

明 細 書

発明の名称：基板処理方法及び基板処理システム

技術分野

[0001] 本開示の例示的实施形態は、基板処理方法及び基板処理システムに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、半導体基板上に、極端紫外光（EUV）を用いてパターンニングされる薄膜を形成するための方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2021-523403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、基板上に形成された金属含有レジスト膜の表面のラフネスを改善することができる技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一つの例示的实施形態における基板処理方法は、（a）下地膜と、下地膜上にパターンが形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を提供する工程と、（b）金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する工程と、（c）金属含有膜の少なくとも一部とともに、金属含有膜の残渣を除去する工程と、を含む。

発明の効果

[0006] 本開示の一つの例示的实施形態によれば、基板上に形成された金属含有レジスト膜の表面のラフネスを改善することができる技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]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。

[図2]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。

[図3]一つの例示的实施形態に係る基板処理方法の一例を示すフローチャートである。

[図4]工程S T 1 で提供される基板の断面構造の一例を示す図である。

[図5]各工程S T 1、S T 2、S T 3における、金属含有レジスト膜のX-X断面の一例を模式的に示す説明図である。

[図6]工程S T 2 において金属含有膜が形成された基板の断面構造の一例を示す図である。

[図7]A L D法を用いた工程S T 2 の一例を示すフローチャートである。

[図8]工程S T 2 1 ～工程S T 2 4 において基板の表面で生じる現象の一例を模式的に示す説明図である。

[図9]工程S T 3 において金属含有膜がエッチングされた基板の断面構造の一例を示す図である。

[図10]A L E法を用いた工程S T 3 の一例を示すフローチャートである。

[図11]工程S T 3 1 ～工程S T 3 4 において基板の表面で生じる現象の一例を模式的に示す説明図である。

[図12]工程S T 5 を含む場合の基板処理方法の一例を示すフローチャートである。

[図13]工程S T 5 において下地膜がエッチングされた基板の断面構造の一例を示す図である。

[図14]セミバッチ式のプラズマ処理装置の構成例を説明するための側面図である。

[図15]セミバッチ式のプラズマ処理装置の内部構成の一例を説明するための平面視の図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の各実施形態について説明する。

[0009] 一つの例示的实施形態において、(a) 下地膜と、下地膜上にパターンが

形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を提供する工程と、（b）金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する工程と、（c）金属含有膜の少なくとも一部とともに、金属含有膜の残渣を除去する工程と、を含む、基板処理方法が提供される。

- [0010] 一つの例示的实施形態において、金属含有レジスト膜は、Sn、Hf及びTiからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む。
- [0011] 一つの例示的实施形態において、金属含有レジスト膜は、Snを含む。
- [0012] 一つの例示的实施形態において、金属含有レジスト膜は、EUVリソグラフィを用いて形成されている。
- [0013] 一つの例示的实施形態において、（b）工程は、ALDにより、金属含有膜を形成する。
- [0014] 一つの例示的实施形態において、（b）工程は、（b1）金属含有レジスト膜の表面に、金属含有プリカーサを含む第1のガスを供給して、金属含有プリカーサ膜を形成する工程と、（b2）酸化性ガス含む第2のガスと金属含有プリカーサ膜とを反応させて、金属含有プリカーサ膜から金属含有膜を形成する工程と、を含む。
- [0015] 一つの例示的实施形態において、（b2）工程は、第2のガスからプラズマを生成する。
- [0016] 一つの例示的实施形態において、（b1）工程及（b2）工程は繰り返される。
- [0017] 一つの例示的实施形態において（b）工程において、（b1）工程は、金属含有レジスト膜の表面全体に金属含有プリカーサ膜が形成される前に終了する、及び／又は、（b2）工程は、第2のガスと金属含有プリカーサ膜との反応が完了する前に終了する。
- [0018] 一つの例示的实施形態において、金属含有プリカーサ膜は、金属錯体を含む。
- [0019] 一つの例示的实施形態において、金属含有プリカーサ膜は、金属含有レジスト膜が含む金属と同種の金属を含む。

- [0020] 一つの例示的实施形態において、酸化性ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素及び四酸化二窒素からなる群から選択される少なくとも1種を含む。
- [0021] 一つの例示的实施形態において、(b)工程は、CVDにより金属含有膜を形成する。
- [0022] 一つの例示的实施形態において、(b)工程は、金属含有ガスと酸化性ガスとの混合ガスにより、金属含有膜を形成する。
- [0023] 一つの例示的实施形態において、(b)工程は、混合ガスからプラズマを生成して、金属含有膜を形成する。
- [0024] 一つの例示的实施形態において、(c)工程は、ALEにより金属含有膜を除去する。
- [0025] 一つの例示的实施形態において、(c)工程は、(c1)ハロゲンガスを含む第3のガスを用いて、金属含有膜を改質する工程と、(c2)除去プリカーサを含む第4のガスを用いて、改質した金属含有膜を除去する工程と、を含む。
- [0026] 一つの例示的实施形態において、(c1)工程及び(c2)工程は繰り返される。
- [0027] 一つの例示的实施形態において、ハロゲンガスは、フッ素含有ガス又は塩素含有ガスを含む。
- [0028] 一つの例示的实施形態において、除去プリカーサは、 β -ジケトン及び塩素化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む。
- [0029] 一つの例示的实施形態において、(b)工程及び(c)工程は繰り返される。
- [0030] 一つの例示的实施形態において、(b)工程と(c)工程は同一のチャンバで実行される。
- [0031] 一つの例示的实施形態において、基板処理方法は、(d)下地膜をエッチングする工程を、さらに含む。
- [0032] 一つの例示的实施形態において、(b)工程、(c)工程及び(d)工程は同一のチャンバで実行される。

[0033] 一つの例示的实施形態において、下地膜は、シリコン含有膜、炭素含有膜及び金属含有膜からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0034] 一つの例示的实施形態において、チャンバを有する基板処理装置と制御部とを備える基板処理システムであって、制御部は、

(a) 下地膜と、下地膜上にパターンが形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を準備する制御と、

