

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6920244号  
(P6920244)

(45) 発行日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月28日(2021.7.28)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 I O 1 G
HO 5 H 1/46 (2006.01)	HO 1 L 21/302 I O 1 B
	HO 5 H 1/46 M
	HO 5 H 1/46 A

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-82128 (P2018-82128)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成30年4月23日 (2018.4.23)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2019-192726 (P2019-192726A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	令和1年10月31日 (2019.10.31)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	令和3年3月3日 (2021.3.3)		弁理士 長谷川 芳樹
早期審査対象出願		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100122507
			弁理士 柏岡 潤二
		(72) 発明者	浅子 竜一
			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
		(72) 発明者	田端 雅弘
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フォーカスリングが基板のエッジを囲むように支持台上に配置された状態でプラズマ処理装置によって行われるプラズマ処理方法であって、該プラズマ処理装置は、チャンバと、該チャンバ内に設けられ、その上に載置される前記基板を支持するように構成された前記支持台と、を備え、

該方法は、

鉛直方向における前記フォーカスリングの上面の位置と基準位置との間の差を算出して、該差を減少させるよう、前記フォーカスリング上に有機膜を形成する工程であり、該基準位置は、前記基板の全体にわたって、イオンが垂直に入射するように予め定められた位置である、該工程と、

前記有機膜の形成後に前記基板に対してプラズマ処理を実行する工程と、

を含み、

有機膜を形成する前記工程では、第1の有機化合物を含む第1のガス及び第2の有機化合物を含む第2のガスが前記チャンバ内に供給され、

前記有機膜は、前記第1の有機化合物と前記第2の有機化合物の重合により形成される、

プラズマ処理方法。

【請求項2】

有機膜を形成する前記工程とプラズマ処理を実行する前記工程が繰り返し実行される、

請求項 1 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 3】

前記フォーカスリング内にはヒータが設けられており、

有機膜を形成する前記工程において前記フォーカスリング上で選択的に重合が生じるように、前記ヒータによって前記フォーカスリングが加熱される、

請求項 1 又は 2 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 4】

フォーカスリングが基板のエッジを囲むように支持台上に配置された状態でプラズマ処理装置によって行われるプラズマ処理方法であって、該プラズマ処理装置は、チャンバと、該チャンバ内に設けられ、その上に載置される前記基板を支持するように構成された前記支持台と、を備え、

該方法は、

鉛直方向における前記フォーカスリングの上面の位置と基準位置との間の差を算出して、該差を減少させるよう、前記フォーカスリング上に有機膜を形成する工程であり、該基準位置は、前記基板の全体にわたって、イオンが垂直に入射するように予め定められた位置である、該工程と、

前記有機膜の形成後に前記基板に対してプラズマ処理を実行する工程と、

を含み、

前記プラズマ処理装置は、前記フォーカスリングを上昇させるように構成された駆動機構を更に備え、

該プラズマ処理方法は、前記差を反映する目標補正量が前記駆動機構による前記フォーカスリングの最小移動制御量以上である場合に、前記駆動機構を用いて、前記目標補正量以下の最大の移動量で前記フォーカスリングを上昇させる工程を更に含み、

有機膜を形成する前記工程では、前記目標補正量から前記最大の移動量を差し引いた量を減少させるように、前記有機膜が形成される、  
プラズマ処理方法。

【請求項 5】

有機膜を形成する前記工程とプラズマ処理を実行する前記工程が繰り返し実行される、請求項 4 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 6】

有機膜を形成する前記工程では、第 1 の有機化合物を含む第 1 のガス及び第 2 の有機化合物を含む第 2 のガスが前記チャンバ内に供給され、

前記有機膜は、前記第 1 の有機化合物と前記第 2 の有機化合物の重合により形成される、

請求項 4 又は 5 に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 7】

前記フォーカスリング内にはヒータが設けられており、

有機膜を形成する前記工程において前記フォーカスリング上で選択的に重合が生じるように、前記ヒータによって前記フォーカスリングが加熱される、

請求項 4 ~ 6 の何れか一項に記載のプラズマ処理方法。

【請求項 8】

前記フォーカスリング上に有機膜を形成する前記工程において、前記フォーカスリングの温度が、0 以上、150 以下の温度に設定される、請求項 1 ~ 3、6、及び 7 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の有機化合物は、イソシアネート又はカルボン酸であり、前記第 2 の有機化合物は、アミン又は水酸基を有する化合物である、請求項 1 ~ 3 及び 6 の何れか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本開示の実施形態は、プラズマ処理方法に関するものである。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

電子デバイスの製造においては、基板に対するプラズマ処理が行われる。プラズマ処理が行われる際には、基板はプラズマ処理装置のチャンバ内に配置される。チャンバ内では、処理ガスのプラズマが生成される。基板は、プラズマから供給されるイオンによって処理される。

## 【 0 0 0 3 】

プラズマ処理が実行される際には、基板のエッジを囲むようにフォーカスリングが配置される。フォーカスリングが用いられることにより、基板の中央からエッジにわたって垂直にイオンが入射するように、プラズマとシースとの界面の形状が調整される。フォーカスリングについては、例えば下記の特許文献 1 に記載されている。

10

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 2 6 9 8 7 9 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

20

プラズマ処理に起因する消耗により、フォーカスリングの厚みは減少する。フォーカスリングの厚みが減少すると、基板のエッジの上方の領域で、プラズマとシースとの界面の形状が変化する。その結果、基板のエッジに対して斜めにイオンが入射する。したがって、フォーカスリングの厚みの減少が生じて、基板のエッジに対してイオンが斜めに入射することを抑制することが求められる。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

一態様によれば、プラズマ処理方法が提供される。プラズマ処理方法では、プラズマ処理装置が用いられる。プラズマ処理装置は、チャンバ及び支持台を備える。支持台は、チャンバ内に設けられている。支持台は、その上に載置される基板を支持するように構成されている。プラズマ処理方法は、基板のエッジを囲むように支持台上にフォーカスリングが配置された状態で実行される。プラズマ処理方法は、( i ) 鉛直方向におけるフォーカスリングの上面の位置と基準位置との間の差を減少させるよう、フォーカスリング上に有機膜を形成する工程と、( i i ) 有機膜を形成する工程の実行後に基板に対してプラズマ処理を実行する工程と、を含む。

30

## 【 0 0 0 7 】

一態様に係るプラズマ処理方法では、フォーカスリング上に有機膜が形成される。有機膜は、鉛直方向におけるフォーカスリングの上面の位置と基準位置との間の差を減少させるように形成される。基準位置は、基板のエッジに対してイオンが垂直に入射するように定められた鉛直方向におけるフォーカスリングの上面の位置である。一態様に係るプラズマ処理方法によれば、かかる有機膜によってフォーカスリングの上面の位置が補正される。したがって、フォーカスリングの厚みが減少していても、基板のエッジに対するイオンの斜めの入射が抑制される。

40

## 【 0 0 0 8 】

一実施形態において、プラズマ処理装置は、駆動機構を更に備えていてもよい。駆動機構は、フォーカスリングを上昇させるように構成されている。プラズマ処理方法は、上記の差を反映する目標補正量が駆動機構によるフォーカスリングの最小移動制御量以上である場合に、駆動機構を用いて、目標補正量以下の最大の移動量でフォーカスリングを上昇させる工程を更に含んでいてもよい。有機膜を形成する工程では、目標補正量から最大の移動量を差し引いた量を減少させるように、有機膜が形成されてもよい。

50

## 【 0 0 0 9 】

一実施形態において、有機膜を形成する工程とプラズマ処理を実行する工程が繰り返し実行されてもよい。

## 【 0 0 1 0 】

有機膜を形成する工程の一実施形態において、第1の有機化合物を含む第1のガス及び第2の有機化合物を含む第2のガスがチャンバ内に供給されてもよい。有機膜は、第1の有機化合物と第2の有機化合物の重合により形成されてもよい。

## 【 0 0 1 1 】

一実施形態において、フォーカスリング内にはヒータが設けられていてもよい。有機膜を形成する工程においてフォーカスリング上で選択的に重合が生じるように、ヒータによってフォーカスリングが加熱されてもよい。

10

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 2 】

以上説明したように、フォーカスリングの厚みの減少が生じても、基板のエッジに対してイオンが斜めに入射することを抑制することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 3 】

【図1】一実施形態に係るプラズマ処理方法を示す流れ図である。

【図2】図1に示す方法の実行に用いることが可能な例示のプラズマ処理装置を示す図である。

20

【図3】フォーカスリングの状態とイオンの入射方向との例示的關係を示す図である。

【図4】フォーカスリングの状態とイオンの入射方向との例示的關係を示す図である。

【図5】フォーカスリングの状態とイオンの入射方向との例示的關係を示す図である。

【図6】フォーカスリングの状態とイオンの入射方向との例示的關係を示す図である。

【図7】フォーカスリングの状態とイオンの入射方向との例示的關係を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 4 】

