



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202437029 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：112144906 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 21 日
(51) Int. Cl. : **G03F7/36 (2006.01)** **H01L21/3065(2006.01)**
(30) 優先權：2022/11/25 美國 63/427,956
2023/04/03 日本 2023-059944
2023/11/13 世界智慧財產權組織 PCT/JP2023/040723
(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：中根由太 NAKANE, YUTA (JP)；熊倉翔 KUMAKURA, SHO (JP)
(74) 代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：23 共 80 頁

(54) 名稱

乾式顯影方法及乾式顯影裝置

(57) 摘要

本發明包含如下步驟：(a) 將基板提供至腔室內之基板支持部上，基板具備基底膜、及基底膜上之含金屬抗蝕劑，含金屬抗蝕劑具有經曝光之第 1 區域、及未經曝光之第 2 區域；(b) 藉由將包含含氟氣體之第 1 處理氣體供給至腔室內，而於第 2 區域之正面形成金屬氟化物層；及(c) 藉由將包含含氯氣體之第 2 處理氣體供給至腔室內，而去除金屬氟化物層。

指定代表圖：

符號簡單說明：

MT1:乾式顯影方法

ST11:步驟

ST12:步驟

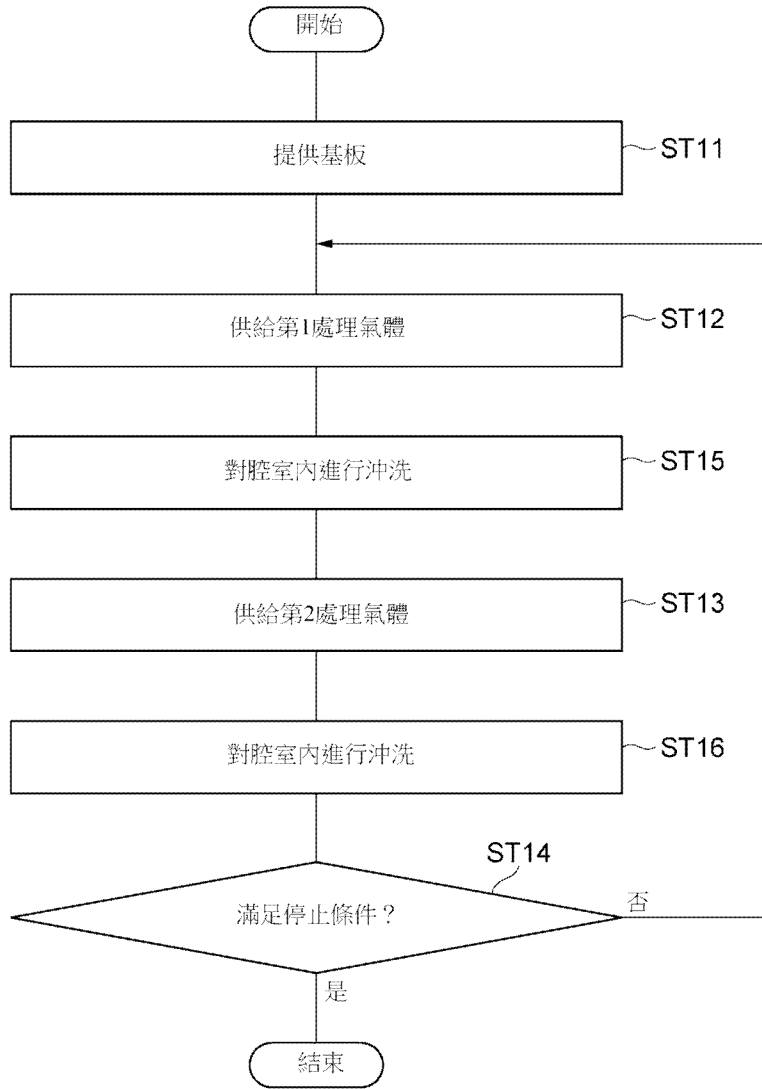
ST13:步驟

ST14:步驟

ST15:步驟

ST16:步驟

MT1
↙



【圖4】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

乾式顯影方法及乾式顯影裝置

【中文】

本發明包含如下步驟：(a)將基板提供至腔室內之基板支持部上，基板具備基底膜、及基底膜上之含金屬抗蝕劑，含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；(b)藉由將包含含氟氣體之第1處理氣體供給至腔室內，而於第2區域之正面形成金屬氟化物層；及(c)藉由將包含含氯氣體之第2處理氣體供給至腔室內，而去除金屬氟化物層。

【指定代表圖】

圖4

【代表圖之符號簡單說明】

MT1:乾式顯影方法

ST11:步驟

ST12:步驟

ST13:步驟

ST14:步驟

ST15:步驟

ST16:步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

乾式顯影方法及乾式顯影裝置

【技術領域】

【0001】 本發明之例示性實施方式係關於一種乾式顯影方法及乾式顯影裝置。

【先前技術】

【0002】 專利文獻1揭示一種於半導體基板上形成可使用遠紫外光 (Extreme Ultra Violet, 以下記為「EUV」) 進行圖案化之含金屬膜之技術。專利文獻1揭示一種利用三氯化硼選擇性地去除未經EUV曝光之未曝光區域之技術。

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】 本發明提供一種能夠對含金屬抗蝕劑適當地進行顯影之技術。

[解決問題之技術手段]

【0005】 一例示性實施方式中，乾式顯影方法包含如下步驟：(a)將基板提供至腔室內之基板支持部上，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；(b)藉由將包含含氟氣體之第1處理氣體供給至上述腔室

內，而於上述第2區域之表面形成金屬氟化物層；及(c)藉由將包含含氯氣體之第2處理氣體供給至上述腔室內，而去除上述金屬氟化物層。

[發明之效果]

【0006】 根據一例示性實施方式，提供一種能夠對含金屬抗蝕劑適當地進行顯影之技術。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係概略性地表示一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。

圖2係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。

圖3係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。

圖4係一例示性實施方式之乾式顯影方法之流程圖。

圖5係可應用圖4之方法之作為一例之基板之剖視圖。

圖6係可應用圖4之方法之作為另一例之基板之剖視圖。

圖7係可應用圖4之方法之作為另一例之基板之剖視圖。

圖8係表示一例示性實施方式之乾式顯影方法之一步驟之剖視圖。

圖9係表示一例示性實施方式之乾式顯影方法之一步驟之剖視圖。

圖10係表示一例示性實施方式之乾式顯影方法之一步驟之剖視圖。

圖11係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。

圖12係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。

圖13係概略性地表示另一例示性實施方式之基板支持部之圖。

圖14係另一例示性實施方式之乾式顯影方法之流程圖。

圖15係表示第1處理氣體之流量及第2處理氣體之流量之控制之一例的圖。

圖16係表示第1處理氣體之流量及第2處理氣體之流量之控制之另一例的圖。

圖17係另一例示性實施方式之乾式顯影方法之流程圖。

圖18係概略性地表示一例示性實施方式之基板處理系統之圖。

圖19係一例示性實施方式之基板處理方法之流程圖。

圖20係表示第1實驗之結果之例之曲線圖。

圖21係表示第2實驗之結果之例之曲線圖。

圖22係表示第3實驗之結果之例之曲線圖。

圖23係表示第4實驗之結果之例之表。

【實施方式】

【0008】 以下，參照圖式對各種例示性實施方式詳細地進行說明。再者，於各圖式中對相同或相當之部分標註相同之符號。

【0009】 圖1係概略性地表示一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。一例示性實施方式中，熱處理系統包含熱處理裝置100及控制部200。熱處理系統係乾式顯影系統之一例。熱處理裝置100係乾式顯影裝置之一例。

【0010】 熱處理裝置100具有構成為能夠密閉之處理腔室102(腔室)。處理腔室102例如為氣密之筒狀容器，且構成為可控制內部之環境。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)，設置有頂壁加熱器130。處理腔室102之頂壁(頂板)之頂面140例如形成為水平之平坦面。藉由頂壁加熱器130來控制頂面140之溫度。

【0011】 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構成載置基板W之載置部。基板支持部121例如可具有圓形之

正面(上表面)，亦可具有水平地形成之正面(上表面)。將基板W載置於基板支持部121之正面。於基板支持部121埋設有平台加熱器120。該平台加熱器120能夠對載置於基板支持部121之基板W進行加熱。於基板支持部121，亦可以包圍基板W之方式配置環總成125。環總成125可包含一個或複數個環狀構件。藉由配置環總成125，能夠提高基板W之外周區域之溫度控制性。環總成125可根據目標熱處理而由無機材料或有機材料構成。

【0012】 基板支持部121藉由設置於處理腔室102之底面之支柱122而支持於處理腔室102。於支柱122之圓周方向之外側，設置有例如垂直地升降之複數個升降銷123。複數個升降銷123分別插通於在基板支持部121之圓周方向上空開間隔而設置之複數個貫通孔。升降銷123之升降動作由升降機構124控制。當升降銷123自基板支持部121之正面突出時，能夠在未圖示之搬送機構與基板支持部121之間進行基板W之交接。

【0013】 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經由排氣管連接於排氣機構132。排氣機構132係藉由真空泵及閥等而構成，調整來自排氣口131之排氣流量。藉由利用該排氣機構132進行之排氣流量等之調整，而調整處理腔室102內之壓力。於處理腔室102之側壁，在與排氣口131之位置不同之位置可開閉地形成有未圖示之基板W之搬送口。

【0014】 於處理腔室102之側壁，在與排氣口131及基板W之搬送口不同之位置，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。自基板支持部121之中心部觀察時，氣體噴嘴141於處理腔室102之側壁設置於排氣口131之相反側。

【0015】 氣體噴嘴141形成為自處理腔室102之側壁朝向處理腔室102

之中心突出之棒狀。氣體噴嘴141之前端自處理腔室102之側壁例如水平地延伸。處理氣體自設置於氣體噴嘴141之前端之噴出口噴出至處理腔室102內。噴出之處理氣體沿圖1所示之箭頭AR1之方向流動，並自排氣口131排出。氣體噴嘴141之前端可朝向基板W而向斜下方延伸，亦可朝向處理腔室102之頂面140而向斜上方延伸。

【0016】 氣體噴嘴141例如亦可設置於處理腔室102之頂壁。排氣口131亦可設置於處理腔室102之底面。

【0017】 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152內加熱之配管加熱器160。氣體供給管152連接於氣體供給部170。氣體供給部170包含至少一個氣體源及至少一個流量控制器。氣體供給部可包含使液體狀態之氣體源氣化之氣化器。

【0018】 控制部200處理使熱處理裝置100實施本發明中所述之各種步驟之電腦可執行之命令。控制部200可構成為控制熱處理裝置100之各元件以實施此處所述之各種步驟。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及通信介面200a3。控制部200例如藉由電腦200a而實現。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而獲取。所獲取之程式儲存於記憶部200a2，藉由處理部200a1自記憶部200a2讀出並執行。媒體可為電腦200a可讀取之各種記憶媒體，亦可為連接於通信介面200a3之通信線路。處理部200a1可為CPU(Central Processing Unit，中央處理單元)。記憶部200a2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，硬式磁碟機)、SSD(Solid State Drive，固態硬碟)、或其等之組合。通信介面200a3可經由LAN(Local Area Network，區域網路)等通信線路而與熱處理裝置100之間進行通信。

【0019】 圖2係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。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。電漿處理系統係乾式顯影系統之一例，電漿處理裝置1係乾式顯影裝置之一例。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具有用以將至少一種處理氣體供給至電漿處理空間之至少一個氣體供給口、及用以自電漿處理空間排出氣體之至少一個氣體排出口。氣體供給口連接於下文所述之氣體供給部20，氣體排出口連接於下文所述之排氣系統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W之基板支持面。

【0020】 電漿產生部12構成為由供給至電漿處理空間內之至少一種處理氣體產生電漿。於電漿處理空間中形成之電漿可為電容耦合電漿(CCP：Capacitively Coupled Plasma)、感應耦合電漿(ICP：Inductively Coupled Plasma)、ECR電漿(Electron-Cyclotron-resonance plasma，電子回旋共振電漿)、螺旋波激發電漿(HWP：Helicon Wave Plasma)、或表面波電漿(SWP：Surface Wave Plasma)等。又，可使用包含AC(Alternating Current，交流)電漿產生部及DC(Direct Current，直流)電漿產生部在內之各種類型之電漿產生部。一實施方式中，AC電漿產生部中使用之AC信號(AC電力)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。一實施方式中，RF信號具有100 kHz~150 MHz之範圍內之頻率。

【0021】控制部2處理使電漿處理裝置1實施本發明中所述之各種步驟之電腦可執行之命令。控制部2可構成為控制電漿處理裝置1之各元件以執行此處所述之各種步驟。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而實現。控制部2亦可包含處理部2a1、記憶部2a2及通信介面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。

【0022】以下，對作為電漿處理裝置1之一例之電容耦合型電漿處理裝置之構成例進行說明。圖3係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。

【0023】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一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。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所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之殼體電絕緣。

【0024】基板支持部11包含本體部111及環總成112。本體部111具有用以支持基板W之中央區域111a及用以支持環總成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，環總成112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亦稱為用以支持基板W之基板支持面，環狀區域111b亦稱為用以支持環總成112之環支持面。

【0025】 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。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，環總成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及環狀絕緣構件之兩者之上。又，亦可將與下文所述之RF電源31及/或DC電源32耦合之至少一個RF/DC電極配置於陶瓷構件1111a內。於該情形時，至少一個RF/DC電極作為下部電極發揮功能。於將下文所述之偏壓RF信號及/或DC信號供給到至少一個RF/DC電極之情形時，RF/DC電極亦稱為偏壓電極。再者，基台1110之導電性構件及至少一個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包含至少一個下部電極。

【0026】 環總成112包含一個或複數個環狀構件。一實施方式中，一個或複數個環狀構件包含一個或複數個邊緣環及至少一個蓋環。邊緣環係由導電性材料或絕緣材料形成，蓋環係由絕緣材料形成。

【0027】 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、環總成112及基板中之至少一者調節為目標溫度。調溫模組亦可包含加熱器、傳熱介質、流路1110a、或其等之組合。流路1110a中流動有諸如鹽水或氣體之類的傳熱流體。一實施方式中，流路1110a形成於基台1110內，一個或複數個加熱器配置於靜電吸盤1111之陶瓷構件1111a內。又，基板支持部11亦可包含傳熱氣體供給部，該傳熱氣體供給部構成為將傳熱氣體供給至基板W之背面與中央區域111a之間隙。

【0028】 簇射頭13構成為將來自氣體供給部20之至少一種處理氣體導入至電漿處理空間10s內。簇射頭13具有至少一個氣體供給口13a、至少一個氣體擴散室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後自複數個氣體導入口13c被導入至電漿處理空間10s內。又，簇射頭13包含至少一個上部電極。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之一個或複數個開口部之一個或複數個側方氣體注入部(SGI：Side Gas Injector)。

【0029】 氣體供給部20亦可包含至少一個氣體源21及至少一個流量控制器22。一實施方式中，氣體供給部20構成為將至少一種處理氣體自各自對應之氣體源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流量控制器。進而，氣體供給部20亦可包含將至少一種處理氣體之流量進行調變或脈衝化之至少一個流量調變器件。

【0030】 電源30包含經由至少一個阻抗匹配電路而與電漿處理腔室10耦合之RF電源31。RF電源31構成為將至少一個RF信號(RF電力)供給到至少一個下部電極及/或至少一個上部電極。藉此，由供給至電漿處理空間10s之至少一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信號供給到至少一個下部電極，能夠於基板W產生偏壓電位，而將所形成之電漿中之離子成分饋入至基板W。

【0031】一實施方式中，RF電源31包含第1RF產生部31a及第2RF產生部31b。第1RF產生部31a經由至少一個阻抗匹配電路而與至少一個下部電極及/或至少一個上部電極耦合，且構成為產生電漿產生用之源RF信號(源RF電力)。一實施方式中，源RF信號具有10 MHz~150 MHz之範圍內之頻率。一實施方式中，第1RF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。所產生之一個或複數個源RF信號被供給到至少一個下部電極及/或至少一個上部電極。

【0032】第2RF產生部31b經由至少一個阻抗匹配電路而與至少一個下部電極耦合，且構成為產生偏壓RF信號(偏壓RF電力)。偏壓RF信號之頻率可與源RF信號之頻率相同，亦可不同。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。一實施方式中，偏壓RF信號具有100 kHz~60 MHz之範圍內之頻率。一實施方式中，第2RF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。所產生之一個或複數個偏壓RF信號被供給到至少一個下部電極。又，各種實施方式中，亦可將源RF信號及偏壓RF信號中之至少一者脈衝化。

【0033】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1DC產生部32a及第2DC產生部32b。一實施方式中，第1DC產生部32a連接於至少一個下部電極，且構成為產生第1DC信號。所產生之第1DC信號被施加到至少一個下部電極。一實施方式中，第2DC產生部32b連接於至少一個上部電極，且構成為產生第2DC信號。所產生之第