(b) 金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する制御と、

(c) 金属含有膜の少なくとも一部とともに、金属含有膜の残渣を除去する制御と、を実行する、基板処理システムが提供される。

[0035] 以下、図面を参照して、本開示の各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または同様の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づいて上下左右等の位置関係を説明する。図面の寸法比率は実際の比率を示すものではなく、また、実際の比率は図示の比率に限られるものではない。

[0036] <プラズマ処理システムの構成例>

以下に、プラズマ処理システムの構成例について説明する。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（単に「チャンバ」ともいう。）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。

[0037] 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。

[0038] 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、例えばコンピュータ2aを含んでもよい。コンピュータ2aは、例えば、処理部（CPU：Central Processing Unit）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。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2 a 2 から読み出されて実行される。媒体は、コンピュータ2 a 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2 a 3 に接続されている通信回線であってもよい。記憶部2 a 2 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2 a 3 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。

[0039] 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。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1 0、ガス供給部2 0、電源3 0及び排気システム4 0を含む。また、プラズマ処理装置1 は、基板支持部1 1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1 0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1 3を含む。基板支持部1 1は、プラズマ処理チャンバ1 0内に配置される。シャワーヘッド1 3は、基板支持部1 1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1 3は、プラズマ処理チャンバ1 0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1 0は、シャワーヘッド1 3、プラズマ処理チャンバ1 0の側壁1 0 a及び基板支持部1 1により規定されたプラズマ処理空間1 0 sを有する。プラズマ処理チャンバ1 0は接地される。シャワーヘッド1 3及び基板支持部1 1は、プラズマ処理チャンバ1 0筐体とは電氣的に絶縁される。

[0040] 基板支持部1 1は、本体部1 1 1及びリングアセンブリ1 1 2を含む。本体部1 1 1は、基板Wを支持するための中央領域1 1 1 aと、リングアセンブリ1 1 2を支持するための環状領域1 1 1 bとを有する。ウェハは基板Wの一例である。本体部1 1 1の環状領域1 1 1 bは、平面視で本体部1 1 1

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 111a 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 111b は、リングアセンブリ 112 を支持するためのリング支持面とも呼ばれる。

[0041] 一実施形態において、本体部 111 は、基台 1110 及び静電チャック 1111 を含む。基台 1110 は、導電性部材を含む。基台 1110 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 1111 は、基台 1110 の上に配置される。静電チャック 1111 は、セラミック部材 1111a とセラミック部材 1111a 内に配置される静電電極 1111b とを含む。セラミック部材 1111a は、中央領域 111a を有する。一実施形態において、セラミック部材 1111a は、環状領域 111b 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 1111 を囲む他の部材が環状領域 111b を有してもよい。この場合、リングアセンブリ 112 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 1111 と環状絶縁部材の両方の上に配置されてもよい。また、RF 又は DC 電極がセラミック部材 1111a 内に配置されてもよく、この場合、RF 又は DC 電極が下部電極として機能する。後述するバイアス RF 信号又は DC 信号が RF 又は DC 電極に接続される場合、RF 又は DC 電極はバイアス電極とも呼ばれる。なお、基台 1110 の導電性部材と RF 又は DC 電極との両方が 2 つの下部電極として機能してもよい。

[0042] リングアセンブリ 112 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。

[0043] また、基板支持部 11 は、静電チャック 1111、リングアセンブリ 112 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。

[0044] 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、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。

[0045] 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。

[0046] 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、ソースRF信号及びバイアスRF信号のような少なくとも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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] また、電源 3 0 は、プラズマ処理チャンバ 1 0 に結合される DC 電源 3 2 を含んでもよい。DC 電源 3 2 は、第 1 の DC 生成部 3 2 a 及び第 2 の DC 生成部 3 2 b を含む。一実施形態において、第 1 の DC 生成部 3 2 a 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 3 2 b 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。

[0050] 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、DC に基づく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 3 2 a 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 3 2 a 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 3 2 b 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 3 2 a, 3 2 b は、RF 電源 3 1 に加えて設けられてもよく、第 1 の DC 生成部 3 2 a が第 2 の RF 生成部 3 1 b に代えて設けられてもよい。

[0051] 排気システム 4 0 は、例えばプラズマ処理チャンバ 1 0 の底部に設けられたガス排出口 1 0 e に接続され得る。排気システム 4 0 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 1 0 s 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。

[0052] <基板処理方法の一例>

図3は、一つの例示的实施形態に係る基板処理方法（以下「本処理方法」ともいう。）の一例を示すフローチャートである。図3に示すように、本処理方法は、金属含有レジスト膜を含む基板を提供する工程ST1と、金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する工程ST2と、金属含有膜をエッチングする工程ST3を含む。本処理方法は、判断工程ST4を含んでもよい。各工程における処理は、図1に示すプラズマ処理システムで実行されてよい。以下では、制御部2がプラズマ処理装置1の各部を制御して、基板Wに対して本処理方法を実行する場合を例に説明する。

[0053] （工程ST1：基板の提供）

一実施形態において、工程ST1では、基板Wがプラズマ処理装置1のチャンバ10内に提供される。基板Wは、基板支持部11の中央領域111a上に提供される。そして、基板Wは、静電チャック1111により基板支持部11に保持される。

[0054] 基板Wが基板支持部11の中央領域111aに配置された後、基板支持部11の温度が温調モジュールにより設定温度に調整されてよい。設定温度は、例えば、300℃以下の温度でよく、100℃以上300℃以下の温度（一例では常温）でよい。一例では、基板支持部11の温度を調整又は維持することは、流路1110aを流れる伝熱流体の温度を設定温度又は設定温度と異なる温度に調整又は維持することを含む。一例では、基板支持部11の温度を調整又は維持することは、静電チャック1111と基板Wの裏面との間の伝熱ガス（例えばHe）の圧力を制御することを含む。なお、流路1110aに伝熱流体が流し始めるタイミングは、基板Wが基板支持部11に載置される前でも後でもよく、また同時でもよい。また、本処理方法において、基板支持部11の温度は、工程ST1の前に設定温度に調整されてよい。すなわち、基板支持部11の温度が設定温度に調整された後に、基板支持部11に基板Wを準備してよい。一実施形態において、本処理方法の以降の工程において、基板支持部11の温度は、工程ST1で調整した設定温度に維

