

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7174016号**  
**(P7174016)**

(45)発行日 令和4年11月17日(2022.11.17)

(24)登録日 令和4年11月8日(2022.11.8)

(51)国際特許分類

H 0 1 L 21/302 (2006.01)

F I

H 0 1 L 21/302 201 A

請求項の数 11 (全37頁)

(21)出願番号 特願2020-122454(P2020-122454)  
 (22)出願日 令和2年7月16日(2020.7.16)  
 (65)公開番号 特開2022-18973(P2022-18973A)  
 (43)公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)  
 審査請求日 令和3年3月22日(2021.3.22)

(73)特許権者 318009126  
 株式会社KOKUSAI ELECTR  
 IC  
 東京都千代田区神田鍛冶町3丁目4番地  
 (74)代理人 110001519弁理士法人太陽国際特許事  
 務所  
 中谷 公彦  
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地  
 株式会社KOKUSAI ELECTR  
 IC内  
 上野 亮太  
 富山県富山市八尾町保内二丁目1番地  
 株式会社KOKUSAI ELECTR  
 IC内  
 (72)発明者 出貝 求

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板処理方法、半導体装置の製造方法、基板処理装置、およびプログラム

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項1】**

(a) 基板に対して第1ガスを供給することで、前記基板の表面に露出した第1膜の表面の少なくとも一部に第1改質層を形成する工程と、

(b) 前記基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給することで、前記第2ガスと前記第1改質層とを反応させること、及び、前記第2ガスにより前記第1改質層を活性化させること、の少なくとも一方にてエッティング種を生成し、このエッティング種により前記第1膜の少なくとも一部をエッティングする工程と、

を非同時にうサイクルを所定回数行うことで、前記第1膜をエッティングする工程を有し、

(b)では、更に、少なくとも一部がエッティングされた前記第1膜の表面の少なくとも一部に第2改質層を形成し、

第2サイクル以降における(a)では、前記基板に対して前記第1ガスを供給することで、前記第1ガスと前記第2改質層とを反応させて前記第2改質層を除去し、前記第2改質層が除去された前記第1膜の表面の少なくとも一部に前記第1改質層を形成する基板処理方法。

**【請求項2】**

(a)では、前記第1ガスの分子の少なくとも一部を、前記第1膜の表面の少なくとも一部に物理吸着または化学吸着させて前記第1改質層を形成する請求項1に記載の基板処理方法。

**【請求項 3】**

(a) では、前記第1ガスの分子の少なくとも一部と、前記第1膜の表面の少なくとも一部の原子または分子と、の化学反応により化合物を生成させて前記第1改質層を形成する請求項1又は2に記載の基板処理方法。

**【請求項 4】**

(b) では、前記第2ガスと前記第1改質層との反応が、前記第2ガスと前記第1膜との反応よりも支配的に生じる条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する請求項1～3のいずれか1項に記載の基板処理方法。

**【請求項 5】**

(b) では、前記第2ガスによる前記第1改質層の活性化が、前記第2ガスによる前記第1膜の活性化よりも支配的となる条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する請求項1～4のいずれか1項に記載の基板処理方法。

10

**【請求項 6】**

前記第1膜は、窒素含有膜、遷移金属膜または半導体膜を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の基板処理方法。

**【請求項 7】**

前記基板の表面には、更に、第2膜が露出しており、

前記サイクルを所定回数行うことで、前記第1膜を選択的にエッチングする請求項1～6のいずれか1項に記載の基板処理方法。

**【請求項 8】**

前記第1膜は、窒素含有膜、遷移金属膜または半導体膜を含み、前記第2膜は、酸素含有膜または非遷移金属膜を含む請求項7に記載の基板処理方法。

20

**【請求項 9】**

(a) 基板に対して第1ガスを供給することで、前記基板の表面に露出した第1膜の表面の少なくとも一部に第1改質層を形成する工程と、

(b) 前記基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給することで、前記第2ガスと前記第1改質層とを反応させること、及び、前記第2ガスにより前記第1改質層を活性化させること、の少なくとも一方にてエッチング種を生成し、このエッチング種により前記第1膜の少なくとも一部をエッチングする工程と、

を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記第1膜をエッチングする工程を有し、

30

(b) では、更に、少なくとも一部がエッチングされた前記第1膜の表面の少なくとも一部に第2改質層を形成し、

第2サイクル以降における(a)では、前記基板に対して前記第1ガスを供給することで、前記第1ガスと前記第2改質層とを反応させて前記第2改質層を除去し、前記第2改質層が除去された前記第1膜の表面の少なくとも一部に前記第1改質層を形成する半導体装置の製造方法。

**【請求項 10】**

基板が処理される処理室と、

前記処理室内の基板に対して第1ガスを供給する第1ガス供給系と、

40

前記処理室内の基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給する第2ガス供給系と、

前記処理室内の基板の温度を調整する温度調整器と、

前記処理室内において、(a) 基板に対して前記第1ガスを供給することで、前記基板の表面に露出した第1膜の表面の少なくとも一部に第1改質層を形成する処理と、(b) 前記基板に対して前記第2ガスを供給することで、前記第2ガスと前記第1改質層とを反応させること、及び、前記第2ガスにより前記第1改質層を活性化させること、の少なくとも一方にてエッチング種を生成し、このエッチング種により前記第1膜の少なくとも一部をエッチングする処理と、を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記第1膜をエッチングする処理を行わせ、(b)において、更に、少なくとも一部がエッチングさ

50

れた前記第1膜の表面の少なくとも一部に第2改質層を形成し、第2サイクル以降における(a)において、前記基板に対して前記第1ガスを供給することで、前記第1ガスと前記第2改質層とを反応させて前記第2改質層を除去し、前記第2改質層が除去された前記第1膜の表面の少なくとも一部に前記第1改質層を形成するように、前記第1ガス供給系、前記第2ガス供給系、および前記温度調整器を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置。

【請求項11】

(a) 基板に対して第1ガスを供給することで、前記基板の表面に露出した第1膜の表面の少なくとも一部に第1改質層を形成する手順と、

(b) 前記基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給することで、前記第2ガスと前記第1改質層とを反応させること、及び、前記第2ガスにより前記第1改質層を活性化させること、の少なくとも一方にてエッティング種を生成し、このエッティング種により前記第1膜の少なくとも一部をエッティングする手順と、

を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記第1膜をエッティングする手順と、

(b) において、更に、少なくとも一部がエッティングされた前記第1膜の表面の少なくとも一部に第2改質層を形成する手順と、

第2サイクル以降における(a)において、前記基板に対して前記第1ガスを供給することで、前記第1ガスと前記第2改質層とを反応させて前記第2改質層を除去し、前記第2改質層が除去された前記第1膜の表面の少なくとも一部に前記第1改質層を形成する手順と、

をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、半導体装置の製造方法、基板処理装置、およびプログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程の一工程として、基板の表面に露出した膜をエッティングする処理が行われることがある(例えば、特許文献1参照)。

【0003】

半導体装置のスケーリングに伴い、加工寸法の微細化や複雑化が進んでおり、それに伴い、上述のエッティング処理を含む高精度なパターニング工程を何度も繰り返す必要が生じ、コスト増加の一因となっている。これに対し、上述のエッティング処理を原子層レベルで行う技術(以下、原子層エッティングともいう)があり、このような、高い制御性を有するプロセスは、工程数削減において有用な技術として関心が集まっている。従来、原子層エッティングに関する技術は、プラズマを使用した手法が主であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2019-160962号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来のエッティングガスによる膜のエッティングでは、エッティング量がエッティングガスの分圧(供給量)に依存する。したがって、反応系中にガスの圧力分布が生じることでエッティング量に差が生じる。例えば、溝の内部に形成された膜をエッティングする場合、同じプロセス時間であっても、ガスが供給されにくい深い溝の底部に形成された膜は、ガスが供給されやすい溝の開口部付近に形成された膜に比べてエッティング量が少なくなってしまう。このように、従来のエッティングガスによる膜のエッティング処理では、エッティング量の制

10

20

30

40

50

御性に課題が生じていた。

**【0006】**

そこで、本開示の目的は、エッティング量の制御性を高める技術を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本開示の一態様によれば、

(a) 基板に対して第1ガスを供給することで、前記基板の表面に露出した第1膜の表面の少なくとも一部に第1改質層を形成する工程と、

(b) 前記基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給することで、前記第2ガスと前記第1改質層とを反応させること、及び、前記第2ガスにより前記第1改質層を活性化させること、の少なくとも一方にてエッティング種を生成し、このエッティング種により前記第1膜の少なくとも一部をエッティングする工程と、

を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記第1膜をエッティングする技術が提供される。

**【発明の効果】**

**【0008】**

本開示によれば、エッティング量の制御性を高める技術を提供することが可能となる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0009】**

【図1】図1は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分を縦断面図で示す図である。

【図2】図2は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置の縦型処理炉の概略構成図であり、処理炉202部分を図1のA-A線断面図で示す図である。

【図3】図3は、本開示の一態様で好適に用いられる基板処理装置のコントローラ121の概略構成図であり、コントローラ121の制御系をブロック図で示す図である。

【図4】図4は、本開示の一態様におけるエッティング処理のガス供給シーケンスを示す図である。

【図5】図5(a)は、表面に下地200aが露出したウエハ200に対して第1ガス10が供給され、下地200aの表面に第1ガス10が吸着して第1改質層200bが形成された状態のウエハ200における断面部分拡大図である。図5(b)は、第1改質層200bが形成されたウエハ200に対して第2ガス20が供給された状態のウエハ200における断面部分拡大図である。

図5(c)は、第2ガス20により第1改質層200bが活性化され、エッティング種200cが生成した状態のウエハ200における断面部分拡大図である。図5(d)は、エッティング種200cにより下地200aの表面の一部がエッティングされ、エッティングの際に第1生成物12と第2生成物14とが生成した状態のウエハ200における断面部分拡大図である。図5(e)は、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面での第1生成物12および第2生成物14の挙動を示すウエハ200における断面部分拡大図である。図5(f)は、第2生成物14が、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に残留及び/又は吸着した状態のウエハ200における断面部分拡大図である。

図5(g)は、第2生成物14と、第2ガス20と、表面の一部がエッティングされた下地200aと、の少なくともいずれかが反応し、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成された状態のウエハ200における断面部分拡大図である。図5(h)は、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成されたウエハ200に対して第1ガス10が供給され、第2改質層200dの表面に第1ガスが吸着した状態のウエハ200における断面部分拡大図である。

図5(i)は、第1ガス10と第2改質層200dとが反応し、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に生成物30が生成した状態のウエハ200における断面部分拡大図である。図5(j)は、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面にて生成した生成物30が下地200aの表面から脱離した状態のウエハ200における断面部分拡大図である。図5(k)は、表面の一部が

10

20

30

40

50

エッティングされた下地 200a の表面の生成物 30 が脱離した後、表面の一部がエッティングされた下地 200a の表面が再び露出した状態のウエハ 200 における断面部分拡大図である。

【図 6】図 6 は、参考例 1 におけるエッティングレートの測定結果を示す図である。

【図 7】図 7 は、参考例 2 におけるエッティングレートの測定結果を示す図である。

【図 8】図 8 は、実施例におけるエッティングレートの測定結果を示す図である。

【図 9】図 9 (a) は、表面に下地 200a および下地 200e が露出したウエハ 200 に対してエッティング処理を行う前の状態のウエハ 200 における断面部分拡大図である。図 9 (b) は、表面に下地 200a および下地 200e が露出したウエハ 200 に対してエッティング処理を行った場合におけるエッティング処理の途中の状態のウエハ 200 における断面部分拡大図である。図 9 (c) は、表面に下地 200a および下地 200e が露出したウエハ 200 に対してエッティング処理を行った後の状態のウエハ 200 における断面部分拡大図である。10

【発明を実施するための形態】

【0010】

<本開示の一態様>

以下、本開示の一態様について、主に、図 1 ~ 図 4、図 5 (a) ~ 図 5 (k) を参照しながら説明する。なお、以下の説明において用いられる図面は、いずれも模式的なものであり、図面上の各要素の寸法の関係、各要素の比率等は、現実のものとは必ずしも一致していない。また、複数の図面の相互間においても、各要素の寸法の関係、各要素の比率等は必ずしも一致していない。20

【0011】

(1) 基板処理装置の構成

図 1 に示すように、処理炉 202 は加熱機構（温度調整器、温度調整部）としてのヒータ 207 を有する。ヒータ 207 は円筒形状であり、保持板に支持されることにより垂直に据え付けられている。ヒータ 207 は、ガスを熱で活性化（励起）させる活性化機構（励起部）としても機能する。

【0012】

ヒータ 207 の内側には、ヒータ 207 と同心円状に反応管 203 が配設されている。反応管 203 は、例えば石英 (SiO<sub>2</sub>) または炭化シリコン (SiC) 等の耐熱性材料により構成され、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。反応管 203 の下方には、反応管 203 と同心円状に、マニホールド 209 が配設されている。マニホールド 209 は、例えばステンレス鋼 (SUS) 等の金属材料により構成され、上端および下端が開口した円筒形状に形成されている。マニホールド 209 の上端部は、反応管 203 の下端部に係合しており、反応管 203 を支持するように構成されている。マニホールド 209 と反応管 203との間には、シール部材としての O リング 220a が設けられている。反応管 203 はヒータ 207 と同様に垂直に据え付けられている。主に、反応管 203 とマニホールド 209 とにより処理容器（反応容器）が構成される。処理容器の筒中空部には処理室 201 が形成される。処理室 201 は、基板としてのウエハ 200 を収容可能に構成されている。この処理室 201 内でウエハ 200 に対する処理が行われる。30

【0013】

処理室 201 内には、第 1 ~ 第 3 供給部としてのノズル 249a ~ 249c が、マニホールド 209 の側壁を貫通するようにそれぞれ設けられている。ノズル 249a ~ 249c を、それぞれ第 1 ~ 第 3 ノズルとも称する。ノズル 249a ~ 249c は、例えば石英または SiC 等の耐熱性材料により構成されている。ノズル 249a ~ 249c には、ガス供給管 232a ~ 232c がそれぞれ接続されている。ノズル 249a ~ 249c はそれぞれ異なるノズルであり、ノズル 249a, 249c のそれぞれは、ノズル 249b に隣接して設けられている。40

【0014】

ガス供給管 232a ~ 232c には、ガス流の上流側から順に、流量制御器（流量制御

部)であるマスフローコントローラ(MFC)241a～241cおよび開閉弁であるバルブ243a～243cがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a～232cのバルブ243a～243cよりも下流側には、ガス供給管232d～232fがそれぞれ接続されている。ガス供給管232d～232fには、ガス流の上流側から順に、MFC241d～241fおよびバルブ243d～243fがそれぞれ設けられている。ガス供給管232a～232fは、例えば、SUS等の金属材料により構成されている。

