

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月2日(02.03.2017)



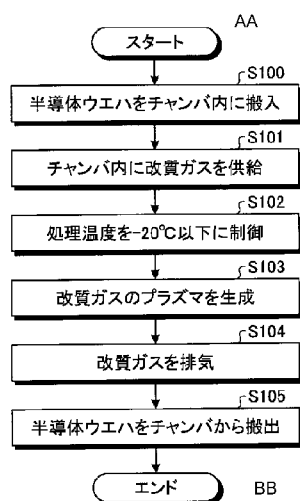
(10) 国際公開番号
WO 2017/033754 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01) *H05H 1/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073648
- (22) 国際出願日: 2016年8月10日(10.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-167416 2015年8月27日(27.08.2015) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小川 秀平(OGAWA, Shuhei); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 朴 玩哉(PARK, Wanjae); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 木原 嘉英(KIHARA, Yoshihide); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 本田 昌伸(HONDA, Masanobu); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PLASMA PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: プラズマ処理方法



S100 Convey semiconductor wafer into chamber
S101 Supply reforming gas into chamber
S102 Control processing temperature to be -20°C or less
S103 Generate plasma from reforming gas
S104 Discharge reforming gas
S105 Remove semiconductor wafer from chamber
AA Start
BB End

(57) Abstract: Provided is a plasma processing method by which a body to be processed, in which an organic film, a mask film, and a resist film are stacked in the stated order, is processed by plasma, wherein the plasma processing method has the following: a step in which the body to be processed having a prescribed pattern formed on the resist film is conveyed into a chamber, and supplied into the chamber is a reforming gas that is H₂ gas, halogenated hydrogen gas, or a mixed gas including halogenated hydrogen gas or a noble gas and H₂ gas; and a reforming step for reforming the resist film of the body to be processed using a plasma of the reforming gas at a processing temperature of -20°C or less.

(57) 要約: 有機膜、マスク膜、およびレジスト膜が順に積層された被処理体をプラズマにより処理するプラズマ処理方法であって、レジスト膜に所定のパターンが形成された被処理体が搬入されたチャンバ内にH₂ガス、ハロゲン化水素ガス、または、希ガスとH₂ガスまたはハロゲン化水素ガスを含む混合ガスである改質ガスを供給する工程と、-20℃以下の処理温度で、改質ガスのプラズマにより被処理体のレジスト膜を改質する改質工程とを有する。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： プラズマ処理方法

技術分野

[0001] 本発明の種々の側面及び実施形態は、プラズマ処理方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造プロセスでは、被エッチング層上に所定パターンのマスクが形成され、エッチングにより、当該マスクのパターンが被エッチング層に転写される。マスクとしては、例えば、フォトリソグラフィ技術によって形成されるレジストマスクが用いられる。従って、被エッチング層に形成されるパターンの限界寸法は、フォトリソグラフィ技術によって形成されるレジストマスクの解像度の限界の影響を受ける。

[0003] 近年、半導体デバイスの微細化・高集積化に伴い、A r Fエキシマレーザ光よりも波長が短いE U V (Extreme Ultra-Violet) 光を用いたフォトリソグラフィ技術が検討されている。E U V光を用いたフォトリソグラフィでは、A r Fエキシマレーザ光を用いたフォトリソグラフィよりも、レジストマスクに微細なパターンの形成が可能となる。E U V光を用いたフォトリソグラフィでは、例えば1 0 n m以下の微細な加工が可能となる。

[0004] また、レジストマスクに形成されたパターンにおいて、パターン寸法に対するレジストマスクの高さの比が3以上になると、パターン倒れ等の不具合が発生する。そのため、パターン寸法に対するレジストマスクの高さの比は3以下にする必要がある。従って、半導体デバイスの微細化が進むと、レジストマスクの薄膜化も進むことになる。レジストマスクの高さは、1 0 n m世代では例えば3 0 n m以下となる。

[0005] 被エッチング層をエッチングする際にはレジストマスクも一部エッチングされるが、レジストマスクの薄膜化が進むと、被エッチング層に所定のパターンが形成されるまでレジストマスクが所定のパターンを維持できなくなる。これにより、エッチング後の被エッチング層に形成されたパターンの寸法

精度が低下する場合がある。

[0006] 下記の特許文献1には、E V Uフォトレジストのエッチング耐性を改善するために、パターン上のレジストに封入層を形成し、その後にハードマスクをパターニングするためのエッチング処理工程を実行することが開示されている。また、下記の特許文献2には、レジストダメージを抑制するために、所定のパターンが形成されたA r Fレジストをマスクとして有機反射防止膜をエッチングする工程のみににおいて、ウエハ温度を -40°C ～ 0°C に制御する旨が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-145874号公報

特許文献2：特開2005-72518号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、フォトレジストをマスクとして被エッチング層をエッチングする場合、エッチングの前に、所定のパターンが形成されたフォトレジストの表面の粗さ等を改善するための改質工程が行われる。しかし、従来の改質工程では、改質工程の実行により、フォトレジストの厚さが、改質工程の実行前の厚さよりも薄くなる。E U V光を用いたフォトリソグラフィでは、従来のA r Fエキシマレーザ光よりも微細な加工が可能となるため、フォトレジストを従来よりも薄くする必要がある。従って、E U V光を用いたフォトリソグラフィによりパターンが形成されたフォトレジストに対して改質工程が実行されると、フォトレジストがさらに薄くなる。これにより、フォトレジストをマスクとして被エッチング層がエッチングされた場合、エッチング後の被エッチング層の寸法精度が悪化する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一側面は、有機膜、マスク膜、およびレジスト膜が順に積層され

た被処理体をプラズマにより処理するプラズマ処理方法であって、前記レジスト膜に所定のパターンが形成された前記被処理体が搬入されたチャンバ内に H_2 ガス、ハロゲン化水素ガス、または、希ガスと H_2 ガスまたはハロゲン化水素ガスとを含む混合ガスである改質ガスを供給する工程と、 $-20^{\circ}C$ 以下の処理温度で、前記改質ガスのプラズマにより前記被処理体の前記レジスト膜を改質する改質工程とを有する。

発明の効果

[0010] 本発明の種々の側面および実施形態によれば、レジスト膜自体の加工精度を良好に維持することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、プラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

[図2]図2は、半導体ウエハの一例を示す断面図である。

[図3]図3は、実施例1におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。

[図4]図4は、処理温度とフォトレジストの高さの減少量との関係の一例を示す図である。

[図5]図5は、処理温度に対するLWRとLERの和の関係の一例を示す図である。

[図6]図6は、処理温度に対するLWRとLERおよびフォトレジストの高さの関係の一例を示す図である。

[図7]図7は、 H_2 ガスにおけるアレニウスプロットの一例を示す図である。

[図8]図8は、実施例2におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。

[図9]図9は、処理温度と選択比との関係の一例を示す図である。

[図10]図10は、フッ素におけるアレニウスプロットの一例を示す図である。

[図11]図11は、処理温度と溝の断面形状との関係の一例を示す模式図である。

[図12]図12は、処理温度とテーパ角度との関係の一例を示す図である。

[図13]図13は、実施例3におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。

[図14]図14は、処理温度とTop-BtmCDとの関係の一例を示す図である。

[図15]図15は、O₂ガスにおけるアレニウスプロットの一例を示す図である。

[図16]図16は、処理温度と選択比との関係の一例を示す図である。

[図17]図17は、実施例4におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、開示するプラズマ処理方法の実施形態について、図面に基づいて詳細に説明する。なお、本実施形態により開示される発明が限定されるものではない。また、以下に示す各実施例は、処理内容を矛盾させない範囲で適宜組み合わせることが可能である。

実施例 1

[0013] [プラズマ処理装置100の構成]

図1は、プラズマ処理装置100の一例を示す断面図である。プラズマ処理装置100は、気密に構成され、電氣的に接地電位とされたチャンバ1を有する。チャンバ1は、例えば表面に陽極酸化処理が施されたアルミニウム等により、略円筒状に形成される。チャンバ1の上部の開口には、シャワーヘッド16が設けられ、その上には、円筒状の接地導体1aが設けられている。チャンバ1内には、被処理体の一例である半導体ウエハWを水平に支持する載置台2が設けられている。

[0014] 載置台2は、基材2aおよび静電チャック6を有する。基材2aは、例えばアルミニウム等の導電性の金属で構成され、下部電極として機能する。基材2aは、導体で構成された支持台4に支持されている。支持台4は、絶縁板3を介してチャンバ1の底部に支持されている。また、載置台2の上方の

外周には、例えば単結晶シリコン等で形成されたフォーカスリング5が設けられている。さらに、載置台2および支持台4の周囲には、載置台2および支持台4を囲むように、例えば石英等からなる円筒状の内壁部材3aが設けられている。

[0015] 基材2aの上面には、静電チャック6が設けられている。静電チャック6は、絶縁体6bと、絶縁体6bの間に設けられた電極6aとを有する。電極6aは、直流電源12に接続されている。静電チャック6は、直流電源12から電極6aに印加された直流電圧によって静電チャック6の表面にクーロン力を発生させることにより、半導体ウエハWを静電チャック6の上面に吸着保持する。

[0016] 基材2aの内部には、冷媒が流れる流路2bが形成されている。流路2bには、配管2cおよび2dを介してガルデンなどの冷媒が循環する。流路2b内を循環する冷媒により、載置台2および静電チャック6が所定の温度に制御される。また、載置台2には、載置台2を貫通するように、半導体ウエハWの裏面側にヘリウムガス等の熱伝達ガス（バックサイドガス）を供給するための配管30が設けられている。配管30は、図示しないバックサイドガス供給源に接続されている。流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、プラズマ処理装置100は、静電チャック6の上面に吸着保持された半導体ウエハWを、所定の温度に制御することができる。

[0017] 載置台2の上方には、載置台2と略平行に対向するように、換言すれば、載置台2上に載置された半導体ウエハWと対向するように、シャワーヘッド16が設けられている。シャワーヘッド16は、上部電極としても機能する。即ち、シャワーヘッド16と載置台2とは、一对の電極（上部電極と下部電極）として機能する。載置台2上に載置された半導体ウエハWと、シャワーヘッド16との間を処理空間Sと呼ぶ。シャワーヘッド16には、整合器11aを介して高周波電源10aが接続されている。また、載置台2の基材2aには、整合器11bを介して高周波電源10bが接続されている。

- [0018] 高周波電源 10a は、プラズマの発生に用いられる所定の周波数（例えば 60MHz）の高周波電力をシャワーヘッド 16 に印加する。また、高周波電源 10b は、イオンの引き込み（バイアス）に用いられる所定の周波数の高周波電力であって、高周波電源 10a よりも低い周波数（例えば 13MHz）の高周波電力を載置台 2 の基材 2a に印加する。
- [0019] 上記シャワーヘッド 16 は、絶縁性部材 45 を介してチャンバ 1 の上部に支持されている。シャワーヘッド 16 は、本体部 16a と上部天板 16b とを備える。本体部 16a は、例えば表面が陽極酸化処理されたアルミニウム等により形成され、その下部に上部天板 16b を着脱自在に支持する。上部天板 16b は、例えば石英等のシリコン含有物質で形成される。
- [0020] 本体部 16a の内部には、ガス拡散室 16c および 16d が設けられている。本体部 16a の底部には、ガス拡散室 16c または 16d の下部に位置するように、多数のガス流通口 16e が形成されている。ガス拡散室 16c は、シャワーヘッド 16 の略中央に設けられ、ガス拡散室 16d は、ガス拡散室 16c を囲むようにガス拡散室 16c の周囲に設けられている。ガス拡散室 16c および 16d は、処理ガスの流量等を独立に制御可能となっている。
- [0021] 上部天板 16b には、当該上部天板 16b を厚さ方向に貫通するようにガス流通口 16f が設けられており、それぞれのガス流通口 16f は、上記したガス流通口 16e に連通している。このような構成により、ガス拡散室 16c および 16d に供給された処理ガスは、ガス流通口 16e または 16f を介してチャンバ 1 内にシャワー状に拡散されて供給される。なお、本体部 16a 等には、図示しないヒータや、冷媒を循環させるための図示しない配管等の温度調整機構が設けられており、半導体ウエハ W の処理中にシャワーヘッド 16 を所望の範囲内の温度に制御できるようになっている。
- [0022] シャワーヘッド 16 の本体部 16a には、ガス拡散室 16c に処理ガスを導入するためのガス導入口 16g と、ガス拡散室 16d に処理ガスを導入するためのガス導入口 16h とが設けられている。ガス導入口 16g には、配