2DC信號被施加到至少一個上部電極。

【0034】於各種實施方式中，亦可將第1及第2DC信號脈衝化。於該情形時，將電壓脈衝之序列施加到至少一個下部電極及/或至少一個上部電極。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。一實施方式中，用以根據DC信號產生電壓脈衝之序列之波形產生部連接於第1DC產生部32a與至少一個下部電極之間。因此，第1DC產生部32a及波形產生部構成電壓脈衝產生部。於第2DC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一個上部電極。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個週期內包含一個或複數個正極性電壓脈衝及一個或複數個負極性電壓脈衝。再者，關於第1及第2DC產生部32a、32b，可在設置RF電源31的基礎上設置，亦可設置第1DC產生部32a來代替第2RF產生部31b。

【0035】排氣系統40例如可連接在設置於電漿處理腔室10之底部之氣體排出口10e。排氣系統40可包含壓力調整閥及真空泵。藉由壓力調整閥來調整電漿處理空間10s內之壓力。真空泵可包含渦輪分子泵、乾式真空泵或其等之組合。

[第1實施方式]

【0036】圖4係一例示性實施方式之乾式顯影方法(以下稱為「方法MT1」)之流程圖。如圖4所示，方法MT1具有提供基板W之步驟ST11、供給第1處理氣體之步驟ST12、及供給第2處理氣體之步驟ST13。方法MT1亦可於步驟ST13之後具有判定是否滿足停止條件之步驟ST14。方法MT1亦可於步驟ST12與步驟ST13之間具有對腔室102之內部空間進行沖洗之步驟ST15。方法MT1亦可於步驟ST13與步驟ST14之間具有對腔室

102之內部空間進行沖洗之步驟ST16。亦可實施步驟ST15及步驟ST16中之至少一者。方法MT1亦可不包含步驟ST15及步驟ST16。

【0037】 方法MT1可使用上述基板處理系統(參照圖1~圖3)中之任一者來實施，亦可使用該等基板處理系統中之兩種以上來實施。例如，方法MT1可利用熱處理系統(參照圖1)來實施。以下，以控制部200控制熱處理裝置100之各部，而對基板W實施方法MT1之情形為例進行說明。

(步驟ST11：基板之提供)

【0038】 首先，於步驟ST11中，將基板W提供至熱處理裝置100之處理腔室102內。基板W例如藉由升降銷123之下降而被提供至基板支持部121上。將基板W配置於基板支持部121後，將基板支持部121之溫度調整為設定溫度。基板支持部121之溫度調整可藉由控制側壁加熱器104、平台加熱器120、頂壁加熱器130及配管加熱器160中之一個以上之輸出來進行。於方法MT1中，基板支持部121之溫度可於步驟ST11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。

【0039】 圖5係可應用方法MT1之作為一例之基板W之剖視圖。基板W包含基底膜UF、及形成於基底膜UF上之含金屬抗蝕劑MF。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-NAND(三維-反及)快閃記憶體等記憶體器件及邏輯器件。

【0040】 含金屬抗蝕劑MF可包含選自由錫(Sn)、鈦(Hf)及鈦(Ti)所組成之群中之至少一種。含金屬抗蝕劑MF例如可包含選自由氧化錫、氧化鈦及氧化鈦所組成之群中之至少一種，亦可包含有機物。

【0041】 含金屬抗蝕劑MF可為EUV抗蝕劑。如圖5所示，含金屬抗蝕劑MF具有經曝光之第1區域MF1及未經曝光之第2區域MF2。第1區域MF1可為藉由EUV進行曝光後之曝光區域。第2區域MF2可為未藉由EUV進行曝光之未曝光區域。

【0042】 基底膜UF可形成於矽晶圓上。基底膜UF可為含碳膜、介電膜、金屬膜、半導體膜或其等之積層膜。

【0043】 圖6及圖7係可應用方法MT1之作為另一例之基板W之剖視圖。如圖6所示，基底膜UF亦可包含第1膜UF1、第2膜UF2及第3膜UF3。又，如圖7所示，基底膜UF亦可包含第2膜UF2及第3膜UF3。

【0044】 第1膜UF1例如為旋塗玻璃(SOG)膜、SiC膜、SiON膜、含Si抗反射膜(SiARC)或含碳膜。第2膜UF2例如為旋塗式碳(SOC)膜、非晶形碳膜或含矽膜。第3膜UF3例如為含矽膜。含矽膜例如為氧化矽膜、氮化矽膜、氮氧化矽膜、碳氮化矽膜、多晶矽膜或含碳之矽膜。第3膜UF3亦可將複數種含矽膜積層而構成。例如，第3膜UF3亦可將氧化矽膜與氮化矽膜交替地積層而構成。第3膜UF3亦可將氧化矽膜與多晶矽膜交替地積層而構成。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。第3膜UF3亦可將氧化矽膜與碳氮化矽膜積層而構成。第3膜UF3亦可為包含氧化矽膜、氮化矽膜、及碳氮化矽膜之積層膜。

【0045】 一實施方式中，基板W可以如下方式形成。首先，於實施了密接性處理等之基底膜上成膜含有金屬之光阻膜。成膜可藉由乾式製程來進行，亦可藉由溶液塗佈法等濕式製程來進行，亦可藉由乾式製程及濕式製程之兩者來進行。亦可於光阻膜之成膜前，實施基底膜之表面改質處理。成膜後之晶圓受到加熱處理，即預烘烤(Post Apply Bake : PAB)。亦

可於預烘烤後實施追加之加熱處理。將加熱處理後之晶圓搬送至曝光裝置，隔著曝光遮罩(光罩)對光阻膜照射EUV。藉此，形成具有基底膜UF、及有經曝光之第1區域MF1及未經曝光之第2區域MF2之含金屬抗蝕劑MF之基板W。第1區域MF1係與設置於曝光遮罩(光罩)之開口對應之區域。第2區域MF2係與設置於曝光遮罩(光罩)之圖案對應之區域。EUV例如具有10 nm~20 nm之範圍之波長。EUV可具有11 nm~14 nm之範圍之波長，於一例中具有13.5 nm之波長。曝光後之晶圓於環境管理下自曝光裝置被搬送至熱處理裝置，受到加熱處理，即曝光後烘烤(Post Exposure Bake：PEB)。曝光後之晶圓亦可於PEB後進一步進行加熱處理。

(步驟ST12：第1處理氣體之供給)

【0046】於以後之說明中，設為對圖5所示之基板W進行處理而進行說明。圖8~圖10係表示一例示性實施方式之乾式顯影方法之一步驟之剖視圖。圖8係步驟ST12中之基板W之剖視圖。於步驟ST12中，將包含含氟氣體之第1處理氣體供給至處理腔室10內，藉此如圖8所示在第2區域MF2之正面形成金屬氟化物層MF21。於步驟ST12中，使含氟氣體所包含之氟與存在於第2區域MF2之正面之金屬(例如，錫)進行反應，而形成金屬氟化物層MF21(例如，氟化錫(SnF)層)。於圖8之例中，亦可不產生電漿而產生金屬氟化物層MF21。於步驟ST12結束時，可停止第1處理氣體之供給。

【0047】含氟氣體可包含選自由氟化氫氣體(HF氣體)及氟化氙氣體(例如XeF₂氣體)所組成之群中之至少一種。第1處理氣體可包含惰性氣體。惰性氣體可包含稀有氣體。惰性氣體可包含選自由氮氣(N₂氣體)、氬氣(Ar氣體)、氙氣(Xe氣體)、及氪氣(Kr氣體)所組成之群中之至少一種。

【0048】於步驟ST12中，可控制供給至處理腔室10內之含氟氣體之分壓。含氟氣體之分壓可為13.3 Pa以上。含氟氣體之分壓可為13.3 kPa以下。含氟氣體之分壓可為13.3 Pa以上13.3 kPa以下。含氟氣體之分壓可為0.1 Torr以上。含氟氣體之分壓可為100 Torr以下。含氟氣體之分壓可為0.1 Torr以上100 Torr以下。

【0049】於步驟ST12中，可對基板支持部121進行加熱。步驟ST12可於基板支持部121之溫度被設定為第1溫度之狀態下實施。第1溫度可為0°C以上。第1溫度亦可為30°C以上。第1溫度亦可為100°C以上。第1溫度可為300°C以下。第1溫度可為30°C以上300°C以下。

(步驟ST15：沖洗)

【0050】於步驟ST12之後，亦可於步驟ST15中實施對腔室102之內部空間進行沖洗之步驟。於步驟ST15中，例如亦可將惰性氣體供給至腔室102內，並將腔室102內之氣體等排出。惰性氣體可包含選自由氮氣及氬氣所組成之群中之至少一種。

(步驟ST13：第2處理氣體之供給)

【0051】圖9係步驟ST13中之基板W之剖視圖。於步驟ST12之後，在步驟ST13中將包含含氯氣體之第2處理氣體供給至處理腔室10內，藉此如圖9所示去除金屬氟化物層MF21。於步驟ST13中，藉由含氯氣體與金屬氟化物層MF21之反應，可對於第1區域MF1選擇性地去除金屬氟化物層MF21。於步驟ST13中，藉由含氯氣體中之氯與金屬氟化物層MF21中之氟之間的交換反應，可產生揮發性金屬氯化物。藉由步驟ST13之實施，可如圖9所示於基板W形成凹部RE。於步驟ST13之結束時，可停止第2處理氣體之供給。

【0052】含氯氣體可包含選自由四氯化矽氣體(SiCl_4 氣體)、四氯化鈦氣體(TiCl_4 氣體)、二甲基氯化鋁氣體(DMAC氣體)、亞硫醯氯氣體(SOCl_2 氣體)、及乙醯氯氣體(CH_3COCl 氣體)所組成之群中之至少一種。第2處理氣體可包含惰性氣體。惰性氣體可包含稀有氣體。惰性氣體可包含選自由氮氣(N_2 氣體)、氬氣(Ar氣體)、氙氣(Xe氣體)、及氪氣(Kr氣體)氣體所組成之群中之至少一種。

【0053】步驟ST13中之處理腔室10內之壓力亦可低於步驟ST12中之處理腔室內之壓力。於步驟ST13中，可控制供給至處理腔室10內之含氯氣體之分壓。含氯氣體之分壓可為13.3 Pa以上。含氯氣體之分壓可為13.3 kPa以下。含氯氣體之分壓可為13.3 Pa以上13.3 kPa以下。含氯氣體之分壓可為0.1 Torr以上。含氯氣體之分壓可為100 Torr以下。含氯氣體之分壓可為0.1 Torr以上100 Torr以下。

【0054】於步驟ST13中，可對基板支持部121進行加熱。步驟ST13可於基板支持部121之溫度被設定為第2溫度之狀態下實施。第2溫度可與第1溫度相同，亦可高於第1溫度。第2溫度可為 30°C 以上，亦可為 100°C 以上。第2溫度可為 300°C 以下，亦可為 200°C 以下。第2溫度可為 30°C 以上 300°C 以下。

(步驟ST16：沖洗)

【0055】於步驟ST13之後，亦可於步驟ST16中，實施對腔室102之內部空間進行沖洗之步驟。於步驟ST16中，例如亦可將惰性氣體供給至腔室102內，亦可將腔室102內之氣體等排出。惰性氣體亦可包含選自由氮氣及氬氣所組成之群中之至少一種。

【0056】步驟ST12與步驟ST13亦可依序重複進行。即，方法MT1亦

可包含重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟(對應於步驟ST14)。於重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟中，亦可重複進行步驟ST15及步驟ST16中之至少一者。重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟亦可重複進行預先規定之次數。亦可將重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟重複進行至凹部RE到達基底膜UF(直至基底膜UF露出)。將步驟ST12與步驟ST13各進行1下一步驟亦可看作1個循環。於該情形時，在自含金屬抗蝕劑MF朝向基底膜UF之方向上每一次循環所去除之第2區域MF2之厚度可為5 nm以上20 nm以下。

【0057】 重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟亦可包含：根據於步驟ST13中形成之凹部RE之深寬比，變更選自由腔室102內之壓力、基板支持部121之溫度、步驟ST12之處理時間及步驟ST13之處理時間所組成之群中之至少一者。例如，重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟亦可包含：根據於步驟ST13中形成之凹部RE之深寬比之增加，執行使腔室102內之壓力下降、使基板支持部121之溫度下降、縮短步驟ST12之處理時間、及縮短步驟ST13之處理時間中之至少一者。

【0058】 於方法MT1中，亦可每重複一次步驟ST12及步驟ST13，便根據凹部RE之深寬比來調整腔室102內之壓力、基板支持部121之溫度、步驟ST12之處理時間及步驟ST13之處理時間(下文中有時稱為各參數)。各參數可基於深寬比之絕對值來調整，亦可基於深寬比之增加量來調整。例如，於方法MT1，亦可每重複一次步驟ST12及步驟ST13，便根據凹部RE之深寬比之增加，使各參數減少百分之幾～百分之幾十。亦可對各參數之調整設置次數限制。

【0059】 例如，亦可將表示凹部RE之深寬比與各參數之關係之表格

儲存於控制部200之記憶部200a2。控制部200亦可基於儲存於記憶部200a2中之表格，來調整各參數。

(步驟ST14：判定)

【0060】方法MT1亦可包含判定是否滿足停止條件之步驟ST14。停止條件可於第2區域MF2之去除量(凹部RE之深度)達到閾值之情形時滿足。停止條件亦可於基底膜UF露出之情形時滿足。停止條件亦可於步驟ST12及步驟ST13之合計處理時間達到閾值之情形時滿足。停止條件亦可於步驟ST12與步驟ST13之重複次數達到閾值之情形時滿足。於步驟ST14中，亦可於不滿足停止條件之情形時(步驟ST14：否(NO))，再次重複進行步驟ST12與步驟ST13。於該情形時，在方法MT1中，亦可自上一次循環變更處理條件後進行下一循環。於方法MT1中，例如亦可變更含氟氣體之分壓及含氯氣體之分壓。於方法MT1中，例如亦可變更基板支持部121之溫度，亦可變更稀有氣體之種類。於方法MT1中，亦可將上述變更內容適當組合。另一方面，於步驟ST14中，於滿足停止條件之情形時(步驟ST14：是(YES))，亦可結束方法MT1。

【0061】根據方法MT1，能夠相對於第1區域MF1選擇性地去除第2區域MF2。因此，能夠適當地對含金屬抗蝕劑進行顯影。具體而言，於方法MT1中，第1區域MF1以第1速度被去除，相對於此，第2區域MF2可以較第1速度大之第2速度被去除。第1速度例如為1 nm/cycle以下。第2速度例如為2 nm/cycle以上10 nm/cycle以下。因此，能夠相對於第1區域MF1將第2區域MF2以較高之選擇比(第2區域MF2被去除之速度相對於第1區域MF1被去除之速度之比)去除。

【0062】能夠相對於第1區域MF1選擇性地去除第2區域MF2之機制

推測如下，但並不限定於此。第1區域MF1及第2區域MF2例如均包含錫與氧之鍵(Sn-O鍵)。若將第1區域MF1及第2區域MF2暴露於含氟氣體中，則Sn-O鍵被取代為Sn-F鍵。與第2區域MF2相比，第1區域MF1包含更多之Sn-O鍵。換言之，於第1區域MF1中，每單位體積之Sn-O鍵之密度相對較高。因此，與第1區域MF1相比，第2區域MF2藉由含氟氣體而向Sn-F鍵之取代容易進行至更深之位置。進而，第2區域MF2所包含之有機配位體之數量較第1區域MF1所包含之有機配位體之數量多。因此，與第1區域MF1相比，第2區域MF2容易揮發。

【0063】 進而，於方法MT1中，於步驟ST12中形成之金屬氟化物層MF21之厚度於某一時點飽和。因此，能夠控制於步驟ST13中形成之凹部RE之深度(第2區域MF2之去除量)。因此，根據方法MT1，關於凹部RE之深度，能夠獲得較高之面內均勻性。即，能夠減小基板W之中央之凹部RE之深度與基板W之周緣之凹部RE之深度的差。

【0064】 與使用電漿之情形時相比，於在步驟ST12中不產生電漿之情形時，能夠抑制基板W或基板支持部121之損傷。

【0065】 於步驟ST12中，於基板支持部121之第1溫度為30°C以上之情形時，第2區域MF2與含氟氣體之間之反應得到促進。

【0066】 步驟ST13中之基板支持部121之第2溫度亦可高於步驟ST12中之基板支持部121之第1溫度。於該情形時，金屬氟化物層MF21與含氟氣體之間之反應得到促進，故而金屬氟化物層MF21之去除亦得到促進。例如，於金屬氟化物層MF21為SnF層之情形時，含氟氣體與SnF之間之反應可能會使SnF之F與Cl交換。其結果，亦可產生揮發性較高之SnCl。藉由將基板支持部121之溫度設定為第2溫度，含氟氣體與SnF之間之反應及

SnCl之揮發得到促進。

【0067】於方法MT1包含重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟之情形時，能夠增加於自含金屬抗蝕劑MF朝向基底膜UF之方向上去除之第2區域MF2之厚度。

【0068】重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟亦可包含：根據於步驟ST13中形成之凹部RE之深寬比之增加，執行使腔室102內之壓力下降、使基板支持部121之溫度下降、縮短步驟ST12之處理時間、及縮短步驟ST13之處理時間中之至少一者。含金屬抗蝕劑MF之凹部RE容易變成越朝向底部(越朝向基底膜UF)則寬度越寬之倒錐形狀。與此相對地，例如，藉由根據凹部RE之深寬比之增加，使腔室102內之壓力下降，從而抑制乾式顯影之進行。其結果，凹部RE之側壁變得不易被削去，故而能夠使顯影後之凹部RE之側壁形狀接近垂直。

