

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034396 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071409
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 7 日(07.08.2013)
- (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 2012-186344 2012 年 8 月 27 日(27.08.2012) JP
61/695,630 2012 年 8 月 31 日(31.08.2012) US
- (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: 原田 彰俊(HARADA, Akitoshi); 〒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: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

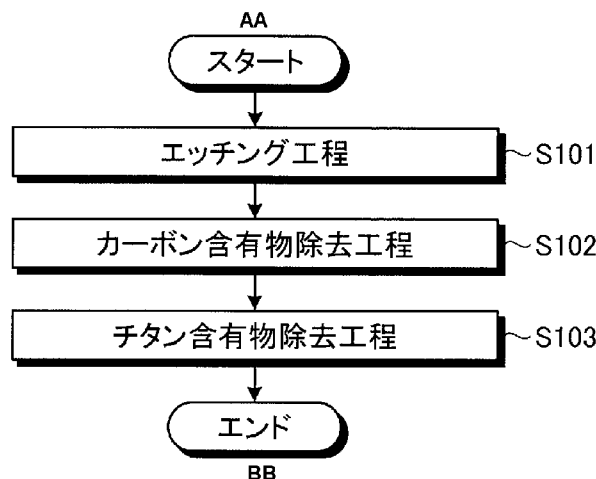
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: プラズマ処理方法、及びプラズマ処理装置



S101 ETCHING STEP
S102 CARBON-CONTAINING-MATERIAL ELIMINATION STEP
S103 TITANIUM-CONTAINING-MATERIAL ELIMINATION STEP
AA START
BB END

(57) Abstract: This plasma processing method executes an etching step (S101) for supplying a first fluorine-containing gas to a plasma processing space, and using the plasma of the first fluorine-containing gas, etching a substrate to be processed. Next, the plasma processing method executes a carbon-containing-material elimination step (S102) for supplying O₂ gas to the plasma processing space, and using the plasma of the O₂ gas, eliminating adhered carbon-containing material after the etching step with respect to a member with a surface disposed facing the plasma processing space. Next, the plasma processing method executes a titanium-containing-material elimination step (S103) for supplying a nitrogen-containing gas and second fluorine-containing gas into the plasma processing space, and using nitrogen-containing gas and second fluorine-containing gas plasma, eliminating adhered titanium-containing material after the etching step with respect to the member.

(57) 要約: 本実施形態のプラズマ処理方法は、まず、第1のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いて被処理基板をエッチングするエッチング工程を実行する (S101)。次に、プラズマ処理方法は、O₂ガスをプラズマ処理空間に供給し、プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材に対してエッチング工程の後に付着したカーボン

含有物をO₂ガスのプラズマを用いて除去するカーボン含有物除去工程を実行する (S102)。次に、プラズマ処理方法は、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、部材に対してエッチング工程の後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去するチタン含有物除去工程を実行する (S103)。

WO 2014/034396 A1

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] 本発明の種々の側面及び実施形態は、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] 半導体の製造プロセスでは、薄膜の堆積又はエッチング等を目的としたプラズマ処理を実行するプラズマ処理装置が広く用いられている。プラズマ処理装置としては、例えば薄膜の堆積処理を行うプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 装置や、エッチング処理を行うプラズマエッチング装置等が挙げられる。

[0003] プラズマ処理装置は、例えば、プラズマ処理空間を画成する処理容器、処理容器内に被処理基板を設置する試料台、及びプラズマ反応に必要な処理ガスを処理室内に導入するためのガス供給系などを備える。また、プラズマ処理装置は、処理室内の処理ガスをプラズマ化するため、マイクロ波、RF波などの電磁エネルギーを供給するプラズマ生成機構、及びバイアス電圧を試料台に印加し、試料台上に設置された被処理基板に向けてプラズマ中のイオンを加速するためのバイアス電圧印加機構などを備える。

[0004] ところで、プラズマ処理装置においては、デュアルダマシン配線用の絶縁膜が形成された被処理基板をエッチングする際に、絶縁膜にエッチングパターンが形成されるように、絶縁膜の表面に耐プラズマ性を有するマスク膜を形成することが知られている。この点、例えば特許文献1には、被処理基板の絶縁膜の表面にチタン含有物（例えばTiN）のマスク膜を形成し、マスク膜をプラズマ処理空間に対向させて処理容器内に配置し、マスク膜をマスクとして被処理基板をエッチングすることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-216964号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来技術では、被処理基板のエッチング特性が経時劣化する恐れがあるという問題がある。すなわち、従来技術では、TiNのマスク膜をマスクとして被処理基板をエッチングする場合に、エッチングパターンの開口部の絶縁膜のエッチングと同時にマスク膜自体がエッチングされる。このため、従来技術では、エッチングされたマスク膜から生じたチタン含有物などの付着物がプラズマ処理空間に対面する各種部材に累積的に付着してプラズマ処理空間内のプラズマ密度が変動し、その結果、被処理基板のエッチング特性が経時劣化する恐れがある。特に、複数ロットの被処理基板を処理すると、この経時劣化が顕著となる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一側面に係るプラズマ処理方法は、プラズマ処理装置におけるプラズマ処理方法である。プラズマ処理方法は、第1の工程と、第2の工程と、第3の工程を含む。第1の工程は、第1のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、絶縁膜の表面にチタン含有物のマスク膜が形成された被処理基板を前記第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いてエッチングする。第2の工程は、O₂ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材に対して前記第1の工程の後に付着したカーボン含有物を前記O₂ガスのプラズマを用いて除去する。第3の工程は、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記部材に対して前記第1の工程の後に付着したチタン含有物を前記窒素含有ガス及び前記第2のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する。

発明の効果

[0008] 本発明の種々の側面及び実施形態によれば、被処理基板のエッチング特性の経時劣化を抑制することができるプラズマ処理方法、及びプラズマ処理装

置が実現される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図 1 は、一実施形態に係るプラズマ処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

[図2A] 図 2 A は、一実施形態に係るプラズマ処理装置を用いてエッチングされる前のウェハの構成例を示す図である。

[図2B] 図 2 B は、一実施形態に係るプラズマ処理装置を用いてエッチングされた後のウェハの構成例を示す図である。

[図3A] 図 3 A は、チタン含有物の除去に寄与する要素を選定する実験計画法を実行した結果を示す図である。

[図3B] 図 3 B は、チタン含有物の除去に寄与する要素を選定する実験計画法を実行した結果を示す図である。

[図3C] 図 3 C は、チタン含有物の除去に寄与する要素を選定する実験計画法を実行した結果を示す図である。

[図3D] 図 3 D は、チタン含有物の除去に寄与する要素を選定する実験計画法を実行した結果を示す図である。

[図4] 図 4 は、プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材ごとのチタン含有物のエッチング量を示す図である。

[図5A] 図 5 A は、本実施形態のプラズマ処理のモデルを示す図である。

[図5B] 図 5 B は、本実施形態のプラズマ処理のモデルを示す図である。

[図5C] 図 5 C は、本実施形態のプラズマ処理のモデルを示す図である。

[図6] 図 6 は、第 1 実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[図7] 図 7 は、第 2 実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[図8] 図 8 は、第 3 実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[図9] 図 9 は、第 4 実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[図10A] 図 10 A は、本実施形態のプラズマ処理方法による効果を説明するための図（その 1）である。

[図10B] 図 10 B は、本実施形態のプラズマ処理方法による効果を説明するた

めの図（その１）である。

[図11]図 1 1 は、本実施形態のプラズマ処理方法による効果を説明するための図（その２）である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照して種々の実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。

[0011] プラズマ処理方法は、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、絶縁膜の表面にチタン含有物のマスク膜が形成された被処理基板を第 1 のフッ素含有ガスのプラズマを用いてエッチングする第 1 の工程と、 O_2 ガスをプラズマ処理空間に供給し、プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材に対して第 1 の工程の後に付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する第 2 の工程と、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、部材に対して第 1 の工程の後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第 3 の工程とを含む。

[0012] プラズマ処理方法は、1 つの実施形態において、第 2 の工程と第 3 の工程との間に、第 3 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、部材に対して第 1 の工程の後に付着したチタン含有物を第 3 のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第 4 の工程をさらに含む。

[0013] プラズマ処理方法は、1 つの実施形態において、プラズマ処理装置が、第 1 の工程を実行した後に第 2 の工程及び第 3 の工程を少なくとも 2 回繰り返して実行する。

[0014] プラズマ処理方法は、1 つの実施形態において、窒素含有ガスは、 N_2 ガス又は NF_3 ガスであり、第 2 のフッ素含有ガスは、 CF_4 ガス、 C_4F_8 ガス又は CHF_3 ガスである。

[0015] プラズマ処理装置は、1 つの実施形態において、絶縁膜の表面にチタン含有物のマスク膜が形成された被処理基板が配置されるプラズマ処理空間を画成する処理容器と、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給する第

1 のガス供給部と、 O_2 ガスをプラズマ処理空間に供給する第 2 のガス供給部と、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給する第 3 のガス供給部と、第 1 のガス供給部から第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、第 1 のフッ素含有ガスのプラズマを用いて被処理基板をエッチングする第 1 の工程と、第 2 のガス供給部から O_2 ガスをプラズマ処理空間に供給し、プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材に対して第 1 の工程の後に付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する第 2 の工程と、第 3 のガス供給部から窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、部材に対して第 1 の工程の後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第 3 の工程とを実行する制御部とを備える。

[0016] 図 1 は、一実施形態に係るプラズマ処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。図 1 に示すように、プラズマ処理装置 1 は、プラズマ処理を行うためのプラズマ処理空間 S を画成する略円筒状の処理容器 11 を有している。処理容器 11 は、接地線 12 により電氣的に接続されて接地されている。また、処理容器 11 の表面は、プラズマ処理空間 S に対向している。すなわち、処理容器 11 は、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて設けられている。

[0017] 処理容器 11 内には、被処理基板としてのウェハ W を保持するウェハチャック 10 が設けられている。ウェハチャック 10 によって保持されるウェハ W は、後述するウェハ W のマスク膜 D2 をプラズマ処理空間 S に対向させて配置される。ウェハチャック 10 は、その下面を下部電極としてのサセプタ 13 により支持されている。サセプタ 13 は、例えばアルミニウム等の金属により略円盤状に形成されている。処理容器 11 の底部には、絶縁板 14 を介して支持台 15 が設けられ、サセプタ 13 はこの支持台 15 の上面に支持されている。ウェハチャック 10 の内部には電極（図示せず）が設けられており、当該電極に直流電圧を印加することにより生じる静電気力でウェハ W を吸着保持することができるよう構成されている。

