

(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12月28日(28.12.2017)



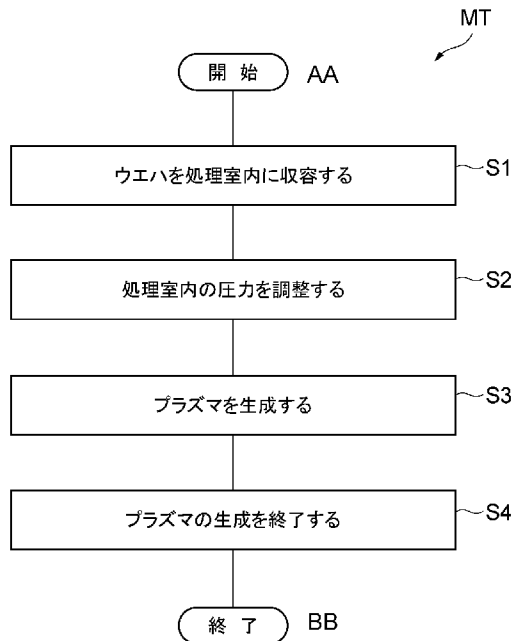
(10) 国際公開番号

WO 2017/221807 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) *H01L 21/683* (2006.01)
H01L 21/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022155
- (22) 国際出願日: 2017年6月15日(15.06.2017)
- (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 2016-121820 2016年6月20日(20.06.2016) 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: 大内 健次(OUCHI Kenji); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: METHOD FOR TREATING WORKPIECE

(54) 発明の名称: 被処理体を処理する方法



- S1 Confine wafer to inside of treatment chamber
S2 Adjust pressure inside treatment chamber
S3 Generate plasma
S4 End plasma generation
AA Start
BB End

(57) Abstract: One embodiment, which keeps a process from becoming too complicated and makes it possible to selectively perform pattern film formation, provides a method MT for treating a wafer W. The wafer W includes a metal part 61, an insulating part 62, and a main surface 6. The surface 61a of the metal part 61 and the surface 62a of the insulating part 62 are exposed on the main surface 6 side. The method MT comprises a step S1 for confining the wafer W to the inside of a treatment chamber 4 of a plasma treatment device 10; a step S2 for starting a



KN, KP, KR, KW, 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.

- (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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

supply of O₂ gas to the inside of the treatment chamber 4; and a step S3 for supplying SiF₄ gas and plasma-generating high-frequency power to the inside of the treatment chamber 4 to generate plasma inside the treatment chamber 4 from the SiF₄ and other gas inside the treatment chamber 4. The plasma generated during step S3 contains a deposition species and an etching species. The etching species occupies a greater proportion of the plasma generated during step S3 than the deposition species.

(57) 要約：プロセスの複雑化を抑制しつつ選択的なパターン成膜が行える技術を提供する一実施形態において、ウエハWを処理する方法MTが提供され、ウエハWは金属部61、絶縁部62、主面6を含み、主面6の側において金属部61の表面61aと絶縁部62の表面62aとが露出されており、方法MTは、プラズマ処理装置10の処理室4内にウエハWを収容する工程S1と、処理室4内にO₂ガスの供給を開始する工程S2と、SiF₄ガスとプラズマ生成用高周波電力とを処理室4内に供給してSiF₄ガスを含む処理室4内のガスによるプラズマを処理室4内で生成する工程S3とを備え、工程S3で生成されるプラズマはデポジション種とエッチング種とを含有し、工程S3で生成されるプラズマにおいてエッチング種が占める割合はデポジション種が占める割合よりも多い。

明 細 書

発明の名称：被処理体进行处理する方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、被処理体进行处理する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体の微細化に伴って、配線パターンが高詳細なものとなっており、よって高精度のパターニング技術が要求されている。ところで、CVDやALDといった成膜プロセスにおいて、パターン成膜が行われる表面の状態（材質）は、核成長時間（インキュベーションタイム（incubation time））に影響を与えると考えられており、よって、主要なプロセスファクタの一つであると考えられている。このような、表面の状態（材質）に応じた核成長時間の相異を選択的なパターン成膜に適用する技術開発が進められているが、表面の状態（材質）の相異が核成長時間に及ぼす影響が比較的に小さいので、当該技術開発は困難を伴っている。非特許文献1には、パターン成膜が行われる表面にSAM（Self-Assembled Monolayer）を選択的に付着させて表面の状態（例えば親水性、疎水性等）の相異を増大させることによって、表面の状態の相異に応じて核成長時間の相異を増大させる技術が報告されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Fatemeh Sadat、Minaye Hashemi、Chaiya Prasittichai、Stacey F. Bent、"A New Resist for Area Selective Atomic and Molecular Layer Deposition on Metal-Dielectric Patterns"、THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C、American Chemical Society、2014年5月2日、118(20)、pp10957-10962

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、非特許文献 1 に報告されているような技術では、パターン成膜の前に SAM を付着させる等の工程が必要となる等、パターン成膜のプロセスが複雑なものとなり得る。したがって、プロセスの複雑化を抑制しつつ選択的なパターン成膜が行える技術の実現が望まれている。