管 1 5 a の一端が接続されている。配管 1 5 a の他端は、弁 V 1 およびマスフローコントローラ (MFC) 1 5 c を介して、半導体ウエハ W の処理に用いられるガスを供給するガス供給源 1 5 に接続されている。また、ガス導入口 1 6 h には、配管 1 5 b の一端が接続されている。配管 1 5 b の他端は、弁 V 2 および MFC 1 5 d を介して、ガス供給源 1 5 に接続されている。

[0023] ガス供給源 1 5 から供給された処理ガスは、配管 1 5 a および 1 5 b を介してガス拡散室 1 6 c および 1 6 d にそれぞれ供給され、それぞれのガス流通口 1 6 e および 1 6 f を介してチャンバ 1 内にシャワー状に拡散されて供給される。ガス供給源 1 5 は、例えば、後述する改質工程を実行する場合に、改質ガスをチャンバ 1 内に供給する。

[0024] シャワーヘッド 1 6 には、ローパスフィルタ (LPF) 5 1 およびスイッチ 5 3 を介して負の直流電圧を出力する可変直流電源 5 2 が電氣的に接続されている。スイッチ 5 3 は、可変直流電源 5 2 からシャワーヘッド 1 6 への直流電圧の印加および遮断を制御する。例えば、高周波電源 1 0 a から高周波電力がシャワーヘッド 1 6 に印加され、高周波電源 1 0 b から高周波電力が載置台 2 に印加され、チャンバ 1 内の処理空間 S にプラズマが生成される際には、必要に応じてスイッチ 5 3 がオンとされ、上部電極として機能するシャワーヘッド 1 6 に所定の大きさの負の直流電圧が印加される。

[0025] 載置台 2 の周囲には、載置台 2 を囲むように排気路 7 1 が設けられている。処理空間 S と排気路 7 1 との間には、複数の貫通孔を有するバッフル板 1 8 が、載置台 2 を囲むように載置台 2 の周囲に設けられている。排気路 7 1 には排気管 7 2 が接続され、排気管 7 2 には排気装置 7 3 が接続されている。排気装置 7 3 は、ターボ分子ポンプ等の真空ポンプを有する。この真空ポンプを作動させることにより、排気装置 7 3 は、排気路 7 1 および排気管 7 2 を介して、チャンバ 1 内を所定の真空度まで減圧することができる。

[0026] チャンバ 1 の側壁には、開口部 7 4 が設けられており、開口部 7 4 には、当該開口部 7 4 を開閉するゲートバルブ G が設けられている。また、チャンバ 1 の内壁および載置台 2 の外周面には、デポシールド 7 6 および 7 7 が着

脱自在に設けられている。デポシールド 76 および 77 は、チャンバ 1 の内壁にエッチング副生物（デポ）が付着することを防止する。静電チャック 6 上に吸着保持された半導体ウエハ W と略同じ高さのデポシールド 76 の位置には、直流的にグラウンドに接続された導電性部材（GND ブロック）79 が設けられている。GND ブロック 79 により、チャンバ 1 内の異常放電が抑制される。

[0027] 上記のように構成されたプラズマ処理装置 100 は、制御部 60 によって、その動作が統括的に制御される。制御部 60 は、CPU（Central Processing Unit）を有しプラズマ処理装置 100 の各部を制御するプロセスコントローラ 61 と、ユーザインターフェース 62 と、記憶部 63 とを備える。

[0028] ユーザインターフェース 62 は、オペレータがプラズマ処理装置 100 を操作するためのコマンド等の入力に用いられるキーボード等の入力装置や、プラズマ処理装置 100 の稼動状況を可視化して表示するディスプレイ等の出力装置を含む。

[0029] 記憶部 63 には、プラズマ処理装置 100 で実行される各種処理をプロセスコントローラ 61 の制御にて実現するための制御プログラム（ソフトウェア）や、処理条件のデータ等が記憶されたレシピが格納されている。プロセスコントローラ 61 は、記憶部 63 内に記憶された制御プログラムに基づいて動作し、ユーザインターフェース 62 を介して受け付けた指示等に応じて、レシピ等を記憶部 63 から読み出す。そして、プロセスコントローラ 61 が、読み出したレシピ等に応じてプラズマ処理装置 100 を制御することにより、プラズマ処理装置 100 によって所望の処理が行われる。また、プロセスコントローラ 61 は、コンピュータで読み取り可能な記録媒体（例えば、ハードディスク、CD、フレキシブルディスク、半導体メモリ等）などに格納された制御プログラムやレシピ等を、当該記録媒体から読み出して実行することも可能である。また、プロセスコントローラ 61 は、他の装置の記憶部内に格納された制御プログラムやレシピ等を、例えば通信回線を介して当該他の装置から取得して実行することも可能である。

[0030] 例えば、制御部60は、後述するプラズマ処理方法を行うようにプラズマ処理装置100の各部を制御する。詳細な一例を挙げると、制御部60は、後述する改質工程を実行する場合に、チャンバ1内に改質ガスを供給し、静電チャック6上に吸着保持された半導体ウエハWを所定の温度に制御する。そして、制御部60は、上部電極として機能するシャワーヘッド16に所定周波数の高周波電力および所定電圧の負の直流電圧を印加し、下部電極として機能する載置台2に、所定周波数の高周波電力を印加することにより、チャンバ1内に改質ガスのプラズマを生成する。そして、制御部60は、生成した改質ガスのプラズマにより半導体ウエハWに設けられたフォトリジストを改質する。

[0031] [半導体ウエハWの構造]

本実施例において処理される半導体ウエハWは、例えば図2に示するような構造である。図2は、半導体ウエハWの一例を示す断面図である。半導体ウエハWは、絶縁膜20上に、有機膜21、マスク膜22、およびフォトリジスト(PR)23が、この順に積層されて形成される。絶縁膜20は、例えばSiO₂等の酸化膜である。有機膜21は、例えばスピノンカーボン膜等の有機誘電体層(ODL: Organic Dielectric Layer)である。マスク膜22は、例えばシリコン含有反射防止膜(SiARC)である。なお、他の例として、マスク膜22は、有機膜21上にSiON膜が積層され、その上に有機反射防止膜(BARC)が積層された2層構造であってもよい。フォトリジスト23は、例えば、EUV光を用いて所定のパターンが形成されたEUVレジストである。フォトリジスト23は、レジスト膜の一例である。

[0032] [プラズマ処理]

次に、図2に示した半導体ウエハWに対して行われるプラズマ処理について説明する。図3は、実施例1におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。

[0033] まず、図1に示したプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが

開かれ、半導体ウエハWが図示しない搬送ロボット等により、開口部74からチャンバ1内に搬入され、静電チャック6上に載置される(S100)。そして、搬送ロボットがチャンバ1外に退避し、ゲートバルブGが閉じられる。そして、静電チャック6の電極6aに、直流電源12から所定の直流電圧が印加され、半導体ウエハWはクーロン力により静電チャック6に吸着保持される。そして、排気装置73の真空ポンプによりチャンバ1内が所定の真空度まで排気される。

[0034] チャンバ1内が所定の真空度になった後、チャンバ1内にガス供給源15から改質ガスが所定の流量で供給され、チャンバ1内が所定の圧力に維持される(S101)。本実施例において、改質ガスは、水素含有ガスである。具体的には、改質ガスは、例えばArガスおよびH₂ガスを含む混合ガスである。なお、改質ガスは、H₂ガス、ハロゲン化水素ガス、または、希ガスとH₂ガスまたはハロゲン化水素ガスとを含む混合ガスであればよい。ハロゲン化水素ガスとしては、例えばHBrガス等を用いることができる。また、希ガスとしては、例えばArガス等を用いることができる。

[0035] そして、載置台2の流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、半導体ウエハWが所定の処理温度に制御される(S102)。ステップS102において、プラズマ処理装置100は、半導体ウエハWの処理温度を例えば-20℃以下に制御する。好ましくは、プラズマ処理装置100は、ステップS102において、半導体ウエハWの処理温度を、例えば-60℃以上-20℃以下の範囲内の温度に制御する。

[0036] 次に、シャワーヘッド16に、高周波電源10aから所定周波数(例えば60MHz)の高周波電力が印加され、可変直流電源52から所定電圧の負の直流電圧が印加される。また、載置台2に、高周波電源10bから所定周波数(例えば13MHz)の高周波電力が印加される。これにより、上部電極であるシャワーヘッド16と下部電極である載置台2との間に電界が形成され、半導体ウエハW上の処理空間S内に改質ガスのプラズマが生成される。

(S 1 0 3)。ステップS 1 0 3は、改質工程の一例である。改質ガスのプラズマにより、半導体ウエハWのフォトレジスト2 3の表面が改質される。これにより、フォトレジスト2 3に形成された所定のパターンにおけるLWR (Line Width Roughness) およびLER (Line Edge Roughness) が改善される。

[0037] 半導体ウエハWに対して改質ガスのプラズマによる処理が所定時間行われた後、ガス供給源1 5からの改質ガスの供給が停止され、排気装置7 3の真空ポンプによりチャンバ1内の改質ガスが排気される(S 1 0 4)。そして、ゲートバルブGが開かれ、搬送ロボット等により、静電チャック6上の半導体ウエハWがチャンバ1の外部に搬出され(S 1 0 5)、本フローチャートに示したプラズマ処理は終了する。本フローチャートに示したプラズマ処理が行われた後、半導体ウエハWには、LWRおよびLERが改善されたフォトレジスト2 3をマスクとして、マスク膜2 2をエッチングする処理が行われる。

[0038] ここで、改質工程の温度条件によっては、改質工程の実行によりフォトレジスト2 3の高さの減少量が大きくなる場合がある。図4は、処理温度とフォトレジストの高さの減少量との関係の一例を示す図である。図4では、-5 0℃から+2 0℃までのそれぞれの温度において、半導体ウエハWがプラズマに晒されている時間に対するフォトレジスト2 3の高さの減少量の実験結果が示されている。なお、図4に示した「Dense」は、フォトレジスト2 3に形成されたパターンの密度が高い領域におけるフォトレジスト2 3の高さの減少量を示しており、図4に示した「Iso」は、フォトレジスト2 3に形成されたパターンの密度が低い領域におけるフォトレジスト2 3の高さの減少量を示している。

[0039] 図4を参照すると、改質工程において、半導体ウエハWの処理温度が低くなるほど、フォトレジスト2 3の高さの減少量が少なくなっている。つまり、フォトレジスト2 3の高さの減少量は、半導体ウエハWの処理温度に依存している。なお、フォトレジスト2 3に形成されたパターンの密度が高い領

域でも、フォトレジスト 23 に形成されたパターンの密度が低い領域でも、半導体ウエハ W の処理温度が低い方がフォトレジスト 23 の高さの減少量が少ないという傾向は変わらない。

[0040] 図 5 は、処理温度に対する LWR と LER の和の関係の一例を示す図である。図 5 では、 -50°C から $+20^{\circ}\text{C}$ までのそれぞれの処理温度において、半導体ウエハ W がプラズマに晒されている時間に対する LWR と LER の和の実験結果が示されている。なお、図 5 においても、フォトレジスト 23 に形成されたパターンの密度が高い領域と、フォトレジスト 23 に形成されたパターンの密度が低い領域とにおいて、それぞれ LWR と LER の和の値を測定した。

[0041] 図 5 を参照すると、改質工程において、半導体ウエハ W がプラズマに晒されている時間が長くなると、LWR と LER の和の値が小さくなり、LWR と LER の和の値が改善する傾向にあることが分かる。しかし、半導体ウエハ W の処理温度を変えても、LWR と LER の和の値に変化は見られない。つまり、LWR と LER の和の値の改善度合いは、半導体ウエハ W がプラズマに晒されている時間に依存し、半導体ウエハ W の処理温度には依存していない。

[0042] 処理温度に対する LWR と LER およびフォトレジストの高さの関係をまとめると、例えば図 6 のようになる。図 6 において、第一軸は処理温度に対する LWR と LER の関係の一例を示しており、第二軸は処理温度に対するフォトレジストの高さの関係の一例を示している。図 6 を参照すると、LWR と LER の値は、半導体ウエハ W の処理温度が変わっても、同等に改善している。

[0043] また、図 6 を参照すると、半導体ウエハ W の処理温度が低い方が、フォトレジスト 23 の高さの減少量が少ないことが分かる。また、半導体ウエハ W の処理温度が -20°C の場合と -50°C の場合とでは、フォトレジスト 23 の高さの減少量はあまり差がない。これは、 -20°C 付近に、H ラジカルの活性化エネルギーの閾値が存在するためと考えられる。従って、半導体ウエ

ハWの処理温度を -20°C 以下にすれば、フォトレジスト23の高さの減少量を減らすことができる。なお、半導体ウエハWの処理温度が -60°C 以上 -20°C 以下の範囲内の温度であれば、一般的に用いられている冷媒を用いてその範囲の温度に制御することができるため、プラズマ処理におけるコストの上昇を抑えることもできる。

