



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201937596 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107145547

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/31 (2006.01)*

H01L21/316 (2006.01)

C23C16/52 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/25 日本

2017-247937

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：木原嘉英 KIHARA, YOSHIHIDE (JP)；橫山喬大 YOKOYAMA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：17 共 71 頁

(54)名稱

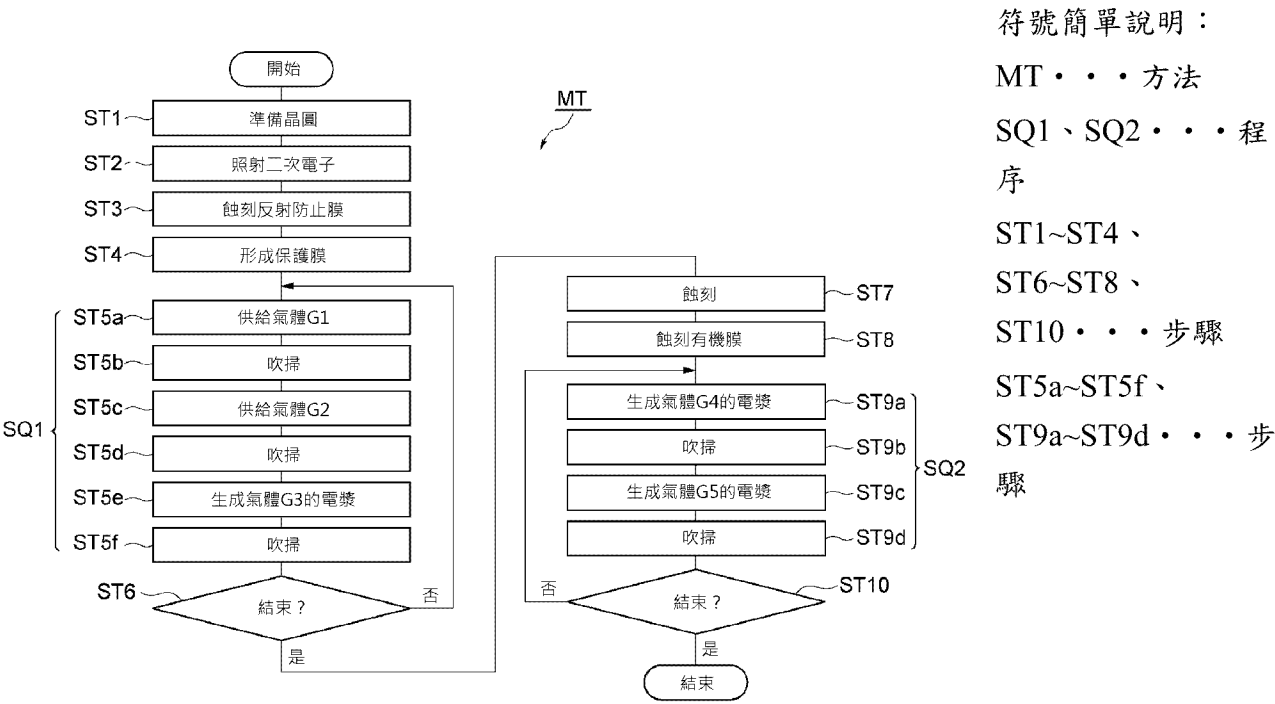
成膜方法

(57)摘要

被處理基板上的圖案形成中，為了伴隨高密集化之細微化，而提供抑制微粒產生之技術。一實施形態之方法，於形成在被處理基板上的圖案進行成膜，被處理基板在減壓環境下配置於設置在可進行電漿處理之空間的載置台，於空間配置上部電極，上部電極與載置台相對向，可供給高頻電力。該方法重複實行包含第一步驟及第二步驟之程序：該第一步驟，於被處理基板的圖案形成沉積膜；該第二步驟，藉由僅對上部電極供給電力，於空間產生電漿，而清洗空間。

A film forming method includes placing a substrate formed with a pattern on a pedestal provided in a space configured to perform a plasma processing therein under a reduced pressure environment; supplying radio-frequency electric power using an upper electrode disposed to face the pedestal in the space; and repeatedly executing a sequence including forming a film on the pattern of the substrate and cleaning the space by supplying electric power only to the upper electrode so as to generate plasma in the space.

指定代表圖：



【發明說明書】

【中文發明名稱】 成膜方法

【英文發明名稱】 FILM FORMING METHOD

【技術領域】

【0001】

本發明之實施形態係關於一種成膜方法。

【先前技術】

【0002】

由於伴隨電子設備之高密集化的細微化，在被處理基板上的圖案形成中，需要控制高精度之最小線寬（CD：Critical Dimension，臨界尺寸）。作為電漿蝕刻中之最小線寬的變動之要因，一般而言，可列舉：在電漿生成的處理空間露出之電漿處理裝置的構成零件（例如，產生電漿之處理容器的內壁面、與處理容器連接之各種配管的內壁面等）之表面的狀態改變。前人已開發出各種對應於此等電漿處理裝置的構成零件之表面的狀態改變之技術（例如參考專利文獻1～3）。

〔習知技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0003】

專利文獻1：日本特開2016-072625號公報

專利文獻2：日本特開2014-053644號公報

專利文獻3：日本特開2017-073535號公報

【發明內容】

〔本發明所欲解決的問題〕

【0004】

在電漿處理中，有產生可能成為製品缺陷之要因的微粒之情況。微粒，可能從在處理空間露出之電漿處理裝置的構成零件之表面產生，附著於晶圓上，造成製品不良。由於因微粒附著於圖案上而妨礙轉印，故微粒可能妨礙高精度之最小線寬的實現。因此，在被處理基板上的圖案形成中，為了伴隨高密度化之細微化，而期望用於抑制微粒產生之技術。

〔解決問題之技術手段〕

【0005】

一態樣中，提供一種成膜方法，於形成在被處理基板上的圖案進行成膜。被處理基板在減壓環境下配置於設置在可進行電漿處理之空間的載置台，於空間配置上部電極，上部電極與載置台相對向，可供給高頻電力。該成膜方法，重複實行包含第一步驟與第二步驟之程序：該第一步驟，於被處理基板的圖案形成沉積膜；第二步驟，藉由僅對上部電極供給電力，於空間產生電漿，而清洗空間。

【0006】

上述成膜方法中，在每次藉由實行一次第一步驟而形成沉積膜時清洗實行過第一步驟的空間，故藉由清洗使形成在此一空間的沉積膜之去除變得容易。

【0007】

在一實施形態，第一步驟，包含如下步驟：往空間供給包含前驅物之材料的第一氣體，將前驅物吸附於圖案之表面；以及產生第二氣體之電漿，對前驅物供給電漿。

如此地，在形成沉積膜之第一步驟，首先，藉由包含前驅物之材料的第一氣體，將前驅物吸附於被處理基板的圖案之表面，而後，藉由對該前驅物供給第二氣體之電漿，而於被處理基板的圖案之表面形成沉積膜。因此，藉由與ALD法（ALD：Atomic Layer Deposition，原子層沉積）同樣之方法，可於被處理基板的圖案之表面形成沉積膜。

【0008】

在一實施形態，該第一氣體，為胺基矽烷系氣體；第二氣體，含有氧或氮。此外，在第二步驟，於空間產生第三氣體之電漿；第三氣體，含有鹵素化合物。

【0009】

在一實施形態，第一氣體之胺基矽烷系氣體，包含具有1～3個矽原子之胺基矽烷。此外，在一實施形態，第一氣體之胺基矽烷系氣體，可包含具有1～3個胺基之胺基矽烷。

【0010】

在一實施形態，第一氣體，含有鹵化鎢。此外，在一實施形態，第一氣體，含有四氯化鈦或四（二甲胺基）鈦。此外，在一實施形態，第一氣體，含有鹵化硼。

【0011】

在一實施形態，第一步驟（下稱步驟a），包含如下步驟：往空間供給包含電子給予性之第一置換基的第一氣體（以下，在使用於步驟a中之情況，稱作氣體a1），將第一置換基吸附於圖案之表面；以及對第一置換基供給包含電子吸引性之第二置換基的第二氣體（以下，在使用於步驟a中之情況，稱作氣體a2）。

如此地，在形成沉積膜之步驟a，首先，藉由包含電子給予性之第一置換基的氣體a1，將第一置換基吸附於被處理基板的圖案之表面，而後，藉由對該第

一置換基供給包含電子吸引性之第二置換基的氣體a2而生成聚合反應，藉由聚合反應可於被處理基板的圖案之表面形成沉積膜。

【0012】

在一實施形態，上述步驟a，藉由異氰酸酯與胺的聚合反應、或異氰酸酯與具有羥基之化合物的聚合反應，形成沉積膜。

〔本發明之效果〕

【0013】

如同上述說明，在被處理基板上的圖案形成中，為了伴隨高密度化之細微化，提供抑制微粒產生之技術。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1係顯示一實施形態的被處理基板之處理方法的流程圖。

圖2係顯示實行圖1所示的方法所使用之一實施形態的電漿處理裝置之一例的圖。

圖3係示意作為一例在一實施的被處理基板之處理方法中區分的被處理基板之主面的複數區域之一部分的圖。

圖4具備(a)部、(b)部、(c)部、(d)部，係顯示圖1所示的各步驟之實施前及實施後的被處理基板之狀態的剖面圖。

圖5具備(a)部、(b)部、(c)部，係顯示圖1所示之方法的各步驟之實施後的被處理基板之狀態的剖面圖。

圖6係顯示圖1所示之方法的各步驟之實行中的氣體供給及高頻電源供給之狀態的圖。

圖7具備(a)部、(b)部、(c)部，係圖1所示之方法的保護膜之形成樣子的示意圖。

圖8係藉由圖1所示之方法形成的保護膜之膜厚與被處理基板的主面之溫度的關係之示意圖。

圖9具備(a)部、(b)部、(c)部，係顯示圖1所示之方法的被蝕刻層之蝕刻原理的圖。

圖10係顯示圖2所示的處理容器之內側的膜之形成態樣的圖。

圖11係表現圖1所示之清洗步驟的實行時間或圖1所示之清洗步驟所使用的高頻電力，與清洗所造成之膜的殘存厚度之相關性的圖。

圖12係表現圖2所示之處理容器內的位置與電漿密度之相關性的圖。

圖13係表現圖2所示之處理容器內的位置與離子能量之相關性的圖。

圖14係顯示被處理基板之每一片的處理時間之細節的圖。

圖15係表現被處理基板之每一片之薄膜形成步驟的重複次數與處理時間之相關性的圖。

圖16係氣體供給系統的概要圖。

圖17係使用圖16所示之氣體供給系統的情況之上部電極的概略剖面圖。

【實施方式】

【0015】

以下，參考附圖，茲就各種實施形態詳細地予以說明。另，對於各附圖中相同或相當之部分給予相同符號。圖1為，顯示一實施形態的被處理基板（以下亦稱作品圓W）之處理方法的流程圖。圖1所示之方法MT，為將被處理基板成膜之成膜方法的一實施形態。方法MT（被處理基板之處理方法），藉由圖2所示之電漿處理裝置10實行。