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こととする。

## 【 0 0 1 5 】

図1は、一実施形態に係るプラズマ処理方法を示す流れ図である。図1に示すプラズマ処理方法(以下、「方法MT」という)では、プラズマ処理装置を用いて基板に対してプラズマ処理が実行される。図2は、図1に示す方法の実行に用いることが可能な例示のプラズマ処理装置を示す図である。図2に示すプラズマ処理装置10は、容量結合型のプラズマ処理装置である。

30

## 【 0 0 1 6 】

プラズマ処理装置10は、チャンバ11を備えている。チャンバ11の中には内部空間Sが提供されている。内部空間Sは、第1空間S1及び第2空間S2を含んでいる。チャンバ11は、チャンバ本体12を含んでいる。チャンバ本体12は、略円筒形状を有している。チャンバ本体12の中には、内部空間Sが提供されている。チャンバ本体12は、例えばアルミニウムから構成されている。チャンバ本体12は接地電位に接続されている。チャンバ本体12の内壁面、即ち、内部空間Sを画成するチャンバ本体12の表面には、耐腐食性を有する膜が形成されている。この膜は、陽極酸化処理によって形成された膜、又は、酸化イットリウムから形成された膜といったセラミック製の膜であり得る。

40

## 【 0 0 1 7 】

チャンバ本体12の側壁には通路12pが形成されている。基板Wは、内部空間Sとチャンバ11の外部との間で搬送されるときに、通路12pを通過する。通路12pは、ゲートバルブ12gによって開閉可能である。ゲートバルブ12gは、チャンバ本体12の側壁に沿って設けられている。

## 【 0 0 1 8 】

50

内部空間Sの中には、隔壁14が設けられている。隔壁14は、第1空間S1と第2空間S2の境界上で延在している。隔壁14には、第1空間S1と第2空間S2とを互いに連通させるように、複数の貫通孔が形成されている。隔壁14は、母材の表面に耐腐食性を有する膜を形成することにより構成され得る。耐腐食性を有する膜は、極酸化処理によって形成された膜、又は、酸化イットリウムから形成された膜といったセラミック製の膜であり得る。母材は、例えばアルミニウムといった材料から形成される。隔壁14には、通路12pに対面するように開口が形成されている。基板Wは、第1空間S1とチャンバ11の外部との間で搬送されるときに、通路12p及び隔壁14の開口を通過する。隔壁14の開口は、シャッターSHによって開閉可能である。

【0019】

隔壁14は、シールド部14a及びバッフルプレート14bを含み得る。シールド部14aは、略筒形状を有している。シールド部14aは、内部空間Sの中でチャンバ本体12の側壁に沿って鉛直方向に延在している。シールド部14aは、チャンバ本体12の側壁から離間している。シールド部14aの上端は、チャンバ11の上部まで延びており、当該上部に固定されている。プラズマ処理装置10では、第1空間S1内でプラズマエッチングといった基板処理が行われる。基板処理では反応生成物といった副生成物が発生する。シールド部14aにより、チャンバ本体12の表面に付着する副生成物の量が低減される。

【0020】

バッフルプレート14bは、シールド部14aに交差する方向に延びている。バッフルプレート14bは、シールド部14aと後述する支持台との間で延在している。隔壁14の上述の複数の貫通孔は、バッフルプレート14bに形成されている。なお、シールド部14a及びバッフルプレート14bは一体に形成されていてもよく、互いから分離可能であってもよい。

【0021】

内部空間Sの中では、支持部15が、チャンバ本体12の底部から上方に延在している。支持部15は、略円筒形状を有しており、石英といった絶縁材料から形成されている。支持部15上には支持台16が搭載されている。支持台16は、支持部15によって支持されている。支持台16は、第1空間S1の中で基板Wを支持するように構成されている。支持台16は、下部電極18及び静電チャック20を含んでいる。支持台16は、電極プレート21を更に含んでいてもよい。電極プレート21は、アルミニウムといった導電性材料から形成されており、略円盤形状を有している。下部電極18は、電極プレート21上に設けられている。下部電極18は、アルミニウムといった導電性材料から形成されており、略円盤形状を有している。下部電極18は、電極プレート21に電氣的に接続されている。

【0022】

下部電極18内には、流路18fが設けられている。流路18fは、熱交換媒体用の流路である。熱交換媒体としては、例えば、液状の冷媒、又は、その気化によって下部電極18を冷却する冷媒（例えば、フロン）が用いられる。流路18fには、チラーユニットから配管22aを介して熱交換媒体が供給される。チラーユニットは、チャンバ本体12の外部に設けられている。流路18fに供給された熱交換媒体は、配管22bを介してチラーユニットに戻される。即ち、熱交換媒体は、流路18fとチラーユニットとの間で循環するように供給される。

【0023】

静電チャック20は、下部電極18上に設けられている。静電チャック20は、本体及び電極を有している。静電チャック20の本体は、誘電体から形成されており、略円盤形状を有している。静電チャック20の電極は、膜状の電極であり、静電チャック20の本体内に設けられている。静電チャック20の電極には、直流電源23がスイッチ24を介して電氣的に接続されている。直流電源23から静電チャック20の電極に電圧が印加されると、静電チャック20上に載置された基板Wと静電チャック20との間で静電引力が

10

20

30

40

50

発生する。発生した静電引力により、基板Wは、静電チャック20に引き付けられ、静電チャック20によって保持される。

【0024】

プラズマ処理装置10には、ガス供給ライン25が設けられている。ガス供給ライン25は、ガス供給機構からの伝熱ガス、例えばHeガスを、静電チャック20の上面と基板Wの裏面(下面)との間に供給する。

【0025】

静電チャック20の中には、一つ以上のヒータHT20(例えば抵抗発熱体)が設けられていてもよい。一つ以上のヒータHT20には、ヒータコントローラHC20から電力が与えられる。一つ以上のヒータHT20とヒータコントローラHC20の間には、ヒータコントローラHC20に高周波電力が流入することを防止するために、高周波フィルタFT20が設けられていてもよい。複数のヒータHT20が静電チャック20の中に設けられている場合には、ヒータコントローラHC20から複数のヒータHT20に与えられる電力を個別に調整することにより、静電チャック20の複数の領域のそれぞれの温度を個別に調整し、静電チャック20の面内(即ち、基板Wの面内)の温度分布を調整することが可能である。

10

【0026】

静電チャック20の外周領域上には、フォーカスリングFRが配置される。フォーカスリングFRは、略環状板形状を有している。フォーカスリングFRは、シリコン、石英、又は炭化シリコンといったシリコン含有材料から形成されている。フォーカスリングFRは、基板Wのエッジを囲むように配置される。フォーカスリングFRの中には、ヒータHTF(例えば抵抗発熱体)が設けられていてもよい。ヒータHTFは、ヒータコントローラHCFからヒータHTFに電力が与えられることにより、発熱する。ヒータHTFとヒータコントローラHCFの間には、ヒータコントローラHCFに高周波電力が流入することを防止するために、高周波フィルタFTFが設けられていてもよい。

20

【0027】

チャンバ本体12の底部からは、筒状部26が上方に延在している。筒状部26は、支持部15の外周に沿って延在している。筒状部26は、導電性材料から形成されており、略円筒形状を有している。筒状部26は、接地電位に接続されている。筒状部26の表面は、耐腐食性を有する膜から形成されていてもよい。耐腐食性を有する膜は、極酸化処理によって形成された膜、又は、酸化イットリウムから形成された膜といったセラミック製の膜であり得る。

30

【0028】

筒状部26上には、絶縁部28が設けられている。絶縁部28は、絶縁性を有し、石英といったセラミックから形成されている。絶縁部28は、略円筒形状を有しており、電極プレート21の外周、下部電極18の外周、及び静電チャック20の外周に沿って延在している。なお、上述したパッフルプレート14bの縁部は、筒状部26と絶縁部28との間に設けられ、筒状部26と絶縁部28によって挟持されていてもよい。

【0029】

プラズマ処理装置10は、駆動機構29を更に備えている。駆動機構29は、フォーカスリングFRを昇降させるように構成されている。駆動機構29は、一つ以上の駆動ユニット29uを含んでいる。図示された例では、駆動機構29は、二つの駆動ユニット29uを含んでいる。