[0044] ここで、改質工程では、改質ガスのプラズマ中に存在するHラジカルによる自発反応により、フォトレジスト23の高さが減少すると考えられる。Hラジカルにおける反応の速度定数 k は、下記に示すアレニウスの式(1)により算出することができる。

[数1]

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \dots (1)$$

ただし、 A は温度に無関係な定数(頻度因子)、 E_a は1モルあたりの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

[0045] H_2 ガスについて、速度定数 k の自然対数をプロットすると、例えば図7のようになる。図7は、 H_2 ガスにおけるアレニウスプロットの一例を示す図である。図7から明らかなように、処理温度が低くなる、即ち、 $1000/T$ (K)の値が高くなる程、Hラジカルの反応の速度定数 k の値が低くなり、反応速度が低下する。従って、半導体ウエハWの処理温度を下げることで、改質ガスのプラズマ中に存在するHラジカルによる自発反応の速度が低下し、フォトレジスト23の高さの減少が抑えられると考えられる。

[0046] 一方、フォトレジスト23のLWRおよびLERは、VUV(Vacuum Ultra-Violet)反応の効果により改善される。VUV光が照射されたフォトレジスト23は、VUV光を吸収し、表面において化学反応が起こり表面が流動する。これにより、フォトレジスト23の表面が滑らかになり、LWRやLERの原因となる表面の凹凸が減少する。VUV反応は、VUV光の発光強度に依存する。VUV光の発光強度 I は、例えば下記に示す式(2)により表される。

[数2]

$$I(p, q) = \alpha \beta k_{ex}(p) n(1) n_e \quad \dots (2)$$

ただし、 α および β は比例定数、 $k_{ex}(p)$ は励起速度係数、 $n(1)$ はラジカル密度、 n_e は電子密度である。

[0047] 上記の式(2)から明らかなように、改質工程におけるVUV光の発光強度 I は、Hラジカルの密度に依存するが、温度には依存しない。そのため、半導体ウエハWの処理温度以外の条件が同じであれば、低温の条件においても、常温または高温の条件と同等のLWRおよびLERの改善効果が得られる。

[0048] このように、改質工程を -20°C 以下の低温の条件で実行することにより、Hラジカルによるフォトレジスト23の高さの減少を抑えつつ、VUV効果によりフォトレジスト23のLWRおよびLERを改善することができる。これにより、改質工程の実行後においてもフォトレジスト23の加工精度を良好に維持することができる。これにより、改質工程の実行により改質されたフォトレジスト23をマスクとするエッチング工程において、エッチング後の半導体ウエハWの加工精度を向上させることができる。

実施例 2

[0049] 実施例1では、改質ガスのプラズマを用いて半導体ウエハWのフォトレジスト23を改質する改質工程が実行された。本実施例では、実施例1に示した改質工程が実行された後に、さらに、フォトレジスト23をマスクとして、マスク膜22をエッチングする第1のエッチング工程が実行される。なお、本実施例において、プラズマ処理装置100の構成は図1に示した実施例1におけるプラズマ処理装置100と同様であるため、詳細な説明は省略する。

[0050] [プラズマ処理]

図8は、実施例2におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。なお、図8において、図3と同一の符号を付した処理は、図3にお

いて説明した処理と同様であるため、詳細な説明を省略する。

[0051] まず、図1に示したプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、半導体ウエハWが静電チャック6上に載置され、静電チャック6上に吸着保持される(S100)。そして、排気装置73の真空ポンプにより、チャンバ1内が所定の真空度まで排気される。そして、図3に示したステップS101～S104の処理が実行される。

[0052] 次に、チャンバ1内にガス供給源15から第1の処理ガスが所定の流量で供給され、チャンバ1内が所定の圧力に維持される(S110)。本実施例において、第1の処理ガスにはSF₆ガスが含まれる。なお、第1の処理ガスには、ハロゲン化合物ガスであって、CF結合またはSF結合を含むガスが含まれていればよい。例えば、第1の処理ガスには、CF₄ガスやSF₆ガス等が含まれていてもよい。

[0053] そして、載置台2の流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、半導体ウエハWが所定の処理温度に制御される(S111)。ステップS111において、プラズマ処理装置100は、半導体ウエハWの処理温度を常温（例えば0℃以上40℃以下の範囲内の温度）に制御する。

[0054] 次に、シャワーヘッド16に、高周波電源10aから所定周波数（例えば60MHz）の高周波電力が印加され、可変直流電源52から所定電圧の負の直流電圧が印加される。また、載置台2に、高周波電源10bから所定周波数（例えば13MHz）の高周波電力が印加される。これにより、上部電極であるシャワーヘッド16と下部電極である載置台2との間に電界が形成され、半導体ウエハW上の処理空間S内に第1の処理ガスのプラズマが生成される(S112)。第1の処理ガスのプラズマにより、フォトリジスト23をマスクとして、マスク膜22がエッチングされる。ステップS112は、第1のエッチング工程の一例である。

[0055] 第1の処理ガスのプラズマによるマスク膜22のエッチングが所定時間実行された後、ガス供給源15からの第1の処理ガスの供給が停止され、排気

装置 7 3 の真空ポンプによりチャンバ 1 内の第 1 の処理ガスが排気される (S 1 1 3) 。そして、ゲートバルブ G が開かれ、静電チャック 6 上の半導体ウエハ W がチャンバ 1 の外部に搬出され (S 1 0 5) 、本フローチャートに示したプラズマ処理は終了する。本フローチャートに示したプラズマ処理が行われた後、半導体ウエハ W には、エッチングによりフォトレジスト 2 3 のパターンが転写されたマスク膜 2 2 をマスクとして、フォトレジスト 2 3 をエッチングする処理が行われる。

[0056] ここで、フォトレジスト 2 3 をマスクとするマスク膜 2 2 のエッチングには、第 1 の処理ガスが用いられる。第 1 の処理ガスとして S F 6 または C F 4 を用いた場合、フォトレジスト 2 3 に対するマスク膜 2 2 の選択比を測定すると、例えば図 9 のような結果となった。図 9 は、処理温度と選択比との関係の一例を示す図である。図 9 を参照すると、第 1 の処理ガスとして S F 6 を用いた場合の選択比は、C F 4 を用いた場合の選択比よりも高い値となった。また、第 1 の処理ガスとして S F 6 を用いた場合の選択比と、C F 4 を用いた場合の選択比との差は、常温領域 (0 ° C ~ 4 0 ° C の範囲) においてさらに大きくなった。

[0057] ここで、フォトレジスト 2 3 に対するマスク膜 2 2 の選択比は、第 1 の処理ガスに含まれる元素と、フォトレジスト 2 3 に含まれる炭素とが結合して発生する副生成物が保護膜としてフォトレジスト 2 3 上に堆積することにより改善する。C - S 結合の結合エネルギーは 2 7 2 (k J / m o l) であり、C - C 結合の結合エネルギーは 3 4 6 (k J / m o l) であるため、C - S 結合は、C - C 結合よりも少ないエネルギーで結合し、副生成物を作る。そのため、第 1 の処理ガスとして S F 6 を用いた方が、副生成物が生成されやすく、フォトレジスト 2 3 の上に保護膜が形成されやすい。従って、第 1 の処理ガスとして S F 6 を用いた場合の選択比が、C F 4 を用いた場合の選択比よりも高い値となる。

[0058] また、本実施例において、マスク膜 2 2 は、S i A R C、または、B A R C および S i O N の 2 重構造である。そのため、マスク膜 2 2 中にはシリコ

ン元素が含まれる。そして、マスク膜 22 がエッチングされる過程で、第 1 の処理ガスに含まれる元素と、マスク膜 22 中に含まれるシリコンとが結合して発生する副生成物は、保護膜としてフォトレジスト 23 上に堆積する。これによっても、フォトレジスト 23 に対するマスク膜 22 の選択比は改善する。

[0059] ここで、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の結合エネルギーは 293 (kJ/mol) であり、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合の結合エネルギーは 318 (kJ/mol) であるため、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合は、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合よりも少ないエネルギーで結合し、副生成物を作る。そのため、第 1 の処理ガスとして SF_6 を用いた方が、副生成物が生成されやすく、フォトレジスト 23 の上に保護膜が形成されやすい。従って、第 1 の処理ガスとして SF_6 を用いた場合の選択比が、 CF_4 を用いた場合の選択比よりも高い値となる。

[0060] また、第 1 の処理ガスとして SF_6 または CF_4 を用いた場合、プラズマ中の F ラジカル (F^*) および F イオン (F^+) のいずれもがマスク膜 22 のプラズマエッチングに寄与する。ただし、マスク膜 22 に含まれる炭素と反応した副生成物が、マスク膜 22 の側壁や底面に保護膜を形成する。そのため、プラズマエッチングによりマスク膜 22 に形成される溝の形状は、下方向のエッチングに寄与する F イオンと、等方性のエッチングに寄与する F ラジカルと、保護膜との相関関係で決まる。

[0061] ここで、 $\text{S}-\text{F}$ 結合の結合エネルギーは 284 (kJ/mol) であり、 $\text{C}-\text{F}$ 結合の結合エネルギーは 485 (kJ/mol) であるため、第 1 の処理ガスとして SF_6 を用いた場合のプラズマ中の F ラジカルの絶対量は、第 1 の処理ガスとして CF_4 を用いた場合のプラズマ中の F ラジカルの絶対量よりも多い。そのため、第 1 の処理ガスとして SF_6 を用いた場合には、第 1 の処理ガスとして CF_4 を用いた場合よりも、F ラジカルによる等方性のエッチングが促進される。

[0062] 図 10 は、フッ素におけるアレニウスプロットの一例を示す図である。例えば図 10 に示すように、フッ素における反応の速度定数 k は、処理温度が

高くなる、即ち、 $1000/T$ (K) の値が低くなるほど、反応の速度定数 k の値が高くなり、反応速度が上昇する。一方、処理温度が低くなる、即ち、 $1000/T$ (K) の値が高くなるほど、反応の速度定数 k の値が低くなり、反応速度が低下する。

[0063] 図 11 は、処理温度と溝の断面形状との関係の一例を示す模式図である。図 11 (a) は、低温（例えば 0°C 未満）の処理温度でエッチングが行われた場合にマスク膜 22 に形成された溝の断面形状の一例を示す。図 11 (b) は、常温（例えば 0°C 以上 40°C 未満）の処理温度でエッチングが行われた場合にマスク膜 22 に形成された溝の断面形状の一例を示す。図 11 (c) は、高温（例えば 40°C 以上）の処理温度でエッチングが行われた場合にマスク膜 22 に形成された溝の断面形状の一例を示す。

[0064] 図 10 に示したアレニウスプロットによると、処理温度が低温の場合、F ラジカルによる自発反応が抑制される。そのため、側壁の保護膜形成が支配的となる。これにより、例えば図 11 (a) に示すように、マスク膜 22 に形成される溝の側壁がテーパ形状となり、さらには、溝の底部が保護膜により閉塞してエッチストップとなる。

[0065] 一方、処理温度が高温の場合、図 10 に示したアレニウスプロットによると、F ラジカルによる自発反応が促進される。そのため、F ラジカルによる等方性のエッチングが支配的となる。これにより、例えば図 11 (c) に示すように、マスク膜 22 に形成される溝の形状が Bowing 形状となる。

[0066] これに対し、処理温度が常温の場合、溝の側壁に形成される保護膜と、F ラジカルによる等方性のエッチングのバランスが良好であるため、例えば図 11 (b) に示すように、マスク膜 22 に形成される溝の側壁は垂直に近い角度となる。

[0067] 図 12 は、処理温度とテーパ角度との関係の一例を示す図である。図 12 を参照すると、第 1 の処理ガスとして SF_6 または CF_4 を用いた場合、処理温度が上昇するに従って、溝の側壁の角度が上昇している。第 1 の処理ガスとして SF_6 を用いた場合には、処理温度が約 0°C 以上になると、テーパ

角度が80度以上となる。また、図12を参照すると、第1の処理ガスとしてSF₆を用いた場合には、処理温度の上昇に対するテーパ角度の上昇の傾向から、処理温度が約40℃になると、テーパ角度が90度となる。

[0068] ここで、マスク膜22に形成される溝の側壁は、80度以上90度以下の範囲内の角度であることが好ましい。そのため、第1の処理ガスとしてSF₆を用いる場合には、処理温度が0℃以上40℃以下の範囲内であれば、溝の側壁のテーパ角度が80度以上90度以下の範囲内の角度となる。従って、マスク膜22をエッチングする第1のエッチング工程において、第1の処理ガスとしてSF₆を用いる場合には、処理温度が0℃以上40℃以下の範囲内であることが好ましい。