【0016】

圖2為，顯示實行圖1所示的方法MT所使用之一實施形態的電漿處理裝置之一例的圖。於圖2，概略地顯示可在方法MT的各種實施形態利用之電漿處理裝置10的剖面構造。如圖2所示，電漿處理裝置10，為具備平行平板的電極之電漿蝕刻裝置，具備處理容器12。

【0017】

處理容器12，例如具有略圓筒形狀，界定處理空間Sp。處理容器12，例如具有鋁材料，對處理容器12的內壁面施行陽極氧化處理。使處理容器12安全接地。

【0018】

於處理容器12的底部上，設置例如略圓筒狀之支持部14。支持部14，例如具有絕緣材料。支持部14之絕緣材料，可如同石英般地包含氧。支持部14，在處理容器12內，從處理容器12的底部往鉛直方向（從底部朝向頂棚側的上部電極30之方向）延伸。

【0019】

於處理容器12內，設置載置台PD。載置台PD，藉由支持部14支持。載置台PD，在載置台PD的頂面中保持晶圓W。晶圓W之主面，位於與載置台PD的頂面接觸之晶圓W背面的相反側，朝向上部電極30。載置台PD，具備下部電極LE及靜電吸盤ESC。下部電極LE，包含第一板18a及第二板18b。

【0020】

第一板18a及第二板18b，例如具有鋁等金屬材料，例如具有略圓盤形狀。第二板18b，設置於第一板18a上，與第一板18a電性連接。

【0021】

於第二板18b上，設置靜電吸盤ESC。靜電吸盤ESC，具有將導電膜，即電極，配置於一對絕緣層之間或一對絕緣片之間的構造。靜電吸盤ESC之電極，經由開關23而與直流電源22電性連接。晶圓W，在載置於載置台PD之情況，與靜電吸盤ESC接觸。

【0022】

晶圓W的背面（主面之相反側的面），與靜電吸盤ESC接觸。靜電吸盤ESC，藉由因來自直流電源22之直流電壓所產生的庫侖力等靜電力，吸附晶圓W。藉此，靜電吸盤ESC，可保持晶圓W。

【0023】

於第二板18b之邊緣部上，以包圍晶圓W的邊緣及靜電吸盤ESC之方式配置對焦環FR。對焦環FR，係為了改善蝕刻的均一性而設置。對焦環FR，具有依蝕刻對象之膜材料而適宜選擇之材料，例如可具有石英材料。

【0024】

於電漿處理裝置10，設置調節晶圓W的溫度之溫度調節部HT。溫度調節部HT，內建於靜電吸盤ESC。溫度調節部HT，與加熱器電源HP連接。藉由從加熱器電源HP對溫度調節部HT供給電力，而調節靜電吸盤ESC的溫度，調節載置於靜電吸盤ESC上之晶圓W的溫度。另，溫度調節部HT，亦可嵌入至第二板18b內。

【0025】

溫度調節部HT，具備發熱之複數加熱元件、及分別檢測該複數加熱元件各自的周圍溫度之複數溫度感測器。複數加熱元件，在將晶圓W於靜電吸盤ESC上對準載置的情況，如圖3所示地於晶圓W之主面的每一複數區域ER分別設置。圖3為，作為一例，示意在方法MT中區分的晶圓W之主面的複數區域ER之一部分的圖。後述控制部Cnt，在將晶圓W於靜電吸盤ESC上對準載置的情況，將和晶圓W之主面的複數區域ER分別對應之加熱元件及溫度感測器，與區域ER對應

而辨識。控制部Cnt，可將區域ER、與和區域ER對應之加熱元件及溫度感測器，在每一複數區域ER，例如藉由數字或文字等編號等而識別。控制部Cnt，藉由設置在和一個區域ER相對應之處的溫度感測器，檢測該一個區域ER的溫度，藉由設置在和該一個區域ER相對應之處的加熱元件，施行對於該一個區域ER的溫度調節。另，在晶圓W載置於靜電吸盤ESC上之情況藉由一個溫度感測器檢測出的溫度，與晶圓W中的該溫度感測器上之區域ER的溫度相同。

【0026】

於第二板18b之內部，設置冷媒流路24。冷媒流路24，構成溫度調節機構。從設置於處理容器12之外部的急冷器單元（圖示略），經由配管26a而往冷媒流路24供給冷媒。往冷媒流路24供給之冷媒，經由配管26b而返回急冷器單元。如此地，以使冷媒循環的方式，往冷媒流路24供給冷媒。藉由控制此冷媒的溫度，而可控制由靜電吸盤ESC支持之晶圓W的溫度。於電漿處理裝置10，設置氣體供給管線28。氣體供給管線28，將來自熱傳氣體供給機構的熱傳氣體，例如He氣體，往靜電吸盤ESC的頂面與晶圓W的背面之間供給。

【0027】

電漿處理裝置10，具備上部電極30。上部電極30，設置於處理容器12內之頂棚側（處理容器12內設置有支持部14之側的相反側）。上部電極30，在載置台PD之上方中，與載置台PD對向配置。

【0028】

下部電極LE與上部電極30，彼此略平行地設置，構成平行平板電極。在上部電極30與下部電極LE之間，提供用於對晶圓W施行電漿處理之處理空間Sp。上部電極30，藉由絕緣性遮蔽構件32，支持在處理容器12之上部。絕緣性遮蔽構件32，具有絕緣材料，例如可如石英般地包含氧。上部電極30，可包含電極

板34及電極支持體36。電極板34面向處理空間Sp，於電極板34設置複數氣體噴吐孔34a。

【0029】

電極板34，在一實施形態，含有矽（以下亦稱作Si）。在其他實施形態，電極板34，可含有氧化矽（SiO₂）。

【0030】

電極支持體36，以可任意裝卸的方式支持電極板34，例如可具有鋁等導電性材料。電極支持體36，可具備水冷構造。於電極支持體36之內部，設置氣體擴散室36a。從氣體擴散室36a，使與氣體噴吐孔34a相連通之複數氣體流通孔36b往下方延伸。

【0031】

電漿處理裝置10，具備第一高頻電源62及第二高頻電源64。第一高頻電源62，為產生電漿生成用的第一高頻電力之電源，其產生27～100〔MHz〕之頻率，在一例中為60〔MHz〕之頻率的高頻電力。此外，第一高頻電源62，具備脈衝規格，例如，能夠以頻率0.1～50〔kHz〕，功率5～100%控制。

【0032】

第一高頻電源62，經由匹配器66而與上部電極30相連接。匹配器66，係用於將第一高頻電源62的輸出阻抗與負載側（下部電極LE側）的輸入阻抗匹配之電路。另，第一高頻電源62，亦可經由匹配器66而與下部電極LE相連接。

【0033】

第二高頻電源64，為產生用於將離子往晶圓W引入的第二高頻電力，即高頻偏壓電力之電源，其產生400〔kHz〕～40.68〔MHz〕的範圍內之頻率，在一例中為13.56〔MHz〕之頻率的高頻偏壓電力。此外，第二高頻電源64，具備脈衝規格，例如，能夠以頻率0.1～50〔kHz〕，功率5～100%控制。

【0034】

第二高頻電源64，經由匹配器68而與下部電極LE相連接。匹配器68，係用於將第二高頻電源64的輸出阻抗與負載側（下部電極LE側）的輸入阻抗匹配之電路。

【0035】

電漿處理裝置10，進一步具備電源70。電源70，與上部電極30連接。電源70，對上部電極30，施加用於將存在於處理空間Sp內的陽離子往電極板34引入之電壓。在一例中，電源70，為產生負的直流電壓之直流電源。若從電源70對上部電極30施加此等電壓，則存在於處理空間Sp的陽離子，撞擊電極板34。藉此，可從電極板34釋出二次電子及/或矽。

【0036】

於處理容器12內的底部側（處理容器12內之頂棚側的相反側，係處理容器12內設置有支持部14的側），且為支持部14與處理容器12的側壁之間，設置排氣板48。排氣板48，例如可將 Y_2O_3 等陶瓷被覆於鋁材。於處理容器12且係排氣板48之下方，設置排氣口12e。

【0037】

排氣口12e，經由排氣管52而與排氣裝置50連接。排氣裝置50，例如具備渦輪分子泵等真空泵，可將處理容器12之處理空間Sp內的空間減壓至期望之真空度。於處理容器12的側壁設置晶圓W之搬出入口12g，搬出入口12g可藉由閘閥54開閉。

【0038】

電漿處理裝置10，如同後述，供給含有有機物之胺基矽烷系氣體，故電漿處理裝置10，具備使供給含有有機物之胺基矽烷系氣體的配管、與供給其他處理氣體（例如氧氣）的配管分離之後混合（post-mix）構造。含有有機物之胺基

矽烷系氣體反應性較高，故在藉由同一配管施行含有有機物之胺基矽烷系氣體的供給與其他處理氣體的供給之情況，吸附於配管內的含有有機物之胺基矽烷系氣體的成分，與其他處理氣體的成分反應，有此反應所產生之反應產物沉積在配管內的情況。

【0039】

沉積在配管內之反應產物，不易進行清洗等之去除，可能成為微粒的原因、及在配管的位置接近電漿區的情況之異常放電的原因。因此，含有有機物之胺基矽烷系氣體的供給、與其他處理氣體的供給，必須分別以不同的配管施行。藉由電漿處理裝置10的後混合構造，分別藉由不同的配管，施行含有有機物之胺基矽烷系氣體的供給、與其他處理氣體的供給。

【0040】

電漿處理裝置10的後混合構造，至少具備二條配管（氣體供給管38、氣體供給管82）。氣體供給管38與氣體供給管82，皆經由閥群42及流量控制器群45，而與氣體源群40連接。

【0041】

氣體源群40，具備複數氣體源。複數氣體源，可包含：含有有機物的胺基矽烷系氣體（例如氣體G1所含的氣體）之氣體源、氟碳化合物系氣體（ C_xF_y 氣體（ x 、 y 為1～10的整數））（例如在步驟ST3及步驟ST7中使用的氣體，與氣體G4所含的氣體）之氣體源、包含氧原子的氣體（氧氣等）（例如氣體G2所含的氣體）之氣體源、包含氟原子的氣體（例如氣體G3所含的氣體）之氣體源、包含氮原子的氣體（例如在步驟ST8中使用的氣體）之氣體源、包含氫原子的氣體（例如在步驟ST8中使用的氣體）之氣體源、及Ar氣體（例如氣體G5所含的氣體、吹掃氣體、及逆流防止氣體）等惰性氣體之氣體源等各種氣體之氣體源。

【0042】

作為含有有機物之胺基矽烷系氣體，可使用具有較少的胺基數目之分子構造的氣體，例如可使用單胺基矽烷（ $\text{H}_3\text{-Si-R}$ （ R 為包含有機物、將其置換亦可之胺基））。上述含有有機物之胺基矽烷系氣體（後述氣體G1所含的氣體），可包含具有1~3個矽原子之胺基矽烷，或可包含具有1~3個胺基之胺基矽烷。

