

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年11月9日(09.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/214521 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/016122

(22) 国際出願日:

2023年4月24日(24.04.2023)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-075745 2022年5月2日(02.05.2022) JP

(71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中根 由太(NAKANE Yuta); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京

エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 熊倉 翔(KUMAKURA Sho); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP).

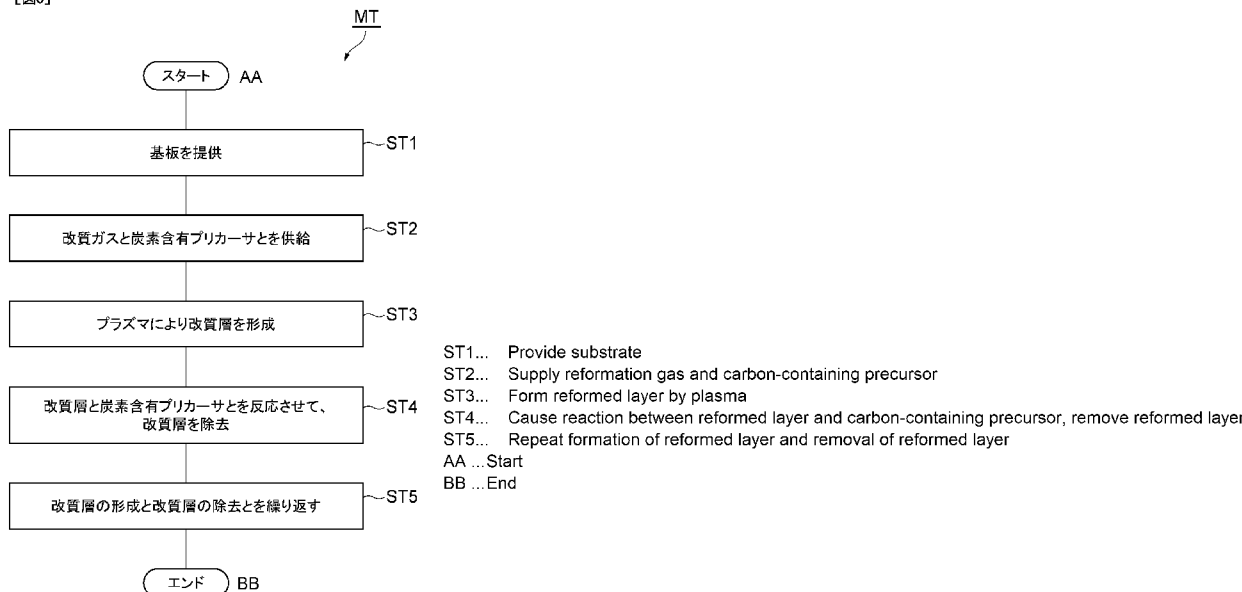
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: PLASMA PROCESSING METHOD AND PLASMA PROCESSING APPARATUS

(54) 発明の名称: プラズマ処理方法及びプラズマ処理装置

【図3】



(57) Abstract: In this plasma processing method, (a) a substrate comprising a first region including a first material and a second region including a second material is provided. (b) A reformation gas for reforming the surface of the first region and a carbon-containing precursor are supplied. (c) The surface of the first region is reformed such that a reformed layer is formed, by a plasma that is generated from a mixed gas including the reformation gas and the carbon-containing precursor by supplying a first high-frequency electric power. (d) The reformed layer is removed by stopping the supply of the first high-frequency electric power, or by supplying a second high-frequency electric power that is smaller than the first high-frequency electric power, whereby the reformed layer and the carbon-containing precursor are caused to react with each other.

[続葉有]

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

- (57) 要約: プラズマ処理方法では、(a) 第1材料を含む第1領域と、第1材料とは異なる第2材料を含む第2領域とを備える基板を提供する。(b) 第1領域の表面を改質するための改質ガスと、炭素含有プリカーサとを供給する。(c) 第1高周波電力の供給によって改質ガスと炭素含有プリカーサとを含む混合ガスから生成されるプラズマにより、第1領域の表面を改質して改質層を形成する。(d) 第1高周波電力の供給を停止して、又は第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力を供給して、改質層と炭素含有プリカーサとを反応させることにより、改質層を除去する。

明 細 書

発明の名称： プラズマ処理方法及びプラズマ処理装置

技術分野

[0001] 本開示の例示的实施形態は、プラズマ処理方法及びプラズマ処理装置に関するものである。

背景技術

[0002] 特許文献1は、原子層エッチング（ALE）の方法を開示する。この方法では、基板をフッ化水素ガスに曝露して、金属酸化物膜上にフッ素化表面層を形成する。その後、基板をホウ素含有ガスに曝露して、フッ素化表面層を金属酸化物膜から除去する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-26566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、高い生産性が得られるプラズマ処理方法及びプラズマ処理装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 一つの例示的实施形態において、プラズマ処理方法は、（a）第1材料を含む第1領域と、前記第1材料とは異なる第2材料を含む第2領域とを備える基板を提供する工程と、（b）前記第1領域の表面を改質するための改質ガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、（c）第1高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサとを含む混合ガスから生成されるプラズマにより、前記第1領域の前記表面を改質して改質層を形成する工程と、（d）前記第1高周波電力の供給を停止して、又は前記第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力を供給して、前記改質層と前記炭素含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去する工程と、

を含む。

発明の効果

[0006] 一つの例示的实施形態によれば、高い生産性が得られるプラズマ処理方法及びプラズマ処理装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置を概略的に示す図である。

[図2]図2は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置を概略的に示す図である。

[図3]図3は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理方法のフローチャートである。

[図4]図4は、図3の方法が適用され得る一例の基板の断面図である。

[図5]図5は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理方法の一工程における一例の基板の断面図である。

[図6]図6は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理方法の一工程における一例の基板の断面図である。

[図7]図7は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理方法の一工程における一例の基板の断面図である。

[図8]図8は、プラズマ処理装置に供給される高周波電力及びバイアス電力の時間変化の一例を示すタイミングチャートである。

[図9]図9は、プラズマ処理装置に供給される高周波電力及びバイアス電力の時間変化の他の一例を示すタイミングチャートである。

[図10]図10は、プラズマ処理装置に供給される高周波電力及びバイアス電力の時間変化の他の一例を示すタイミングチャートである。

[図11]図11は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置が備えるエッチング装置を示す断面図である。

[図12]図12は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、種々の例示的实施形態（１）～（１５）について説明する。

[0009] （１）プラズマ処理方法は、（ａ）第１材料を含む第１領域と、前記第１材料とは異なる第２材料を含む第２領域とを備える基板を提供する工程と、（ｂ）前記第１領域の表面を改質するための改質ガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、（ｃ）第１高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサとを含む混合ガスから生成されるプラズマにより、前記第１領域の前記表面を改質して改質層を形成する工程と、（ｄ）前記第１高周波電力の供給を停止して、又は前記第１高周波電力よりも小さい第２高周波電力を供給して、前記改質層と前記炭素含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去する工程と、を含む。

[0010] 上記プラズマ処理方法によれば、高周波電力の供給を制御することによって、改質層の形成と改質層の除去とを切り替えることができる。（ｃ）と（ｄ）との間において、ガスのパージが必要ない。よって、高い生産性が得られる。

[0011] （２）上記（１）において、前記第１領域は金属含有膜を含んでもよく、前記第２領域はマスクを含んでもよい。この場合、マスクを用いて金属含有膜をエッチングできる。

[0012] （３）上記（１）又は（２）において、前記炭素含有プリカーサが金属を含有しなくてもよい。この場合、（ｃ）において、プラズマ中の炭素含有プリカーサが解離しても、炭素含有プリカーサに由来する金属が発生しないので、基板の金属汚染を抑制できる。

[0013] （４）上記（３）において、前記炭素含有プリカーサは、アルコール、 β -ジケトン、アミジン、アセトアミジン及び β -ジケチミンのうち少なくとも１つを含んでもよい。

[0014] （５）上記（１）～（４）のいずれか１つにおいて、前記（ｃ）及び前記（ｄ）を含む期間において、前記改質ガス及び前記炭素含有プリカーサが連続的に供給されてもよい。この場合、改質層の形成と改質層の除去とを連続

的に行うことができる。

[0015] (6) 上記(1)～(5)のいずれか1つにおいて、上記プラズマ処理方法は、(e)前記(c)及び前記(d)を繰り返す工程を更に含んでもよい。この場合、第1領域のエッチング量を大きくできる。

[0016] (7) 上記(1)～(6)のいずれか1つにおいて、前記(d)において前記基板が加熱されてもよい。この場合、改質層と炭素含有プリカーサとの反応を促進できる。

[0017] (8) 上記(1)～(7)のいずれか1つにおいて、前記改質ガスが、ハロゲン含有ガス及び酸素含有ガスのうち少なくとも1つを含んでもよい。

[0018] (9) 上記(1)～(8)のいずれか1つにおいて、前記改質ガスが、フッ素含有ガス及び塩素含有ガスのうち少なくとも1つを含んでもよい。

[0019] (10) 上記(1)～(9)のいずれか1つにおいて、前記改質ガスが、フルオロカーボンガス、HFガス、 NF_3 ガス、 SF_6 ガス、クロロカーボンガス、 Cl_2 ガス、 NCl_3 ガス、 SCl_6 ガス、 O_2 ガス、COガス及び CO_2 ガスからなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[0020] (11) 上記(1)～(10)のいずれか1つにおいて、前記(d)において、プラズマが生成されないように前記第1高周波電力の供給が停止されてもよい。

[0021] (12) 上記(1)～(11)のいずれか1つにおいて、前記(c)において前記第2領域上に炭素含有堆積物が形成されてもよい。この場合、炭素含有堆積物により第2領域を保護できる。

[0022] (13) 上記(1)～(12)のいずれか1つにおいて、前記(c)において、前記基板を支持する基板支持器中の電極にバイアス電力が供給されてもよい。この場合、プラズマ中の改質ガスに由来するイオンが第1領域の表面に引き込まれるので、改質層の形成が促進される。

[0023] (14) 上記(13)において、前記バイアス電力が供給される期間は、前記第1高周波電力が供給される期間よりも短くてもよい。この場合、バイアス電力が供給されない期間において、第2領域上における炭素含有堆積物

の形成が促進される。

[0024] (15) 上記(13)又は(14)において、前記バイアス電力は、第1バイアス電力と、前記第1バイアス電力よりも大きい第2バイアス電力とを含んでもよい。この場合、第1バイアス電力が供給される期間において、第2領域上における炭素含有堆積物の形成が促進される。第2バイアス電力が供給される期間において、改質層の形成が促進される。

[0025] (16) プラズマ処理方法は、(a) 金属含有膜と前記金属含有膜上のマスクとを備える基板を提供する工程と、(b) 前記金属含有膜の表面を改質するための改質ガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、(c) 第1高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサとを含む混合ガスから生成されるプラズマにより、前記金属含有膜の前記表面を改質して改質層を形成する工程と、(d) 前記第1高周波電力の供給を停止して前記改質層と前記炭素含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去する工程と、を含む。

[0026] (17) プラズマ処理方法は、(a) 電極を含む基板支持器上に、金属を含む第1領域と、前記金属以外の材料を含む第2領域とを備える基板を提供する工程と、(b) ハロゲン及び酸素のうち少なくとも1つを含むガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、(c) 前記第1領域を除去する工程と、を含み、前記(c)は、(c1) 第1高周波電力を供給する第1期間と、(c2) 前記第1期間と交互の第2期間であって、前記第1高周波電力を供給しない又は前記第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力を供給する第2期間と、を含む

[0027] (18) 上記(17)において、前記第1高周波電力及び前記第2高周波電力は、プラズマ生成用の高周波電力であってもよい。

[0028] (19) プラズマ処理装置は、チャンバと、前記チャンバ内において基板を支持するための基板支持器であり、前記基板は、第1材料を含む第1領域と、前記第1材料とは異なる第2材料を含む第2領域とを備える、基板支持器と、前記第1領域の表面を改質するための改質ガスと炭素含有プリカーサ

とを前記チャンバ内に供給するように構成されたガス供給部と、前記チャンバ内で第1高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサを含む混合ガスからプラズマを生成するように構成されたプラズマ生成部と、制御部と、を備え、前記制御部は、前記プラズマにより、前記第1領域の前記表面を改質して改質層を形成し、前記第1高周波電力の供給を停止して、又は前記第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力を供給して、前記改質層と前記炭素含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去するように、前記ガス供給部及び前記プラズマ生成部を制御するように構成される。

