲酸(溶液)等。多異氰酸酯之例可包含甲苯二異氰酸酯等。多異硫氰酸酯之例可包含丁烷二異硫氰酸酯、伸苯基雙(異硫氰酸酯)等。第2氣體G2可包含選自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 及 O_2 所組成之群中

之至少1種。

【0100】於使用液體處理系統之情形時，步驟ST2可包含以下步驟，即，於將溶液塗佈於基板W之後，將基板W加熱並進行烘烤。於一實施方式中，烘烤例如可使用熱處理系統(參照圖1)來執行。烘烤可於大氣氣氛下執行，亦可於惰性氣氛下執行。烘烤可藉由將基板W加熱至50°C以上350°C以下、50°C以上200°C以下或80°C以上150°C以下而執行。

【0101】於一實施方式中，本處理方法中之含金屬抗蝕膜RM之成膜(步驟ST2)可藉由使用熱處理系統(參照圖1)或電漿處理系統(參照圖2及圖3)之乾式製程及使用液體處理系統(參照圖4)之濕式製程兩者來進行。

【0102】於一實施方式中，藉由步驟ST2中之含金屬前驅物與多官能性化合物之反應，含金屬前驅物彼此經由源自多官能性化合物之結構而鍵結，從而使得含金屬抗蝕膜中之金屬之組成比及膜密度降低。藉由金屬之組成比及膜密度降低，呈現如下趨勢：於後續可能進行之顯影中，不僅是具有較高之反應性之物質(例如，氯化氫、氯化硼、溴化氫等腐蝕性較高之物質)，即便使用例如下文所述之有機酸，反應亦會充分地進行，從而形成含金屬抗蝕膜。於一實施方式中，藉由含金屬前驅物彼此經由源自多官能性化合物之結構而鍵結，呈現出如下趨勢：與如先前之-Sn-O-Sn-之鍵相比，能夠獲得如-Sn-X-A-X-Sn-(此處，X及A與上述式(1)中之X及A同義)之鍵結力相對較弱之化學結構並且膜密度降低，於後續可能進行之顯影中，反應性提高。於一實施方式中，於進行步驟ST2中之含金屬前驅物與多官能性化合物之反應之期間，亦可隨時間變更所使用之多官能性化合物之種類。作為其具體例，於反應之初期(從反應開始起至第1經過時間為止)，使用具有第1碳數之多官能性化合物。繼而，於反應之中期(自第1

經過時間至第2經過時間為止)，使用具有較第1碳數多之第2碳數之多官能性化合物。進而，於反應之後期(自第2經過時間起至反應結束為止)，使用具有較第2碳數多之第3碳數之多官能性化合物。於此種示例中，能夠獲得於成膜方向上具有組成及/或密度梯度之含金屬抗蝕膜(下層側為高密度(金屬之組成比較高)且上層側為低密度(金屬之組成比較低)之含金屬抗蝕膜)。就相同之觀點而言，作為另一具體例，於反應之初期，使用具有第1官能基數之多官能性化合物。繼而，於反應之中期，使用具有較第1官能基數少之第2官能基數之多官能性化合物。進而，於反應之後期，使用具有較第2官能基數少之第3官能基數之多官能性化合物。於此種示例中，亦能夠獲得於成膜方向上具有密度梯度之含金屬抗蝕膜(下層側為高密度(金屬之組成比較高)且上層側為低密度(金屬之組成比較低)之含金屬抗蝕膜)。

【0103】 無論於藉由乾式成膜來實施本處理方法之情形時，還是藉由濕式成膜來實施本處理方法之情形時，於一實施方式中，本處理方法均可進而包含以下步驟：(c)於(b)步驟之後，對基板進行曝光而於含金屬抗蝕膜形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及(d)對基板進行顯影而自含金屬抗蝕膜選擇性地去除第2區域。

【0104】 於一實施方式中，於(d)步驟中，可藉由顯影氣體或顯影液而去除第2區域。於一實施方式中，顯影氣體或顯影液可包含有機酸。於一實施方式中，有機酸可包含選自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二羰基化合物、碳酸烷基酯及唑所組成之群中之至少1種，於採用該等有機酸之情形時，顯影之對比度呈提高之趨勢。醇之例可包含九氟-第三丁基醇($((\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{OH})$)、三氟乙醇等。硫醇之例可包含甲硫醇、烯丙基硫醇、三氟

乙硫醇等。羧酸之例可包含甲酸(HCOOH)、乙酸(CH_3COOH)、三氯乙酸(CCl_3COOH)、單氟乙酸(CFH_2COOH)、二氟乙酸(CF_2FCOOH)、三氟乙酸(CF_3COOH)、氯二氟乙酸(CClF_2COOH)、含硫乙酸、硫代乙酸(CH_3COSH)、硫代乙醇酸(HSCH_2COOH)、三氟乙酸酐($(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$)、乙酸酐($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$)等。磺酸之例可包含甲磺酸、氟磺酸、10-樟腦磺酸等。 β -二羰基化合物之例可包含乙醯丙酮($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)、三氯乙醯丙酮($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)、六氯乙醯丙酮($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CCl}_3$)、三氟乙醯丙酮($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)、六氟乙醯丙酮(HFAc 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$)等。碳酸烷基酯之例可包含碳酸二甲酯等。唑之例可包含1,2,3-三唑等。顯影氣體或顯影液可包含無機酸。於一實施方式中，顯影氣體可包含含鹵素氣體。含鹵素氣體可為包含含鹵素無機酸之氣體，且可為包含Br或Cl之氣體。於一例中，包含含鹵素無機酸之氣體係選自由HBr氣體、 BCl_3 氣體、HCl氣體、HF氣體及HI氣體所組成之群中之至少1種。於一實施方式中，處理氣體係羧酸與鹵化氫之混合氣體或乙酸與甲酸之混合氣體。於一實施方式中，顯影液亦可為包含上述含鹵素無機酸之液體。