40

【0030】

駆動ユニット29uの各々は、ロッド29a、リフタ29b、及び駆動装置29cを含んでいる。ロッド29aは、柱状をなしており、鉛直方向に延在している。ロッド29aは、フォーカスリングFRを支持している。例えば、ロッド29aの先端が、フォーカスリングFRの下面に接続されている。ロッド29aは、内部空間Sの中では、例えば絶縁部28及び筒状部26を貫通する貫通孔を通して延在している。ヒータHTF用の給電ラインは、内部空間Sの中ではロッド29aの中で延在しており、チャンバ11の外側まで

50

延びて高周波フィルタ F T F を介してヒータコントローラ H C F に接続している。

【 0 0 3 1 】

駆動装置 2 9 c は、リフタ 2 9 b を介してロッド 2 9 a を昇降させる。駆動装置 2 9 c は、例えばステッピングモータである。駆動機構 2 9 は、電源システム 2 9 d を更にも含む。電源システム 2 9 d は、パルス電流を駆動装置 2 9 c に供給するように構成されている。パルス電流が電源システム 2 9 d から駆動装置 2 9 c に供給されると、フォーカスリング F R は、ロッド 2 9 a を介して上昇又は下降する。

【 0 0 3 2 】

プラズマ処理装置 1 0 は、上部電極 3 0 を更にも備えている。上部電極 3 0 は、支持台 1 6 の上方に設けられている。上部電極 3 0 は、部材 3 2 と共にチャンバ本体 1 2 の上部開口を閉じている。部材 3 2 は、絶縁性を有している。上部電極 3 0 は、この部材 3 2 を介してチャンバ本体 1 2 の上部に支持されている。

10

【 0 0 3 3 】

上部電極 3 0 は、天板 3 4 及び支持体 3 6 を含んでいる。天板 3 4 の下面は、内部空間 S (又は第 1 空間 S 1) を画成している。天板 3 4 には、複数のガス吐出孔 3 4 a が設けられている。複数のガス吐出孔 3 4 a の各々は、天板 3 4 を板厚方向 (鉛直方向) に貫通している。この天板 3 4 は、限定されるものではないが、例えばシリコンから形成されている。或いは、天板 3 4 は、母材の表面に耐腐食性を有する膜を設けた構造を有し得る。この膜は、陽極酸化処理によって形成された膜、又は、酸化イットリウムから形成された膜といったセラミック製の膜であり得る。母材は、例えばアルミニウムといった導電性材料から形成される。

20

【 0 0 3 4 】

支持体 3 6 は、天板 3 4 を着脱自在に支持する部品である。支持体 3 6 は、例えばアルミニウムといった導電性材料から形成され得る。支持体 3 6 の内部には、ガス拡散室 3 6 a が設けられている。ガス拡散室 3 6 a からは、複数のガス孔 3 6 b が下方に延びている。複数のガス孔 3 6 b は、複数のガス吐出孔 3 4 a にそれぞれ連通している。支持体 3 6 には、ガス導入口 3 6 c が形成されている。ガス導入口 3 6 c は、ガス拡散室 3 6 a に連通している。ガス導入口 3 6 c には、ガス供給管 3 8 が接続されている。

【 0 0 3 5 】

ガス供給管 3 8 には、ガス供給部 4 0 が接続されている。ガス供給部 4 0 は、後述するガス供給部 4 2 と共に、ガス供給系を構成している。ガス供給系は、第 1 空間 S 1 に接続されている。ガス供給部 4 0 は、ガスソース群 4 0 s、バルブ群 4 0 a、流量制御器群 4 0 b、及びバルブ群 4 0 c を有している。

30

【 0 0 3 6 】

ガスソース群 4 0 s は、複数のガスソースを含んでいる。複数のガスソースは、方法 M T で用いられる複数のガスのソースを含んでいる。複数のガスソースは、後述する有機膜を形成するための第 1 のガス及び第 2 のガスのうち一方のガスのソースを含んでいる。また、複数のガスソースは、基板 W のプラズマ処理に用いられる一つ以上のガスのソースを含んでいる。また、複数のガスソースは、後述するページにおいて用いられる不活性ガスのソースを含み得る。

40

【 0 0 3 7 】

バルブ群 4 0 a 及びバルブ群 4 0 c の各々は、複数のバルブを含んでいる。流量制御器群 4 0 b は、複数の流量制御器を含んでいる。流量制御器群 4 0 b の複数の流量制御器の各々は、マスフローコントローラ又は圧力制御式の流量制御器である。ガスソース群 4 0 s の複数のガスソースの各々は、バルブ群 4 0 a の対応のバルブ、流量制御器群 4 0 b の対応の流量制御器、及びバルブ群 4 0 c の対応のバルブを介して、ガス供給管 3 8 に接続されている。ガス供給部 4 0 からのガスは、ガス供給管 3 8、ガス拡散室 3 6 a、複数のガス孔 3 6 b、及び複数のガス吐出孔 3 4 a を介して、第 1 空間 S 1 に供給される。

【 0 0 3 8 】

プラズマ処理装置 1 0 は、ガス供給部 4 2 を更にも備えている。ガス供給部 4 2 は、ガス

50

ソース42s、バルブ42a、流量制御器42b、及びバルブ42cを有している。ガスソース42sは、第1のガス及び第2のガスのうち他方のガスのソースである。流量制御器42bは、マスフローコントローラ又は圧力制御式の流量制御器である。ガスソース42sは、バルブ42a、流量制御器42b、及びバルブ42cを介して、第1空間S1に接続されている。ガス供給部42からのガスは、第1空間S1に供給される。

【0039】

プラズマ処理装置10のチャンバ本体12の底部には、排気管50が接続されている。排気管50には、排気装置52が接続されている。排気装置52は、排気管50を介して、第2空間S2に接続されている。また、排気装置52は、第2空間S2及び隔壁14の複数の貫通孔を介して第1空間S1に接続されている。排気装置52は、圧力調整弁及び減圧ポンプを含んでいる。減圧ポンプは、圧力調整弁を介して第2空間S2に接続されている。減圧ポンプは、ターボ分子ポンプ及び/又はドライポンプであり得る。

10

【0040】

プラズマ処理装置10は、第1空間S1に供給されるガスのプラズマを第1空間S1内で生成することが可能である。プラズマ処理装置10は、第1の高周波電源61を更に備えている。第1の高周波電源61は、プラズマ生成用の第1の高周波電力を発生する電源である。第1の高周波電力は、例えば、27~100MHzの範囲内の周波数を有する。第1の高周波電源61は、整合器63を介して上部電極30に接続されている。整合器63は、第1の高周波電源61の出力インピーダンスと負荷側(上部電極30側)のインピーダンスを整合させるためのマッチング回路を有している。なお、第1の高周波電源61は、整合器63を介して下部電極18に接続されていてもよい。この場合には、上部電極30は電氣的に接地される。

20

【0041】

プラズマ処理装置10は、第2の高周波電源62を更に備え得る。第2の高周波電源62は、基板Wにイオンを引き込むためのバイアス用の第2の高周波電力を発生する電源である。第2の高周波電力の周波数は、第1の高周波電力の周波数よりも低い。第2の高周波電力の周波数は、例えば、400kHz~13.56MHzの範囲内の周波数である。第2の高周波電源62は、整合器64を介して下部電極18に接続されている。整合器64は、第2の高周波電源62の出力インピーダンスと負荷側(下部電極18側)のインピーダンスを整合させるためのマッチング回路を有している。

30

【0042】

プラズマ処理装置10では、第1空間S1にガスが供給されている状態で第1の高周波電力が供給されると、当該ガスが励起される。その結果、第1空間S1内でプラズマが生成される。第2の高周波電力が下部電極18に供給されると、プラズマ中のイオンが基板Wに向けて加速される。

【0043】

プラズマ処理装置10は、直流電源70を更に備えている。直流電源70は、上部電極30に接続されている。直流電源70は負極性の直流電圧を上部電極30に印加するように構成されている。上部電極30に負極性の直流電圧が印加されると、第1空間S1内で生成されたプラズマ中の正イオンが上部電極30の天板34に衝突する。正イオンが天板34に衝突すると、天板34から二次電子が放出される。天板34がシリコンから形成されている場合には、正イオンが天板34に衝突すると、天板34からシリコンが放出され得る。

40

【0044】

一実施形態では、プラズマ処理装置10は、制御部80を更に備え得る。制御部80は、プラズマ処理装置10の各部を制御するよう構成されている。制御部80は、プロセッサ、メモリといった記憶装置、入力装置、表示装置等を備えるコンピュータであり得る。制御部80は、記憶装置に記憶されている制御プログラムを実行し、当該記憶装置に記憶されているレシピデータに基づいてプラズマ処理装置10の各部を制御する。これにより、プラズマ処理装置10は、レシピデータによって指定されたプロセスを実行する。例え