[0029] 以下、図面を参照して種々の例示的实施形態について詳細に説明する。なお、各図面において同一又は相当の部分に対しては同一の符号を附することとする。

[0030] 図1は、プラズマ処理システムの構成例を説明するための図である。一実施形態において、プラズマ処理システムは、プラズマ処理装置1及び制御部2を含む。プラズマ処理システムは、基板処理システムの一例であり、プラズマ処理装置1は、基板処理装置の一例である。プラズマ処理装置1は、プラズマ処理チャンバ10、基板支持部11及びプラズマ生成部12を含む。プラズマ処理チャンバ10は、プラズマ処理空間を有する。また、プラズマ処理チャンバ10は、少なくとも1つの処理ガスをプラズマ処理空間に供給するための少なくとも1つのガス供給口と、プラズマ処理空間からガスを排出するための少なくとも1つのガス排出口とを有する。ガス供給口は、後述するガス供給部20に接続され、ガス排出口は、後述する排気システム40に接続される。基板支持部11は、プラズマ処理空間内に配置され、基板を支持するための基板支持面を有する。

[0031] プラズマ生成部12は、プラズマ処理空間内に供給された少なくとも1つの処理ガスからプラズマを生成するように構成される。プラズマ処理空間において形成されるプラズマは、容量結合プラズマ(CCP; Capacitively Coupled Plasma)、誘導結合プラズマ(ICP;

Inductively Coupled Plasma)、ECRプラズマ (Electron-Cyclotron-resonance plasma)、ヘリコン波励起プラズマ (HWP: Helicon Wave Plasma)、又は、表面波プラズマ (SWP: Surface Wave Plasma) 等であってもよい。また、AC (Alternating Current) プラズマ生成部及びDC (Direct Current) プラズマ生成部を含む、種々のタイプのプラズマ生成部が用いられてもよい。一実施形態において、ACプラズマ生成部で用いられるAC信号 (AC電力) は、100kHz~10GHzの範囲内の周波数を有する。従って、AC信号は、RF (Radio Frequency) 信号及びマイクロ波信号を含む。一実施形態において、RF信号は、100kHz~150MHzの範囲内の周波数を有する。

[0032] 制御部2は、本開示において述べられる種々の工程をプラズマ処理装置1に実行させるコンピュータ実行可能な命令を処理する。制御部2は、ここで述べられる種々の工程を実行するようにプラズマ処理装置1の各要素を制御するように構成され得る。一実施形態において、制御部2の一部又は全てがプラズマ処理装置1に含まれてもよい。制御部2は、処理部2a1、記憶部2a2及び通信インターフェース2a3を含んでもよい。制御部2は、例えばコンピュータ2aにより実現される。処理部2a1は、記憶部2a2からプログラムを読み出し、読み出されたプログラムを実行することにより種々の制御動作を行うように構成され得る。このプログラムは、予め記憶部2a2に格納されていてもよく、必要なときに、媒体を介して取得されてもよい。取得されたプログラムは、記憶部2a2に格納され、処理部2a1によって記憶部2a2から読み出されて実行される。媒体は、コンピュータ2aに読み取り可能な種々の記憶媒体であってもよく、通信インターフェース2a3に接続されている通信回線であってもよい。処理部2a1は、CPU (Central Processing Unit) であってもよい。記憶部2a2は、RAM (Random Access Memory)、ROM

(Read Only Memory)、HDD (Hard Disk Drive)、SSD (Solid State Drive)、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。通信インターフェース2a3は、LAN (Local Area Network) 等の通信回線を介してプラズマ処理装置1との間で通信してもよい。

[0033] 以下に、プラズマ処理装置1の一例としての容量結合型のプラズマ処理装置の構成例について説明する。図2は、容量結合型のプラズマ処理装置の構成例を説明するための図である。

[0034] 容量結合型のプラズマ処理装置1は、プラズマ処理チャンバ10、ガス供給部20、電源30及び排気システム40を含む。また、プラズマ処理装置1は、基板支持部11及びガス導入部を含む。ガス導入部は、少なくとも1つの処理ガスをプラズマ処理チャンバ10内に導入するように構成される。ガス導入部は、シャワーヘッド13を含む。基板支持部11は、プラズマ処理チャンバ10内に配置される。シャワーヘッド13は、基板支持部11の上方に配置される。一実施形態において、シャワーヘッド13は、プラズマ処理チャンバ10の天部 (ceiling) の少なくとも一部を構成する。プラズマ処理チャンバ10は、シャワーヘッド13、プラズマ処理チャンバ10の側壁10a及び基板支持部11により規定されたプラズマ処理空間10sを有する。プラズマ処理チャンバ10は接地される。シャワーヘッド13及び基板支持部11は、プラズマ処理チャンバ10の筐体とは電氣的に絶縁される。

[0035] 基板支持部11は、本体部111及びリングアセンブリ112を含む。本体部111は、基板Wを支持するための中央領域111aと、リングアセンブリ112を支持するための環状領域111bとを有する。ウェハは基板Wの一例である。本体部111の環状領域111bは、平面視で本体部111の中央領域111aを囲んでいる。基板Wは、本体部111の中央領域111a上に配置され、リングアセンブリ112は、本体部111の中央領域111a上の基板Wを囲むように本体部111の環状領域111b上に配置さ

れる。従って、中央領域 1 1 1 a は、基板 W を支持するための基板支持面とも呼ばれ、環状領域 1 1 1 b は、リングアセンブリ 1 1 2 を支持するためのリング支持面とも呼ばれる。

[0036] 一実施形態において、本体部 1 1 1 は、基台 1 1 1 0 及び静電チャック 1 1 1 1 を含む。基台 1 1 1 0 は、導電性部材を含む。基台 1 1 1 0 の導電性部材は下部電極として機能し得る。静電チャック 1 1 1 1 は、基台 1 1 1 0 の上に配置される。静電チャック 1 1 1 1 は、セラミック部材 1 1 1 1 a とセラミック部材 1 1 1 1 a 内に配置される静電電極 1 1 1 1 b とを含む。セラミック部材 1 1 1 1 a は、中央領域 1 1 1 a を有する。一実施形態において、セラミック部材 1 1 1 1 a は、環状領域 1 1 1 b も有する。なお、環状静電チャックや環状絶縁部材のような、静電チャック 1 1 1 1 を囲む他の部材が環状領域 1 1 1 b を有してもよい。この場合、リングアセンブリ 1 1 2 は、環状静電チャック又は環状絶縁部材の上に配置されてもよく、静電チャック 1 1 1 1 と環状絶縁部材の両方の上に配置されてもよい。また、後述する RF 電源 3 1 及び／又は DC 電源 3 2 に結合される少なくとも 1 つの RF / DC 電極がセラミック部材 1 1 1 1 a 内に配置されてもよい。この場合、少なくとも 1 つの RF / DC 電極が下部電極として機能する。後述するバイアス RF 信号及び／又は DC 信号が少なくとも 1 つの RF / DC 電極に供給される場合、RF / DC 電極はバイアス電極とも呼ばれる。なお、基台 1 1 1 0 の導電性部材と少なくとも 1 つの RF / DC 電極とが複数の下部電極として機能してもよい。また、静電電極 1 1 1 1 b が下部電極として機能してもよい。従って、基板支持部 1 1 は、少なくとも 1 つの下部電極を含む。

[0037] リングアセンブリ 1 1 2 は、1 又は複数の環状部材を含む。一実施形態において、1 又は複数の環状部材は、1 又は複数のエッジリングと少なくとも 1 つのカバーリングとを含む。エッジリングは、導電性材料又は絶縁材料で形成され、カバーリングは、絶縁材料で形成される。

[0038] また、基板支持部 1 1 は、静電チャック 1 1 1 1、リングアセンブリ 1 1 2 及び基板のうち少なくとも 1 つをターゲット温度に調節するように構成さ

れる温調モジュールを含んでもよい。温調モジュールは、ヒータ、伝熱媒体、流路1110a、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。流路1110aには、ブラインやガスのような伝熱流体が流れる。一実施形態において、流路1110aが基台1110内に形成され、1又は複数のヒータが静電チャック1111のセラミック部材1111a内に配置される。また、基板支持部11は、基板Wの裏面と中央領域111aとの間の間隙に伝熱ガスを供給するように構成された伝熱ガス供給部を含んでもよい。

[0039] シャワーヘッド13は、ガス供給部20からの少なくとも1つの処理ガスをプラズマ処理空間10s内に導入するように構成される。シャワーヘッド13は、少なくとも1つのガス供給口13a、少なくとも1つのガス拡散室13b、及び複数のガス導入口13cを有する。ガス供給口13aに供給された処理ガスは、ガス拡散室13bを通過して複数のガス導入口13cからプラズマ処理空間10s内に導入される。また、シャワーヘッド13は、少なくとも1つの上部電極を含む。なお、ガス導入部は、シャワーヘッド13に加えて、側壁10aに形成された1又は複数の開口部に取り付けられる1又は複数のサイドガス注入部（SGI：Side Gas Injector）を含んでもよい。

[0040] ガス供給部20は、少なくとも1つのガスソース21及び少なくとも1つの流量制御器22を含んでもよい。一実施形態において、ガス供給部20は、少なくとも1つの処理ガスを、それぞれに対応のガスソース21からそれぞれに対応の流量制御器22を介してシャワーヘッド13に供給するように構成される。各流量制御器22は、例えばマスフローコントローラ又は圧力制御式の流量制御器を含んでもよい。さらに、ガス供給部20は、少なくとも1つの処理ガスの流量を変調又はパルス化する少なくとも1つの流量変調デバイスを含んでもよい。

[0041] 電源30は、少なくとも1つのインピーダンス整合回路を介してプラズマ処理チャンバ10に結合されるRF電源31を含む。RF電源31は、少なくとも1つのRF信号（RF電力）を少なくとも1つの下部電極及び／又は

少なくとも1つの上部電極に供給するように構成される。これにより、プラズマ処理空間10sに供給された少なくとも1つの処理ガスからプラズマが形成される。従って、RF電源31は、プラズマ生成部12の少なくとも一部として機能し得る。また、バイアスRF信号を少なくとも1つの下部電極に供給することにより、基板Wにバイアス電位が発生し、形成されたプラズマ中のイオン成分を基板Wに引き込むことができる。

[0042] 一実施形態において、RF電源31は、第1のRF生成部31a及び第2のRF生成部31bを含む。第1のRF生成部31aは、少なくとも1つのインピーダンス整合回路を介して少なくとも1つの下部電極及び／又は少なくとも1つの上部電極に結合され、プラズマ生成用のソースRF信号（ソースRF電力）を生成するように構成される。一実施形態において、ソースRF信号は、10MHz～150MHzの範囲内の周波数を有する。一実施形態において、第1のRF生成部31aは、異なる周波数を有する複数のソースRF信号を生成するように構成されてもよい。生成された1又は複数のソースRF信号は、少なくとも1つの下部電極及び／又は少なくとも1つの上部電極に供給される。

[0043] 第2のRF生成部31bは、少なくとも1つのインピーダンス整合回路を介して少なくとも1つの下部電極に結合され、バイアスRF信号（バイアスRF電力）を生成するように構成される。バイアスRF信号の周波数は、ソースRF信号の周波数と同じであっても異なってもよい。一実施形態において、バイアスRF信号は、ソースRF信号の周波数よりも低い周波数を有する。一実施形態において、バイアスRF信号は、100kHz～60MHzの範囲内の周波数を有する。一実施形態において、第2のRF生成部31bは、異なる周波数を有する複数のバイアスRF信号を生成するように構成されてもよい。生成された1又は複数のバイアスRF信号は、少なくとも1つの下部電極に供給される。また、種々の実施形態において、ソースRF信号及びバイアスRF信号のうち少なくとも1つがパルス化されてもよい。

[0044] また、電源30は、プラズマ処理チャンバ10に結合されるDC電源32

を含んでもよい。DC電源32は、第1のDC生成部32a及び第2のDC生成部32bを含む。一実施形態において、第1のDC生成部32aは、少なくとも1つの下部電極に接続され、第1のDC信号を生成するように構成される。生成された第1のDC信号は、少なくとも1つの下部電極に印加される。一実施形態において、第2のDC生成部32bは、少なくとも1つの上部電極に接続され、第2のDC信号を生成するように構成される。生成された第2のDC信号は、少なくとも1つの上部電極に印加される。