[0018] サセプタ 13 の上面であってウェハチャック 10 の外周部には、プラズマ処理の均一性を向上させるための、例えばシリコンからなる導電性のフォーカスリング 20 が設けられている。サセプタ 13、支持台 15 及びフォーカスリング 20 は、例えば石英からなる円筒部材 21 によりその外側面が覆われている。また、フォーカスリング 20 の表面は、プラズマ処理空間 S に対向している。すなわち、フォーカスリング 20 は、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて設けられている。

[0019] 支持台 15 の内部には、冷媒が流れる冷媒路 15 a が例えば円環状に設けられており、当該冷媒路 15 a の供給する冷媒の温度を制御することにより、ウェハチャック 10 で保持されるウェハ W の温度を制御することができる。また、ウェハチャック 10 と当該ウェハチャック 10 で保持されたウェハ W との間に、伝熱ガスとして例えばヘリウムガスを供給する伝熱ガス管 22 が、例えばサセプタ 13、支持台 15 及び絶縁板 14 を貫通して設けられている。

[0020] サセプタ 13 には、当該サセプタ 13 に高周波電力を供給してプラズマを生成するための第 1 の高周波電源 30 が、第 1 の整合器 31 を介して電氣的に接続されている。第 1 の高周波電源 30 は、例えば 27 ~ 100 MHz の周波数、本実施の形態では例えば 40 MHz の高周波電力を出力するように構成されている。第 1 の整合器 31 は、第 1 の高周波電源 30 の内部インピーダンスと負荷インピーダンスをマッチングさせるものであり、処理容器 11 内にプラズマが生成されているときに、第 1 の高周波電源 30 の内部インピーダンスと負荷インピーダンスとが見かけ上一致するように作用する。

[0021] また、サセプタ 13 には、当該サセプタ 13 に高周波電力を供給してウェハ W にバイアスを印加することでウェハ W にイオンを引き込むための第 2 の高周波電源 40 が、第 2 の整合器 41 を介して電氣的に接続されている。第 2 の高周波電源 40 は、第 1 の高周波電源 30 から出力される高周波電力の周波数よりも低い周波数である例えば 400 kHz ~ 13.56 MHz の周波数、本実施の形態では例えば 13.56 MHz の高周波電力を出力するよ

うに構成されている。第2の整合器41は、第1の整合器31と同様に、第2の高周波電源40の内部インピーダンスと負荷インピーダンスをマッチングさせるものである。なお、以下では、第1の高周波電源30から出力される高周波電力及び第2の高周波電源40から出力される高周波電力を、それぞれ「高周波電力HF」及び「高周波電力LF」と呼ぶことがあるものとする。

[0022] これら第1の高周波電源30、第1の整合器31、第2の高周波電源40、第2の整合器41は、後述する制御部150に接続されており、これらの動作は制御部150により制御される。

[0023] 下部電極であるサセプタ13の上方には、上部電極42がサセプタ13に対向して平行に設けられている。上部電極42は、導電性の支持部材50を介して処理容器11の上部に支持されている。したがって上部電極42は、処理容器11と同様に接地電位となっている。

[0024] 上部電極42は、ウェハチャック10に保持されたウェハWと対向面を形成する電極板51と、当該電極板51を上方から支持する電極支持体52とにより構成されている。電極板51には、処理容器11の内部に処理ガスを供給する複数のガス供給口53が電極板51を貫通して形成されている。電極板51には、例えばジュール熱の少ない低抵抗の導電体または半導体により構成され、本実施の形態においては例えばシリコンが用いられる。また、電極板51のウェハWに対向する表面は、プラズマ処理空間Sに対向している。すなわち、電極板51は、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて設けられている。

[0025] 電極支持体52は導電体により構成され、本実施の形態においては例えばアルミニウムが用いられる。電極支持体52内部の中央部には、略円盤状に形成されたガス拡散室54が設けられている。また、電極支持体52の下部には、ガス拡散室54から下方に伸びるガス孔55が複数形成され、ガス供給口53は当該ガス孔55を介してガス拡散室54に接続されている。

[0026] ガス拡散室54には、ガス供給管71が接続されている。ガス供給管71

には、図 1 に示すように処理ガス供給源 7 2 が接続されており、処理ガス供給源 7 2 から供給された処理ガスは、ガス供給管 7 1 を介してガス拡散室 5 4 に供給される。ガス拡散室 5 4 に供給された処理ガスは、ガス孔 5 5 とガス供給口 5 3 を通じて処理容器 1 1 内に導入される。すなわち、上部電極 4 2 は、処理容器 1 1 内に処理ガスを供給するシャワーヘッドとして機能する。

- [0027] 本実施形態における処理ガス供給源 7 2 は、ガス供給部 7 2 a と、ガス供給部 7 2 b と、ガス供給部 7 2 c と、ガス供給部 7 2 d とを有している。ガス供給部 7 2 a は、エッチング処理用のガスとして、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給する。第 1 のフッ素含有ガスは、例えば C_4F_8 ガスである。ガス供給部 7 2 a は、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給する第 1 のガス供給部の一例である。
- [0028] ガス供給部 7 2 b は、エッチング処理の後の付着物除去処理用のガスとして、 O_2 ガスをプラズマ処理空間 S に供給する。ガス供給部 7 2 b は、 O_2 ガスをプラズマ処理空間 S に供給する第 2 のガス供給部の一例である。
- [0029] ガス供給部 7 2 c は、エッチング処理の後の付着物除去処理用のガスとして、窒素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給する。窒素含有ガスは、例えば N_2 ガス又は NF_3 ガスである。また、ガス供給部 7 2 d は、エッチング処理の後の付着物除去処理用のガスとして、第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給する。第 2 のフッ素含有ガスは、例えば CF_4 ガス、 C_4F_8 ガス又は CHF_3 ガスである。これらガス供給部 7 2 c 及びガス供給部 7 2 d は、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給する第 3 のガス供給部の一例である。
- [0030] また、ガス供給部 7 2 d は、エッチング処理の後の付着物除去処理用のガスとして、第 3 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給することもできる。第 3 のフッ素含有ガスは、例えば CHF_3 ガスである。
- [0031] また、処理ガス供給源 7 2 は、各ガス供給部 7 2 a、7 2 b、7 2 c、7 2 d とガス拡散室 5 4 との間にそれぞれ設けられたバルブ 7 3 a、7 3 b、

73c、73dと、流量調整機構74a、74b、74c、74dとを備えている。ガス拡散室54に供給されるガスの流量は、流量調整機構74a、74b、74c、74dによって制御される。

[0032] 処理容器11の底部には、処理容器11の内壁と円筒部材21の外側面とによって、処理容器11内の雰囲気を実処理容器11の外部へ排出するための流路として機能する排気流路80が形成されている。処理容器11の底面には排気口90が設けられている。排気口90の下方には、排気室91が形成されており、当該排気室91には排気管92を介して排気装置93が接続されている。したがって、排気装置93を駆動することにより、排気流路80及び排気口90を介して処理容器11内の雰囲気を排気し、処理容器内を所定の真空度まで減圧することができる。

[0033] また、プラズマ処理装置1には、制御部150が設けられている。制御部150は、例えばコンピュータであり、メモリ等の記憶装置であるプログラム格納部（図示せず）を有している。プログラム格納部には、各電源30、40や各整合器31、41及び流量調整機構74などを制御して、プラズマ処理装置1を動作させるためのプログラムも格納されている。例えば、制御部150は、ガス供給部72aから第1のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sに供給し、第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いてウェハWをエッチングする制御を行う。また、例えば、制御部150は、ガス供給部72bからO₂ガスをプラズマ処理空間Sに供給し、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材（例えば処理容器11、電極板51及びフォーカスリング20等）に対してウェハWのエッチング後に付着したカーボン含有物をO₂ガスのプラズマを用いて除去する制御を行う。また、例えば、制御部150は、ガス供給部72c及びガス供給部72dそれぞれから窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sに供給し、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材に対してウェハWのエッチング後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する制御を行う。

[0034] なお、上記のプログラムは、例えばコンピュータ読み取り可能なハードディスク（HD）、フレキシブルディスク（FD）、コンパクトディスク（CD）、マグネットオプティカルディスク（MO）、メモリーカードなどのコンピュータに読み取り可能な記憶媒体に記録されていたものであって、その記憶媒体から制御部150にインストールされたものであってもよい。

[0035] 次に、プラズマ処理装置1を用いてエッチングされるウェハWの構成例について説明する。図2Aは、一実施形態に係るプラズマ処理装置を用いてエッチングされる前のウェハの構成例を示す図である。図2Bは、一実施形態に係るプラズマ処理装置を用いてエッチングされた後のウェハの構成例を示す図である。図2Aに示すように、ウェハWは、絶縁膜D1と、絶縁膜D1の表面に形成されたマスク膜D2とを有する。絶縁膜D1は、デュアルダマシン配線用の層間絶縁膜であり、第1の絶縁膜D11、第2の絶縁膜D12及び第3の絶縁膜D13を有する。第1の絶縁膜D11は、例えばSiONにより形成される。第2の絶縁膜D12は、比誘電率が所定値（例えば4.2）以下である低誘電率物質により形成される。第2の絶縁膜D12は、例えば、SiOCHにより形成される。第3の絶縁膜D13は、例えばSiCNにより形成される。

[0036] 所定の開口部を有するエッチングパターンが形成されたマスク膜D2は、耐プラズマ性を有するチタン含有物により形成される。マスク膜D2は、例えば、TiNにより形成される。絶縁膜D1の表面にチタン含有物のマスク膜D2が形成されたウェハWは、マスク膜D2をプラズマ処理空間Sに対向させて配置されている。

[0037] ところで、上述のようにプラズマ処理装置1では、絶縁膜D1の表面にチタン含有物（例えばTiN等）のマスク膜D2が形成されたウェハWがマスク膜D2をプラズマ処理空間Sに対向させて配置されている。プラズマ処理装置1では、TiNのマスク膜D2（以下適宜「TiN膜」という）をマスクとしてウェハWをエッチングする場合に、プラズマによりエッチングパターンの開口部（マスク膜D2の開口部）がプラズマに曝され、例えば、図2