#### 【0015】

図2に示すように、ノズル249a～249cは、反応管203の内壁とウエハ200との間ににおける平面視において円環状の空間に、反応管203の内壁の下部より上部に沿って、ウエハ200の配列方向上方に向かって立ち上がるよう<sup>10</sup>にそれぞれ設けられている。すなわち、ノズル249a～249cは、ウエハ200が配列されるウエハ配列領域の側方の、ウエハ配列領域を水平に取り囲む領域に、ウエハ配列領域に沿うようにそれぞれ設けられている。平面視において、ノズル249bは、処理室201内に搬入されるウエハ200の中心を挟んで後述する排気口231aと一直線上に對向するように配置されている。ノズル249a, 249cは、ノズル249bと排気口231aの中心とを通る直線Lを、反応管203の内壁(ウエハ200の外周部)に沿って両側から挟み込むように配置されている。直線Lは、ノズル249bとウエハ200の中心とを通る直線である。<sup>20</sup>すなわち、ノズル249cは、直線Lを挟んでノズル249aと反対側に設けられているということもできる。ノズル249a, 249cは、直線Lを対称軸として線対称に配置されている。ノズル249a～249cの側面には、ガスを供給するガス供給孔250a～250cがそれぞれ設けられている。ガス供給孔250a～250cは、それぞれが、平面視において排気口231aと対向(対面)するよう開口しており、ウエハ200に向けてガスを供給することが可能となっている。ガス供給孔250a～250cは、反応管203の下部から上部にわたって複数設けられている。

#### 【0016】

ガス供給管232aからは、第1ガスが、MFC241a、バルブ243a、ノズル249aを介して処理室201内へ供給される。第1ガスは、改質剤、改質ガスとして作用する。

#### 【0017】

ガス供給管232bからは、第2ガスが、MFC241b、バルブ243b、ノズル249bを介して処理室201内へ供給される。<sup>30</sup>第2ガスは、第1ガスとは分子構造が異なるガスである。第2ガスは、活性化ガス、反応ガスとして作用する。

#### 【0018】

ガス供給管232cからは、第3ガスが、MFC241c、バルブ243c、ノズル249cを介して処理室201内へ供給される。第3ガスは、前処理ガスとして作用する。

#### 【0019】

ガス供給管232d～232fからは、不活性ガスが、それぞれ、MFC241d～241f、バルブ243d～243f、ガス供給管232a～232c、ノズル249a～249cを介して処理室201内へ供給される。不活性ガスは、バージガス、キャリアガス、希釈ガス等として作用する。

#### 【0020】

主に、ガス供給管232a、MFC241a、バルブ243aにより、第1ガス供給系(改質剤供給系、改質ガス供給系)が構成される。主に、ガス供給管232b、MFC241b、バルブ243bにより、第2ガス供給系(活性化ガス供給系、反応ガス供給系)が構成される。主に、ガス供給管232c、MFC241c、バルブ243cにより、第3ガス供給系(前処理ガス供給系)が構成される。主に、ガス供給管232d～232f、MFC241d～241f、バルブ243d～243fにより、不活性ガス供給系が構成される。<sup>40</sup>

#### 【0021】

上述の各種ガス供給系のうち、いずれか、或いは、全てのガス供給系は、バルブ243

10

20

30

40

50

a ~ 2 4 3 f や M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 f 等が集積されてなる集積型ガス供給システム 2 4 8 として構成されていてもよい。集積型ガス供給システム 2 4 8 は、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f のそれぞれに対して接続され、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f 内への各種ガスの供給動作、すなわち、バルブ 2 4 3 a ~ 2 4 3 f の開閉動作や M F C 2 4 1 a ~ 2 4 1 f による流量調整動作等が、後述するコントローラ 1 2 1 によって制御されるように構成されている。集積型ガス供給システム 2 4 8 は、一体型、或いは、分割型の集積ユニットとして構成されており、ガス供給管 2 3 2 a ~ 2 3 2 f 等に対して集積ユニット単位で着脱を行うことができ、集積型ガス供給システム 2 4 8 のメンテナンス、交換、増設等を、集積ユニット単位で行うことが可能なように構成されている。

#### 【 0 0 2 2 】

10

反応管 2 0 3 の側壁下方には、処理室 2 0 1 内の雰囲気を排気する排気口 2 3 1 a が設けられている。図 2 に示すように、排気口 2 3 1 a は、平面視において、ウエハ 2 0 0 を挟んでノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c (ガス供給孔 2 5 0 a ~ 2 5 0 c ) と対向(対面)する位置に設けられている。排気口 2 3 1 a は、反応管 2 0 3 の側壁の下部より上部に沿って、すなわち、ウエハ配列領域に沿って設けられていてもよい。排気口 2 3 1 a には排気管 2 3 1 が接続されている。

#### 【 0 0 2 3 】

20

排気管 2 3 1 には、処理室 2 0 1 内の圧力を検出する圧力検出器(圧力検出部)としての圧力センサ 2 4 5 および圧力調整器(圧力調整部)としての A P C ( A u t o P r e s s u r e C o n t r o l l e r ) バルブ 2 4 4 を介して、真空排気装置としての真空ポンプ 2 4 6 が接続されている。A P C バルブ 2 4 4 は、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で弁を開閉することで、処理室 2 0 1 内の真空排気および真空排気停止を行うことができ、更に、真空ポンプ 2 4 6 を作動させた状態で、圧力センサ 2 4 5 により検出された圧力情報に基づいて弁開度を調節することで、処理室 2 0 1 内の圧力を調整することができるよう構成されている。主に、排気管 2 3 1 、 A P C バルブ 2 4 4 、圧力センサ 2 4 5 により、排気系が構成される。真空ポンプ 2 4 6 を排気系に含めて考えてもよい。

#### 【 0 0 2 4 】

マニホールド 2 0 9 の下方には、マニホールド 2 0 9 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシールキャップ 2 1 9 が設けられている。シールキャップ 2 1 9 は、例えば S U S 等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シールキャップ 2 1 9 の上面には、マニホールド 2 0 9 の下端と当接するシール部材としての O リング 2 2 0 b が設けられている。

30

#### 【 0 0 2 5 】

シールキャップ 2 1 9 の下方には、後述するポート 2 1 7 を回転させる回転機構 2 6 7 が設置されている。回転機構 2 6 7 の回転軸 2 5 5 は、シールキャップ 2 1 9 を貫通してポート 2 1 7 に接続されている。回転機構 2 6 7 は、ポート 2 1 7 を回転させることでウエハ 2 0 0 を回転させるように構成されている。シールキャップ 2 1 9 は、反応管 2 0 3 の外部に設置された昇降機構としてのポートエレベータ 1 1 5 によって垂直方向に昇降されるように構成されている。ポートエレベータ 1 1 5 は、シールキャップ 2 1 9 を昇降させることで、ウエハ 2 0 0 を処理室 2 0 1 内外に搬入および搬出(搬送)する搬送装置(搬送機構)として構成されている。

40

#### 【 0 0 2 6 】

マニホールド 2 0 9 の下方には、シールキャップ 2 1 9 を降下させポート 2 1 7 を処理室 2 0 1 内から搬出した状態で、マニホールド 2 0 9 の下端開口を気密に閉塞可能な炉口蓋体としてのシャッタ 2 1 9 s が設けられている。シャッタ 2 1 9 s は、例えば S U S 等の金属材料により構成され、円盤状に形成されている。シャッタ 2 1 9 s の上面には、マニホールド 2 0 9 の下端と当接するシール部材としての O リング 2 2 0 c が設けられている。シャッタ 2 1 9 s の開閉動作(昇降動作や回動動作等)は、シャッタ開閉機構 1 1 5 s により制御される。

#### 【 0 0 2 7 】

50

基板支持具としてのポート 217 は、複数枚、例えば 25～200 枚のウエハ 200 を、水平姿勢で、かつ、互いに中心を揃えた状態で垂直方向に整列させて多段に支持するよう、すなわち、間隔を空けて配列させるように構成されている。ポート 217 は、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料により構成される。ポート 217 の下部には、例えば石英や SiC 等の耐熱性材料により構成される断熱板 218 が多段に支持されている。

#### 【0028】

反応管 203 内には、温度検出器としての温度センサ 263 が設置されている。温度センサ 263 により検出された温度情報に基づきヒータ 207 への通電具合を調整することで、処理室 201 内の温度が所望の温度分布となる。温度センサ 263 は、反応管 203 の内壁に沿って設けられている。

10

#### 【0029】

図 3 に示すように、制御部（制御手段）であるコントローラ 121 は、CPU (Central Processing Unit) 121a、RAM (Random Access Memory) 121b、記憶装置 121c、I/O ポート 121d を備えたコンピュータとして構成されている。RAM 121b、記憶装置 121c、I/O ポート 121d は、内部バス 121e を介して、CPU 121a とデータ交換可能のように構成されている。コントローラ 121 には、例えばタッチパネル等として構成された入出力装置 122 が接続されている。

#### 【0030】

記憶装置 121c は、例えばフラッシュメモリ、HDD (Hard Disk Drive)、SSD (Solid State Drive) 等で構成されている。記憶装置 121c 内には、基板処理装置の動作を制御する制御プログラムや、後述する基板処理の手順や条件等が記載されたプロセスレシピ等が、読み出し可能に格納されている。プロセスレシピは、後述する基板処理における各手順をコントローラ 121 に実行させ、所定の結果を得ることができるように組み合わされたものであり、プログラムとして機能する。以下、プロセスレシピや制御プログラム等を総称して、単に、プログラムともいう。また、プロセスレシピを、単に、レシピともいう。本明細書においてプログラムという言葉を用いた場合は、レシピ単体のみを含む場合、制御プログラム単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。RAM 121b は、CPU 121a によって読み出されたプログラムやデータ等が一時的に保持されるメモリ領域（ワークエリア）として構成されている。

20

#### 【0031】

I/O ポート 121d は、上述の MFC 241a～241f、バルブ 243a～243f、圧力センサ 245、APC バルブ 244、真空ポンプ 246、温度センサ 263、ヒータ 207、回転機構 267、ポートエレベータ 115、シャッタ開閉機構 115s 等に接続されている。

30

#### 【0032】

CPU 121a は、記憶装置 121c から制御プログラムを読み出して実行すると共に、入出力装置 122 からの操作コマンドの入力等に応じて記憶装置 121c からレシピを読み出すように構成されている。CPU 121a は、読み出したレシピの内容に沿うように、MFC 241a～241f による各種ガスの流量調整動作、バルブ 243a～243f の開閉動作、APC バルブ 244 の開閉動作および圧力センサ 245 に基づく APC バルブ 244 による圧力調整動作、真空ポンプ 246 の起動および停止、温度センサ 263 に基づくヒータ 207 の温度調整動作、回転機構 267 によるポート 217 の回転および回転速度調節動作、ポートエレベータ 115 によるポート 217 の昇降動作、シャッタ開閉機構 115s によるシャッタ 219s の開閉動作等を制御するように構成されている。

40

#### 【0033】

コントローラ 121 は、外部記憶装置 123 に格納された上述のプログラムを、コンピュータにインストールすることにより構成することができる。外部記憶装置 123 は、例えば、HDD 等の磁気ディスク、CD 等の光ディスク、MO 等の光磁気ディスク、USB

50

メモリ、SSD等の半導体メモリ等を含む。記憶装置121cや外部記憶装置123は、コンピュータ読み取り可能な記録媒体として構成されている。以下、これらを総称して、単に、記録媒体ともいう。本明細書において記録媒体という言葉を用いた場合は、記憶装置121c単体のみを含む場合、外部記憶装置123単体のみを含む場合、または、それらの両方を含む場合がある。なお、コンピュータへのプログラムの提供は、外部記憶装置123を用いず、インターネットや専用回線等の通信手段を用いて行ってもよい。

#### 【0034】

##### (2) 基板処理工程

上述の基板処理装置を行い、半導体装置の製造工程の一工程として、基板としてのウエハ200の表面に露出した第1膜としての下地200aをエッチングするためのエッチング処理シーケンス例、すなわち、エッチング処理におけるガス供給シーケンス例について、主に、図4、図5(a)～図5(k)を用いて説明する。以下の説明において、基板処理装置を構成する各部の動作はコントローラ121により制御される。

10

#### 【0035】

図4に示すガス供給シーケンスでは、

ウエハ200に対して第1ガスを供給することで、ウエハ200の表面に露出した第1膜である下地200aの少なくとも一部に第1改質層200bを形成するステップAと、

ウエハ200に対して第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給することで、第2ガスと第1改質層200bとを反応させること、及び、第2ガスにより第1改質層200bを活性化させること、の少なくとも一方にてエッチング種を生成し、このエッチング種により下地200aの少なくとも一部をエッチングするステップBと、

20

を非同時に行うサイクルを所定回数( n回、nは1以上の整数)行うことで、下地200aをエッチングする。

#### 【0036】

図4に示すガス供給シーケンスでは、各ステップ( すなわち、ステップA及びステップB)を、ノンプラズマの雰囲気下で行う。

#### 【0037】

本明細書では、上述の処理シーケンスを、便宜上、以下のように示すこともある。以下の変形例等の説明においても、同様の表記を用いる。

30

#### 【0038】

( 第1ガス 第2ガス ) × n

#### 【0039】

本明細書において「ウエハ」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハとその表面に形成された層や膜との積層体を意味する場合がある。本明細書において「ウエハの表面」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハ上に形成された層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「ウエハ上に層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面上に層を直接形成することを意味する場合や、ウエハ上に形成された層等の上に層を形成することを意味する場合がある。本明細書において「基板」という言葉を用いた場合も、「ウエハ」という言葉を用いた場合と同義である。

40

#### 【0040】

また、本明細書において「下地」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものを意味する場合や、ウエハの表面に形成された層や膜を意味する場合がある。本明細書において「下地の表面」という言葉を用いた場合は、ウエハそのものの表面を意味する場合や、ウエハの表面に形成された層等の表面を意味する場合がある。本明細書において「下地の表面に層を形成する」と記載した場合は、ウエハそのものの表面に層を直接形成することを意味する場合や、ウエハの表面に形成された層等の表面に層を形成することを意味する場合がある。

#### 【0041】

( ウエハチャージおよびポートロード )

50

複数枚のウエハ 200 がポート 217 に装填（ウエハチャージ）されると、シャッタ開閉機構 115 s によりシャッタ 219 s が移動させられて、マニホールド 209 の下端開口が開放される（シャッタオーブン）。その後、図 1 に示すように、複数枚のウエハ 200 を支持したポート 217 は、ポートエレベータ 115 によって持ち上げられて処理室 201 内へ搬入（ポートロード）される。この状態で、シールキャップ 219 は、O リング 220 b を介してマニホールド 209 の下端をシールした状態となる。なお、ウエハ 200 の表面には、エッチング処理の対象である、第 1 膜としての下地 200 a が露出した状態となっている。下地 200 a は、例えば、シリコン窒化膜（SiN 膜）等のシリコン系窒素含有膜を含む。