[第2實施方式]

【0069】作為熱處理系統，亦可使用圖11及圖12所示之熱處理裝置100a來代替圖1所示之熱處理裝置100。圖11及圖12係概略性地表示另一例示性實施方式之乾式顯影裝置之圖。圖11係表示熱處理裝置100a之構成例之概略剖視圖。圖12係表示熱處理裝置100a之構成例之概略俯視圖。熱處理裝置100a具備設置於處理腔室102之頂壁之簇射頭141a、及設置於處理腔室102之側壁之複數個氣體噴嘴141b。簇射頭141a可以與基板支持部121對向之方式配置。複數個氣體噴嘴141b例如可於處理腔室102之側壁沿著圓周方向等間隔地配置。複數個氣體噴嘴141b亦可包含第1氣體噴嘴141b1及第2氣體噴嘴141b2。第1氣體噴嘴141b1與第2氣體噴嘴141b2可交替地配置。自簇射頭141a、氣體噴嘴141b1及氣體噴嘴141b2之

各者供給至處理腔室102內之氣體之種類可相同，亦可不同。來自簇射頭141a之氣體朝向圖11所示之箭頭AR2之方向被供給至處理腔室102內。來自氣體噴嘴141b1之氣體朝向圖11及圖12所示之箭頭AR3之方向被供給至處理腔室102內。來自氣體噴嘴141b2之氣體朝向圖11及圖12所示之箭頭AR4之方向被供給至處理腔室102內。自簇射頭141a、氣體噴嘴141b1及氣體噴嘴141b2之各者供給至處理腔室102內之氣體之流量可相同，亦可不同。於基板支持部121及處理腔室102之側壁，亦可配置加熱器。於處理腔室102之底面，亦可配置氣體排出口。

【0070】 根據熱處理裝置100a，能夠容易地控制處理腔室102內之氣體密度，能夠使含金屬抗蝕劑MF之顯影中之面內均勻性提高。

[第3實施方式]

【0071】 作為基板支持部，亦可使用圖13所示之基板支持部121a來代替圖1所示之基板支持部121。圖13係概略性地表示另一例示性實施方式之基板支持部121a之圖。圖13所示之基板支持部121a具有複數個區域，於各區域具備加熱器電極。於圖13所示之例中，基板支持部121a具有Z1～Z14之區域。各區域Z1～Z14之加熱器電極構成為可分別獨立地供給電力。即，基板支持部121a構成為可對每個區域獨立地進行溫度控制。因此，根據基板支持部121a，能夠使含金屬抗蝕劑MF之顯影中之面內均勻性提高。

[第4實施方式]

【0072】 方法MT1亦可代替處理裝置100a而藉由圖2及圖3所示之電漿處理裝置1來實施。於該情形時，在步驟ST12中，可使用由包含含氟氣體之第1處理氣體產生之電漿，而產生金屬氟化物層MF21。藉由將包含含

氟氣體之第1處理氣體電漿化，能夠產生例如氟離子及氟自由基等活性種。第4實施方式中，含氟氣體可包含選自由氟化氫氣體(HF氣體)、氟化氫氣體、氟碳氣體、氫氟碳氣體、氟化氮氣體、及氟化硫氣體所組成之群中之至少一種。氟碳氣體可包含選自由C₄F₆氣體、C₄F₈氣體、C₃F₈氣體、及CF₄氣體所組成之群中之至少一種。氫氟碳氣體可包含選自由CHF₃氣體及CH₂F₂氣體所組成之群中之至少一種。氟化氮氣體可包含NF₃氣體。氟化硫氣體可包含SF₆氣體。

[第5實施方式]

【0073】 於第5實施方式之乾式顯影方法中，亦可於顯影開始之前，對處理腔室102之側壁、或基板支持部121等處理腔室102內之部分(以下，亦稱為「腔室內部分」)進行預塗佈。預塗佈可藉由原子層沉積法(Atomic Layer Deposition：以下亦稱為「ALD法」)、化學蒸鍍法(Chemical Vapor Deposition：以下亦稱為「CVD法」)等來實施。用於形成預塗佈之氣體可選擇可形成對於包含羧酸之處理氣體具有耐性之膜之氣體。例如，用於形成預塗佈之氣體可使用含矽氣體。含矽氣體可包含選自由胺基矽烷及SiCl₄所組成之群中之至少一種。於該情形時，於處理腔室102之側壁或腔室內部分，可形成氧化矽膜作為預塗佈。藉此，能夠抑制處理氣體對處理腔室102之側壁或腔室內部分之腐蝕。

【0074】 於第5實施方式之乾式顯影方法中，亦可代替預塗佈而藉由對於包含羧酸等之處理氣體具有耐性之材料構成處理腔室102之側壁及腔室內部分，或者既進行預塗佈，又藉由對於包含羧酸等之處理氣體具有耐性之材料構成處理腔室102之側壁及腔室內部分。

【0075】 於第5實施方式之乾式顯影方法中，亦可於顯影後對處理腔

室102內進行清洗。於該情形時，亦可於對處理腔室102及腔室內部分進行加熱後，將清洗氣體供給至處理腔室102內。清洗氣體可使用包含鹵化氫之氣體。包含鹵化氫之氣體可包含選自由溴化氫氣體(HBr氣體)及氟化氫氣體所組成之群中之至少一種。清洗亦可藉由利用熱而進行之原子層蝕刻法(Thermal Atomic Layer Etching：以下亦稱為「熱ALE法」)來實施。藉此，能夠去除於顯影時附著於處理腔室102之側壁及腔室內部分之金屬氧化物。

[第6實施方式]

【0076】於第6實施方式之乾式顯影方法中，亦可以藉由方法MT1進行顯影後之含金屬抗蝕劑MF為遮罩對基底膜UF進行蝕刻。基底膜UF之蝕刻條件可基於基底膜UF之膜種等進行選擇。基底膜UF之蝕刻可藉由圖3所示之電漿處理裝置1來實施。

[第7實施方式]

【0077】圖14係另一例示性實施方式之乾式顯影方法(以下稱為「方法MT2」)之流程圖。方法MT2具有提供基板W之步驟ST21、及供給處理氣體之步驟ST22。方法MT2亦可於步驟ST22之後具有判定是否滿足停止條件之步驟ST23。基板W亦可與第1實施方式之基板W相同。藉由方法MT2而對含金屬抗蝕劑MF進行顯影。

【0078】於方法MT2中，在步驟ST22中，藉由將包含含氟氣體及含氯氣體之處理氣體供給至處理腔室102內，而去除第2區域MF2。於步驟ST22中，可將包含含氟氣體及含氯氣體之混合氣體作為處理氣體來供給。即，於步驟ST22中，可同時供給含氟氣體及含氯氣體。於該情形時，可同時實施藉由含氟氣體於第2區域MF2之正面形成金屬氟化物層

MF21之步驟、及藉由含氮氣體去除金屬氟化物層MF21之步驟。含氟氣體及含氮氣體所包含之氣體之種類亦可與方法MT1相同。

【0079】於方法MT2中，含氮氣體之流量F2相對於含氟氣體之流量F1之比率(F2/F1)亦可適當進行調整。F2/F1亦可於步驟ST22之實施中進行變更。一實施方式中，F2/F1亦可根據步驟ST22之處理時間、或根據於步驟ST22中形成之凹部RE之深寬比而適當變更。例如，可以隨著凹部RE之深寬比變大，而F2/F1變大之方式調整含氟氣體之流量及含氮氣體之流量，亦可以隨著凹部RE之深寬比變大，而F2/F1變小之方式調整含氟氣體之流量及含氮氣體之流量。

【0080】步驟ST22亦可包含：根據凹部RE之深寬比之增加，使腔室102內之壓力下降。步驟ST22亦可包含：根據凹部RE之深寬比，變更選自由腔室102內之壓力、基板支持部121之溫度、步驟ST12之處理時間、及步驟ST13之處理時間所組成之群中之至少一者。例如，步驟ST22亦可包含：根據凹部RE之深寬比之增加，執行使腔室102內之壓力下降、使基板支持部121之溫度下降、縮短步驟ST12之處理時間、及縮短步驟ST13之處理時間中之至少一者。

【0081】各參數可基於深寬比之絕對值來調整，亦可基於深寬比之增加量來調整。例如，於步驟ST22中，亦可根據凹部RE之深寬比之增加，使腔室102內之壓力下降。

【0082】於方法MT2中，亦可以F2/F1週期性地變動之方式，調整含氟氣體之流量及含氮氣體之流量。步驟ST22亦可包含第1期間與繼第1期間之後之第2期間。於該情形時，第1期間中之F2/F1可大於第2期間中之F2/F1，亦可小於第2期間中之F2/F1。

【0083】於步驟ST22中，可控制基板支持部121之溫度。步驟ST22中之基板支持部121之溫度之例亦可與方法MT1之步驟ST12或步驟ST13中之基板支持部121之溫度之例相同。

【0084】方法MT2亦可具有判定是否滿足停止條件之步驟ST23。步驟ST23可與方法MT1之步驟ST14同樣地進行。停止條件可於第2區域MF2之去除量(凹部RE之深度)達到閾值之情形時滿足。停止條件亦可於基底膜UF露出之情形時滿足。停止條件亦可於步驟ST22之處理時間達到閾值之情形時滿足。於步驟ST23中，可於不滿足停止條件之情形時(步驟ST23：否)，重複進行步驟ST22。於該情形時，在方法MT2，可自上一次之步驟ST22變更處理條件後進行下一步驟ST22。於方法MT2中，例如可變更含氟氣體之分壓及含氮氣體之分壓。於方法MT2中，例如亦可變更基板支持部121之溫度，亦可變更稀有氣體之種類。於方法MT2中，亦可將上述變更內容適當組合。另一方面，於步驟ST23中，可於滿足停止條件之情形時(步驟ST23：是)，使方法MT2結束。

[第8實施方式]

【0085】圖15係表示方法MT1中之第1處理氣體之流量及第2處理氣體之流量之控制之一例的圖。重複進行方法MT1之步驟ST12與步驟ST13之步驟可包含以第1處理時間T1執行步驟ST12，以第2處理時間T2執行步驟ST13之第1期間P1。重複進行步驟ST12與步驟ST13之步驟可在第1期間P1之後包含第2期間P2。於第2期間P2中，以較第1處理時間T1短之第3處理時間T3執行步驟ST12，以較第2處理時間T2短之第4處理時間T4執行步驟ST13。

【0086】於圖15之例中，在第1處理時間T1內，第1處理氣體之流量

為高(Hi, High)水準，另一方面，第2處理氣體之流量被調整為低(Low)水準。藉此，於第1處理時間T1內，步驟ST12進行。高水準之流量可大於低水準之流量。低水準之流量可為高水準之流量之50%以下，亦可為20%以下。低水準之流量亦可為零。於第2處理時間T2內，第1處理氣體之流量為低水準，另一方面，第2處理氣體之流量被調整為高水準。藉此，於第2處理時間T2內，步驟ST13進行。於第3處理時間T3內，第1處理氣體之流量為高水準，另一方面，第2處理氣體之流量被調整為低水準。藉此，於第3處理時間T3內，步驟ST12進行。於第4處理時間T4內，第1處理氣體之流量為低水準，另一方面，第2處理氣體之流量被調整為高水準。藉此，於第4處理時間T4內，步驟ST13進行。

【0087】 第3處理時間T3之長度可為第1處理時間T1之長度之80%以下，亦可為50%以下，亦可為20%以下。第4處理時間T4之長度可為第2處理時間T2之長度之80%以下，亦可為50%以下，亦可為20%以下。

【0088】 於第8實施方式之方法中，隨著凹部RE之深寬比之增加，乾式顯影之進行被抑制。其結果，凹部RE之側壁變得不易被削去，故而能夠使顯影後之凹部RE之側壁形狀接近垂直。又，於第2期間P2在乾式顯影之末期進行之情形時(於在第2期間P2內凹部RE之底部到達基底膜UF之情形時)，能夠提高第2區域MF2相對於基底膜UF之去除選擇比。

[第9實施方式]

【0089】 圖16係表示方法MT1中之第1處理氣體之流量及第2處理氣體之流量之控制之另一例的圖。於重複進行方法MT1之步驟ST12與步驟ST13之步驟中，可將第1處理氣體及第2處理氣體中之一者連續供給至腔室102內。可將第1處理氣體及第2處理氣體中之另一者以高水準之流量(第

1氣體流量)與較高水準之流量小之低水準之流量(第2氣體流量)交替之方式供給至腔室102內。例如，可將第1處理氣體及第2處理氣體中之另一者間歇地供給至腔室102內。或者，亦可將第1處理氣體及第2處理氣體之兩者以高水準之流量與低水準之流量交替之方式供給至腔室102內。

【0090】 於圖16之例中，在第1處理時間T1內，步驟ST12進行，於第1處理時間T1之後之第2處理時間T2內，步驟ST13進行。低水準之流量可為高水準之流量之50%以下，亦可為20%以下。低水準之流量亦可為零。

【0091】 於圖16之例中，在第1處理時間T1內，將第1處理氣體於高水準下連續供給至腔室102內。於第2處理時間T2內，將第2處理氣體以高水準之流量與低水準之流量交替之方式供給至腔室102內。並不限於該情形，亦可於第1處理時間T1內，將第1處理氣體以高水準之流量與低水準之流量交替之方式供給至腔室102內。亦可於第2處理時間T2內，將第2處理氣體於高水準下連續供給至腔室102內。

【0092】 亦可藉由控制部200以如下方式進行脈衝控制，即，第1處理氣體及第2處理氣體中之至少一者以高水準之流量與低水準之流量交替之方式被供給。脈衝控制之脈衝之工作比可為50%。或者，脈衝控制之脈衝之工作比亦可為20%以上，亦可為70%以上。

【0093】 與連續供給第1處理氣體及第2處理氣體之兩者之情形相比，於第9實施方式之方法中，能夠節約氣體之使用量。

[第10實施方式]

【0094】 圖17係另一例示性實施方式之乾式顯影方法(以下稱為「方法MT3」)之流程圖。方法MT3亦可藉由圖2或圖3之電漿處理裝置1來實

施。方法MT3亦可具有步驟ST12A及步驟ST12B以代替方法MT1中之步驟ST12。步驟ST12B可於步驟ST12A之後進行，亦可於步驟ST12A之前進行。於步驟ST12A中，可不產生電漿，而是藉由將包含含氟氣體之第1處理氣體供給至處理腔室10內，而於第2區域MF2之正面形成金屬氟化物層MF21(參照圖8)。於步驟ST12B中，可使用由包含含氟氣體之第1處理氣體產生之電漿，而產生金屬氟化物層MF21。藉由將包含含氟氣體之第1處理氣體電漿化，能夠產生例如氟離子及氟自由基等活性種。

[基板處理系統之構成例]

【0095】圖18係概略性地表示一例示性實施方式之基板處理系統SS之圖。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。

【0096】第1載具站CS1在與基板處理系統SS之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具有設置有複數個第1載置板ST1之載置台。於各第1載置板ST1上載置第1載具C1。第1載具C1具有可將複數片基板W收容於內部之殼體。第1載具C1以收容有複數片基板W之狀態、或未收容基板W之空置狀態載置於各第1載置板ST1上。於一例中，第1載具C1為FOUP(Front Opening Unified Pod，前開式晶圓盒)。

【0097】第1載具站CS1係於第1載具C1與第1處理站PS1之間進行基板W之搬送。於第1載具站CS1，以位於載置台與第1處理站PS1之間之方式設置有第1搬送裝置HD1。於第1處理站PS1，設置有第2搬送裝置HD2。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內之第2搬送裝置HD2之間搬送基板W。於第1載具站CS1與第1處理站

PS1之間，亦可設置裝載閉鎖模組。裝載閉鎖模組能夠將裝載閉鎖模組內之壓力切換為大氣壓或真空。「大氣壓」可為第1搬送裝置HD1之內部之壓力。「真空」係較大氣壓低之壓力，例如可為0.1 Pa~100 Pa之中真空。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向為真空之第2搬送裝置HD2搬送。裝載閉鎖模組例如亦可將基板W自為真空之第2搬送裝置HD2向為大氣壓之第1搬送裝置HD1搬送。

【0098】第1處理站PS1對基板W進行各種處理。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(以下合稱為「第1基板處理模組PMa」)。第1處理站PS1內之第2搬送裝置HD2搬送基板W。第2搬送裝置HD2於第1基板處理模組PMa間搬送基板W。第2搬送裝置HD2於第1處理站PS1與第1載具站CS1之間、或第1處理站PS1與第1介面站IS1之間搬送基板W。

【0099】預處理模組PM1對基板W實施預處理。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、或高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元。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疏水化處理單元。預處理模組PM1內之各處理單元亦可以包含熱處理裝置100(參照圖1)及電漿處理裝置1(參照圖2及圖3)之狀態構成。

【0100】抗蝕膜形成模組PM2於基板W形成抗蝕膜。一實施方式中，抗蝕膜形成模組PM2具備乾式塗佈單元。乾式塗佈單元使用氣相沉積法等乾式製程於基板W上形成抗蝕膜。乾式塗佈單元亦可包含於基板W上化學蒸鍍抗蝕膜之CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沉積)裝置