【0105】 於一實施方式中，於(d)步驟中，可藉由包含弱酸之顯影氣體或顯影液而去除第2區域。於一實施方式中，弱酸可包含酸解離常數(pKa)未達16之有機酸。例如，可自上述有機酸中選擇使用酸解離常數(pKa)未達16之有機酸。於一實施方式中，弱酸可包含酸解離常數(pKa)為0以上且未達16之有機酸。例如，可自上述有機酸中選擇使用酸解離常數(pKa)為0以上且未達16之有機酸。

【0106】 (含金屬抗蝕劑形成用組合物)

於一實施方式中，於本處理方法中，可使用一種含金屬抗蝕劑形成用組合物，其包含具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，含金屬前驅物包含具有感光性基與胺基及/或烷氧基之化合物。含金屬抗蝕劑形成用組合物中之含金屬前驅物及多官能性化合物等可與步驟ST2中所說明者相同。於一實施方式中，含金屬抗蝕劑形成用組合物可採用包含含金屬前驅物之氣體與包含多官能性化合物之氣體的氣體混合物。於一實施方式中，含金屬抗蝕劑形成用組合物可採用包含含金屬前驅物之液體與包含多官能性化合物之液體的液體混合物。

【0107】(含金屬抗蝕劑)

於一實施方式中，能夠利用本處理方法獲得之含金屬抗蝕膜可包含以下之含金屬抗蝕劑。即，於一實施方式中，含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物。



(式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0108】可提供式(1)中之X之多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯可與步驟ST2中所說明者相同。於一例中，源自多元醇之末端之二價基包含烷氧基鍵。於一例中，源自多硫醇之末端之二價基包含硫基鍵。於一例中，源自多羧酸之末端之二價基包含酯鍵。於一例中，源自多異氰酸酯之末端之二價基包含胺基甲酸酯鍵。於一例中，源自多異硫氰酸酯之末端之二價基包含硫胺甲酸乙酯鍵。

【0109】可提供式(1)中之A之二價有機基之例包含碳數為2以上10

以下之可被取代之烴基g2。可被取代之烴基g2之例包含直鏈狀、支鏈狀或環狀之二價烴基。直鏈狀、支鏈狀或環狀之二價烴基之例可包含直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基。上述直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基或伸芳基之分子中之至少1個氫原子分別可被鹵素等取代。

【0110】 <基板處理系統之構成例>

圖12係用於對例示性實施方式之基板處理系統SS之構成例進行說明之方塊圖。基板處理系統SS具備第1載具站CS1、第1處理站PS1、第1介面站IS1、曝光裝置EX、第2介面站IS2、第2處理站PS2、第2載具站CS2、及控制部CT。

【0111】 第1載具站CS1於第1載具站CS1與基板處理系統SS外部之系統之間進行第1載具C1之搬入及搬出。第1載具站CS1具有包含複數個第1載置板ST1之載置台。於各第1載置板ST1上載置收容有複數片基板W之狀態或空閒狀態之第1載具C1。第1載具C1具有能夠將複數片基板W收容於內部之殼體。於一例中，第1載具C1係FOUP(Front Opening Unified Pod，前開式晶圓傳送盒)。

【0112】 又，第1載具站CS1於第1載具C1與第1處理站PS1之間進行基板W之搬送。第1載具站CS1進而具備第1搬送裝置HD1。關於第1搬送裝置HD1，以位於第1載具站CS1中之載置台與第1處理站PS1之間的方式設置有第1搬送裝置HD1。第1搬送裝置HD1於各第1載置板ST1上之第1載具C1與第1處理站PS1之第2搬送裝置HD2之間進行基板W之搬送及交遞。基板處理系統SS可進而具備裝載閉鎖模組。裝載閉鎖模組可設置於第1載具站CS1與第1處理站PS1之間。裝載閉鎖模組可將其內部之壓力切換成大氣壓或真空。「大氣壓」可為第1搬送裝置HD1內部之壓力。「真空」係

低於大氣壓之壓力，例如可為0.1 Pa~100 Pa之中度真空。第2搬送裝置HD2之內部可為大氣壓或真空。裝載閉鎖模組例如可將基板W自為大氣壓之第1搬送裝置HD1搬送至為真空之第2搬送裝置HD2，再將基板W自為真空之第2搬送裝置HD2搬送至為大氣壓之第1搬送裝置HD1。

【0113】 第1處理站PS1對基板W進行各種處理。於一實施方式中，第1處理站PS1具備預處理模組PM1、抗蝕膜形成模組PM2及第1熱處理模組PM3(以下，亦統稱為「第1基板處理模組PMa」)。又，第1處理站PS1具有搬送基板W之第2搬送裝置HD2。第2搬送裝置HD2於指定之2個第1基板處理模組PMa之間、及第1處理站PS1與第1載具站CS1或第1介面站IS1之間進行基板W之搬送及交遞。

【0114】 於預處理模組PM1中，對基板W實施預處理。於一實施方式中，預處理模組PM1包含調整基板W之溫度之溫度調整單元、高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元、及於基板W上形成基底膜之一部分或全部之基底膜形成單元。於一實施方式中，預處理模組PM1包含對基板W進行表面改質處理之表面改質單元。預處理模組PM1之各處理單元可包含熱處理裝置100(參照圖1)、電漿處理裝置1(參照圖2及圖3)及/或液體處理裝置300(參照圖4)而構成。