【0043】

具有1~3個矽原子之胺基矽烷，可為具有1~3個胺基之甲矽烷（單胺基矽烷）、具有1~3個胺基之乙矽烷、或具有1~3個胺基之丙矽烷。進一步，上述胺基矽烷，可具備將其置換亦可之胺基。進一步，上述胺基，可由甲基、乙基、丙基、及丁基之任一置換。進一步，上述甲基、乙基、丙基、或丁基，可由鹵素置換。

【0044】

作為氟碳化合物系氣體，可使用 CF_4 氣體、 C_4F_6 氣體、 C_4F_8 氣體等任意氟碳化合物系氣體。作為惰性氣體，可使用氮氣、 Ar 氣體、 He 氣體等任意氣體。

【0045】

閥群42包含複數閥，流量控制器群45包含質量流量控制器等複數流量控制器。氣體源群40之複數氣體源，分別經由閥群42之對應的閥、及流量控制器群45之對應的流量控制器，而與氣體供給管38及氣體供給管82連接。因此，電漿處理裝置10，可將來自從氣體源群40之複數氣體源中選出的一個以上之氣體源的氣體，以個別調整之流量，往處理容器12之處理空間 Sp 內供給。

【0046】

於處理容器12，設置氣體導入口36c。氣體導入口36c，設置於在處理容器12內配置於載置台PD上的晶圓W之上方。氣體導入口36c，與氣體供給管38之一端相連接。氣體供給管38之另一端，與閥群42相連接。

【0047】

氣體導入口36c，設置於電極支持體36。氣體導入口36c，經由氣體擴散室36a，往處理空間Sp導入包含氟碳化合物系氣體的氣體、包含氧原子的氣體、包含氟原子的氣體、包含氮原子及氫原子的氣體、Ar氣體、吹掃氣體（包含惰性氣體等的氣體）、逆流防止氣體（包含惰性氣體等的氣體）等。將從氣體導入口36c，經由氣體擴散室36a而往處理空間Sp供給的上述各種氣體，往晶圓W上方且位於晶圓W與上部電極30之間的空間區域供給。

【0048】

於處理容器12，設置氣體導入口52a。氣體導入口52a，設置於在處理容器12內配置於載置台PD上的晶圓W之側方。氣體導入口52a，與氣體供給管82之一端相連接。氣體供給管82之另一端，與閥群42相連接。

【0049】

氣體導入口52a，設置於處理容器12的側壁。氣體導入口52a，往處理空間Sp，導入包含含有有機物之胺基矽烷系氣體的氣體、逆流防止氣體（包含惰性氣體等的氣體）等。將從氣體導入口52a往處理空間Sp供給的上述各種氣體，從晶圓W之側方，往晶圓W上方且位於晶圓W與上部電極30之間的空間區域供給。

【0050】

與氣體導入口36c連接的氣體供給管38，和與氣體導入口52a連接的氣體供給管82，彼此不相交。換而言之，包含氣體導入口36c及氣體供給管38之氣體供給路徑，和包含氣體導入口52a及氣體供給管82之氣體供給路徑，彼此不相交。

【0051】

電漿處理裝置10中，沿著處理容器12之內壁以可任意裝卸的方式設置防沉積遮蔽件46。防沉積遮蔽件46，亦設置於支持部14之外周。防沉積遮蔽件46，防止蝕刻副產物（沉積物）附著於處理容器12，例如可將 Y_2O_3 等陶瓷被覆於鋁材。防沉積遮蔽件，除了 Y_2O_3 以外，例如亦可具有如石英般包含氧之材料。

【0052】

控制部Cnt，為具備處理器、記憶部、輸入裝置、顯示裝置等之電腦，控制圖2所示之電漿處理裝置10的各部。控制部Cnt，在電漿處理裝置10中，與閥群42、流量控制器群45、排氣裝置50、第一高頻電源62、匹配器66、第二高頻電源64、匹配器68、電源70、加熱器電源HP、急冷器單元等連接。

【0053】

控制部Cnt，在圖1所示之方法MT的各步驟中依照用於控制電漿處理裝置10的各部之電腦程式（依據輸入的配方之程式）而運作，送出控制訊號。藉由來自控制部Cnt之控制訊號，控制電漿處理裝置10的各部。

【0054】

控制部Cnt，具體而言，在圖2所示之電漿處理裝置10中，利用控制訊號，而可控制從氣體源群40供給的氣體之選擇及流量、排氣裝置50之排氣、來自第一高頻電源62及第二高頻電源64之電力供給、來自電源70之電壓施加、加熱器電源HP之電力供給、來自急冷器單元之冷媒流量及冷媒溫度等。

【0055】

另，本說明書中所揭露的被處理基板之處理方法MT的各步驟，可藉由以控制部Cnt所進行之控制使電漿處理裝置10的各部運作而實行。於控制部Cnt之記憶部，以可任意讀取的方式，收納用於實行方法MT之電腦程式、及實行方法MT所使用之各種資料。

【0056】

再度參考圖1，對方法MT詳細地予以說明。以下，茲就在方法MT的實行所使用之電漿處理裝置10的例子進行說明。此外，下述說明中，進一步一同參考圖1～圖3及圖4～圖10。

【0057】

圖4具備(a)部、(b)部、(c)部、(d)部，係顯示圖1所示的各步驟之實施前及實施後的晶圓W之狀態的剖面圖。圖5具備(a)部、(b)部、(c)部，係顯示圖1所示之方法的各步驟之實施後的晶圓W之狀態的剖面圖。圖6係顯示圖1所示之方法MT的各步驟之實行中的氣體供給及高頻電源供給之狀態的圖。圖7具備(a)部、(b)部、(c)部，係圖1所示之方法MT的保護膜SX之形成樣子的示意圖。圖8係藉由圖1所示之方法MT的成膜步驟(程序SQ1及步驟ST6)成膜之保護膜SX的膜厚與晶圓W之主面的溫度之關係的示意圖。圖9具備(a)部、(b)部、(c)部，係顯示圖1所示之方法MT的被蝕刻層EL之蝕刻原理的圖。圖10係顯示處理容器12之內側的膜之形成態樣的圖。

【0058】

方法MT，係於形成在晶圓W上的圖案(由形成在晶圓W的表面之凹凸所界定的圖案，例如由後述遮罩MK1所界定的圖案)成膜之成膜方法。載置台PD設置在可進行電漿處理之處理空間Sp，在減壓環境下將晶圓W配置於載置台PD。如同上述，電漿處理裝置10中，於處理空間Sp配置上部電極30，上部電極30與載置台PD相對向，可供給高頻電力。如圖1所示，方法MT，具備步驟ST1～步驟ST10。方法MT，具備程序SQ1、程序SQ2。首先，步驟ST1中，作為圖2所示之晶圓W，準備圖4的(a)部所示之晶圓W。步驟ST1中，如圖10之狀態CON1所示，位於處理容器12之內側的電漿處理裝置10之全部構成零件的表面(例如，產生電漿之處理容器12的內壁面等，以下有單稱作處理容器12之內側的表面之情況)，往處理空間Sp露出。

【0059】

在步驟ST1中準備之晶圓W，如圖4的(a)部所示，具備基板SB、被蝕刻層EL、有機膜OL、反射防止膜AL、及遮罩MK1。被蝕刻層EL，設置於基板SB上。被蝕刻層EL為具備相對於有機膜OL會被選擇性地蝕刻之材料的層，係使用絕緣

膜。被蝕刻層EL，例如可具備氧化矽。另，被蝕刻層EL，有具備多晶矽等其他材料之情況。

【0060】

有機膜OL，設置於被蝕刻層EL上。有機膜OL，為含碳的層，例如為SOH（旋塗硬罩）層。反射防止膜AL，為含矽的反射防止膜，設置於有機膜OL上。遮罩MK1，設置於反射防止膜AL上。遮罩MK1，為具備光阻材料之光阻遮罩，藉由以光微影技術將光阻層圖案化而予以製作。遮罩MK1，部分地覆蓋反射防止膜AL。遮罩MK1，區畫出使反射防止膜AL部分地露出之開口。遮罩MK1的圖案，例如為線與間距圖案。另，遮罩MK1，可具備在俯視時提供圓形之開口的圖案。抑或，遮罩MK1，可具備在俯視時提供橢圓形之開口的圖案。

【0061】

在步驟ST1，準備圖4的（a）部所示之晶圓W，將晶圓W收納於電漿處理裝置10的處理容器12之處理空間Sp內，載置於載置台PD上。

【0062】

在接續步驟ST1的步驟ST2，對晶圓W照射二次電子。具體而言，經由氣體供給管38從氣體導入口36c往處理容器12之處理空間Sp內供給氫氣及稀有氣體，從第一高頻電源62供給高頻電力，藉以生成電漿。此外，藉由電源70，對上部電極30施加負的直流電壓。藉此，將處理空間Sp中的陽離子往上部電極30引入，該陽離子撞擊上部電極30。藉由使陽離子撞擊上部電極30，而從上部電極30釋出二次電子。藉由對晶圓W照射釋出的二次電子，而將遮罩MK1改質。於步驟ST2結束時，吹掃處理容器12之處理空間Sp內。

【0063】

對上部電極30施加之負的直流電壓之絕對值的級別高之情況，藉由使陽離子撞擊電極板34，而將該電極板34之構成材料，即矽，與二次電子一同釋出。

釋出的矽，與從暴露於電漿的電漿處理裝置10之構成零件釋出的氧結合。該氧，例如從支持部14、絕緣性遮蔽構件32、及防沉積遮蔽件46等構件釋出。藉由此等矽與氧的結合，生成氧化矽之化合物，該氧化矽之化合物沉積於晶圓W上，覆蓋保護遮罩MK1。

【0064】

藉由此等改質與保護的效果，抑制後續步驟所產生之遮罩MK1的損傷。另，在步驟ST2，亦可為了照射二次電子所進行的改質與保護膜的形成，使第二高頻電源64之偏壓電力為最低限度，抑制矽的釋出。

【0065】

在接續步驟ST2之步驟ST3，蝕刻反射防止膜AL。具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，如圖6的符號SRa所示，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給包含氟碳化合物系氣體的氣體。此一情況，如圖6的符號SRb所示，並未從氣體導入口52a供給氣體，抑或如圖6的符號SRb之虛線所示，經由氣體供給管82及氣體導入口52a，往處理容器12之處理空間Sp內供給逆流防止氣體。

【0066】

而後，如圖6的符號SRc所示地從第一高頻電源62供給高頻電力，如圖6的符號SRd所示地從第二高頻電源64供給高頻偏壓電力。藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，設定為預先設定之壓力。藉此，生成氟碳化合物系氣體之電漿。

【0067】

生成之電漿中的含氟之活性種，蝕刻反射防止膜AL之全域中的從遮罩MK1露出之區域。藉由此一蝕刻，如圖4的(b)部所示，從反射防止膜AL形成遮罩ALM。藉由步驟ST3形成之對於有機膜OL的遮罩，具備遮罩MK1與遮罩ALM。