Bのように絶縁膜D 1（第1の絶縁膜D 1 1及び第2の絶縁膜D 1 2）がエッチングされる。このとき、絶縁膜D 1に加えて図2 Bの破線部のようにT i N膜自体がエッチングされる。T i N膜自体がエッチングされると、絶縁膜D 1から生じたカーボン含有物に加えてT i N膜から生じたチタン含有物が、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材（例えば処理容器1 1、電極板5 1及びフォーカスリング2 0等）に対して付着する。プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材にチタン含有物が累積的に付着すると、プラズマ処理空間S内のプラズマ密度が変動し、その結果、ウェハWのエッチング特性が経時劣化する恐れがある。

[0038] これらの点に鑑みて、本発明者らは、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材に対してウェハWのエッチング後に付着したチタン含有物を効率良く除去する手法について鋭意研究を重ねた。その結果、本発明者らは、カーボン含有物をO₂ガスのプラズマを用いて除去するとともに、チタン含有物を窒素含有ガス及びフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去することにより、チタン含有物を効率良く除去することができるという知見を得た。以下、この知見について説明する。なお、以下の説明では、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材の一例として、上部電極4 2の電極板5 1を挙げて説明するが、これには限られない。本実施形態は、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材であれば、処理容器1 1及びフォーカスリング2 0等の他の部材に対しても同様に適用することができる。

[0039] 図3 A～図3 Dは、チタン含有物の除去に寄与する要素を選定する実験計画法を実行した結果を示す図である。ここでは、上部電極4 2に対して付着するチタン含有物の一例としてのT i N膜が形成されたウェハWを複数のパラメータを振りつつエッチングする実験計画法を実行した結果が示されている。図3 A～図3 Dにおいて、横軸は、実験計画法を実行した場合の、チタン含有物の除去に寄与する各パラメータの値を示している。また、図3 A、図3 Cにおいて、縦軸は、第1の高周波電源3 0から高周波電力H Fが出力

された場合のウェハWの V_{pp} (V)を示している。また、図3B、図3Dにおいて、縦軸は、第2の高周波電源40から高周波電力LFが出力された場合のウェハWの V_{pp} (V)を示している。なお、 V_{pp} は、ウェハWの表面における高周波電力の電圧値の最大値と最小値との差である。この V_{pp} は、高周波電力によるプラズマ密度と相関があることがわかっておりこの V_{pp} (V)の変動がすなわちプラズマ密度の変動と言える。

[0040] 図3Aの枠102及び図3Bの枠104に示すように、プラズマ処理空間に供給される N_2 ガスの流量を振った場合の V_{pp} の傾きが、他のパラメータを振った場合の V_{pp} の傾きよりも大きい。これは、 N_2 ガスのプラズマがウェハW上に形成されたTiN膜の除去に寄与しているためであると考えられる。

[0041] 一方、図3Cの枠106及び図3Dの枠108に示すように、プラズマ処理空間に供給される CF_4 ガス又は C_4F_8 ガスの流量を振った場合の V_{pp} の傾きが、他のパラメータを振った場合の V_{pp} の傾きよりも大きい。これは、 CF_4 ガス又は C_4F_8 ガスのプラズマがウェハW上に形成されたTiN膜の除去に寄与しているためであると考えられる。これらの実験計画法の結果から、チタン含有物の除去に最も寄与する要素として、 N_2 ガス等の窒素含有ガスと、 CF_4 ガス又は C_4F_8 ガス等のフッ素含有ガスとが選定された。

[0042] 次に、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材に対してウェハWのエッチング後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及びフッ素含有ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の、部材ごとのチタン含有物のエッチング量について説明する。図4は、プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材ごとのチタン含有物のエッチング量を示す図である。ここでは、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された部材に対してウェハWのエッチング後に付着したチタン含有物を模擬した矩形状のTiNチップ(20mm×20mm)を各部材上に配置し、TiNチップのエッチング量を計測した結果を示す。図4において、縦軸は、TiNチップのエッチング量[nm]を示している。また、図4において、横軸は、TiNチップ

が配置された各部材上の位置を示している。

[0043] 図4において、グラフ202は、電極板51の中央部に配置されたTiNチップ（以下「電極板中央部チップ」という）を O_2 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の電極板中央部チップのエッチング量を示している。また、グラフ204は、 O_2 ガスのプラズマを用いたエッチングの実行後に電極板中央部チップを CHF_3 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の電極板中央部チップのエッチング量を示している。また、グラフ206は、 CHF_3 ガスのプラズマを用いてエッチングの実行後に電極板中央部チップを N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の電極板中央部チップのエッチング量を示している。

[0044] また、図4において、グラフ212は、電極板51の周縁部に配置されたTiNチップ（以下「電極板周縁部チップ」という）を O_2 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合のTiNチップのエッチング量を示している。また、グラフ214は、 O_2 ガスのプラズマを用いたエッチングの実行後に、電極板周縁部チップを CHF_3 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の電極板周縁部チップのエッチング量を示している。また、グラフ216は、 CHF_3 ガスのプラズマを用いてエッチングの実行後に、電極板周縁部チップを N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の電極板周縁部チップのエッチング量を示している。

[0045] また、図4において、グラフ222は、フォーカスリング20に配置されたTiNチップ（以下「フォーカスリングチップ」という）を O_2 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合のフォーカスリングチップのエッチング量を示している。また、グラフ224は、 O_2 ガスのプラズマを用いたエッチングの実行後に、フォーカスリングチップを CHF_3 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合のフォーカスリングチップのエッチング量を示している。また、グラフ226は、 CHF_3 ガスのプラズマを用いたエッチングの実行後に、フォーカスリングチップを N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合のフォーカスリングチップのエッチング量を示している。

[0046] グラフ202と、グラフ204、206とを比較すると、電極板中央部チップを N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合の電極板中央部チップのエッチング量が最も大きい。また、グラフ212と、グラフ214、216とを比較すると、電極板周縁部チップを N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合のグラフ216の電極板周縁部チップのエッチング量が最も大きい。また、グラフ222と、グラフ224、226とを比較すると、フォーカスリングチップを N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマを用いてエッチングした場合のフォーカスリングチップのエッチング量が最も大きい。これは、電極板51又はフォーカスリング20に付着したチタン含有物と N_2 ガス及び C_4F_8 ガスのプラズマとが化学的に反応して $Ti(NF_3)$ 等の錯体ガスが発生し、結果として、電極板51又はフォーカスリング20に付着したチタン含有物が除去されたためであると考えられる。

[0047] 次に、本実施形態のプラズマ処理のモデルについて説明する。図5A～図5Cは、本実施形態のプラズマ処理のモデルを示す図である。図5A～図5Cにおいて、分子モデル群510は、ウェハWがエッチングされた後に電極板51に付着したカーボン含有物に含まれる炭素のモデルを示している。また、図5A～図5Cにおいて、分子モデル群520は、ウェハWがエッチングされた後に電極板51に付着したチタン含有物（例えば TiF_4 、 TiN 、 TiO_2 及び Ti 等）に含まれるチタンのモデルを示している。また、図5A～図5Cにおいて、分子モデル群530は、ウェハWがエッチングされた後に電極板51に付着したチタン含有物（例えば TiF_4 等）に含まれるフッ素のモデルを示している。また、図5A～図5Cにおいて、分子モデル群540は、ウェハWがエッチングされた後に電極板51に付着したチタン含有物（例えば TiN 等）に含まれる窒素のモデルを示している。また、図5Bにおいて、分子モデル群550は、酸素のモデルを示している。

[0048] 本実施形態のプラズマ処理は、まず、第1のフッ素含有ガス（例えば C_4F_8 ガス）をプラズマ処理空間Sに供給し、第1のフッ素含有ガスのプラズマを

用いてウェハWをエッチングする第1の工程を実行する。これにより、図5 Aに示すように、電極板51の表面には、エッチングされたウェハWの絶縁膜から生じたカーボン含有物（分子モデル群510）が付着するとともに、エッチングされたウェハWのマスク膜から生じたチタン含有物（分子モデル群520、分子モデル群530及び分子モデル群540）が付着する。このため、第1の工程は、「エッチング工程」ということができる。

[0049] 本実施形態のプラズマ処理は、 O_2 ガスをプラズマ処理空間Sに供給し、電極板51に対して上記の第1の工程の後に付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する第2の工程を実行する。これにより、図5 Bに示すように、電極板51の表面におけるカーボン含有物と O_2 ガスのプラズマとが化学的に反応してCOや CO_2 となり、電極板51の表面からカーボン含有物が除去され、電極板51の表面におけるチタン含有物が露出される。このため、第2の工程は、「カーボン含有物除去工程」ということができる。

[0050] 本実施形態のプラズマ処理は、窒素含有ガス（例えば N_2 ガス又は NF_3 ガス）及び第2のフッ素含有ガス（例えば CF_4 ガス、 C_4F_8 ガス又は CHF_3 ガス）をプラズマ処理空間Sに供給し、電極板51に対して上記の第1の工程の後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第3の工程を実行する。これにより、図5 Cに示すように、電極板51の表面におけるチタン含有物と窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスのプラズマとが化学的に反応してTi（ NF_3 ）等の錯体ガスが発生し、電極板51の表面からチタン含有物が除去される。このため、第3の工程は、「チタン含有物除去工程」ということができる。

[0051] 以上のように、本実施形態のプラズマ処理及びプラズマ処理装置1は、第1の工程で第1のフッ素含有ガスを供給し、第1のフッ素含有ガスを用いてウェハWをエッチングする。そして、本実施形態のプラズマ処理及びプラズマ処理装置1は、第2の工程で O_2 ガスをプラズマ処理空間Sに供給し、電極板51に対して第1の工程の後に付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去することにより、電極板51の表面におけるチタン含有物を

露出させる。そして、本実施形態のプラズマ処理及びプラズマ処理装置 1 は、第 3 の工程で窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S に供給し、電極板 5 1 に対して第 1 の工程の後に付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去することにより、 $Ti(NF_3)$ 等の錯体ガスを発生させる。このため、本実施形態によれば、エッチング時にウェハ W から生じたチタン含有物等の付着物がプラズマ処理空間に対面する各種部材に付着した場合でも、各種部材から付着物を除去することができるので、プラズマ処理空間内のプラズマ密度の変動を抑えることが可能となる。その結果、本実施形態によれば、ウェハ W のエッチング特性の経時劣化を抑制することができる。