或ALD(Atomic Layer Deposition, 原子層沉積)裝置。或者,乾式塗佈單元亦可包含物理蒸鍍抗蝕膜之PVD(Physical Vapor Deposition, 物理氣相沉積)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)。

【0101】 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溶液塗佈法等濕式製程於基板W上形成抗蝕膜。

【0102】 一實施方式中,抗蝕膜形成模組PM2包含濕式塗佈單元及乾式塗佈單元之兩者。

【0103】 第1熱處理模組PM3對基板W進行熱處理。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(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一個以上。該等單元可分別具有一個或複數個熱處理裝置。複數個熱處理裝置亦可將熱處理裝置積層而構成。熱處理裝置例如可為熱處理裝置100(參照圖1)。熱處理可於預先規定之溫度下使用預先規定之氣體來進行。

【0104】 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之間搬送基板W。第3搬送裝置HD3具有收容基板W之殼體。第3搬送裝置HD3亦可構成為可控制殼體內之溫度、濕度、壓力等。

【0105】 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例如可為以EUV作為光源之EUV曝光裝置。

【0106】 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之間搬送基板W。第4搬送裝置HD4具有收容

基板W之殼體。第4搬送裝置HD4亦可構成為可控制殼體內之溫度、濕度、壓力等。

【0107】第2處理站PS2對基板W進行各種處理。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(以下合稱為「第2基板處理模組Pmb」)。第2處理站PS2具有第5搬送裝置HD5。第5搬送裝置HD5搬送基板W。第5搬送裝置HD5於第2基板處理模組Pmb間搬送基板W。第5搬送裝置HD5於第2處理站PS2與第2載具站CS2之間、或第2處理站PS2與第2介面站IS2之間搬送基板W。

【0108】第2熱處理模組PM4對基板W進行熱處理。第2熱處理模組PM4可包含對曝光後之基板W進行加熱處理之曝光後烘烤(PEB)單元。第2熱處理模組PM4亦可包含調整基板W之溫度之溫度調整單元。第2熱處理模組PM4亦可包含高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元。或者，第2熱處理模組PM4亦可包含其等中之任一個以上。該等單元可分別具有一個或複數個熱處理裝置。複數個熱處理裝置亦可將熱處理裝置積層而構成。熱處理裝置例如可為熱處理裝置100(參照圖1)。熱處理可於預先規定之溫度下使用預先規定之氣體來進行。

【0109】測定模組PM5對基板W進行測定。一實施方式中，測定模組PM5具備載置基板W之載置台、攝像裝置、照明裝置及包含各種感測器(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，電荷耦合器件)攝影機，亦可為將光按波長進行分光並拍攝之高光譜攝影機。高光譜攝影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一個以上。

【0110】顯影模組PM6對基板W進行顯影處理。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)，亦可為電漿處理裝置1(參照圖2及圖3)。

【0111】第3熱處理模組PM7對基板W進行熱處理。第3熱處理模組PM7可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。第3熱處理模組PM7亦可包含對基板W之溫度進行調整之溫度調整單元。第3熱處理模組PM7亦可包含高精度地調整基板W之溫度之高精度調溫單元。或者，第3熱處理模組PM7亦可包含其等中之任一個以上。該等單元可分別具有一個或複數個熱處理裝置。複數個熱處理裝置亦可將熱處理裝置積層而構成。熱處理裝置例如可為熱處理裝置100(參照圖1)。熱處理可於預先規定之溫度下使用預先規定之氣體來進行。

【0112】第2載具站CS2在與基板處理系統SS之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第1載具站CS1相同。

【0113】控制部CT控制基板處理系統SS之各構成，對基板W實施上述一系列處理。控制部CT儲存有設定了製程之步序、製程之條件、搬送條件等之製程配方。控制部CT按照該製程配方控制基板處理系統SS之各構成。控制部CT亦可具備圖1～圖4所示之各控制部(控制部200、控制部2、控制部400)之一部分或全部功能。

[基板處理方法之一例]

【0114】圖19係一例示性實施方式之基板處理方法(以下記為「方法MT4」)之流程圖。如圖19所示，方法MT4包含步驟ST100～步驟

ST900。步驟ST100係對基板實施預處理之步驟。步驟ST200係於基板W形成抗蝕膜之步驟。步驟ST300係對形成有抗蝕膜之基板W進行加熱處理(預烘烤：PAB)之步驟。步驟ST400係對基板W進行EUV曝光之步驟。步驟ST500係對曝光後之基板W進行加熱處理(曝光後烘烤：PEB)之步驟。步驟ST600係進行基板W之測定之步驟。步驟ST700係對基板W之抗蝕膜進行顯影之步驟。步驟ST800係對顯影後之基板W進行加熱處理(後烘烤：PB)之步驟。步驟ST900係對基板W進行蝕刻之步驟。方法MT4亦可不包含上述各步驟中之1個以上。例如，方法MT4亦可不包含步驟ST600，亦可於步驟ST500之後實施步驟ST700。

【0115】方法MT4可使用圖18所示之基板處理系統SS來實施。以下之說明中，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實施方法MT4之情形為例進行說明。

(步驟ST100：預處理)

【0116】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。其次，藉由第1搬送裝置HD1依序取出第1載具C1內之各基板W，並搬送至第1處理站PS1內之第2搬送裝置HD2。藉由第2搬送裝置HD2將基板W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一個以上。預處理亦可包含基板W之表面改質處理。

(步驟S200：抗蝕膜形成)

【0117】其次，藉由第2搬送裝置HD2將基板W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。一實施方式中，抗蝕膜之形成係藉由溶液塗佈法等濕式製程來進行。例如，利用抗蝕膜形成模組PM2之濕式塗佈單元於基板W上旋轉塗佈抗蝕膜，藉此形成抗蝕膜。一實施方式中，於基板W上之抗蝕膜之形成係藉由氣相沉積法等乾式製程來進行。例如，利用抗蝕膜形成模組PM2之乾式塗佈單元於基板W上蒸鍍抗蝕膜，藉此形成抗蝕膜。

【0118】 於基板W上之抗蝕膜之形成亦可使用乾式製程與濕式製程之兩者來進行。例如，可於藉由乾式製程在基板W上形成第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抗蝕膜之膜厚、材料及組成可與第2抗蝕膜之膜厚、材料及組成相同，亦可與第2抗蝕膜之膜厚、材料及組成不同。

(步驟ST300：PAB)

【0119】 其次，藉由第2搬送裝置HD2將基板W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進行加熱處理(預烘烤：PAB)。預烘烤可於大氣環境下實施，亦可於惰性氣氛下實施。於預烘烤中，可將基板W加熱至50°C以上250°C以下，亦可加熱至50°C以上200°C以下，亦可加熱至80°C以上150°C以下。於在步驟ST200中藉由乾式製程而形成抗蝕膜之情形時，預烘烤可藉由實施了步驟ST200之乾式塗佈單元來連續實施。一實施方式中，亦可於預烘烤後，實施將基板W之端部之抗蝕膜去除之處理(Edge Bead Removal：EBR)。

(步驟ST400：EUV曝光)

【0120】 其次，藉由第2搬送裝置HD2將基板W交付至第1介面站IS1內之第3搬送裝置HD3。然後，藉由第3搬送裝置HD3將基板W搬送至曝光

裝置EX。於曝光裝置EX中隔著曝光遮罩(光罩)對基板W進行EUV曝光。藉此，於基板W，與曝光遮罩(光罩)之圖案對應地形成經EUV曝光之第1區域與未經EUV曝光之第2區域。

(步驟ST500：PEB)

【0121】其次，將基板W自第2介面站IS2內之第4搬送裝置HD4搬送至第2處理站PS2內之第5搬送裝置HD5。然後，藉由第5搬送裝置HD5將基板W搬送至第2熱處理模組PM4，進行加熱處理(曝光後烘烤：PEB)。曝光後烘烤可於大氣環境下實施。於曝光後烘烤中，可將基板W加熱至180°C以上250°C以下。

(步驟ST600：測定)

【0122】其次，藉由第5搬送裝置HD5將基板W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。一實施方式中，利用測定模組PM5進行之測定包含使用CCD攝影機對基板W之外觀及尺寸之測定。一實施方式中，利用測定模組PM5進行之測定包含使用高光譜攝影機對抗蝕膜之圖案形狀、尺寸、膜厚、組成、及膜密度中之任一個以上(以下亦稱為「圖案形狀等」)之測定。

【0123】一實施方式中，控制部CT基於所測得之基板W之外觀、尺寸、及圖案形狀等，判定基板W有無曝光異常。一實施方式中，於控制部CT判定基板W之曝光異常之情形時，可將基板W返工或廢棄而不藉由步驟ST700進行顯影。基板W之返工可藉由如下方式來進行，即，去除基板W上之抗蝕劑，並再次返回步驟ST200以形成抗蝕膜。藉由在顯影前進行返工，能夠避免或抑制對基板W之損傷。

(步驟ST700：顯影)

【0124】其次，藉由第5搬送裝置HD5將基板W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。顯影處理可藉由乾式顯影來進行。步驟ST700中之顯影處理可藉由方法MT1或方法MT2來實施。可於顯影處理之後或顯影處理之過程中，實施1次以上之解吸附(desorption)處理。解吸附處理包含藉由氬等惰性氣體或該惰性氣體之電漿自抗蝕膜之表面去除浮渣(除渣(descum))之步驟或使表面平滑(平滑(smoothing))之步驟。又，顯影模組PM6亦可於顯影處理之後，以顯影後之含金屬抗蝕劑MF為遮罩對基底膜UF之一部分進行蝕刻。

(步驟ST800：PB)

【0125】其次，藉由第5搬送裝置HD5將基板W搬送至第3熱處理模組PM7，進行加熱處理(後烘烤)。後烘烤可於大氣環境下實施，亦可於包含N₂或O₂之減壓環境下實施。於後烘烤中，可將基板W加熱至150°C以上250°C以下。後烘烤亦可代替第3熱處理模組PM7而藉由第2熱處理模組PM4來實施。一實施方式中，亦可於後烘烤後，藉由測定模組PM5對基板W進行光學測定。可除了步驟ST600中之測定以外另外進行該測定，或者亦可實施該測定以代替步驟ST600中之測定。一實施方式中，控制部CT基於所測得之基板W之外觀、尺寸、及圖案形狀等，判定基板W之顯影圖案之缺陷、損傷、及異物之附著等異常之有無等。一實施方式中，於控制部CT判定基板W存在異常之情形時，可將基板W返工或廢棄，而不藉由步驟ST900進行蝕刻。一實施方式中，於控制部CT判定基板W存在異常之情形時，可藉由乾式塗佈單元(CVD裝置、ALD裝置等)來調整基板W之抗蝕膜之開口尺寸。

(步驟ST900：蝕刻)

【0126】於步驟ST800之實施後，藉由第5搬送裝置HD5將基板W搬送至第2載具站CS2內之第6搬送裝置HD6，藉由第6搬送裝置HD6將基板W搬送至第2載置板ST2之第2載具C2。然後，將第2載具C2搬送至電漿處理系統(未圖示)。於電漿處理系統中，以顯影後之抗蝕膜為遮罩對基板W之基底膜UF進行蝕刻。藉由以上，方法MT3結束。再者，在步驟ST700中，於使用電漿處理裝置對抗蝕膜進行顯影之情形時，蝕刻可與顯影同樣地在電漿處理裝置之電漿處理腔室內連續實施。於第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之情形時，蝕刻亦可於第2處理站PS2所具備之電漿處理模組內實施。亦可於蝕刻之前或蝕刻之過程中實施1次以上之上述解吸附處理。

【0127】以下，對為了方法MT1～方法MT3之評價而進行之各種實驗進行說明。以下所說明之實驗並非對本發明進行限定。

(第1實驗)

【0128】於第1實驗中，在腔室內之基板支持部上準備具有與圖6所示之基板W相同構造之基板。含金屬抗蝕劑MF為EUV抗蝕劑，包含錫(Sn)。第1膜UF1為SOG膜。第2膜UF2為SOC膜。第3膜UF3為氧化矽膜。

【0129】其後，將第1處理氣體供給至腔室內，而不產生電漿(步驟ST12)。第1處理氣體為氟化氫氣體(HF氣體)及氬氣之混合氣體。腔室內之壓力為106.7 Pa(0.8 Torr)。氟化氫氣體之分壓為88.9 Pa(0.67 Torr)。基板支持部之溫度為120°C。

【0130】其後，將第2處理氣體供給至腔室內，而不產生電漿(步驟ST13)。第2處理氣體為四氯化矽氣體(SiCl₄氣體)及氬氣之混合氣體。腔

室內之壓力為26.7 Pa(0.2 Torr)。四氯化矽氣體之分壓為2.4 Pa(0.02 Torr)。基板支持部之溫度為120°C。

【0131】 其後，以將步驟ST12及步驟ST13分別進行5次之方式，重複進行步驟ST12及步驟ST13。將進行步驟ST12及步驟ST13各者之次數設為循環數。

(第2實驗)

【0132】 除了不進行步驟ST13及重複步驟以外，以與第1實驗相同之方式進行第2實驗。步驟ST12之處理時間為240秒。

(第3實驗)

【0133】 除了不進行步驟ST12及重複步驟以外，以與第1實驗相同之方式進行第3實驗。步驟ST13之處理時間為240秒。

(第1實驗之結果)

【0134】 圖20係表示第1實驗之結果之例之曲線圖。於圖20中，橫軸表示循環數，縱軸表示第1區域MF1及第2區域MF2之膜厚。如根據圖20可知，第2區域MF2之膜厚隨著循環數增加而減少，於第4次循環中為0 nm。根據該結果，可知乾式顯影不會中途終止，能夠完全去除第2區域MF2。圖20中之虛線係第1區域MF1及第2區域MF2各自之結果之近似直線。根據近似直線，算出第1區域MF1及第2區域MF2各者每一次循環被去除之膜厚。每一次循環去除之第1區域MF1之膜厚為0.8 nm/cycle。每一次循環去除之第2區域MF2之膜厚為9 nm/cycle。根據該結果，可知能夠相對於第1區域MF1以較高之選擇比去除第2區域MF2。

(第2實驗之結果)

【0135】 圖21係表示第2實驗之結果之例之曲線圖。於圖21中，橫軸

表示供給處理氣體之時間，縱軸表示第1區域MF1及第2區域MF2之膜厚。如根據圖21可知，第2區域MF2之膜厚自開始供給處理氣體至30秒附近為止減少，但自此以後平緩地上升。即，可知於不進行步驟ST13之情形時，乾式顯影於中途終止，無法完全去除第2區域MF2。

(第3實驗之結果)

【0136】圖22係表示第3實驗之結果之例之曲線圖。如根據圖22可知，第2區域MF2之膜厚自開始供給處理氣體至120秒附近為止減少，但自此以後平緩地上升。即，可知於不進行步驟ST12之情形時，乾式顯影於中途終止，無法完全去除第2區域MF2。

(第4實驗)

【0137】於第4實驗中，準備具備具有第1區域MF1及第2區域MF2之含金屬抗蝕劑MF之基板。第1區域MF1及第2區域MF2之各者於俯視下具有線圖案。然後，實施將氟化氫氣體及氫氣之混合氣體供給至基板之步驟20秒。然後，實施將四氯化矽氣體及氫氣之混合氣體供給至基板之步驟20秒。在第4實驗中，於該等兩個步驟構成一個循環之情形時，能夠在1次循環至6次循環之間進行設定。能夠將基板支持部之溫度在60°C～120°C之間以20°C之間隔進行設定。於第4實驗中，在設定循環數及基板支持部之溫度後，進行乾式顯影。然後，針對顯影後之基板，測定殘餘之第1區域MF1之線圖案之寬度(LCD：Line Critical Dimension，線關鍵尺寸)及第1區域MF1之線圖案之寬度之偏差(LWR：Line Width Roughness，線寬粗糙度)。

(第4實驗之結果)

【0138】圖23係表示第4實驗之結果之例之表。於圖23中，橫向之項

目表示循環數，縱向之項目表示基板支持部之溫度。例如，顯示於最左上方之LCD及LWR之測定值表示於循環數為1次循環且基板支持部之溫度為120°C之條件下所測得之值。根據圖23，可知若基板支持部之溫度較低，則LCD之值變大，LWR之值變小。又，可知於基板支持部之溫度為60°C之條件下，即便使循環數增加，LCD之值之下降及LWR之值之增加亦被抑制。

【0139】 此處，將本發明所包含之各種例示性實施方式記載於以下之[E1]至[E23]。

【0140】 [E1]

一種乾式顯影方法，其包含如下步驟：

(a)將基板提供至腔室內之基板支持部上，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；

(b)藉由將包含含氟氣體之第1處理氣體供給至上述腔室內，而於上述第2區域之正面形成金屬氟化物層；及

(c)藉由將包含含氯氣體之第2處理氣體供給至上述腔室內，而去除此述金屬氟化物層。

【0141】 [E2]

如[E1]所記載之乾式顯影方法，其中上述含金屬抗蝕劑包含選自由錫、鉛及鈦所組成之群中之至少一種。

【0142】 [E3]