【0068】

在接續步驟ST3的步驟ST4，與步驟ST2之方法同樣地，如圖4的（c）部所示，於遮罩MK1之表面、遮罩ALM之表面、有機膜OL之表面，形成氧化矽的保護膜PF。於步驟ST4結束時，吹掃處理容器12之處理空間Sp內。另，亦可於步驟ST3後，不施行步驟ST4而實程序SQ1。

【0069】

接續步驟ST4，在圖1所示之方法MT，將程序SQ1執行一次以上。程序SQ1，具備步驟ST5a～步驟ST5f。程序SQ1，具備：第一步驟（步驟ST5a～步驟ST5d），於晶圓W的圖案形成沉積膜（構成保護膜SX的薄膜）；以及第二步驟（步驟ST5e～步驟ST5f），接續第一步驟，藉由僅對上部電極30供給電力，於處理空間Sp產生電漿，而清洗處理空間Sp。包含程序SQ1及步驟ST6的成膜步驟，如圖4的（d）部所示，包含：薄膜形成步驟（步驟ST5a、步驟ST5b、步驟ST5c、步驟ST5d），藉由與ALD法（ALD：Atomic Layer Deposition，原子層沉積）同樣之方法，對收納於電漿處理裝置10的處理容器12內之晶圓W的主面保形地形成薄膜（構成保護膜SX的膜）；以及清洗步驟（步驟ST5e、步驟ST5f），接續薄膜形成步驟，清洗處理容器12內之位於晶圓W的上方（處理容器12內的頂棚側）之區域。

【0070】

成膜步驟，將包含薄膜形成步驟與清洗步驟之程序SQ1，經由步驟ST6而重複執行，如圖4的（d）部所示地於晶圓W之主面形成保護膜SX。在程序SQ1的1次執行中，藉由執行薄膜形成步驟而於晶圓W之主面形成薄膜（構成保護膜SX的膜），並將起因於該薄膜之形成而形成在處理容器12的內側之薄膜（圖10所示之薄膜SXa）中位於處理容器12的上部（處理容器12內的頂棚側）之部分，藉由執行清洗步驟而去除。

【0071】

在步驟ST5a，往處理空間Sp供給包含前驅物(層Ly1)之材料的第一氣體(氣體G1)，將此前驅物吸附於圖案(由遮罩MK1所界定的圖案)之表面。在步驟ST5a，往處理容器12之處理空間Sp內，導入氣體G1。具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，如圖6的符號SRb所示，經由氣體供給管82及氣體導入口52a，往處理容器12之處理空間Sp內供給氣體G1。此一情況，如圖6的符號SRa所示，並未從氣體導入口36c供給氣體，抑或如圖6的符號SRa之虛線所示，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給逆流防止氣體。

【0072】

在步驟ST5a，如圖6的符號SRc、符號SRd所示，並未生成氣體G1之電漿。氣體G1，例如為含有有機物之胺基矽烷系氣體。氣體G1，作為含有有機物之胺基矽烷系氣體，包含單胺基矽烷($\text{H}_3\text{-Si-R}$ (R為胺基))。

【0073】

如圖7的(a)部所示，氣體G1的分子，作為反應前驅物附著在晶圓W之主面。氣體G1的分子(例如單胺基矽烷)，藉由依據化學鍵結之化學吸附而附著於晶圓W之主面，不使用電漿。在步驟ST5a，晶圓W的溫度，為攝氏0度以上且為遮罩MK1所含之材料的玻璃轉移溫度以下(例如攝氏200度以下)之程度。

【0074】

另，若為在該溫度範圍可藉由化學鍵結附著於表面且含有矽者，則亦可利用單胺基矽烷以外的氣體。關於二胺基矽烷($\text{H}_2\text{-Si-R}_2$ (R為胺基))及三胺基矽烷(H-Si-R_3 (R為胺基))，具有較單胺基矽烷更為複雜的分子構造，故在使用其等作為氣體G1之情況中，為了實現均一的膜之形成，亦有為了使胺基自分解而施行熱處理的情況。

【0075】

作為一例，於氣體G1選擇單胺基矽烷系氣體之理由，係因單胺基矽烷具備具有較高的負電性且具有極性的分子構造，故可較簡單地進行化學吸附。藉由使氣體G1的分子附著在晶圓W之主面而形成的層Ly1（參考圖7的（b）部），由於該附著為化學吸附，故成為接近單分子層（單層）之狀態。

【0076】

單胺基矽烷的胺基（R）越小，吸附於晶圓W之主面的分子之分子構造亦變小，故起因於分子大小的位阻降低，因此，可將氣體G1的分子均一地吸附於晶圓W之主面，可對晶圓W之主面以均一的膜厚形成層Ly1。例如，藉由使氣體G1所包含的單胺基矽烷（ $\text{H}_3\text{-Si-R}$ ）與晶圓W之主面的OH基反應，而形成反應前驅物 $\text{H}_3\text{-Si-O}$ ，因而，形成 $\text{H}_3\text{-Si-O}$ 之單分子層，即層Ly1。因此，對晶圓W之主面，可將反應前驅物的層Ly1，無論晶圓W的圖案密度，而以均一的膜厚保形地形成。

【0077】

在接續步驟ST5a的步驟ST5b，吹掃處理容器12之處理空間Sp內的空間。具體而言，將在步驟ST5a中供給的氣體G1排氣。在步驟ST5b，作為吹掃氣體，亦可往處理容器12之處理空間Sp內供給氮氣等惰性氣體。亦即，步驟ST5b的吹掃，可為使惰性氣體往處理容器12之處理空間Sp內流通的氣體吹掃，或抽真空所進行的吹掃之任一吹掃。在步驟ST5b，可將過多地附著在晶圓W上的分子亦去除。藉由上述方式，反應前驅物的層Ly1成為極薄的單分子層。

【0078】

接續步驟ST5b的步驟ST5c，係產生第二氣體（氣體G2）之電漿，對前驅物（層Ly1，即由步驟ST5a形成的前驅物）供給該電漿的步驟。在ST5c，於處理容器12之處理空間Sp內生成氣體G2之電漿P1。步驟ST5c中，氣體G2的電漿P1生成時之晶圓W的溫度，為攝氏0度以上且為遮罩MK1所含之材料的玻璃轉移溫度以

下（例如攝氏200度以下）。具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，如圖6的符號SRa所示，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給包含氧（O）的氣體G2。氣體G2，含有氧或氮。氣體G2，例如可包含O₂氣體（氧氣）。此一情況，如圖6的符號SRb所示，並未從氣體導入口52a供給氣體，抑或如圖6的符號SRb之虛線所示，經由氣體供給管82及氣體導入口52a，往處理容器12之處理空間Sp內供給逆流防止氣體。

【0079】

而後，如圖6的符號SRc所示，從第一高頻電源62供給高頻電力，但如圖6的符號SRd所示，並未施加第二高頻電源64之偏壓電力。藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，設定為預先設定之壓力。另，亦可僅使用第二高頻電源64而不使用第一高頻電源62生成電漿。

【0080】

如同上述，藉由執行步驟ST5a，附著於晶圓W之主面的分子（構成層Ly1之單分子層之分子），包含矽與氫的結合。矽與氫的結合能，較矽與氧的結合能更低。因此，如圖7的（b）部所示，若生成包含氧氣的氣體G2之電漿P1，則生成氧的活性種，例如氧自由基，將構成層Ly1之單分子層之分子之氫置換為氧，如圖7的（c）部所示，將係氧化矽的層Ly2，形成為單分子層。

【0081】

在接續步驟ST5c的步驟ST5d，吹掃處理容器12之處理空間Sp內的空間。具體而言，將在步驟ST5c中供給的氣體G2排氣。在步驟ST5d，作為吹掃氣體，例如亦可往處理容器12之處理空間Sp內供給氮氣等惰性氣體。亦即，步驟ST5d的吹掃，可為使惰性氣體往處理容器12之處理空間Sp內流通的氣體吹掃，或抽真空所進行的吹掃之任一吹掃。

【0082】

如同上述說明，於步驟ST5b中施行吹掃，在接續步驟ST5b的步驟ST5c中將構成層Ly1的分子之氫置換為氧。因此，藉由執行薄膜形成步驟（步驟ST5a～步驟ST5d），於晶圓W之主面上，形成原子層級別之膜厚的薄膜（構成保護膜SX的膜）。藉由執行一次薄膜形成步驟，與ALD法同樣地，可將氧化矽的層Ly2，無論遮罩MK1的疏密，以薄而均一的膜厚保形地形成於晶圓W之主面上。進一步，由於執行薄膜形成步驟，如圖10之狀態CON2所示，薄膜SXa附著於處理容器12的內側之表面。

【0083】

接續步驟ST5d的步驟ST5e，清洗處理容器12內之位於晶圓W的上方之區域。更具體而言，步驟ST5e，清洗處理容器12之內側的上部電極30側之表面。在步驟ST5e，將因薄膜形成步驟之執行而附著於處理容器12的內側之表面的薄膜SXa中之附著於上部電極30側的表面之部分（處理容器12內之位於晶圓W上方的區域之部分），如圖10之狀態CON3所示地去除。

【0084】

步驟ST5e，於處理空間Sp產生第三氣體（氣體G3）之電漿。在步驟ST5e，於處理容器12之處理空間Sp內生成氣體G3之電漿。步驟ST5e，利用從位於晶圓W上方的上部電極30供給之高頻電力，於處理容器12內生成氣體G3之電漿。步驟ST5e，並未施加使用第二高頻電源64之偏電壓。具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，如圖6的符號SRa所示，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給氣體G3。此一情況，如圖6的符號SRb所示，並未從氣體導入口52a供給氣體，抑或如圖6的符號SRb之虛線所示，經由氣體供給管82及氣體導入口52a，往處理容器12之處理空間Sp內供給逆流防止氣體。

【0085】

在步驟ST5e，利用以下處理條件（下稱條件群CND）。亦即，條件群CND，具備下述條件：如圖6的符號SRc所示，從第一高頻電源62供給高頻電力，但如圖6的符號SRd所示，並未施加第二高頻電源64之偏壓電力。條件群CND，進一步具備寬能隙條件。本說明書中，寬能隙條件，係指電極間隔成為30〔mm〕以上之狀態。例如在壓力100〔mTorr〕之條件下，電極間隔未滿30〔mm〕的情況，實驗上確認取決於間隙長度之電子・離子密度的變動降低，因此，宜至少具有30〔mm〕以上之電極間隔。條件群CND，進一步具備下述條件：藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，設定為預先設定的較高之壓力。本說明書中，高的壓力，為約100〔mTorr〕以上之壓力。在100〔mTorr〕以上之壓力下，平均自由徑成為1〔mm〕以下，充分降低往晶圓W側的自由基、離子之入射，可抑制晶圓W側之蝕刻率。

【0086】

藉由步驟ST5e之上述處理條件（條件群CND），而使步驟ST5e之清洗的蝕刻率，在上部電極30側（處理容器12內的上部）較晶圓W側（處理容器12內的下部）更高。條件群CND，如同上述，具備：僅供給來自第一高頻電源62之高頻電力的條件、使處理容器12的處理空間Sp內之壓力為較高壓力的條件、及寬能隙條件。