50



ば、制御部 80 は、方法 M T の実行においてプラズマ処理装置 10 の各部を制御し、且つ、後述する種々の演算及び判定といった処理を実行する。制御部 80 の記憶装置には、方法 M T の実行において利用される各種データが登録されている。

【 0045 】

以下、再び図 1 を参照して、方法 M T について詳細に説明する。以下の説明では、プラズマ処理装置 10 が用いられる場合を例として、方法 M T について記述する。また、以下の説明では、図 3 ~ 図 7 を参照する。図 3 ~ 図 7 の各々は、フォーカスリングの状態とイオンの入射方向との例示的關係を示す図である。図 3 ~ 図 7 において、円形の図形は、イオンを表している。

【 0046 】

方法 M T では、支持台 16 ( 静電チャック 20 ) 上に基板 W が載置される。そして、最初の工程 S T P ( 1 ) において基板 W に対してプラズマ処理 P ( 1 ) が実行される。「 P ( i ) 」は、方法 M T において i 回目に実行される工程 S T P ( i ) のプラズマ処理を表している。「 i 」は、1以上の整数である。

【 0047 】

プラズマ処理 P ( i ) の条件は、制御部 80 の記憶装置に記憶されているレシピデータにおいて指定されている。工程 S T P ( i ) の実行時には、シャッター S H が隔壁 14 の開口を閉じている。工程 S T P ( i ) では、プラズマ処理 P ( i ) 用の処理ガスが内部空間 S ( 第 1 空間 S 1 ) に供給される。工程 S T P ( i ) では、プラズマ処理 P ( i ) のために指定された圧力に内部空間 S 中の圧力を設定するよう、排気装置 52 が制御される。工程 S T P ( i ) では、第 1 の高周波電力が供給される。第 1 の高周波電力の電力レベルは、プラズマ処理 P ( i ) のために指定された電力レベルに設定される。工程 S T P ( i ) では、第 2 の高周波電力が更に供給されてもよい。第 2 の高周波電力の電力レベルは、プラズマ処理 P ( i ) のために指定された電力レベルに設定される。その結果、工程 S T P ( i ) では、処理ガスのプラズマが生成される。基板 W は、プラズマからのイオンによって処理される。例えば、基板 W は、プラズマからのイオンによってエッチングされる。

【 0048 】

図 3 に示すように、新しいフォーカスリング F R が用いられて最初のプラズマ処理 P ( i ) 、即ちプラズマ処理 P ( 1 ) が実行されるときには、鉛直方向におけるフォーカスリング F R の上面の位置は、基準位置 R P に一致する。鉛直方向におけるフォーカスリング F R の上面の位置が基準位置 R P に略一致している場合には、シースとプラズマとの界面 B S の形状は、プラズマからのイオンが基板 W の上面の全体に垂直に入射するような形状となる。例えば、シースとプラズマとの界面 B S の形状は、基板の中央の上方の位置からフォーカスリング F R の上方の位置にわたって略平坦な形状となる。プラズマ処理がプラズマエッチングである場合には、プラズマからのイオンが基板 W の上面の全体に垂直に入射すると、垂直に延びる複数の開口が基板 W の全体で形成される。なお、基準位置 R P は、例えば、支持台 16 上に載置された基板 W の上面の鉛直方向における位置であり得る。なお、基準位置 R P は、基板 W の全体にわたって、イオンが垂直に入射するように定められた位置であれば、如何なる位置であってもよい。

【 0049 】

工程 S T P ( i ) のプラズマ処理 P ( i ) により、フォーカスリング F R はエッチングされる。即ち、工程 S T P ( i ) のプラズマ処理 P ( i ) により、フォーカスリング F R が消耗して、フォーカスリング F R の厚みが減少する。フォーカスリング F R の厚みが減少すると、鉛直方向におけるフォーカスリング F R の上面の位置と基準位置 R P との間に差が生じる。鉛直方向におけるフォーカスリング F R の上面の位置と基準位置 R P との間に差が生じると、図 4 に示すように、基板 W のエッジの上方の領域において、界面 B S の形状が変形する。その結果、プラズマからのイオンは、基板 W のエッジに斜めに入射する。プラズマ処理がプラズマエッチングである場合には、プラズマからのイオンが基板 W のエッジに斜めに入射すると、基板 W のエッジにおいて開口が斜めに形成される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 0 】

方法MTでは、基準位置RPと鉛直方向におけるフォーカスリングFRの上面の位置との差を減少させるために、工程ST13が実行され得る。工程ST13では、フォーカスリングFR上に有機膜OFが選択的に形成される。かかる工程ST13の実行後に、工程STP(i)においてプラズマ処理P(i)が実行される。

## 【 0 0 5 1 】

再び図1を参照する。方法MTでは、2回目以降の工程STP(i)のプラズマ処理P(i)の実行前に、工程ST1が実行される。工程ST1では、プラズマ処理P(i-1)の実行後のフォーカスリングFR上の有機膜OFの残膜の膜厚 $F_{OF\_L}$ が、(1)式により制御部80によって算出される。

$$F_{OF\_L} = F_{OF\_CUR} - T_P(i-1) \times E_{P\_OF}(P(i-1)) \quad \dots (1)$$

なお、プラズマ処理P(i-1)は、(i-1)回目に実行された工程STP(i-1)のプラズマ処理である。

## 【 0 0 5 2 】

(1)式において、 $F_{OF\_CUR}$ は、プラズマ処理P(i-1)の直前に形成された有機膜OFの膜厚である。 $T_P(j)$ は、j回目に実行される工程STP(j)のプラズマ処理P(j)の実行時間長である。したがって、(1)式における $T_P(i-1)$ は、プラズマ処理P(i-1)の実行時間長である。 $E_{P\_OF}(P(j))$ は、プラズマ処理P(j)による有機膜OFのエッチングレートである。したがって、(1)式における $E_{P\_OF}(P(i-1))$ は、プラズマ処理P(i-1)による有機膜OFのエッチングレートである。実行時間長 $T_P(j)$ 及びエッチングレート $E_{P\_OF}(P(j))$ は、制御部80の記憶装置に登録されている。なお、膜厚 $F_{OF\_L}$ の下限値は0である。例えば、プラズマ処理P(2)の直前に実行される工程ST1では、その前に有機膜OFが形成されていないので、膜厚 $F_{OF\_L}$ は0である。

## 【 0 0 5 3 】

続く工程ST2では、有機膜OFの残膜が存在するか否かが判定される。即ち、工程ST2では、膜厚 $F_{OF\_L}$ が0より大きいかが判定される。膜厚 $F_{OF\_L}$ が0である場合には、工程ST4に遷移する。一方、膜厚 $F_{OF\_L}$ が0より大きい場合には、工程ST3が実行される。

## 【 0 0 5 4 】

工程ST3では、有機膜OFの残膜が除去される。工程ST3の実行時には、シャッターSHが隔壁14の開口を閉じている。一実施形態において、有機膜OFは、プラズマエッチングによって除去される。プラズマエッチングのために、第1空間S1の中で除去ガスのプラズマが生成される。除去ガスは、酸素含有ガスを含み得る。酸素含有ガスは、酸素ガス( $O_2$ ガス)、COガス、又は $CO_2$ ガスであり得る。或いは、除去ガスは、水素ガス( $H_2$ ガス)及び窒素ガス( $N_2$ ガス)の混合ガスを含み得る。別の実施形態では、有機膜OFが解重合し得る場合に、有機膜OFを解重合させるように、フォーカスリングFRがヒータHTFによって加熱されてもよい。解重合によって生成された有機化合物の気体は、排気される。工程ST3において有機膜OFの残膜が除去された後には、工程ST4が実行される。

## 【 0 0 5 5 】

工程ST3におけるプラズマエッチングの実行時間長は、 $T_{REM}$ であり、以下の(2)式により算出される。

$$T_{REM} = F_{OF\_L} / E_{REM\_OF} \times M \quad \dots (2)$$

(2)式において、 $E_{REM\_OF}$ は、工程ST3のプラズマエッチングにおける有機膜OFのエッチングレートであり、制御部80の記憶装置に登録されている。(2)式において、Mは、制御部80の記憶装置に登録されている数値であり、1より大きい。したがって、実行時間長 $T_{REM}$ は、以下の(3)式で定義されるオーバーエッチングの時間長 $T_{OE}$ を含む。

10

20

30

40

50

$$T_{OE} = F_{OF\_L} / E_{REM\_OF} \times (M - 1) \quad \dots (3)$$

【0056】

工程ST4では、フォーカスリングFRの厚みの減少量 $D_{CUR}$ が制御部80によって算出される。減少量 $D_{CUR}$ は、以下の(4)式により算出される。

$$D_{CUR} = T_{FR\_ETCH} \times E_{P\_FR}(P(i-1)) + T_{OE} \times E_{OE\_FR} \quad \dots (4)$$