如[E1]或[E2]所記載之乾式顯影方法，其中上述含金屬抗蝕劑為EUV抗蝕劑。

【0143】 [E4]

如[E1]至[E3]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中於上述(b)中，不產生電漿而產生上述金屬氟化物層。

【0144】 [E5]

如[E4]所記載之乾式顯影方法，其中上述含氟氣體包含選自由氟化氫氣體、及氟化氫氣體所組成之群中之至少一種。

【0145】 [E6]

如[E1]至[E5]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中於上述(b)中，使用由上述含氟氣體產生之電漿，而產生上述金屬氟化物層。

【0146】 [E7]

如[E6]所記載之乾式顯影方法，其中上述含氟氣體包含選自由氟化氫氣體、氟化氫氣體、氟化氫氣體、氟碳氣體、氫氟碳氣體、及氟化硫氣體所組成之群中之至少一種。

【0147】 [E8]

如[E1]至[E7]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中於上述(b)中，上述基板支持部之溫度為30°C以上。

【0148】 [E9]

如[E1]至[E8]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中上述含氯氣體包含選自由四氯化矽氣體、四氯化鈦氣體、二甲基氯化鋁氣體、亞硫醯氯氣體、及乙醯氯氣體所組成之群中之至少一種。

【0149】 [E10]

如[E1]至[E9]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中於上述(c)中，上述基板支持部之溫度為30°C以上。

【0150】 [E11]

如[E1]至[E10]中任一項所記載之乾式顯影方法，其進而包含(d)重複進行上述(b)及上述(c)之步驟。

【0151】 [E12]

如[E11]所記載之乾式顯影方法，其中上述(d)包含：

根據在上述(c)中形成於上述含金屬抗蝕劑之凹部之深寬比，變更選自由上述腔室內之壓力、上述基板支持部之溫度、上述(b)之處理時間、及上述(c)之處理時間所組成之群中之至少一者。

【0152】 [E13]

如[E11]或[E12]所記載之乾式顯影方法，其中上述(d)包含：

根據在上述(c)中形成於上述含金屬抗蝕劑之凹部之深寬比之增加，執行使上述腔室內之壓力下降、使上述基板支持部之溫度下降、縮短上述(b)之處理時間、及縮短上述(c)之處理時間中之至少一者。

【0153】 [E14]

如[E11]至[E13]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中上述(d)包含：

第1期間，其係以第1處理時間執行上述(b)，以第2處理時間執行上述(c)；及

第2期間，其係於上述第1期間之後，以較上述第1處理時間短之第3處理時間執行上述(b)，以較上述第2處理時間短之第4處理時間執行上述(c)。

【0154】 [E15]

如[E11]至[E14]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中於上述(d)

中，

上述第1處理氣體及上述第2處理氣體中之一者係連續供給至上述腔室內，

上述第1處理氣體及上述第2處理氣體中之另一者係以第1氣體流量與較上述第1氣體流量小之第2氣體流量交替之方式供給至上述腔室內。

【0155】 [E16]

如[E1]至[E15]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中上述(b)包含如下步驟：

不產生電漿而形成上述金屬氟化物層；及

由上述第1處理氣體產生電漿，而形成上述金屬氟化物層。

【0156】 [E17]

如[E1]至[E16]中任一項所記載之乾式顯影方法，其包含如下步驟：於上述(b)之後及上述(c)之後中之至少一者，對上述腔室之內部空間進行沖洗。

【0157】 [E18]

如[E1]至[E17]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中包含上述(b)及上述(c)之每一循環於自上述含金屬抗蝕劑朝向上述基底膜之方向上去除之上述第2區域之厚度為5 nm以上20 nm以下。

【0158】 [E19]

如[E1]至[E18]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中上述含氯氣體之分壓為13.3 Pa以上13.3 kPa以下。

【0159】 [E20]

如[E1]至[E19]中任一項所記載之乾式顯影方法，其中上述(b)係於第

1溫度下實施，

上述(c)係於較上述第1溫度高之第2溫度下實施。

【0160】 [E21]

一種乾式顯影方法，其包含如下步驟：

(a)將基板提供至腔室內之基板支持部上，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；及

(b)藉由將包含含氟氣體及含氯氣體之處理氣體供給至上述腔室內，而去除上述第2區域。

【0161】 [E22]

如[E21]所記載之乾式顯影方法，其中上述(b)包含：根據形成於上述含金屬抗蝕劑之凹部之深寬比之增加，使上述腔室內之壓力下降。

【0162】 [E23]

一種乾式顯影裝置，其具備：

腔室；

基板支持部，其用於在上述腔室內支持基板，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；

氣體供給部，其構成為將包含含氟氣體之第1處理氣體及包含含氯氣體之第2處理氣體供給至上述腔室內；及

控制部；且

上述控制部構成為以如下方式控制上述氣體供給部，即：

藉由將上述第1處理氣體供給至上述腔室內，而於上述第2區域之正

面形成金屬氟化物層，

藉由將上述第2處理氣體供給至上述腔室內，而去除上述金屬氟化物層。

【符號說明】

【0163】

1:乾式顯影裝置

2:控制部

2a:電腦

2a1:處理部

2a2:記憶部

2a3:通信介面

10:腔室(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1RF產生部
- 31b:第2RF產生部
- 32:DC電源
- 32a:第1DC產生部
- 32b:第2DC產生部
- 40:排氣系統
- 100:乾式顯影裝置
- 100a:熱處理裝置
- 102:腔室(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:環總成
- 120:平台加熱器
- 121:基板支持部
- 121a:基板支持部
- 122:支柱
- 123:升降機構
- 124:升降機構

125:環總成
130:頂壁加熱器
131:排氣口
132:排氣機構
140:頂面
141:氣體噴嘴
141a:簇射頭
141b:氣體噴嘴
141b1:第1氣體噴嘴
141b2:第2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:通信介面
1110:基台
1110a:流路
1111:靜電吸盤
1111a:陶瓷構件
1111b:靜電電極

AR1:箭頭

AR2:箭頭

AR3:箭頭

AR4: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

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

MF:含金屬抗蝕劑

MF1:第1區域

MF2:第2區域

MF21:金屬氟化物層

MT1:乾式顯影方法

MT2:乾式顯影方法

MT3:乾式顯影方法

MT4:方法

P1:第1期間

P2:第2期間

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

PMa:第1基板處理模組

PMb:第2基板處理模組

PS1:第1處理站

PS2:第2處理站

RE:凹部

SS:基板處理系統

ST1:步驟

ST2:步驟

ST11:步驟

ST12:步驟

ST12A:步驟

ST12B:步驟

ST13:步驟

ST14:步驟

ST15:步驟

ST16:步驟

ST21:步驟

ST22:步驟

ST23:步驟

ST100:步驟

ST200:步驟

ST300:步驟

ST400:步驟

ST500:步驟

ST600:步驟

ST700:步驟

ST800:步驟

ST900:步驟

T1:第1處理時間

T2:第2處理時間

T3:第3處理時間

T4:第4處理時間

UF:基底膜

UF1:第1膜

UF2:第2膜

UF3:第3膜

W:基板

Z2~Z14:區域

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種乾式顯影方法，其包含如下步驟：

(a)將基板提供至腔室內之基板支持部上，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；

(b)藉由將包含含氟氣體之第1處理氣體供給至上述腔室內，而於上述第2區域之正面形成金屬氟化物層；及

(c)藉由將包含含氯氣體之第2處理氣體供給至上述腔室內，而去除上述金屬氟化物層。

【請求項2】

如請求項1之乾式顯影方法，其中上述含金屬抗蝕劑包含選自由錫、鉛及鈦所組成之群中之至少一種。

【請求項3】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中上述含金屬抗蝕劑為EUV抗蝕劑。

【請求項4】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中於上述(b)中，不產生電漿而產生上述金屬氟化物層。

【請求項5】

如請求項4之乾式顯影方法，其中上述含氟氣體包含選自由氟化氫氣體、及氟化氙氣體所組成之群中之至少一種。

【請求項6】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中於上述(b)中，使用由上述含氟氣體產生之電漿，而產生上述金屬氟化物層。

【請求項7】

如請求項6之乾式顯影方法，其中上述含氟氣體包含選自由氟化氫氣體、氟化氫氣體、氟化氫氣體、氟碳氣體、氫氟碳氣體、及氟化硫氣體所組成之群中之至少一種。

【請求項8】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中於上述(b)中，上述基板支持部之溫度為30°C以上。

【請求項9】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中上述含氯氣體包含選自由四氯化矽氣體、四氯化鈦氣體、二甲基氯化鋁氣體、亞硫醯氯氣體、及乙醯氯氣體所組成之群中之至少一種。

【請求項10】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中於上述(c)中，上述基板支持部之溫度為30°C以上。

【請求項11】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其進而包含(d)重複進行上述(b)及上述(c)之步驟。

【請求項12】

如請求項11之乾式顯影方法，其中上述(d)包含：

根據在上述(c)中形成於上述含金屬抗蝕劑之凹部之深寬比，變更選自由上述腔室內之壓力、上述基板支持部之溫度、上述(b)之處理時間、

及上述(c)之處理時間所組成之群中之至少一者。

【請求項13】

如請求項11之乾式顯影方法，其中上述(d)包含：

根據在上述(c)中形成於上述含金屬抗蝕劑之凹部之深寬比之增加，執行使上述腔室內之壓力下降、使上述基板支持部之溫度下降、縮短上述(b)之處理時間、及縮短上述(c)之處理時間中之至少一者。

【請求項14】

如請求項11之乾式顯影方法，其中上述(d)包含：

第1期間，其係以第1處理時間執行上述(b)，以第2處理時間執行上述(c)；及

第2期間，其係於上述第1期間之後，以較上述第1處理時間短之第3處理時間執行上述(b)，以較上述第2處理時間短之第4處理時間執行上述(c)。

【請求項15】

如請求項11之乾式顯影方法，其中於上述(d)中，

上述第1處理氣體及上述第2處理氣體中之一者係連續供給至上述腔室內，

上述第1處理氣體及上述第2處理氣體中之另一者係以第1氣體流量與較上述第1氣體流量小之第2氣體流量交替之方式供給至上述腔室內。

【請求項16】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中上述(b)包含如下步驟：

不產生電漿而形成上述金屬氟化物層；及

由上述第1處理氣體產生電漿，而形成上述金屬氟化物層。

【請求項17】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其包含如下步驟：於上述(b)之後及上述(c)之後中之至少一者，對上述腔室之內部空間進行沖洗。

【請求項18】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中包含上述(b)及上述(c)之每一循環中，於自上述含金屬抗蝕劑朝向上述基底膜之方向上去除之上述第2區域之厚度為5 nm以上20 nm以下。

【請求項19】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中上述含氟氣體之分壓為13.3 Pa以上13.3 kPa以下。

【請求項20】

如請求項1或2之乾式顯影方法，其中上述(b)係於第1溫度下實施，上述(c)係於較上述第1溫度高之第2溫度下實施。

【請求項21】

一種乾式顯影方法，其包含如下步驟：

(a)將基板提供至腔室內之基板支持部上，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；及

(b)藉由將包含含氟氣體及含氯氣體之處理氣體供給至上述腔室內，而去除上述第2區域。

【請求項22】

如請求項21之乾式顯影方法，其中上述(b)包含：根據形成於上述含金屬抗蝕劑之凹部之深寬比之增加，使上述腔室內之壓力下降。

【請求項23】

一種乾式顯影裝置，其具備：

腔室；

基板支持部，其用於在上述腔室內支持基板，上述基板具備基底膜、及上述基底膜上之含金屬抗蝕劑，上述含金屬抗蝕劑具有經曝光之第1區域、及未經曝光之第2區域；

氣體供給部，其構成為將包含含氟氣體之第1處理氣體及包含含氯氣體之第2處理氣體供給至上述腔室內；及

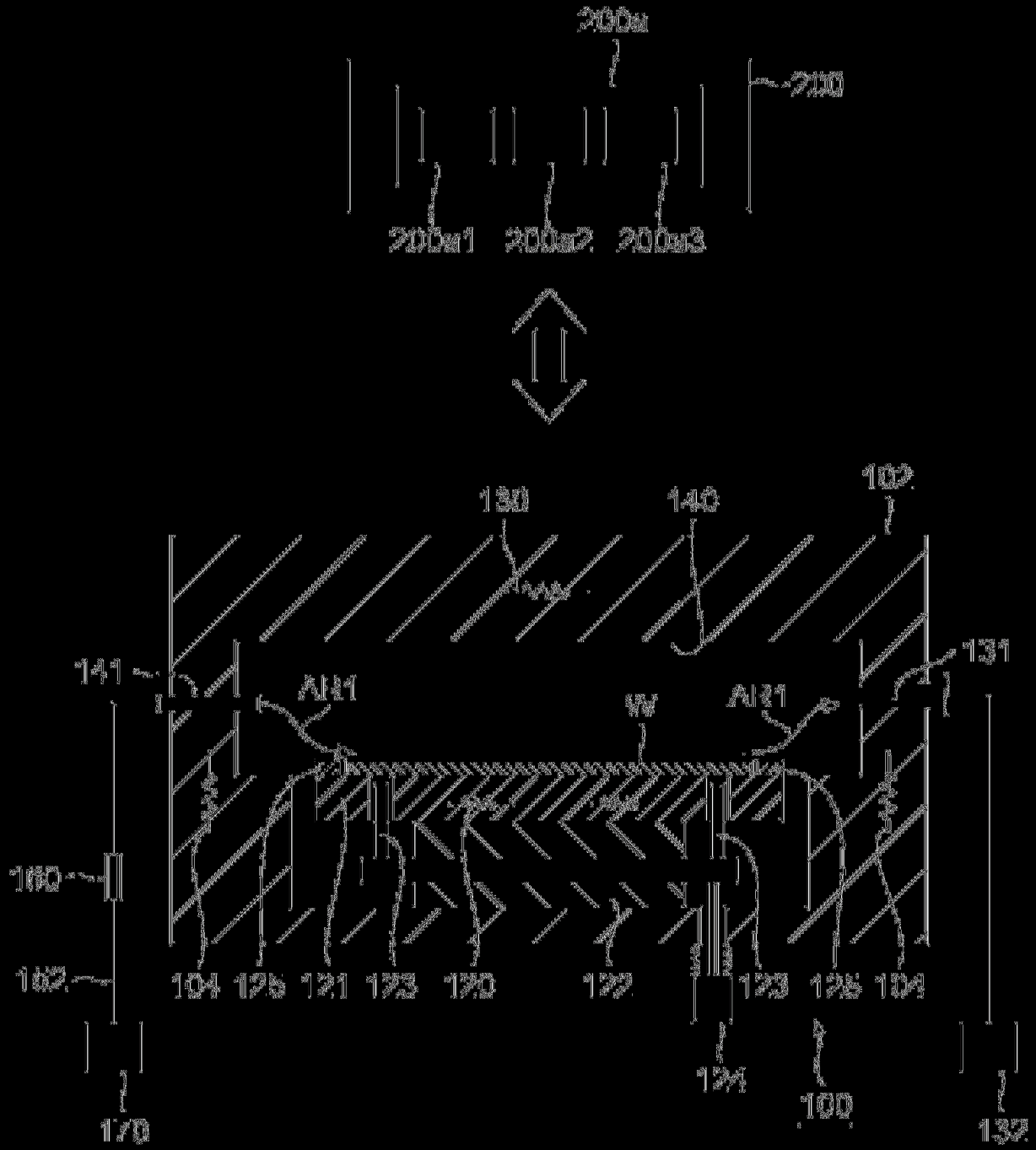
控制部；且

上述控制部構成為以如下方式控制上述氣體供給部，即：

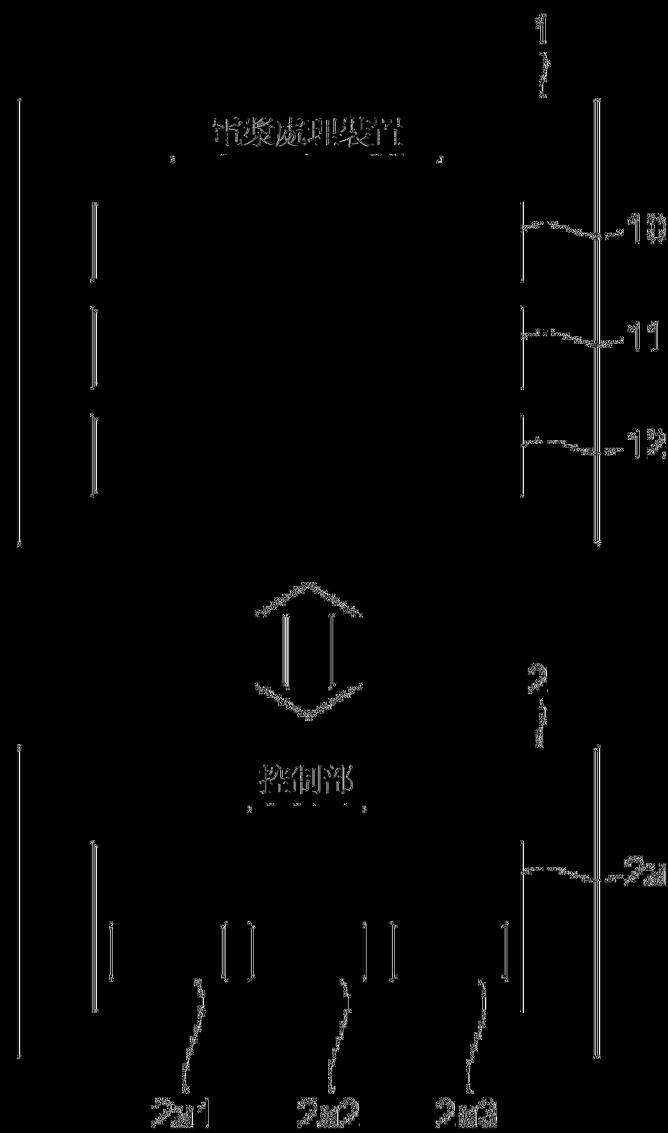
藉由將上述第1處理氣體供給至上述腔室內，而於上述第2區域之正面形成金屬氟化物層，