持される。

[0055] 図4は、工程S T 1で提供される基板Wの断面構造の一例を示す図である。図4に示すとおり、一実施形態において、基板Wは、下地膜U Fと、下地膜U F上に形成された金属含有レジスト膜R Fとを有する。基板Wは、半導体デバイスの製造に用いられてよい。半導体デバイスは、例えば、D R A M、3 D - N A N Dフラッシュメモリ等のメモリデバイス及びロジックデバイスを含む。

[0056] 下地膜U Fは、シリコン含有膜、炭素含有膜及び金属含有膜からなる群から選択される少なくとも1種を含んでよい。下地膜U Fは、1層に限られず、複数層であってよい。下地膜U Fは、2層又は3層であってよい。下地膜U Fは、上から下に向けて第1層、第2層、第3層を有してよい。下地膜U Fの第1層は、スピノングラス（S O G）膜、S i C膜、S i O N膜、S i 含有反射防止膜（S i A R C）又は有機膜であってよい。第2層は、スピノンカーボン（S O C）膜、アモルファスカーボン膜又はシリコン含有膜であってよい。第3層は、シリコン含有膜であってよい。シリコン含有膜は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜、シリコン炭窒化膜、多結晶シリコン膜又は炭素含有シリコン膜であってよい。第3層は、複数の種類のシリコン含有膜が積層されて構成されてよい。例えば、第3層は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とが交互に積層されて構成されてよい。また第3層は、シリコン酸化膜と多結晶シリコン膜とが交互に積層されて構成されてもよい。また第3層は、シリコン窒化膜、シリコン酸化膜及び多結晶シリコン膜を含む積層膜でもよい。また第3層は、シリコン酸化膜とシリコン炭窒化膜とが積層されて構成されてよい。また第3層は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン炭窒化膜を含む積層膜でもよい。

[0057] 金属含有レジスト膜R Fは、金属を含有する膜である。金属含有レジスト膜R Fは、S n、H f及びT iからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含んでよい。一例では、金属含有レジスト膜R Fは、S nを含有し、酸化スズ（S n O）、水酸化スズ（S n - O H結合）を含んでよい。金属含

有レジスト膜 R F は、有機物を含んでもよい。

[0058] 金属含有レジスト膜 R F は、凹凸（凹部、凸部）のある所定のパターンに形成されている。金属含有レジスト膜 R F は、リソグラフィ工程により形成されてよい。金属含有レジスト膜 R F は、EUV リソグラフィを用いて形成された膜（金属含有 EUV レジスト膜）であってよい。一実施形態において、まず、下地膜 U F 上に金属を含有するフォトレジスト膜が形成される。次に、露光マスクを介して、当該フォトレジスト膜に選択的に光（例えば、EUV 光等）が照射される。これにより、フォトレジスト膜に、露光された第 1 の領域と、露光されていない第 2 の領域が形成される。そして、フォトレジスト膜が現像され、フォトレジスト膜の一方の領域（例えば第 2 の領域）が除去されて、凹凸のあるパターンが形成された金属含有レジスト膜 R F が形成される。工程 S T 1 は、金属含有レジスト膜 R F を形成する工程（膜形成工程、露光工程、現像工程など）の少なくとも一部を含んでいてよい。金属含有レジスト膜 R F を形成する工程の少なくとも一部は、プラズマ処理装置 1 で行われてよい。

[0059] 図 5 は、本処理方法の各工程 S T 1、S T 2、S T 3 における、金属含有レジスト膜 R F の X-X 断面（図 4 に示す X-X 線で切断した断面）の一例を模式的に示す説明図である。図 5 中の（a）は、工程 S T 1 において形成された金属含有レジスト膜 R F の横断面の一例を示す。この例は、金属含有レジスト膜 R F の側面に凹部 H 1 が形成されていることを示す。すなわち、この例は、金属含有レジスト膜 R F の表面にラフネスがあることを示している。なお、凹部 H 1 は、説明のため凹みを簡略化し強調して表現されたものであり、大きさや形状はこれに限られない。本処理方法は、凹部 H 1 のような金属含有レジスト膜 R F の表面のラフネスを改善することを目的の一つとする。

[0060] （工程 S T 2：金属含有膜の形成）

一実施形態において、工程 S T 2 では、金属含有レジスト膜 R F の表面に金属含有膜 M F が形成される。図 6 は、工程 S T 2 において金属含有膜 M F

が形成された基板Wの断面構造の一例を示す図である。図5中の(b)は、工程ST2において形成された金属含有膜MFの横断面の一例を示す。工程ST2において、金属含有膜MFは、金属含有レジスト膜RFの側面にある凹部H1を埋めつつ、金属含有レジスト膜RFの表面に形成される。これにより金属含有レジスト膜RFの表面が平坦化されラフネスが改善する。金属含有膜MFは、金属含有レジスト膜RFが含有する金属と同種の金属を含んでよい。金属含有膜MFは、金属含有レジスト膜RFが含有する金属と異なる金属を含んでよい。金属含有膜MFは、Sn、Hf及びTiからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含んでよい。一例では、金属含有膜MFは、Snを含有してよい。

[0061] 工程ST2における金属含有膜MFの形成は、原子層堆積法(Atomic Layer Deposition:以下ALD法という)法、CVD法などの種々の方法を用いて実行されてよい。以下、金属含有膜MFを形成する各種方法について説明する。

[0062] (ALD法)

一実施形態において、ALD法では、基板Wの表面に形成された金属含有レジスト膜RFに、所定の材料が自己制御的に吸着かつ反応させることで金属含有膜MFを形成する。図7に示すように、一実施形態において、ALD法を用いた工程ST2は、金属含有プリカーサ膜を形成する工程ST21と、第1のパージ工程ST22と、金属含有プリカーサ膜から金属含有膜MFを形成する工程ST23と、第2のパージ工程ST24と、判断工程ST25とを含む。図8は、工程ST21～工程ST24において基板Wの表面で生じる現象の一例を模式的に示す説明図である。なお、第1のパージ工程ST22、第2のパージ工程ST24は、行っても行わなくてもよい。