【0057】

$E_{P\_FR}(P(j))$ は、プラズマ処理 $P(j)$ によるフォーカスリングのエッチングレートであり、制御部80の記憶装置に登録されている。(4)式における $E_{P\_FR}(P(i-1))$ は、プラズマ処理 $P(i-1)$ によるフォーカスリングのエッチングレートである。(4)式において、 $E_{OE\_FR}$ は、工程ST3のオーバーエッチングによるフォーカスリングFRのエッチングレートであり、制御部80の記憶装置に登録されている。(4)式において、 $T_{FR\_ETCH}$ は、プラズマ処理 $P(i-1)$ において、フォーカスリングFR上の有機膜OFが消失した時点からのプラズマ処理 $P(i-1)$ の終了時点までの時間長である。時間長 $T_{FR\_ETCH}$ は、以下の式(5)により求められる。

$$T_{FR\_ETCH} = T_{P(i-1)} - F_{OF\_CUR} / E_{P\_OF}(P(i-1)) \quad \dots (5)$$

【0058】

工程ST4に続く工程ST5では、減少量 $D_{CUR}$ の積算量 $D_{ACM}$ が、制御部80によって算出される。積算量 $D_{ACM}$ は、以下の式(6)により算出される。

$$D_{ACM} = D_{ACM} + D_{CUR} \quad \dots (6)$$

【0059】

続く工程ST6では、目標補正量 $C_T$ が制御部80によって算出される。目標補正量 $C_T$ は、鉛直方向におけるフォーカスリングFRの上面の位置と基準位置RPとの間の差を反映する量である。目標補正量 $C_T$ は、以下の(7)式により算出される。

$$C_T = D_{ACM} - U_{ACM} \quad \dots (7)$$

(7)式において、 $U_{ACM}$ は、フォーカスリングFRが初期の位置に対して既に上昇している量(距離)の積算量である。

【0060】

続く工程ST7では、フォーカスリングFRの厚みの減少量の積算量 $D_{ACM}$ が基準値 $R_{TH}$ よりも大きいか否かが判定される。基準値 $R_{TH}$ は、制御部80の記憶装置に登録されている。積算量 $D_{ACM}$ が基準値 $R_{TH}$ よりも大きい場合には、工程ST8において、フォーカスリングFRが新しいフォーカスリングFRに交換され、工程STP(i)に遷移する。一方、積算量 $D_{ACM}$ が基準値 $R_{TH}$ 以下である場合には、工程ST9に遷移する。

【0061】

工程ST9では、目標補正量 $C_T$ が、最小移動制御量 $U_{MIN}$ 以上であるか否かが判定される。最小移動制御量 $U_{MIN}$ は、制御部80の記憶装置に登録されている。駆動機構29は、最小移動制御量 $U_{MIN}$ を最小距離としてフォーカスリングFRを上昇させることができる。即ち、駆動機構29は、最小移動制御量 $U_{MIN}$ の整数倍の距離で、フォーカスリングFRを上昇させることができる。目標補正量 $C_T$ が最小移動制御量 $U_{MIN}$ よりも小さい場合には、工程ST11に遷移する。目標補正量 $C_T$ が最小移動制御量 $U_{MIN}$ 以上である場合には、工程ST10において、フォーカスリングFRを上昇させるよう、駆動機構29が制御される。駆動機構29は、目標補正量 $C_T$ 以下の最大の移動量 $U_{CUR}$ で、フォーカスリングFRを上昇させる。そして、移動量 $U_{CUR}$ を用いて積算量 $U_{ACM}$ が更新される。具体的には、以下の式(8)の演算が制御部80によって行われる。

$$U_{ACM} = U_{ACM} + U_{CUR} \quad \dots (8)$$

しかる後に、工程ST11が実行される。

## 【 0 0 6 2 】

工程 S T 1 1 では、目標成膜量  $F_T$  が制御部 8 0 によって算出される。目標成膜量  $F_T$  は、以下の式 ( 9 ) により算出される。

$$F_T = C_T - U_{CUR} \quad \dots ( 9 )$$

## 【 0 0 6 3 】

続く工程 S T 1 2 では、目標成膜量  $F_T$  が最小成膜制御量  $F_{MIN}$  以上であるか否かが判定される。最小成膜制御量  $F_{MIN}$  は、制御部 8 0 の記憶装置に登録されている。最小成膜制御量  $F_{MIN}$  は、最小移動制御量  $U_{MIN}$  よりも小さい量であり得る。後述する工程 S T 1 3 では、最小成膜制御量  $F_{MIN}$  を最小の厚みとして有機膜 O F を形成することができる。即ち、工程 S T 1 3 では、最小成膜制御量  $F_{MIN}$  の整数倍の厚みで、有機膜 O F を形成することができる。目標成膜量  $F_T$  が最小成膜制御量  $F_{MIN}$  よりも小さい場合には、工程 S T P ( i ) に遷移する。一方、目標成膜量  $F_T$  が最小成膜制御量  $F_{MIN}$  以上である場合には、工程 S T 1 3 が実行される。

10

## 【 0 0 6 4 】

工程 S T 1 3 では、目標補正量  $C_T$  から移動量  $U_{CUR}$  を差し引いた量を減少させるように、フォーカスリング F R 上に有機膜 O F が形成される。工程 S T 1 3 において、有機膜 O F は、 $( C_T - U_{CUR} )$  以下、即ち、目標成膜量  $F_T$  以下、且つ、最小成膜制御量  $F_{MIN}$  以上の最大の厚みで、形成される。

## 【 0 0 6 5 】

一実施形態における工程 S T 1 3 では、有機膜 O F を形成するために、第 1 のガス及び第 2 のガスが、交互に又は同時に第 1 空間 S 1 に供給される。第 1 のガス及び第 2 のガスは、第 1 空間 S 1 を介して第 2 空間 S 2 にも供給される。第 1 のガス及び第 2 のガスのうち一方は、ガス供給部 4 0 によって供給される。第 1 のガス及び第 2 のガスのうち他方は、ガス供給部 4 2 によって供給される。工程 S T 1 3 では、内部空間 S の中の圧力が指定された圧力に設定されるよう、排気装置 5 2 が制御される。工程 S T 1 3 では、内部空間 S の中でプラズマは生成されない。

20

## 【 0 0 6 6 】

工程 S T 1 3 において第 1 のガス及び第 2 のガスが交互に第 1 空間 S 1 に供給される場合には、第 1 のガスの供給後、第 2 のガスの供給前に、内部空間 S のパージが実行されてもよい。また、工程 S T 1 3 において第 1 のガス及び第 2 のガスが交互に第 1 空間 S 1 に供給される場合には、第 2 のガスの供給後、第 1 のガスの供給前に、内部空間 S のパージが実行されてもよい。内部空間 S のパージでは、内部空間 S の中のガスが排気装置 5 2 によって排気される。加えて、内部空間 S のパージでは、不活性ガスがガス供給部 4 0 から内部空間に供給されてもよい。不活性ガスは、例えば希ガス又は窒素ガスである。

30

## 【 0 0 6 7 】

第 1 のガスは、第 1 の有機化合物を含む。第 2 のガスは、第 2 の有機化合物を含む。有機膜 O F は、第 1 の有機化合物と第 2 の有機化合物との重合により形成される。第 1 の有機化合物と第 2 の有機化合物との重合は、第 1 の温度範囲内の温度の環境下で生じる。第 1 の温度範囲は、例えば 0 以上、150 以下の温度範囲である。即ち、第 1 の有機化合物と第 2 の有機化合物との重合は、第 1 の温度範囲の下限温度よりも低い第 2 の温度範囲の温度では生じない。また、第 1 の有機化合物と第 2 の有機化合物との重合は、第 1 の温度範囲の上限温度よりも高い第 3 の温度範囲では生じない。第 3 の温度範囲は、例えば 250 以上、400 以下の温度である。なお、第 1 の有機化合物と第 2 の有機化合物との重合により形成される有機化合物は、第 3 の温度範囲内の温度の環境下では第 1 の有機化合物と第 2 の有機化合物に解重合してもよい。

40

## 【 0 0 6 8 】

一実施形態における工程 S T 1 3 では、ヒータ F T H によってフォーカスリング F R が第 1 の温度範囲の温度に加熱される。フォーカスリング F R とその周囲の部品 ( 例えば支持台 1 6 ) との接触面積は小さい。したがって、フォーカスリング F R は、その周囲の部品から熱的に分離されている。したがって、フォーカスリング F R が選択的に加熱され、