[0069] なお、図12を参照すると、第1の処理ガスとしてCF₄を用いた場合でも、処理温度が約20℃以上40℃以下の範囲内であれば、溝の側壁のテーパ角度が80度以上90度以下の範囲内の角度となる。そのため、マスク膜22をエッチングする第1のエッチング工程において、第1の処理ガスとしてCF₄を用いる場合には、処理温度が20℃以上40℃以下の範囲内であることが好ましい。

実施例 3

[0070] 実施例2では、改質ガスのプラズマを用いて半導体ウエハWのフォトレジスト23を改質する改質工程が実行された後、フォトレジスト23をマスクとして半導体ウエハWのマスク膜22をエッチングする第1のエッチング工程が実行された。本実施例では、実施例2に示した改質工程および第1のエッチング工程が実行された後に、第1のエッチング工程でエッチングされたマスク膜22をマスクとして、さらに半導体ウエハWの有機膜21をエッチングする第2のエッチング工程が実行される。なお、本実施例において、プラズマ処理装置100の構成は図1に示した実施例1におけるプラズマ処理装置100と同様であるため、詳細な説明は省略する。

[0071] [プラズマ処理]

図13は、実施例3におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャー

トである。なお、図13において、図3または図8と同一の符号を付した処理は、図3または図8において説明した処理と同様であるため、詳細な説明を省略する。

[0072] まず、図1に示したプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、半導体ウエハWが静電チャック6上に載置され、静電チャック6上に吸着保持される(S100)。そして、排気装置73の真空ポンプにより、チャンバ1内が所定の真空度まで排気される。

[0073] 次に、図3に示したステップS101～S104の処理が実行される。これにより、フォトレジスト23が改質され、フォトレジスト23のLWRおよびLERが低減される。次に、図8に示したステップS110～S113の処理が実行される。これにより、LWRおよびLERが低減されたフォトレジスト23のパターンが、マスク膜22に転写される。

[0074] 次に、チャンバ1内にガス供給源15から第2の処理ガスが所定の流量で供給され、チャンバ1内が所定の圧力に維持される(S120)。本実施例において、第2の処理ガスは、ArガスおよびO₂ガスの混合ガスである。なお、第2の処理ガスは、希ガスと酸素原子を含むガスとの混合ガスであればよい。希ガスとしては、例えばArガス等を用いることができる。また、酸素原子を含むガスとしては、O₂ガスの他、例えばCO₂ガス等を用いることができる。

[0075] そして、載置台2の流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、半導体ウエハWが所定の処理温度に制御される(S121)。ステップS121において、プラズマ処理装置100は、半導体ウエハWの処理温度を例えば-20℃以下に制御する。好ましくは、プラズマ処理装置100は、ステップS121において、半導体ウエハWの処理温度を、例えば-60℃以上-20℃以下の範囲内の温度に制御する。

[0076] 次に、シャワーヘッド16に、高周波電源10aから所定周波数(例えば60MHz)の高周波電力が印加され、可変直流電源52から所定電圧の負

の直流電圧が印加される。また、載置台 2 に、高周波電源 10b から所定周波数（例えば 13 MHz）の高周波電力が印加される。これにより、上部電極であるシャワーヘッド 16 と下部電極である載置台 2 との間に電界が形成され、半導体ウエハ W 上の処理空間 S 内に第 2 の処理ガスのプラズマが生成される（S 122）。第 2 の処理ガスのプラズマにより、フォトレジスト 23 のパターンが転写されたマスク膜 22 をマスクとして、有機膜 21 がエッチングされる。ステップ S 122 は、第 2 のエッチング工程の一例である。

[0077] 第 2 の処理ガスのプラズマによる有機膜 21 のエッチングが所定時間実行された後、ガス供給源 15 からの第 2 の処理ガスの供給が停止され、排気装置 73 の真空ポンプによりチャンバ 1 内の第 2 の処理ガスが排気される（S 123）。そして、ゲートバルブ G が開かれ、静電チャック 6 上の半導体ウエハ W がチャンバ 1 の外部に搬出され（S 105）、本フローチャートに示したプラズマ処理は終了する。本フローチャートに示したプラズマ処理が行われた後、半導体ウエハ W には、エッチングによりマスク膜 22 のパターンが転写された有機膜 21 をマスクとして、絶縁膜 20 をエッチングする処理が行われる。

[0078] ここで、マスク膜 22 をマスクとする有機膜 21 のエッチングには、第 2 の処理ガスが用いられる。第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび O₂ ガスの混合ガスを用いた場合、例えば図 14 に示すように、Top-BtmCD の値は、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど大きくなる。図 14 は、処理温度と Top-BtmCD との関係の一例を示す図である。図 14 において、縦軸は Top-BtmCD の値を示し、横軸は半導体ウエハ W の処理温度を示す。

[0079] なお、Top-BtmCD は、TopCD から BtmCD を引いた値を示す。TopCD は、有機膜 21 に形成された溝の開口部の CD（Critical Dimension）であり、BtmCD は、有機膜 21 に形成された溝の底部の CD である。また、図 14 に示した「Dense」は、有機膜 21 に形成された溝の密度が高い領域における溝の Top-BtmCD を示しており、「Iso」は、有

機膜 21 に形成された溝の密度が低い領域における溝の $Top-BtmCD$ を示している。

[0080] また、 $Top-BtmCD$ の値が 0 より大きい場合、有機膜 21 に形成された溝の側壁は、テーパ形状である。また、 $Top-BtmCD$ の値が 0 より小さい場合、有機膜 21 に形成された溝の側壁は、Bowling 形状である。また、 $Top-BtmCD$ の値が 0 の場合、有機膜 21 に形成された溝の側壁は、ほぼ垂直である。

[0081] 図 14 を参照すると、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび O_2 ガスの混合ガスを用いた場合、半導体ウエハ W の処理温度が高くなるほど、 $Top-BtmCD$ の値がマイナス方向に大きくなる。即ち、半導体ウエハ W の処理温度が高くなるほど、有機膜 21 に形成される溝が Bowling 形状となる。一方、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど、 $Top-BtmCD$ の値が 0 に近づく。即ち、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど、有機膜 21 に形成される溝の Bowling 形状が抑制される。

[0082] また、図 14 を参照すると、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび CO_2 ガスの混合ガスを用いた場合も、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど、 $Top-BtmCD$ の値が 0 に近づく。即ち、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど、有機膜 21 に形成される溝の Bowling 形状が抑制される。従って、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび CO_2 ガスの混合ガスを用いた場合も、半導体ウエハ W の処理温度を低く設定することにより、有機膜 21 に形成される溝の Bowling 形状を抑制することができる。

[0083] 図 15 は、 O_2 ガスにおけるアレニウスプロットの一例を示す図である。例えば図 15 に示すように、処理温度が高くなる、即ち、 $1000/T$ (K) の値が低くなると、O ラジカル等の反応の速度定数 k の値が高くなり、反応速度が上昇する。つまり、処理温度が高くなるほど、等方性エッチングに寄与する O ラジカル等の反応速度が上昇し、有機膜 21 に形成される溝の側壁の自発反応が促進され、溝が Bowling 形状となる。

[0084] 一方、例えば図 15 に示すように、処理温度が低くなる、即ち、 1000

／ T (K) の値が高くなると、ラジカル等の反応の速度定数 k の値が低くなり、反応速度が低下する。つまり、処理温度が低くなるほど、等方性エッチングに寄与するラジカルの反応速度が低下し、有機膜 21 に形成される溝の側壁の自発反応が抑制され、溝の Bowing 形状が抑制される。従って、マスク膜 22 をマスクとする有機膜 21 のエッチングにおいて、半導体ウエハ W の処理温度を低く設定することにより、有機膜 21 に形成される溝の Bowing 形状を抑制することができる。

[0085] また、図 14 を参照すると、半導体ウエハ W の処理温度が約 -20°C 以下になると、 Top-BtmCD の値は、いずれの条件においても -2.0 nm 以上となり、溝の Bowing 形状が十分に抑制される。そのため、マスク膜 22 をマスクとする有機膜 21 のエッチングにおいて、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび O_2 ガスの混合ガス、または、Ar ガスおよび CO_2 ガスの混合ガスを用いる場合、半導体ウエハ W の処理温度は -20°C 以下に設定されることが好ましい。

[0086] また、図 14 を参照すると、半導体ウエハ W の処理温度が約 -60°C 以下になると、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび O_2 ガスの混合ガスを用いた場合の「Iso」における Top-BtmCD の値が $+2.0\text{ nm}$ 以上となる。 Top-BtmCD の値がプラス方向に大きくなり過ぎると、有機膜 21 に形成される溝の側壁がテーパ形状となり、底部が閉塞してエッチストップとなる場合がある。そのため、マスク膜 22 をマスクとする有機膜 21 のエッチングにおいて、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび O_2 ガスの混合ガス、または、Ar ガスおよび CO_2 ガスの混合ガスを用いる場合、半導体ウエハ W の処理温度は、 -60°C 以上 -20°C 以下の範囲内の温度に設定されることがより好ましい。

[0087] また、第 2 の処理ガスとして Ar ガスおよび O_2 ガスの混合ガスを用いる場合のマスク膜 22 に対する有機膜 21 の選択比と処理温度との関係は、例えば図 16 のようになる。図 16 は、処理温度と選択比との関係の一例を示す図である。図 16 では、マスク膜 22 として SiARC を用いた。例えば

図 1 6 に示すように、マスク膜 2 2 のエッチングレートは、半導体ウエハ W の処理温度に対する依存性はほとんどないが、有機膜 2 1 のエッチングレートは、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど高くなる。従って、半導体ウエハ W の処理温度が低くなるほど、マスク膜 2 2 に対する有機膜 2 1 の選択比は高くなる。そのため、マスク膜 2 2 をマスクとする有機膜 2 1 のエッチングにおいて、半導体ウエハ W の処理温度を低く設定することにより、高い選択比で有機膜 2 1 のエッチングを行うことができる。

実施例 4

[0088] 実施例 3 では、改質工程、第 1 のエッチング工程、および第 2 のエッチング工程が、同一のプラズマ処理装置 1 0 0 内で実行された。これに対し、本実施例では、改質工程および第 2 のエッチング工程が第 1 のプラズマ処理装置 1 0 0 において実行され、第 1 のエッチング工程が第 2 のプラズマ処理装置 1 0 0 において実行される点が実施例 3 とは異なる。なお、本実施例において、第 1 のプラズマ処理装置 1 0 0 および第 2 のプラズマ処理装置 1 0 0 の構成は、図 1 に示した実施例 1 におけるプラズマ処理装置 1 0 0 と同様であるため、詳細な説明は省略する。

[0089] [プラズマ処理]

図 1 7 は、実施例 4 におけるプラズマ処理方法の一例を示すフローチャートである。まず、第 1 のプラズマ処理装置 1 0 0 において、ゲートバルブ G が開かれ、半導体ウエハ W が搬送ロボット等により、開口部 7 4 からチャンバ 1 内に搬入され、静電チャック 6 上に載置される (S 2 0 0)。そして、ゲートバルブ G が閉じられ、半導体ウエハ W が静電チャック 6 に吸着保持される。そして、排気装置 7 3 の真空ポンプによりチャンバ 1 内が所定の真空度まで排気される。

[0090] 第 1 のプラズマ処理装置 1 0 0 のチャンバ 1 内が所定の真空度になった後、チャンバ 1 内にガス供給源 1 5 から改質ガスが所定の流量で供給され、チャンバ 1 内が所定の圧力に維持される (S 2 0 1)。本実施例において、改質ガスは、水素含有ガスである。具体的には、改質ガスには、例えば A r ガ

スおよびH₂ガスが含まれる。なお、改質ガスは、H₂ガス、ハロゲン化水素ガス、または、希ガスとH₂ガスまたはハロゲン化水素ガスとを含む混合ガスであればよい。そして、載置台2の流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、半導体ウエハWが所定の処理温度に制御される（S202）。ステップS202において、プラズマ処理装置100は、半導体ウエハWの処理温度を例えば−20℃以下に制御する。好ましくは、プラズマ処理装置100は、ステップS202において、半導体ウエハWの処理温度を、例えば−60℃以上−20℃以下の範囲内の温度に制御する。

[0091] 次に、シャワーヘッド16に、所定周波数の高周波電力と、所定電圧の負の直流電圧とが印加され、載置台2に、所定周波数の高周波電力が印加される。これにより、上部電極であるシャワーヘッド16と下部電極である載置台2との間に電界が形成され、半導体ウエハW上の処理空間S内に改質ガスのプラズマが生成される（S203）。ステップS203は、改質工程の一例である。改質ガスのプラズマにより、半導体ウエハWのフォトリジスト23の表面が改質され、LWRおよびLERが改善される。