[0063] 工程ST21では、図8に示すように、金属含有レジスト膜RFの表面に、金属含有プリカーサを含む第1のガスG1が供給されて、金属含有プリカーサ膜PFが形成される。金属含有プリカーサは、金属含有レジスト膜RFが含む金属と同種の金属を含み得る。金属含有レジスト膜RFがSnを含み

、金属含有プリカーサがSnを含み得る。Sn含有物質の例は、スタンナン化合物、酸素含有スズ化合物、窒素含有スズ化合物、ハロゲン化スズ化合物などを含み得る。スタンナン化合物の例は、スタンナン、テトラメチルスタンナン、トリブチルスタンナン、フェニルトリメチルスタンナン、テトラビニルスタンナン、ジメチルジクロロスタンナン、ブチルトリクロロスタンナン、トリクロロフェニルスタンナン等を含み得る。酸素含有スズ化合物の例は、トリブチルスズメトキシド、tert-ブトキシドスズ、ジブチルスズジアセタート、トリフェニルスズアセタート、トリブチルスズオキシド、トリフェニルスズアセタート、トリフェニルスズヒドロキシド、ブチルクロロスズジヒドロキシド、アセチルアセトナトスズ等を含み得る。窒素含有スズ化合物の例は、ジメチルアミノトリメチルスズ、トリス（ジメチルアミノ）tert-ブチルスズ、アジドトリメチルスズ、テトラキス（ジメチルアミノ）スズ、N, N'-ジ-tert-ブチル-2, 3-ジアミドブタンズ（I）等を含み得る。ハロゲン化スズ化合物の例は、塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズ、ジメチルスズジクロリド、ブチルスズトリクロリド、フェニルスズトリクロリド等を含み得る。その他、金属含有プリカーサは、Hf、Tiなどを含み得る。一実施形態における工程ST21では、プラズマ処理装置1において、シャワーヘッド13からチャンバ10内に第1のガスG1が供給される。そして、チャンバ10内において、第1のガスG1の金属含有プリカーサが金属含有レジスト膜RFの表面に吸着され、金属含有プリカーサ膜PFが形成される。金属含有プリカーサ膜PFは、金属錯体であり得る。当該金属錯体の例は、アミノスズなどを含み得る。金属含有プリカーサ膜PFは、金属含有レジスト膜RFが含む金属と同種の金属を含み得る。金属含有プリカーサ膜PFが含む金属の例は、Snの他、Hf、Tiなどを含み得る。

[0064] 工程ST21において、第1のガスG1からプラズマが生成されてもよい。この場合、プラズマ処理装置1において、1又は複数のRF信号がRF電源31から上部電極及び／又は下部電極に供給され、プラズマ処理空間10

sにプラズマが生成される。

[0065] 工程ST22では、排気システム40により、チャンバ10内のガスが排出される。このとき、基板Wに対して不活性ガス等が供給されてよい。これにより、過剰な金属含有プリカーサなどのガスがパージされる。

[0066] 工程ST23では、図8に示すように、金属含有レジスト膜RFの表面に酸化性ガスを含む第2のガスG2が供給され、第2のガスG2と金属含有プリカーサ膜PFとが反応して、金属含有プリカーサ膜PFから金属含有膜MFが形成される。第2のガスG2は、金属含有レジスト膜RFの表面に吸着した金属含有プリカーサと反応するガスである。第2の反応ガスG2の酸化性ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素水及び四酸化二窒素からなる群から選択される少なくとも1種を含んでよい。工程ST23では、プラズマ処理装置1において、シャワーヘッド13からチャンバ10内に第2のガスG2が供給される。そして、チャンバ10内において第2のガスG2と金属含有プリカーサ膜PFとが反応して金属含有膜MFが形成される。工程ST23において、第2のガスG2からプラズマが生成されてもよい。この場合、プラズマ処理装置1において、1又は複数のRF信号がRF電源31から上部電極及び／又は下部電極に供給され、プラズマ処理空間10sにプラズマが生成される。なお、チャンバ外で生成したプラズマ(remote plasma)をチャンバ内に導入してもよい。工程ST21、ST23において、プラズマを生成しなくてもよい。

[0067] 工程ST24では、排気システム40により、チャンバ10内のガスが排出される。このとき、基板Wに対して不活性ガス等が供給されてよい。これにより、過剰な第2のガスG2などのガスがパージされる。

[0068] 工程ST25では、工程ST2を終了するための所定の条件が満たされているか否かが判定される。所定条件は、工程ST21乃至工程ST24を1サイクルとする処理が、予め設定された所定回数行われたことであり得る。所定回数は、1回、5回未満、5回以上、10回以上であってよい。工程ST25では、所定条件が満たされていないと判断された場合には、工程ST

21に戻り、所定条件が満たされていると判断された場合には、工程ST2が終了する。例えば、所定条件は、工程ST24後における、金属含有膜MFを含む金属含有レジスト膜RFの寸法に関する条件でもよい。すなわち、工程ST24の後に、金属含有レジスト膜RFの寸法（金属含有膜MFの厚み）が所定の値や範囲に達したか否かを判断し、当該所定の値や範囲に達するまで工程ST21乃至工程ST24のサイクルを繰り返してよい。金属含有レジスト膜RFの寸法は、光学的な測定装置で測定されてよい。

[0069] （サブコンフォーマルALD法）

一実施形態において、サブコンフォーマルALD法では、ALD法において、基板Wの表面上で自己制御的な吸着又は反応が完了しないように処理条件を設定して、金属含有膜MFを形成する。一実施形態において、サブコンフォーマルALD法では、上記ALD法において、次の（i）、（ii）の少なくともいずれかの処理を行う。

（i）工程ST21を、金属含有レジスト膜RFの表面全体に金属含有プリカーサ膜PFが形成される前に終了する、

（ii）工程ST24を、第2のガスG2と金属含有プリカーサ膜PFとの反応が完了する前に終了する。

サブコンフォーマルALD法におけるその他の処理は、上記ALD法と同じであってよい。サブコンフォーマルALD法において、上記ALD法と同様にプラズマを用いても用いなくてもよい。