【0115】 於抗蝕膜形成模組PM2中，於基板W形成抗蝕膜。於一實施方式中，抗蝕膜形成模組PM2具備乾式塗佈單元。乾式塗佈單元係使用氣相沉積法等乾式製程而於基板W上形成抗蝕膜。於一例中，乾式塗佈單元包含使抗蝕膜化學蒸鍍至配置於腔室內之基板W上之CVD裝置或ALD裝置或使抗蝕膜物理蒸鍍之PVD裝置。乾式塗佈單元亦可為熱處理裝置100(參照圖1)或電漿處理裝置1(參照圖2及圖3)。

【0116】 於一實施方式中，抗蝕膜形成模組PM2具備濕式塗佈單元。濕式塗佈單元係使用液相沉積法等濕式製程而於基板W上形成抗蝕膜。於一例中，濕式塗佈單元可為液體處理裝置300(參照圖4)。

【0117】 於一實施方式中，抗蝕膜形成模組PM2之例包含濕式塗佈單元與乾式塗佈單元兩者。

【0118】 於第1熱處理模組PM3中，對基板W實施熱處理。於一實施方式中，第1熱處理模組PM3包含對形成有抗蝕膜之基板W進行加熱處理之預烘烤(Post Apply Bake：PAB)單元、調整基板W之溫度之溫度調整單元及高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元中之任意1個以上。該等各單元可分別具有1個或複數個熱處理裝置。於一例中，複數個熱處理裝置可進行積層。熱處理裝置例如可為熱處理裝置100(參照圖1)。各熱處理可以特定溫度使用特定氣體來進行。

【0119】 第1介面站IS1具有第3搬送裝置HD3。第3搬送裝置HD3於第1處理站PS1與曝光裝置EX之間進行基板W之搬送及交遞。第3搬送裝置HD3具有收容基板W之殼體，可構成為能夠控制該殼體內之溫度、濕度、壓力等。

【0120】 曝光裝置EX係使用曝光遮罩(光罩)對基板W上之抗蝕膜進行曝光。曝光裝置EX例如可為具有產生EUV光之光源之EUV曝光裝置。

【0121】 第2介面站IS2具有第4搬送裝置HD4。第4搬送裝置HD4於曝光裝置EX與第2處理站PS2之間進行基板W之搬送或交遞。第4搬送裝置HD4具有收容基板W之殼體，可構成為能夠控制該殼體內之溫度、濕度、壓力等。

【0122】 第2處理站PS2對基板W進行各種處理。於一實施方式中，

第2處理站PS2具備第2熱處理模組PM4、測定模組PM5、顯影模組PM6及第3熱處理模組PM7(以下，亦統稱為「第2基板處理模組PMb」)。又，第2處理站PS2具有搬送基板W之第5搬送裝置HD5。第5搬送裝置HD5於指定之2個第2基板處理模組PMb間、及第2處理站PS2與第2載具站CS2或第2介面站IS2之間進行基板W之搬送及交遞。

【0123】於第2熱處理模組PM4中，對基板W實施熱處理。於一實施方式中，熱處理模組PM4包含對曝光後之基板W進行加熱處理之曝光後烘烤(Post Exposure Bake：PEB)單元、調整基板W之溫度之溫度調整單元及高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元中之任意1個以上。該等各單元可分別具有1個或複數個熱處理裝置。於一例中，複數個熱處理裝置可進行積層。熱處理裝置例如可為熱處理裝置100(參照圖1)。各熱處理可以特定溫度使用特定氣體來進行。

【0124】於測定模組PM5中，對基板W進行各種測定。於一實施方式中，測定模組PM5具備包含載置基板W之載置台、攝像裝置、照明裝置及各種感測器(溫度感測器、反射率測定感測器等)之攝像單元。攝像裝置例如可為拍攝基板W之外觀之CCD(Charge Coupled Device，電荷耦合元件)相機。或者，攝像裝置亦可為將光按波長進行分光並拍攝之高光譜相機。高光譜相機可測定抗蝕膜之圖案形狀、尺寸、膜厚、組成及膜密度中之任意1個以上。

【0125】於顯影模組PM6中，對基板W進行顯影處理。於一實施方式中，顯影模組PM6具備對基板W進行乾式顯影之乾式顯影單元。乾式顯影單元例如可為熱處理裝置100(參照圖1)或電漿處理裝置1(參照圖2及圖3)。於一實施方式中，顯影模組PM6具備對基板W進行濕式顯影之濕式顯

影單元。濕式顯影單元例如可為液體處理裝置300(圖4)。於一實施方式中，顯影模組PM6具備乾式顯影單元與濕式顯影單元兩者。

【0126】 於第3熱處理模組PM7中，對基板W實施熱處理。於一實施方式中，第3熱處理模組PM7包含對顯影後之基板W進行加熱處理之後烘烤(Post Bake：PB)單元、調整基板W之溫度之溫度調整單元及高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元中之任意1個以上。該等各單元可分別具有1個或複數個熱處理裝置。於一例中，複數個熱處理裝置可進行積層。熱處理裝置例如可為熱處理裝置100(參照圖1)。各熱處理可以特定溫度使用特定氣體來進行。

【0127】 第2載具站CS2於第2載具站CS2與基板處理系統SS外部之系統之間進行第2載具C2之搬入及搬出。第2載具站CS2之構成及功能可與上述之第1載具站CS1相同。