#### 【0042】

10

##### （圧力調整および温度調整）

処理室 201 内、すなわち、ウエハ 200 が存在する空間が所望の圧力（真圧度）となるように、真圧ポンプ 246 によって真圧排気（減圧排気）される。この際、処理室 201 内の圧力は圧力センサ 245 で測定され、この測定された圧力情報に基づき APC バルブ 244 がフィードバック制御される。また、処理室 201 内のウエハ 200 が所望の処理温度となるように、ヒータ 207 によって加熱される。この際、処理室 201 内が所望の温度分布となるように、温度センサ 263 が検出した温度情報に基づきヒータ 207 への通電具合がフィードバック制御される。また、回転機構 267 によるウエハ 200 の回転を開始する。処理室 201 内の排気、ウエハ 200 の加熱および回転は、いずれも、少なくともウエハ 200 に対する処理が終了するまでの間は継続して行われる。

20

#### 【0043】

##### （エッチング処理）

その後、次のステップ A とステップ B とを非同時に行うサイクルを所定回数実行する。

#### 【0044】

##### 〔ステップ A〕

ステップ A では、処理室 201 内のウエハ 200 に対して、すなわち、表面に第 1 膜としての下地 200 a が露出したウエハ 200 に対して第 1 ガスを供給する。

#### 【0045】

30

具体的には、バルブ 243 a を開き、ガス供給管 232 a 内へ第 1 ガスを流す。第 1 ガスは、MFC 241 a により流量調整され、ノズル 249 a を介して処理室 201 内へ供給され、ウエハ 200 の表面を流れ、排気口 231 a より排気される。このとき、ウエハ 200 に対して第 1 ガスが供給される。また、このとき、バルブ 243 d ~ 243 f を開き、ノズル 249 a ~ 249 c のそれぞれを介して処理室 201 内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

#### 【0046】

後述する条件下でウエハ 200 に対して第 1 ガスを供給することにより、下地 200 a の表面を均一に改質させることが可能となる。具体的には、図 5 (a) に示すように、表面に下地 200 a が露出したウエハ 200 に対して第 1 ガス 10 が供給されると、下地 200 a の表面の面内に均一に第 1 ガス 10 が吸着して第 1 改質層 200 b が形成される。

#### 【0047】

40

なお、第 1 改質層 200 b は、第 1 ガス 10 の分子の少なくとも一部を下地 200 a の表面の少なくとも一部に物理吸着または化学吸着させること（以下、吸着による改質ともいう）、及び、第 1 ガス 10 の分子の少なくとも一部と下地 200 a の表面の少なくとも一部の原子または分子との化学反応により化合物を生成させること（以下、化合物生成による改質ともいう）、の少なくとも一方により形成される。すなわち、本ステップでは、第 1 ガス 10 を用いた、吸着による改質及び / 又は化合物生成による改質により、下地 200 a の表面を改質せることができる。図 5 (a) では、例として、第 1 ガス 10 の分子の少なくとも一部を下地 200 a の表面の少なくとも一部に吸着することで形成された第 1 改質層 200 b を示している。

#### 【0048】

50

吸着による改質においては、下地 200 a のうち改質部分（即ち、第 1 改質層 200 b が形成された部分）が後述するステップ B にて生成させるエッティング種のベースとなる。そのため、ステップ B にて生成させるエッティング種の量を、下地 200 a の表面への第 1 ガスの吸着量により制御することが可能となる。また、同様に、化合物生成による改質においても、下地 200 a のうち改質部分（即ち、第 1 改質層 200 b が形成された部分）が後述するステップ B にて生成させるエッティング種のベースとなる。そのため、ステップ B にて生成させるエッティング種の量を、下地 200 a の表面に生成させる化合物の量により制御することが可能となる。そして、後述する条件下であれば、下地 200 a の表面の面内に均一に第 1 改質層 200 b を形成することができ、これにより、後述するステップ B において、下地 200 a の表面の面内に均一にエッティング種を生成させることができる。

#### 【 0049 】

なお、処理条件によっては、第 1 改質層 200 b を形成する反応にセルフリミットを生じさせることもできる。すなわち、処理条件によっては、吸着による改質反応を飽和させることもでき、また、化合物生成による改質反応を飽和させることもできる。第 1 改質層 200 b を形成する反応を飽和させることにより、下地 200 a の表面の面内に、より均一に、第 1 改質層 200 b を形成することができる。そして、これにより、後述するステップ B において、下地 200 a の表面の面内に、より均一に、エッティング種を生成させることができとなる。

#### 【 0050 】

下地 200 a の表面への第 1 改質層 200 b の形成が完了した後、バルブ 243 a を閉じ、処理室 201 内への第 1 ガスの供給を停止する。そして、処理室 201 内を真空排気し、処理室 201 内に残留するガス等を処理室 201 内から排除する。このとき、バルブ 243 d ~ 243 f を開き、ノズル 249 a ~ 249 c を介して処理室 201 内に不活性ガスを供給してもよい。ノズル 249 a ~ 249 c から供給される不活性ガスは、バージガスとして作用し、これにより処理室 201 内がバージされる（バージ）。不活性ガスによるバージは、不実施としてもよい。上記バージにより、下地 200 a の表面に第 1 改質層 200 b を残し、ウエハ 200 に吸着していない第 1 ガス 10 等が除去される。

#### 【 0051 】

ステップ A において第 1 ガスを供給する際ににおける処理条件としては、

処理温度： 25 ~ 400 、好ましくは 50 ~ 250

処理圧力： 1 ~ 13300 Pa 、好ましくは 50 ~ 2660 Pa

第 1 ガス供給流量： 1 ~ 5000 sccm 、好ましくは 50 ~ 2000 sccm

第 1 ガス供給時間： 1 ~ 3000 sec 、好ましくは 10 ~ 1200 sec

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）： 100 ~ 5000 sccm 、好ましくは 100 ~ 3000 sccm

が例示される。

#### 【 0052 】

ここで、本明細書における「 25 ~ 400 」のような数値範囲の表記は、下限値および上限値がその範囲に含まれることを意味する。よって、例えば、「 25 ~ 400 」とは「 25 以上 400 以下」を意味する。他の数値範囲についても同様である。なお、処理温度とはウエハ 200 の温度のことを意味し、処理圧力とは処理室 201 内の圧力のことを意味する。以下の説明においても同様である。

#### 【 0053 】

上記処理条件において、処理温度を 25 以上、好ましくは 50 以上とすることで、第 1 改質層 200 b を実用的な形成レートで形成することができる。また、上記処理条件において、処理温度を 400 以下、好ましくは 250 以下とすることで、第 1 ガスにより第 1 膜（下地 200 a ）が直接的にエッティングされることを抑制しつつ、第 1 改質層 200 b を下地 200 a の表面の面内に均一に形成することができる。

#### 【 0054 】

10

20

30

40

50

なお、本ステップでは、第1改質層200bを形成する反応を飽和させることが可能となる条件下で、ウエハ200に対して第1ガスを供給することができる。これにより、第1改質層200bを下地200aの表面の面内に、より均一に、形成することが可能となる。例えば、処理温度を250以下、好ましくは200以下、より好ましくは150以下の所定の温度とすることで、第1改質層200bを形成する反応を飽和させることが可能となる。なお、このような処理温度とした場合であっても、処理温度以外の条件を調整（例えば、第1ガス供給時間を短くする、処理圧力を低くする等）することで、第1改質層200bを形成する反応を不飽和とすることもできる。

#### 【0055】

なお、上記処理条件は、第1ガスが単独で存在した場合（即ち、下地200aが露出したウエハ200に対して第1ガスが単独で供給された場合、以下、同様である。）に、下地200aのエッチング反応が継続的に進行しにくい条件ということもできる。また、上記処理条件は、第2ガスが単独で存在した場合（即ち、下地200aが露出したウエハ200に対して第2ガスが単独で供給された場合、以下、同様である。）に、下地200aのエッチング反応が継続的に進行しにくい条件である。

#### 【0056】

ステップAにおける不活性ガスによるバージの処理条件としては、

処理温度：25～400、好ましくは50～250

処理圧力：1～13300Pa、好ましくは50～1330Pa

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：100～5000scm、好ましくは500～3000scm

不活性ガス供給時間：1～600sec、好ましくは10～120sec

が例示される。

#### 【0057】

ステップAにて用いる第1ガスとしては、第1膜である下地200aの表面を改質可能なガスであれば特に制限はない。

#### 【0058】

第1ガスとしては、例えば、シリコン（Si）含有ガス、金属含有ガス、酸素（O）含有ガス、窒素（N）及び水素（H）含有ガス、ボロン（B）含有ガス、リン（P）含有ガス、ハロゲン含有ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。

#### 【0059】

第1ガスの例として挙げられているSi含有ガスとしては、例えば、Siとアミノ基とを含むガスであるアミノシラン系ガスを用いることができる。

#### 【0060】

ここで、アミノ基とは、1つの窒素（N）原子に、1つ以上の炭素（C）原子を含む炭化水素基が1つまたは2つ配位した官能基（NH<sub>2</sub>で表されるアミノ基のHの一方または両方を1つ以上のC原子を含む炭化水素基で置換した官能基）のことである。アミノ基の一部を構成する炭化水素基が1つのNに2つ配位している場合は、その2つが同一の炭化水素基であってもよいし、異なる炭化水素基であってもよい。炭化水素基は、アルキル基のように単結合を含んでいてもよく、二重結合や三重結合等の不飽和結合を含んでいてもよい。アミノ基は環状構造を有していてもよい。アミノ基は、アミノシラン分子の中心原子であるSiに結合していることから、アミノシランにおけるアミノ基を、リガンド（配位子）またはアミノリガンドと称することもできる。アミノシラン系ガスは、Siとアミノ基とを含む他、更に、炭化水素基を含んでいてもよい。炭化水素基は、アルキル基のように単結合を含んでいてもよく、二重結合や三重結合等の不飽和結合を含んでいてもよい。炭化水素基は環状構造を有していてもよい。炭化水素基は、アミノシラン分子の中心原子であるSiに結合していてもよく、その場合、アミノシランにおける炭化水素基を、リガンドまたは炭化水素リガンドと称することもできる。その炭化水素基がアルキル基である場合は、この炭化水素基を、アルキルリガンドと称することもできる。以下、アルキル基をRで表すこともある。

10

20

30

40

50

## 【0061】

アミノシラン系ガスとしては、例えば、ジメチルアミノトリメチルシラン( $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$ 、略称:D MATMS)ガス、ジエチルアミノトリメチルシラン( $(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$ 、略称:DE ATMS)ガス、ジエチルアミノトリエチルシラン( $(C_2H_5)_2NSi(C_2H_5)_3$ 、略称:DE ATES)ガス、ジメチルアミノトリエチルシラン( $(CH_3)_2NSi(C_2H_5)_3$ 、略称:D MATES)ガス等を用いることができる。なお、DMATMS, DE ATMS, DE ATES, DMATES等の中心原子であるSiには、1つのアミノ基(ジメチルアミノ基やジエチルアミノ基)が結合している他、3つのアルキル基(メチル基やエチル基)が結合している。すなわち、DMATMS, DE ATMS, DE ATES, DMATES等は、1つのアミノリガンドと、3つのアルキルリガンドとを含んでいる。

10

## 【0062】

アミノシラン系ガスとしては、これらの他、下記式[1]で表されるアミノシラン化合物のガスを用いることができる。

## 【0063】

$SiAx[(NB_2)(4-x)]$  [1]

## 【0064】

式[1]中、Aは、H原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表し、Bは、H原子、またはアルキル基を表し、xは1~3の整数を表す。Aで表されるアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましい。Aで表されるアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。Aで表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。Aで表されるアルコキシ基は、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1~4のアルコキシ基がより好ましい。Aで表されるアルコキシ基中のアルキル基は、上記Aで表されるアルキル基と同様である。xが2または3の場合、2つまたは3つのAは、同一であってよいし、異なっていてもよい。Bで表されるアルキル基は、上記Aで表されるアルキル基と同様である。また、2つのBは同一であってもよいし、異なっていてもよく、xが1または2の場合、複数の(NB<sub>2</sub>)は同一であってもよいし、異なっていてもよい。更に、2つのBが結合して環構造を形成していてもよいし、形成された環構造は更にアルキル基等の置換基を有していてもよい。

20

## 【0065】

式[1]で表されるアミノシラン系ガスとしては、例えば、式[1]中のAがH原子であり、Bがアルキル基であり、xが3である(すなわち、1分子中に1つのアミノ基を含むアミノシラン化合物である)モノアミノシラン(SiH<sub>3</sub>(NR<sub>2</sub>)、略称:MAS)ガス、式[1]中のAがH原子であり、Bがアルキル基であり、xが2である(すなわち、1分子中にアミノ基を2つ含むアミノシラン化合物である)ビスマニノシラン(SiH<sub>2</sub>(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、略称:BAS)ガス、式[1]中のAがH原子であり、Bがアルキル基であり、xが1である(1分子中にアミノ基を3つ含むアミノシラン化合物である)トリスマニノシラン(SiH(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、略称:TAS)ガスを用いることができる。中でも、アミノシラン系ガスとしては、MASガスを用いることが好ましい。第1ガスとしてMASガスを用いることで、ステップAにおいて、下地200aの表面を、より均一に且つ充分に改質させることが可能となる。

30

## 【0066】

上記MASガスとしては、例えば、エチルメチルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)])ガス、ジメチルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])ガス、ジイソプロピルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>])ガス、ジセカンダリブチルアミノシラン(SiH<sub>3</sub>[H(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>])ガス、ジメチルピペリジノシラン(SiH<sub>3</sub>[NC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])ガス、ジエチルピペリジノシラン(SiH<sub>3</sub>[NC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>])ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。本明細

40

50

書において、M A S ガスは、1分子中に1つのアミノ基を有するアミノシラン化合物のガスであればよく、上記 S i H<sub>3</sub> ( N R<sub>2</sub> ) で表される構造以外の構造を有するものも含む。例えば、上述の D M A T M S , D E A T M S , D E A T E S , D M A T E S も、1分子中に1つのアミノ基を含むアミノシラン化合物であることから、これらもM A S ガスに含めることができる。なお、上述の D M A T M S , D E A T M S , D E A T E S , D M A T E S は、式 [ 1 ] 中の A がアルキル基であり、B がアルキル基であり、x が3であるアミノシラン化合物である。

#### 【 0 0 6 7 】

第1ガスの例として挙げられている S i 含有ガスとしては、例えば、S i とハロゲノ基とを含むガスであるハロシラン系ガスを用いることができる。ハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基のうち少なくともいずれかを含むことが好ましく、中でもクロロ基を含むことがより好ましい。すなわち、ハロシラン系ガスは、フッ素( F )、塩素( C l )、臭素( B r )、ヨウ素( I )のうち少なくともいずれかを含むことが好ましく、中でも C l を含むことがより好ましい。ハロシラン系ガスとしては、例えば、ヘキサクロロジシラン( S i<sub>2</sub>C l<sub>6</sub> )ガス、テトラクロロシラン( S iC l<sub>4</sub> )ガス、トリクロロシラン( S iH C l<sub>3</sub> )ガス、ジクロロシラン( S iH<sub>2</sub>C l<sub>2</sub> )ガス、モノクロロシラン( S iH<sub>3</sub>C l )ガス等のクロロシラン系ガス、テトラフルオロシラン( S iF<sub>4</sub> )ガス、ジフルオロシラン( S iH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> )ガス等のフルオロシラン系ガス、テトラブロモシラン( S iB r<sub>4</sub> )ガス、ジブロモシラン( S iH<sub>2</sub>B r<sub>2</sub> )ガス等のブロモシラン系ガス、テトラヨードシラン( S iI<sub>4</sub> )ガス、ジヨードシラン( S iH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> )ガス等のヨードシラン系ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。10