[0070] （CVD法）

一実施形態において、CVD法では、金属含有ガスと酸化性ガスとの混合ガスにより、金属含有膜MFを形成する。一例として、混合ガスからプラズマを生成して、金属含有膜MFを形成する。

[0071] 一実施形態において、プラズマ処理装置1におけるシャワーヘッド13からチャンバ10内に、金属含有ガスと酸化性ガスを含む混合ガスが供給される。金属含有ガスは、金属含有レジスト膜RFが含む金属と同種の金属を含み得る。金属含有レジスト膜RFがSnを含み、金属含有ガスがSnを含み

得る。Sn含有物質の例は、スタンナン化合物、酸素含有スズ化合物、窒素含有スズ化合物、ハロゲン化スズ化合物などを含み得る。スタンナン化合物の例は、スタンナン、テトラメチルスタンナン、トリブチルスタンナン、フェニルトリメチルスタンナン、テトラビニルスタンナン、ジメチルジクロロスタンナン、ブチルトリクロロスタンナン、トリクロロフェニルスタンナン等を含み得る。酸素含有スズ化合物の例は、トリブチルスズメトキシド、tert-ブトキシドスズ、ジブチルスズジアセタート、トリフェニルスズアセタート、トリブチルスズオキシド、トリフェニルスズアセタート、トリフェニルスズヒドロキシド、ブチルクロロスズジヒドロキシド、アセチルアセトナトスズ等を含み得る。窒素含有スズ化合物の例は、ジメチルアミノトリメチルスズ、トリス（ジメチルアミノ）tert-ブチルスズ、アジドトリメチルスズ、テトラキス（ジメチルアミノ）スズ、N, N'-ジ-tert-ブチル-2, 3-ジアミドブタンズ（II）等を含み得る。ハロゲン化スズ化合物の例は、塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズ、ジメチルスズジクロリド、ブチルスズトリクロリド、フェニルスズトリクロリド等を含み得る。酸化性ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素水及び四酸化二窒素からなる群から選択される少なくとも1つのガスを含んでよい。

[0072] 次に、1又は複数のRF信号がRF電源31から上部電極及び／又は下部電極に供給される。シャワーヘッド13と基板支持部11との間で高周波電界が生成され、プラズマ処理空間10s内の混合ガスからプラズマが生成される。そして、プラズマ中に生成された金属又は金属を含む活性種が基板Wの表面に吸着して、基板Wの表面に金属含有膜MFが形成される。

[0073] CVD法において、プラズマを用いずに、熱（熱CVD法）を用いて金属含有膜MFを形成してよい。

[0074] （工程ST3：金属含有膜をエッチング）

一実施形態において、工程ST3では、金属含有レジスト膜RFの表面に形成された金属含有膜MFの少なくとも一部とともに金属含有膜MFの残渣がエッチング（除去）される。図9は、工程ST3において金属含有膜MF

がエッチングされた基板Wの断面構造の一例を示す図である。図5中の(c)は、工程ST3において金属含有膜MFがエッチングされた金属含有レジスト膜RFの横断面の一例を示す。工程ST3において、金属含有レジスト膜RFの表面にある金属含有膜MFが均等に所定幅除去される。なお、工程ST3において、金属含有レジスト膜RFが露出するように金属含有膜MFが除去されてもよく、この場合、金属含有レジスト膜RFが、金属含有膜MFが形成される前の元の寸法に戻される。また、金属含有レジスト膜RFが露出しないように金属含有膜MFが除去されてもよく、この場合、金属含有レジスト膜RFが、金属含有膜MFが形成される前の元の寸法よりも大きくなる。

[0075] 工程ST3における金属含有膜MFのエッチングは、原子層エッチング (Atomic Layer Etching: 以降では、ALEと記載する) 法、従来のプラズマエッチング法などの種々の方法を用いて実行されてよい。以下では、ALE法を用いる場合について説明する。

[0076] (ALE法)

一実施形態において、ALE法では、基板Wの表面に形成された金属含有膜MFに、所定の材料が自己制御的に吸着させ、かつ改質反応させ、改質部分を除去することで金属含有膜MFをエッチングする。図10に示すように、一実施形態において、ALE法を用いた工程ST3は、金属含有膜MFを改質する工程ST31と、第1のパージ工程ST32と、改質された金属含有膜MFを除去する工程ST33と、第2のパージ工程ST34と、判断工程ST35とを含む。図11は、工程ST31～工程ST34において基板Wの表面で生じる現象の一例を模式的に示す説明図である。なお、第1のパージ工程ST32、第2のパージ工程ST34は、行っても行わなくてもよい。

[0077] 工程ST31では、図11に示すように、金属含有膜MFの表面に、ハロゲンガスを含む第3のガスG3が供給されて、金属含有膜MFが改質される。ハロゲンガスは、フッ素含有ガス又は塩素含有ガスであってよい。フッ素

含有ガスは、 HF 、 XeF_2 、 CF_4 、 NF_3 、 SF_6 からなる群から選択される少なくとも1種を含むガスでよい。 HF 、 XeF_2 からプラズマが生成されてもよいし、プラズマが生成されなくてもよい。 CF_4 、 NF_3 、 SF_6 からプラズマが生成されてもよい。

[0078] 一実施形態において、工程ST31では、プラズマ処理装置1においてシャワーヘッド13からチャンバ10内に第3のガスG3が供給される。工程ST31により、第3のガスG3のハロゲンガスが金属含有膜MFと反応し、金属含有膜MFが改質される。工程ST31において、第3のガスG3からプラズマが生成されてもよい。この場合、プラズマ処理装置1において、1又は複数のRF信号がRF電源31から上部電極及び／又は下部電極に供給され、プラズマ処理空間10sにプラズマが生成される。

[0079] 工程ST32では、排気システム40により、チャンバ10内のガスが排出される。このとき、基板Wに対して不活性ガス等が供給されてよい。これにより、過剰な第3のガスG3などのガスがパージされる。