【0128】 控制部CT控制基板處理系統SS之各構成而對基板W執行給定之處理。控制部CT儲存有設定有製程順序、製程條件、搬送條件等之製程配方，以根據該製程配方對基板W執行給定之處理之方式控制基板處理系統SS之各構成。控制部CT可兼具各控制部(圖1～圖4所示之控制部200及控制部2以及控制部400)之一部分或全部之功能。

【0129】 <基板處理方法之一例>

圖13係表示例示性實施方式之基板處理方法(以下，亦稱為「方法MT」)之流程圖。如圖13所示，方法MT包含對基板實施預處理之步驟ST100、於基板形成抗蝕膜之步驟ST200、對形成有抗蝕膜之基板實施加熱處理(預烘烤：PAB)之步驟ST300、對基板進行EUV曝光之步驟ST400、對曝光後之基板實施加熱處理(曝光後烘烤：PEB)之步驟

ST500、進行基板之測定之步驟ST600、對基板之抗蝕膜進行顯影之步驟ST700、對顯影後之基板實施加熱處理(後烘烤：PB)之步驟ST800、以及對基板進行蝕刻之步驟ST900。方法MT可不包含上述各步驟中之1個以上。例如，方法MT可不包含步驟ST600，可於步驟ST500之後執行步驟ST700。

【0130】 方法MT可使用圖12所示之基板處理系統SS來執行。以下，以基板處理系統SS之控制部CT控制基板處理系統SS之各部而對基板W執行方法MT之情況為例進行說明。

【0131】 (步驟ST100：預處理)

首先，將收容有複數個基板W之第1載具C1搬入至基板處理系統SS之第1載具站CS1。第1載具C1載置於第1載置板ST1上。繼而，藉由第1搬送裝置HD1將第1載具C1內之各基板W依次取出，並交遞至第1處理站PS1之第2搬送裝置HD2。基板W由第2搬送裝置HD2搬送至預處理模組PM1。藉由預處理模組PM1對基板W進行預處理。預處理例如可包含基板W之溫度調整、基板W之基底膜之一部分或全部之形成、基板W之加熱處理及基板W之高精度溫度調整中之1個以上。作為其他之一例，預處理可包含基板W之表面改質處理。

【0132】 (步驟ST200：抗蝕膜形成)

繼而，基板W由第2搬送裝置HD2搬送至抗蝕膜形成模組PM2。藉由抗蝕膜形成模組PM2於基板W上形成抗蝕膜。於一實施方式中，抗蝕膜之形成係藉由液相沉積法等濕式製程來進行。例如，藉由使用抗蝕膜形成模組PM2之濕式塗佈單元於基板W上旋轉塗佈抗蝕膜而形成抗蝕膜。於一實施方式中，於基板W形成抗蝕膜係藉由氣相沉積法等乾式製程來進行。例

如，藉由使用抗蝕膜形成模組PM2之乾式塗佈單元於基板W上蒸鍍抗蝕膜而形成抗蝕膜。步驟ST200中之抗蝕膜之形成可使用本處理方法(參照圖5)來進行。即，可於基板W上形成含金屬抗蝕膜RM。

【0133】再者，於基板W形成抗蝕膜亦可使用乾式製程與濕式製程兩者來進行。例如，可藉由乾式製程於基板W形成第1抗蝕膜之後，藉由濕式製程於第1抗蝕膜上形成第2抗蝕膜。於該情形時，第1抗蝕膜與第2抗蝕膜之膜厚、材料及/或組成可相同，亦可不同。

【0134】(步驟ST300：PAB)

繼而，基板W由第2搬送裝置HD2搬送至第1熱處理模組PM3。藉由第1熱處理模組PM3對基板W實施加熱處理(預烘烤：PAB)。預烘烤可於大氣氣氛下進行，亦可於惰性氣氛下進行。又，預烘烤可藉由將基板W加熱至50°C以上或80°C以上而進行。基板W之加熱溫度可為250°C以下、200°C以下或150°C以下。於一例中，基板之加熱溫度可為50°C以上且250°C以下。於步驟ST200中藉由乾式製程形成抗蝕膜時，於一實施方式中，預烘烤可利用執行步驟ST200之乾式塗佈單元連續地執行。於一實施方式中，可於預烘烤後實施去除基板W之端部之抗蝕膜之處理(Edge Bead Removal(邊緣球狀物移除)：EBR)。

【0135】(步驟ST400：EUV曝光)

繼而，基板W由第2搬送裝置HD2交遞至第1介面站IS1之第3搬送裝置HD3。繼而，基板W由第3搬送裝置HD3搬送至曝光裝置EX。基板W於曝光裝置EX中隔著曝光遮罩(光罩)被EUV曝光。EUV例如具有10~20 nm之範圍之波長。EUV可具有11~14 nm之範圍之波長，於一例中，具有13.5 nm之波長。藉此，於基板W中，對應於曝光遮罩(光罩)之圖案而形

成經EUV曝光之第1區域及未被EUV曝光之第2區域。於一實施方式中，第1區域之膜厚可小於第2區域之膜厚。

【0136】 (步驟ST500：PEB)

繼而，基板W自第2介面站IS2之第4搬送裝置HD4交遞至第2處理站PS2之第5搬送裝置HD5。繼而，基板W由第5搬送裝置HD5搬送至第2熱處理模組PM4。繼而，對基板W於第2熱處理模組PM4中實施加熱處理(曝光後烘烤：PEB)。曝光後烘烤可於大氣氣氛下進行。又，曝光後烘烤可藉由將基板W加熱至180℃以上250℃以下而進行。