[0092] 半導体ウエハWに対して改質ガスのプラズマによる処理が所定時間行われた後、ガス供給源15からの改質ガスの供給が停止され、排気装置73の真空ポンプによりチャンバ1内の改質ガスが排気される（S204）。そして、第1のプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、搬送ロボット等により、静電チャック6上の半導体ウエハWがチャンバ1から搬出される（S205）。

[0093] 次に、第2のプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、ステップS205において第1のプラズマ処理装置100から搬出された半導体ウエハWが搬送ロボット等により、第2のプラズマ処理装置100のチャンバ1内に搬入され、静電チャック6上に載置される（S300）。そして、ゲートバルブGが閉じられ、半導体ウエハWが静電チャック6に吸着保持される。そして、排気装置73の真空ポンプによりチャンバ1内が所定

の真空度まで排気される。

[0094] 第2のプラズマ処理装置100のチャンバ1内が所定の真空度になった後、チャンバ1内にガス供給源15から第1の処理ガスが所定の流量で供給され、チャンバ1内が所定の圧力に維持される(S301)。本実施例において、第1の処理ガスにはSF₆ガスが含まれる。なお、第1の処理ガスには、ハロゲン化合物ガスであって、CF結合またはSF結合を含むガスが含まれていればよい。そして、載置台2の流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、半導体ウエハWが所定の処理温度に制御される(S302)。ステップS302において、プラズマ処理装置100は、半導体ウエハWの処理温度を常温(例えば0℃以上40℃以下の範囲内の温度)に制御する。

[0095] 次に、シャワーヘッド16に、所定周波数の高周波電力と、所定電圧の負の直流電圧が印加され、載置台2に、所定周波数の高周波電力が印加される。これにより、上部電極であるシャワーヘッド16と下部電極である載置台2との間に電界が形成され、半導体ウエハW上の処理空間S内に第1の処理ガスのプラズマが生成される(S303)。第1の処理ガスのプラズマにより、フォトリソスト23をマスクとして、マスク膜22がエッチングされる。ステップS303は、第1のエッチング工程の一例である。

[0096] 第1の処理ガスのプラズマによるマスク膜22のエッチングが所定時間実行された後、ガス供給源15からの第1の処理ガスの供給が停止され、排気装置73の真空ポンプによりチャンバ1内の第1の処理ガスが排気される(S304)。そして、第2のプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、静電チャック6上の半導体ウエハWがチャンバ1から搬出される(S305)。

[0097] 次に、第1のプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、ステップS305において第2のプラズマ処理装置100から搬出された半導体ウエハWが搬送ロボット等により、第1のプラズマ処理装置100のチャンバ1内に搬入され、静電チャック6上に載置される(S206)。そ

して、ゲートバルブGが閉じられ、半導体ウエハWが静電チャック6に吸着保持される。そして、排気装置73の真空ポンプによりチャンバ1内が所定の真空度まで排気される。

[0098] 第1のプラズマ処理装置100のチャンバ1内が所定の真空度になった後、チャンバ1内にガス供給源15から第2の処理ガスが所定の流量で供給され、チャンバ1内が所定の圧力に維持される（S207）。本実施例において、第2の処理ガスには、ArガスおよびO₂ガスの混合ガスである。なお、第2の処理ガスは、希ガスと酸素原子を含むガスとの混合ガスであればよい。そして、載置台2の流路2b内を流れる冷媒と、半導体ウエハWの裏面側に供給される熱伝達ガスによって、半導体ウエハWが所定の処理温度に制御される（S208）。ステップS208において、プラズマ処理装置100は、半導体ウエハWの処理温度を例えば−20℃以下に制御する。好ましくは、プラズマ処理装置100は、ステップS208において、半導体ウエハWの処理温度を、例えば−60℃以上−20℃以下の範囲内の温度に制御する。

[0099] 次に、シャワーヘッド16に、所定周波数の高周波電力と、所定電圧の負の直流電圧が印加され、載置台2に、所定周波数の高周波電力が印加される。これにより、上部電極であるシャワーヘッド16と下部電極である載置台2との間に電界が形成され、半導体ウエハW上の処理空間S内に第2の処理ガスのプラズマが生成される（S209）。第2の処理ガスのプラズマにより、マスク膜22をマスクとして、有機膜21がエッチングされる。ステップS209は、第2のエッチング工程の一例である。

[0100] 第2の処理ガスのプラズマによる有機膜21のエッチングが所定時間実行された後、ガス供給源15からの第2の処理ガスの供給が停止され、排気装置73の真空ポンプによりチャンバ1内の第2の処理ガスが排気される（S210）。そして、第1のプラズマ処理装置100において、ゲートバルブGが開かれ、静電チャック6上の半導体ウエハWがチャンバ1の外部に搬出され（S211）、本フローチャートに示したプラズマ処理は終了する。本

フローチャートに示したプラズマ処理が行われた後、半導体ウエハWには、エッチングによりマスク膜22のパターンが転写された有機膜21をマスクとして、絶縁膜20をエッチングする処理が行われる。

[0101] 本実施例では、第1のプラズマ処理装置100が、改質工程（ステップS203）および第2のエッチング工程（ステップS209）を実行し、第2のプラズマ処理装置100が、第1のエッチング工程を実行する。そして、第1のプラズマ処理装置100は、改質工程および第2のエッチング工程において、半導体ウエハWの処理温度を例えば -20°C 以下に制御し、第2のプラズマ処理装置100は、第1のエッチング工程において、半導体ウエハWの処理温度を例えば常温に制御する。

[0102] ここで、改質工程および第1のエッチング工程を1つのプラズマ処理装置100において連続して処理する場合、 -20°C 以下の処理温度で改質工程を行った後に、第1のエッチング工程を開始する前に、半導体ウエハWおよびチャンバ1内の各部が常温になるまで待機する必要がある。また、第1のエッチング工程および第2のエッチング工程を1つのプラズマ処理装置100において連続して処理する場合、常温で第1のエッチング工程を行った後に、第2のエッチング工程を開始する前に、半導体ウエハWおよびチャンバ1内の各部の温度が -20°C 以下になるまで待機する必要がある。

[0103] これに対し、本実施例では、 -20°C 以下で行われる改質工程および第2のエッチング工程を第1のプラズマ処理装置100で実行し、常温で行われる第1のエッチング工程を第2のプラズマ処理装置100で実行する。このため、それぞれのプラズマ処理装置100内を所定の温度に保ったまま、それぞれの処理を実行することができる。そのため、プラズマ処理装置100のチャンバ1内の各部が所定の温度になるまで待機する時間を削減することができる。また、複数の半導体ウエハWに対して、改質工程、第1のエッチング工程、および第2のエッチング工程が連続して実行される場合のスループットを向上させることができる。

[0104] なお、図17に示したプラズマ処理において、第2のプラズマ処理装置1

00は、第1のプラズマ処理装置100でステップS200～S205に示した処理が行われている間に、ステップS302に示した処理を先に行ってもよい。これにより、第1のエッチング工程をより迅速に開始することができる。

[0105] 以上、本発明を実施の形態を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は上記実施の形態に記載の範囲には限定されない。上記実施の形態に多様な変更または改良を加えることが可能であることが当業者には明らかである。また、そのような変更または改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

符号の説明

[0106] W 半導体ウエハ

100 プラズマ処理装置

1 チャンバ

2 載置台

16 シャワーヘッド

20 絶縁膜

21 有機膜

22 マスク膜

23 フォトレジスト

請求の範囲

- [請求項1] 有機膜、マスク膜、およびレジスト膜が順に積層された被処理体をプラズマにより処理するプラズマ処理方法であって、
- 前記レジスト膜に所定のパターンが形成された前記被処理体が搬入されたチャンバ内にH₂ガス、ハロゲン化水素ガス、または、希ガスとH₂ガスまたはハロゲン化水素ガスとを含む混合ガスである改質ガスを供給する工程と、
- −20℃以下の処理温度で、前記改質ガスのプラズマにより前記被処理体の前記レジスト膜を改質する改質工程と
- を有することを特徴とするプラズマ処理方法。
- [請求項2] 前記チャンバ内にエッチング用の第1の処理ガスを供給する工程と、
- 0℃以上40℃以下の範囲内の処理温度で、前記第1の処理ガスのプラズマにより、前記改質工程で改質された前記レジスト膜をマスクとして、前記マスク膜をエッチングする第1のエッチング工程と
- を有することを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項3] 前記第1の処理ガスには、
- ハロゲン化化合物ガスであって、CF結合またはSF結合を含むガスが含まれることを特徴とする請求項2に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項4] 前記チャンバ内にエッチング用の第2の処理ガスを供給する工程と、
- −20℃以下の処理温度で、前記第2の処理ガスのプラズマにより、前記第1のエッチング工程でエッチングされた前記マスク膜をマスクとして、前記有機膜をエッチングする第2のエッチング工程と
- を有することを特徴とする請求項2または3に記載のプラズマ処理方法。
- [請求項5] 前記チャンバ内にエッチング用の第2の処理ガスを供給する工程と、

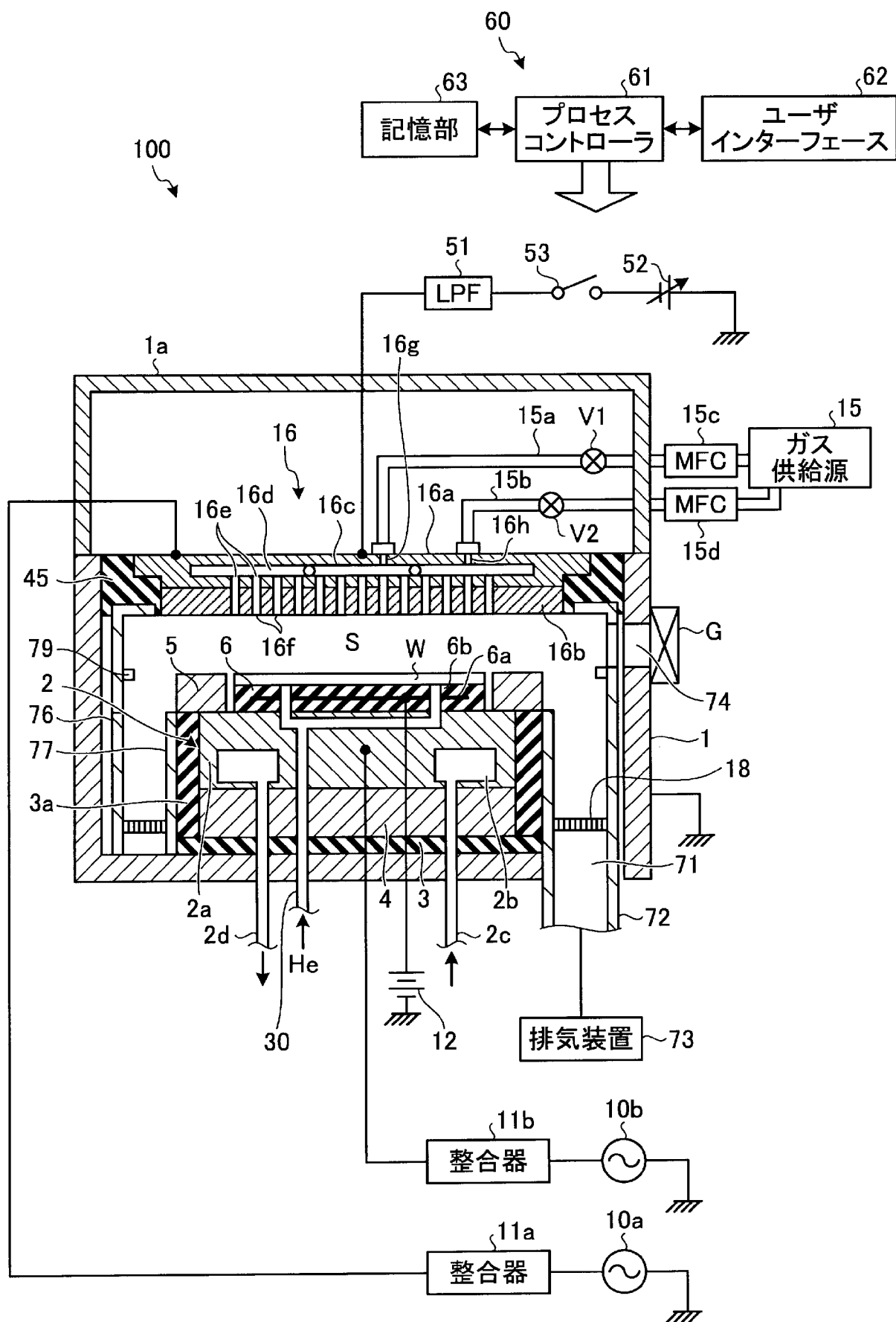
－ 20℃以下の処理温度で、前記第2の処理ガスのプラズマにより、前記改質工程で改質された前記レジスト膜のパターンが転写された前記マスク膜をマスクとして、前記有機膜をエッチングする第2のエッチング工程と