[0080] 工程ST33では、図11に示すように、改質された金属含有膜MFの表面に、除去プリカーサを含む第4のガスG4が供給されて、金属含有膜MFが除去される。除去プリカーサは、改質された金属含有膜MFの表面の分子と化学反応により揮発性化合物を形成する化合物であってよい。第4の反応ガスG4の除去プリカーサは、 β -ジケトン（アセチルアセトンなど）及び塩素化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含んでよい。第4の反応ガスG4の除去プリカーサは、塩素含有金属プリカーサであってよい。塩素含有金属プリカーサの例は、DMAC（ジメチルアルミニウムクロライド： $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ）、 SiCl_4 、 TiCl_4 、トリクロロアルミニウム（ AlCl_3 ）、トリクロロボラン（ BCl_3 ）、ジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 ）、トリクロロシラン（ SiHCl_3 ）、クロロジメチルシラン（ $\text{SiHCl}(\text{CH}_3)_2$ ）、クロロトリメチルシラン（ $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$ ）、ジクロロジメチルシラン（ $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ ）、トリクロロメチルシラン（ $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)$ ）を含み得る。工程ST33では、プラズマ処理装置1にお

いて、シャワーヘッド13からチャンバ10内に第4のガスG4が供給される。工程ST33により、第4のガスG4と、改質された金属含有膜MFとが反応して金属含有膜MFが除去される。工程ST33において、第4のガスG4からプラズマが生成されてもよい。この場合、プラズマ処理装置1において、1又は複数のRF信号がRF電源31から上部電極及び／又は下部電極に供給され、プラズマ処理空間10sにプラズマが生成される。

[0081] 工程ST34では、排気システム40により、チャンバ10内のガスが排出される。このとき、基板Wに対して不活性ガス等が供給されてよい。これにより、過剰な第4のガスG4などのガスがパージされる。

[0082] 工程ST35では、工程ST3を終了するための所定条件が満たされているか否かが判定される。所定条件は、工程ST31乃至工程ST34を1サイクルとする処理が、予め設定された所定回数行われたことであり得る。所定回数は、1回、5回未満、5回以上、10回以上であってよい。工程ST35では、所定条件が満たされていないと判断された場合には、工程ST31に戻り、所定条件が満たされていると判断された場合には、工程ST3が終了する。例えば、所定条件は、工程ST34後における、残った金属含有膜MFを含む金属含有レジスト膜RFの寸法に関する条件でもよい。すなわち、工程ST34の後に、残った金属含有膜MFを含む金属含有レジスト膜RFの寸法が所定の値や範囲に達したか否かを判断し、当該所定の値や範囲に達するまで工程ST31乃至工程ST34のサイクルを繰り返してよい。金属含有レジスト膜RFの寸法は、光学的な測定装置で測定されてよい。

[0083] 上記工程ST3は、工程ST2と同一のプラズマ処理装置1のチャンバ10で行われてもよいし、別のプラズマ処理装置1のチャンバ10で行われてもよい。

[0084] 工程ST4では、本処理方法を終了するための所定条件が満たされているか否かが判定される。所定条件は、工程ST2及び工程ST3を1サイクルとする処理が、予め設定された所定回数行われたことであり得る。所定回数は、1回、複数回、2回、3回、5回未満、5回以上、10回以上であり得

る。工程 S T 4 では、所定条件が満たされていないと判断された場合には、工程 S T 2 に戻り、所定条件が満たされていると判断された場合には、本処理方法が終了する。例えば、所定条件は、工程 S T 3 の後における、金属含有レジスト膜 R F の寸法や表面粗さに関する条件でもよい。すなわち、工程 S T 3 の後に、残った金属含有膜 M F を含む金属含有レジスト膜 R F の寸法や表面粗さが所定の値や範囲に達したか否かを判断し、当該所定の値や範囲に達するまで工程 S T 2 及び工程 S T 3 のサイクルを繰り返してよい。金属含有レジスト膜 R F の寸法や表面粗さは、光学的な測定装置で測定されてよい。

[0085] 本例示的实施形態によれば、本処理方法は、(a) 下地膜 U F と、下地膜 U F 上にパターンが形成された金属含有レジスト膜 R F とを含む基板 W を提供する工程 (S T 1) と、(b) 金属含有レジスト膜 R F の表面に金属含有膜 M F を形成する工程 (S T 2) と、(c) 金属含有膜 M F の少なくとも一部をエッチングする工程 (S T 3) と、を含む。かかる場合、金属含有レジスト膜 R F の表面の凹部 H 1 が金属含有膜 M F で埋められ、その後、余分な金属含有膜 M F がエッチングされる。これにより、基板 W 上に形成された金属含有レジスト膜 R F の表面を平坦化することができ、金属含有レジスト膜 R F の表面のラフネスを改善することができる。

[0086] 一実施形態において、図 1 2 に示すように、本処理方法は、下地膜 U F をエッチングする工程 S T 5 をさらに含んでいてよい。一実施形態において、工程 S T 5 は、工程 S 2、工程 S 3、S T 4 の後に行われる。図 1 3 は、工程 S T 5 において下地膜 U F がエッチングされた基板 W の断面構造の一例を示す図である。

[0087] 一実施形態において、工程 S T 5 では、金属含有レジスト膜 R F をマスクとして下地膜 U F がエッチングされる。工程 S T 5 では、下地膜 U F において金属含有レジスト膜 R F で覆われていない部分 (金属含有レジスト膜 R F の開口 (凹部) O P に露出した部分) が深さ方向にエッチングされる。工程 S T 5 は、工程 S T 2 及び工程 S T 3 と同一のプラズマ処理装置 1 のチャン

バ 1 0 で行われ得る。なお、工程 S T 5 は、工程 S T 2 及び工程 S T 3 と別のプラズマ処理装置 1 のチャンバ 1 0 で行われてもよい。

[0088] 工程 S T 5 では、まず、プラズマ処理装置 1 におけるシャワーヘッド 1 3 からチャンバ 1 0 内に処理ガスが供給される。処理ガスは、下地膜 U F をエッチングするために必要な活性種を生成するガスを含む。

[0089] 次に、1 又は複数の R F 信号が R F 電源 3 1 から上部電極及び／又は下部電極に供給される。これにより、処理ガスからプラズマ処理空間 1 0 s 内にプラズマが生成される。また、バイアス信号が基板支持部 1 1 の下部電極に供給されてよい。バイアス R F 信号を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。これにより、下地膜 U F のエッチングが促進され得る。なお、下地膜 U F をエッチングする方法は、特に限定されない。