[0045] 種々の実施形態において、第1及び第2のDC信号がパルス化されてもよい。この場合、電圧パルスのシーケンスが少なくとも1つの下部電極及び／又は少なくとも1つの上部電極に印加される。電圧パルスは、矩形、台形、三角形又はこれらの組み合わせのパルス波形を有してもよい。一実施形態において、DC信号から電圧パルスのシーケンスを生成するための波形生成部が第1のDC生成部32aと少なくとも1つの下部電極との間に接続される。従って、第1のDC生成部32a及び波形生成部は、電圧パルス生成部を構成する。第2のDC生成部32b及び波形生成部が電圧パルス生成部を構成する場合、電圧パルス生成部は、少なくとも1つの上部電極に接続される。電圧パルスは、正の極性を有してもよく、負の極性を有してもよい。また、電圧パルスのシーケンスは、1周期内に1又は複数の正極性電圧パルスと1又は複数の負極性電圧パルスとを含んでもよい。なお、第1及び第2のDC生成部32a、32bは、RF電源31に加えて設けられてもよく、第1のDC生成部32aが第2のRF生成部31bに代えて設けられてもよい。

[0046] 排気システム40は、例えばプラズマ処理チャンバ10の底部に設けられたガス排出口10eに接続され得る。排気システム40は、圧力調整弁及び真空ポンプを含んでもよい。圧力調整弁によって、プラズマ処理空間10s内の圧力が調整される。真空ポンプは、ターボ分子ポンプ、ドライポンプ又はこれらの組み合わせを含んでもよい。

[0047] プラズマ処理装置1は、基板Wの表面を加熱するための加熱装置を備えてもよい。後述の図11に示されるエッチング装置105が、基板Wの表面を

加熱するための加熱装置を備えてもよい。加熱装置は、例えばエネルギー線発生装置等を備えてもよい。エネルギー線発生装置の例は、赤外線発生装置、電磁波発生装置及びレーザ発生装置を含む。加熱装置は、プラズマ処理チャンバ10外に設けられてもよい。この場合、例えばプラズマ処理チャンバ10の側壁10aに設けられた窓を介して基板Wにエネルギー線を照射することによって、基板Wの表面を加熱できる。あるいは、エネルギー線透過性の材料から形成されたシャワーヘッド13を介して基板Wにエネルギー線を照射することによって、基板Wの表面を加熱できる。加熱装置は、プラズマ処理チャンバ10内に設けられてもよい。この場合、加熱装置は、基板支持部11内に設けられるヒータを備えてもよい。

[0048] プラズマ処理装置1は、エッチング量をモニタするモニタ装置を備えてもよい。後述の図11に示されるエッチング装置105が、エッチング量をモニタするモニタ装置を備えてもよい。モニタ装置によりエッチングの終点を検出することができる。モニタ装置は、プラズマ発光を分析する発光分析装置(OES: Optical Emission Spectrometer)であってもよい。モニタ装置は、エッチング対象膜の厚さを測定する膜厚計であってもよい。膜厚計の例は、光学式の膜厚計を含む。膜厚計はライン状の膜厚計であってもよい。膜厚計は、プラズマ処理チャンバ10外に設けられてもよい。一例では、エッチング後の基板Wが搬送される搬送経路上(例えば、基板が通過するチャンバに形成された開口部)に設けられてもよい。モニタ装置は、基板Wの質量を測定する質量測定器であってもよい。質量測定器の例は、秤を含む。質量測定器は、基板支持部11の下に設けられてもよい。

[0049] 図3は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理方法のフローチャートである。図3に示されるプラズマ処理方法MT(以下、「方法MT」という)は、上記実施形態のプラズマ処理装置1により実行され得る。方法MTはエッチング方法であってもよい。方法MTは原子層エッチング(ALE)法であってもよい。方法MTは、基板Wに適用され得る。

[0050] 図4は、図3の方法が適用され得る一例の基板の断面図である。図4に示されるように、一実施形態において、基板Wは、第1領域R1と、第2領域R2とを含む。基板Wは、下地領域URを含んでもよい。第1領域R1は下地領域UR上に設けられてもよい。第2領域R2は第1領域R1上に設けられてもよい。

[0051] 第1領域R1は第1材料を含む。第1領域R1は金属を含んでもよい。第1領域R1は金属含有膜を含んでもよい。第1領域R1は、金属膜及び金属化合物膜のうち少なくとも1つを含んでもよい。第1領域R1は、酸素及び窒素のうち少なくとも1つを含んでもよい。第1領域R1は、金属酸化物及び金属窒化物のうち少なくとも1つを含んでもよい。第1領域R1は、Al、Hf、Zr、Fe、Ni、Co、Mn、Mg、Rh、Ru、Cr、Si、Ti、Ga、In、Zn、Pb、Ge、Ta、Cu、W、Mo、Pt、Cd及びSnのうち少なくとも1つを含んでもよい。

[0052] 第2領域R2は、第1材料とは異なる第2材料を含む。第2領域R2は、第1領域R1に含まれる金属以外の元素（例えば金属、シリコン又は炭素）を含んでもよい。第2領域R2はシリコンを含んでもよい。第2領域R2は、シリコン酸化物及びシリコン窒化物のうち少なくとも1つを含んでもよい。第2領域R2は炭素を含んでもよい。第2領域R2は、フォトレジスト、スピノンカーボン、アモルファスカーボン及びタングステンカーバイドのうち少なくとも1つを含んでもよい。第2領域R2はマスクを含んでもよい。第2領域R2は開口OPを有してもよい。

[0053] 下地領域URは、第1材料及び第2材料とは異なる第3材料を含んでもよい。下地領域URはシリコン、炭素及び金属のうち少なくとも1つを含んでもよい。

[0054] 以下、方法MTについて、方法MTが上記実施形態のプラズマ処理装置1を用いて基板Wに適用される場合を例にとって、図3～図7を参照しながら説明する。図5～図7は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理方法の一工程における一例の基板の断面図である。プラズマ処理装置1が用いられ

る場合には、制御部2によるプラズマ処理装置1の各部の制御により、プラズマ処理装置1において方法MTが実行され得る。方法MTでは、図2に示されるように、プラズマ処理チャンバ10内に配置された基板支持部11（基板支持器）上の基板Wを処理する。

[0055] 図3に示されるように、方法MTは、工程ST1～工程ST5を含み得る。工程ST1～工程ST5は、順に実行され得る。工程ST5は実行されなくてもよい。工程ST3～工程ST5は工程ST2が行われた状態で実行され得る。工程ST1～工程ST5は、インサイチュ（*in-situ*）で行われてもよい。すなわち、基板Wをプラズマ処理チャンバ10外に取り出すことなく方法MTが行われてもよい。

[0056] 工程ST1では、図4に示される基板Wを提供する。基板Wは、図2に示されるように、プラズマ処理チャンバ10内の基板支持部11上に提供されてもよい。下地領域URは、基板支持部11と第1領域R1との間に配置され得る。

[0057] 工程ST2では、図5に示されるように、第1領域R1の表面Ra1を改質するための改質ガスMDと、炭素含有プリカーサPRとを供給する。改質ガスMD及び炭素含有プリカーサPRは、図2に示されるように、ガス供給部20からプラズマ処理チャンバ10内に供給され得る。改質ガスMD及び炭素含有プリカーサPRは、プラズマ処理チャンバ10内で混合されてもよいし、プラズマ処理チャンバ10内に供給される前に混合されてもよい。改質ガスMD及び炭素含有プリカーサPRは、プラズマ処理チャンバ10内に同時に供給されてもよいし、時間差で供給されてもよい。

[0058] 改質ガスMDはハロゲン含有ガス及び酸素含有ガスのうち少なくとも1つを含んでもよい。ハロゲン含有ガスは、第1領域R1が金属酸化膜及び金属窒素膜のうち少なくとも1つを含む場合に使用され得る。改質ガスMDはフッ素含有ガスを含んでもよい。フッ素含有ガスは、フッ化水素ガス（HFガス）、フルオロカーボンガス、窒素含有ガス及び硫黄含有ガスのうち少なくとも1つを含んでもよい。フルオロカーボンガスは、 C_4F_6 ガス、 C_4F_8 ガ

ス、 C_3F_8 ガス、及び CF_4 ガスの少なくとも1つを含み得る。窒素含有ガスは、 NF_3 ガスを含み得る。硫黄含有ガスは、 SF_6 ガスを含み得る。改質ガスMDは塩素含有ガスを含んでもよい。塩素含有ガスは、 Cl_2 ガス、クロロカーボンガス、窒素含有ガス及び硫黄含有ガスのうち少なくとも1つを含んでもよい。クロロカーボンガスは、 C_4Cl_6 ガス、 C_4Cl_8 ガス、 C_3Cl_8 ガス、及び CCl_4 ガスの少なくとも1つを含み得る。窒素含有ガスは、 NCI_3 ガスを含み得る。硫黄含有ガスは、 SCl_6 ガスを含み得る。

[0059] 酸素含有ガスは、第1領域R1が金属膜を含む場合に使用され得る。酸素含有ガスは、 O_2 ガス、COガス及び CO_2 ガスのうち少なくとも1つを含み得る。

[0060] 炭素含有プリカーサPRは金属を含有しなくてもよい。炭素含有プリカーサPRは、アルコール、 β -ジケトン、アミジン、アセトアミジン及び β -ジケチミンのうち少なくとも1つを含んでもよい。 β -ジケトンは、 $acac$ （アセチルアセトン）、 $hfac$ （ヘキサフルオロアセチルアセトン）、 $tfac$ （トリフルロアセチルアセトン）及び tmd （テトラメチルヘプタンジオン）のうち少なくとも1つを含んでもよい。

[0061] 工程ST2において、不活性ガスが更に供給されてもよい。不活性ガスは、貴ガス及び N_2 ガスのうち少なくとも1つを含み得る。

[0062] 工程ST3では、図6に示されるように、改質ガスMDと炭素含有プリカーサPRとを含む混合ガスから生成されるプラズマPLにより、第1領域R1の表面R1aを改質して改質層MLを形成する。プラズマPLは、プラズマ処理装置1に第1高周波電力が供給されることによって生成される。プラズマPL中において、改質ガスMDが解離して活性種（イオン又はラジカル）が生成される。

[0063] 改質層MLは、改質ガスMDから生成される活性種と第1領域R1との反応によって形成され得る。例えば、改質ガスMDがハロゲン含有ガスを含み、第1領域R1が金属酸化膜及び金属窒素膜のうち少なくとも1つを含んでもよい。この場合、改質ガスMDから生成されハロゲンを含む活性種と金属

酸化膜及び金属窒素膜のうち少なくとも１つとの反応によって改質層MLが形成され得る。

[0064] 工程ST3において第２領域R2上に炭素含有堆積物DPが形成されてもよい。炭素含有堆積物DPは、炭素含有プリカーサPRから形成され得る。プラズマPL中において、炭素含有プリカーサPRが解離して活性種（イオン又はラジカル）が生成される。炭素含有プリカーサPRから生成され炭素を含む活性種が第２領域R2上に堆積されることによって、炭素含有堆積物DPが形成され得る。炭素含有堆積物DPにより第２領域R2を保護できるので、工程ST4において第２領域R2に対する高いエッチング選択比が得られる。

[0065] 工程ST3において、基板Wを支持する基板支持部11中の電極にバイアス電力が供給されてもよい。バイアス電力は高周波電力であり得る。バイアス電力によって、プラズマPL中の改質ガスMDに由来するイオンが第１領域R1の表面R1aに引き込まれるので、改質層MLの形成が促進される。

[0066] 工程ST3において、基板Wは加熱されてもよい。基板支持部11の温度は、100℃以上、150℃以上、又は200℃以上であり得る。基板支持部11の温度は、450℃以下であり得る。加熱は、プラズマ処理チャンバ10内に生成されるプラズマPL又は基板支持部11内の温調モジュールによって行われ得る。加熱は、エネルギー線発生装置から照射されるエネルギー線によって行われてもよい。加熱により、第１領域R1と改質ガスMDとの反応が促進される。

[0067] 工程ST4では、図7に示されるように、第１高周波電力の供給を停止して、改質層MLと炭素含有プリカーサPRとを反応させることにより、改質層MLを除去する。工程ST3及び工程ST4により、第１領域R1が除去され得る。プラズマが生成されないように第１高周波電力の供給は停止され得る。工程ST4では、改質層MLと炭素含有プリカーサPRとの反応により、揮発性の高い副生成物BPが生成され得る。副生成物BPが揮発することによって、改質層MLが除去され得る。改質層MLが除去されることによ