【0087】

藉由條件群CND中之僅從第一高頻電源62供給高頻電力的條件，可使電漿密度及電子密度集中於上部電極30側。藉由條件群CND中之使處理容器12的處理空間Sp內之壓力為較高壓力的條件、與寬能隙條件，可使電漿密度及電子密度之各密度分布，更集中於上部電極30側。

【0088】

鞘 (Sheath) 寬，因電子密度的變動而改變，鞘電壓係由陽極/陰極比決定。本說明書中，陽極/陰極比，係指面積比，例如，可說係「將頂部電極30的面積和與頂部電極30導通之（與頂部電極30同電位之）部分的面積合併後的總面積」與「將底部電極LE的面積和與底部電極LE導通之（與底部電極LE同電位之）部分的面積合併後的總面積」之面積比。條件群CND中，陰極包含上部電極30，陽極包含晶圓W（下部電極LE）與處理容器12內的內壁，陽極側之區域較陰極側之區域相對更廣，故鞘電壓亦降低。

【0089】

因此，條件群CND中，電子密度及鞘電壓、及離子能量，如圖12及圖13所示，在遠離上部電極30之晶圓W側中充分降低，故在條件群CND使用的步驟ST5e之清洗中，蝕刻率，在晶圓W側，較上部電極30側更小。

【0090】

圖12表現處理容器12內的位置與電漿密度之相關性，圖12之橫軸表示處理容器12內的位置，圖12之縱軸表示電漿密度。圖13表現處理容器12內的位置與離子能量之相關性，圖13之橫軸表示處理容器12內的位置，圖13之縱軸表示離子能量。此處，電漿密度，係指電漿中之電子密度及離子密度。此外，電子密度與離子密度略相等，故電漿密度的增減，反映電子密度及離子密度的增減。

【0091】

依條件群CND，則如圖11所示，上部電極30側（處理容器12內的上部）之薄膜Sxa的去除，較晶圓W側（處理容器12內的下部）之薄膜Sxa的去除更快結束。

【0092】

圖11為，表現圖1所示的清洗步驟之清洗（步驟ST5e）的執行時間、或圖1所示的清洗步驟之清洗（步驟ST5e）所使用的高頻電力，與該清洗所造成之薄

膜Sxa的殘存厚度之相關性的圖。圖11之橫軸，表示步驟ST5e之清洗的執行時間，或步驟ST5e之清洗所使用的第一高頻電源62的高頻電力；圖11之縱軸，表示步驟ST5e的清洗後之薄膜Sxa的殘存厚度。

【0093】

步驟ST5e之清洗中，上部電極30側的蝕刻量（ $ET [nm]$ ），為上部電極30側之蝕刻率（ $ER [nm/sec]$ ）與蝕刻時間（ $T [sec]$ ）的積（ $ET [nm] = ER [nm/sec] \times T [sec]$ ）。蝕刻時間（ $T [sec]$ ），為步驟ST5e之清洗的執行時間。蝕刻率，與第一高頻電源62之高頻電力（ $RF [W]$ ）大致成比例，故步驟ST5e之清洗中，上部電極30側之蝕刻量（ $ET [nm]$ ）與 $RF [W] \times T [sec]$ 成比例。

【0094】

因此，若將執行步驟ST5e的清洗時之上部電極30側的薄膜Sxa之膜厚（ $FT [nm]$ ）設定為蝕刻量（ $ET [nm]$ ）（ $FT [nm] = ET [nm]$ ），則藉由使用滿足 $FT [nm] = RF [W] \times T [sec]$ 的 $RF [W]$ 、 $T [sec]$ ，而可如圖11所示地，充分抑制對於晶圓W之蝕刻，並將上部電極30側之薄膜Sxa充分地去除。如此地，在步驟ST5e之清洗中可設定的 $RF [W]$ 、 $T [sec]$ 之組合，具有較高的自由度，可適當地選擇以與條件群CND匹配。

【0095】

氣體G3之氣體種類，可因應氣體G1之氣體種類及氣體G2之氣體種類的組合，亦即，尤其形成於處理容器12之內側的薄膜Sxa之材料而適宜選擇。

【0096】

薄膜Sxa為包含 SiO_2 之物質的情況，例如，氣體G1可為包含含有有機物之胺基矽烷系氣體的氣體，或包含四氯化矽（ $SiCl_4$ ）的氣體；氣體G2可為 O_2 氣體、

CO₂氣體、CO氣體等包含氧（O）的氣體；氣體G3，含有鹵素化合物，例如可為CF₄氣體、NF₃氣體、SF₆氣體等包含氟（F）的氣體。

【0097】

薄膜SXa為包含鎢（W）之物質的情況，例如，氣體G1可為WF₆氣體等包含鹵化鎢的氣體，氣體G2可為包含氫（H₂）的氣體，氣體G3可為CF₄氣體、NF₃氣體、SF₆氣體等包含氟（F）的氣體。

【0098】

薄膜SXa為TiO、TiN等包含鈦（Ti）之物質的情況，例如，氣體G1可為包含四氯化鈦（TiCl₄）或四（二甲胺基）鈦（TDMAT）的氣體，氣體G2可為包含水（H₂O）或氨（NH₃）的氣體，氣體G3可為CF₄氣體、NF₃氣體、SF₆氣體、Cl₂氣體等包含鹵素（F、Cl等）的氣體。

【0099】

薄膜SXa為BO_x、BN等包含硼（B）之物質的情況，例如，氣體G1可為BBr₃氣體，BCl₃氣體等包含鹵化硼的氣體，氣體G2可為包含水（H₂O）或氨（NH₃）的氣體，氣體G3可為CF₄氣體、NF₃氣體、SF₆氣體、Cl₂氣體等包含鹵素（F、Cl等）的氣體。

【0100】

薄膜SXa為有機膜的情況，氣體G1及氣體G2，皆包含有機化合物氣體。更具體而言，薄膜SXa為有機膜的情況，關於氣體G1及氣體G2，（a）氣體G1可包含電子給予性之置換基（第一置換基），且氣體G2可包含電子吸引性之置換基（第二置換基）。抑或，（b）氣體G1可包含電子吸引性之置換基，且氣體G2可包含電子給予性之置換基。薄膜SXa為有機膜的情況，氣體G3，為O₂氣體、CO₂氣體、CO氣體等含有氧（O）之氣體。另，薄膜SXa為有機膜的情況，第一步驟（步驟ST5a～步驟ST5d），係往處理空間Sp供給包含電子給予性之置換基

的氣體G1，將電子給予性之置換基吸附於圖案（由形成在晶圓W的表面之凹凸所界定的圖案，例如由遮罩MK1所界定的圖案）之表面的步驟；第二步驟（步驟ST5e～步驟ST5f），係對電子給予性之置換基供給包含電子吸引性之置換基的氣體G2之步驟。如此地，藉由使包含電子給予性之置換基的氣體G1之材料與包含電子吸引性之置換基的氣體G2之材料聚合反應，而可形成沉積膜（構成保護膜SX的薄膜）。

【0101】

薄膜SXa為有機膜的情況，在步驟ST5c中未生成電漿，而係使氣體G1之材料與氣體G2之材料聚合或熱聚合藉以形成有機膜即薄膜SXa。如此地，在使氣體G1之材料與氣體G2之材料聚合或熱聚合的情況中，亦與ALD法同樣地，使自我限制（self-limiting）作用。

【0102】

薄膜SXa為有機膜的情況，薄膜形成步驟（尤其是步驟ST5a及步驟ST5c）中，有將晶圓W的溫度，例如調節為攝氏30度以上攝氏200度以下的情況。

【0103】

對於薄膜SXa為有機膜的情況，更具體地說明。在薄膜SXa為有機膜的情況之下述說明中，為了方便，將氣體G1及氣體G2中之任一方的氣體稱作氣體GA，將氣體G1及氣體G2中該氣體GA以外之另一方的氣體稱作氣體GB。

【0104】

薄膜SXa為有機膜（尿素樹脂）的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的二胺化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的異氰酸酯化合物之氣體。薄膜SXa為尿素樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的尿素之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的醛化合物之氣體。

【0105】

第一步驟，可藉由異氰酸酯與胺的聚合反應、或異氰酸酯與具有羥基之化合物的聚合反應，形成沉積膜（構成保護膜SX的薄膜）。

【0106】

薄膜SXa為聚醯胺樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的二胺化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的二羧酸化合物之氣體。

【0107】

薄膜SXa為聚酯樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的二醇化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的二羧酸化合物之氣體。

【0108】

薄膜SXa為聚碳酸酯樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的雙酚化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的光氣化合物之氣體。

【0109】

保護膜SX為聚胺酯樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的醇化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的異氰酸酯化合物之氣體。

【0110】

薄膜SXa為環氧樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的胺化合物或酸無水物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的環氧化合物之氣體。

【0111】

薄膜SXa為苯酚樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的苯酚化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的醛化合物之氣體。

【0112】

薄膜SXa為三聚氰胺樹脂的情況，例如，氣體GA可為包含具有電子給予性之置換基的三聚氰胺化合物之氣體，氣體GB可為包含具有電子吸引性之置換基的醛化合物之氣體。

【0113】

在接續步驟ST5e的步驟ST5f，吹掃處理容器12之處理空間Sp內的空間。具體而言，將在步驟ST5e中供給的氣體G3排氣。在步驟ST5f，作為吹掃氣體，例如亦可往處理容器12之處理空間Sp內供給氮氣等惰性氣體。亦即，步驟ST5f的吹掃，可為使惰性氣體往處理容器12之處理空間Sp內流通的氣體吹掃，或抽真空所進行的吹掃之任一吹掃。

【0114】

在接續程序SQ1的步驟ST6，判定程序SQ1之執行是否結束。具體而言，在步驟ST6，判定程序SQ1之執行次數是否已達到預先設定之次數。程序SQ1之執行次數的決定，決定在晶圓W上成膜的保護膜SX之膜厚。

【0115】

亦即，以藉由執行一次(單位週期)程序SQ1而形成的薄膜之膜厚與程序SQ1之執行次數的積，實質上決定最終形成於晶圓W上的保護膜SX之膜厚。因此，因應形成於晶圓W上的保護膜SX之期望膜厚，而設定程序SQ1之執行次數。

【0116】

步驟ST6中，在判定為程序SQ1之執行次數未達到預先設定之次數的情況(步驟ST6：NO)，再度重複程序SQ1之執行。另一方面，步驟ST6中，在判定

為程序SQ1之執行次數達到預先設定之次數的情況（步驟ST6：YES），結束程序SQ1之執行，前往步驟ST7。

【0117】

藉此，如圖4的（d）部所示，於晶圓W之主面上形成氧化矽的保護膜SX。亦即，藉由使程序SQ1重複預先設定之次數，而將具有預先設定之膜厚的保護膜SX，無論遮罩MK1的疏密，以均一的膜厚保形地形成於晶圓W之主面。