50

フォーカスリングFR上で選択的に重合が生じる。その結果、フォーカスリングFR上で選択的に有機膜OFが形成される。

【0069】

以下、第1の有機化合物及び第2の有機化合物、並びに、第1の有機化合物と第2の有機化合物との重合により生成される有機化合物、即ち有機膜OFを構成する有機化合物について例示する。

【0070】

第1の有機化合物は、以下の式(1)又は式(2)に示すイソシアネートであることができ、第2の有機化合物は、以下の式(3)又は式(4)に示すアミンであることができる。即ち、第1の有機化合物は、一官能性イソシアネート又は二官能性イソシアネートであることができ、第2の有機化合物は、一官能性アミン又は二官能性アミンであることができる。

10

【化1】



【化2】



20

【化3】



【化4】



【0071】

式(1)及び式(2)において、Rは、アルキル基(直鎖状アルキル基若しくは環状アルキル基)等の飽和炭化水素基、アリール基等の不飽和炭化水素基、又はN、O、S、F、若しくはSi等のヘテロ原子を含む基である。ヘテロ原子を含む基は、その一部の元素がN、O、S、F、若しくはSi等で置換された飽和炭化水素基又は不飽和炭化水素基を含む。第1の有機化合物であるイソシアネートとしては、例えば脂肪族化合物又は芳香族化合物を用いることができる。脂肪族化合物としては、脂肪族鎖式化合物又は脂肪族環式化合物を用いることができる。脂肪族化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。また、脂肪族環式化合物としては、例えば1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H6XDI)が挙げられる。

30

【0072】

式(3)及び式(4)において、Rは、アルキル基(直鎖状アルキル基若しくは環状アルキル基)等の飽和炭化水素基、アリール基等の不飽和炭化水素基、又はN、O、S、F、若しくはSi等のヘテロ原子を含む基である。ヘテロ原子を含む基は、その一部の元素がN、O、S、F、若しくはSi等で置換された飽和炭化水素基又は不飽和炭化水素基を含む。なお、式(1)及び式(2)においてRで示される原子団は、式(3)及び式(4)においてRで示される原子団と同一であってもよく、異なってもよい。第2の有機化合物であるアミンとしては、例えば脂肪族化合物又は芳香族化合物を用いることができる。脂肪族化合物としては、脂肪族鎖式化合物又は脂肪族環式化合物を用いることができる。脂肪族化合物としては、例えば1,12-ジアミノドデカン(DAD)が挙げられる。脂肪族環式化合物としては、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(H6XDA)が挙げられる。なお、第2の有機化合物であるアミンは、二級アミンであってもよい。

40

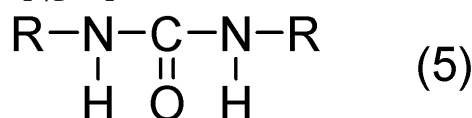
50

## 【 0 0 7 3 】

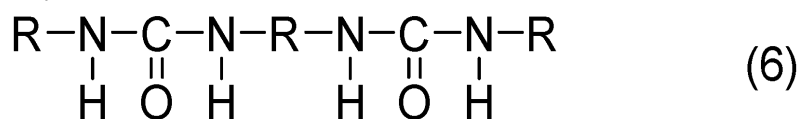
イソシアネートとアミンとの重合（付加縮合）によって得られる有機化合物としては、以下の式（５）～式（８）に示す尿素結合を有する化合物が挙げられる。式（５）に示す化合物は、式（１）に示す化合物と式（３）に示す化合物との重合により、生成される。式（６）に示す化合物は、式（１）に示す化合物と式（４）に示す化合物との重合により、生成される。或いは、式（６）に示す化合物は、式（２）に示す化合物と式（３）に示す化合物との重合により、生成される。式（７）に示す化合物は、式（２）に示す化合物と式（４）に示す化合物との重合により、生成される。また、式（８）に示す化合物は、式（７）に示すポリマーの両末端をそれぞれ、イソシアネート基を有するモノマー（例えば式（１）に示す化合物）、アミノ基を有するモノマー（例えば式（３）に示す化合物）で終端させた構造を有する。なお、式（７）及び式（８）において、 $n$ は２以上の整数である。

10

## 【化５】

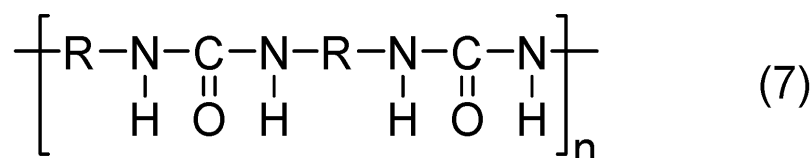


## 【化６】

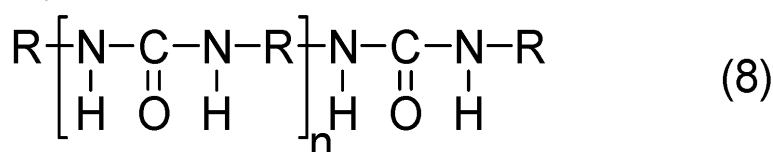


20

## 【化７】



## 【化８】



30

## 【 0 0 7 4 】

別の例では、第１の有機化合物は、式（１）又は式（２）に示すイソシアネートであることができ、第２の有機化合物は、以下の式（９）又は式（１０）に示す水酸基を有する化合物であることができる。即ち、第１の有機化合物は、一官能性イソシアネート又は二官能性イソシアネートであることができ、第２の有機化合物は、水酸基を有する一官能性化合物又は水酸基を有する二官能性化合物であることができる。

40

## 【化９】



## 【化１０】



## 【 0 0 7 5 】

式（９）及び式（１０）において、 $R$ は、アルキル基（直鎖状アルキル基若しくは環状アルキル基）等の飽和炭化水素基、アリール基等の不飽和炭化水素基、又は $N$ 、 $O$ 、 $S$ 、

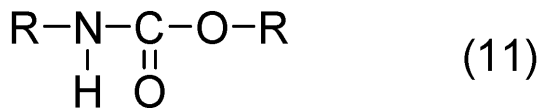
50

F、若しくはSi等のヘテロ原子を含む基である。ヘテロ原子を含む基は、その一部の元素がN、O、S、F、若しくはSi等で置換された飽和炭化水素基又は不飽和炭化水素基を含む。なお、式(1)及び式(2)においてRで示される原子団は、式(9)及び式(10)においてRで示される原子団と同一であってもよく、異なってもよい。水酸基を有する化合物は、アルコール又はフェノールである。第2の有機化合物であるアルコールとしては、例えばエチレングリコールが挙げられる。また、第2の有機化合物であるフェノールとしては、例えばヒドロキノンが挙げられる。

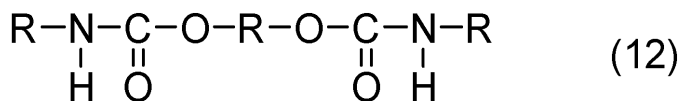
## 【0076】

イソシアネートと水酸基を有する化合物との重合(重付加)によって得られる有機化合物としては、以下の式(11)~式(15)に示すウレタン結合を有する化合物が挙げられる。式(11)に示す化合物は、式(1)に示す化合物と式(9)に示す化合物との重合により、生成される。式(12)に示す化合物は、式(1)に示す化合物と式(10)に示す化合物との重合により、生成される。式(13)に示す化合物は、式(2)に示す化合物と式(9)に示す化合物との重合により、生成される。式(14)に示す化合物は、式(2)に示す化合物と式(10)に示す化合物との重合により、生成される。また、式(15)に示す化合物は、式(14)に示すポリマーの両末端をそれぞれ、イソシアネート基を有するモノマー(例えば式(1)に示す化合物)、水酸基を有するモノマー(例えば式(9)に示す化合物)で終端させた構造を有する。なお、式(14)及び式(15)において、nは2以上の整数である。

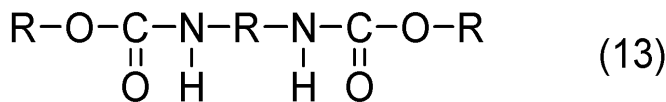
## 【化11】



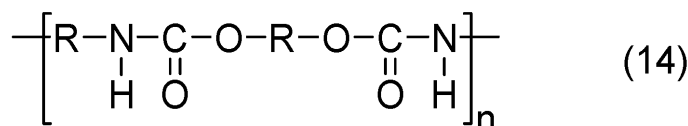
## 【化12】



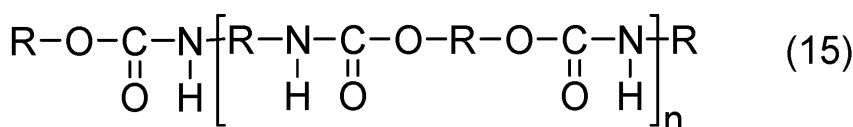
## 【化13】



## 【化14】



## 【化15】



## 【0077】

更に別の例では、第1の有機化合物は、以下の式(16)又は式(17)に示すカルボン酸であることができ、第2の有機化合物は、式(3)又は式(4)に示すアミンであることができる。即ち、第1の有機化合物は、一官能性カルボン酸又は二官能性カルボン酸であることができ、第2の有機化合物は、一官能性アミン又は二官能性アミンであること