を有することを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。

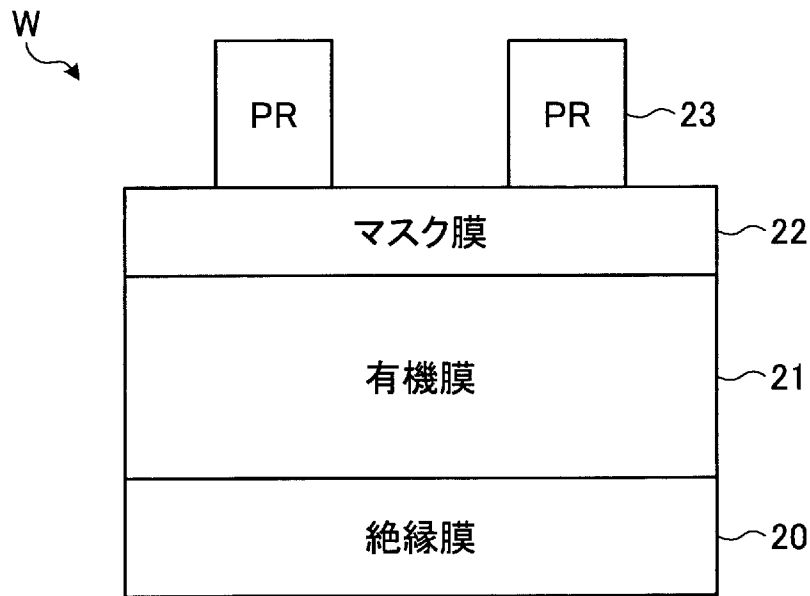
[請求項6]

前記第2の処理ガスには、

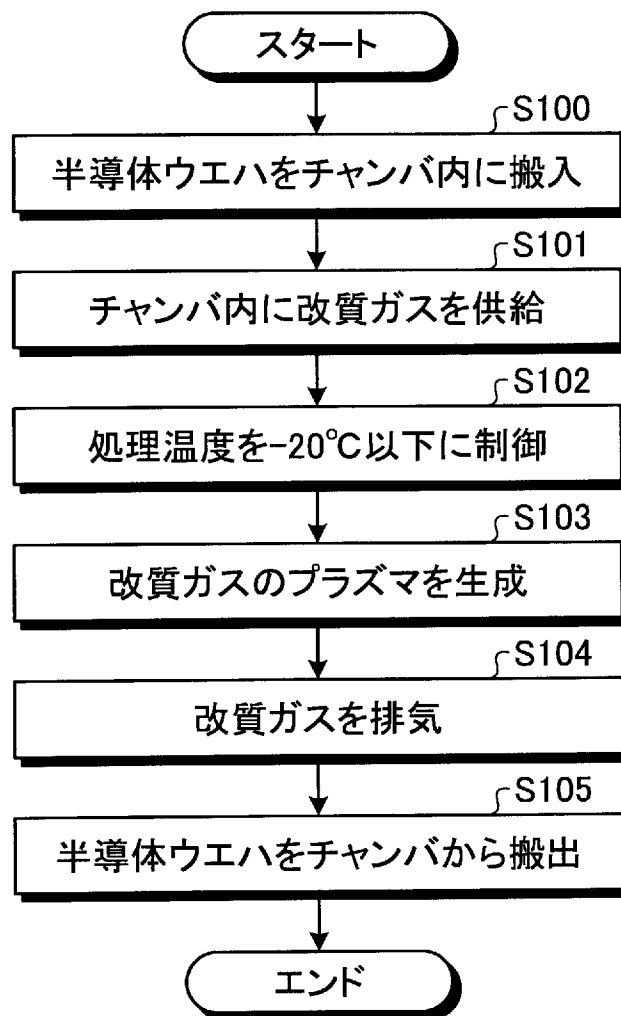
希ガスと酸素原子を含むガスとの混合ガスが含まれることを特徴とする請求項4または5に記載のプラズマ処理方法。



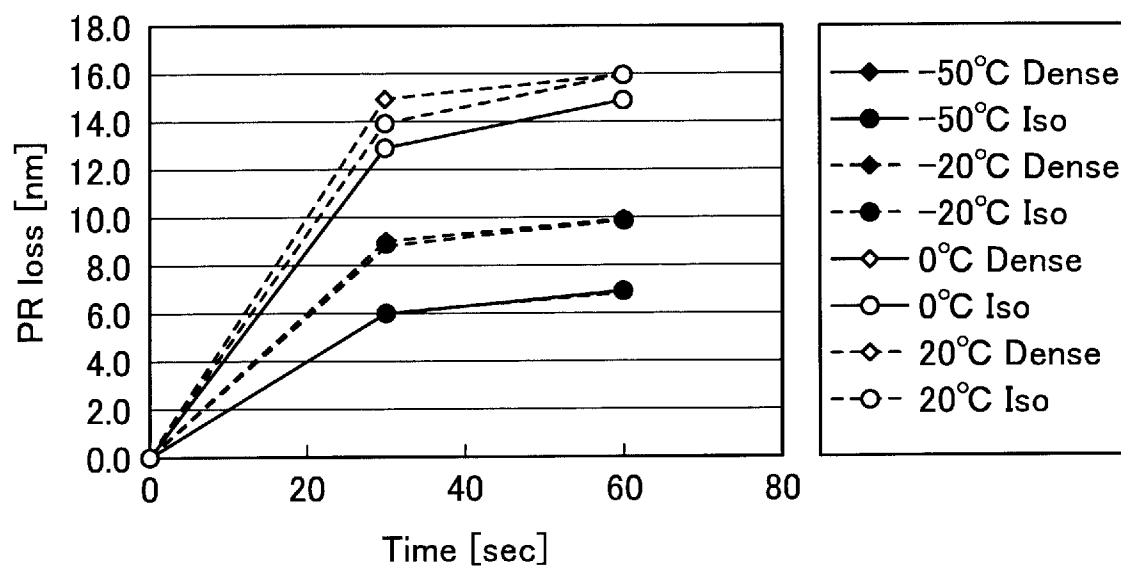
[図2]



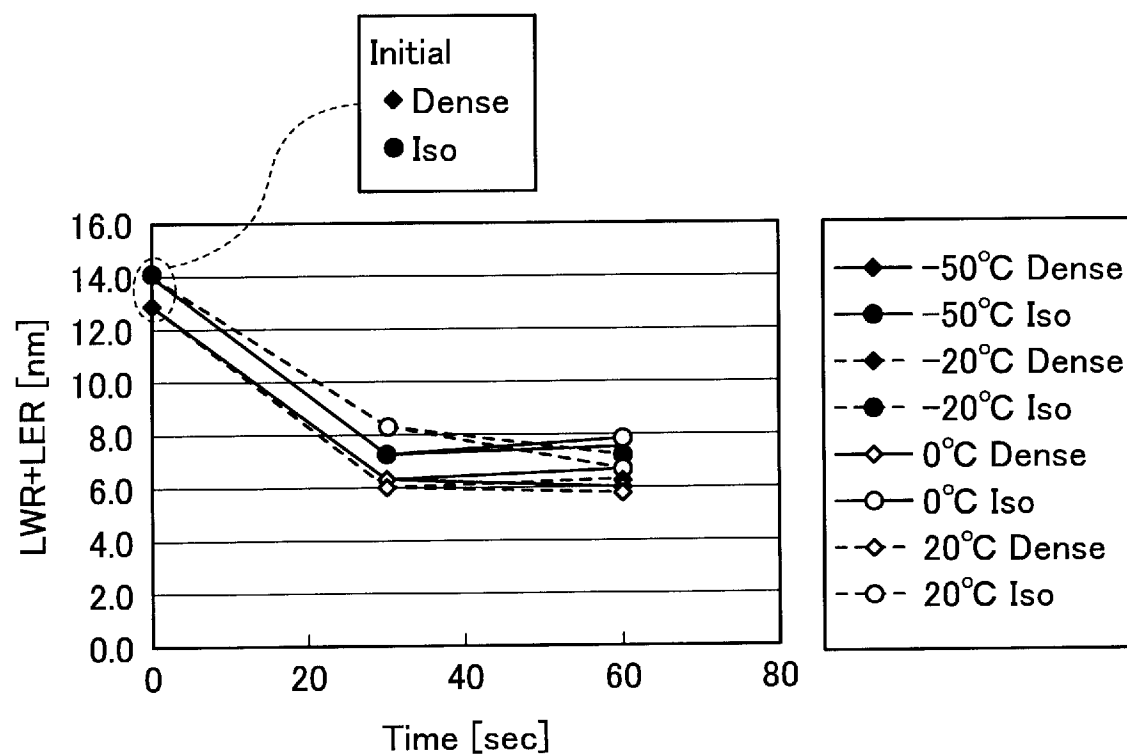
[図3]



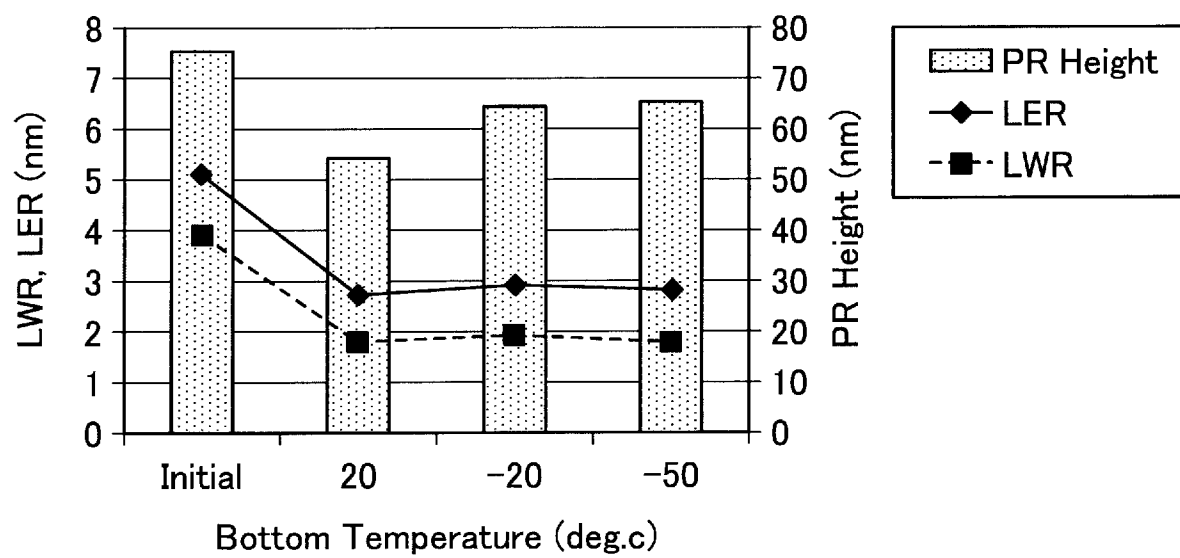
[図4]



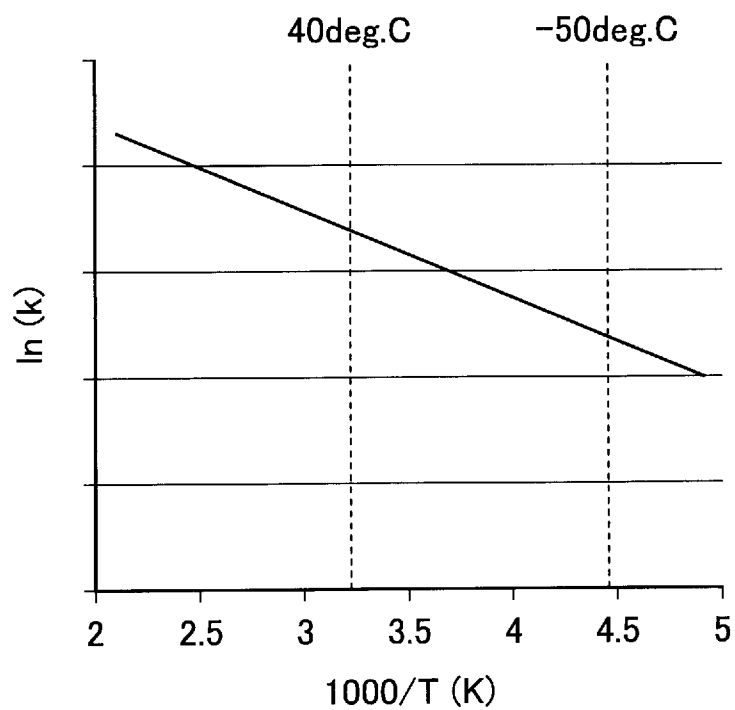
[図5]