【0118】

保護膜SX，如圖4的（d）部所示，包含區域R11、區域R21及區域R31。區域R31，為在遮罩MK1的側面上及遮罩ALM的側面上沿著該側面延伸之區域。區域R31，從有機膜OL之表面延伸至區域R11之下側。區域R11，在遮罩MK1的頂面上及區域R31上延伸。區域R21，在鄰接的區域R31之間且於有機膜OL之表面上延伸。

【0119】

如同上述，程序SQ1，藉由與ALD法同樣之方法形成保護膜SX，故無論遮罩MK1的疏密，區域R11、區域R21、及區域R31各自的膜厚，成為彼此略相等的膜厚。

【0120】

另，在上述程序SQ1及步驟ST6之成膜步驟中成膜的保護膜SX之膜厚，因應晶圓W之主面的溫度而增減，故在步驟ST4執行後的程序SQ1之執行前，藉由在晶圓W之主面的每一複數區域ER（參考圖3）利用溫度調節部HT調節晶圓W之主面的溫度，而可在晶圓W之主面上調節保護膜SX之膜厚。

【0121】

參考圖8予以說明。圖8所示的線GRa，顯示藉由程序SQ1形成的薄膜（構成保護膜SX的膜）之膜厚，與形成有該膜之晶圓W的主面之溫度的對應，其對應

於阿瑞尼斯（Arrhenius）之公式（阿瑞尼斯圖）。圖8之橫軸，表示藉由程序SQ1形成薄膜之晶圓W之主面之溫度。圖8之縱軸，表示藉由程序SQ1形成的薄膜之膜厚。尤其是，圖8之縱軸所示的膜厚，係以程序SQ1中使用的ALD法之到達自我限制（self-limited）區域的時間以上之時間形成的薄膜之膜厚。

【0122】

如圖8所示，在晶圓W之主面的溫度為值T1之情況，形成於晶圓W之該主面的膜之膜厚成為值W1；在晶圓W之該主面的溫度為值T2（ $T2 > T1$ ）之情況，形成於晶圓W之該主面的膜之膜厚成為值W2（ $W2 > W1$ ）。如此地，利用ALD法之情況，晶圓W之主面的溫度越高，則可使形成於該主面的保護膜SX之膜厚增厚。

【0123】

程序SQ1，如同上述，具備：薄膜形成步驟（步驟ST5a～步驟ST5d），藉由與ALD法同樣之方法施行成膜；以及清洗步驟（步驟ST5e、步驟ST5f），將晶圓W之上方（處理容器12內之頂棚側）的處理容器12之內側的部分，於該薄膜形成步驟之每1次執行予以清洗。薄膜形成步驟係與ALD法同樣之方法，故藉由1次薄膜形成步驟形成於處理容器12之內側的膜之膜厚，為原子層級別之膜厚。因此，於薄膜形成步驟之每1次執行所施行之清洗步驟，將此等原子層級別之膜厚的膜去除，故即便清洗步驟的執行時間非常短，仍可將處理容器12之內側的膜中之晶圓W上方的部分充分地去除。

【0124】

例如對一片晶圓W將程序SQ1重複20次之處理時間，相較於將未施行清洗步驟而僅將薄膜形成步驟重複20次之處理時間、與於此薄膜形成步驟後將處理容器12之內側的清洗僅施行1次之處理時間（在使用晶圓之清洗的情況包含搬運該晶圓所需之處理時間）合計之處理時間，可變得較短。

【0125】

圖14為，顯示將薄膜形成步驟施行20次之情況的晶圓W之每一片的處理時間之細節的圖。圖15為，表現晶圓W之每一片的薄膜形成步驟之重複次數與處理時間之相關性的圖。

【0126】

在圖14之長方形GR1，顯示不施行清洗步驟而僅將薄膜形成步驟重複20次，並在重複施行20次薄膜形成步驟後以使用晶圓之方式將處理容器12的內側之清洗僅施行1次的情況之處理時間（下稱處理時間TP1）的細節。長方形GR1中符號ALD1所示之部分，表示薄膜形成步驟的20次分之處理時間。若使薄膜形成步驟的1次分之處理時間為40〔s/次〕程度，則薄膜形成步驟的20次分之處理時間，成為800〔s〕（=40〔s/次〕×20〔次〕）程度。

【0127】

長方形GR1中符號DC1所示之部分，顯示在將薄膜形成步驟重複施行20次之情況，處理容器12的內側之清洗所需的處理時間。在將薄膜形成步驟重複施行20次之情況，處理容器12的內側之清洗所需的處理時間，為300〔s〕程度。長方形GR1中符號TR1所示之部分，表示在處理容器12的內側之清洗所用的晶圓之搬運所需的處理時間。晶圓之搬運所需的處理時間，為60〔s〕程度。

【0128】

因此，由長方形GR1表示之處理時間，亦即，不施行清洗步驟而僅將薄膜形成步驟重複20次，並在重複施行20次薄膜形成步驟後以使用晶圓之方式將處理容器12的內側之清洗僅施行1次的情況之處理時間TP1，成為1160〔s〕程度。

【0129】

此外，在圖14之長方形GR2，顯示不施行清洗步驟而僅將薄膜形成步驟重複20次，並在重複施行20次薄膜形成步驟後以不使用晶圓之方式將處理容器12的

內側之清洗僅施行1次的情況之處理時間（下稱處理時間TP2）的細節。長方形GR2中符號ALD2所示之部分，表示薄膜形成步驟的20次分之處理時間。若使薄膜形成步驟的1次分之處理時間為40〔s/次〕程度，則薄膜形成步驟的20次分之處理時間，成為800〔s〕（=40〔s/次〕×20〔次〕）程度。

【0130】

長方形GR2中符號DC2所示之部分，顯示在將薄膜形成步驟重複施行20次之情況，處理容器12的內側之清洗所需的處理時間。在將薄膜形成步驟重複施行20次之情況，處理容器12的內側之清洗所需的處理時間，為300〔s〕程度。

【0131】

因此，由長方形GR2顯示之處理時間，亦即，不施行清洗步驟而僅將薄膜形成步驟重複20次，並在重複施行20次薄膜形成步驟後以不使用晶圓之方式將處理容器12的內側之清洗僅施行1次的情況之處理時間TP2，成為1100〔s〕程度。

【0132】

另一方面，在圖14之長方形GR3，顯示將具備薄膜形成步驟與在薄膜形成步驟後施行之清洗步驟的程序SQ1重複施行20次之情況的處理時間（下稱處理時間TP3）之細節。長方形GR3中符號ALD3所示之部分，顯示具備薄膜形成步驟與在薄膜形成步驟後施行之清洗步驟的程序SQ1的20次分之處理時間。若使具備薄膜形成步驟與清洗步驟的程序SQ1的1次分之處理時間為45〔s/次〕程度，則程序SQ1的20次分之處理時間TP3，成為900〔s〕（=45〔s/次〕×20〔次〕）程度。

【0133】

如圖15所示，薄膜形成步驟之重複次數越多，則上述處理時間TP1及處理時間TP2相較於本實施形態之上述處理時間TP3變得較長，兩者的差變得顯著。

【0134】

回到圖1說明。在接續步驟ST6的步驟ST7，蝕刻（回蝕）保護膜SX，以將區域R11及區域R21去除。為了去除區域R11及區域R21，必須為非等向性之蝕刻條件。因此，在步驟ST7，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給包含氟碳化合物系氣體的氣體。

【0135】

而後，從第一高頻電源62供給高頻電力。從第二高頻電源64供給高頻偏壓電力。藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，設定為預先設定之壓力。藉此，生成氟碳化合物系氣體之電漿。

【0136】

生成之電漿中的含氟之活性種，藉由高頻偏壓電力所產生的往鉛直方向之引入，而優先蝕刻區域R11及區域R21。此一結果，如圖5的（a）部所示，選擇性地去除區域R11及區域R21，由留下的區域R31形成遮罩MS。遮罩MS、保護膜PF、及遮罩ALM，構成有機膜OL之表面上的遮罩MK2。

【0137】

在接續步驟ST7的步驟ST8，蝕刻有機膜OL。具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給包含氮氣與氫氣的氣體。

【0138】

而後，從第一高頻電源62供給高頻電力。從第二高頻電源64供給高頻偏壓電力。藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，設定為預先設定之壓力。藉此，生成包含氮氣與氫氣的氣體之電漿。

【0139】

生成之電漿中的氫之活性種，即氫自由基，蝕刻有機膜OL之全域中的從遮罩MK2露出之區域。藉此，如圖5的(b)部所示，從有機膜OL形成遮罩OLM。另，作為蝕刻有機膜OL的氣體，亦可使用含氧的氣體。

【0140】

在圖1所示之方法MT，接續步驟ST8，將程序SQ2執行一次以上。程序SQ2，如圖5的(b)部及圖5的(c)部所示，為藉由與ALE(Atomic Layer Etching原子層蝕刻)法同樣之方法，將被蝕刻層EL中的未以遮罩OLM覆蓋之區域，無論遮罩OLM的疏密，以高選擇比精密地蝕刻之步驟，包含程序SQ2中依序執行之步驟ST9a、步驟ST9b、步驟ST9c、步驟ST9d。

【0141】

步驟ST9a，在處理容器12之處理空間Sp內生成氣體G4之電漿，如圖5的(b)部所示，將包含此電漿所含之自由基的混合層MX，形成為被蝕刻層EL之表面的原子層。混合層MX，形成為被蝕刻層EL中之未以遮罩OLM覆蓋的區域之表面的原子層。步驟ST9a中，在將晶圓W載置於靜電吸盤ESC上的狀態中，往處理容器12之處理空間Sp內供給氣體G4，生成氣體G4之電漿。

【0142】

氣體G4，為適合含矽之被蝕刻層EL的蝕刻之蝕刻劑氣體，例如包含氟碳化合物系氣體與稀有氣體，例如可為 C_xF_y/Ar 氣體。 C_xF_y ，例如可為 CF_4 。具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，將包含氟碳化合物系氣體與稀有氣體的氣體G4，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給。

【0143】

而後，從第一高頻電源62供給高頻電力，從第二高頻電源64供給高頻偏壓電力，藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，

設定為預先設定之壓力。如此地，於處理容器12之處理空間Sp內生成氣體G4之電漿。氣體G4之電漿，包含碳自由基及氟自由基。

【0144】

圖9中，空心的圓（白圈）表示構成被蝕刻層EL的原子，塗黑的圓（黑圈）表示自由基，以圓包圍的「+」表示後述氣體G5所含的稀有氣體之原子的離子（例如Ar原子的離子）。如圖9的（a）部所示，藉由步驟ST9a，對被蝕刻層EL之表面，供給氣體G4之電漿所含的碳自由基及氟自由基。