藉由將上述第2處理氣體供給至上述腔室內，而去除上述金屬氟化物層。

(發明圖式)

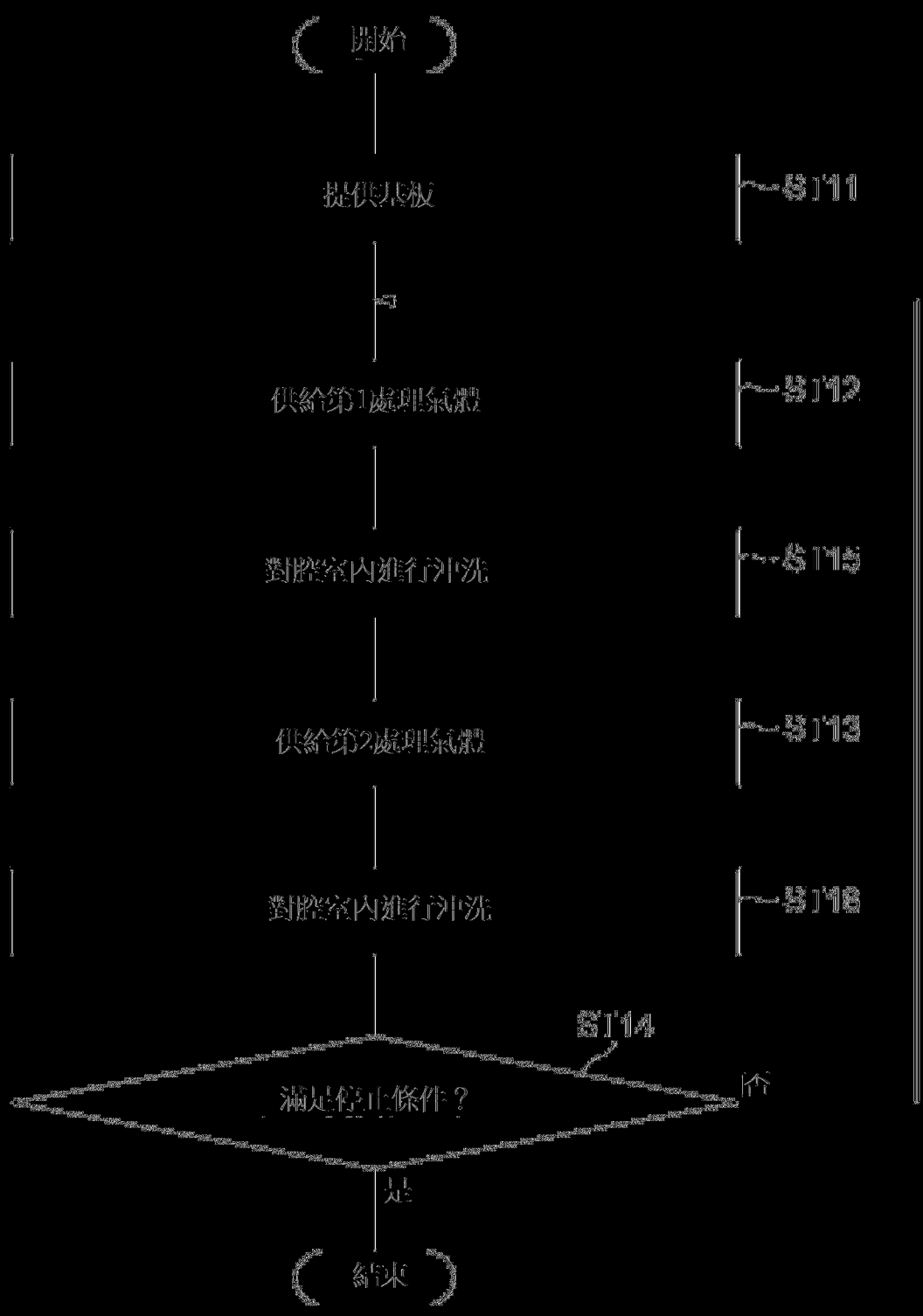


(圖1)

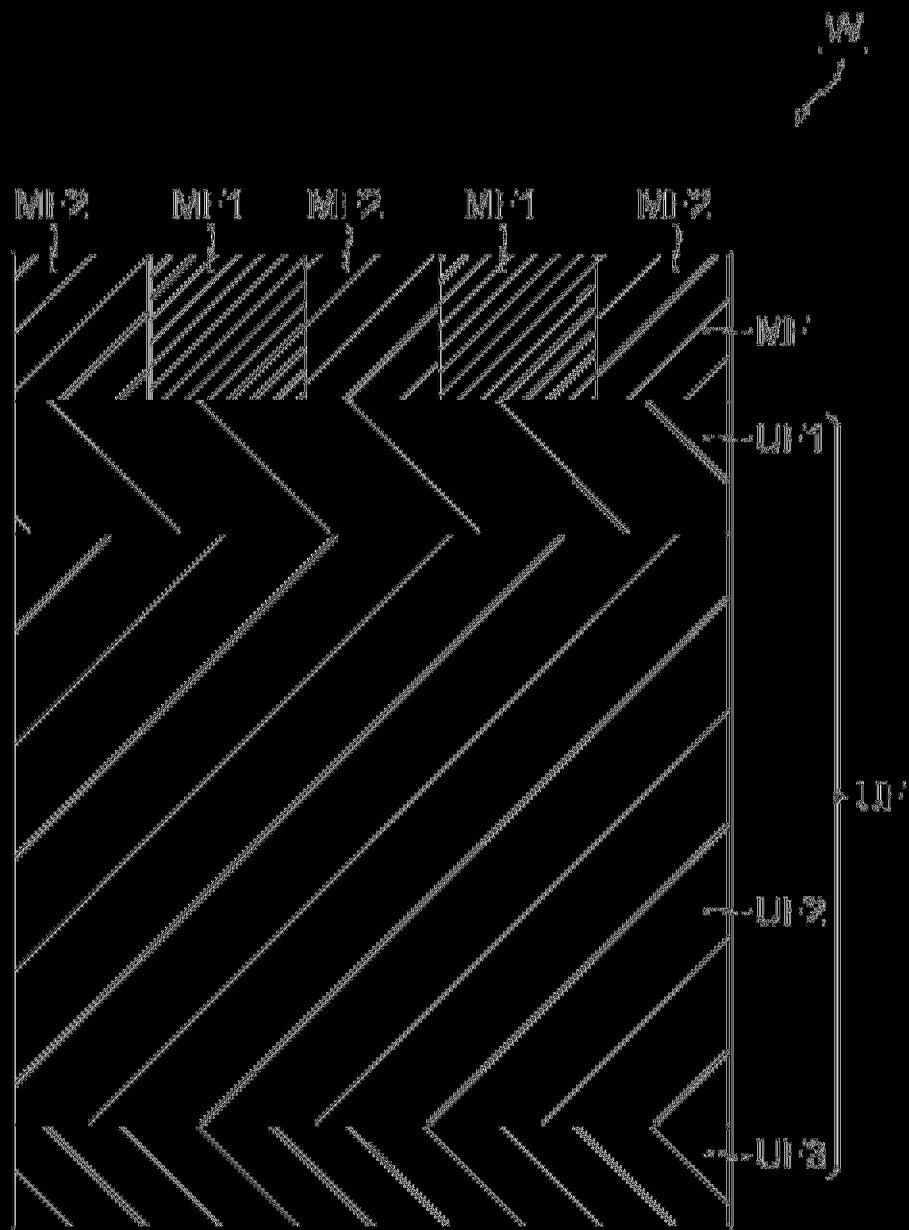


(圖2)

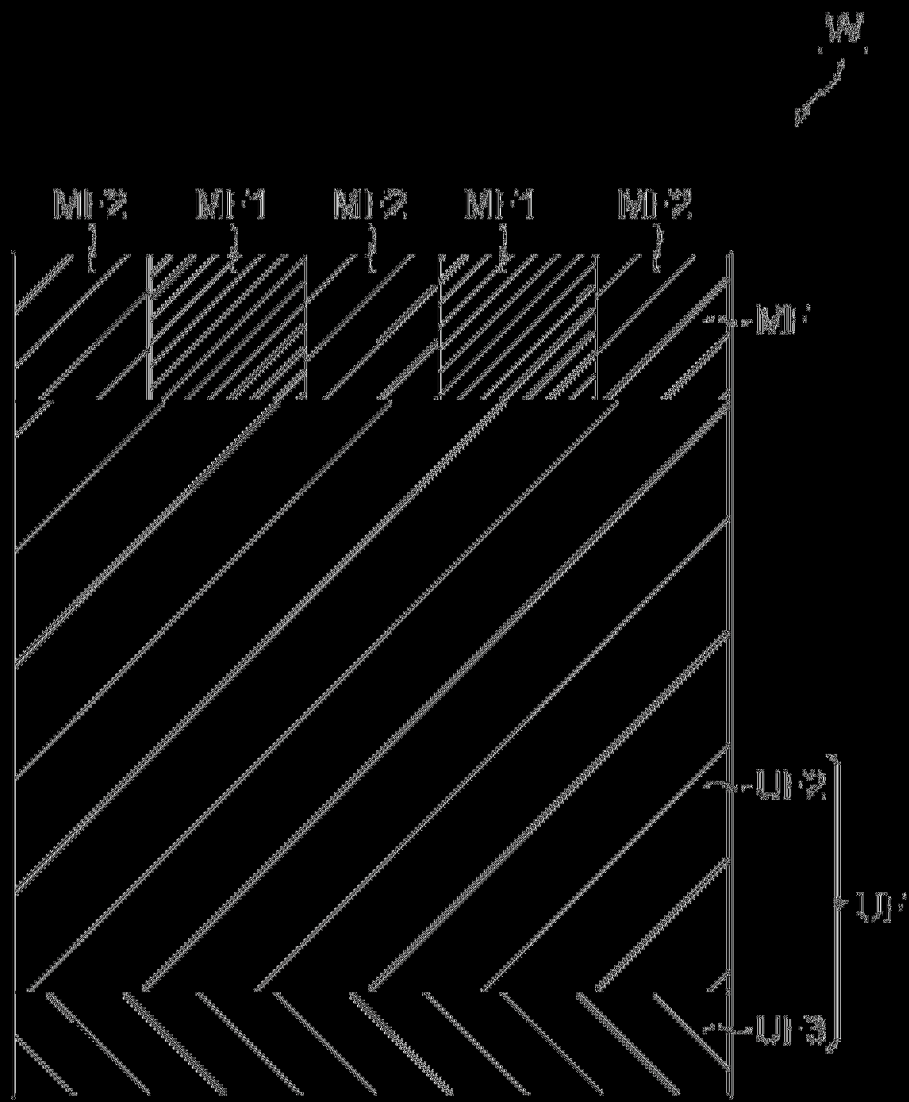
圖 4



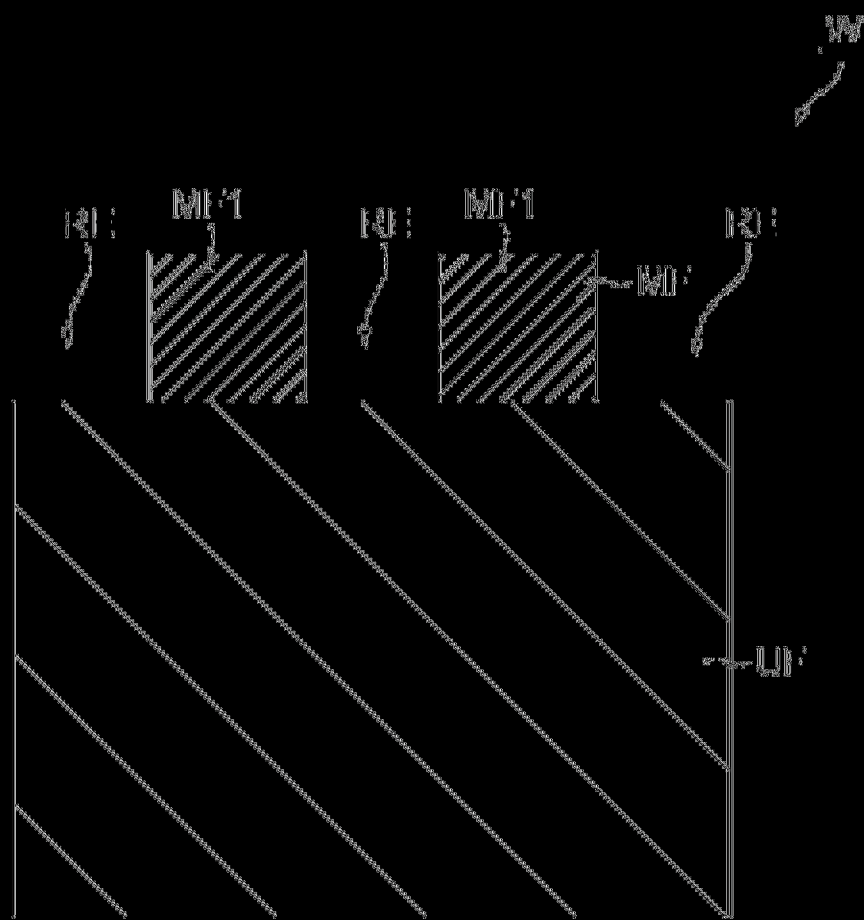
(圖4)



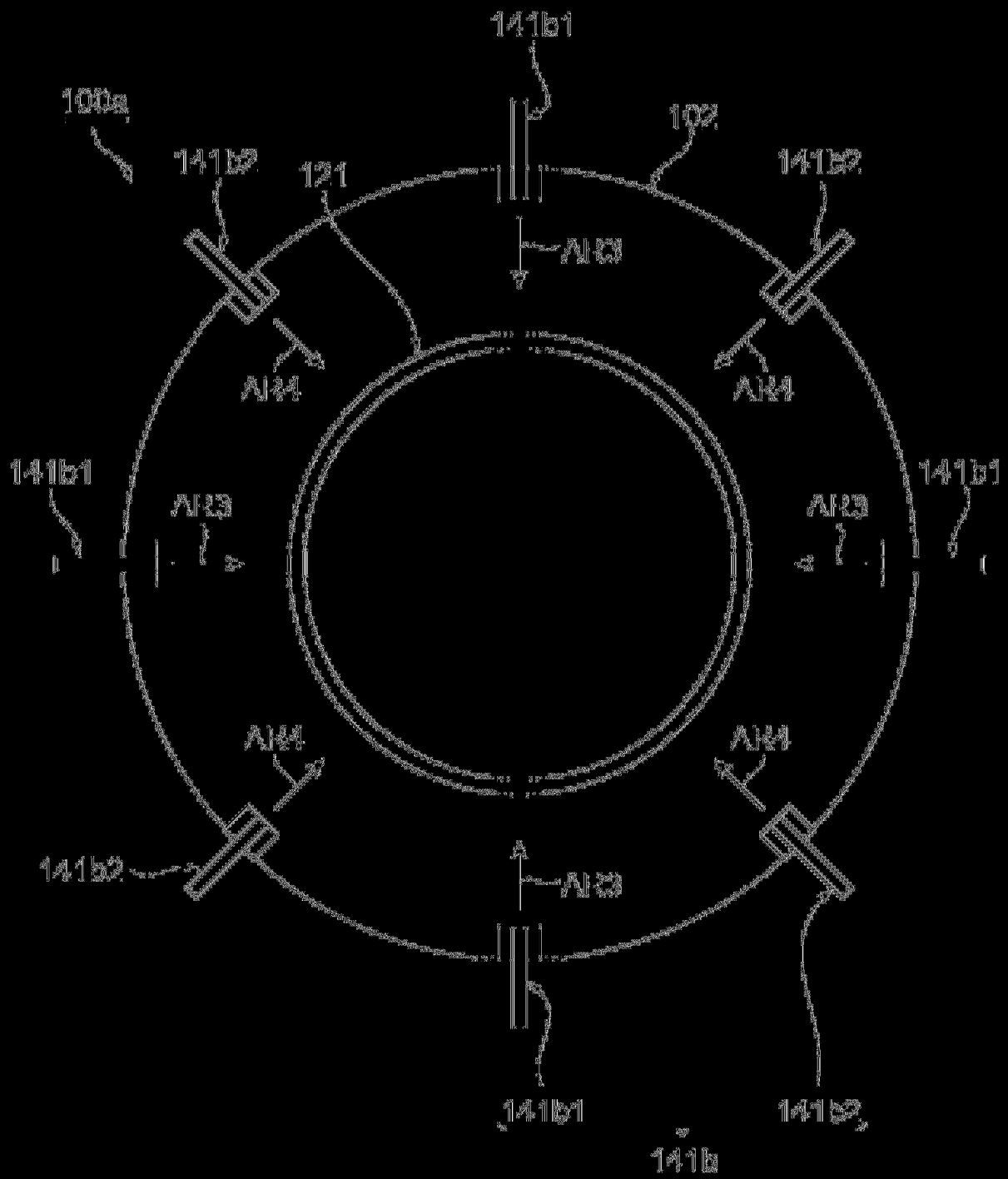
(圖6)