[0090] なお、本処理方法は、図 2 に示すような枚葉式のプラズマ処理装置のほか、セミバッチ式のプラズマ処理装置で実行することも可能である。セミバッチ式のプラズマ処理装置は、例えば、中心軸に対して周方向に配列された複数の領域を含むチャンバと、複数の基板 W を支持可能に構成された基板支持部を含み、基板支持部が回転することにより、基板 W が複数の領域を順次通過するように構成されてよい。

[0091] 図 1 4 は、セミバッチ式のプラズマ処理装置 1 a の構成例を説明するための側面図である。図 1 5 は、セミバッチ式のプラズマ処理装置 1 a の内部構成の一例を説明するための平面視の図である。図 1 4 及び図 1 5 では、ガス導入部等の一部の構成を省略して示している。図 1 4 及び図 1 5 に示すように、セミバッチ式のプラズマ処理装置 1 a は、4 つの領域 R 1 ～R 4 を含むチャンバ 1 0 a と、4 枚の基板 W 1 ～W 4 を支持可能に構成された基板支持部 1 1 a とを含むように構成されてよい。領域 R 1 ～R 4 は、各領域に供給される処理ガス及び各領域から排出されるガスの混入が生じないように構成されてよい。プラズマ処理装置 1 a において、基板支持部 1 1 a は、4 枚の基板 W 1 ～W 4 を支持し、中心軸 X を中心として回転することにより、第 1

の領域 R 1 から第 4 の領域 R 4 までを順次通過することができるように構成されてよい。また、プラズマ処理装置 1 a は、第 1 の領域 R 1 で工程 S T 2 1 及び工程 S T 2 2 が実行され、第 2 の領域 R 2 で工程 S T 2 3 及び工程 S T 2 4 が実行され、第 3 の領域 R 3 で工程 S T 3 1 及び工程 S T 3 2 が実行され、第 4 の領域 R 4 で工程 S T 3 3 及び工程 S T 3 4 が実行されるように構成されてよい。プラズマ処理装置 1 a は、工程 S T 2 3 が実行される第 2 の領域 R 2 及び工程 S T 3 3 が実行される第 4 の領域 R 4 がプラズマ生成部を備えていれば、第 1 の領域 R 1 及び第 3 の領域 R 3 は、必ずしもプラズマ生成部を備えている必要はない。このようなセミバッチ式のプラズマ処理装置 1 a によれば、各工程間の時間を短縮することができ、基板 W に対する処理のスループットを大幅に改善することができる。

[0092] 本開示の実施形態は、以下の態様をさらに含む。

[0093] (付記 1)

(a) 下地膜と、前記下地膜上にパターンが形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を提供する工程と、

(b) 前記金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する工程と、

(c) 前記金属含有膜の少なくとも一部とともに、前記金属含有膜の残渣を除去する工程と、を含む、基板処理方法。

[0094] (付記 2)

前記金属含有レジスト膜は、S n、H f 及び T i からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属を含む、付記 1 に記載の基板処理方法。

[0095] (付記 3)

前記金属含有レジスト膜は、S n を含む、付記 1 に記載の基板処理方法。

[0096] (付記 4)

前記金属含有レジスト膜は、E U V リソグラフィを用いて形成されている、付記 1 から 3 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0097] (付記 5)

前記 (b) 工程は、A L D により、前記金属含有膜を形成する、付記 1 か

ら4のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0098] (付記6)

前記(b)工程は、

(b1) 前記金属含有レジスト膜の表面に、金属含有プリカーサを含む第1のガスを供給して、金属含有プリカーサ膜を形成する工程と、

(b2) 酸化性ガス含む第2のガスと前記金属含有プリカーサ膜とを反応させて、前記金属含有プリカーサ膜から前記金属含有膜を形成する工程と、を含む、付記1から4のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0099] (付記7)

前記(b2)工程は、前記第2のガスからプラズマを生成する、付記6に記載の基板処理方法。

[0100] (付記8)

前記(b1)工程及び前記(b2)工程は繰り返される、付記6又は7に記載の基板処理方法。

[0101] (付記9)

前記(b)工程において、

前記(b1)工程は、前記金属含有レジスト膜の表面全体に前記金属含有プリカーサ膜が形成される前に終了する、及び／又は

前記(b2)工程は、前記第2のガスと前記金属含有プリカーサ膜との反応が完了する前に終了する、付記6から8のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0102] (付記10)

前記金属含有プリカーサ膜は、金属錯体を含む、付記6から9のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0103] (付記11)

前記金属含有プリカーサは、前記金属含有レジスト膜が含む金属と同種の金属を含む、付記6から10のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0104] (付記12)

前記酸化性ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素及び四酸化二窒素からなる群から選択される少なくとも１種を含む、付記６から１１のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0105] (付記１３)

前記（ｂ）工程は、ＣＶＤにより前記金属含有膜を形成する、付記１から４のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0106] (付記１４)

前記（ｂ）工程は、金属含有ガスと酸化性ガスとの混合ガスにより、前記金属含有膜を形成する、付記１から４のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0107] (付記１５)

前記（ｂ）工程は、前記混合ガスからプラズマを生成して、前記金属含有膜を形成する、付記１４に記載の基板処理方法。

[0108] (付記１６)

前記（ｃ）工程は、ＡＬＥにより前記金属含有膜を除去する、付記１から１５のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0109] (付記１７)

前記（ｃ）工程は、
（ｃ１）ハロゲンガスを含む第３のガスを用いて、前記金属含有膜を改質する工程と、
（ｃ２）除去プリカーサを含む第４のガスを用いて、前記改質した前記金属含有膜を除去する工程と、を含む、付記１から１５のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0110] (付記１８)

前記（ｃ１）工程及び前記（ｃ２）工程は繰り返される、付記１７に記載の基板処理方法。

[0111] (付記１９)

前記ハロゲンガスは、フッ素含有ガス又は塩素含有ガスを含む、付記１７

又は 18 に記載の基板処理方法。

[0112] (付記 20)