【0137】 (步驟ST600：測定)

繼而，基板W由第5搬送裝置HD5搬送至測定模組PM5。藉由測定模組PM5對基板W進行測定。測定可為光學測定，亦可為其他測定。於一實施方式中，測定模組PM5進行之測定包含使用CCD相機之基板W之外觀及/或尺寸之測定。於一實施方式中，測定模組PM5進行之測定包含使用高光譜相機之抗蝕膜之圖案形狀、尺寸、膜厚、組成、膜密度中之任意1個以上(以下，亦稱為「圖案形狀等」)之測定。

【0138】 於一實施方式中，控制部CT基於測得之基板W之外觀或尺寸及/或圖案形狀等而判定該基板W有無曝光異常。於一實施方式中，控制部CT判定存在曝光異常時，可不進行步驟ST700之顯影，而進行基板W之返工或廢棄。基板W之返工可藉由去除基板W上之抗蝕劑，並再次返回至步驟ST200形成抗蝕膜而進行。顯影後之返工有時會伴隨對基板W造成之損傷，但藉由在顯影前進行返工，能夠避免或抑制對基板W造成之損傷。

【0139】 (步驟ST700：顯影)

繼而，基板W由第5搬送裝置HD5搬送至顯影模組PM6。於顯影模組PM6中對基板W之抗蝕膜進行顯影。藉由顯影而選擇性地去除經EUV曝光之第1區域或未被EUV曝光之第2區域中之任一個。顯影處理可藉由乾式顯影進行，又，亦可藉由濕式顯影進行。顯影處理亦可組合乾式顯影與濕式顯影來進行。可於顯影處理之後或者於顯影處理之期間執行1次以上之脫附(desorption)處理。脫附處理包含藉由氮氣等惰性氣體或該惰性氣體之電漿而將浮渣自抗蝕膜之表面去除(descum)或使表面光滑(smoothing)之步驟。顯影處理亦可藉由將基板W加熱至100°C以上350°C以下而進行。乾式顯影處理亦可藉由將壓力設為10 Torr以下而進行。顯影處理亦可進行0.5分鐘以上且2小時以下。如上所述，於一實施方式中，本處理方法亦可作為顯影方法之一部分來實施。即，於一實施方式中，顯影方法包含以下步驟：(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板；(b)隔著曝光遮罩對上述含金屬抗蝕劑進行曝光，於上述含金屬抗蝕劑形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及(c)選擇性地去除上述第1區域及上述第2區域之一者；上述(a)中之含金屬抗蝕劑包含分子中具有上述式(1)所示之重複單元之化合物。

【0140】(步驟ST800：PB)

繼而，基板W由第5搬送裝置HD5搬送至第3熱處理模組PM7，被實施加熱處理(後烘烤)。後烘烤可於大氣氣氛下進行，亦可於包含N₂或O₂之減壓氣氛下進行。又，後烘烤可藉由將基板W加熱至150°C以上250°C以下而進行。亦可代替第3熱處理模組PM7而於第2熱處理模組PM4中進行後烘烤。於一實施方式中，可於後烘烤後，藉由測定模組PM4PM5對基板W進行光學測定。可除了步驟ST600中之測定以外或者代替步驟ST600中之

測定而執行該測定。於一實施方式中，控制部CT基於測得之基板W之外觀或尺寸及/或圖案形狀等而判定該基板W之顯影圖案有無缺陷、劃痕、異物附著等異常等。於一實施方式中，控制部CT判定存在異常時，可不進行步驟ST900之蝕刻，而進行基板W之返工或廢棄。於一實施方式中，控制部CT判斷存在異常時，可使用乾式塗佈單元(CVD裝置、ALD裝置等)來調整基板W之抗蝕膜之開口尺寸。

【0141】 (步驟ST900：蝕刻)

執行步驟ST800之後，基板W由第5搬送裝置HD5交遞至第2載具站CS2之第6搬送裝置HD6，並由第6搬送裝置HD6搬送至第2載置板ST2之第2載具C2。其後，第2載具C2被搬送至電漿處理系統(未圖示)。電漿處理系統例如可為圖2及圖3所示之電漿處理系統。於電漿處理系統中，將顯影後之抗蝕膜作為遮罩而對基板W之基底膜UF進行蝕刻。藉由以上步驟，方法MT結束。再者，於步驟ST700中使用電漿處理裝置對抗蝕膜進行顯影時，可於該電漿處理裝置之電漿處理腔室內繼續執行蝕刻。又，第2處理站PS2除了具備顯影模組PM6以外，還具備電漿處理模組時，亦可於該電漿處理模組內執行蝕刻。可於蝕刻之前或者蝕刻期間執行1次以上之上述脫附處理。如上所述，於一實施方式中，本處理方法亦可作為蝕刻方法之一部分來實施。即，於一實施方式中，包含以下步驟：(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板，此處，上述含金屬抗蝕劑具有至少一個開口；及(b)經由上述開口對上述基底膜進行蝕刻；上述含金屬抗蝕劑包含分子中具有上述式(1)所示之重複單元之化合物。

【0142】 本發明之實施方式進而包含以下之態樣。

【0143】 (附註1)

一種基板處理方法，其具有以下步驟：

(a)提供具有基底膜之基板；及

(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【0144】 (附註2)

如附註1之基板處理方法，其中上述含金屬前驅物包含具有胺基及/或烷氧基之化合物(α)。

【0145】 (附註3)