#### 【 0 0 6 8 】

また、ハロシラン系ガスとしては、アルキルハロシラン系ガスを用いることもできる。アルキルハロシラン系ガスとしては、例えば、ジメチルジクロロシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>S iC l<sub>2</sub> )ガス、トリメチルクロロシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>S iC l )ガス等のアルキルクロロシラン系ガス、ジメチルジフルオロシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>S iF<sub>2</sub> )ガス、トリメチルフルオロシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>S iF )ガス等のアルキルフルオロシラン系ガス、ジメチルジブロモシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>S iB r<sub>2</sub> )ガス、トリメチルブロモシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>S iB r )ガス等のアルキルブロモシラン系ガス、ジメチルジヨードシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>S iI<sub>2</sub> )ガス、トリメチルヨードシラン( ( C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>S iI )ガス等のアルキルヨードシラン系ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。20

#### 【 0 0 6 9 】

第1ガスの例として挙げられている S i 含有ガスとしては、例えば、S i とHとを含むガス、すなわち、水素化ケイ素ガスを用いることができる。水素化ケイ素ガスとしては、例えば、モノシラン( S iH<sub>4</sub> )ガス、ジシラン( S i<sub>2</sub>H<sub>6</sub> )ガス、トリシラン( S i<sub>3</sub>H<sub>8</sub> )ガス、テトラシラン( S i<sub>4</sub>H<sub>10</sub> )ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。30

#### 【 0 0 7 0 】

第1ガスの例として挙げられている金属含有ガスとしては、例えば、金属とアミノ基とを含むガスや、金属とハロゲノ基とを含むガス等を用いることができる。ハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基のうち少なくともいずれかを含むことが好ましく、中でもクロロ基を含むことがより好ましい。すなわち、金属とハロゲノ基とを含むガスは、F, C l, B r, I のうち少なくともいずれかを含むことが好ましく、中でも C l を含むことがより好ましい。これらのガスとしては、例えば、テトラキス(ジメチルアミノ)チタニウム( Ti[ N( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>]<sub>4</sub> )ガス、テトラキス(ジエチルアミノ)チタニウム( Ti[ N( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>2</sub>]<sub>4</sub> )ガス、テトラフルオロチタニウム( TiF<sub>4</sub> )ガス、テトラクロロチタニウム( TiC l<sub>4</sub> )ガス、テトラブロモチタニウム( TiB r<sub>4</sub> )ガス、テトラヨードチタニウム( TiI<sub>4</sub> )ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。40

#### 【 0 0 7 1 】

第1ガスの例として挙げられているO含有ガスとしては、例えば、酸素(O<sub>2</sub>)ガス、一酸化窒素(NO)ガス、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)ガス、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)ガス、オゾン(O<sub>3</sub>)ガス、水蒸気(H<sub>2</sub>Oガス)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)ガス、O<sub>2</sub>ガス+H<sub>2</sub>ガス、O<sub>3</sub>ガス+H<sub>2</sub>ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。

#### 【0072】

第1ガスの例として挙げられているN及びH含有ガスとしては、例えば、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガス、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)ガス、ジアゼン(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)ガス、モノメチルヒドラジン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)ガス、ジメチルヒドラジン((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)H)ガス、トリメチルヒドラジン((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。

10

#### 【0073】

第1ガスの例として挙げられているB含有ガス、P含有ガスとしては、例えば、B及びH含有ガス、P及びH含有ガス等を用いることができる。これらのガスとしては、ジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)ガス、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)ガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。

#### 【0074】

第1ガスの例として挙げられているハロゲン含有ガスとしては、例えば、C及びF含有ガス、C<sub>1</sub>及びF含有ガス、F含有ガス、N及びF含有ガス、N、F及びO含有ガス、N、C<sub>1</sub>及びO含有ガス等を用いることができる。これらのガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン(CF<sub>4</sub>)ガス、ヘキサフルオロエタン(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)ガス、オクタフルオロプロパン(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)ガス、一フッ化塩素(C<sub>1</sub>F)ガス、三フッ化塩素(C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>)ガス、フッ素(F<sub>2</sub>)ガス、三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)ガス、フッ化ニトロシル(FNO)ガス、三フッ化ニトロシル(F<sub>3</sub>NO)ガス、フッ化ニトロイル(FNO<sub>2</sub>)ガス、塩化ニトロシル(C<sub>1</sub>NO)ガス、NF<sub>3</sub>ガス+N<sub>2</sub>Oガス、F<sub>2</sub>ガス+N<sub>2</sub>Oガス、C<sub>1</sub>Fガス+N<sub>2</sub>Oガス、C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>ガス+N<sub>2</sub>Oガス等が挙げられ、これらのうち1つ以上を用いることができる。

20

#### 【0075】

なお、本明細書において「NF<sub>3</sub>ガス+N<sub>2</sub>Oガス」というような2つのガスの併記記載は、NF<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>Oガスとの混合ガスを意味している。混合ガスを供給する場合は、2つのガスを供給管内で混合(プリミックス)させた後、処理室201内へ供給するようにしてもよいし、2つのガスを異なる供給管より別々に処理室201内へ供給し、処理室201内で混合(ポストミックス)させるようにしてもよい。

30

#### 【0076】

また、FNOガス等のように保管が難しいガスは、例えば、F<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>Oガスとを、基板処理装置に設置された供給管内やノズル内で混合させることで生成させ、供給管内やノズル内で生成させたFNOガスを処理室201内へ供給することが好ましい。また、例えば、基板処理装置にガス混合室を設置し、ガス混合室内でF<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>Oガスとを混合させることでFNOガスを生成させ、ガス混合室内で生成させたFNOガスを、供給管やノズルを介して処理室201内へ供給するようにしてもよい。

40

#### 【0077】

ステップAにて用いる不活性ガスとしては、例えば、窒素(N<sub>2</sub>)ガスの他、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、ネオン(Ne)ガス、キセノン(Xe)ガス等の希ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、後述する各ステップにおいても同様のものを用いることができる。

#### 【0078】

##### [ステップB]

ステップBでは、ステップAが終了した後、処理室201内のウエハ200に対して、すなわち、下地200aの表面に第1改質層200bが形成されたウエハ200に対して第2ガスを供給する。上述のように、第2ガスは、第1ガスとは分子構造が異なるガスである。

50

**【 0 0 7 9 】**

具体的には、バルブ 2 4 3 b を開き、ガス供給管 2 3 2 b 内へ第 2 ガスを流す。第 2 ガスは、M F C 2 4 1 b により流量調整され、ノズル 2 4 9 b を介して処理室 2 0 1 内へ供給され、ウエハ 2 0 0 の表面を流れ、排気口 2 3 1 a より排気される。このとき、ウエハ 2 0 0 に対して第 2 ガスが供給される。また、このとき、バルブ 2 4 3 d ~ 2 4 3 f を開き、ノズル 2 4 9 a ~ 2 4 9 c のそれぞれを介して処理室 2 0 1 内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

**【 0 0 8 0 】**

後述する条件下でウエハ 2 0 0 に対して第 2 ガスを供給することにより、下地 2 0 0 a の表面に形成された第 1 改質層 2 0 0 b からエッティング種が生成される。具体的には、図 5 ( b ) に示すように、下地 2 0 0 a の表面に第 1 改質層 2 0 0 b が形成されたウエハ 2 0 0 に対して第 2 ガス 2 0 が供給されると、図 5 ( c ) に示すように、第 2 ガス 2 0 により第 1 改質層 2 0 0 b ( ここでは下地 2 0 0 a の表面に吸着した第 1 ガス 1 0 ) が活性化され、エッティング種 2 0 0 c が生成される。

10

**【 0 0 8 1 】**

なお、エッティング種 2 0 0 c は、第 2 ガスと第 1 改質層 2 0 0 b とを反応させること、及び、第 2 ガスにより第 1 改質層 2 0 0 b を活性化させること、の少なくとも一方にて生成される。前者のようにエッティング種 2 0 0 c を生成させることを、以下、反応によるエッティング種生成ともいう。後者のようにエッティング種 2 0 0 c を生成させることを、以下、活性化によるエッティング種生成ともいう。すなわち、本ステップでは、反応によるエッティング種生成及び / 又は活性化によるエッティング種生成により、下地 2 0 0 a の表面にエッティング種 2 0 0 c が生成されることとなる。なお、エッティング種 2 0 0 c は、層状に形成される第 1 改質層 2 0 0 b をベースとして生成され、層状に存在することとなることから、エッティング種 2 0 0 c を、エッティング種を含む層 2 0 0 c 、エッティング種含有層 2 0 0 c 、あるいは単に、エッティング種層 2 0 0 c と称することもできる。図 5 ( c ) は、例として、下地 2 0 0 a の表面に吸着した第 1 ガス 1 0 を第 2 ガス 2 0 により活性化させることで生成させたエッティング種 2 0 0 c 、すなわち、エッティング種を含む層 2 0 0 c を示している。

20

**【 0 0 8 2 】**

下地 2 0 0 a の表面にエッティング種 2 0 0 c が生成されると、図 5 ( d ) に示すように、下地 2 0 0 a の表面の一部がエッティング種 2 0 0 c によりエッティングされる。下地 2 0 0 a の表面の一部がエッティング種 2 0 0 c によりエッティングされる際には、図 5 ( d ) に示すように、そのエッティング反応の過程において、例えば、副生成物である第 1 生成物 1 2 が生成される。このとき、副生成物として、第 1 生成物 1 2 の他に、第 2 生成物 1 4 も生成される場合がある。以下、副生成物として、第 1 生成物 1 2 と第 2 生成物 1 4 とが生成される場合について説明する。

30

**【 0 0 8 3 】**

下地 2 0 0 a の表面の一部がエッティング種 2 0 0 c によりエッティングされる際に、副生成物である第 1 生成物 1 2 と第 2 生成物 1 4 とが生成されると、例えば、図 5 ( e ) に示すように、第 1 生成物 1 2 は下地 2 0 0 a の表面から脱離する。このとき、第 2 生成物 1 4 は下地 2 0 0 a の表面に残留する。なお、このとき、第 2 生成物 1 4 の一部が下地 2 0 0 a の表面から脱離することもある。また、このとき、第 2 生成物 1 4 は、下地 2 0 0 a の表面からの脱離と下地 2 0 0 a の表面への吸着とを繰り返す、というような挙動を示すこともある。図 5 ( e ) は、一例として、第 2 生成物 1 4 の下地 2 0 0 a の表面からの脱離と下地 2 0 0 a の表面への吸着とを示している。その後、第 2 生成物 1 4 は、図 5 ( f ) に示すように、表面の一部がエッティングされた下地 2 0 0 a の表面の面内に均一に残留及び / 又は吸着した状態となる。

40

**【 0 0 8 4 】**

このように、表面の一部がエッティングされた下地 2 0 0 a の表面の面内に均一に、第 2 生成物 1 4 が残留及び / 又は吸着すると、図 5 ( g ) に示すように、第 2 生成物 1 4 と、

50

第2ガス20と、表面の一部がエッティングされた下地200aと、の少なくともいずれかが反応し、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成される。例えば、第2改質層200dは、第2生成物14および第2ガス20と、表面の一部がエッティングされた下地200aと、が反応することで形成される場合がある。また、例えば、第2改質層200dは、第2生成物14と、第2ガス20と、表面の一部がエッティングされた下地200aと、が反応することで形成される場合がある。

#### 【0085】

下地200aが、例えばSiN膜等のシリコン系窒素含有膜であり、第1ガスおよび第2ガスのうち少なくともいずれかが上述のハロゲン含有ガスである場合、第1改質層200bは、ハロゲン含有ガスの吸着層となることがある。この場合、第1生成物12として、例えば、窒素、ハロゲン、シリコンのうち少なくともいずれかを含む物質が生成されることがあり、第2生成物14として、例えば、窒素、酸素、シリコン、ハロゲンのうち少なくともいずれかを含む物質が生成されることがある。また、この場合、第2改質層200dは、シリコンと酸素とハロゲンとを含む物質となることがある。

10

#### 【0086】

なお、上述のように、本ステップでは、副生成物として、第2生成物14が生成されない場合もあり、この場合は、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成されることはない。

#### 【0087】

上記のように、本ステップでは、第2ガスにより、第1改質層200bをベースとしてエッティング種200cを生成し、生成されたエッティング種200cにて下地200aの表面の一部をエッティングする。このような処理を経ることで、下地200aをエッティングする際のエッティング量の制御性を高めることが可能となる。

20

#### 【0088】

これは、本手法が、エッティングガスによりエッティング対象の膜（ここでは、下地200a）を直接エッティングする方法ではなく、エッティング対象の膜の形状に起因したガス分圧（供給量）の分布による影響を受け難いためである。

#### 【0089】

本手法では、ステップBにて生成させるエッティング種200cの量を制御することで、下地200aのエッティング量を制御することができる。また、エッティング種200cの量は、ステップAにおける第1ガスの下地200aの表面への吸着量や、ステップAにおいて下地200aの表面に生成する化合物の量により制御することができる。すなわち、エッティング種200cの量は、ステップAにおいて形成する第1改質層200bの量すなわち第1改質層200bの厚さ、つまり、ステップAにおける下地200aの改質量により制御することができる。そして、ステップAでは、第1改質層200bが下地200aの表面の面内に均一に形成されることで、ステップBにおいて、下地200aの表面の面内に均一にエッティング種を生成させることができ、下地200aのエッティング量の均一性を高めることができる。そして、これにより、コンフォーマルなエッティング処理が可能となる。

30

#### 【0090】

なお、上述のように、ステップAでは、第1改質層200bを形成する反応にセルフリミットを生じさせることもできる。すなわち、ステップAでは、吸着による改質反応を飽和させることもでき、また、化合物生成による改質反応を飽和させることもできる。第1改質層200bを形成する反応を飽和させることにより、第1改質層200bが下地200aの表面の面内に、より均一に、形成されるようにすることができる。これにより、ステップBにおいて、下地200aの表面の面内に、より均一に、エッティング種を生成させることができ、下地200aのエッティング量の均一性を、より高めることができる。そして、これにより、更に、コンフォーマルなエッティング処理が可能となる。なお、この改質反応を飽和させる方法としては、化合物生成による改質反応を飽和させる方法よりも、吸着による改質反応を飽和させる方法の方が、エッティング量の制御性を、より高めるこ