[0052] 次に、プラズマ処理の実施例について説明する。図 6 は、第 1 実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[0053] まず、第 1 実施例のプラズマ処理では、エッチング工程を実行する（ステップ S 1 0 1）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 a を制御して、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、第 1 のフッ素含有ガスのプラズマを用いてウェハ W をエッチングする。

[0054] 続いて、第 1 実施例のプラズマ処理では、カーボン含有物除去工程を実行する（ステップ S 1 0 2）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 b を制御して、 O_2 ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、 O_2 ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する。

[0055] 続いて、第 1 実施例のプラズマ処理では、チタン含有物除去工程を実行する（ステップ S 1 0 3）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 c 及び流量調整機構 7 4 d をそれぞれ制御して、窒素含有ガス及び第 2 のフ

ッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された電極板51に対して付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスを用いて除去する。

[0056] 第1実施例のプラズマ処理によれば、エッチング工程を行うことによりウェハWをエッチングし、その後カーボン含有物除去工程を行うことにより電極板51に付着したカーボン含有物を除去してチタン含有物を露出させ、その後チタン含有物除去工程を行うことによりTi(NF₃)等の錯体ガスとしてチタン含有物を除去することができる。このため、エッチング時にウェハWから生じたチタン含有物等の付着物が電極板51に付着した場合でも、付着物のうちチタン含有物を効率良く除去することができるので、プラズマ処理空間内のプラズマ密度の変動を抑えることが可能となる。その結果、ウェハWのエッチング特性の経時変動を抑制することができる。

[0057] 次に、第2実施例のプラズマ処理について説明する。図7は、第2実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[0058] まず、第2実施例のプラズマ処理では、エッチング工程を実行する（ステップS201）。具体的には、制御部150は、流量調整機構74aを制御して、第1のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、第1のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いてウェハWをエッチングする。

[0059] 続いて、第2実施例のプラズマ処理では、チタン含有物除去工程を実行する（ステップS202）。具体的には、制御部150は、流量調整機構74c及び流量調整機構74dをそれぞれ制御して、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間Sに表面を

対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスを用いて除去する。

[0060] 続いて、第 2 実施例のプラズマ処理では、カーボン含有物除去工程を実行する（ステップ S 2 0 3）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 b を制御して、 O_2 ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、 O_2 ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する。

[0061] 第 2 実施例のプラズマ処理によれば、エッチング工程を行うことによりウェハ W をエッチングし、その後チタン含有物除去工程を行うことにより電極板 5 1 に付着したチタン含有物を $Ti(NF_3)$ 等の錯体ガスとして除去してカーボン含有物を露出させ、その後カーボン含有物除去工程を行うことによりカーボン含有物を除去することができる。このため、エッチング時にウェハ W から生じたチタン含有物等の付着物が電極板 5 1 に付着した場合でも、付着物のうちカーボン含有物を効率良く除去することができるので、プラズマ処理空間内のプラズマ密度の変動を抑えることが可能となる。その結果、ウェハ W のエッチング特性の経時変動を抑制することができる。

[0062] 次に、第 3 実施例のプラズマ処理について説明する。図 8 は、第 3 実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[0063] まず、第 3 実施例のプラズマ処理では、エッチング工程を実行する（ステップ S 3 0 1）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 a を制御して、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、第 1 のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、第 1 のフッ素含有ガスのプラズマを用いてウェハ W をエッチングする。

[0064] 続いて、第 3 実施例のプラズマ処理では、第 1 のカーボン含有物除去工程を実行する（ステップ S 3 0 2）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整

機構 7 4 b を制御して、 O_2 ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、 O_2 ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する。

[0065] 続いて、第 3 実施例のプラズマ処理では、第 1 のチタン含有物除去工程を実行する（ステップ S 3 0 3）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 c 及び流量調整機構 7 4 d をそれぞれ制御して、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスを用いて除去する。

[0066] 続いて、第 3 実施例のプラズマ処理では、第 2 のカーボン含有物除去工程を実行する（ステップ S 3 0 4）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 b を制御して、 O_2 ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、 O_2 ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する。

[0067] 続いて、第 3 実施例のプラズマ処理では、第 2 のチタン含有物除去工程を実行する（ステップ S 3 0 5）。具体的には、制御部 1 5 0 は、流量調整機構 7 4 c 及び流量調整機構 7 4 d をそれぞれ制御して、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間 S へ供給する。そして、制御部 1 5 0 は、第 1 の高周波電源 3 0 及び第 2 の高周波電源 4 0 を制御して、窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間 S に表面を対向させて配置された電極板 5 1 に対して付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第 2 のフッ素含有ガスを用いて除去する。

[0068] 第3実施例のプラズマ処理によれば、第1実施例と同様に、エッチング工程を行うことによりウェハWをエッチングし、その後カーボン含有物除去工程を行うことにより電極板51に付着したカーボン含有物を除去してチタン含有物を露出させ、その後チタン含有物除去工程を行うことによりTi(NF₃)等の錯体ガスとしてチタン含有物を除去することができる。このため、エッチング時にウェハWから生じたチタン含有物等の付着物が電極板51に付着した場合でも、付着物のうちチタン含有物を効率良く除去することができるので、プラズマ処理空間内のプラズマ密度の変動を抑えることが可能となる。その結果、ウェハWのエッチング特性の経時変動を抑制することができる。また、第3実施例のプラズマ処理によれば、エッチング工程を実行した後にカーボン含有物除去工程とチタン含有物除去工程とのセットを2回繰り返して実行しているので、電極板51に付着した付着物をより効率良く除去することができる。なお、第3実施例では、エッチング工程を実行した後にカーボン含有物除去工程とチタン含有物除去工程とのセットを2回繰り返して実行する例を示したが、エッチング工程を実行した後にカーボン含有物除去工程とチタン含有物除去工程とのセットを2回以上繰り返して実行してもよい。

[0069] 次に、第4実施例のプラズマ処理について説明する。図9は、第4実施例のプラズマ処理のフローチャートを示す図である。

[0070] まず、第4実施例のプラズマ処理では、エッチング工程を実行する（ステップS401）。具体的には、制御部150は、流量調整機構74aを制御して、第1のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、第1のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いてウェハWをエッチングする。

[0071] 続いて、第4実施例のプラズマ処理では、カーボン含有物除去工程を実行する（ステップS401）。具体的には、制御部150は、流量調整機構74bを制御して、O₂ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部

150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、 O_2 ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された電極板51に対して付着したカーボン含有物を O_2 ガスのプラズマを用いて除去する。

[0072] 続いて、第4実施例のプラズマ処理では、 CHF_3 ガスを用いたチタン含有物除去工程を実行する（ステップS403）。具体的には、制御部150は、流量調整機構74d等を制御して、第3のフッ素含有ガスとして CHF_3 ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、 CHF_3 ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された電極板51に対して付着したチタン含有物を CHF_3 ガスのプラズマを用いて除去する。

[0073] 続いて、第4実施例のプラズマ処理では、チタン含有物除去工程を実行する（ステップS404）。具体的には、制御部150は、流量調整機構74c及び流量調整機構74dをそれぞれ制御して、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間Sへ供給する。そして、制御部150は、第1の高周波電源30及び第2の高周波電源40を制御して、窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスをプラズマ化させ、プラズマ処理空間Sに表面を対向させて配置された電極板51に対して付着したチタン含有物を窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスを用いて除去する。

[0074] 第4実施例のプラズマ処理によれば、第1実施例と同様に、エッチング工程を行うことによりウェハWをエッチングし、その後カーボン含有物除去工程を行うことにより電極板51に付着したカーボン含有物を除去してチタン含有物を露出させ、その後チタン含有物除去工程を行うことによりTi(NF_3)等の錯体ガスとしてチタン含有物を除去することができる。このため、エッチング時にウェハWから生じたチタン含有物等の付着物が電極板51に付着した場合でも、付着物のうちチタン含有物を効率良く除去することができるので、プラズマ処理空間内のプラズマ密度の変動を抑えることが可能となる。その結果、ウェハWのエッチング特性の経時変動を抑制することがで

きる。また、第4実施例のプラズマ処理によれば、カーボン含有物除去工程とチタン含有物除去工程との間に、第3のフッ素含有ガスとしての CHF_3 ガスをプラズマ処理空間に供給し、電極板51に付着したチタン含有物を CHF_3 ガスのプラズマを用いて除去するので、電極板51に付着した付着物をより効率良く除去することができる。

[0075] 次に、本実施形態のプラズマ処理方法による効果について説明する。図10A及び図10Bは、本実施形態のプラズマ処理方法による効果を説明するための図（その1）である。図10A及び図10Bは、プラズマ処理装置1によってウェハWに対してプラズマ処理を行った場合における効果を示す図である。図10A及び図10Bにおいて、横軸は、プラズマ処理装置1によってウェハWに対してプラズマ処理を行った時間（sec）を示し、縦軸は、ウェハWの V_{pp} （V）を示している。なお、 V_{pp} は、ウェハWの表面における高周波電力の電圧値の最大値と最小値との差である。この V_{pp} は、高周波電力によるプラズマ密度と相関があることがわかっており、この V_{pp} （V）の変動がすなわちプラズマ密度の変動と言える。

[0076] また、図10Aは、本実施形態のプラズマ処理方法を用いることなく、ウェハWに O_2 ガスのプラズマを用いたドライクリーニング（DC: Dry Cleaning）処理を実行した場合の、DC処理時のロット番号毎のウェハWの V_{pp} と時間との関係を示すグラフである。つまり、図10Aにおいて、グラフ602は、ロット番号「1」のウェハW25枚に対してデュアルダマシン配線用の溝のエッチング（図2参照）を行い、その後にDC処理を行ったときの V_{pp} と時間との関係を示す。グラフ604は、ロット番号「2」のウェハW25枚処理後（ロット番号「1」を含んだ累積でウェハW50枚処理後）のDC処理における V_{pp} と時間との関係を示す。また、グラフ606は、ロット番号「3」のウェハW25枚処理後（ロット番号「1」及び「2」を含んだ累積でウェハW75枚処理後）のDC処理における V_{pp} と時間との関係を示している。一方、図10Bは、本実施形態のプラズマ処理方法を用いてウェハWに対してプラズマ処理を実行した場合の、ロット