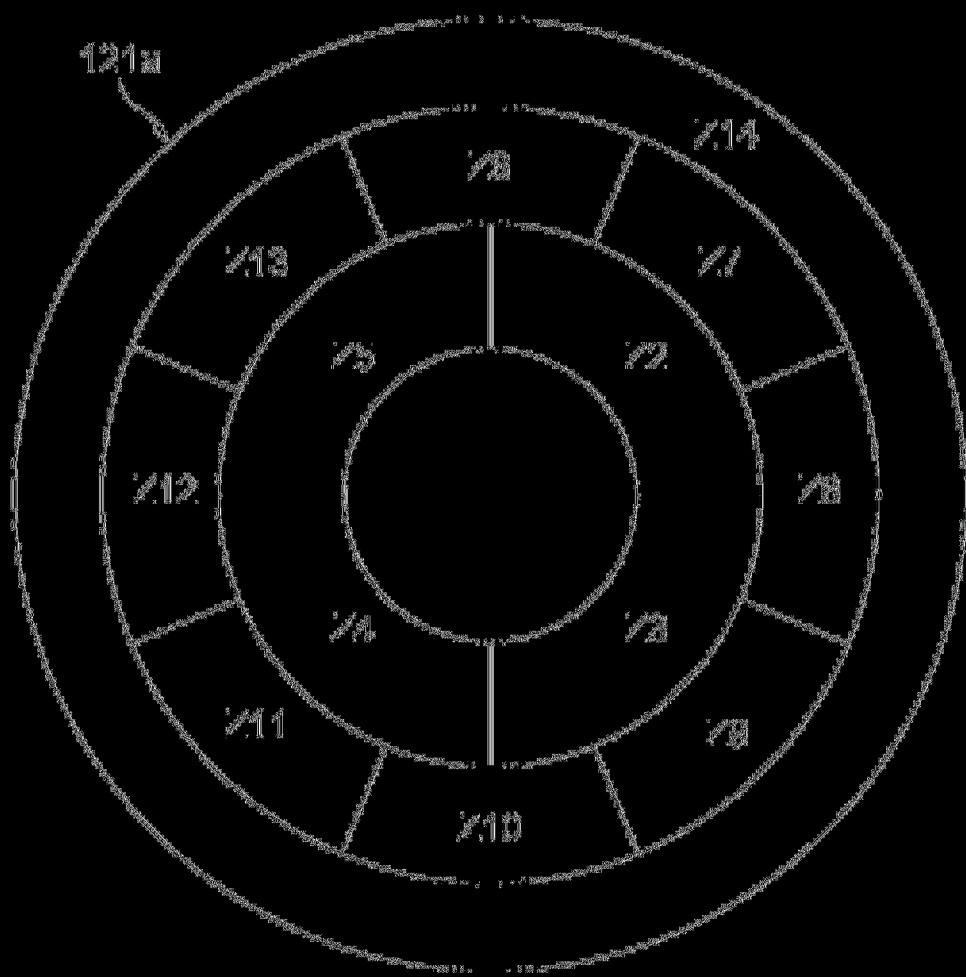
(圖7)



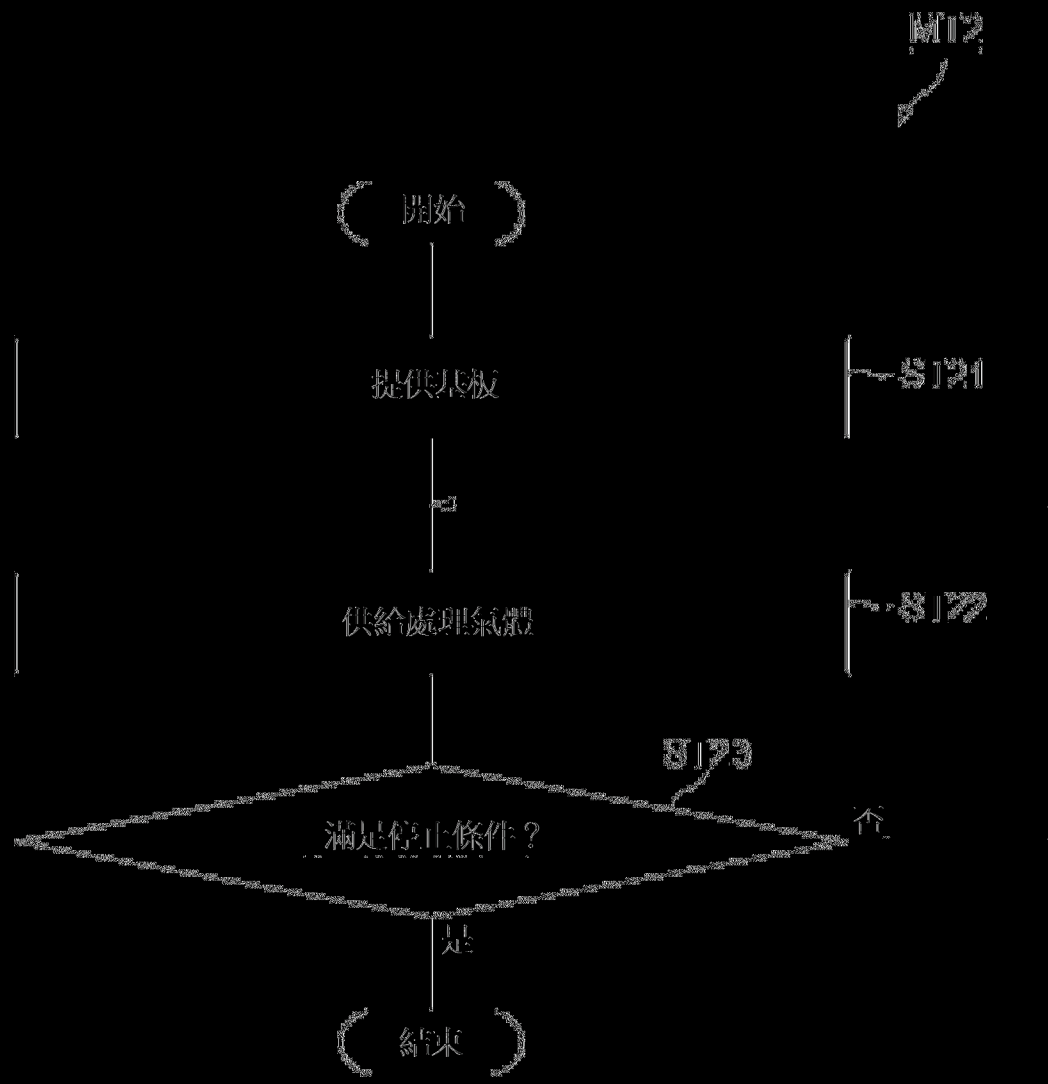
(圖10)



(圖12)

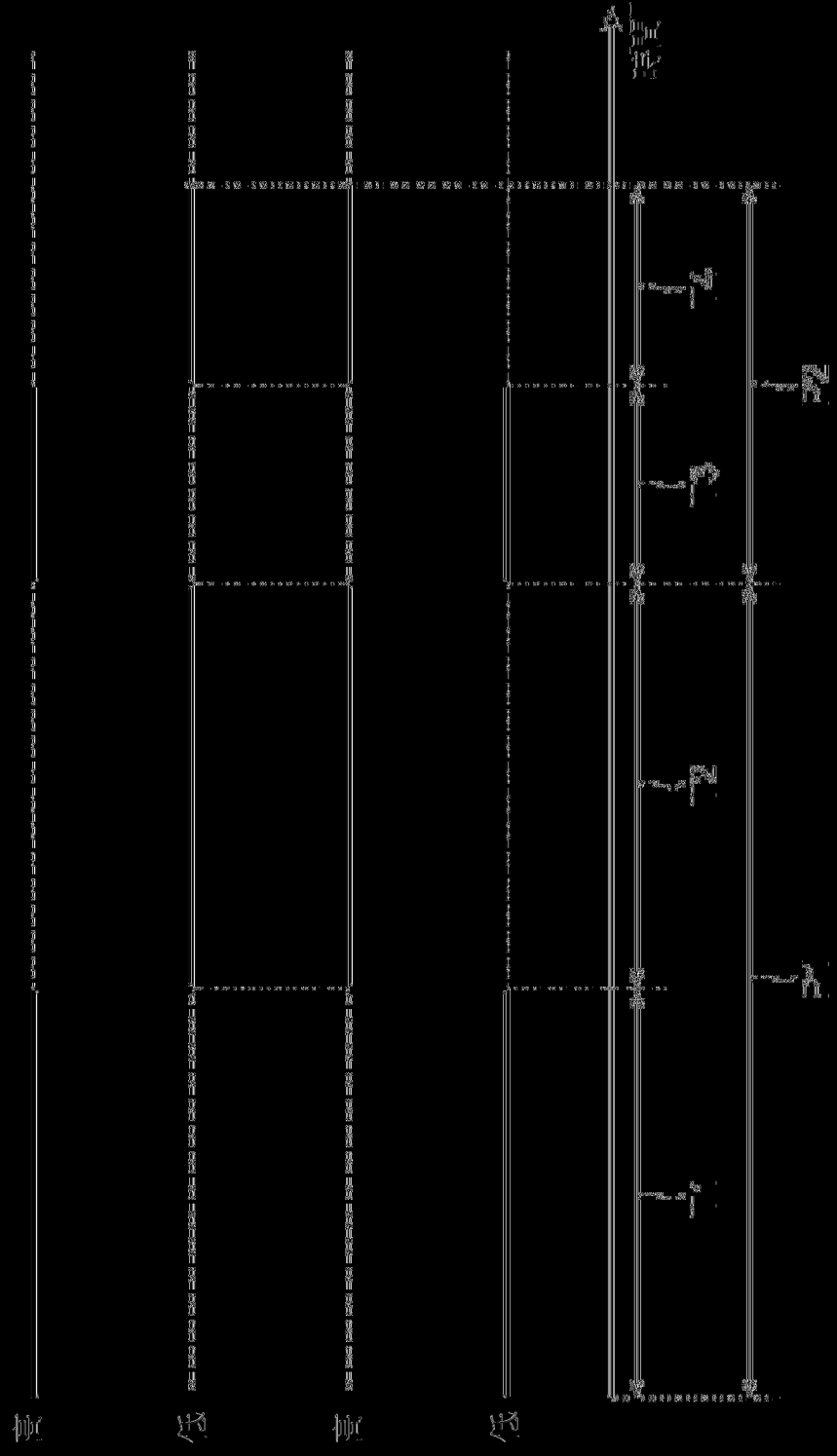


(圖13)



(圖14)

噴霧器



噴霧器之噴嘴

噴霧器之噴嘴

[圖 5]