如附註2之基板處理方法，其中上述化合物(α)包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之化合物($\alpha 1$)。

【0146】 (附註4)

如附註3之基板處理方法，其中上述化合物($\alpha 1$)包含Sn。

【0147】 (附註5)

如附註1至4中任一項之基板處理方法，其中上述感光性基包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (此處， x 表示0~2之整數， y 表示1~3之整數)所組成之群中之至少一種基。

【0148】 (附註6)

如附註1至5中任一項之基板處理方法，其中上述多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【0149】 (附註7)

如附註1至6中任一項之基板處理方法，其中於上述(b)步驟中，進而使用選自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 及 O_2 所組成之群中之至少1種。

【0150】 (附註8)

如附註1至7中任一項之基板處理方法，其中上述(b)步驟包含以下步驟：

(b1)向上述基底膜上供給包含上述含金屬前驅物之氣體而形成含金屬前驅物膜；及

(b2)向上述含金屬前驅物膜供給包含上述多官能性化合物之氣體而自上述含金屬前驅物膜形成上述含金屬抗蝕膜。

【0151】 (附註9)

如附註8之基板處理方法，其中將上述(b1)及(b2)之步驟重複複數次。

【0152】 (附註10)

如附註1至9中任一項之基板處理方法，其中上述(b)步驟包含以下步驟：使用包含上述含金屬前驅物與上述多官能性化合物之混合氣體而形成上述含金屬抗蝕膜。

【0153】 (附註11)

如附註1至10中任一項之基板處理方法，其中上述含金屬前驅物包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之金屬錯合物。

【0154】 (附註12)

如附註1至11中任一項之基板處理方法，其中上述多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【0155】 (附註13)

如附註1至12中任一項之基板處理方法，其中上述(b)步驟包含以下步驟：

將包含上述含金屬前驅物與上述多官能性化合物之溶液塗佈於上述基底膜上；及

將所塗佈之上述溶液加熱而形成含金屬抗蝕膜。

【0156】 (附註14)

如附註1至13中任一項之基板處理方法，其進而包含以下步驟：

(c)於上述(b)步驟之後，對上述基板進行曝光，而於上述含金屬抗蝕膜形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及

(d)對上述基板進行顯影而自上述含金屬抗蝕膜選擇性地去除上述第2區域。

【0157】 (附註15)

如附註14之基板處理方法，其中於上述(d)步驟中，藉由包含弱酸之顯影氣體或顯影液而去除上述第2區域。

【0158】 (附註16)

如附註15之基板處理方法，其中上述弱酸包含酸解離常數(pKa)未達16之有機酸。

【0159】 (附註17)

如附註16之基板處理方法，其中上述有機酸包含選自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二羰基化合物、碳酸烷基酯及唑所組成之群中之至少1種。

【0160】 (附註18)

一種含金屬抗蝕劑形成用組合物，其包含：

含金屬前驅物，其具有感光性基；及
多官能性化合物；

上述含金屬前驅物包含具有感光性基與胺基及/或烷氧基之化合物。

【0161】 (附註19)

一種含金屬抗蝕劑，其包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0162】 (附註20)

一種基板處理系統，其具有1個或複數個基板處理裝置及控制部，
上述控制部構成為對上述1個或複數個基板處理裝置執行以下控制：

(a)提供具有基底膜之基板；及

(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【0163】 (附註21)

一種器件製造方法，其具有以下步驟：

(a)提供具有基底膜之基板；及

(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【0164】 (附註22)

一種程式，其使具有1個或複數個基板處理裝置及控制部之基板處理

系統之電腦執行以下控制：

(a)提供具有基底膜之基板；及

(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【0165】 (附註23)

一種記憶媒體，其儲存有如附註22之程式。

【0166】 (附註24)

一種顯影方法，其包含以下步驟：

(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板；

(b)隔著曝光遮罩對上述含金屬抗蝕劑進行曝光，而於上述含金屬抗蝕劑形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及

(c)選擇性地去除上述第1區域及上述第2區域之一者；

上述(a)中之含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

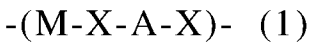
【0167】 (附註25)

一種蝕刻方法，其包含以下步驟：

(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板，此處，上述含金屬抗蝕劑具有至少一個開口；及

(b)經由上述開口對上述基底膜進行蝕刻；

上述含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【0168】 以上之各實施方式係出於說明之目的而記載，並不意圖限定本發明之範圍。各實施方式可於不脫離本發明之範圍及主旨之情況下進行各種變化。例如，可將某實施方式中之一部分構成要素追加至其他實施方式。又，可將某實施方式中之一部分構成要素替換成其他實施方式中對應之構成要素。

【符號說明】

【0169】

- 1:電漿處理裝置
- 2:控制部
- 2a:電腦
- 2a1:處理部
- 2a2:記憶部
- 2a3:通訊介面
- 10:電漿處理腔室
- 10a:側壁
- 10e:氣體排出口
- 10s:電漿處理空間

11:基板支持部

12:電漿產生部

13:簇射頭

13a:氣體供給口

13b:氣體擴散室

13c:氣體導入口

20:氣體供給部

21:氣體源

22:流量控制器

30:電源

31:RF電源

31a:第1 RF產生部

31b:第2 RF產生部

32:DC電源

32a:第1 DC產生部

32b:第2 DC產生部

40:排氣系統

100:熱處理裝置

102:處理腔室

104:側壁加熱器

111:本體部

111a:中央區域

111b:環狀區域

112:環組件
120:平台加熱器
121:基板支持部
122:支柱
123:升降銷
124:升降機構
130:頂板加熱器
131:排氣口
132:排氣機構
140:頂面
141:氣體噴嘴
152:氣體供給管
160:配管加熱器
170:氣體供給部
200:控制部
200a:電腦
200a1:處理部
200a2:記憶部
200a3:通訊介面
300:液體處理裝置
310:處理腔室
311:旋轉夾頭
312:旋轉部