番号毎のウェハWの V_{pp} と時間との関係を示すグラフである。つまり、図10Bにおいて、グラフ612は、ロット番号「1」のウェハW25枚に対してデュアルダマシン配線用の溝のエッチング（図2参照）を行った後に、本実施形態のプラズマ処理を行い、その後にDC処理を行ったときの V_{pp} と時間との関係を示す。言い換えると、グラフ612は、図10AのDC処理の前に、本実施形態のプラズマ処理を行った場合の効果を示す図となっている。グラフ614は、ロット番号「2」のウェハW25枚処理後（ロット番号「1」を含んだ累積でウェハW50枚処理後）に、本実施形態のプラズマ処理を行い、その後のDC処理における V_{pp} と時間との関係を示しており、グラフ616は、ロット番号「3」のウェハW25枚処理後（ロット番号「1」及び「2」を含んだ累積でウェハW75枚処理後）に、本実施形態のプラズマ処理を行い、その後のDC処理における V_{pp} と時間との関係を示している。

[0077] まず、図10Aに示すように、本実施形態のプラズマ処理方法を用いることなく単にDC処理を実行した場合、グラフ602、604、606に示すように、ロット番号の相違によって、ウェハWの V_{pp} の時間に対する履歴は異なっている。これは、エッチング時にウェハWのマスク膜から生じたチタン含有物が、プラズマ処理空間に対面する電極板51に累積的に付着してプラズマ処理空間内のプラズマ密度が変動したためであると考えられる。

[0078] これに対して、本実施形態のプラズマ処理方法を用いてウェハWに対してプラズマ処理を実行した場合、カーボン含有物除去工程を行うことにより電極板51に付着したカーボン含有物を除去するとともに、チタン含有物除去工程を行うことにより電極板51に付着したチタン含有物を除去する。その結果、DC処理時の図10Bのグラフ612、614、616に示すように、ロット番号に関わらず、ウェハWの V_{pp} の時間に対する履歴は同等に維持されている。これは、エッチング時にウェハWのマスク膜から生じたチタン含有物が、プラズマ処理空間に対面する電極板51に付着した場合でも、電極板51に付着したチタン含有物が除去されたためであると考えられる。

つまり、プラズマ密度の変動が抑制されていることがわかる。

[0079] 図 1 1 は、本実施形態のプラズマ処理方法による効果を説明するための図（その 2）である。図 1 1 において、横軸は、プラズマ処理装置 1 へ搬入されたウェハ W のロット番号（累積した値）を示し、縦軸は、ウェハ W の絶縁膜をエッチングした場合に絶縁膜に形成される溝の溝径（nm）を示している。

[0080] また、図 1 1 において、グラフ 7 0 2 は、本実施形態のプラズマ処理方法を用いることなく、DC 処理のみを実行した場合に絶縁膜に形成される溝の溝径の、ロット番号（累積した値）に対する変動を示している。また、図 1 1 において、グラフ 7 0 4 は、本実施形態のプラズマ処理方法を実行した場合に絶縁膜に形成される溝の溝径の、ロット番号に対する変動を示している。

[0081] グラフ 7 0 2 とグラフ 7 0 4 とを比較すると、本実施形態のプラズマ処理方法を実行した場合に絶縁膜に形成される溝の溝径の、ロット番号に対する減少幅は、DC 処理のみを実行した場合に絶縁膜に形成される溝の溝径の、ロット番号に対する減少幅よりも小さい。これは、本実施形態のプラズマ処理方法を実行した場合には、エッチング時にウェハ W のマスク膜から生じたチタン含有物が、プラズマ処理空間に対面する電極板 5 1 に付着した場合でも、電極板 5 1 に付着したチタン含有物が除去されたためであると考えられる。その結果、プラズマ密度が安定しエッチングした溝の形状の変動も抑制されていることがわかる。

符号の説明

- [0082] 1 プラズマ処理装置
- 1 1 処理容器
 - 2 0 フォーカスリング
 - 3 0 第 1 の高周波電源
 - 4 0 第 2 の高周波電源
 - 4 2 上部電極

5 1 電極板

5 2 電極支持体

7 2 処理ガス供給源

7 2 a、7 2 b、7 2 c、7 2 d ガス供給部

7 4 a、7 4 b、7 4 c、7 4 d 流量調整機構

1 5 0 制御部

D 1 絶縁膜

D 2 マスク膜

S プラズマ処理空間

W ウェハ

請求の範囲

- [請求項1] プラズマ処理装置におけるプラズマ処理方法であって、
第1のフッ素含有ガスをプラズマ処理空間に供給し、絶縁膜の表面にチタン含有物のマスク膜が形成された被処理基板を前記第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いてエッチングする第1の工程と、
 O_2 ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材に対して前記第1の工程の後に付着したカーボン含有物を前記 O_2 ガスのプラズマを用いて除去する第2の工程と、
窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記部材に対して前記第1の工程の後に付着したチタン含有物を前記窒素含有ガス及び前記第2のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第3の工程と
を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。
- [請求項2] 前記第2の工程と前記第3の工程との間に、第3のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記部材に対して前記第1の工程の後に付着したチタン含有物を前記第3のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第4の工程をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項3] 前記プラズマ処理装置が、
前記第1の工程を実行した後に前記第2の工程及び前記第3の工程を少なくとも2回繰り返して実行することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項4] 前記窒素含有ガスは、 N_2 ガス又は NF_3 ガスであり、前記第2のフッ素含有ガスは、 CF_4 ガス、 C_4F_8 ガス又は CHF_3 ガスであることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項5] 絶縁膜の表面にチタン含有物のマスク膜が形成された被処理基板が配置されるプラズマ処理空間を画成する処理容器と、

第1のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給する第1のガス供給部と、

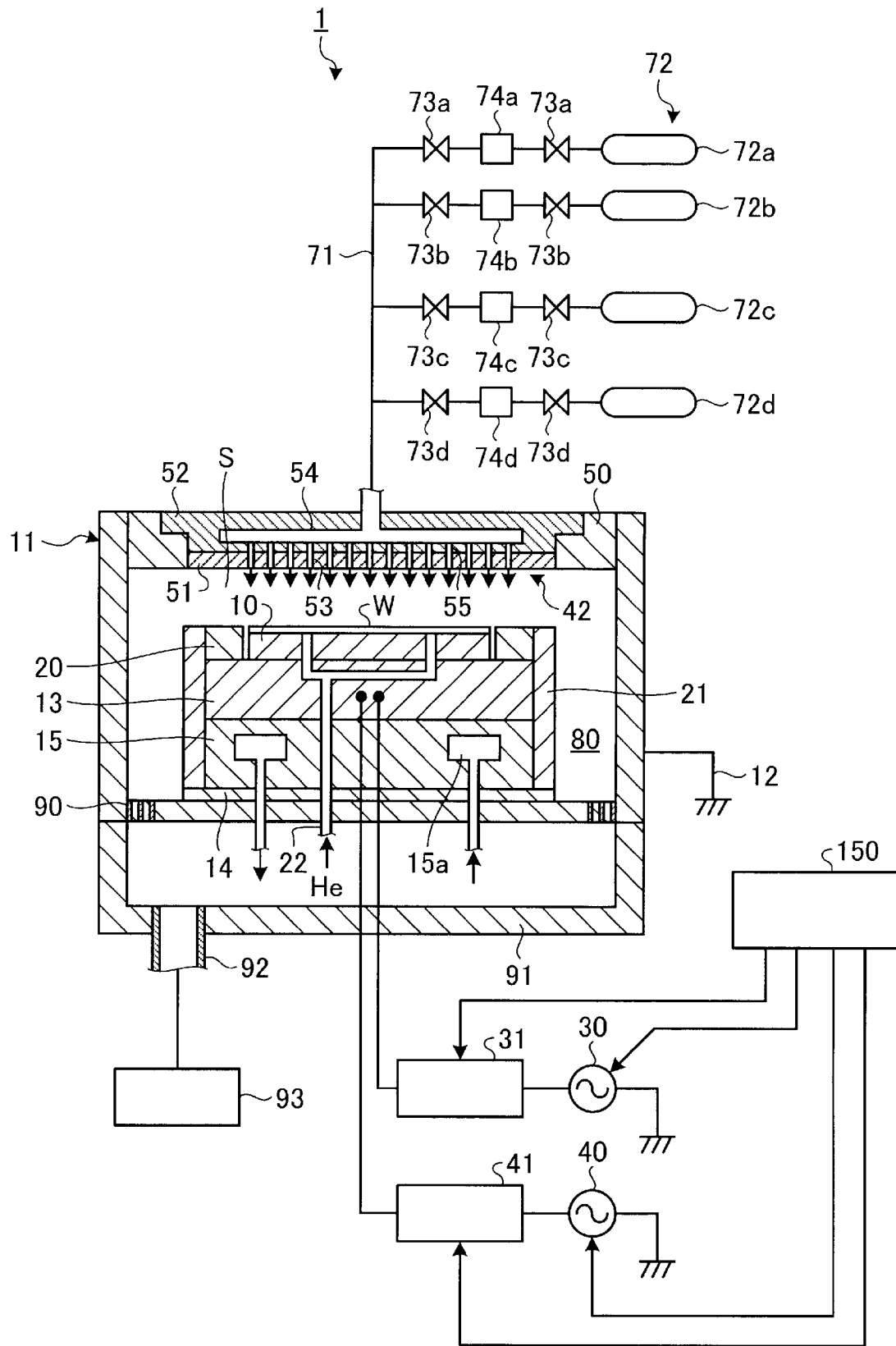
O_2 ガスを前記プラズマ処理空間に供給する第2のガス供給部と、

窒素含有ガス及び第2のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給する第3のガス供給部と、

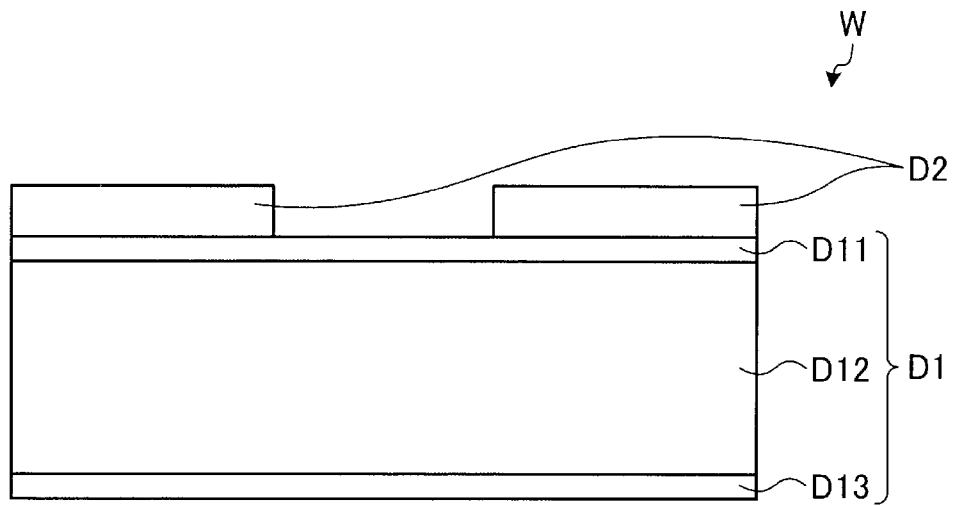
前記第1のガス供給部から前記第1のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記第1のフッ素含有ガスのプラズマを用いて前記被処理基板をエッチングする第1の工程と、前記第2のガス供給部から前記 O_2 ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記プラズマ処理空間に表面を対向させて配置された部材に対して前記第1の工程の後に付着したカーボン含有物を前記 O_2 ガスのプラズマを用いて除去する第2の工程と、前記第3のガス供給部から前記窒素含有ガス及び前記第2のフッ素含有ガスを前記プラズマ処理空間に供給し、前記部材に対して前記第1の工程の後に付着したチタン含有物を前記窒素含有ガス及び前記第2のフッ素含有ガスのプラズマを用いて除去する第3の工程とを実行する制御部と