って、第1領域R1に凹部RSが形成され得る。工程ST4では、第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力が供給されてもよい。この場合であっても、改質層MLと炭素含有プリカーサPRとの反応により、副生成物BPが生成され得る。第2高周波電力の供給によりプラズマが生成されてもよい。この場合、プラズマ中の解離していない炭素含有プリカーサPRと改質層MLとの反応により、副生成物BPが生成され得る。

[0068] 工程ST4では、改質ガスMDと炭素含有プリカーサPRとを含む混合ガスが供給され得る。工程ST4において、改質ガスMDの供給が停止されてもよいし、工程ST3における改質ガスMDの流量よりも小さい流量の改質ガスMDが供給されてもよい。

[0069] 工程ST4において、工程ST3と同様に、基板Wが加熱されてもよい。加熱により、改質層MLと炭素含有プリカーサPRとの反応が促進される。

[0070] 工程ST3及び工程ST4を含む期間において、改質ガスMD及び炭素含有プリカーサPRが連続的に供給されてもよい。すなわち、工程ST3と工程ST4との間において、ガス種の切り替え及びガスのパージが行われなくてもよい。工程ST3及び工程ST4を含む期間において、改質ガスMD及び炭素含有プリカーサPRの流量は、一定であってもよいし、時間の経過と共に変更されてもよい。

[0071] 工程ST5では、工程ST3及び工程ST4を繰り返してもよい。工程ST3及び工程ST4は交互に実行され得る。工程ST3及び工程ST4は複数回繰り返されてもよい。工程ST3及び工程ST4の実行回数が閾値に到達した場合に工程ST5を終了してもよい。工程ST5により、第1領域R1のエッチング量を大きくできるので、深い凹部RSを形成できる。

[0072] 方法MTによれば、工程ST3及び工程ST4において高周波電力の供給を制御することによって、改質層MLの形成と改質層MLの除去とを切り替えることができる。工程ST3と工程ST4との間において、改質ガスMDから炭素含有プリカーサPRへのガス種の切り替え及びガスのパージ（改質ガスMDの除去）が必要ない。よって、工程ST3及び工程ST4の合計処

理時間を短くできるので、高い生産性が得られる。

- [0073] 炭素含有プリカーサPRが金属を含有しない場合、工程ST3において、プラズマPL中の炭素含有プリカーサPRが解離しても、炭素含有プリカーサPRに由来する金属が発生しない。よって、基板W及びプラズマ処理チャンバ10の金属汚染を抑制できる。
- [0074] 図8は、プラズマ処理装置に供給される高周波電力及びバイアス電力の時間変化の一例を示すタイミングチャートである。横軸は時間tを示す。縦軸は電力の大きさを示す。図8のタイミングチャートは、方法MTにおける工程S3～工程S5に関連する。工程ST3においてプラズマPLを生成するための高周波電力は、基板支持部11の本体部111中の電極又は基板支持部11に対向する電極に与えられる高周波電力HFであってもよい。高周波電力HFの周波数は、27MHz以上100MHz以下であってもよい。バイアス電力は、基板支持部11の本体部111中の電極に与えられる高周波電力LFであってもよい。高周波電力LFの周波数は、高周波電力HFの周波数より小さくてもよい。高周波電力LFの周波数は、100kHz以上40.68MHz以下であってもよい。
- [0075] 高周波電力HF及び高周波電力LFは、周期CYで周期的に印加されてもよい。すなわち、高周波電力HF及び高周波電力LFのそれぞれはパルスであってもよい。周期CYは、第1期間CY1及び第2期間CY2を含み得る。第2期間CY2は第1期間CY1の後の期間である。第2期間CY2は第1期間CY1と交互の期間であってもよい。第1期間CY1は工程ST3に対応する。第1期間CY1において、プラズマPLを生成するための高周波電力HFが供給されてもよい。第2期間CY2は工程ST4に対応する。第2期間CY2において、高周波電力HFが供給されなくてもよいし、プラズマPLを生成するための高周波電力HFが供給されてもよい。第2期間CY2において供給され得る高周波電力HFは、第1期間CY1において供給される高周波電力HFよりも小さい。周期CYに対応する1サイクルが2回以上繰り返して実施されてもよい。周期CYを繰り返す工程は工程ST5に対

応する。周期CYを規定する周波数は、0.1Hz以上100kHz以下であってもよいし、10Hz以上100kHz以下であってもよい。周期CYの時間長は、周期CYを規定する周波数の逆数である。

[0076] 第1期間CY1において、高周波電力LFは高電力L2に維持され、高周波電力HFは高電力H2に維持され得る。第1期間CY1では、改質層ML及び炭素含有堆積物DPが形成され得る。第2期間CY2において、高周波電力LFは高電力L2よりも小さい低電力L1（例えば0W）に維持され、高周波電力HFは高電力H2よりも小さい低電力H1（例えば0W）に維持され得る。第2期間CY2では、改質層ML及び炭素含有堆積物DPは形成されず、改質層MLが除去され得る。図8において、高周波電力HF及び高周波電力LFは、同期したパルスであり得る。

[0077] 図9は、プラズマ処理装置に供給される高周波電力及びバイアス電力の時間変化の他の一例を示すタイミングチャートである。図9のタイミングチャートは、第1期間CY1の高周波電力LFの電力が異なること以外は図8のタイミングチャートと同じである。図9のタイミングチャートでは、周期CYの第1期間CY1が第3期間CY11及び第4期間CY12を含み得る。第4期間CY12は第3期間CY11の後の期間である。

[0078] 第3期間CY11において、高周波電力LFは低電力L1に維持され、高周波電力HFは高電力H2に維持され得る。第3期間CY11では、炭素含有堆積物DPの形成が促進される。第4期間CY12において、高周波電力LFは高電力L2に維持され、高周波電力HFは高電力H2に維持され得る。第4期間CY12では、改質層MLの形成が促進される。このように、高周波電力LFが供給される期間である第4期間CY12が、高周波電力HFが供給される期間である第1期間CY1より短くてもよい。

[0079] 図10は、プラズマ処理装置に供給される高周波電力及びバイアス電力の時間変化の他の一例を示すタイミングチャートである。図10のタイミングチャートは、第3期間CY11の高周波電力LFの電力が異なること以外は図9のタイミングチャートと同じである。図10のタイミングチャートでは

、第3期間CY11において、高周波電力LFは中電力L3（第1バイアス電力）に維持され、高周波電力HFは高電力H2に維持され得る。中電力L3は、低電力L1と高電力L2との間の電力であり得る。第3期間CY11では、炭素含有堆積物DPの形成が促進される。第4期間CY12において、高周波電力LFは高電力L2（第2バイアス電力）に維持される。

[0080] 図8～図10のタイミングチャートは以下のように変更されてもよい。

[0081] 高周波電力HFは、第1期間CY1の一部において高電力H2に維持され、第1期間CY1の他の一部において高電力H2とは異なり低電力L1よりも大きい電力に維持されてもよい。

[0082] 周期CYにおいて、高周波電力HFが高電力H2に維持されている期間が占める割合（高周波電力HFのデューティ比）は変更されてもよい。同様に、周期CYにおいて、高周波電力LFが高電力L2に維持されている期間が占める割合（高周波電力LFのデューティ比）は変更されてもよい。高周波電力HF及び高周波電力LFのデューティ比は、工程ST3において形成される改質層MLのほぼ全てが工程ST4において除去されるように調整されてもよい。

[0083] 時間が経過するに連れて、高電力H2、高電力L2、高周波電力HFのデューティ比、高周波電力LFのデューティ比、高周波電力HFの周期CYを規定する周波数及び高周波電力LFの周期CYを規定する周波数のうち少なくとも1つを変更してもよい。例えば、時間が経過するに連れて、高電力L2及び高電力H2を増加させてもよいし、高周波電力LFの周期CYを規定する周波数を低減してもよい。

[0084] 図11は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置が備えるエッチング装置を示す断面図である。プラズマ処理装置は、図11に示されるエッチング装置105を備えてもよい。エッチング装置105は、チャンバ140を備える。チャンバ140内にプラズマは生成されない。チャンバ140内には、基板Wを支持するための基板支持部142が設けられている。エッチング装置105は、チャンバ140内にガスを供給するためのガス供給部

１４３と、チャンバ１４０内の圧力を低下させるための排気システム１４４を備える。

[0085] チャンバ１４０は、チャンバ本体１５１と、蓋部１５２とを備える。チャンバ本体１５１は、側壁部１５１ａと底部１５１ｂとを有する。チャンバ本体１５１の上部は開口を有する。開口は、蓋部１５２により閉鎖される。側壁部１５１ａと底部１５１ｂとは、シール部材によって密閉される。

[0086] 蓋部１５２は、外側に位置する蓋部材１５５と、蓋部材１５５の内側に嵌め込まれるシャワーヘッド１５６とを有する。シャワーヘッド１５６は基板支持部１４２に臨むように設けられる。シャワーヘッド１５６は、本体１５７とシャワープレート１５８とを有する。本体１５７は、例えば円筒状の側壁１５７ａと上部壁１５７ｂとを有する。シャワープレート１５８は、本体１５７の底部に設けられる。本体１５７とシャワープレート１５８との間には空間１５９が形成されている。

[0087] 蓋部材１５５及び上部壁１５７ｂには、空間１５９まで貫通するガス導入路１６１が形成されている。ガス導入路１６１には、ガス供給部１４３のガス供給管１７１が接続される。

[0088] シャワープレート１５８には複数のガス吐出孔１６２が形成されている。ガス供給管１７１及びガス導入路１６１を通して空間１５９に導入されるガスは、ガス吐出孔１６２からチャンバ１４０内の空間に吐出される。

[0089] 側壁部１５１ａには、チャンバ１４０内の空間とチャンバ１４０外の空間との間で基板Ｗを搬送するためのゲート１５３が設けられる。ゲート１５３は、ゲートバルブ１５４により開閉可能である。

[0090] 基板支持部１４２は、チャンバ１４０の底部１５１ｂに接続される。基板支持部１４２内には、基板支持部１４２の温度を調節するための温度調節器１６５が設けられる。温度調節器１６５は、例えば水等の温度調節用媒体を流すための管路を備える。管路内を流れる温度調節用媒体と管路の外側部分との間で熱交換が行われることにより、基板支持部１４２の温度が調節される。これにより、基板支持部１４２上の基板Ｗの温度が制御される。

- [0091] ガス供給部 143 は、第 1 ガスを供給する第 1 ガス供給源 175 と、第 2 ガスを供給する第 2 ガス供給源 176 とを備える。第 1 ガスは例えば改質ガス MD である。第 2 ガスは例えば炭素含有プリカーサ PR である。第 1 ガス供給源 175 には、第 1 ガス供給管 172 の一端が接続される。第 1 ガス供給管 172 の他端はガス供給管 171 に接続される。第 2 ガス供給源 176 には、第 2 ガス供給管 173 の一端が接続される。第 2 ガス供給管 173 の他端はガス供給管 171 に接続される。第 1 ガス供給管 172 及び第 2 ガス供給管 173 のそれぞれには、流路の開閉動作及び流量制御を行う流量制御器 179 が設けられる。
- [0092] したがって、第 1 ガスは、第 1 ガス供給源 175 から第 1 ガス供給管 172 を経てシャワーヘッド 156 に供給される。第 2 ガスは、第 2 ガス供給源 176 から第 2 ガス供給管 173 を経てシャワーヘッド 156 に供給される。これらのガスは、シャワーヘッド 156 のガス吐出孔 162 からチャンバ 140 内の基板 W に向けて吐出される。
- [0093] 排気システム 144 は、チャンバ 140 の底部 151b に形成された排気口 181 に接続される排気管 182 を有する。排気システム 144 は、排気管 182 に設けられた自動圧力制御部 (APC: Automatic Pressure Control) 183 及び真空ポンプ 184 を有する。自動圧力制御部 183 は、チャンバ 140 内の圧力を制御することができる。真空ポンプ 184 は、チャンバ 140 内のガスをチャンバ 140 外に排出することができる。
- [0094] チャンバ 140 の側壁には、チャンバ 140 内の圧力を計測するための圧力計として 2 つのキャパシタンスマノメータ 186a, 186b が設けられる。キャパシタンスマノメータ 186a, 186b は、チャンバ 140 の側壁を貫通する。キャパシタンスマノメータ 186a は高圧力を計測できる。キャパシタンスマノメータ 186b は低圧力を計測できる。基板支持部 142 上の基板 W の近傍には、基板 W の温度を検出する温度センサが設けられてもよい。