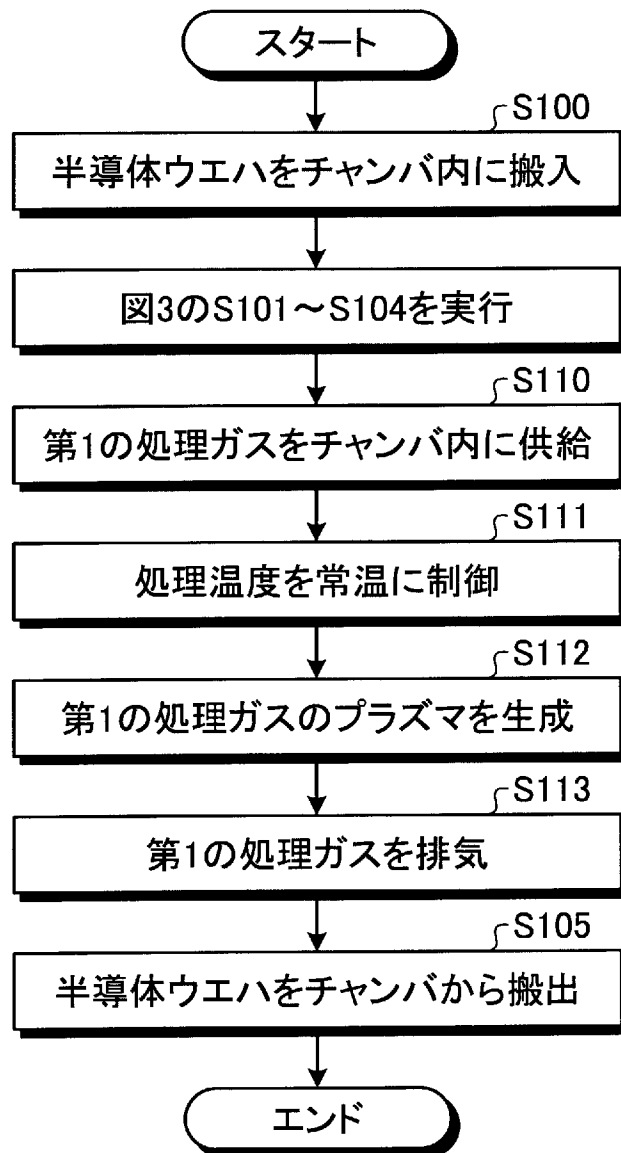
[図6]



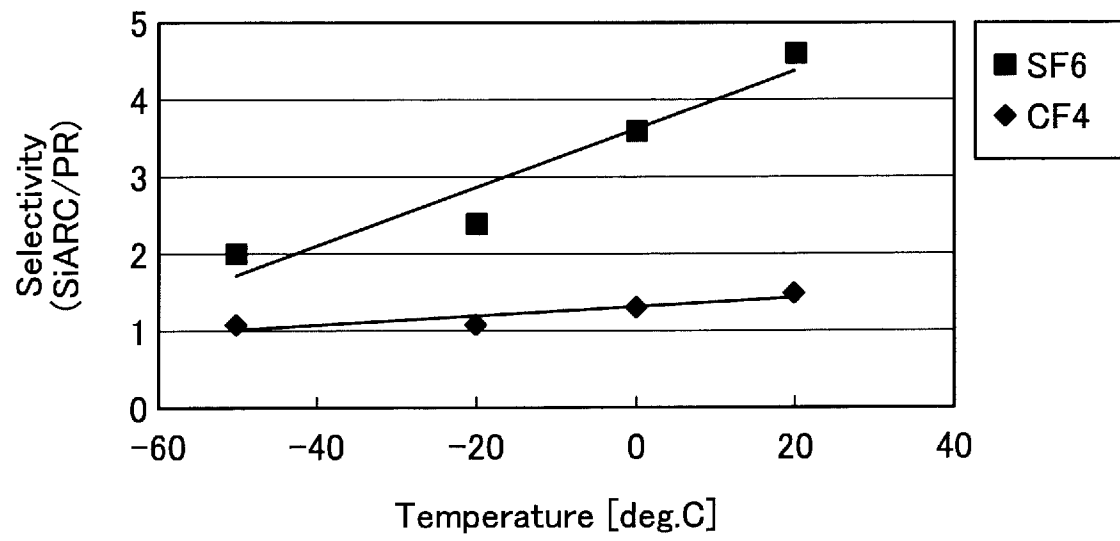
[図7]



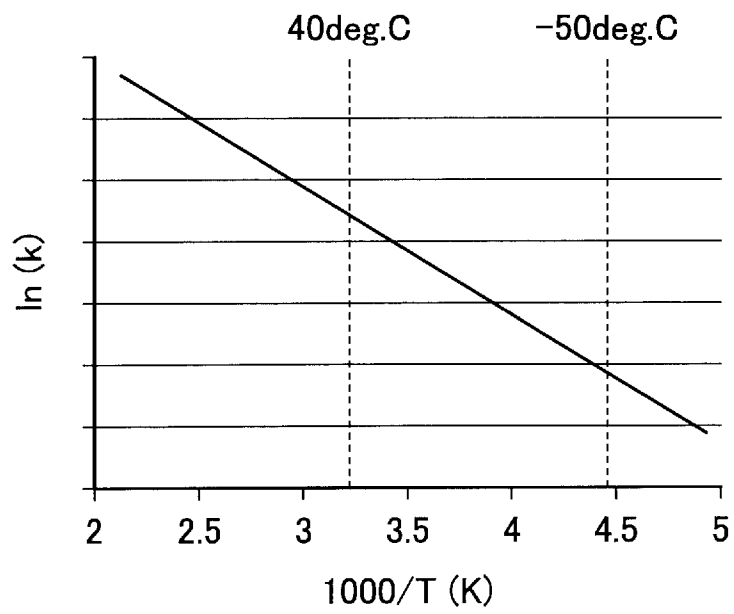
[図8]



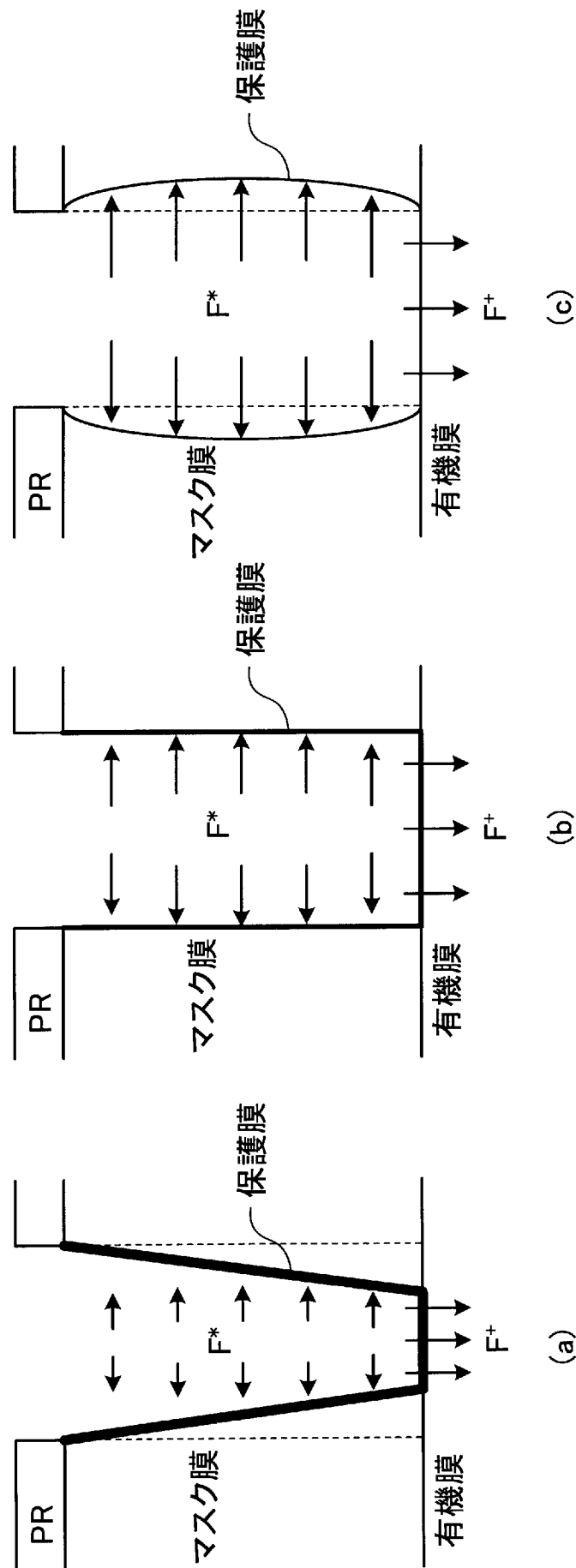
[図9]



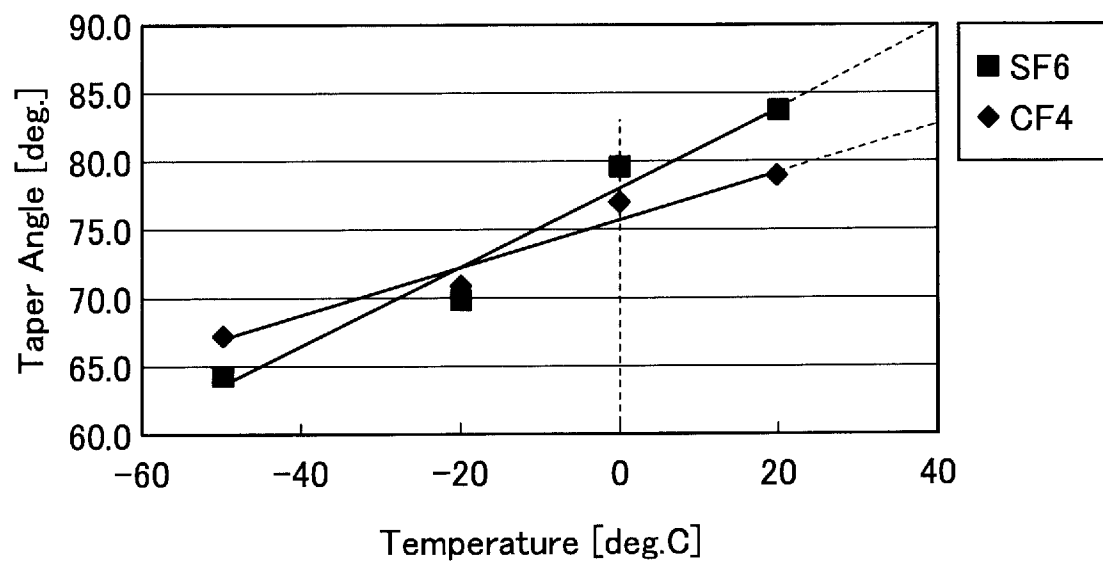
[図10]



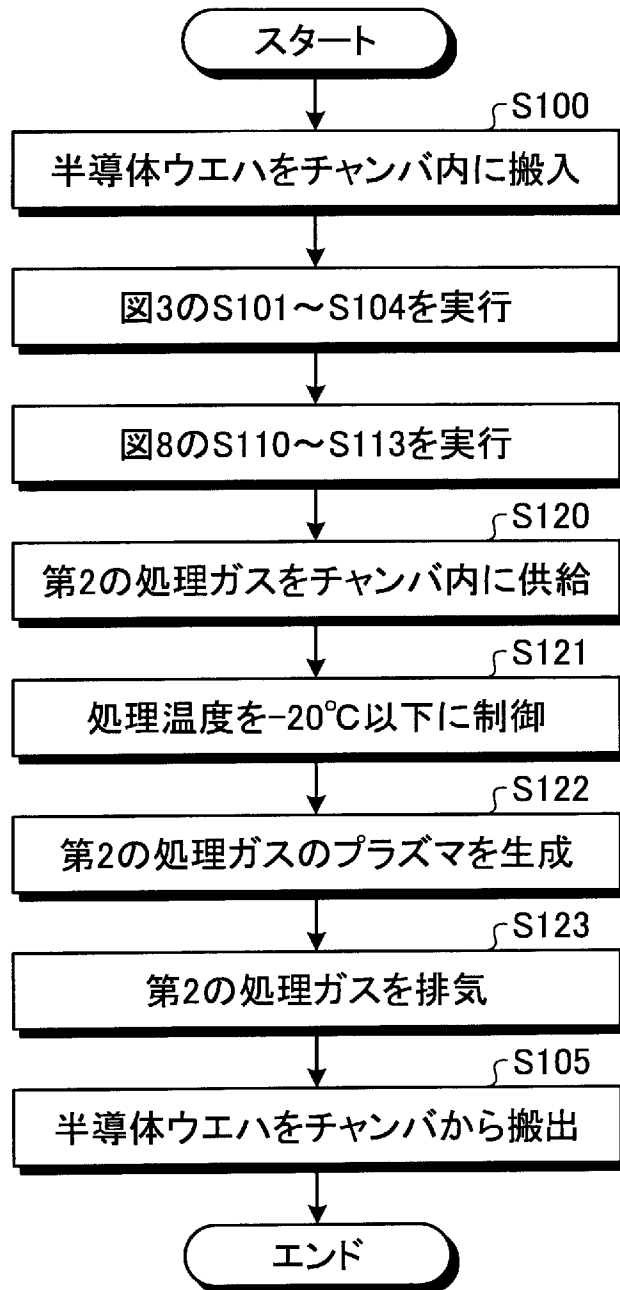
[図11]