を備えたことを特徴とするプラズマ処理装置。

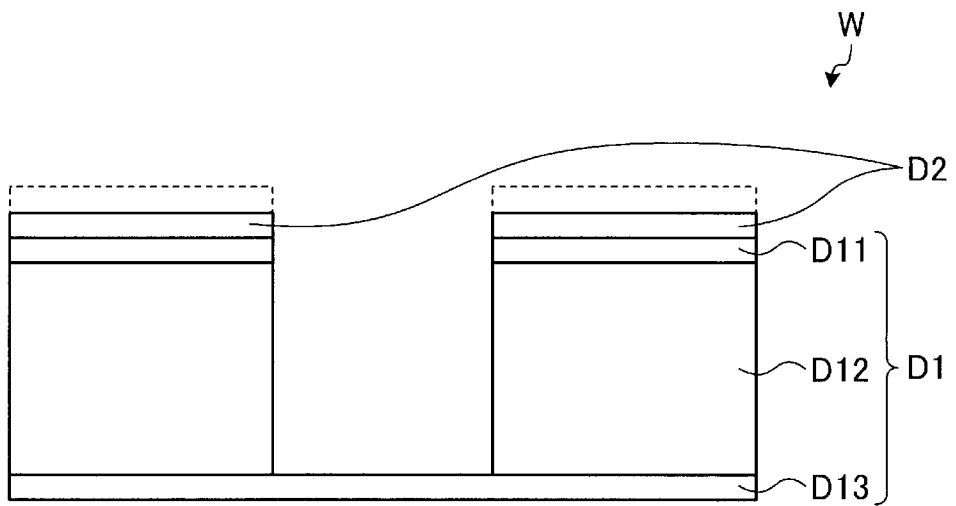
[図1]



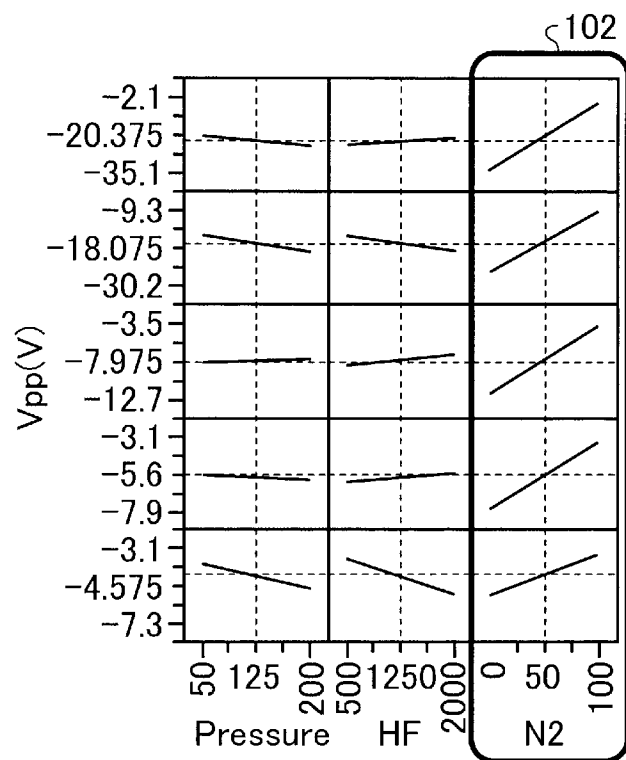
[図2A]



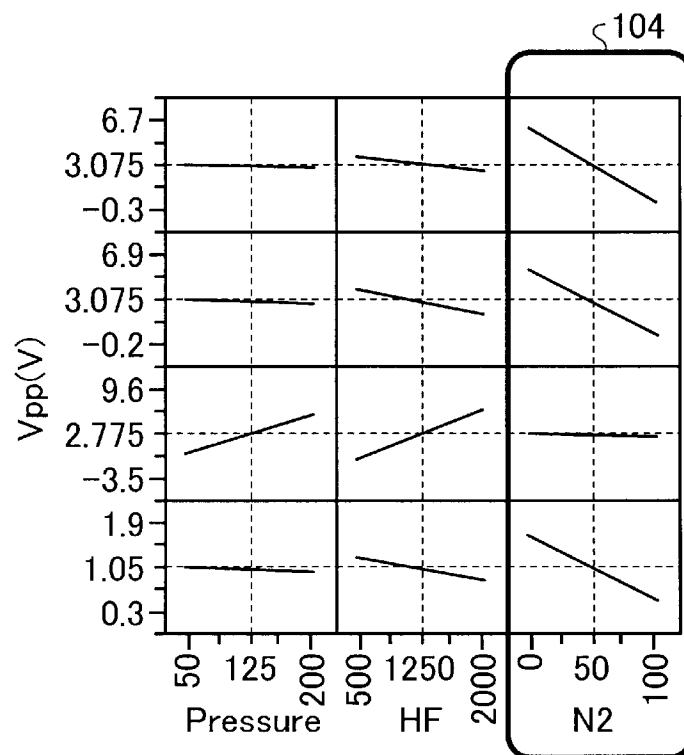
[図2B]



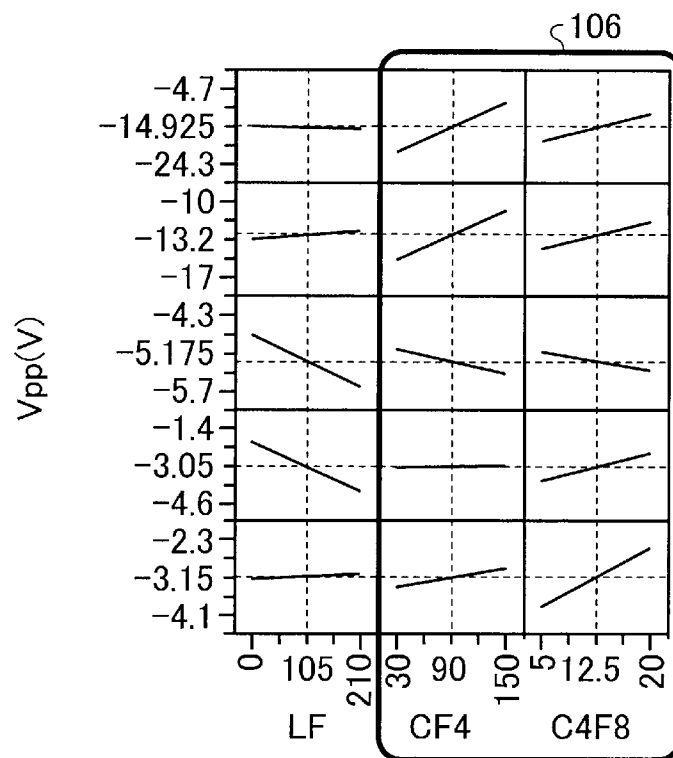
[図3A]



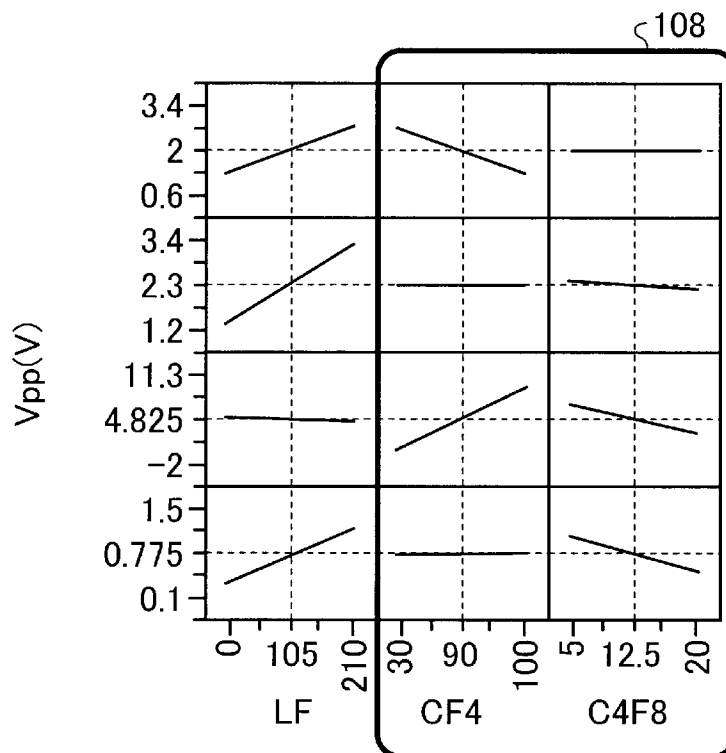
[図3B]