- [0095] エッチング装置105のチャンバ140のゲート153は、真空搬送モジュール（V T M : V a c u u m T r a n s f e r M o d u l e）に接続されてもよい。真空搬送モジュールに図2のプラズマ処理装置1のプラズマ処理チャンバ10が接続されてもよい。これにより、減圧状態を維持したまま、エッチング装置105のチャンバ140とプラズマ処理装置1のプラズマ処理チャンバ10との間で基板Wを搬送できる。
- [0096] 方法MTでは、図2のプラズマ処理装置1のプラズマ処理チャンバ10において工程ST3が行われてもよい。その後、基板Wが真空搬送モジュールにより搬送され、図11のエッチング装置105のチャンバ140において工程ST4が行われてもよい。
- [0097] 図12は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置を示す図である。図12に示すプラズマ処理装置PSは、方法MTの実行のために用いられ得る。
- [0098] プラズマ処理装置PSは、台3a～3d、容器4a～4d、ローダモジュールLM、アライナAN、ロードロックモジュールLL1、LL2、プロセスモジュールPM1～PM6、搬送モジュールTF、及び制御部2を備えている。なお、プラズマ処理装置PSにおける台の個数、容器の個数、ロードロックモジュールの個数は1つ以上の任意の個数であり得る。また、プラズマ処理装置PSにおけるプロセスモジュールの個数は、二以上の任意の個数であり得る。
- [0099] 台3a～3dは、ローダモジュールLMの一縁に沿って配列されている。容器4a～4dはそれぞれ、台3a～3d上に搭載されている。容器4a～4dの各々は、例えば、FOUP（F r o n t O p e n i n g U n i f i e d P o d）と称される容器である。容器4a～4dの各々は、その内部に基板Wを収容するように構成されている。
- [0100] ロータモジュールLMは、チャンバを有する。ローダモジュールLMのチャンバ内の圧力は、大気圧に設定される。ローダモジュールLMは、搬送装置TU1を有する。搬送装置TU1は、例えば多関節ロボットであり、制御

部2によって制御される。搬送装置TU1は、ローダモジュールLMのチャンバを介して基板Wを搬送するように構成されている。搬送装置TU1は、容器4a～4dの各々とアライナANとの間、アライナANとロードロックモジュールLL1～LL2の各々との間、ロードロックモジュールLL1～LL2の各々と容器4a～4dの各々との間で、基板Wを搬送し得る。アライナANは、ローダモジュールLMに接続されている。アライナANは、基板Wの位置の調整（位置の較正）を行うように構成されている。

[0101] ロードロックモジュールLL1及びロードロックモジュールLL2の各々は、ローダモジュールLMと搬送モジュールTFとの間に設けられている。ロードロックモジュールLL1及びロードロックモジュールLL2の各々は、予備減圧室を提供している。

[0102] 搬送モジュールTFは、ロードロックモジュールLL1及びロードロックモジュールLL2の各々にゲートバルブを介して接続されている。搬送モジュールTFは、減圧可能な搬送チャンバTCを有している。搬送モジュールTFは、搬送装置TU2を有している。搬送装置TU2は、例えば、多関節ロボットであり、制御部2によって制御される。搬送装置TU2は、搬送チャンバTCを介して基板Wを搬送するように構成されている。搬送装置TU2は、ロードロックモジュールLL1～LL2の各々とプロセスモジュールPM1～PM6の各々との間、及び、プロセスモジュールPM1～PM6のうち任意の二つのプロセスモジュールの間において、基板Wを搬送し得る。

[0103] プロセスモジュールPM1～PM6の各々は、専用の基板処理を行うように構成された処理装置である。プロセスモジュールPM1～PM6のうち1つのプロセスモジュールは、図2のプラズマ処理チャンバ10であってもよい。プロセスモジュールPM1～PM6のうち別の1つのプロセスモジュールは、図11のチャンバ140であってもよい。プロセスモジュールPM1～PM6のうち1つのプロセスモジュールは、エッチング量をモニタするモニタ装置としての膜厚計を備えてもよい。あるいは、搬送モジュールTFが膜厚計を備えてもよい。この場合、1つのプロセスモジュールから別の1つ

のプロセスモジュールに基板Wを搬送する間にエッチング量を測定することができる。

[0104] プラズマ処理装置P Sにおいて、制御部2は、プラズマ処理装置P Sの各部を制御するように構成されている。プラズマ処理装置P Sは、プロセスモジュール間で基板Wを大気に接触させることなく搬送することができる。

[0105] 以上、種々の例示的实施形態について説明してきたが、上述した例示的实施形態に限定されることなく、様々な追加、省略、置換、及び変更がなされてもよい。また、異なる実施形態における要素を組み合わせることで他の実施形態を形成することが可能である。

[0106] 以上の説明から、本開示の種々の実施形態は、説明の目的で本明細書で説明されており、本開示の範囲及び主旨から逸脱することなく種々の変更をなし得ることが、理解されるであろう。したがって、本明細書に開示した種々の実施形態は限定することを意図しておらず、真の範囲と主旨は、添付の特許請求の範囲によって示される。

符号の説明

[0107] 1…プラズマ処理装置、2…制御部、10…プラズマ処理チャンバ、11…基板支持部、12…プラズマ生成部、20…ガス供給部、MD…改質ガス、ML…改質層、PR…炭素含有プリカーサ、R1…第1領域、R1a…表面、R2…第2領域、W…基板。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 第1材料を含む第1領域と、前記第1材料とは異なる第2材料を含む第2領域とを備える基板を提供する工程と、
- (b) 前記第1領域の表面を改質するための改質ガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、
- (c) 第1高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサとを含む混合ガスから生成されるプラズマにより、前記第1領域の前記表面を改質して改質層を形成する工程と、
- (d) 前記第1高周波電力の供給を停止して、又は前記第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力を供給して、前記改質層と前記炭素含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去する工程と、
- を含む、プラズマ処理方法。
- [請求項2] 前記第1領域は金属含有膜を含み、前記第2領域はマスクを含む、請求項1に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項3] 前記炭素含有プリカーサが金属を含有しない、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項4] 前記炭素含有プリカーサは、アルコール、 β -ジケトン、アミジン、アセトアミジン及び β -ジケチミンのうち少なくとも1つを含む、請求項3に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項5] 前記(c)及び前記(d)を含む期間において、前記改質ガス及び前記炭素含有プリカーサが連続的に供給される、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項6] (e) 前記(c)及び前記(d)を繰り返す工程を更に含む、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項7] 前記(d)において前記基板が加熱される、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項8] 前記改質ガスが、ハロゲン含有ガス及び酸素含有ガスのうち少なく

とも1つを含む、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。

[請求項9] 前記改質ガスが、フッ素含有ガス及び塩素含有ガスのうち少なくとも1つを含む、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。

[請求項10] 前記改質ガスが、フルオロカーボンガス、HFガス、NF₃ガス、SF₆ガス、クロロカーボンガス、Cl₂ガス、NCl₃ガス、SCl₆ガス、O₂ガス、COガス及びCO₂ガスからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。

[請求項11] 前記(d)において、プラズマが生成されないように前記第1高周波電力の供給が停止される、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。

[請求項12] 前記(c)において前記第2領域上に炭素含有堆積物が形成される、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。

[請求項13] 前記(c)において、前記基板を支持する基板支持器中の電極にバイアス電力が供給される、請求項1又は2に記載のプラズマ処理方法。

[請求項14] 前記バイアス電力が供給される期間は、前記第1高周波電力が供給される期間よりも短い、請求項13に記載のプラズマ処理方法。

[請求項15] 前記バイアス電力は、第1バイアス電力と、前記第1バイアス電力よりも大きい第2バイアス電力とを含む、請求項13に記載のプラズマ処理方法。

[請求項16] (a) 金属含有膜と前記金属含有膜上のマスクとを備える基板を提供する工程と、

(b) 前記金属含有膜の表面を改質するための改質ガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、

(c) 第1高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサとを含む混合ガスから生成されるプラズマにより、前記金属含有膜の前記表面を改質して改質層を形成する工程と、

(d) 前記第1高周波電力の供給を停止して前記改質層と前記炭素

含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去する工程と、

を含む、プラズマ処理方法。

[請求項17]

(a) 電極を含む基板支持器上に、金属を含む第1領域と、前記金属以外の元素を含む第2領域とを備える基板を提供する工程と、

(b) ハロゲン及び酸素のうち少なくとも1つを含むガスと、炭素含有プリカーサとを供給する工程と、

(c) 前記第1領域を除去する工程と、
を含む、

前記(c)は、

(c1) 第1高周波電力を供給する第1期間と、

(c2) 前記第1期間と交互の第2期間であって、前記第1高周波電力を供給しない又は前記第1高周波電力よりも小さい第2高周波電力を供給する第2期間と、
を含む、プラズマ処理方法。

[請求項18]

前記第1高周波電力及び前記第2高周波電力は、プラズマ生成用の高周波電力である、請求項17に記載のプラズマ処理方法。

[請求項19]

チャンバと、

前記チャンバ内において基板を支持するための基板支持器であり、前記基板は、第1材料を含む第1領域と、前記第1材料とは異なる第2材料を含む第2領域とを備える、基板支持器と、