ができる。

【化 1 6】



【化 1 7】



【0078】

式(16)及び式(17)において、Rは、アルキル基(直鎖状アルキル基若しくは環状アルキル基)等の飽和炭化水素基、アリール基等の不飽和炭化水素基、又はN、O、S、F、若しくはSi等のヘテロ原子を含む基である。ヘテロ原子を含む基は、その一部の元素がN、O、S、F、若しくはSi等で置換された飽和炭化水素基又は不飽和炭化水素基を含む。なお、式(3)及び式(4)においてRで示される原子団は、式(16)及び式(17)においてRで示される原子団と同一であってもよく、異なってもよい。第1の有機化合物であるカルボン酸としては、例えばテレフタル酸が挙げられる。

10

【0079】

カルボン酸とアミンとの重合(重縮合)によって得られる有機化合物としては、以下の式(18)~式(22)に示すアミド結合を有する化合物、例えばポリアミドが挙げられる。式(18)に示す化合物は、式(16)に示す化合物と式(3)に示す化合物との重合により、生成される。式(19)に示す化合物は、式(16)に示す化合物と式(4)に示す化合物との重合により、生成される。式(20)に示す化合物は、式(17)に示す化合物と式(3)に示す化合物との重合により、生成される。式(21)に示す化合物は、式(17)に示す化合物と式(4)に示す化合物との重合により、生成される。また、式(22)に示す化合物は、式(21)に示すポリマーの両末端をそれぞれ、カルボキシル基を有するモノマー(例えば式(16)に示す化合物)、アミノ基を有するモノマー(例えば式(3)に示す化合物)で終端させた構造を有する。なお、式(21)及び式(22)において、nは2以上の整数である。カルボン酸とアミンとの重合反応では、水分子も生成される。生成された水分子は、減圧環境下においては処理空間から排気される。したがって、カルボン酸とアミンとの重合反応は、不可逆である。

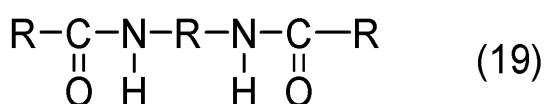
20

30

【化 1 8】

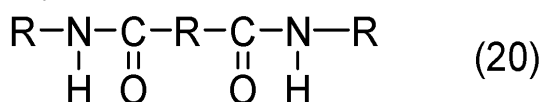


【化 1 9】

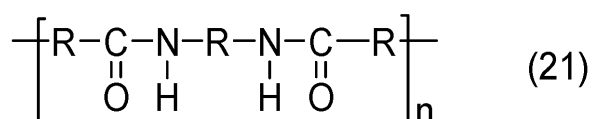


40

【化 2 0】



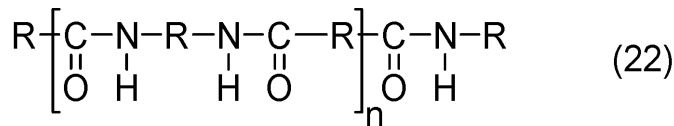
【化 2 1】



50



【化 2 2】



【0080】

なお、式(3)又は式(4)に示すアミンとの重合に用いられる第1の有機化合物は、以下の式(23)に示すカルボン酸ハロゲン化物であってもよい。式(23)において、Xは、F、Cl、Br、又はIである。また、式(23)においてRで示す原子団は、式(16)及び式(17)においてRで示す原子団と同じ原子団であり得る。

10

【化 2 3】



【0081】

更に別の例では、第1の有機化合物は、式(16)又は式(17)に示すカルボン酸であることができ、第2の有機化合物は、式(9)又は式(10)に示す水酸基を有する化合物であることができる。即ち、第1の有機化合物は、一官能性カルボン酸又は二官能性カルボン酸であることができ、第2の有機化合物は、水酸基を有する一官能性化合物又は水酸基を有する二官能性化合物であることができる。なお、式(16)及び式(17)においてRで示される原子団は、式(9)及び式(10)においてRで示される原子団と同一であってもよく、異なってもよい。

20

【0082】

カルボン酸と水酸基を有する化合物との重合(重縮合)によって得られる有機化合物としては、以下の式(24)~式(28)に示すエステル結合を有する化合物、例えばポリエステルが挙げられる。式(24)に示す化合物は、式(16)に示す化合物と式(9)に示す化合物との重合により、生成される。式(25)に示す化合物は、式(16)に示す化合物と式(10)に示す化合物との重合により、生成される。式(26)に示す化合物は、式(17)に示す化合物と式(9)に示す化合物との重合により、生成される。式(27)に示す化合物は、式(17)に示す化合物と式(10)に示す化合物との重合により、生成される。また、式(28)に示す化合物は、式(27)に示すポリマーの両末端をそれぞれ、カルボキシル基を有するモノマー(例えば式(16)に示す化合物)、水酸基を有するモノマー(例えば式(9)に示す化合物)で終端させた構造を有する。なお、式(27)及び式(28)において、nは2以上の整数である。カルボン酸と水酸基を有する化合物との重合反応では、水分子も生成される。生成された水分子は、減圧環境下においては処理空間から排気される。したがって、カルボン酸と水酸基を有する化合物との重合反応は、不可逆である。

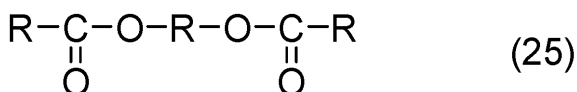
30

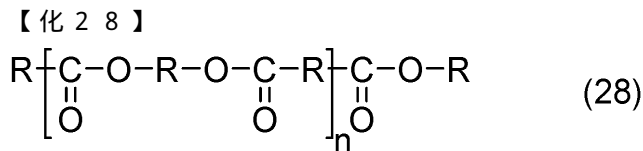
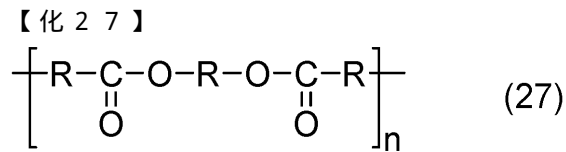
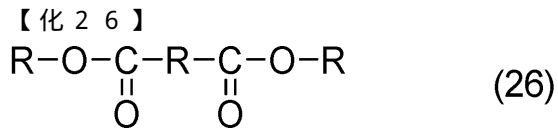
【化 2 4】



40

【化 2 5】





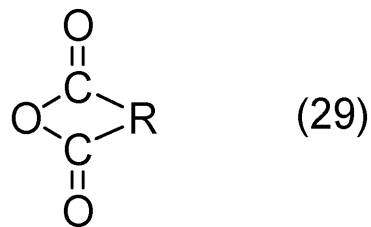
## 【 0 0 8 3 】

なお、式 ( 9 ) 又は式 ( 1 0 ) に示す水酸基を有する化合物との重合に用いられる第 1 の有機化合物は、上記の式 ( 2 3 ) に示すカルボン酸ハロゲン化物であってもよい。

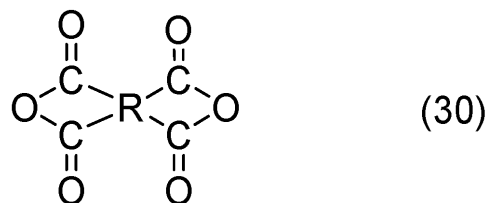
## 【 0 0 8 4 】

更に別の例では、第 1 の有機化合物は、以下の式 ( 2 9 ) 又は式 ( 3 0 ) に示す無水カルボン酸であることができ、第 2 の有機化合物は、式 ( 3 ) 又は式 ( 4 ) に示すアミンであることができる。

## 【化 2 9】



## 【化 3 0】



## 【 0 0 8 5 】

式 ( 2 9 ) 及び式 ( 3 0 ) において、R は、アルキル基 ( 直鎖状アルキル基若しくは環状アルキル基 ) 等の飽和炭化水素基、アリール基等の不飽和炭化水素基、又は N、O、S、F、若しくは Si 等のヘテロ原子を含む基である。ヘテロ原子を含む基は、その一部の元素が N、O、S、F、若しくは Si 等で置換された飽和炭化水素基又は不飽和炭化水素基を含む。なお、式 ( 2 9 ) 及び式 ( 3 0 ) において R で示される原子団は、式 ( 3 ) 及び式 ( 4 ) において R で示される原子団と同一であってもよく、異なってもよい。第 1 の有機化合物である無水カルボン酸としては、例えば無水ピロメリット酸が挙げられる。