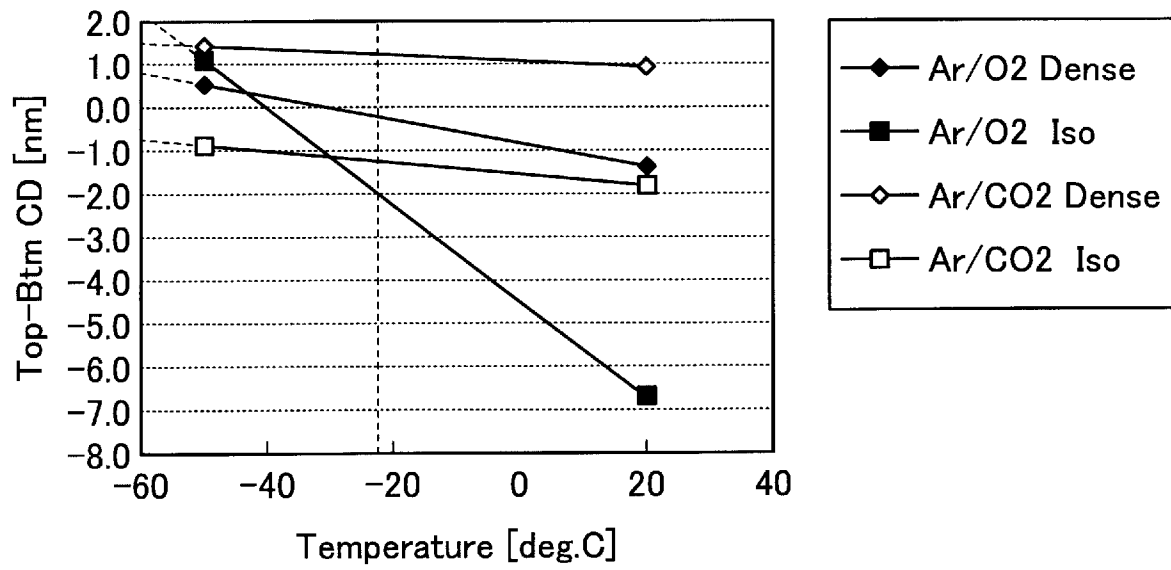
[図12]



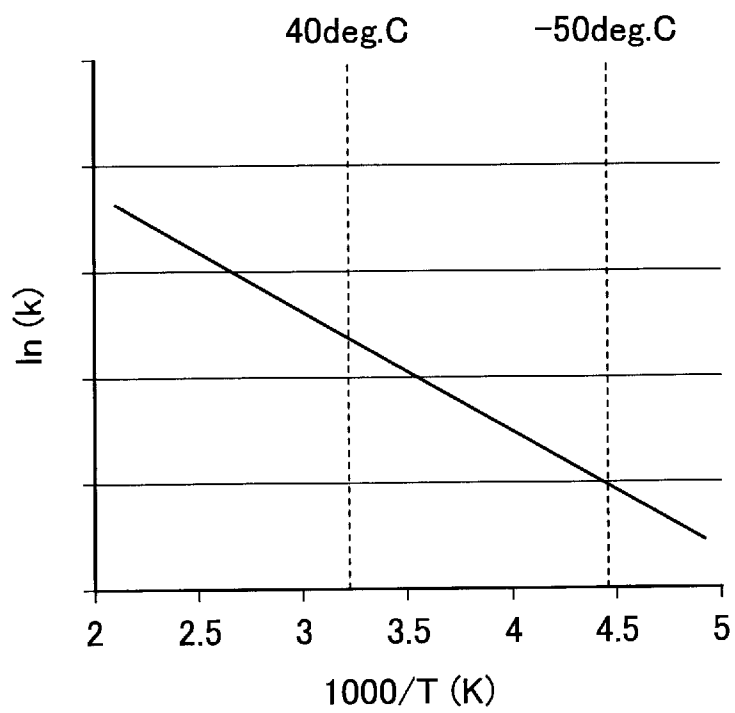
[図13]



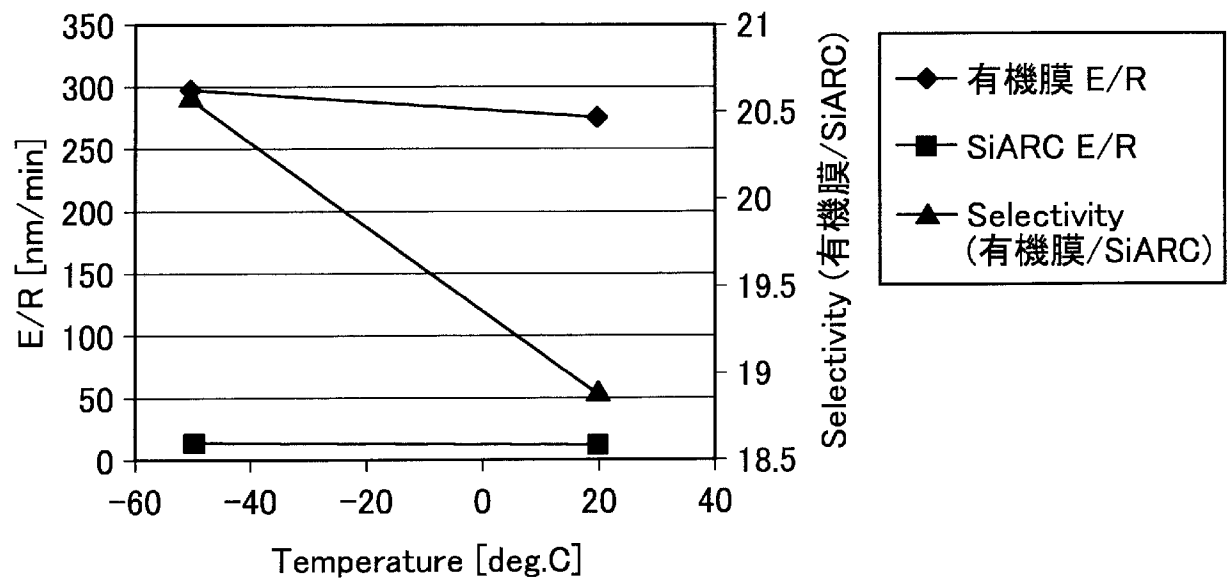
[図14]



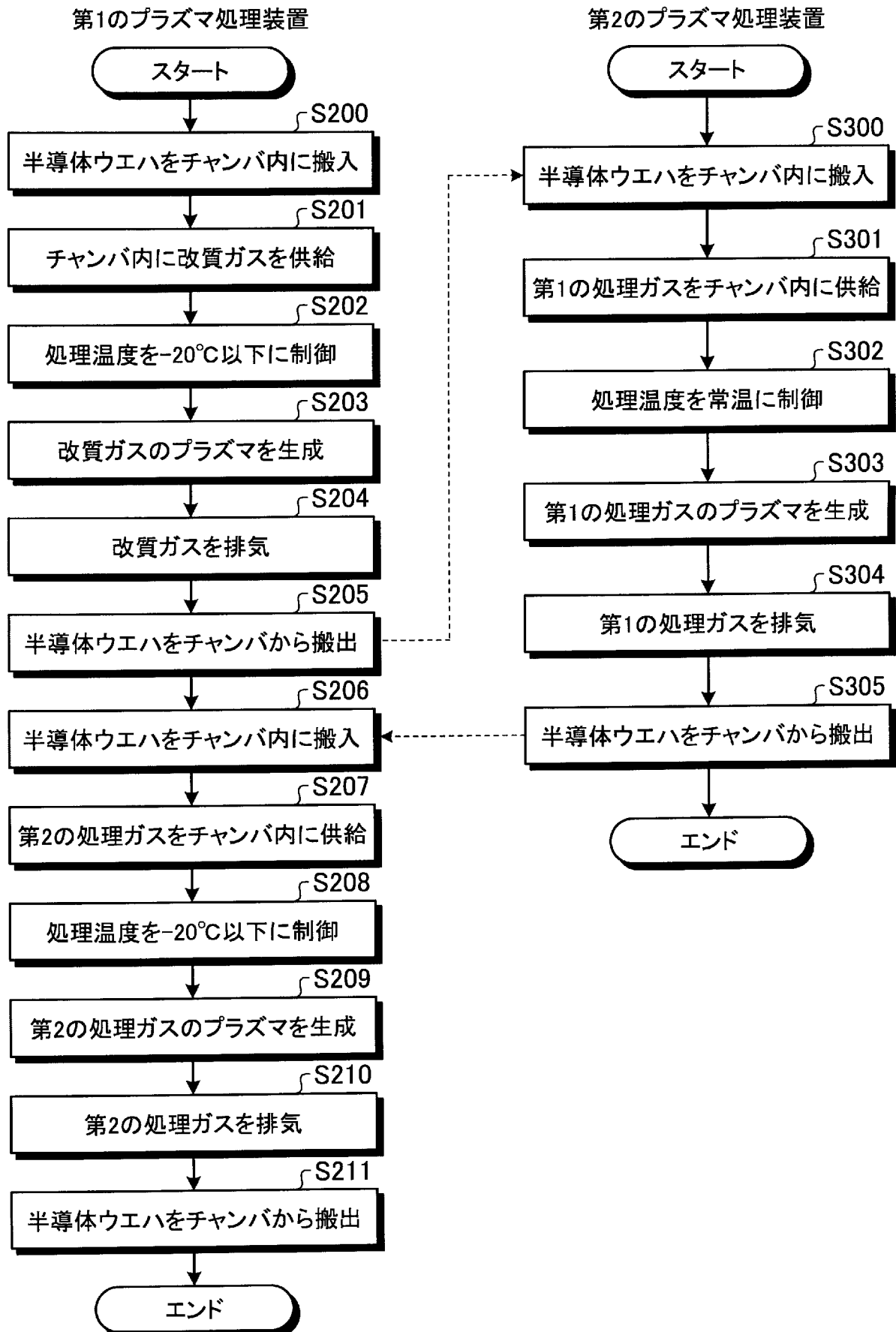
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065, H05H1/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-82475 A (Tokyo Electron Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), entire text; all drawings & US 2014/0083975 A1	1-6
A	JP 2000-221698 A (Sony Corp.), 11 August 2000 (11.08.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2005-72518 A (Hitachi, Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text; all drawings & US 2005/0048787 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 September 2016 (07.09.16)

Date of mailing of the international search report

20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-243681 A (Tokyo Electron Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), entire text; all drawings & US 2005/0214683 A1 & US 2010/0040980 A1	1-6
A	JP 6-168918 A (Sony Corp.), 14 June 1994 (14.06.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2009-267352 A (Tokyo Electron Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text; all drawings & US 2009/0275207 A1 & CN 101552189 A & TW 200952069 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/3065, H05H1/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-82475 A (東京エレクトロン株式会社) 2014.05.08, 全文、 全図 & US 2014/0083975 A1	1-6
A	JP 2000-221698 A (ソニー株式会社) 2000.08.11, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP 2005-72518 A (株式会社日立製作所) 2005.03.17, 全文、全図 & US 2005/0048787 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 聡一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

50

3864

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-243681 A (東京エレクトロン株式会社) 2005. 09. 08, 全文、 全図 & US 2005/0214683 A1 & US 2010/0040980 A1	1-6
A	JP 6-168918 A (ソニー株式会社) 1994. 06. 14, 全文、全図 (ファミ リーなし)	1-6
A	JP 2009-267352 A (東京エレクトロン株式会社) 2009. 11. 12, 全文、 全図 & US 2009/0275207 A1 & CN 101552189 A & TW 200952069 A	1-6