前記第1領域の表面を改質するための改質ガスと炭素含有プリカーサとを前記チャンバ内に供給するように構成されたガス供給部と、

前記チャンバ内で第1高周波電力の供給によって前記改質ガスと前記炭素含有プリカーサとを含む混合ガスからプラズマを生成するように構成されたプラズマ生成部と、

制御部と、

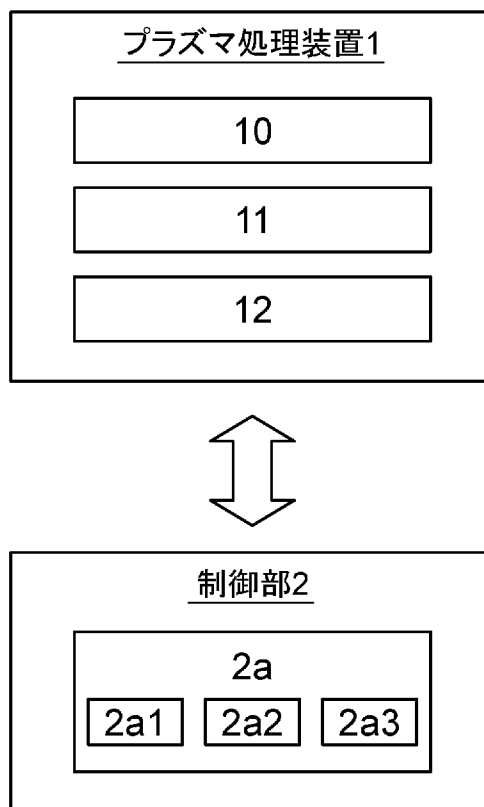
を備え、

前記制御部は、

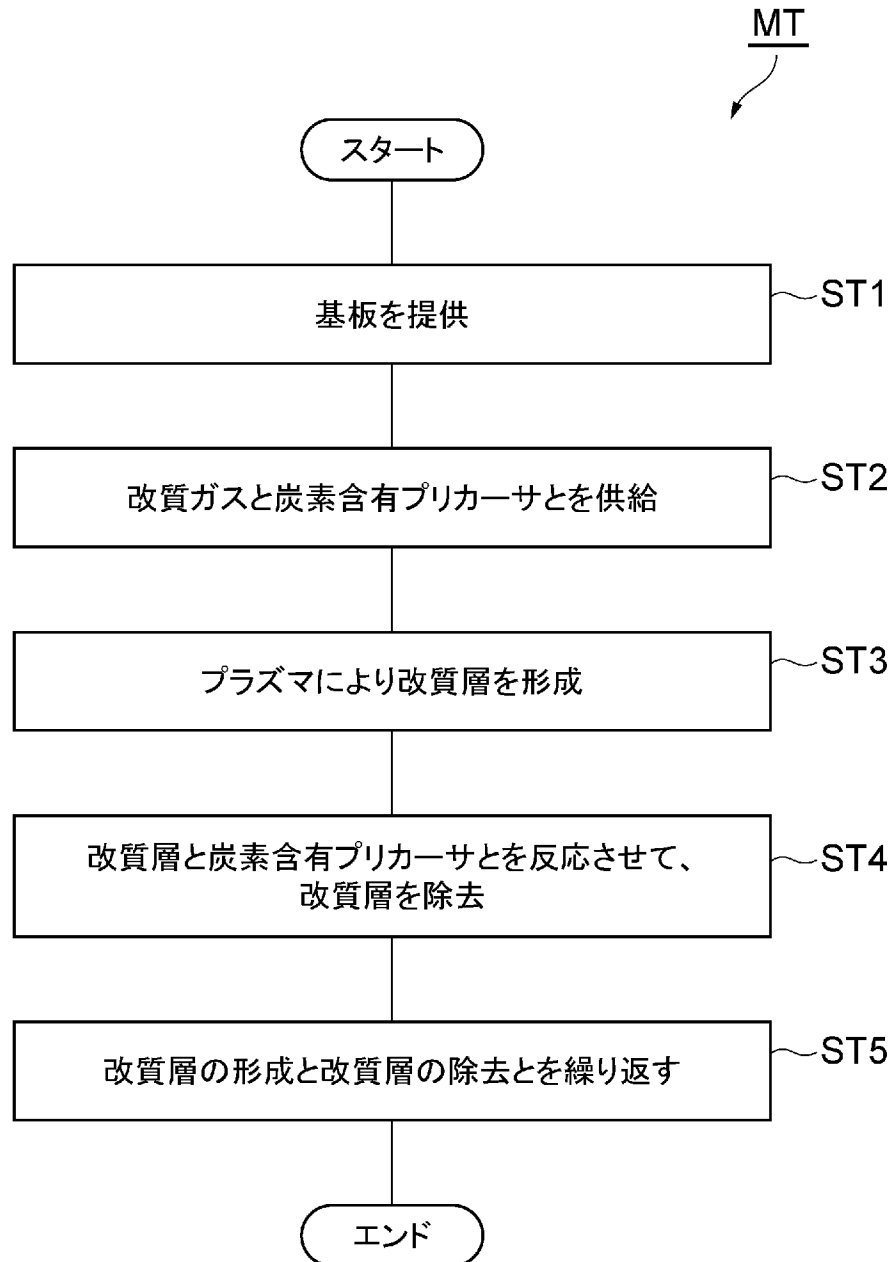
前記プラズマにより、前記第 1 領域の前記表面を改質して改質層を形成し、

前記第 1 高周波電力の供給を停止して、又は前記第 1 高周波電力よりも小さい第 2 高周波電力を供給して、前記改質層と前記炭素含有プリカーサとを反応させることにより、前記改質層を除去するように、前記ガス供給部及び前記プラズマ生成部を制御するように構成される、プラズマ処理装置。

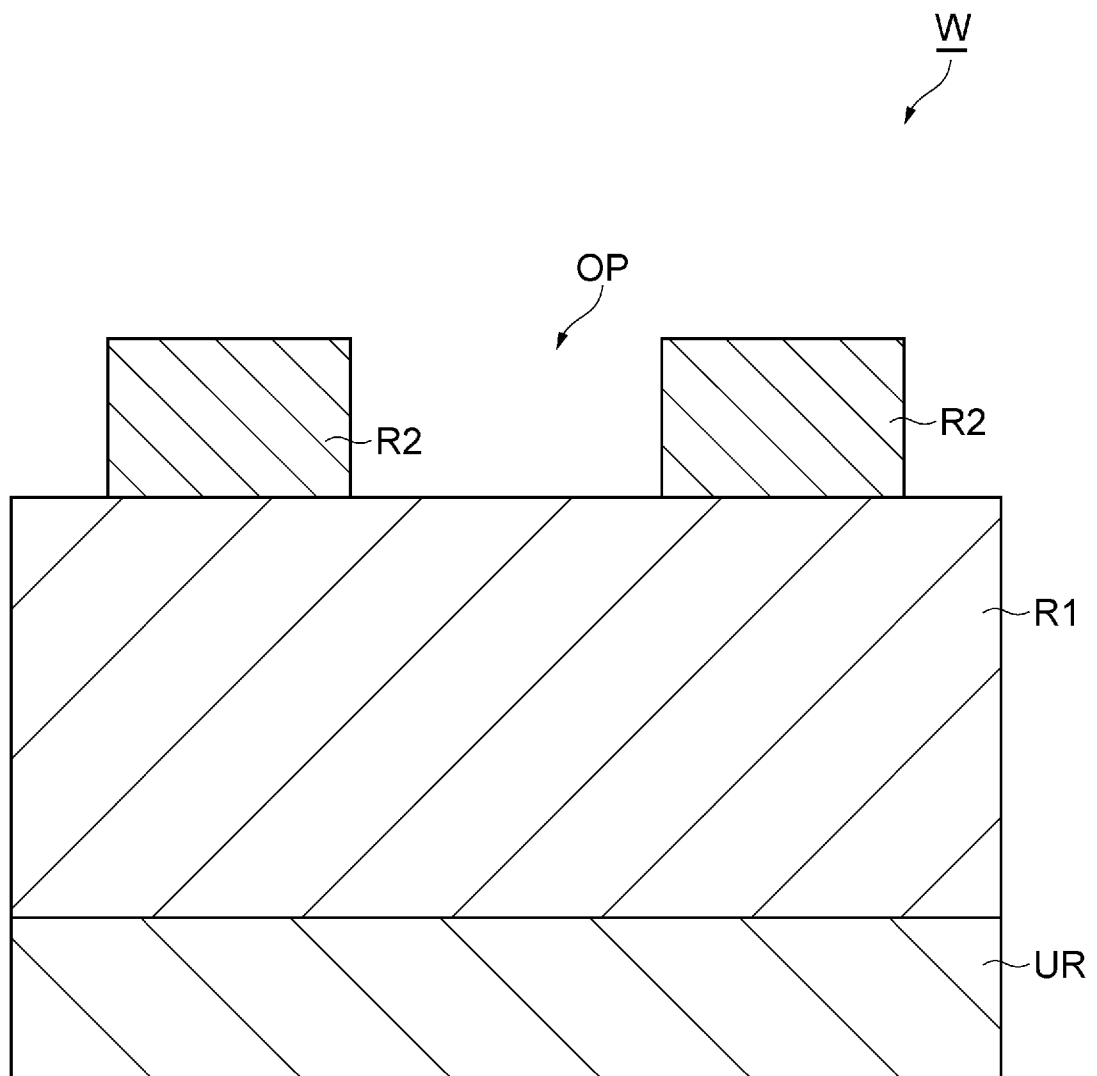
[図1]



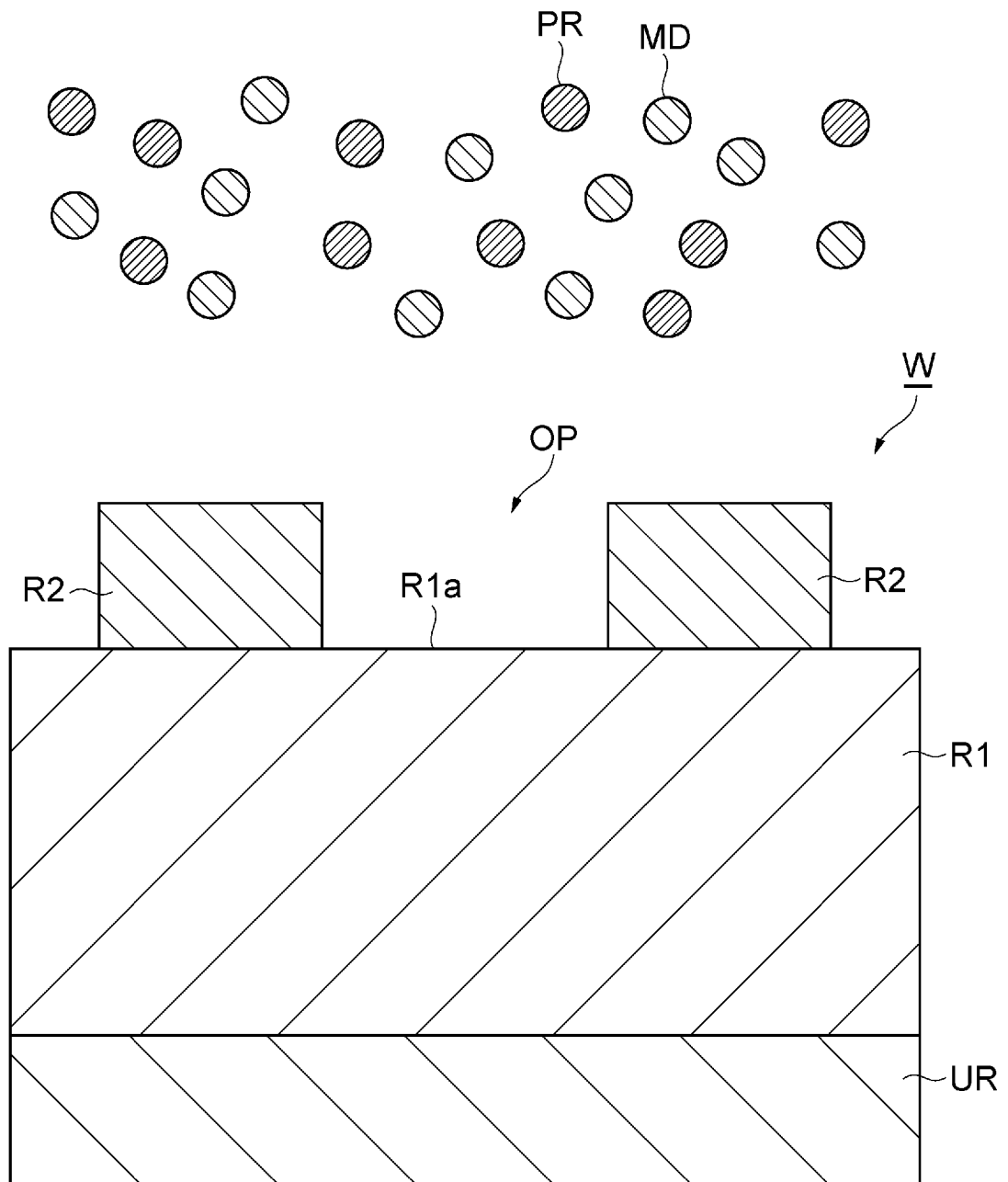
[図3]



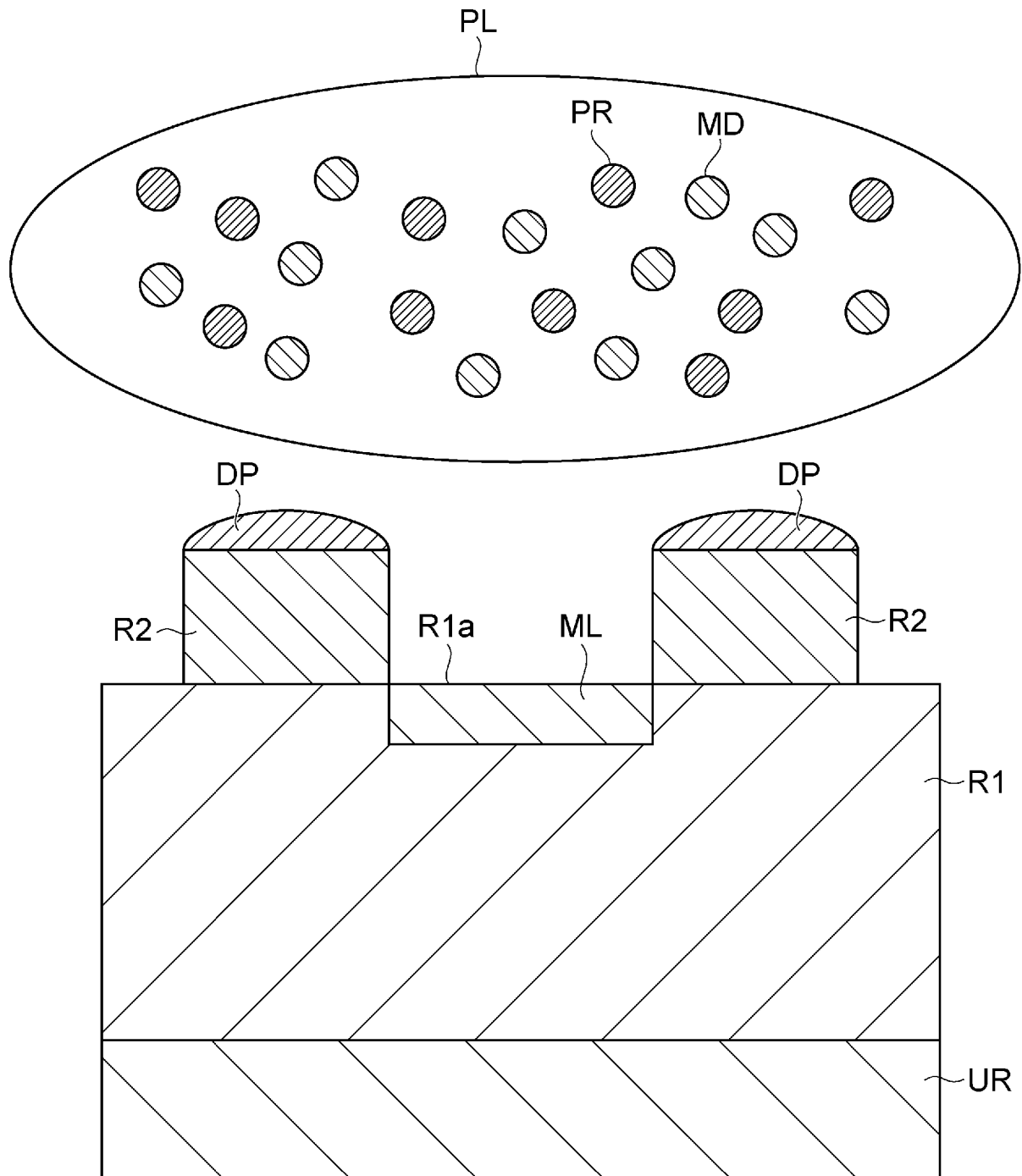
[図4]