313:旋轉驅動部
314:送風裝置
321:護罩
322:底部
323:排液管
324:排氣管
325:排液裝置
326:閥
327:排氣裝置
331:處理液供給噴嘴
332:噴嘴支持部
333:供給管
334:處理液供給源
341:氣體噴嘴
342:噴嘴本體
343:噴嘴噴出口
344:噴嘴噴出口
346:氣體供給管
347:氣體供給源
351:清洗液供給噴嘴
352:清洗液供給管
353:清洗液供給源
400:控制部

400a:電腦

400a1:處理部

400a2:記憶部

400a3:通訊介面

1110:基台

1110a:流路

1111:靜電吸盤

1111a:陶瓷構件

1111b:靜電電極

A:往返箭頭

B:往返箭頭

C:往返箭頭

C1:第1載具

C2:第2載具

CS1:第1載具站

CS2:第2載具站

CT:控制部

D:往返箭頭

EX:曝光裝置

HD1:第1搬送裝置

HD2:第2搬送裝置

HD3:第3搬送裝置

HD4:第4搬送裝置

HD5:第5搬送裝置

HD6:第6搬送裝置

IS1:第1介面站

IS2:第2介面站

PF:含金屬前驅物膜

PM1:預處理模組

PM2:抗蝕膜形成模組

PM3:第1熱處理模組

PM4:第2熱處理模組

PM5:測定模組

PM6:顯影模組

PM7:第3熱處理模組

PS1:第1處理站

PS2:第2處理站

RM:含金屬抗蝕膜

SS:基板處理系統

ST1:步驟

ST1:第1載置板

ST2:步驟

ST2:第2載置板

ST21:步驟

ST22:步驟

ST100:步驟

- ST200:步驟
- ST211:步驟
- ST212:步驟
- ST213:步驟
- ST214:步驟
- ST215:步驟
- ST300:步驟
- ST400:步驟
- ST500:步驟
- ST600:步驟
- ST700:步驟
- ST800:步驟
- ST900:步驟
- UF:基底膜
- UF1:第1膜
- UF2:第2膜
- UF3:第3膜
- W:基板

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種基板處理方法，其具有以下步驟：

(a)提供具有基底膜之基板；及

(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【請求項2】

如請求項1之基板處理方法，其中上述含金屬前驅物包含具有胺基及/或烷氧基之化合物(α)。

【請求項3】

如請求項2之基板處理方法，其中上述化合物(α)包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之化合物($\alpha 1$)。

【請求項4】

如請求項3之基板處理方法，其中上述化合物($\alpha 1$)包含Sn。

【請求項5】

如請求項1之基板處理方法，其中上述感光性基包含選自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基及 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (此處，x表示0~2之整數，y表示1~3之整數)所組成之群中之至少一種基。

【請求項6】

如請求項2之基板處理方法，其中上述多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【請求項7】

如請求項1之基板處理方法，其中於上述(b)步驟中，進而使用選自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 及 O_2 所組成之群中之至少1種。

【請求項8】

如請求項1之基板處理方法，其中

上述(b)步驟包含以下步驟：

(b1)向上述基底膜上供給包含上述含金屬前驅物之氣體而形成含金屬前驅物膜；及

(b2)向上述含金屬前驅物膜供給包含上述多官能性化合物之氣體而自上述含金屬前驅物膜形成上述含金屬抗蝕膜。

【請求項9】

如請求項8之基板處理方法，其中將上述(b1)及(b2)之步驟重複複數次。

【請求項10】

如請求項1之基板處理方法，其中上述(b)步驟包含以下步驟：使用包含上述含金屬前驅物與上述多官能性化合物之混合氣體而形成上述含金屬抗蝕膜。

【請求項11】

如請求項1之基板處理方法，其中上述含金屬前驅物包含含有選自由Sn、Ti、Hf、Zr及In所組成之群中之至少一種金屬之金屬錯合物。

【請求項12】

如請求項11之基板處理方法，其中上述多官能性化合物包含選自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯及多異硫氰酸酯所組成之群中之至少一種化合物(β)。

【請求項13】

如請求項11之基板處理方法，其中

上述(b)步驟包含以下步驟：

將包含上述含金屬前驅物與上述多官能性化合物之溶液塗佈於上述基底膜上；及

將所塗佈之上述溶液加熱而形成含金屬抗蝕膜。

【請求項14】

如請求項1之基板處理方法，其進而包含以下步驟：

(c)於上述(b)步驟之後，對上述基板進行曝光，而於上述含金屬抗蝕膜形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及

(d)對上述基板進行顯影而自上述含金屬抗蝕膜選擇性地去除上述第2區域。

【請求項15】

如請求項14之基板處理方法，其中於上述(d)步驟中，藉由包含弱酸之顯影氣體或顯影液而去除上述第2區域。

【請求項16】

如請求項15之基板處理方法，其中上述弱酸包含酸解離常數(pKa)未達16之有機酸。

【請求項17】

如請求項16之基板處理方法，其中上述有機酸包含選自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二羰基化合物、碳酸烷基酯及唑所組成之群中之至少1種。