【0145】

如此地，藉由步驟ST9a，將包含構成被蝕刻層EL的原子與碳自由基及氟自由基之混合層MX，如圖5的（b）部所示，形成於被蝕刻層EL之表面。

【0146】

如同上述，氣體G4包含氟碳化合物系氣體，故步驟ST9a中，對被蝕刻層EL之表面的原子層供給氟自由基及碳自由基，可於該原子層形成含有該兩自由基的混合層MX。

【0147】

在接續步驟ST9a的步驟ST9b，吹掃處理容器12之處理空間Sp內的空間。具體而言，將在步驟ST9a中供給的氣體G4排氣。在步驟ST9b，作為吹掃氣體，例如亦可將氮氣或稀有氣體（例如Ar氣體等）等惰性氣體，往處理容器12之處理空間Sp內供給。亦即，步驟ST9b的吹掃，可為使惰性氣體往處理容器12之處理空間Sp內流通的氣體吹掃，或抽真空所進行的吹掃之任一吹掃。

【0148】

在接續步驟ST9b的步驟ST9c中，於處理容器12之處理空間Sp內生成氣體G5之電漿，對該電漿施加偏電壓，將混合層MX去除。氣體G5，包含稀有氣體，例如可包含Ar氣體。

【0149】

具體而言，從氣體源群40的複數氣體源中選出之氣體源，將包含稀有氣體（例如Ar氣體）的氣體G5，經由氣體供給管38及氣體導入口36c，往處理容器12之處理空間Sp內供給，從第一高頻電源62供給高頻電力，從第二高頻電源64供給高頻偏壓電力，藉由使排氣裝置50運作，而將處理容器12之處理空間Sp內的空間之壓力，設定為預先設定之壓力。如此地，於處理容器12之處理空間Sp內生成氣體G5之電漿。

【0150】

生成之電漿中的氣體G5之原子的離子（例如Ar原子的離子），藉由高頻偏壓電力所產生的往鉛直方向之引入，而撞擊被蝕刻層EL之表面的混合層MX，對該混合層MX供給能量。如圖9的（b）部所示，藉由步驟ST9c，對形成在被蝕刻層EL之表面的混合層MX，經由氣體G5之原子的離子而供給能量，藉由此一能量可從被蝕刻層EL將混合層MX去除。

【0151】

如同上述，氣體G5包含稀有氣體，故步驟ST9c中，藉由該稀有氣體之電漿由偏電壓接收的能量，而可將形成在被蝕刻層EL之表面的混合層MX，從該表面去除。

【0152】

在接續步驟ST9c的步驟ST9d，吹掃處理容器12之處理空間Sp內的空間。具體而言，將在步驟ST9c中供給的氣體G5排氣。在步驟ST9d，作為吹掃氣體，例如亦可將氮氣或稀有氣體（例如Ar氣體等）等惰性氣體，往處理容器12供給。亦即，步驟ST9d的吹掃，可為使惰性氣體往處理容器12之處理空間Sp內流通的氣體吹掃，或抽真空所進行的吹掃之任一吹掃。

【0153】

如圖9的(c)部所示，藉由在步驟ST9d施行之吹掃，可將構成被蝕刻層EL的表面之混合層MX的原子、及氣體G5的電漿所含之過剩的離子（例如Ar原子的離子）亦充分地去除。

【0154】

在接續程序SQ2的步驟ST10，判定程序SQ2之執行是否結束。具體而言，在步驟ST10，判定程序SQ2之執行次數是否已達到預先設定之次數。程序SQ2之執行次數的決定，決定對於被蝕刻層EL之蝕刻的程度（深度）。

【0155】

程序SQ2，可重複執行被蝕刻層EL之蝕刻直至到達基板SB之表面為止。亦即，使藉由執行一次（單位週期）程序SQ2而蝕刻的被蝕刻層EL之厚度與程序SQ2之執行次數的積，成為被蝕刻層EL本身之總厚度，而可決定程序SQ2之執行次數。因此，可因應被蝕刻層EL之厚度，設定程序SQ2之執行次數。

【0156】

步驟ST10中，在判定為程序SQ2之執行次數未達到預先設定之次數的情況（步驟ST10：NO），再度重複程序SQ2之執行。另一方面，步驟ST10中，在判定為程序SQ2之執行次數達到預先設定之次數的情況（步驟ST10：YES），結束程序SQ2之執行。

【0157】

將藉由程序SQ1的薄膜形成步驟（步驟ST5a～步驟ST5d）形成在處理容器12之內側的薄膜SXa（更具體而言，形成在處理容器12之內側的薄膜SXa中之在清洗步驟（步驟ST5e、步驟ST5f）所進行的清洗後留下之部分，圖10之狀態CON3所示的狀態之薄膜SXa），藉由包含以上說明之程序SQ2及步驟ST10的步驟，如圖10之狀態CON1所示地全部去除。

【0158】

如同上述，包含程序SQ2及步驟ST10的步驟，藉由與ALE法同樣之方法，使用遮罩OLM重複執行程序SQ2，將被蝕刻層EL每原子層地去除，精密地蝕刻被蝕刻層EL。

【0159】

藉由執行上述說明的圖1所示之方法MT，作為一例，例如可達到下述效果。在每次藉由執行一次薄膜形成步驟（步驟ST5a～步驟ST5d）而形成薄膜時施行清洗步驟（步驟ST5e、步驟ST5f），故對於處理容器12內之位於晶圓W的上方之區域（處理容器12內的上部電極30側之區域）的清洗步驟所進行之該薄膜的去除，變得容易。

【0160】

此外，薄膜形成步驟，可藉由氣體G1於晶圓W之主面形成反應前驅物（例如圖7的（b）部所示之層Ly1），藉由氣體G2對該反應前驅物保形地形成薄膜。於處理容器12內亦可能形成此薄膜，但對處理容器12內之位於晶圓W的上方之區域（處理容器12內的上部電極30側之區域），藉由利用從處理容器12的上部電極30供給之高頻電力生成的氣體G3之電漿，可去除此薄膜（清洗）。

【0161】

另，作為供給氣體的構成，不限於圖2所示之構成。亦即，亦可不使用圖2所示之氣體導入口36c、氣體供給管38、氣體源群40、閥群42、流量控制器群45、氣體導入口52a、氣體供給管82，而使用圖16所示之氣體供給系統1。圖16為，氣體供給系統1的概要圖。圖16所示之氣體供給系統1，為往電漿處理裝置10的處理容器12內之處理空間Sp供給氣體的系統之一例。圖16所示之氣體供給系統1，具備第一流路L1、第二流路L2、氣體噴吐孔34a、氣體噴吐孔34b、複數隔膜閥（隔膜閥DV1、隔膜閥DV2、隔膜閥DV3、隔膜閥DV4）。

【0162】

第一流路L1，與第一氣體之第一氣體源GS1連接。第一流路L1，形成在構成處理空間Sp之頂棚的頂棚構件（例如上部電極30）之內部或處理容器12的側壁之內部。複數氣體噴吐孔34b，使第一流路L1與處理空間Sp連通。第二流路L2，與第二氣體之第二氣體源GS2連接。第二流路L2，形成在上述頂棚構件之內部或處理容器12的側壁之內部。複數氣體噴吐孔34a，使第二流路L2與處理空間Sp連通。複數隔膜閥（隔膜閥DV1～隔膜閥DV4），分別在第一流路L1與氣體噴吐孔34b之間中，與氣體噴吐孔34b對應而設置。

【0163】

一同參考圖16與圖17，更為詳細地說明氣體供給系統1之構成。圖17為，使用圖16所示之氣體供給系統1的情況之上部電極30的概略剖面圖。氣體供給系統1，具備第一氣體源GS1及第二氣體源GS2。第一氣體源GS1，儲存第一氣體。第二氣體源GS2，儲存第二氣體。第一氣體及第二氣體為任意氣體。作為一例，可使第二氣體為製程的主要氣體，第一氣體為製程的添加氣體。此外，可使氣體G1為從氣體導入口52a往處理空間Sp導入的氣體，氣體G2為從氣體導入口36c往處理空間Sp導入的氣體。

【0164】

氣體供給系統1，具備第一主流路L10及第二主流路L20。第一主流路L10，經由供給口IN1而將第一氣體源GS1與處理容器12之第一流路L1連接。第二主流路L20，經由供給口IN4而將第二氣體之第二氣體源GS2與處理容器12之第二流路L2連接。第一主流路L10及第二主流路L20，例如以配管形成。圖16及圖17所示之第二流路L2，對應於圖1所示之氣體擴散室36a。

【0165】

第一流路L1，與第一氣體源GS1連接，形成在處理容器12的上部電極30（頂棚構件之一例）之內部，或處理容器12的側壁之內部。第一流路L1，具備供給

第一氣體的供給口IN1、及將第一氣體排氣的排氣口OT1，從供給口IN1延伸至排氣口OT1為止。排氣口OT1，與經由排氣流路EK將處理容器12排氣之排氣裝置51連接。

【0166】

第一流路L1與處理容器12內之處理空間Sp，藉由複數氣體噴吐孔34b而連通。將第一氣體，從與第一流路L1分別連接之複數氣體噴吐孔34b，往處理容器12之處理空間Sp供給。

【0167】

於第一流路L1與氣體噴吐孔34b之間，與一個氣體噴吐孔34b對應而設置一個隔膜閥。亦即，氣體供給系統1，具備與複數氣體噴吐孔34b相對應之複數隔膜閥。作為一例，在圖16，顯示與四個氣體噴吐孔34b對應之四個隔膜閥（隔膜閥DV1～隔膜閥DV4）。4個隔膜閥（隔膜閥DV1等），可分別獨立運作。

【0168】

隔膜閥之一例，為ON（開啟）/OFF（關閉）閥。複數氣體噴吐孔34b並未限定為四個，為二個以上即可。此外，複數隔膜閥，與複數氣體噴吐孔34b分別對應設置即可，並未限定為四個。

【0169】

可於第一流路L1與氣體噴吐孔34b之間，與一個氣體噴吐孔34b對應而設置一個孔口。孔口，配置於較隔膜閥更為上游側。作為一例，在圖16，顯示四個孔口（孔口OK1、孔口OK2、孔口OK3、孔口OK4）。各隔膜閥，控制從孔口之出口往氣體噴吐孔34b供給的第一氣體之供給時間點。複數孔口，與複數氣體噴吐孔34b分別對應設置即可，並未限定為四個。

【0170】

第二流路L2，與第二氣體源GS2連接，形成在處理容器12的上部電極30之內部或處理容器12的側壁之內部。第二流路L2，與複數氣體噴吐孔34a連接。將第二氣體，從與第二流路L2分別連接之複數氣體噴吐孔34a，往處理容器12之處理空間Sp供給。

【0171】

氣體供給系統1，亦可具備壓力式流量控制裝置FC。壓力式流量控制裝置FC，配置於第二主流路L20的第二氣體源GS2之下游側。於壓力式流量控制裝置FC之上游側，設置一次閥VL4；於壓力式流量控制裝置FC之下游側，設置二次閥VL5。