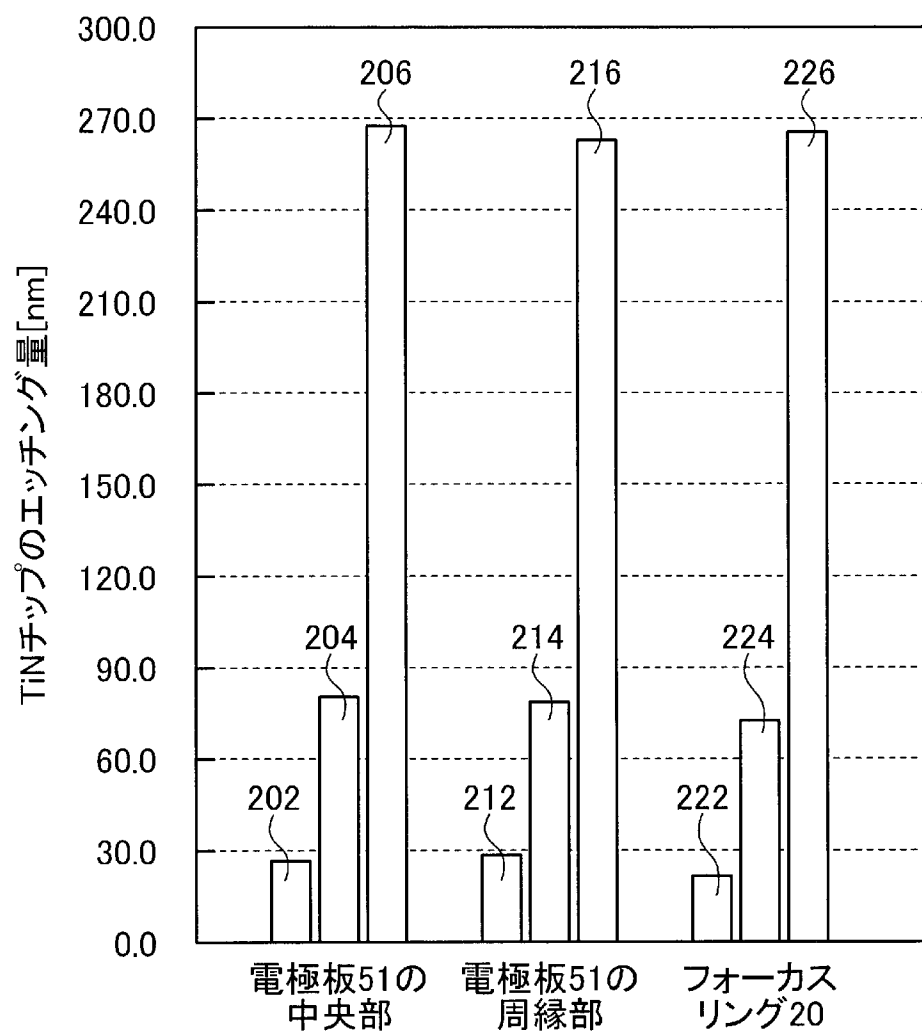
[図3C]



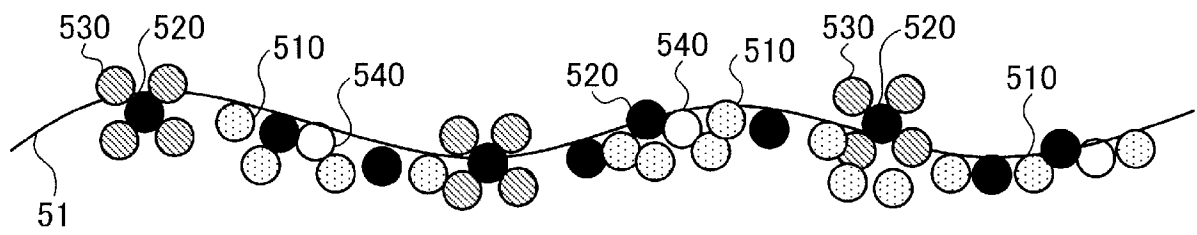
[図3D]



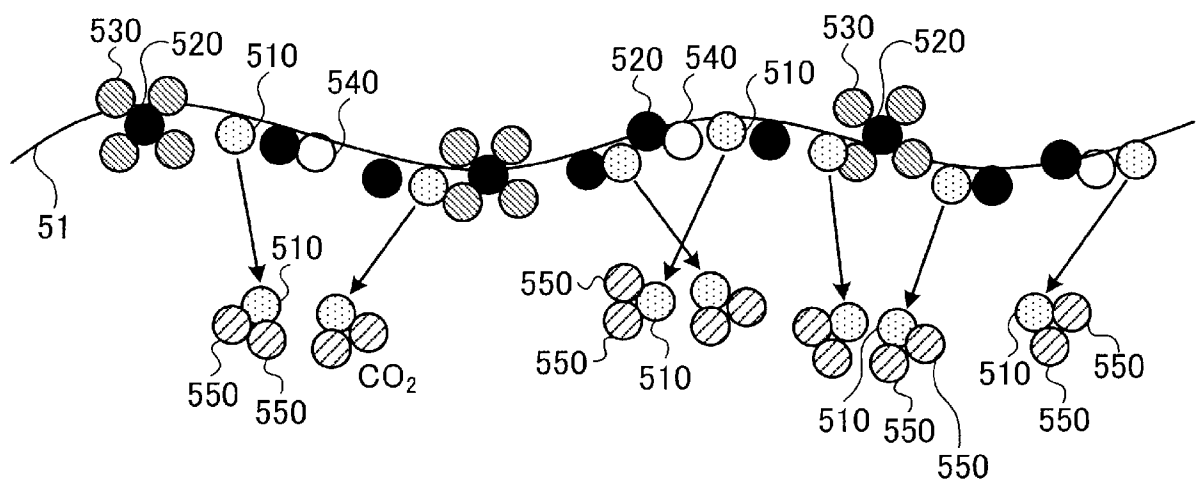
[図4]



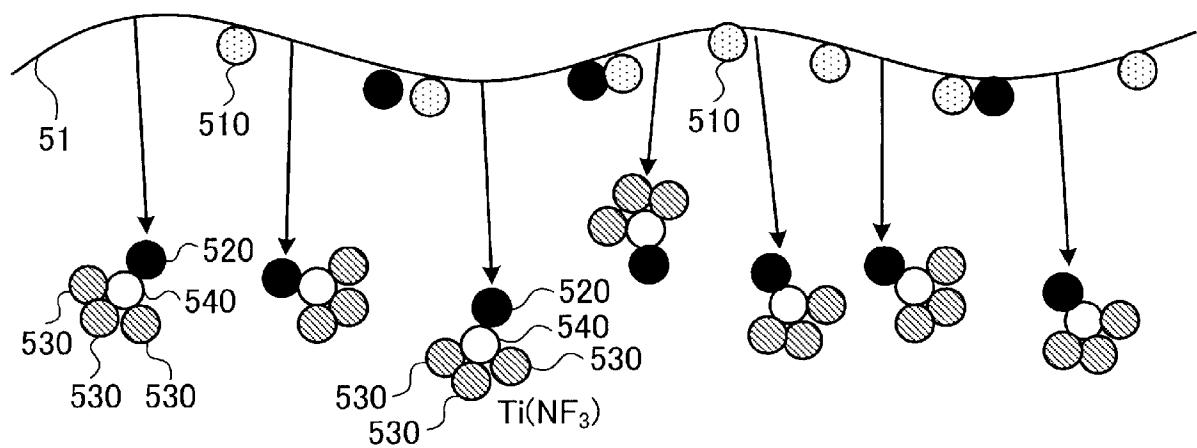
[図5A]



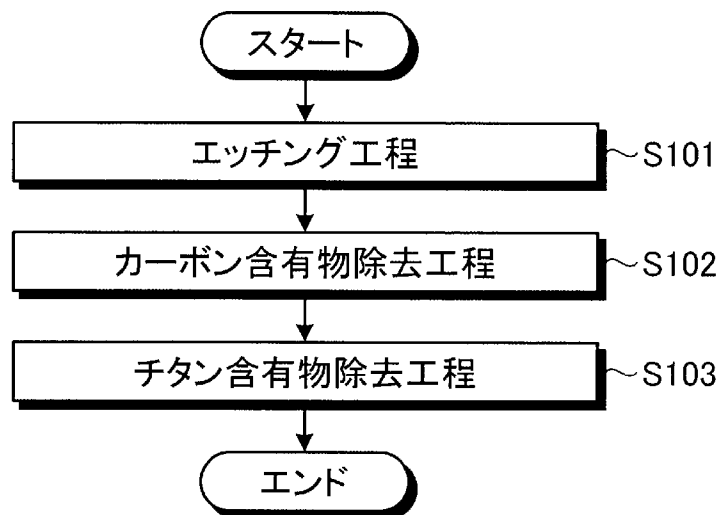
[図5B]



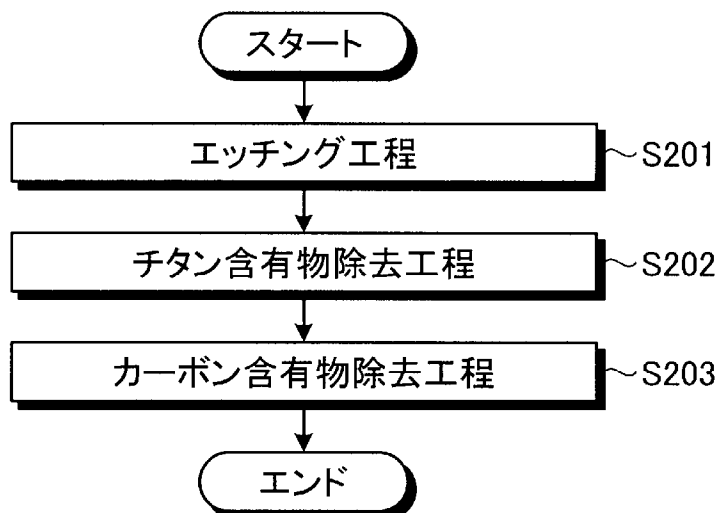
[図5C]