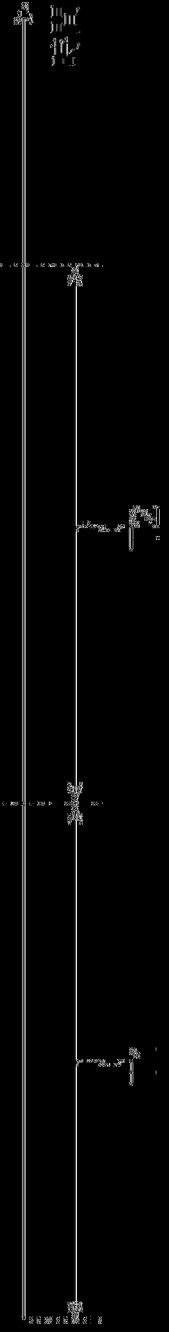
第一處理氣體之流量



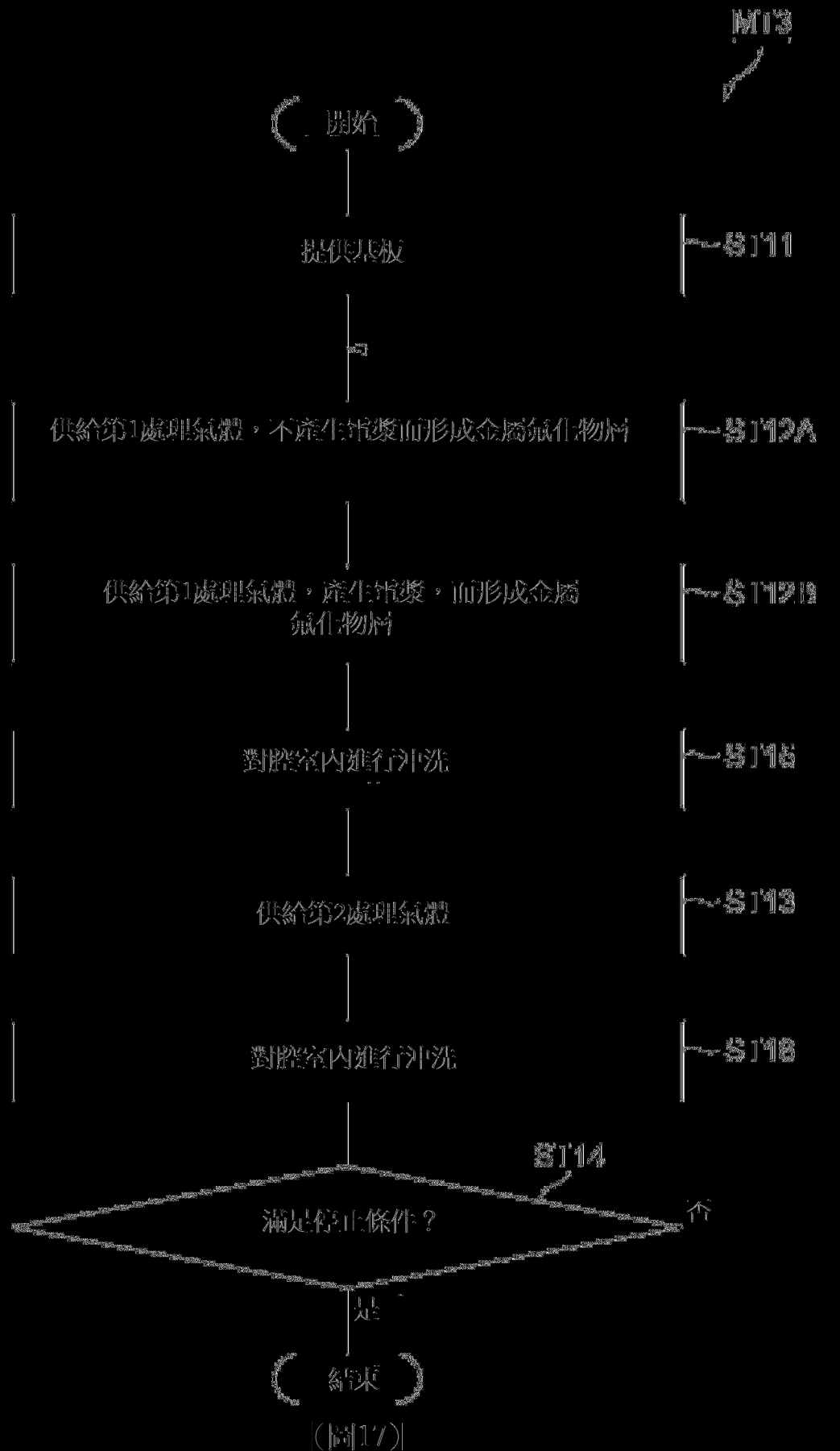
第二處理氣體之流量

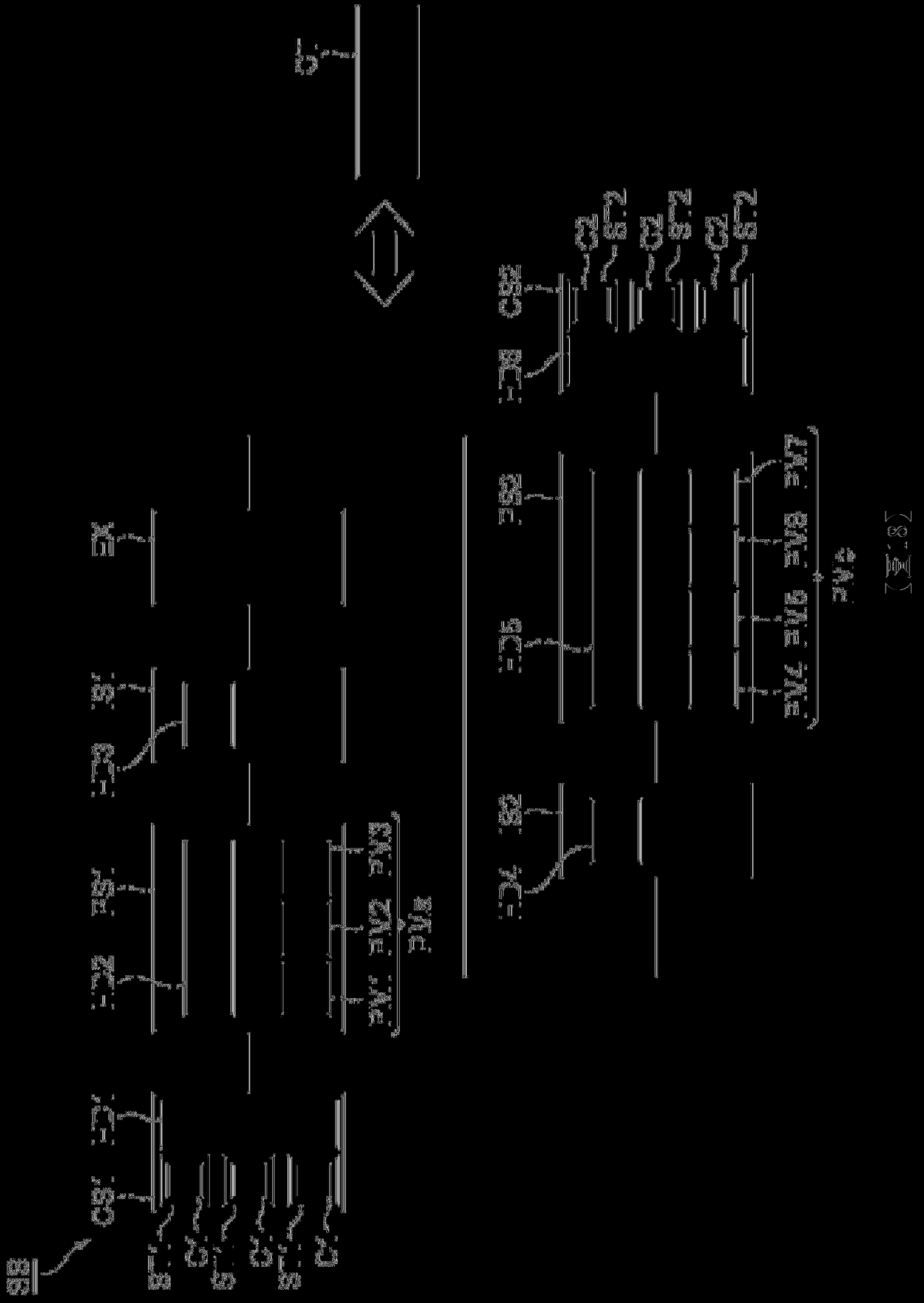


第二處理氣體之流量

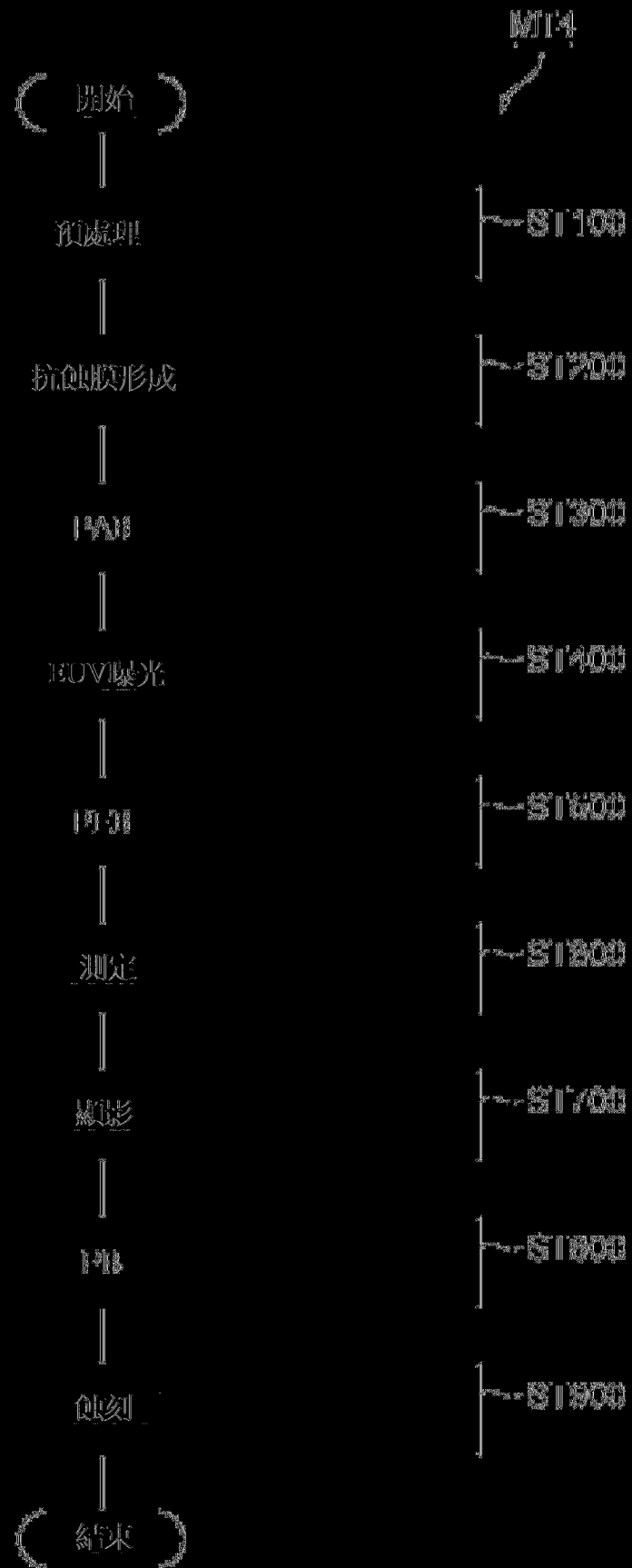


【圖 6】

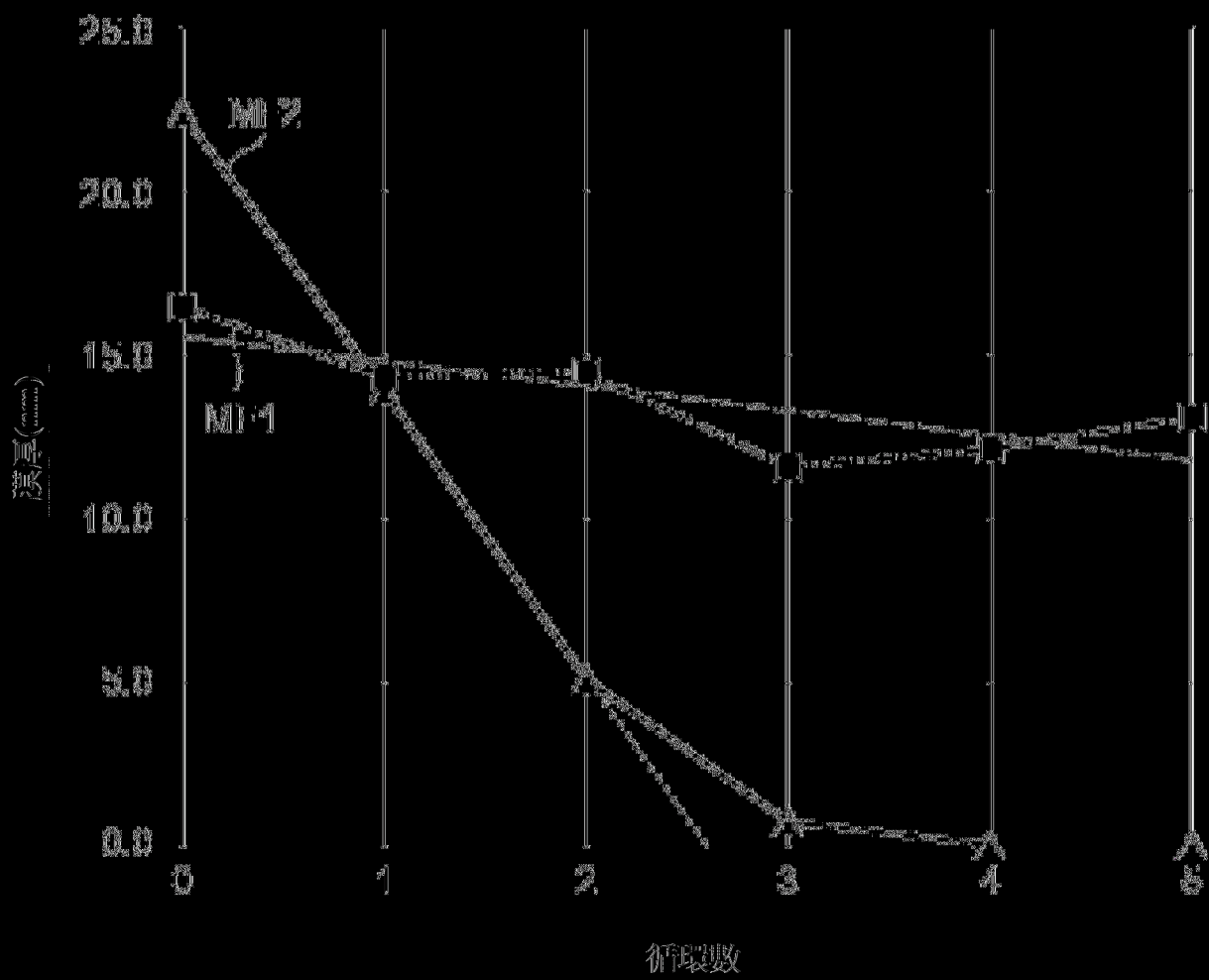




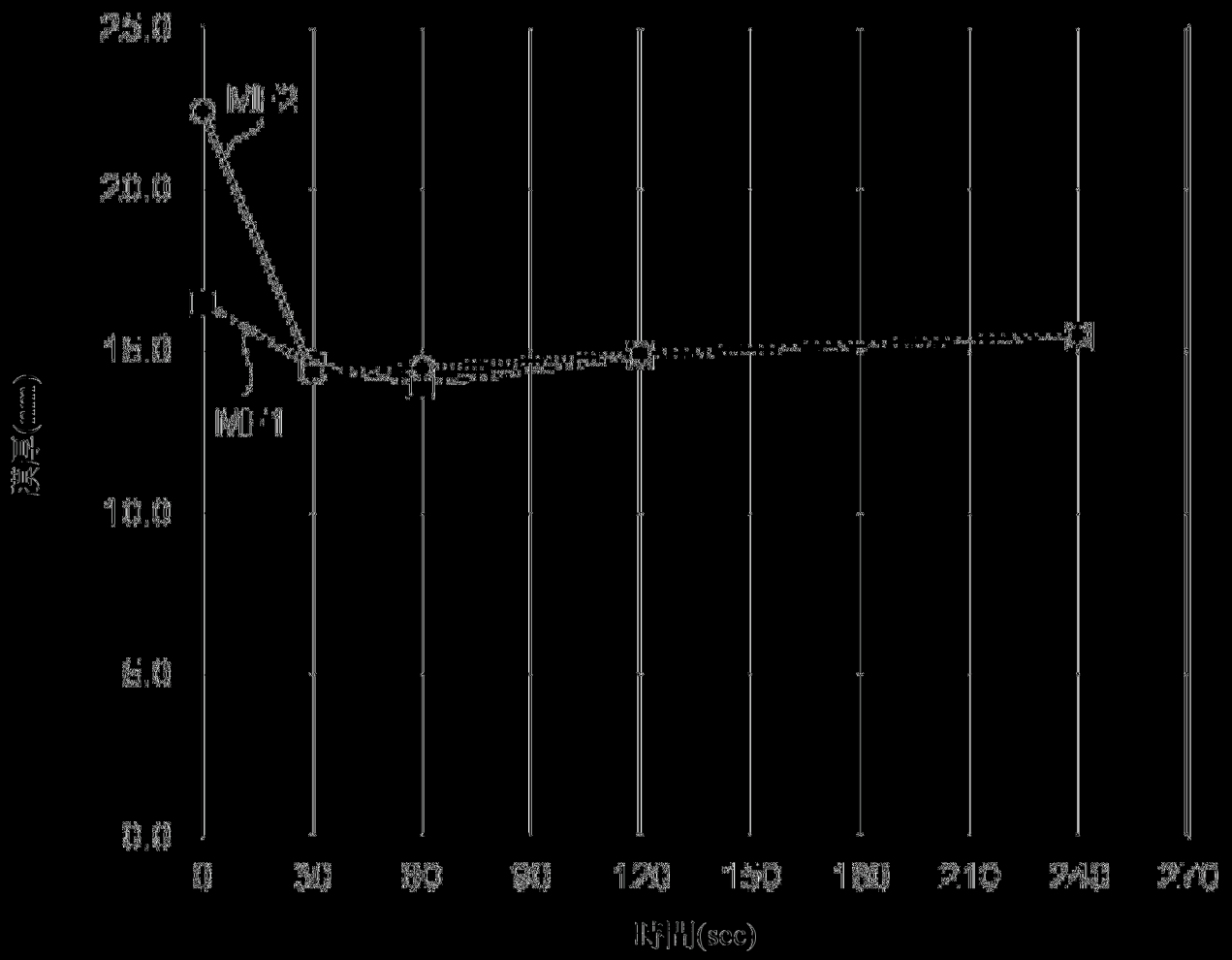
(8.5)



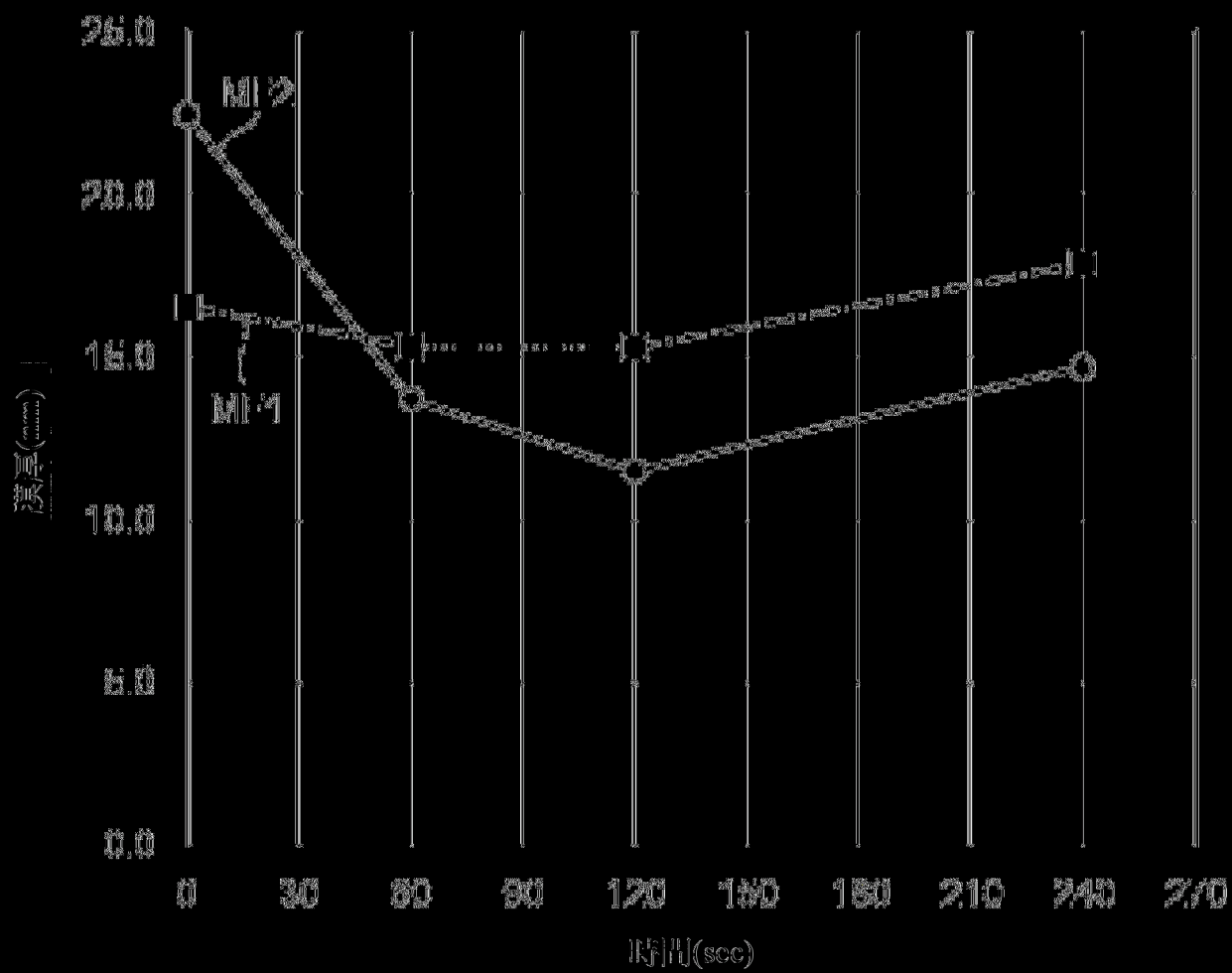
(圖19)



(F-420)



(圖21)



(圖22)