【0172】

另，流量控制裝置，並未限定為壓力式流量控制裝置，亦可為熱式流量控制裝置或依據其他原理之流量控制裝置。

【0173】

第二氣體源GS2的第二氣體，係藉由壓力式流量控制裝置FC，調整流量及壓力，經由供給口IN4而往處理容器12之第二流路L2供給。

【0174】

氣體供給系統1，可具備控制閥VL1。控制閥VL1，配置於第一主流路L10的第一氣體源GS1之下游側。控制閥VL1，設置於供給口IN1之上游，將往供給口IN1供給的第一氣體控制在預先設定之壓力。

【0175】

控制閥VL1，與壓力式流量控制裝置FC所具備之控制閥具有相同功能。可在控制閥VL1與供給口IN1之間的流路中，配置第一壓力檢測器PM1。

【0176】

控制閥VL1，作為一例，依據第一壓力檢測器PM1之檢測結果，控制第一氣體的流量。作為更具體的一例，控制電路C1決定控制閥VL1之運作。

【0177】

控制電路C1，輸入由第一壓力檢測器PM1檢測到之壓力，進行檢測到之壓力的流量運算。而後，控制電路C1，比較設定之目標流量與算出之流量，決定控制閥VL1之運作俾使差分變小。

【0178】

另，亦可於第一氣體源GS1與控制閥VL1之間，設置一次閥。亦可於控制閥VL1之下游，且於第一壓力檢測器PM1之上游，設置二次閥。此外，可將控制電路C1及控制閥VL1單元化為單元U1。

【0179】

氣體供給系統1，有進一步具備第二壓力檢測器PM2之情況，第二壓力檢測器PM2從排氣口OT1排出的第一氣體之壓力。此一情況，控制閥VL1，作為一例，依據第一壓力檢測器PM1及第二壓力檢測器PM2之檢測結果，控制第一氣體的流量。

【0180】

更具體而言，依據第一壓力檢測器PM1之檢測結果與第二壓力檢測器PM2之檢測結果，算出各孔口之配置位置的第一氣體之壓力。而後，依據壓力之算出結果，控制各隔膜閥所進行的第一氣體之供給時間點。

【0181】

氣體供給系統1，有進一步具備溫度檢測器TM（參考圖17）之情況，溫度檢測器TM檢測第一流路L1中之第一氣體的溫度。此一情況，控制閥VL1係利用溫度檢測器TM而與壓力式流量控制裝置FC所具備之控制閥同樣地進行流量修

正。具體而言，控制閥VL1，依據溫度檢測器TM之檢測結果，控制第一氣體的流量。

【0182】

第一氣體源GS1之第一氣體，係藉由控制閥VL1調整流量及壓力，經由供給口IN1而往處理容器12之第一流路L1供給。另，可於第一流路L1之排氣口OT1，設置排氣用孔口OKE_x。

【0183】

電漿處理裝置10之控制部Cnt，在氣體供給系統1中，使控制閥VL1、複數隔膜閥（隔膜閥DV1～隔膜閥DV4等）運作。

【0184】

控制部Cnt，在氣體供給系統1中，輸入記憶於記憶部之配方，將訊號往使控制閥VL1運作的控制電路C1輸出。控制部Cnt，在氣體供給系統1中，輸入記憶於記憶部之配方，控制複數隔膜閥（隔膜閥DV1～隔膜閥DV4等）的開閉運作。控制部Cnt，在氣體供給系統1中，可藉由控制電路C1使排氣裝置51運作。

【0185】

排氣口12e，經由排氣管52而與排氣裝置50及排氣裝置51連接。排氣裝置50為渦輪分子泵，排氣裝置51為乾式泵。對處理容器12，將排氣裝置50，設置在較排氣裝置51更為上游側。

【0186】

在排氣裝置50與排氣裝置51之間的配管，連接氣體供給系統1之排氣流路EK。藉由在排氣裝置50與排氣裝置51之間連接排氣流路EK，而抑制氣體從排氣流路EK往處理容器12內的逆流。

【0187】

如圖17所示，於上部電極30的電極支持體36之內部，設置往水平方向延伸的第一流路L1及第二流路L2。第一流路L1，位於第二流路L2之下方。

【0188】

於電極支持體36，設置複數氣體流通孔36d，其等將第一流路L1與在第一流路L1之下方延伸的複數氣體噴吐孔34b連接。於電極支持體36之第一流路L1與氣體噴吐孔34b之間，設置孔口OK1及隔膜閥DV1。於隔膜閥DV1之下部，配置發揮閥功能的密封構件74。

【0189】

密封構件74，可由具有可撓性之構件構成。密封構件74，例如可為彈性構件、隔膜、伸縮囊等。

【0190】

在第一流路L1流通的第一氣體，於隔膜閥DV1開啟時，通過孔口OK1之出口、氣體流通孔36d、及氣體噴吐孔34b，往處理空間Sp供給。其他氣體噴吐孔34b亦具備相同構成。另，於電極支持體36，設置控制閥VL1進行流量修正所用的溫度檢測器TM。

【0191】

於電極支持體36，設置複數氣體流通孔36b，其等將第二流路L2與在第二流路L2之下方延伸的複數氣體噴吐孔34a連接。第二氣體，係經由供給口IN4而供給，其通過複數氣體流通孔36b、複數氣體噴吐孔34a，而往處理空間Sp供給。

【0192】

以上，在較佳實施形態中雖圖示說明本發明之原理，但若為所屬技術領域中具有通常知識者，應知本發明可不脫離此等原理地改變配置及細節。本發明，並未限定於本實施形態所揭露之特定構成。因此，將發明申請專利範圍及源自其精神範圍之全部的修正及變更，請求作為本發明之權利。

【符號說明】

【0193】

- 1 氣體供給系統
- 10 電漿處理裝置
- 12 處理容器
- 12e 排氣口
- 12g 搬出入口
- 14 支持部
- 18a 第一板
- 18b 第二板
- 22 直流電源
- 23 開關
- 24 冷媒流路
- 26a、26b 配管
- 28 氣體供給管線
- 30 上部電極
- 32 絕緣性遮蔽構件
- 34 電極板
- 34a、34b 氣體噴吐孔
- 36 電極支持體
- 36a 氣體擴散室
- 36b、36d 氣體流通孔
- 36c 氣體導入口

38	氣體供給管
40	氣體源群
42	閥群
45	流量控制器群
46	防沉積遮蔽件
48	排氣板
50、51	排氣裝置
52	排氣管
52a	氣體導入口
54	閘閥
62	第一高頻電源
64	第二高頻電源
66、68	匹配器
70	電源
74	密封構件
82	氣體供給管
AL	反射防止膜
ALM、MK1、MK2、MS、OLM	遮罩
C1	控制電路
Cnt	控制部
CON1、CON2、CON3	狀態
DV1、DV2、DV3、DV4	隔膜閥
EK	排氣流路
EL	被蝕刻層

ER	區域
ESC	靜電吸盤
FC	壓力式流量控制裝置
FR	對焦環
G1~G5、GA、GB	氣體
GS1	第一氣體源
GS2	第二氣體源
HP	加熱器電源
HT	溫度調節部
IN1、IN4	供給口
L1	第一流路
L10	第一主流路
L2	第二流路
L20	第二主流路
LE	下部電極
Ly1、Ly2	層
MT	方法
MX	混合層
OK1、OK2、OK3、OK4	孔口
OKEx	排氣用孔口
OL	有機膜
OT1	排氣口
P1	電漿
PD	載置台

PF	保護膜
PM1	第一壓力檢測器
PM2	第二壓力檢測器
R11、R21、R31	區域
SB	基板
Sp	處理空間
SQ1、SQ2	程序
ST1～ST4、ST6～ST8、ST10	步驟
ST5a～ST5f、ST9a～ST9d	步驟
SX	保護膜
SXa	薄膜
TM	溫度檢測器
U1	單元
VL1	控制閥
VL4	一次閥
VL5	二次閥
W	晶圓



201937596

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 成膜方法**【英文發明名稱】** FILM FORMING METHOD**【中文】**

被處理基板上的圖案形成中，為了伴隨高密集化之細微化，而提供抑制微粒產生之技術。一實施形態之方法，於形成在被處理基板上的圖案進行成膜，被處理基板在減壓環境下配置於設置在可進行電漿處理之空間的載置台，於空間配置上部電極，上部電極與載置台相對向，可供給高頻電力。該方法重複實行包含第一步驟及第二步驟之程序：該第一步驟，於被處理基板的圖案形成沉積膜；該第二步驟，藉由僅對上部電極供給電力，於空間產生電漿，而清洗空間。

【英文】

A film forming method includes placing a substrate formed with a pattern on a pedestal provided in a space configured to perform a plasma processing therein under a reduced pressure environment; supplying radio-frequency electric power using an upper electrode disposed to face the pedestal in the space; and repeatedly executing a sequence including forming a film on the pattern of the substrate and cleaning the space by supplying electric power only to the upper electrode so as to generate plasma in the space.

【指定代表圖】 圖1**【代表圖之符號簡單說明】**

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

MT 方法

SQ1、SQ2 程序

ST1～ST4、ST6～ST8、ST10 步驟

ST5a～ST5f、ST9a～ST9d 步驟

【特徵化學式】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種成膜方法，於形成在被處理基板上的圖案進行成膜，該被處理基板在減壓環境下配置於設置在可進行電漿處理之空間的載置台，於該空間配置上部電極，該上部電極與該載置台相對向，可供給高頻電力，該成膜方法重複執行包含第一步驟及第二步驟之程序：

該第一步驟，於該被處理基板的該圖案形成沉積膜；

該第二步驟，藉由僅對該上部電極供給電力，於該空間產生電漿，而清洗該空間。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之成膜方法，其中，

該第一步驟，包含如下步驟：

往該空間供給包含前驅物之材料的第一氣體，將該前驅物吸附於該圖案之表面；以及

產生第二氣體之電漿，對該前驅物供給該電漿。

【第3項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第一氣體，為胺基矽烷系氣體。

【第4項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第二氣體，含有氧或氮。

【第5項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

在該第二步驟，於該空間產生第三氣體之電漿；

第 1 頁，共 3 頁(發明申請專利範圍)

該第三氣體，含有鹵素化合物。

【第6項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第一氣體之胺基矽烷系氣體，包含具有1～3個矽原子之胺基矽烷。

【第7項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第一氣體之胺基矽烷系氣體，包含具有1～3個胺基之胺基矽烷。

【第8項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第一氣體，含有鹵化鎢。

【第9項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第一氣體，含有四氯化鈦或四（二甲胺基）鈦。

【第10項】

如申請專利範圍第2項之成膜方法，其中，

該第一氣體，含有鹵化硼。

【第11項】

如申請專利範圍第1項之成膜方法，其中，

該第一步驟，包含如下步驟：

往該空間供給包含電子給予性之第一置換基的第一氣體，將該第一置換基
 吸附於該圖案之表面；以及

對該第一置換基供給包含電子吸引性之第二置換基的第二氣體。

【第12項】

如申請專利範圍第1項之成膜方法，其中，

第 2 頁，共 3 頁(發明申請專利範圍)

該第一步驟，藉由異氰酸酯與胺的聚合反應、或異氰酸酯與具有羥基之化合物的聚合反應，形成該沉積膜。