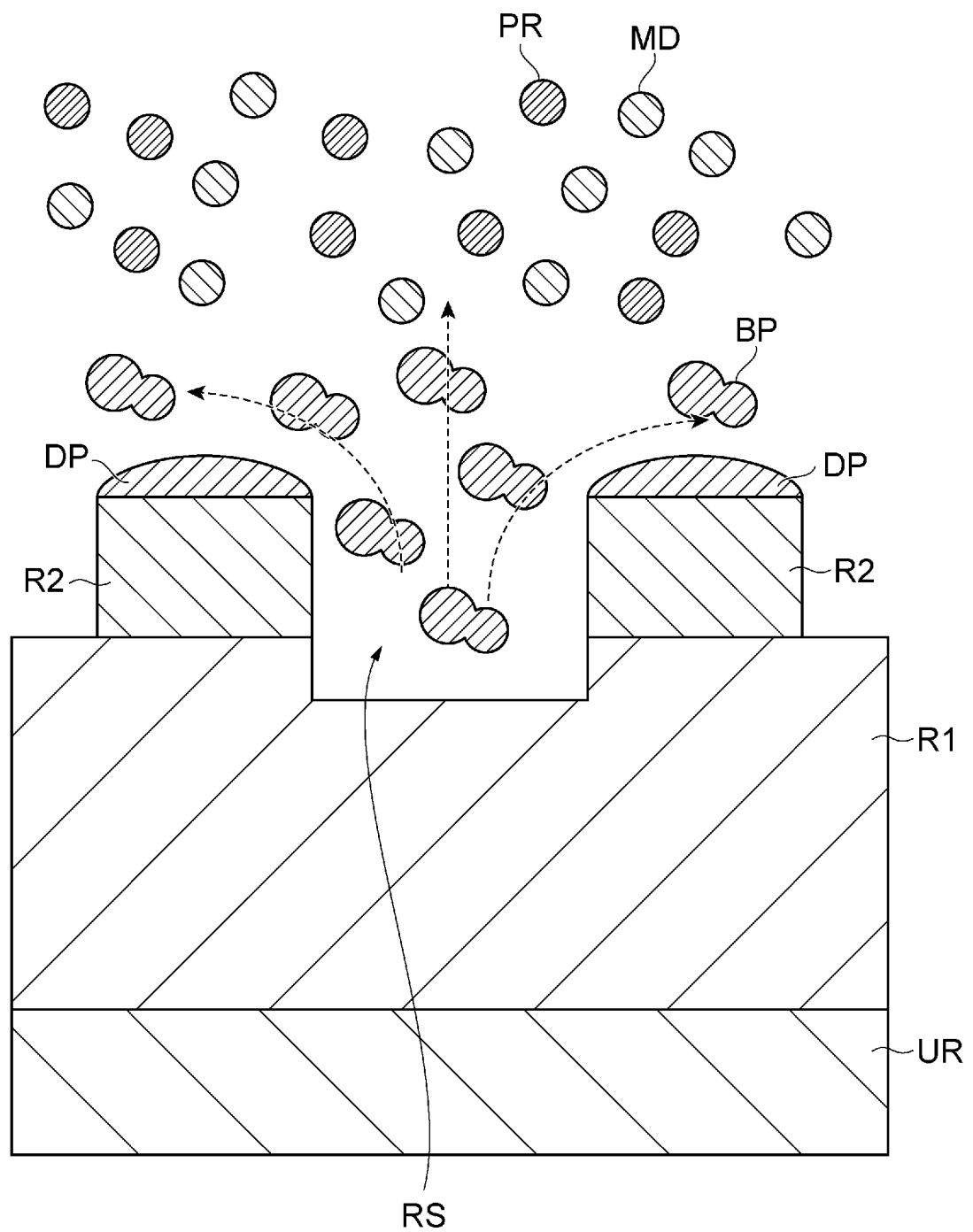
[図5]



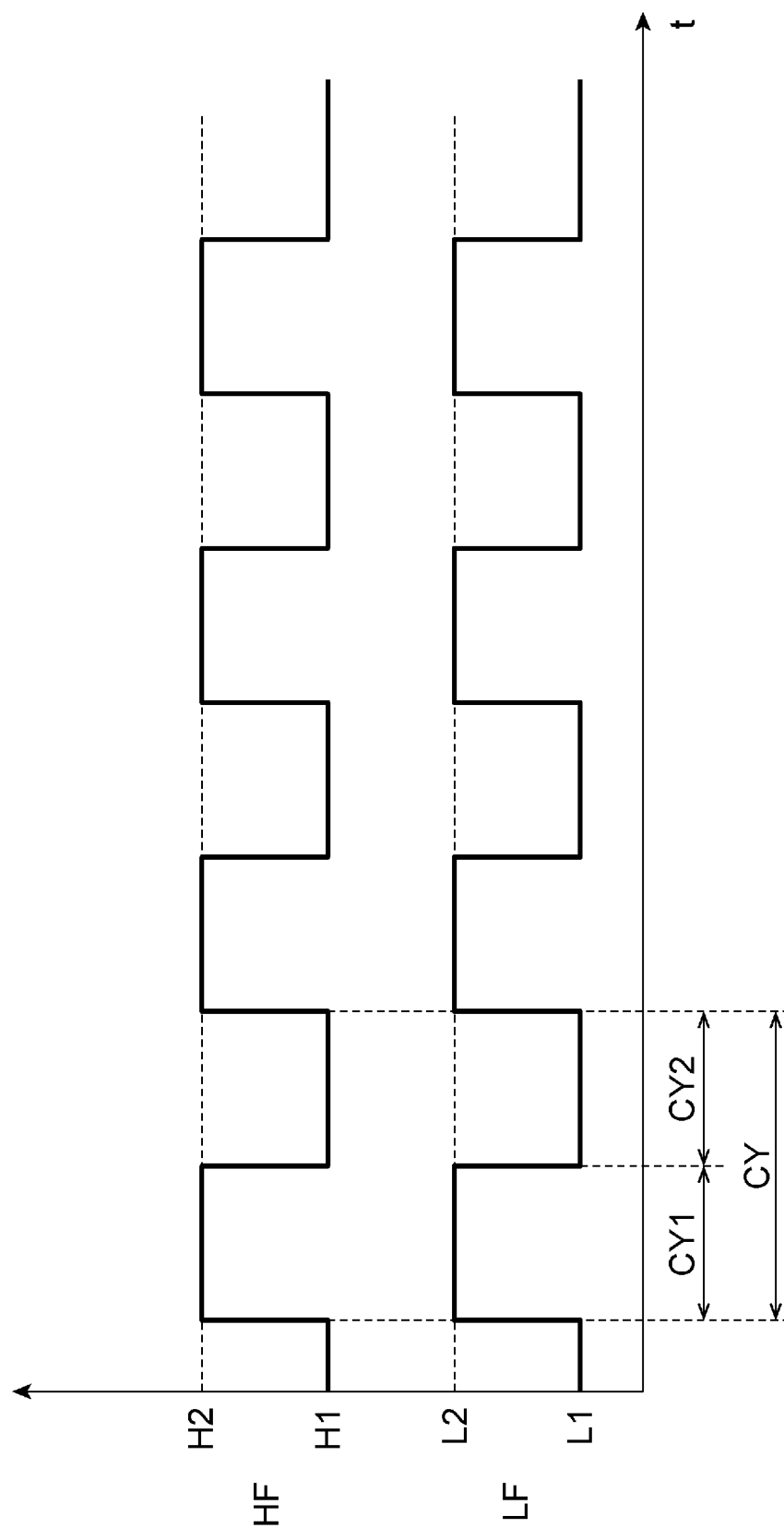
[図6]



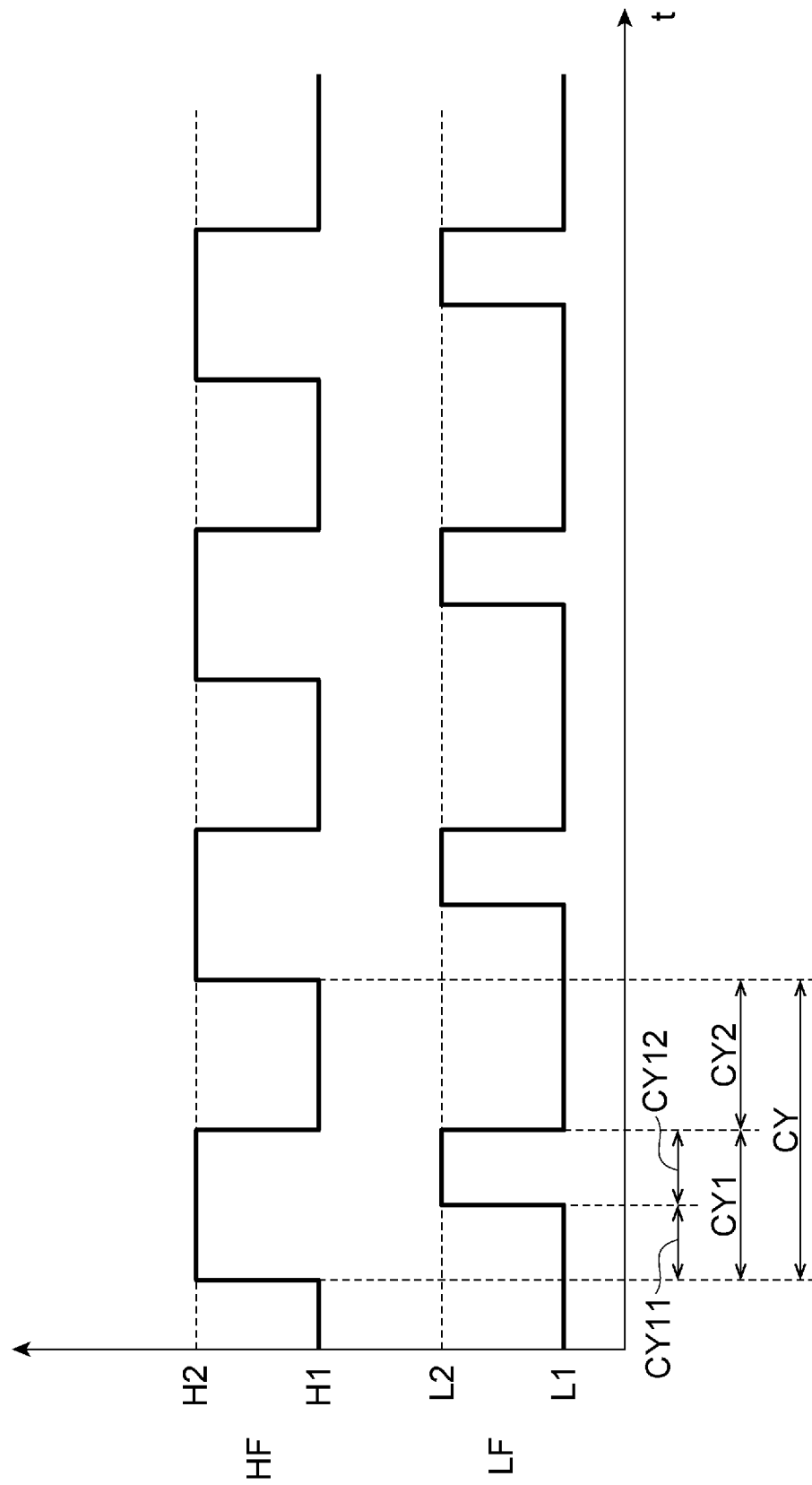
[図7]