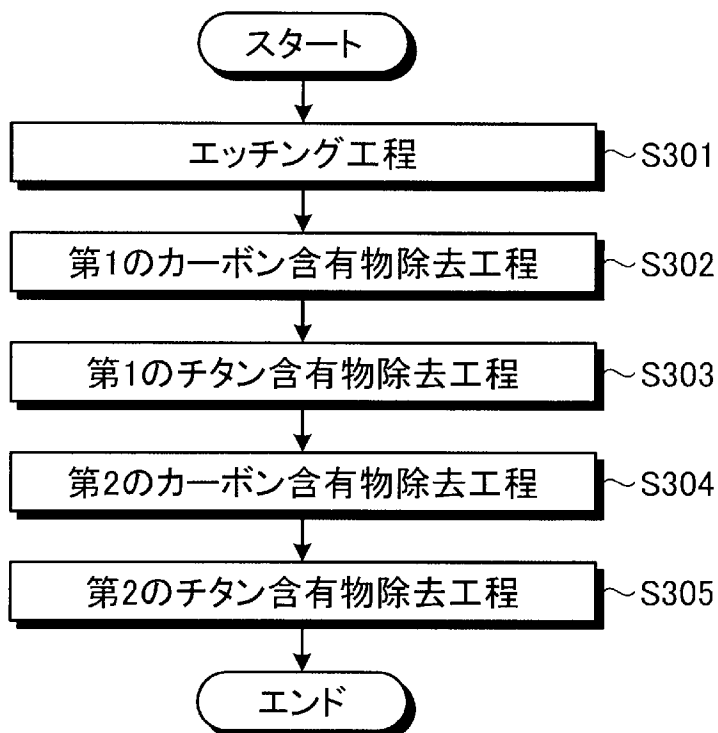
[図6]



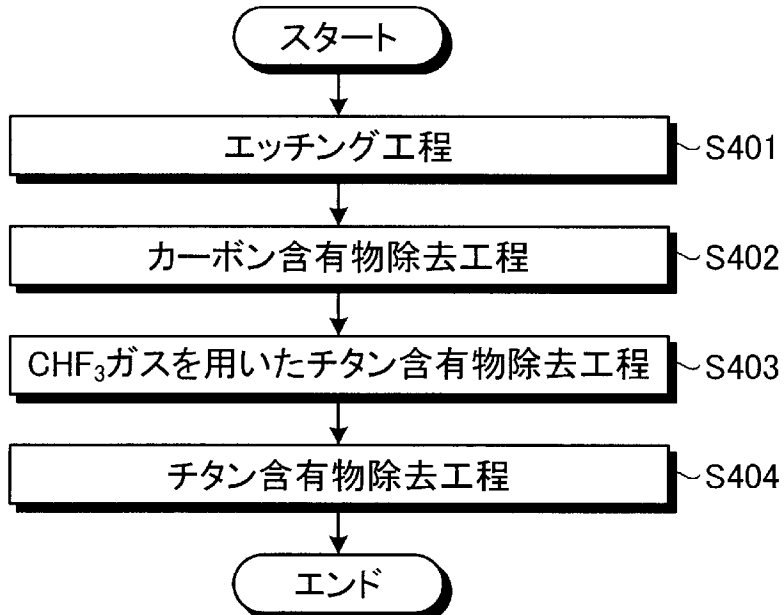
[図7]



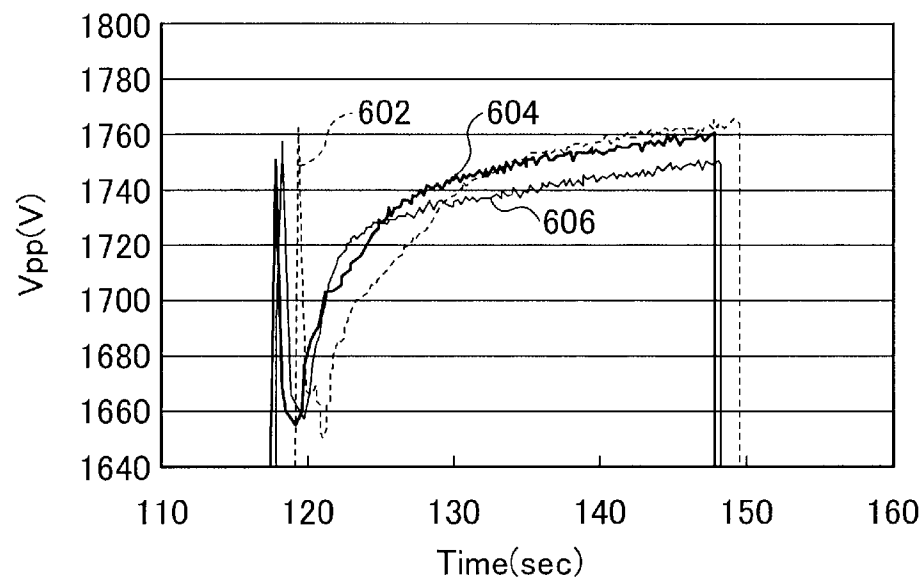
[図8]



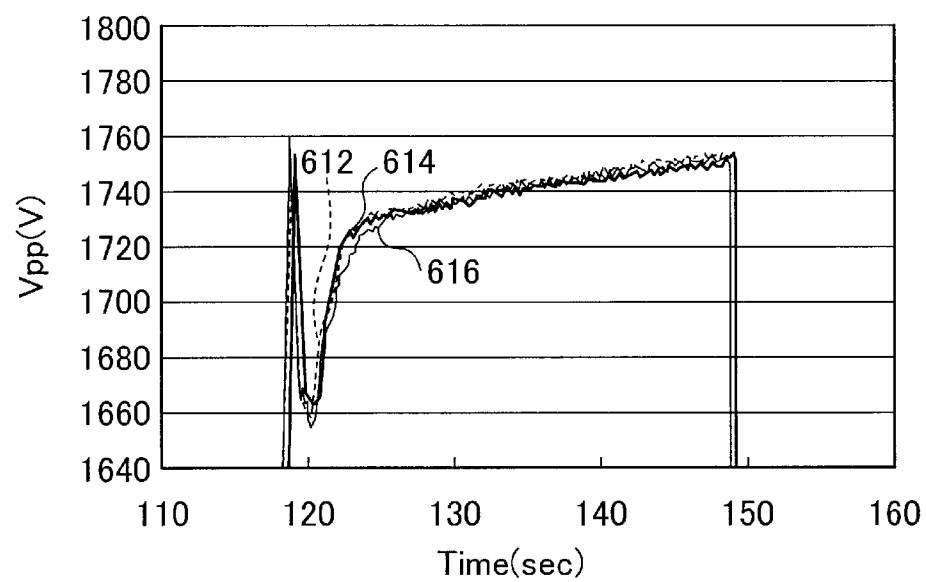
[図9]



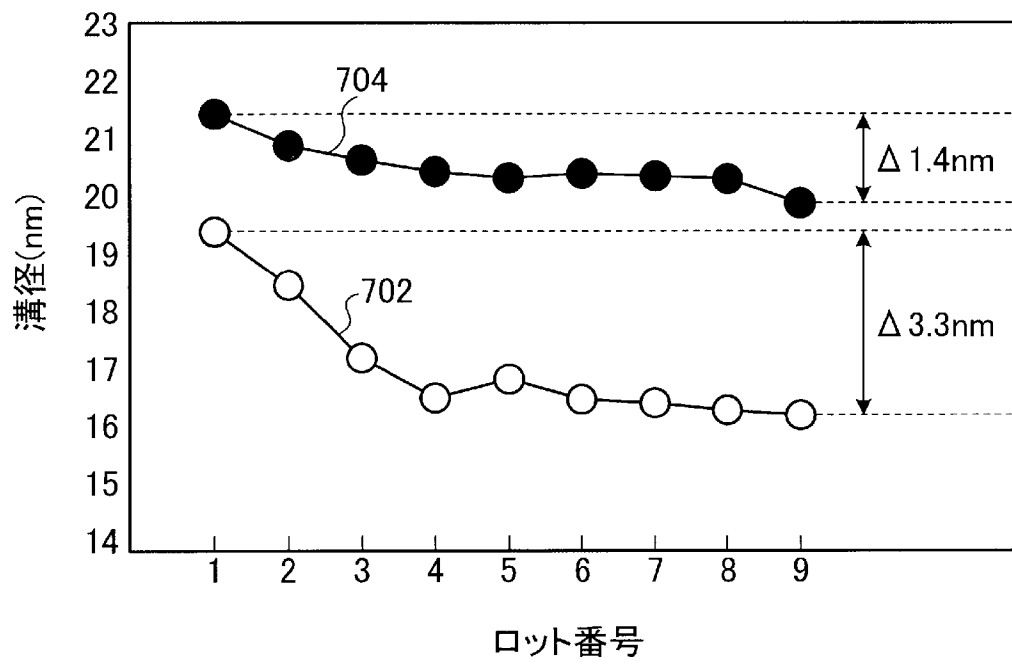
[図10A]



[図10B]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/3065(2006.01)i, H05H1/46(2006.01)i

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, H05H1/46, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44, C23F4/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2006-165246 A (Tokyo Electron Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), paragraphs [0036] to [0049] & US 2006/0118520 A1 & KR 10-2006-0063736 A & CN 1787183 A	1-5
A	JP 2012-084600 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), paragraphs [0043] to [0047]; fig. 8 & US 2012/0085366 A1 & KR 10-2012-0036245 A & TW 201216355 A	1-5
A	JP 9-171999 A (Hitachi, Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), paragraphs [0007] to [0009]; fig. 1 (Family: none)	1-5

☒ 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
07 October, 2013 (07.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-035213 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0040] to [0057] & US 2006/0016783 A1 & KR 10-2006-0053879 A & CN 1725442 A	1-5
A	JP 3-239323 A (Yamaha Corp.), 24 October 1991 (24.10.1991), page 2, lower left column, line 16 to page 4, lower right column, line 3; fig. 7 (Family: none)	1-5
A	JP 10-280151 A (Fujitsu Ltd.), 20 October 1998 (20.10.1998), paragraphs [0016] to [0026] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065(2006.01)i, H05H1/46(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065, H05H1/46, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44, C23F4/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2006-165246 A（東京エレクトロン株式会社）2006.06.22, 【0036】－【0049】 & US 2006/0118520 A1 & KR 10-2006-0063736 A & CN 1787183 A	1-5
A	JP 2012-084600 A（株式会社日立ハイテクノロジーズ）2012.04.26, 【0043】－【0047】、【図8】 & US 2012/0085366 A1 & KR 10-2012-0036245 A & TW 201216355 A	1-5

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 7 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 由美子

4 R

4 6 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

C (続き) . 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
A	JP 9-171999 A (株式会社日立製作所) 1997. 06. 30, 【0007】－【0009】、【図1】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-035213 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド) 2006. 02. 09, 【0040】－【0057】 & US 2006/0016783 A1 & KR 10-2006-0053879 A & CN 1725442 A	1-5
A	JP 3-239323 A (ヤマハ株式会社) 1991. 10. 24, 第2頁左下欄第16行－第4頁右下欄第3行、第7図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-280151 A (富士通株式会社) 1998. 10. 20, 【0016】－【0026】 (ファミリーなし)	1-5