40

50

とが可能となる。

#### 【0091】

なお、上述のように、ステップBにおいて生成させるエッティング種200cの量は、ステップAにおいて形成する第1改質層200bの量に依存する。すなわち、ステップBにおいて、第1改質層200bをベースとしたエッティング種200cの生成反応が完了した後は、それ以上、第2ガスを供給しても、エッティング種200cが生成されることはない。つまり、ステップBにおいて、第1改質層200bの全てをエッティング種に変換させた後、もしくは、第1改質層200bにエッティング種に変換させる成分が消失した後は、それ以上、第2ガスを供給しても、エッティング種200cが生成されることはない。このように、本手法では、ステップAにおける改質反応を飽和させることができるだけでなく、ステップBにおけるエッティング種200cの生成反応をも飽和させることができる。なお、ステップAにおける改質反応及び/又はステップBにおけるエッティング種200cの生成反応を不飽和とすることもでき、これにより、エッティング量を、より緻密かつ微細に制御することが可能となる。

#### 【0092】

エッティング種200cによる下地200aの表面の一部のエッティングが終了し、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成された後、バルブ243bを閉じ、処理室201内への第2ガス20の供給を停止する。そして、ステップAにおけるページと同様の処理手順により、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する。このとき、ステップAと同様に、バルブ243d～243fを開き、ノズル249a～249cを介して処理室201内に不活性ガスを供給し、不活性ガスによるページを実施してもよい。上記ページにより、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dを残し、処理室201内に残留する第2ガス等が除去される。

#### 【0093】

ステップBにおいて第2ガスを供給する際における処理条件としては、

処理温度：25～400、好ましくは50～250

処理圧力：1～13300Pa、好ましくは50～2660Pa

第2ガス供給流量：1～5000scm、好ましくは50～2000scm

第2ガス供給時間：1～3000sec、好ましくは10～1200sec

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：100～5000scm、好ましくは100～3000scm

が例示される。

#### 【0094】

上記処理条件において、処理温度を25以上、好ましくは50以上とすることで、反応によるエッティング種生成及び/又は活性化によるエッティング種生成が可能となる。また、上記処理条件において、処理温度を400以下、好ましくは250以下とすることで、第2ガス20により第1膜（下地200a）が直接的にエッティングされることを抑制しつつ、エッティング種200cによる第1膜（下地200a）のエッティングを促進させることができる。

#### 【0095】

なお、上記処理条件は、第2ガスが単独で存在した場合に、下地200aのエッティング反応が継続的に進行しにくい条件ということもできる。また、上記処理条件は、第1ガスが単独で存在した場合に、下地200aのエッティング反応が継続的に進行しにくい条件でもある。

#### 【0096】

なお、本ステップでは、第2ガスと第1改質層200bとの反応が、第2ガスと下地200aとの反応よりも支配的に生じる（優勢となる）条件下で、ウエハ200に対して第2ガスを供給する。これにより、第2ガスで下地200aを直接エッティングすることを抑制しつつ、下地200aのエッティングに寄与させるエッティング種の生成を促進させること

10

20

30

40

50

が可能となる。結果として、下地 200a をエッティングする際のエッティング量の制御性をより高めることが可能となる。上記処理条件において、例えば、処理温度を 400 以下、好ましくは 250 以下の所定の温度とすることで、第 2 ガスと第 1 改質層 200b との反応が、第 2 ガスと下地 200a との反応よりも支配的に生じる条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することが可能となる。

#### 【0097】

また、本ステップでは、第 2 ガスと第 1 改質層 200b との反応が進行し、第 2 ガスと下地 200a との反応が進行しない条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することもできる。これにより、第 2 ガスで下地 200a を直接エッティングすることを確実に抑制しつつ、下地 200a のエッティングに寄与させるエッティング種の生成を促進させることができ可能となる。結果として、下地 200a をエッティングする際のエッティング量の制御性をより高めることができ可能となる。上記処理条件において、例えば、処理温度を 250 以下、好ましくは 200 以下、より好ましくは 150 以下の所定の温度とすることで、第 2 ガスと第 1 改質層 200b との反応が進行し、第 2 ガスと下地 200a との反応が進行しない条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することが可能となる。

10

#### 【0098】

なお、本ステップでは、第 2 ガスによる第 1 改質層 200b の活性化が、第 2 ガスによる下地 200a の活性化よりも支配的に生じる条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給する。これにより、第 2 ガスで下地 200a を直接エッティングすることを抑制しつつ、下地 200a のエッティングに寄与させるエッティング種の生成を促進させることができ可能となる。結果として、下地 200a をエッティングする際のエッティング量の制御性をより高めることができ可能となる。上記処理条件において、例えば、処理温度を 400 以下、好ましくは 250 以下の所定の温度とすることで、第 2 ガスによる第 1 改質層 200b の活性化が、第 2 ガスによる下地 200a の活性化よりも支配的に生じる条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することが可能となる。

20

#### 【0099】

また、本ステップでは、第 2 ガスによる第 1 改質層 200b の活性化が進行し、第 2 ガスによる下地 200a の活性化が進行しない条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することもできる。これにより、第 2 ガスで下地 200a を直接エッティングすることを確実に抑制しつつ、下地 200a のエッティングに寄与させるエッティング種の生成を促進させることができ可能となる。結果として、下地 200a をエッティングする際のエッティング量の制御性をより高めることができ可能となる。上記処理条件において、例えば、処理温度を 250 以下、好ましくは 200 以下、より好ましくは 150 以下の所定の温度とすることで、第 2 ガスによる第 1 改質層 200b の活性化が進行し、第 2 ガスによる下地 200a の活性化が進行しない条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することが可能となる。

30

#### 【0100】

また、本ステップでは、エッティング種による下地 200a のエッティングが、第 2 ガスと下地 200a との反応よりも進行する条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給する。これにより、第 2 ガスで下地 200a を直接エッティングすることを抑制し、エッティング種による下地 200a のエッティング反応が支配的に生じるようにすることができ可能となる。結果として、下地 200a をエッティングする際のエッティング量の制御性をより高めることができ可能となる。上記処理条件において、例えば、処理温度を 400 以下、好ましくは 250 以下の所定の温度とすることで、エッティング種による下地 200a のエッティングが、第 2 ガスと下地 200a との反応よりも進行する条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することができ可能となる。

40

#### 【0101】

また、本ステップにおける処理条件は、エッティング種による下地 200a のエッティングが進行し、第 2 ガスと下地 200a との反応が進行しない条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することもできる。これにより、第 2 ガスで下地 200a を直接エッチ

50

ングすることを確実に抑制し、エッティング種による下地 200a のエッティング反応がより支配的に生じるようになることが可能となる。結果として、下地 200a をエッティングする際のエッティング量の制御性をより高めることが可能となる。上記処理条件において、例えば、処理温度を 250 以下、好ましくは 200 以下、より好ましくは 150 以下の所定の温度とすることで、エッティング種による下地 200a のエッティングが進行し、第 2 ガスと下地 200a との反応が進行しない条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することが可能となる。

#### 【0102】

また、上述のように、本ステップでは、エッティング種 200c の生成反応を飽和させることができるとなる条件下で、ウエハ 200 に対して第 2 ガスを供給することができる。例えば、処理温度を 400 以下、好ましくは 250 以下の所定の温度とすることで、エッティング種 200c の生成反応を飽和させることができるとなる。また、例えば、処理温度を 200 以下、150 以下の所定の温度とした場合でも、エッティング種 200c の生成反応を飽和させることができるとなる。なお、上述のように、本ステップにおいて、第 1 改質層 200b の全てをエッティング種に変換させた後、もしくは、第 1 改質層 200b にエッティング種に変換させる成分が消失した後は、エッティング種 200c が生成されなくなることから、エッティング種 200c の生成反応は、比較的飽和させ易い。ただし、このような処理温度とした場合であっても、処理温度以外の条件を調整（例えば、第 2 ガス供給時間を短くする、処理圧力を低くする等）することで、エッティング種 200c の生成反応を不飽和とすることもできる。

10

#### 【0103】

ステップ B における不活性ガスによるバージの処理条件としては、  
 処理温度： 25 ~ 400 、好ましくは 50 ~ 250  
 処理圧力： 1 ~ 13300 Pa 、好ましくは 50 ~ 1330 Pa  
 不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）： 100 ~ 5000 sccm 、好ましくは 500  
 ~ 3000 sccm  
 不活性ガス供給時間： 1 ~ 600 sec 、好ましくは 10 ~ 120 sec  
 が例示される。

20

#### 【0104】

ステップ B にて用いる第 2 ガスとしては、第 1 改質層 200b と反応して、及び / または、第 1 改質層 200b を活性化させて、エッティング種を生成させることができるガスであれば特に制限はない。

30

#### 【0105】

第 2 ガスとしては、例えば、ハロゲン含有ガスやアセチルアセトン系ガス等を用いることができる。ハロゲン含有ガスやアセチルアセトン系ガスとしては、例えば、I 及び F 含有ガス、B 及び C1 含有ガス、C1 含有ガス、H 及び C1 含有ガス、S, O 及び C1 含有ガス、H 及び F 含有ガス、金属及び F 含有ガス、金属及び C1 含有ガス、C1 及び F 含有ガス、F 含有ガス、N 及び F 含有ガス、N, F 及び O 含有ガス、N, C1 及び O 含有ガス、C, H 及び O 含有ガス、C, H, F 及び O 含有ガス等を用いることができる。

#### 【0106】

これらのガスとしては、例えば、七フッ化ヨウ素 (IF<sub>7</sub>) ガス、五フッ化ヨウ素 (I<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) ガス、三塩化ホウ素 (BCl<sub>3</sub>) ガス、塩素 (Cl<sub>2</sub>) ガス、塩化水素 (HCl) ガス、塩化チオニル (SOCl<sub>2</sub>) ガス、フッ化水素 (HF) ガス、六フッ化タンゲスタン (WF<sub>6</sub>) ガス、六塩化タンゲスタン (WC<sub>16</sub>) ガス、五塩化タンゲスタン (WC<sub>15</sub>) ガス、一フッ化塩素 (ClF) ガス、三フッ化塩素 (ClF<sub>3</sub>) ガス、フッ素 (F<sub>2</sub>) ガス、三フッ化窒素 (NF<sub>3</sub>) ガス、フッ化ニトロシル (FNO) ガス、三フッ化ニトロシル (F<sub>3</sub>NO) ガス、フッ化ニトロイル (FNO<sub>2</sub>) ガス、塩化ニトロシル (ClNO) ガス、アセチルアセトン (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) ガス、ヘキサフルオロアセチルアセトン (C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) ガス等が挙げられ、これらのうち 1 つ以上を用いることができる。

40

#### 【0107】

50

なお、上述のように、FNOガス等のように保管が難しいガスは、例えば、F<sub>2</sub>ガスとNOガスとを、基板処理装置に設置された供給管内やノズル内で混合させることで生成させ、供給管内やノズル内で生成させたFNOガスを処理室201内へ供給することが好ましい。また、上述のように、例えば、基板処理装置にガス混合室を設置し、ガス混合室内でF<sub>2</sub>ガスとNOガスとを混合させることでFNOガスを生成させ、ガス混合室内で生成させたFNOガスを、供給管やノズルを介して処理室201内へ供給するようにしてもよい。

#### 【0108】

##### [第2サイクル以降のステップA]

既述のように、ステップBでは、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成される場合がある。この場合、第2サイクル以降のステップAでは、処理室201内のウエハ200に対して、すなわち、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成されたウエハ200に対して第1ガスを供給する。第1ガスの供給方法及び供給条件は、上述のステップAと同様とすることができる。

10

#### 【0109】

上述した条件下で、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成されたウエハ200に対して第1ガスを供給することにより、図5(h)に示すように、第2改質層200dの表面に第1ガス10が吸着する。第2改質層200dの表面に第1ガス10が吸着すると、第1ガス10と第2改質層200dとが反応し、図5(i)に示すように、第2改質層200dが除去される。第1ガス10と第2改質層200dとの反応の過程において副生成物である生成物30が生成され、第2改質層200dが除去された後の下地200aの表面に吸着する。生成物30は、例えば、第1生成物12と同じ物質となることがある。

20

#### 【0110】

下地200aの表面に生成物30が吸着した後も、ウエハ200に対する第1ガス10の供給を継続することで、生成物30は、図5(j)に示すように、下地200aの表面から脱離する。そして、下地200aの表面から生成物30が脱離した後、図5(k)に示すように、下地200aの表面が再び露出する。

30

#### 【0111】

そして、下地200aが再び露出した後も、ウエハ200に対する第1ガス10の供給を継続することで、図5(a)に示す状態と同様に、下地200aの表面に第1ガス10が吸着して第1改質層200bが形成される。その後の処理は、第1サイクルと同様に行われ、第1サイクルと同様の反応が生じることとなる。

#### 【0112】

なお、ステップBにおいて、副生成物として、第2生成物14が生成されない場合は、表面の一部がエッティングされた下地200aの表面に第2改質層200dが形成されることはない。この場合、第2サイクル以降のステップAにおいても、第1サイクルにおけるステップAと同様の反応が生じることとなる。

40

#### 【0113】

##### [所定回数実施]

上述したステップA及びステップBを非同時に、すなわち、同期させることなく行うサイクルを所定回数(n回、nは1以上の整数)行うことにより、ウエハ200の表面に露出した下地200aを所望の深さでエッティングすることが可能となる。上述のサイクルは、複数回繰り返すことが好ましい。すなわち、1サイクルあたりにエッティングされる層の厚さを所望の厚さよりも薄くし、エッティングにより除去される層の厚さが所望の厚さになるまで、上述のサイクルを複数回繰り返すことが好ましい。

#### 【0114】

##### (アフターパージおよび大気圧復帰)

下地200aのエッティング処理が完了した後、ノズル249a～249cのそれぞれか

50

らページガスとしての不活性ガスを処理室 201 内へ供給し、排気口 231a より排気する。これにより、処理室 201 内がページされ、処理室 201 内に残留するガスや反応副生成物が処理室 201 内から除去される（アフターページ）。その後、処理室 201 内の雰囲気が不活性ガスに置換され（不活性ガス置換）、処理室 201 内の圧力が常圧に復帰される（大気圧復帰）。

#### 【0115】

（ポートアンロードおよびウエハディスクレーパー）

ポートエレベータ 115 によりシールキャップ 219 が下降され、マニホールド 209 の下端が開口される。そして、処理済のウエハ 200 が、ポート 217 に支持された状態でマニホールド 209 の下端から反応管 203 の外部に搬出（ポートアンロード）される。ポートアンロードの後は、シャッタ 219s が移動させられ、マニホールド 209 の下端開口が O リング 220c を介してシャッタ 219s によりシールされる（シャッタクローズ）。処理済のウエハ 200 は、反応管 203 の外部に搬出された後、ポート 217 より取り出される（ウエハディスクレーパー）。