【請求項18】

一種含金屬抗蝕劑形成用組合物，其包含：

含金屬前驅物，其具有感光性基；及

多官能性化合物；

上述含金屬前驅物包含具有感光性基與胺基及/或烷氧基之化合物。

【請求項19】

一種含金屬抗蝕劑，其包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【請求項20】

一種基板處理系統，其具有1個或複數個基板處理裝置及控制部，

上述控制部構成為對上述1個或複數個基板處理裝置執行以下控制：

(a)提供具有基底膜之基板；及

(b)使用具有感光性基之含金屬前驅物、及多官能性化合物，於上述基底膜上形成含金屬抗蝕膜。

【請求項21】

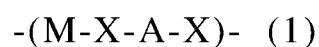
一種顯影方法，其包含以下步驟：

(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板；

(b)隔著曝光遮罩對上述含金屬抗蝕劑進行曝光，而於上述含金屬抗蝕劑形成經曝光之第1區域及未被曝光之第2區域；及

(c)選擇性地去除上述第1區域及上述第2區域之一者；

上述(a)中之含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。

【請求項22】

一種蝕刻方法，其包含以下步驟：

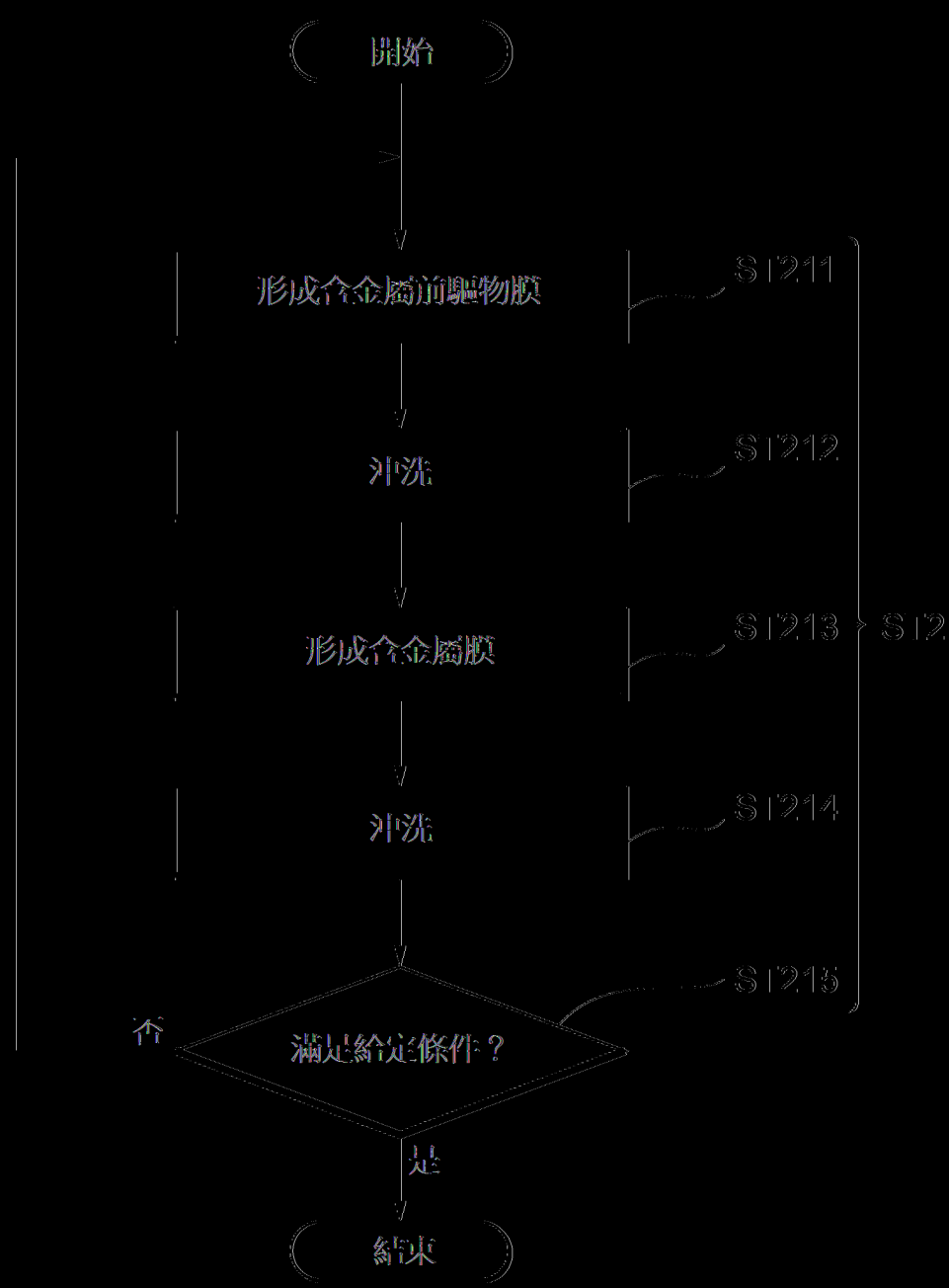
(a)提供具有基底膜及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑之基板，此處，上述含金屬抗蝕劑具有至少一個開口；及

(b)經由上述開口對上述基底膜進行蝕刻；

上述含金屬抗蝕劑包含分子中具有下述式(1)所示之重複單元之化合物：



(上述式(1)中，M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In，X表示源自多元醇、多硫醇、多羧酸、多異氰酸酯或多異硫氰酸酯之末端官能基之二價基，A表示碳數為2以上10以下之二價有機基)。



|(圖10)|