## 【 0 0 8 6 】

無水カルボン酸とアミンとの重合によって得られる有機化合物としては、以下の式 ( 3 1 ) 又は式 ( 3 2 ) に示すイミド化合物が挙げられる。式 ( 3 1 ) に示す化合物は、式 ( 2 9 ) に示す化合物と式 ( 3 ) に示す化合物との重合により、生成される。式 ( 3 2 ) に示す化合物は、式 ( 3 0 ) に示す化合物と式 ( 4 ) に示す化合物との重合により、生成さ

10

20

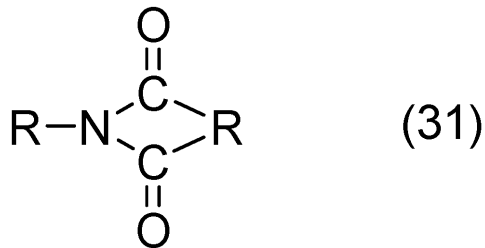
30

40

50

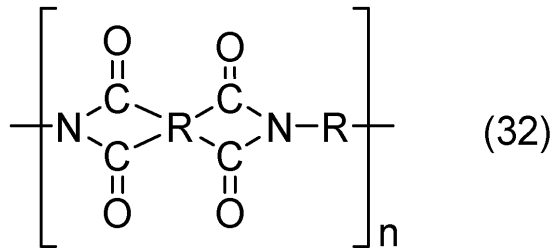
れる。なお、式(31)及び式(32)において、 $n$ は2以上の整数である。無水カルボン酸とアミンとの重合反応では、水分子も生成される。生成された水分子は、減圧環境下においては処理空間から排気される。したがって、無水カルボン酸とアミンとの重合反応は、不可逆である。なお、無水カルボン酸とアミンとの重合においては、一官能性無水カルボン酸、二官能性の無水カルボン酸、一官能性アミン、及び二官能性アミンを用いてもよい。

【化31】



10

【化32】



20

【0087】

なお、有機膜OFが、第1の有機化合物及び第2の有機化合物として、イソシアネートとアミンとの重合により生成された有機化合物から構成されている場合、又は、イソシアネートと水酸基を有する化合物との重合により生成された有機化合物から構成されている場合には、工程ST3において、解重合により有機膜OFを除去することができる。解重合を生じさせるために、フォーカスリングFRは、ヒータHTFによって第3の温度範囲内の温度に加熱される。

30

【0088】

図1に示すように、方法MTでは、次いで、工程STP(i)のプラズマ処理P(i)が実行される。プラズマ処理P(i)の実行前に、工程ST10及び工程ST13の双方が実行されている場合、又は、工程ST10及び工程ST13のうち工程ST13のみが実行されている場合には、フォーカスリングFRの鉛直方向における上面の位置と基準位置RPとの差が低減されている。具体的には、図5又は図6に示すように、フォーカスリングFRと有機膜OFの複合体の鉛直方向における上面の位置と基準位置RPとの差が低減されている。したがって、プラズマ処理P(i)では、シースとプラズマとの界面BSの形状は、プラズマからのイオンが基板Wの上面の全体に垂直に入射するような形状となる。

40

【0089】

プラズマ処理P(i)の実行前に、工程ST10及び工程ST13のうち工程ST10のみが実行されている場合には、図7に示すように、フォーカスリングFRの鉛直方向における上面の位置と基準位置RPとの差が低減されている。したがって、プラズマ処理P(i)では、シースとプラズマとの界面BSの形状は、プラズマからのイオンが基板Wの上面の全体に垂直に入射するような形状となる。

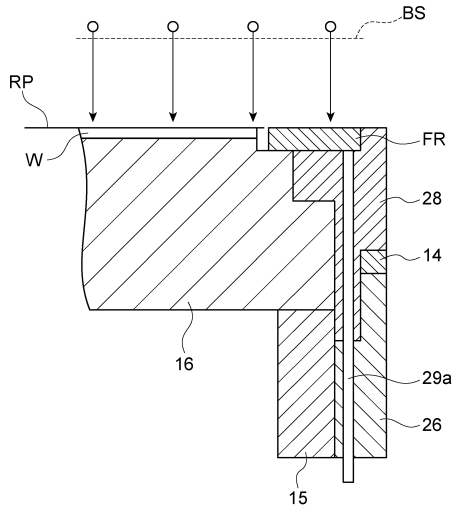
【0090】

工程STP(i)に続く工程ST14では、停止条件が満たされるか否かが判定される。停止条件は、例えば、工程STP(i)の実行回数が所定回数に達している場合に満たされるものと判定される。工程ST14において、停止条件が満たされていないと判定さ

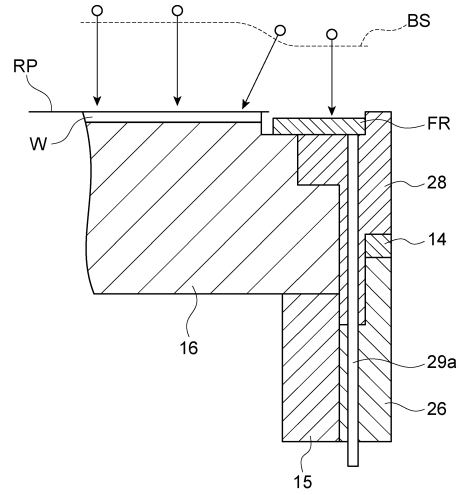
50



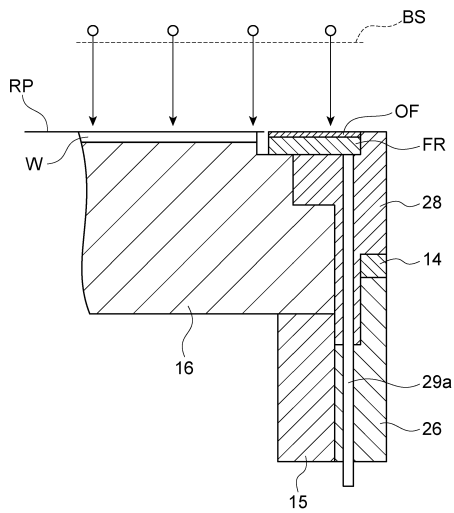
【 図 3 】



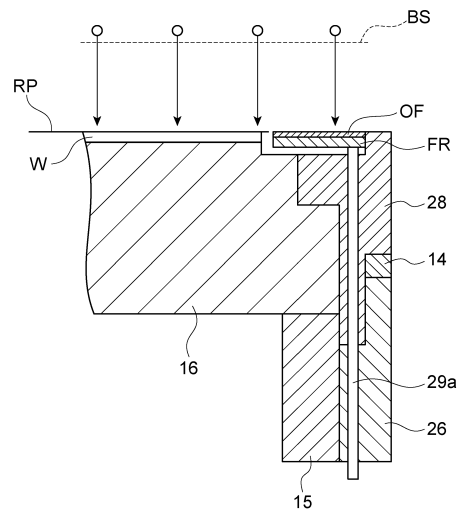
【 図 4 】



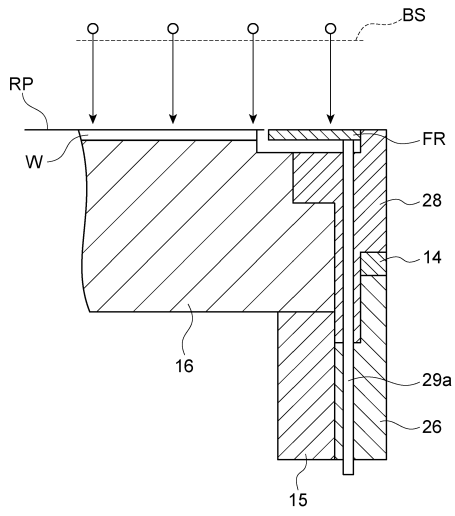
【 図 5 】



【 図 6 】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 舟久保 隆男

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

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特開2011-151263(JP,A)

特開2001-096244(JP,A)

特開2004-266127(JP,A)

特開2017-212427(JP,A)

特開2006-173223(JP,A)

特開2010-021404(JP,A)

特開2018-054500(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56

H01L 21/205

H01L 21/302

H01L 21/3065

H01L 21/31

H01L 21/312 - 21/32

H01L 21/365

H01L 21/461

H01L 21/469 - 21/475

H01L 21/86

H05H 1/00 - 1/54