前記除去プリカーサは、 β -ジケトン及び塩素化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、付記 17 から 19 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0113] (付記 21)

前記 (b) 工程及び前記 (c) 工程は繰り返される、付記 1 から 20 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0114] (付記 22)

前記 (b) 工程と前記 (c) 工程は同一のチャンバで実行される、付記 1 から 21 に記載の基板処理方法。

[0115] (付記 23)

(d) 前記下地膜をエッチングする工程を、さらに含む、付記 1 から 22 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[0116] (付記 24)

前記 (b) 工程、前記 (c) 工程及び前記 (d) 工程は同一のチャンバで実行される、付記 23 に記載の基板処理方法。

[0117] (付記 25)

前記下地膜は、シリコン含有膜、炭素含有膜及び金属含有膜からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、付記 23 又は 24 に記載の基板処理方法。

[0118] (付記 26)

チャンバを有する基板処理装置と制御部とを備える基板処理システムであって、

前記制御部は、

(a) 下地膜と、前記下地膜上にパターンが形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を準備する制御と、

(b) 前記金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する制御と、

(c) 前記金属含有膜の少なくとも一部とともに、前記金属含有膜の残渣を除去する制御と、を実行する、基板処理システム。

[0119] 以上の各実施形態は、説明の目的で記載されており、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。各実施形態は、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく種々の変形をなし得る。例えば、ある実施形態における一部の構成要素を、他の実施形態に追加することができる。また、ある実施形態における一部の構成要素を、他の実施形態の対応する構成要素と置換することができる。

符号の説明

[0120] 1 …… プラズマ処理装置、2 …… 制御部、10 …… プラズマ処理チャンバ、10s …… プラズマ処理空間、11 …… 基板支持部、13 …… シャワーヘッド、UF …… 下地膜、RF …… 金属含有レジスト膜、MF …… 金属含有膜、W …… 基板

請求の範囲

- [請求項1] （a）下地膜と、前記下地膜上にパターンが形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を提供する工程と、
- （b）前記金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する工程と、
- （c）前記金属含有膜の少なくとも一部とともに、前記金属含有膜の残渣を除去する工程と、を含む、基板処理方法。
- [請求項2] 前記金属含有レジスト膜は、S n、H f 及びT i からなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記金属含有レジスト膜は、S nを含む、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記金属含有レジスト膜は、E U Vリソグラフィを用いて形成されている、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記（b）工程は、A L Dにより、前記金属含有膜を形成する、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項6] 前記（b）工程は、
- （b 1）前記金属含有レジスト膜の表面に、金属含有プリカーサを含む第1のガスを供給して、金属含有プリカーサ膜を形成する工程と、
- （b 2）酸化性ガス含む第2のガスと前記金属含有プリカーサ膜とを反応させて、前記金属含有プリカーサ膜から前記金属含有膜を形成する工程と、を含む、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項7] 前記（b 2）工程は、前記第2のガスからプラズマを生成する、請求項6に記載の基板処理方法。
- [請求項8] 前記（b 1）工程及び前記（b 2）工程は繰り返される、請求項6に記載の基板処理方法。
- [請求項9] 前記（b）工程において、

- 前記（b 1）工程は、前記金属含有レジスト膜の表面全体に前記金属含有プリカーサ膜が形成される前に終了する、及び／又は
- 前記（b 2）工程は、前記第 2 のガスと前記金属含有プリカーサ膜との反応が完了する前に終了する、請求項 6 に記載の基板処理方法。
- [請求項10] 前記金属含有プリカーサ膜は、金属錯体を含む、請求項 6 に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記金属含有プリカーサは、前記金属含有レジスト膜が含む金属と同種の金属を含む、請求項 6 に記載の基板処理方法。
- [請求項12] 前記酸化性ガスは、酸素、オゾン、水、過酸化水素及び四酸化二窒素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 6 に記載の基板処理方法。
- [請求項13] 前記（b）工程は、CVDにより前記金属含有膜を形成する、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記（b）工程は、金属含有ガスと酸化性ガスとの混合ガスにより、前記金属含有膜を形成する、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項15] 前記（b）工程は、前記混合ガスからプラズマを生成して、前記金属含有膜を形成する、請求項 1 4 に記載の基板処理方法。
- [請求項16] 前記（c）工程は、ALEにより前記金属含有膜を除去する、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項17] 前記（c）工程は、
- （c 1）ハロゲンガスを含む第 3 のガスを用いて、前記金属含有膜を改質する工程と、
- （c 2）除去プリカーサを含む第 4 のガスを用いて、前記改質した前記金属含有膜を除去する工程と、を含む、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項18] 前記（c 1）工程及び前記（c 2）工程は繰り返される、請求項 1 7 に記載の基板処理方法。
- [請求項19] 前記ハロゲンガスは、フッ素含有ガス又は塩素含有ガスを含む、請

求項 17 に記載の基板処理方法。

- [請求項20] 前記除去プリカーサは、 β -ジケトン及び塩素化合物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 17 に記載の基板処理方法。
- [請求項21] 前記 (b) 工程及び前記 (c) 工程は繰り返される、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項22] 前記 (b) 工程と前記 (c) 工程は同一のチャンバで実行される、請求項 21 に記載の基板処理方法。
- [請求項23] (d) 前記下地膜をエッチングする工程を、さらに含む、請求項 1 に記載の基板処理方法。
- [請求項24] 前記 (b) 工程、前記 (c) 工程及び前記 (d) 工程は同一のチャンバで実行される、請求項 23 に記載の基板処理方法。
- [請求項25] 前記下地膜は、シリコン含有膜、炭素含有膜及び金属含有膜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 23 に記載の基板処理方法。
- [請求項26] チャンバを有する基板処理装置と制御部とを備える基板処理システムであって、
前記制御部は、
(a) 下地膜と、前記下地膜上にパターンが形成された金属含有レジスト膜とを含む基板を準備する制御と、
(b) 前記金属含有レジスト膜の表面に金属含有膜を形成する制御と、
(c) 前記金属含有膜の少なくとも一部とともに、前記金属含有膜の残渣を除去する制御と、を実行する、基板処理システム。