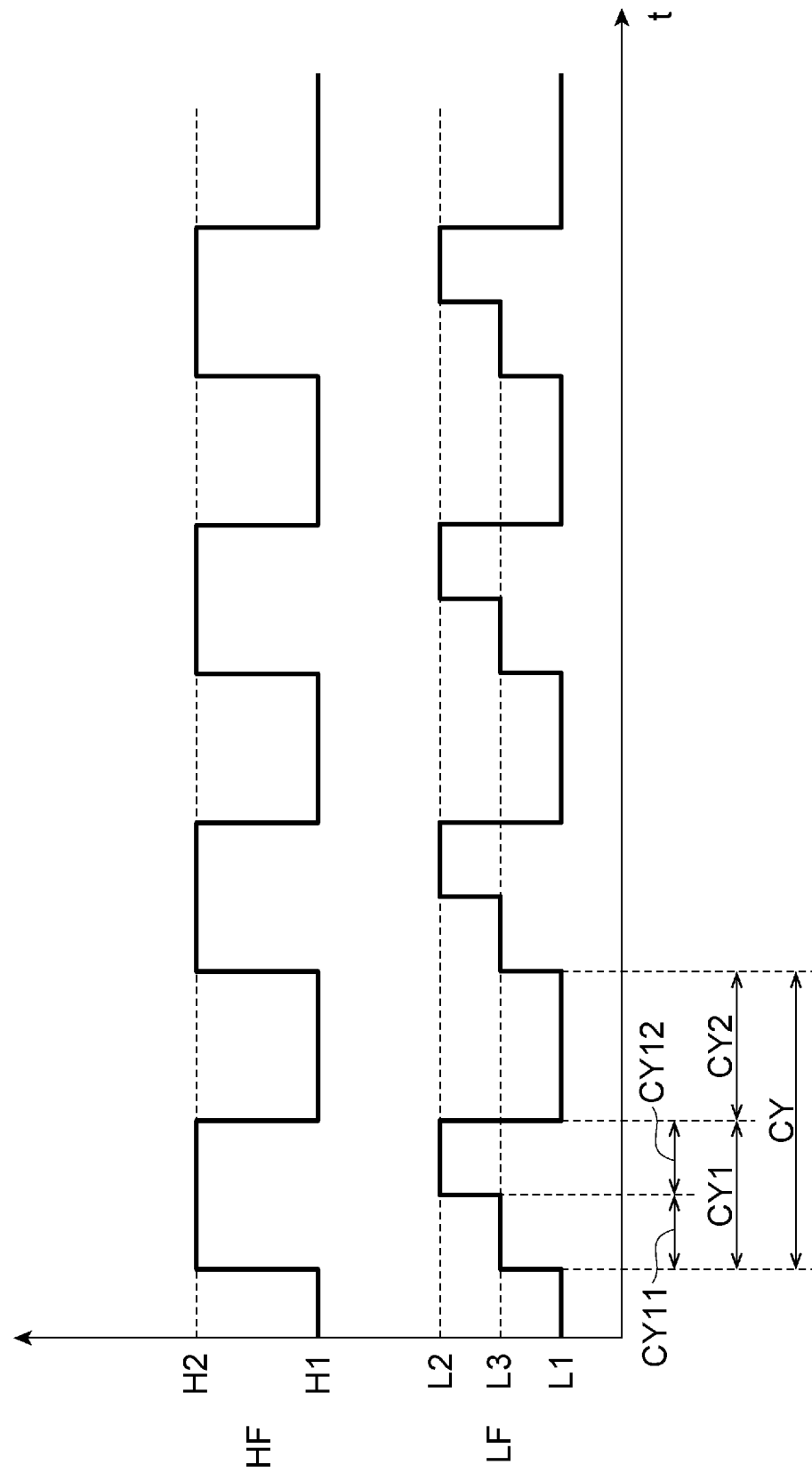
[図8]



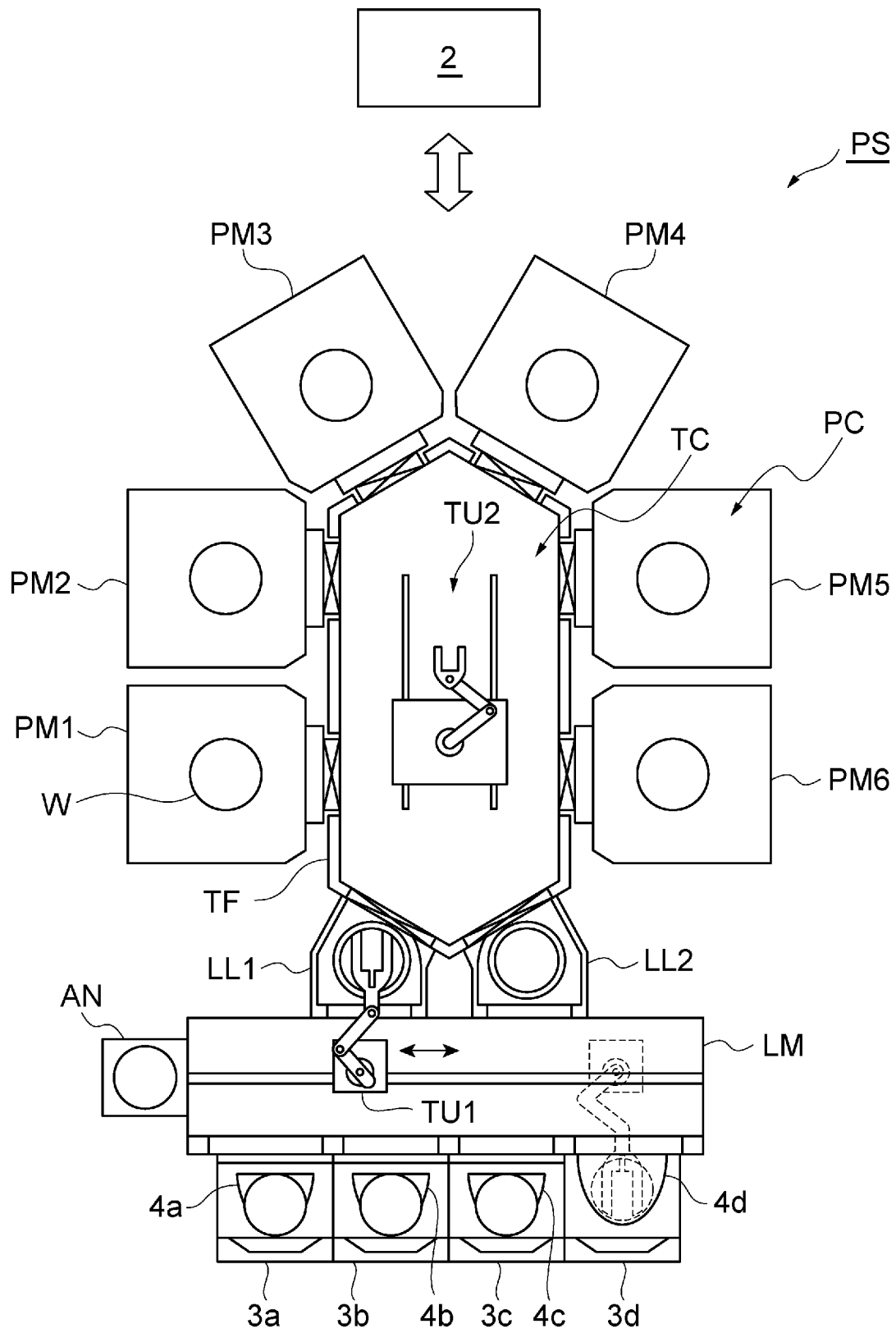
[図9]



[図10]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/3065**(2006.01)i

FI: H01L21/302 105A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-82019 A (TOKYO ELECTRON LTD) 16 May 2016 (2016-05-16) paragraphs [0034]-[0039], [0043]-[0045], [0051]-[0061], [0073], fig. 1-2, 4, 7-8	1-3, 5-11, 16-19
Y	paragraphs [0034]-[0039], [0043]-[0045], [0051]-[0061], [0073], fig. 1-2, 4, 7-8	12-15
A	entire text, all drawings	4
Y	JP 11-340213 A (HITACHI LTD) 10 December 1999 (1999-12-10) paragraphs [0028]-[0031], fig. 1-2	12-15
A	entire text, all drawings	4
X	JP 6-268271 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 22 September 1994 (1994-09-22) paragraphs [0050]-[0059], [0114]-[0116], fig. 1, 11	17
A	entire text, all drawings	4
X	JP 2001-160549 A (MATSUSHITA ELECTRONICS INDUSTRY CORP) 12 June 2001 (2001-06-12) paragraphs [0049]-[0051], [0059]-[0069], fig. 1, 6-7	17
A	entire text, all drawings	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2023

Date of mailing of the international search report

20 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-521232 A (APPLIED MATERIALS, INC.) 06 April 2022 (2022-04-06) paragraphs [0014], [0018]-[0020], [0023], [0027], [0030]-[0031], [0036], [0038]-[0039], [0049]-[0056], fig. 1-3	17
A	entire text, all drawings	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/016122

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-82019	A	16 May 2016	US 2017/0222139 A1 paragraphs [0055]-[0060], [0064]-[0066], [0072]-[0081], [0094], fig. 1-2, 4, 7-8 CN 106716662 A KR 10-2017-0072870 A	
JP	11-340213	A	10 December 1999	US 2004/0058541 A1 paragraphs [0038]-[0041], fig. 1-2 KR 10-0528685 B1	
JP	6-268271	A	22 September 1994	(Family: none)	
JP	2001-160549	A	12 June 2001	(Family: none)	
JP	2022-521232	A	06 April 2022	US 2020/0273705 A1 paragraphs [0019], [0023]- [0024], [0028], [0032], [0035]- [0036], [0041], [0043]-[0044], [0054]-[0061], fig. 1-3 CN 113490997 A KR 10-2021-0121264 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/3065(2006.01)i FI: H01L21/302 105A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/3065		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-82019 A（東京エレクトロン株式会社）16.05.2016（2016-05-16） 段落 [0034]-[0039], [0043]-[0045], [0051]-[0061], [0073], 図 1-2, 4, 7-8	1-3, 5-11, 16-19
Y	段落 [0034]-[0039], [0043]-[0045], [0051]-[0061], [0073], 図 1-2, 4, 7-8	12-15
A	全文, 全図	4
Y	JP 11-340213 A（株式会社日立製作所）10.12.1999（1999-12-10） 段落 [0028]-[0031], 図 1-2	12-15
A	全文, 全図	4
X	JP 6-268271 A（三菱電機株式会社）22.09.1994（1994-09-22） 段落 [0050]-[0059], [0114]-[0116], 図 1, 11	17
A	全文, 全図	4
X	JP 2001-160549 A（松下電子工業株式会社）12.06.2001（2001-06-12） 段落 [0049]-[0051], [0059]-[0069], 図 1, 6-7	17
A	全文, 全図	4
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.06.2023		国際調査報告の発送日 20.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 加藤 芳健 50 6312 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2022-521232 A (アブライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 06.04.2022 (2022 - 04 - 06) 段落 [0014], [0018]-[0020], [0023], [0027], [0030]-[0031], [0036], [0038]-[0039], [0049]-[0056], 図 1-3	17
A	全文, 全図	4

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/016122

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-82019	A	16.05.2016	US 2017/0222139 A1 段落 [0055]-[0060], [0064]-[0066], [0072]- [0081], [0094], 図 1-2, 4, 7-8 CN 106716662 A KR 10-2017-0072870 A	
JP	11-340213	A	10.12.1999	US 2004/0058541 A1 段落 [0038]-[0041], 図 1-2 KR 10-0528685 B1	
JP	6-268271	A	22.09.1994	(ファミリーなし)	
JP	2001-160549	A	12.06.2001	(ファミリーなし)	
JP	2022-521232	A	06.04.2022	US 2020/0273705 A1 段落 [0019], [0023]- [0024], [0028], [0032], [0035]-[0036], [0041], [0043]-[0044], [0054]- [0061], 図 1-3 CN 113490997 A KR 10-2021-0121264 A	