10

#### 【0116】

（3）本態様による効果

本態様によれば、以下に示す 1 つ又は複数の効果が得られる。

#### 【0117】

ステップ A とステップ B とを非同時に使うサイクルを所定回数行うことで下地 200a をエッチングすることにより、下地 200a のエッチング量の制御性を高めることができる。すなわち、第 1 ガスや第 2 ガスにより下地 200a を直接エッチングするのではなく、ステップ B において下地 200a の表面に生成させたエッチング種 200c にて下地 200a をエッチングする。これにより、下地 200a の形状に起因したガス分圧（供給量）の分布による影響を受け難くすることができ、下地 200a のエッチング量の制御性を高めることができる。この場合に、ステップ B において下地 200a の表面に発生させるエッチング種 200c の量を制御することで、下地 200a のエッチング量を自在に制御することが可能となる。例えば、下地 200a のエッチング量を、1 原子層（1 分子層）以下のレベルで制御することも可能となり、1 原子層（1 分子層）を超えるレベル、例えば、数原子層（数分子層）のレベルで制御することも可能となる。なお、エッチング量が 1 原子層（1 分子層）以下のレベルとは、エッチング厚さが 1 原子層（1 分子層）または 1 原子層（1 分子層）未満のレベルであることを意味する。エッチング量が、1 原子層（1 分子層）未満のレベルとは、エッチング厚さが 1 原子層（1 分子層）に満たないレベルであることを意味し、例えば、エッチング量が、半原子層（半分子層）である場合等がこのレベルに相当する。なお、本手法によれば、エッチング量を半原子層（半分子層）以下、すなわち、半原子層（半分子層）または半原子層（半分子層）未満のレベルで制御することも可能となる。

20

#### 【0118】

例えば、ウエハ 200 の表面にトレンチやホール等の 3D 構造が形成されており、下地 200a がその表面形状に沿って設けられている場合等、ガスの暴露量が局所的に低下しやすくなるような状況下や、処理室 201 内におけるガス分圧が場所に応じて一定ではないような状況下においても、ステップ A とステップ B とを非同時に使うサイクルを所定回数行うことで下地 200a をエッチングすることにより、下地 200a のエッチング量がウエハ 200 の面内にわたり均一となるよう微細に制御することが可能となる。そして、これにより、コンフォーマルなエッチング処理が可能となる。

30

#### 【0119】

なお、これらの効果を実現するためにも、第 1 ガスおよび第 2 ガスのうち少なくともいずれかが単独で存在した場合に、下地 200a のエッチング反応が継続的に進行しにくい条件下で、ステップ A とステップ B とを非同時に使うサイクルを所定回数行うことがほしい。また、第 1 ガスおよび第 2 ガスのそれぞれが単独で存在した場合に、下地 200a のエッチング反応が継続的に進行しにくい条件下で、ステップ A とステップ B とを非同時

40

50

に行うサイクルを所定回数行うことが、より好ましい。

**【0120】**

ステップAにおいて、第1改質層200bが形成された部分が、ステップBにて下地200aの表面に生成させるエッチング種200cのベースとなるため、ステップBにて生成させるエッチング種200cの量、すなわち、エッチング量を、ステップAにおける第1ガスの下地200aの表面への吸着量により制御することが可能となる。

**【0121】**

例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に形成される第1ガスの吸着層（即ち、第1改質層200b、以下、同様である。）の厚さを1原子層（1分子層）以下とすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量（エッチング厚さ）を、例えば1原子層（1分子層）以下のレベルで制御することが可能となる。また、例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に形成される第1ガスの吸着層の厚さを1原子層（1分子層）未満とすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量を、例えば1原子層（1分子層）未満のレベルで制御することが可能となる。また、例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に形成される第1ガスの吸着層の厚さを、1原子層（1分子層）を超える厚さとすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量を、例えば1原子層（1分子層）を超えるレベルで制御することが可能となる。また、例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に形成される第1ガスの吸着層の厚さを数原子層（数分子層）とすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量を、例えば数原子層（数分子層）のレベルで制御することが可能となる。

10

20

**【0122】**

ステップAにおいて第1改質層200bが形成された部分が、ステップBにて下地200aの表面に生成させるエッチング種200cのベースとなるため、ステップBにて生成させるエッチング種200cの量、すなわち、エッチング量を、ステップAにおいて下地200aの表面に生成させる化合物の量により制御することが可能となる。

**【0123】**

例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に生成させる化合物の厚さを1原子層（1分子層）以下とすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量（エッチング厚さ）を、例えば1原子層（1分子層）以下のレベルで制御することが可能となる。また、例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に生成させる化合物の厚さを1原子層（1分子層）未満とすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量を、例えば1原子層（1分子層）未満のレベルで制御することが可能となる。また、例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に生成させる化合物の厚さを、1原子層（1分子層）を超える厚さとすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量を、例えば1原子層（1分子層）を超えるレベルで制御することが可能となる。また、例えば、ステップAにおいて、下地200aの表面に生成させる化合物の厚さを数原子層（数分子層）とすることで、ステップBにおける下地200aのエッチング量を、例えば数原子層（数分子層）のレベルで制御することが可能となる。

30

**【0124】**

ステップAでは、第1改質層200bを形成する反応、すなわち、改質反応を飽和させることができる。これにより、ステップAにおいて、第1改質層200bが下地200aの表面の面内に、より均一に、形成されるようにすることができる。この結果、ステップBにおいて、下地200aの表面の面内に、より均一に、エッチング種を生成させることができ、下地200aのエッチング量の均一性を、より高めることが可能となる。そしてこれにより、更に、コンフォーマルなエッチング処理が可能となる。なお、この改質反応を飽和させる方法としては、化合物生成による改質反応を飽和させる方法よりも、吸着による改質反応を飽和させる方法の方が、エッチング量の制御性を、より高めることが可能となる。例えば、ステップAにおいて、吸着による改質反応を飽和させることにより、下地200aの表面に形成される第1ガスの吸着層の厚さを1原子層（1分子層）以下とすることが容易となる。

40

50

**【 0 1 2 5 】**

ステップBでは、下地200aの表面の一部をエッティングするだけではなく、表面の一部をエッティングした後の下地200aの表面に、第1ガスにより除去可能な第2改質層200dを形成することができる。この場合、第2サイクル以降のステップAでは、ウエハ200に対して第1ガスを供給することで、第2改質層200dを除去し、第2改質層200dが除去されることで露出した下地200aの表面に第1改質層200bを形成することができる。すなわち、第2サイクル以降のステップAでは、ステップBにて形成された第2改質層200dを除去すると共に、下地200aの表面に第1改質層200bを形成することができる。これにより、ステップAとステップBとを非同時に行うサイクルを繰り返す場合におけるトータルでの下地200aのエッティングレートを向上させることが可能となる。

10

**【 0 1 2 6 】**

第1ガスとしては、第1ガスとして例示した上述のガスのうち1つ以上を含むことが好ましく、第2ガスとしては、第2ガスとして例示した上述のガスのうち1つ以上を含むことが好ましい。ただし、第1ガスと第2ガスは分子構造が異なるガスである必要がある。第1ガス及び第2ガスがこのような組み合わせの場合において、上述の効果が特に顕著に生じることとなる。

**【 0 1 2 7 】**

ステップAとステップBとを非同時に行うサイクルを所定回数行うことで下地200aをエッティングする処理を、ノンプラズマの雰囲気下で行うことにより、エッティング量の制御性を、より高めることができる。また、このエッティング処理を、ノンプラズマの雰囲気下で行うことにより、ウエハ200やウエハ200の表面上に形成される膜へのプラズマによるダメージを防止することができる。

20

**【 0 1 2 8 】**

## &lt;本開示の他の態様&gt;

以上、本開示の態様を具体的に説明した。しかしながら、本開示は上述の態様に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

**【 0 1 2 9 】**

例えば、エッティング対象膜である第1膜としての下地200aは、シリコン窒化膜(SiN膜)、シリコン炭窒化膜(SiCN膜)、窒素リッチなシリコン酸窒化膜(SiON膜)、窒素リッチなシリコン酸炭窒化膜(SiOCN膜)、シリコン硼窒化膜(SiBN膜)、シリコン硼炭窒化膜(SiBCN膜)、ボロン窒化膜(BN膜)、チタニウム窒化膜(TiN膜)、タンゲステン窒化膜(WN膜)、タンゲステン膜(W膜)、モリブデン膜(Mo膜)、シリコン膜(Si膜)、ゲルマニウム膜(Ge膜)、シリコングルマニウム膜(SiGe膜)のうち少なくともいずれかであってもよい。

30

**【 0 1 3 0 】**

なお、第1膜としてのSiON膜やSiOCN膜等のO含有膜は、Nリッチな膜、すなわち、膜中O濃度よりも膜中N濃度の方が高い膜であることが好ましい。すなわち、SiON膜、SiOCN膜は、NリッチなSiON膜、NリッチなSiOCN膜であることが好ましい。第1膜がNの他に、Oを含んでいたとしても、O濃度よりもN濃度の方が高ければ、上述の態様の手法により、第1膜を充分にエッティングすることが可能となる。

40

**【 0 1 3 1 】**

これらのように、第1膜としての下地200aは、SiN膜、SiCN膜、NリッチなSiON膜、NリッチなSiOCN膜、SiBN膜、SiBCN膜等のシリコン系窒化膜(シリコン系窒素含有膜)、BN膜等のボロン系窒化膜(ボロン系窒素含有膜)、TiN膜、WN膜等の金属系窒化膜(金属系窒素含有膜)等の窒素含有膜の他、W膜、Mo膜等の金属膜(遷移金属膜、遷移金属単体膜)や、Si膜、Ge膜、SiGe膜等の半導体膜であってもよい。

**【 0 1 3 2 】**

第1膜としての下地200aが、これらのうち少なくともいずれかの膜であっても、上

50

述の態様と同様の効果が得られる。

**【0133】**

また、例えば、以下に示す処理シーケンスのように、ウエハ200に対して第1ガスを供給する前に、ウエハ200に対して第3ガスを供給する前処理（ステップC）を行うようにしてもよい。これにより、例えば、ウエハ200の表面に露出した下地200aの表面への第1改質層200bの形成を促進させることができることが可能となる。

**【0134】**

（第3ガス 第1ガス 第2ガス） $\times n$

**【0135】**

以下、ステップCにおける処理手順、処理条件について説明する。なお、ステップC以外の処理手順、処理条件は、上述の態様と同様とすることができる。

10

**【0136】**

**[ステップC]**

ステップCでは、処理室201内のウエハ200に対して、すなわち、表面に第1膜としての下地200aが露出したウエハ200に対して第3ガスを供給する。

**【0137】**

具体的には、バルブ243cを開き、ガス供給管232c内へ第3ガスを流す。第3ガスは、MFC241cにより流量調整され、ノズル249cを介して処理室201内へ供給され、ウエハ200の表面を流れ、排気口231aより排気される。このとき、ウエハ200に対して第3ガスが供給される。また、このとき、バルブ243d～243fを開き、ノズル249a～249cのそれぞれを介して処理室201内へ不活性ガスを供給するようにしてもよい。

20

**【0138】**

後述する条件下でウエハ200に対して第3ガスを供給することにより、ウエハ200の表面に露出した下地200aの表面を前処理することが可能となる。例えば、下地200aの表面が、第1ガスの吸着サイトとして機能するよう、下地200aの表面を前処理することが可能となる。

**【0139】**

下地200aの表面を前処理した後、バルブ243cを閉じ、処理室201内への第3ガスの供給を停止する。そして、処理室201内を真空排気し、処理室201内に残留するガス等を処理室201内から排除する。このとき、バルブ243d～243fを開き、ノズル249a～249cを介して処理室201内へ不活性ガスを供給する。ノズル249a～249cより供給される不活性ガスは、バージガスとして作用し、これにより、処理室201内がバージされる（バージ）。不活性ガスによるバージは、不実施としてもよい。

30

**【0140】**

ステップCにおいて第3ガスを供給する際ににおける処理条件としては、

処理温度：30～300

処理圧力：5～1000Pa

第3ガス供給流量：10～2000scm

40

第3ガス供給時間：5～1800sec

不活性ガス供給流量（ガス供給管毎）：0～10000scm

が例示される。

**【0141】**

第3ガスとしては、上述の前処理が可能なガス、すなわち、下地200aの表面に第1ガスの吸着サイトを形成し得るガスであれば、特に制限はない。

**【0142】**

第3ガスとしては、例えば、O及びH含有ガスを用いることができる。O及びH含有ガスとしては、例えば、H<sub>2</sub>OガスやH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ガス等を用いることができる。また、O及びH含有ガスとしては、O<sub>2</sub>ガス+H<sub>2</sub>ガス等のO含有ガスおよびH含有ガスを用いることが

50

できる。第3ガスとしてこれらのガスを用いる場合、ステップCでは、下地200aの表面が水酸基(OH)にて終端される。すなわち、この場合、下地200aの表面には、吸着サイトとして、OH終端が形成されることとなる。下地200aの表面に吸着サイトとしてOH終端が形成される場合、第1ガスとしては、OH終端と反応するガスを用いることが好ましく、例えば、上述のアミノシラン系ガス等を用いることができる。

#### 【0143】

また、第3ガスとしては、例えば、N及びH含有ガスを用いることができる。N及びH含有ガスとしては、例えば、NH<sub>3</sub>ガスやN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスやN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス等を用いることができる。第3ガスとしてこれらのガスを用いる場合、ステップCでは、下地200aの表面がNH基にて終端される。すなわち、この場合、下地200aの表面には、吸着サイトとして、NH終端が形成されることとなる。下地200aの表面に吸着サイトとしてNH終端が形成される場合、第1ガスとしては、NH終端と反応するガスを用いることが好ましく、例えば、上述のハロシラン系ガスやアルキルハロシラン系ガス等を用いることができる。この場合、ハロシラン系ガスやアルキルハロシラン系ガスとしては、上述のクロロシラン系ガスやアルキルクロロシラン系ガスを用いることが好ましい。

#### 【0144】

また、第3ガスとしては、例えば、N及びH含有ガスやN含有ガスをプラズマ励起させて用いることができる。例えば、第3ガスとして、NH<sub>3</sub>ガス、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス、N<sub>2</sub>ガス等をプラズマ励起させて用いることができる。第3ガスとして、N及びH含有ガスをプラズマ励起させて用いる場合、下地200aの表面に対して、NH<sub>3</sub>\*、NH<sub>2</sub>\*、NH\*等の活性種(例えばラジカル)を含むガスが供給されることとなる。この場合、ステップCでは、下地200aの表面がNH基にて終端され、下地200aの表面に、吸着サイトとして、NH終端が形成されることとなる。また、第3ガスとして、N含有ガスをプラズマ励起させて用いる場合、下地200aの表面に対して、N<sub>2</sub>\*、N\*等の活性種(例えばラジカル)を含むガスが供給されることとなる。この場合、ステップCでは、下地200aの表面がNにて終端され、下地200aの表面に、吸着サイトとして、N終端が形成されることとなる。下地200aの表面に吸着サイトとしてNH終端が形成される場合、第1ガスとしては、NH終端と反応するガスを用いることが好ましく、例えば、上述のハロシラン系ガスやアルキルハロシラン系ガス等を用いることができる。この場合、ハロシラン系ガスやアルキルハロシラン系ガスとしては、上述のクロロシラン系ガスやアルキルクロロシラン系ガスを用いることが好ましい。また、下地200aの表面に吸着サイトとしてN終端が形成される場合、第1ガスとしては、N終端と反応するガスを用いることが好ましく、例えば、上述のアミノシラン系ガス等を用いることが好ましい。

#### 【0145】

本態様によれば、上述の態様と同様の効果が得られる。また、本態様によれば、第1ガスの下地200aの表面への吸着を促進させることができ、これにより、ステップAにおける処理時間を短縮させることも可能となる。また、ステップAにおいて、下地200aの表面の面内に、より均一に、第1ガスの吸着層を形成することができ、更には、下地200aの表面に形成される第1ガスの吸着層の密度を高くすることもでき、これらにより、ステップBにおいて、下地200aの表面の面内に、より均一に、エッチング種を生成させることができとなる。そして、これにより、更に、コンフォーマルなエッチング処理が可能となる。

#### 【0146】

なお、本態様は、ステップAにおいて、吸着による改質反応を生じさせる場合に、特に有効となる。

#### 【0147】

また、例えば、図9(a)に示すように、表面に、第1膜としての下地200aの他、更に、下地200aとは材質が異なる第2膜としての下地200eが露出したウェハ200に対して、ステップAとステップBとを非同時にうサイクルを所定回数行うようにしてもよい。第1膜としての下地200aは、例えば、シリコン窒化膜(SiN膜)等のシ

10

20

30

40

50

リコン系窒素含有膜を含む。また、第2膜としての下地200eは、例えば、シリコン酸化膜(SiO膜)等のシリコン系酸素含有膜を含む。

#### 【0148】

本態様が、上述の態様と異なる点は、本態様では、表面に下地200aおよび下地200eが露出したウエハ200を用いる点であり、本態様におけるエッチング処理は、上述の態様におけるエッチング処理と同様に行うことができる。すなわち、本態様におけるエッチング処理の処理手順、処理条件は、上述の態様におけるエッチング処理の処理手順、処理条件と同様とすることができる。

#### 【0149】

表面に下地200aおよび下地200eが露出したウエハ200に対して、ステップAとステップBとを非同時に使うサイクルを所定回数行うことで、図9(b)および図9(c)に示すように、下地200eに対して下地200aを選択的にエッチングすることができる。すなわち、表面に下地200aおよび下地200eが露出したウエハ200に対して、ステップAとステップBとを非同時に使うサイクルを所定回数行うことで、下地200eのエッチングを抑制しつつ、下地200aのエッチングを促進させることができ。これは、上述の態様におけるエッチング処理では、下地200aの表面においては、上述の各種反応が生じるもの、下地200eの表面においては、上述の各種反応が生じにくいことが原因と考えられる。なお、図9(b)は、エッチング処理の途中のウエハ200の表面の状態を示しており、図9(c)はエッチング処理が完了した後のウエハ200の表面の状態を示している。

10

#### 【0150】

本態様によれば、下地200aを下地200eに対して、5:1以上の選択性で、また、10:1以上の選択性で、また、20:1以上の選択性で、エッチングすることができる。また、本態様によれば、下地200aを下地200eに対して、30:1以上の選択性で、また、40:1以上の選択性で、また、50:1以上の選択性で、更にはそれを超える選択性で、エッチングすることもできる。また、本態様によれば、条件によっては、下地200eを実質的にエッチングすることなく、下地200aをエッチングすることもできる。なお、本明細書において、「下地200aを下地200eに対して5:1以上の選択性でエッチングする」とは、下地200eのエッチング量を「1」としたとき、下地200aのエッチング量が「5」以上であることを意味する。

20

#### 【0151】

このように、本態様によれば、下地200eのエッチングを抑制しつつ、下地200aのエッチングを促進させることができ、下地200eに対して下地200aを、高い選択性をもって、エッチングすることが可能となる。すなわち、本態様によれば、特定の膜を選択的にエッチングする、所謂、選択エッチングが可能となる。さらに、本態様によれば、選択エッチングにおけるエッチング量の制御性も高めることができる。

30

#### 【0152】

なお、本態様では、下地200aは窒化膜を含み、下地200eは窒化膜以外の膜(例えば酸化膜)を含むことが好ましい。下地200aはシリコン窒化膜を含み、下地200eはシリコン窒化膜以外の膜(例えばシリコン酸化膜)を含むことが好ましい。また、下地200aは窒素含有膜を含み、下地200eは窒素含有膜以外の膜(例えば酸素含有膜)を含むことが好ましい。また、下地200aはシリコン及び窒素含有膜を含み、下地200eはシリコン及び窒素含有膜以外の膜(例えばシリコン及び酸素含有膜)を含むことが好ましい。下地200aおよび下地200eが、このような組み合わせの場合において、上述の効果が特に顕著に生じることとなる。ただし、下地200aは、窒化膜(シリコン窒化膜、窒素含有膜、シリコン及び窒素含有膜)以外の膜であってもよい。また、下地200eは、酸化膜(シリコン酸化膜、酸素含有膜、シリコン及び酸素含有膜)以外の膜であってもよい。

40

#### 【0153】

例えば、第1膜としての下地200aは、上述の態様と同様、SiN膜、SiCN膜、

50

NリッチなSiON膜、NリッチなSiOCN膜、SiBN膜、SiBCN膜、BN膜、TiN膜、WN膜、W膜、Mo膜、Si膜、Ge膜、SiGe膜のうち少なくともいずれかであってもよい。なお、上述の態様と同様、第1膜としてのSiON膜やSiOCN膜等のO含有膜は、Nリッチな膜、すなわち、膜中O濃度よりも膜中N濃度の方が高い膜であることが好ましい。これらのように、第1膜としての下地200aは、SiN膜、SiCN膜、NリッチなSiON膜、NリッチなSiOCN膜、SiBN膜、SiBCN膜等のシリコン系窒化膜（シリコン系窒素含有膜）、BN膜等のボロン系窒化膜（ボロン系窒素含有膜）、TiN膜、WN膜等の金属系窒化膜（金属系窒素含有膜）等の窒素含有膜の他、W膜、Mo膜等の金属膜（遷移金属膜、遷移金属単体膜）や、Si膜、Ge膜、SiGe膜等の半導体膜であってもよい。

10

#### 【0154】

また、第2膜としての下地200eは、シリコン酸化膜（SiO膜）、シリコン酸炭化膜（SiOC膜）、酸素リッチなシリコン酸窒化膜（SiON膜）、酸素リッチなシリコン酸炭窒化膜（SiOCN膜）、チタニウム酸化膜（TiO膜）、ハフニウム酸化膜（HfO膜）、ジルコニウム酸化膜（ZrO膜）、アルミニウム酸化膜（AlO膜）、アルミニウム膜（Al膜）のうち少なくともいずれかであってもよい。

#### 【0155】

なお、第2膜としてのSiON膜やSiOCN膜等のO含有膜は、Oリッチな膜、すなわち、膜中N濃度よりも膜中O濃度の方が高い膜であることが好ましい。すなわち、SiON膜、SiOCN膜は、OリッチなSiON膜、OリッチなSiOCN膜であることが好ましい。第2膜がOの他に、Nを含んでいたとしても、N濃度よりもO濃度の方が高ければ、上述の態様の手法による第2膜のエッティングを抑制することが可能となる。

20

#### 【0156】

これらのように、第2膜としての下地200eは、SiO膜、SiOC膜、OリッチなSiON膜、OリッチなSiOCN膜等のシリコン系酸化膜（シリコン系酸素含有膜）、TiO膜、HfO膜、ZrO膜、AlO膜等の金属系酸化膜（金属系酸素含有膜）等の酸素含有膜の他、Al膜等の金属膜（非遷移金属膜、非遷移金属単体膜）であってもよい。

#### 【0157】

また、例えば、ウエハ200の表面には、第1膜（下地200a）の他、第2膜（下地200e）、第3膜など、複数の膜が露出していてもよい。ウエハ200の表面に露出する膜（具体的には、第1膜、第2膜、第3膜等）としては、第1膜として例示した膜、第2膜として例示した膜のいずれかであってもよい。

30

#### 【0158】

例えば、ウエハ200の表面に第1膜、第2膜、第3膜として、それぞれ、SiN膜、SiO膜、Si膜が露出していてもよい。この場合、SiO膜に対してSiN膜、Si膜を選択的にエッティングすることが可能となる。また、例えば、ウエハ200の表面に第1膜、第2膜、第3膜として、それぞれ、SiCN膜、SiOC膜、AlO膜が露出していてもよい。この場合、SiOC膜、AlO膜に対してSiCN膜を選択的にエッティングすることが可能となる。また、例えば、ウエハ200の表面に第1膜、第2膜、第3膜、第4膜として、それぞれ、NリッチなSiOCN膜、OリッチなSiOCN膜、NリッチなSiON膜、OリッチなSiON膜が露出していてもよい。この場合、OリッチなSiOCN膜、OリッチなSiON膜に対してNリッチなSiOCN膜、NリッチなSiON膜を選択的にエッティングすることが可能となる。これらの場合においても、上述の態様と同様の効果が得られる。

40

#### 【0159】

各処理に用いられるレシピは、処理内容に応じて個別に用意し、電気通信回線や外部記憶装置123を介して記憶装置121c内に格納しておくことが好ましい。そして、各処理を開始する際、CPU121aが、記憶装置121c内に格納された複数のレシピの中から、処理内容に応じて適正なレシピを適宜選択することが好ましい。これにより、1台の基板処理装置で様々なエッティング処理を、再現性よく実現することができるようになる

50

。また、オペレータの負担を低減でき、操作ミスを回避しつつ、各処理を迅速に開始できるようになる。

#### 【0160】

上述のレシピは、新たに作成する場合に限らず、例えば、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを変更することで用意してもよい。レシピを変更する場合は、変更後のレシピを、電気通信回線や当該レシピを記録した記録媒体を介して、基板処理装置にインストールしてもよい。また、既存の基板処理装置が備える入出力装置122を操作し、基板処理装置に既にインストールされていた既存のレシピを直接変更してもよい。

#### 【0161】

上述の態様では、一度に複数枚の基板を処理するバッチ式の基板処理装置を用いてエッチング処理を行う例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、例えば、一度に1枚または数枚の基板を処理する枚葉式の基板処理装置を用いてエッチング処理を行う場合にも、好適に適用できる。また、上述の態様では、ホットウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いてエッチング処理を行う例について説明した。本開示は上述の態様に限定されず、コールドウォール型の処理炉を有する基板処理装置を用いてエッチング処理を行う場合にも、好適に適用できる。

#### 【0162】

これらの基板処理装置を用いる場合においても、上述の態様と同様な処理手順、処理条件にて各処理を行うことができ、上述の態様と同様の効果が得られる。

#### 【0163】

上述の態様は、適宜組み合わせて用いることができる。このときの処理手順、処理条件は、例えば、上述の態様の処理手順、処理条件と同様とすることができます。

#### 【実施例】

#### 【0164】

##### (参考例1)

上述の基板処理装置を用い、第1ガスを単独で使用して、ウエハの表面に露出したSiN膜及びSiO膜に対してエッチング処理を行い、それらのエッチング量を測定した。第1ガスとしては、上述の態様で第1ガスとして例示したフッ素系ガスの1つを用いた。処理条件は、処理温度を100、250、350、又は400とした以外は、上述のステップAにおける処理条件の範囲内の所定の条件とした。

#### 【0165】

図6に、参考例1におけるエッチング量の測定結果を示す。図6の横軸は処理温度( )を示し、図6の縦軸はSiN膜及びSiO膜のエッチング量( )を、それぞれ示している。また、図6中、印はSiO膜のエッチング量の測定結果を、印はSiN膜のエッチング量の測定結果を、それぞれ示している。

#### 【0166】

図6から、第1ガス単独での処理の場合は、処理温度が100～250ではSiN膜及びSiO膜のいずれに対してもエッチングが進まないことが分かる。一方で、処理温度が250を超えると、第1ガス単独での処理であっても、SiN膜に対してはエッチングが進行し、SiO膜に対しては僅かにエッチングが進行することが分かる。

#### 【0167】

##### (参考例2)

上述の基板処理装置を用い、第2ガスを単独で使用して、ウエハの表面に露出したSiN膜及びSiO膜に対してエッチング処理を行い、それらのエッチング量を測定した。第2ガスとしては、参考例1における第1ガスとは分子構造が異なるガスであって、上述の態様で第2ガスとして例示したフッ素系ガスの1つを用いた。処理条件は、処理温度を35又は100とした以外は、上述のステップBにおける処理条件の範囲内の所定の条件とした。

#### 【0168】

図7に、参考例2におけるエッチング量の測定結果を示す。図7の横軸は処理温度(

10

20

30

40

50

)を示し、図7の縦軸はSiN膜及びSiO膜のエッティング量( )をそれぞれ示している。また、図7中、印はSiO膜のエッティング量の測定結果を、印はSiN膜のエッティング量の測定結果を、それぞれ示している。

#### 【0169】

図7から、第2ガス単独での処理の場合は、処理温度が35～100ではSiN膜及びSiO膜のいずれに対してもエッティングが進まないことが分かる。なお、第2ガス単独での処理の場合は、処理温度が100～250ではSiN膜及びSiO膜のいずれに対してもエッティングが進まない傾向にあることを確認した。また、処理温度が250を超えると、第2ガス単独での処理であっても、SiN膜及びSiO膜のいずれに対してもエッティングが僅かに進行し、処理温度が400以上となると、第2ガス単独での処理であっても、SiN膜及びSiO膜のいずれに対してもエッティングが進行する傾向があることを確認した。10

#### 【0170】

##### (実施例)

上述の基板処理装置を用い、図4に示す処理シーケンスにより、ウエハの表面に露出したSiN膜及びSiO膜に対してエッティング処理を行い、それらのエッティング量を測定した。第1ガスとしては、参考例1における第1ガスと同様のガスを用い、第2ガスとしては、参考例2における第2ガスと同様のガスを用いた。処理条件は、処理温度を100とした以外は、上述のステップA，Bにおける処理条件の範囲内の所定の条件とした。

#### 【0171】

図8に、実施例におけるエッティング量の測定結果を示す。比較のため、参考例1及び参考例2における処理温度を100とした場合のエッティング量も図8に記載した。図8の縦軸はSiN膜及びSiO膜のエッティング量( )をそれぞれ示している。図8中、印はSiO膜の測定結果を、印はSiN膜の測定結果をそれぞれ示している。20

#### 【0172】

図8に示すように、処理温度100において、第1ガス単独での処理(参考例1)であっても、第2ガス単独での処理(参考例2)であっても、SiN膜及びSiO膜のいずれに対してもエッティングが進まないことが分かる。一方、実施例では、処理温度100において、図4に示す処理シーケンスに従いエッティング処理を行うことで、SiO膜に対してはエッティングが殆ど進行しないものの、SiN膜に対しては80に近いエッティング量が得られることが分かる。なお、図8に示す実施例では、SiN膜をSiO膜に対して35:1～45:1の選択性でエッティングできたことが分かる。30

#### 【0173】

このようなエッティング量の差、すなわち、参考例1、参考例2、及び実施例におけるSiO膜のエッティング量と、実施例におけるSiN膜のエッティング量との差は、少なくとも処理温度25～250の範囲内において同様の傾向が見られる。また、このようなエッティング量の差は、250～400の範囲内においても類似した傾向が見られる。そのため、図4に示す処理シーケンスに従いエッティング処理を行う際には、処理温度を25～400の範囲内で行なうことが好ましく、25～250の範囲で行なうことがより好ましい。40

#### 【0174】

##### <本開示の好ましい態様>

以下、本開示の好ましい態様について付記する。

#### 【0175】

##### (付記1)

本開示の一態様によれば、

(a) 基板に対して第1ガスを供給することで、前記基板の表面に露出した第1膜の表面の少なくとも一部に第1改質層を形成する工程と、

(b) 前記基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給することで、前記第2ガスと前記第1改質層とを反応させること、及び、前記第2ガスにより前記第50

1 改質層を活性化させること、の少なくとも一方にてエッティング種を生成し、このエッティング種により前記第1膜の少なくとも一部をエッティングする工程と、

を非同時に行うサイクルを所定回数行うことで、前記第1膜をエッティングする半導体装置の製造方法、または、基板処理方法が提供される。

**【0176】**

(付記2)

付記1に記載の方法であって、

(a) では、前記第1ガスの分子の少なくとも一部を、前記第1膜の表面の少なくとも一部に物理吸着または化学吸着させて前記第1改質層を形成する。

**【0177】**

10

(付記3)

付記1又は2に記載の方法であって、

(a) では、前記第1ガスの分子の少なくとも一部と、前記第1膜の表面の少なくとも一部の原子または分子と、の化学反応により化合物を生成させて前記第1改質層を形成する。

**【0178】**

(付記4)

付記1～3のいずれか1項に記載の方法であって、

(b) では、前記第2ガスと前記第1改質層との反応が、前記第2ガスと前記第1膜との反応よりも支配的に生じる条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する。

20

**【0179】**

(付記5)

付記1～3のいずれか1項に記載の方法であって、

(b) では、前記第2ガスと前記第1改質層との反応が進行し、前記第2ガスと前記第1膜との反応が進行しない条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する。

**【0180】**

(付記6)

付記1～5のいずれか1項に記載の方法であって、

(b) では、前記第2ガスによる前記第1改質層の活性化が、前記第2ガスによる前記第1膜の活性化よりも支配的となる条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する。

30

**【0181】**

(付記7)

付記1～5のいずれか1項に記載の方法であって、

(b) では、前記第2ガスによる前記第1改質層の活性化が進行し、前記第2ガスによる前記第1膜の活性化が進行しない条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する。

**【0182】**

(付記8)

付記1～7のいずれか1項に記載の方法であって、

(b) では、前記エッティング種による前記第1膜の少なくとも一部のエッティングが、前記第2ガスと前記第1膜との反応よりも支配的に生じる条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する。

40

**【0183】**

(付記9)

付記1～7のいずれか1項に記載の方法であって、

(b) では、前記エッティング種による前記第1膜の少なくとも一部のエッティングが進行し、前記第2ガスと前記第1膜との反応が進行しない条件下で、前記基板に対して前記第2ガスを供給する。

**【0184】**

(付記10)

付記1～9のいずれか1項に記載の方法であって、

50

(b) では、更に、少なくとも一部がエッティングされた前記第1膜の表面の少なくとも一部に第2改質層を形成する。

**【0185】**

(付記11)

付記10に記載の方法であって、

第2サイクル以降における(a)では、前記基板に対して前記第1ガスを供給することで、前記第1ガスと前記第2改質層とを反応させて前記第2改質層を除去し、前記第2改質層が除去された前記第1膜の表面の少なくとも一部に前記第1改質層を形成する。

**【0186】**

(付記12)

付記1~11のいずれか1項に記載の方法であって、

前記第1膜は、窒素含有膜、遷移金属膜、または半導体膜を含む。

**【0187】**

(付記13)

付記1~12のいずれか1項に記載の方法であって、

前記基板の表面には、更に、第2膜が露出しており、

前記サイクルを所定回数行うことで、前記第2膜に対して前記第1膜を選択的にエッチングする。

**【0188】**

(付記14)

付記13に記載の方法であって、

前記第1膜は、窒素含有膜、遷移金属膜または半導体膜を含み、前記第2膜は、酸素含有膜または非遷移金属膜を含む。

**【0189】**

(付記15)

付記14に記載の方法であって、

前記窒素含有膜は、シリコン系窒素含有膜、ボロン系窒素含有膜または金属系窒素含有膜を含む。

**【0190】**

(付記16)

付記14または15に記載の方法であって、

前記酸素含有膜は、シリコン系酸素含有膜または金属系酸素含有膜を含む。

**【0191】**

(付記17)

付記13~16のいずれか1項に記載の方法であって、

前記サイクルを所定回数行うことで、前記第1膜を前記第2膜に対して5:1以上の選択性で、好ましくは10:1以上の選択性で、好ましくは20:1以上の選択性で、好ましくは30:1以上の選択性で、好ましくは40:1以上の選択性で、好ましくは50:1以上の選択性で、エッティングする。

**【0192】**

(付記18)

付記1~17のいずれか1項に記載の方法であって、

前記第1ガスは、シリコン(Si)含有ガス、金属含有ガス、酸素(O)含有ガス、窒素(N)及び水素(H)含有ガス、ボロン(B)含有ガス、リン(P)含有ガス、ハロゲン含有ガスのうち1つ以上を含み、

前記第2ガスは、ハロゲン含有ガス、アセチルアセトン系ガスのうち1つ以上を含む。

**【0193】**

(付記19)

付記1~18のいずれか1項に記載の方法であって、

ノンプラズマの雰囲気下で前記サイクルを所定回数行う。

10

20

30

40

50

## 【0194】

(付記20)

付記1～19のいずれか1項に記載の方法であって、

前記第1ガスおよび前記第2ガスのうち少なくともいずれかが単独で存在した場合に、前記第1膜のエッティング反応が継続的に進行しにくい条件下で、前記サイクルを所定回数行う。好ましくは、前記第1ガスおよび前記第2ガスのそれぞれが単独で存在した場合に、前記第1膜のエッティング反応が継続的に進行しにくい条件下で、前記サイクルを所定回数行う。

## 【0195】

(付記21)

10

本開示の他の態様によれば、

基板が処理される処理室と、

前記処理室内の基板に対して第1ガスを供給する第1ガス供給系と、

前記処理室内の基板に対して前記第1ガスとは分子構造が異なる第2ガスを供給する第2ガス供給系と、

前記処理室内の基板の温度を調整する温度調整器と、

前記処理室内において、付記1の各処理（各工程）を行わせるように、前記第1ガス供給系、前記第2ガス供給系、および前記温度調整器を制御することが可能なよう構成される制御部と、

を有する基板処理装置が提供される。

20

## 【0196】

(付記22)

本開示の更に他の態様によれば、

付記1の各手順（各工程）をコンピュータによって基板処理装置に実行させるプログラム、または、該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記録媒体が提供される。

## 【符号の説明】

## 【0197】

- 10 第1ガス（第1ガスの分子）
- 12 第1生成物
- 14 第2生成物
- 20 第2ガス（第2ガスの分子）
- 30 生成物
- 200 ウエハ（基板）
- 200a 下地（第1膜）
- 200b 第1改質層
- 200c エッティング種（エッティング種を含む層）
- 200d 第2改質層
- 200e 下地（第2膜）

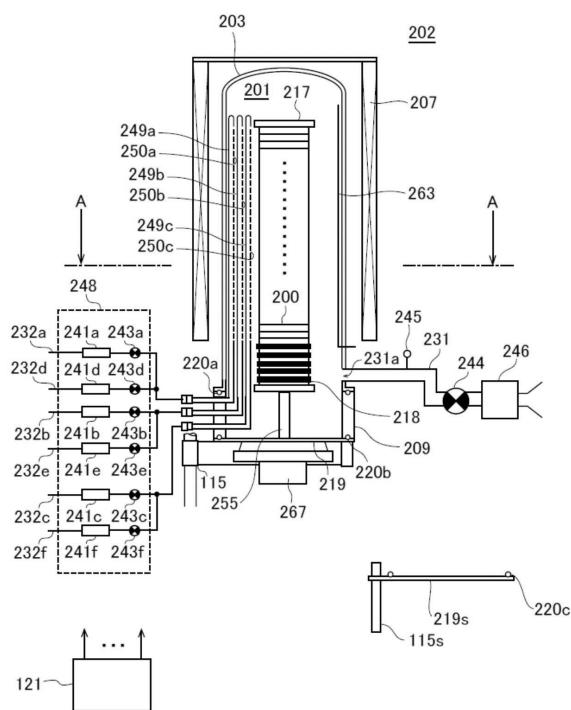
30

40

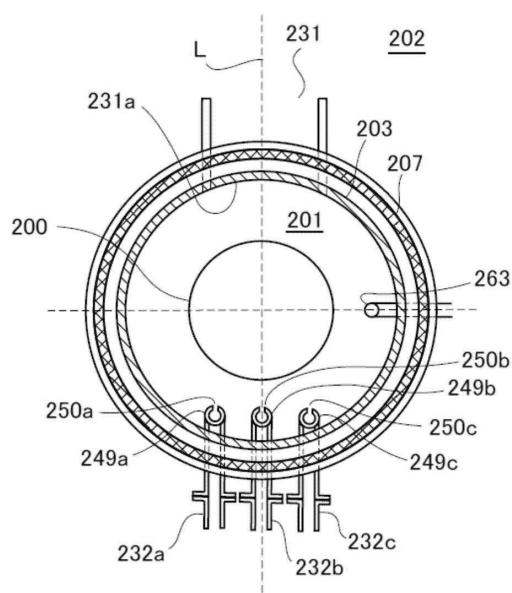
50

## 【図面】

## 【図 1】



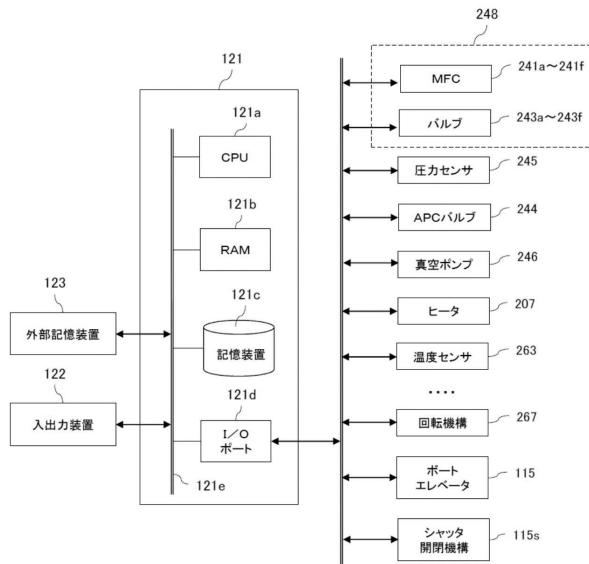
## 【図 2】



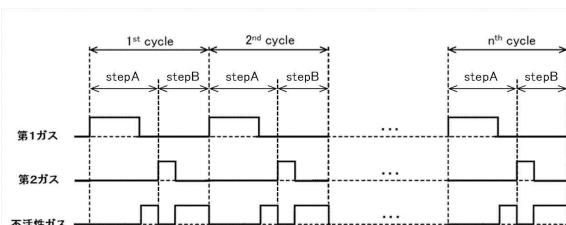
10

20

## 【図 3】



## 【図 4】

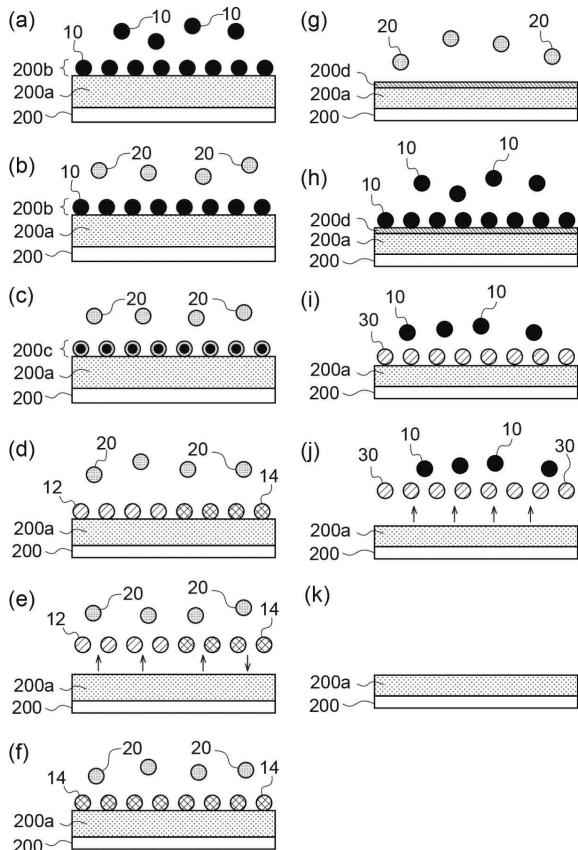


30

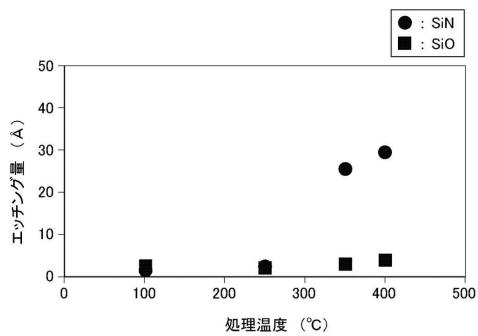
40

50

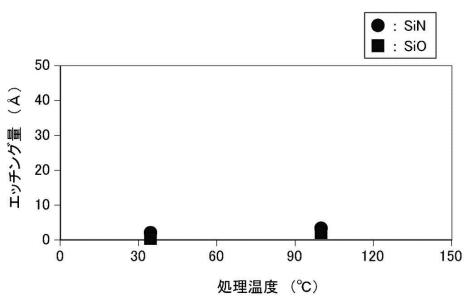
【図5】



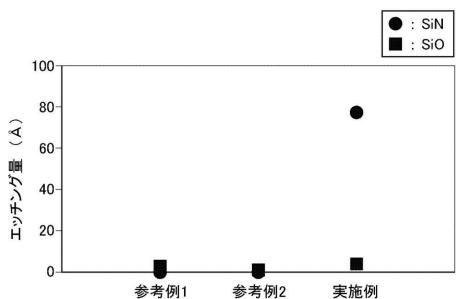
【 四 6 】



【図7】

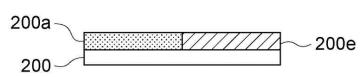


【図8】

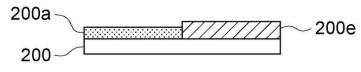


【図9】

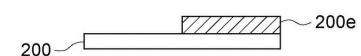
(a)



(b)



(c)



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内

(72)発明者 中川 崇

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内

(72)発明者 橋本 良知

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内

(72)発明者 ひろせ 義朗

富山県富山市八尾町保内二丁目1番地 株式会社KOKUSAI ELECTRIC内

審査官 鈴木 智之

(56)参考文献 特開2016-129227 (JP, A)

国際公開第2019/003663 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/302

H01L 21/3065

H01L 21/461