課題を解決するための手段

[0005] 一態様においては、被処理体を処理する方法が提供される。被処理体は、金属部および絶縁部と、主面と、を含み、主面の側において金属部の第 1 の表面と絶縁部の第 2 の表面とが露出されている。この方法は、(a) プラズマ処理装置の処理室内に被処理体を収容する第 1 工程と、(b) 第 1 工程の後に、処理室内に第 1 のガスの供給を開始する第 2 工程と、(c) 第 2 工程の後に、第 2 のガスとプラズマ生成用高周波電力とを処理室内に供給して第 2 のガスを含む処理室内のガスによるプラズマを処理室内において生成する処理を開始する第 3 工程と、を備える。第 1 のガスは、酸素を含有する。第 3 工程で生成されるプラズマは、デポジション種 (deposition species) とエッチング種 (etching species) とを含有する。第 3 工程で生成されるプラズマにおいて、エッチング種が占める割合は、デポジション種が占める割合よりも多い。

[0006] 一実施形態では、デポジション種の元素はシリコンであり、エッチング種の元素はハロゲンであることができる。

[0007] 一実施形態では、エッチング種の元素は、フッ素であることができる。

[0008] 一実施形態では、第 2 のガスは、シリコンとハロゲンとを含有することができる。

[0009] 一実施形態では、金属部は、銅を含有することができる。

[0010] 一実施形態では、第 3 工程は、処理室内への第 2 のガスの供給と、処理室内へのプラズマ生成用高周波電力の供給とを同じタイミングで行うことができる。

[0011] 一実施形態では、第 3 工程の後に、プラズマの生成を終了する第 4 工程をさらに備える。第 4 工程は、処理室内へのプラズマ生成用高周波電力の供給を

終了した後に、処理室内への第1のガスの供給と、処理室内への第2のガスの供給と、を同じタイミングで終了する。

[0012] 一実施形態では、第1工程において、処理室の内側の表面は、シリコンとハロゲンとを含有するプリコート膜で覆われている部分を有することができる。

[0013] 一実施形態では、第3工程において、被処理体の温度は、摂氏50度以上且つ摂氏450度以下の範囲にあることができる。発明者は、鋭意研究の結果、第3工程において被処理体の温度が摂氏50度以上且つ摂氏450度以下の範囲にある場合に、金属部の第1の表面に対する膜の積層は抑制され、絶縁部の第2の表面に対する膜の積層が促進されることが見出された。

発明の効果

[0014] 上記した一態様によれば、プロセスの複雑化を抑制しつつ選択的なパターン成膜が行える技術が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、一実施形態に係る方法を示す流図である。

[図2]図2は、図1に示す方法を実施するプラズマ処理装置の一例を断面的に示す図である。

[図3]図3は、(a)部および(b)部を含み、図3の(a)部は、図1に示す方法の各工程の実行前の被処理体の状態を模式的に示す断面図であり、図3の(b)部は、図1に示す方法の各工程の実行後の被処理体の状態を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、図1に示す方法の各工程で実施される種々の処理の実行タイミングを示す図である。

[図5]図5は、処理室の内側の表面にプリコート膜が形成されている状態を模式的に示す図である。

[図6]図6は、下地層の材料毎に得られた実施例の結果を示す図である。

[図7]図7は、種々のプロセス条件の下で得られた結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照して種々の実施形態について詳細に説明する。なお、各図面において同一または相当の部分に対しては同一の符号を附することとする。

図1は、一実施形態の方法を示す流れ図である。図1に示す一実施形態の方法MTは、被処理体（以下、「ウエハ」ということがある）を処理する方法である。また、一実施形態の方法MTでは、一連の工程を単一のプラズマ処理装置を用いて実行することが可能である。

[0017] 図2は、プラズマ処理装置の一例を示す図である。図2には、被処理体を処理する方法の種々の実施形態で利用可能なプラズマ処理装置10の断面構造が概略的に示されている。図2に示すように、プラズマ処理装置10は、誘導結合プラズマエッチング装置である。

[0018] プラズマ処理装置10は、処理容器1を備える。処理容器1は、気密に設けられている。処理容器1は、導電性材料を含み、例えば、処理容器1の内壁面は、陽極酸化処理されたアルミニウム等の材料を含み得る。処理容器1は、分解可能に組み立てられており、接地線1aによって接地されている。処理容器1は、誘電体壁2によって、上下にアンテナ室3と処理室4とに区画されている。誘電体壁2は、処理室4の天井壁を構成している。誘電体壁2は、例えば Al_2O_3 等のセラミックス、石英等で構成されている。

[0019] 誘電体壁2の下側部分には、処理ガス供給用のシャワー筐体11が嵌め込まれている。シャワー筐体11は、十字状に設けられており、誘電体壁2を下から支持する。誘電体壁2を支持するシャワー筐体11は、複数本のサスペンダ（図示せず）によって、処理容器1の天井に吊されている。

[0020] シャワー筐体11は、金属等の導電性材料を含み得る。シャワー筐体11の内面は、汚染物が発生しないように、例えば陽極酸化処理されたアルミニウム等を含み得る。シャワー筐体11には、誘電体壁2に沿って延びるガス流路12が形成されており、ガス流路12には、サセプタ22に向かって延びる複数のガス供給孔12aが連通している。誘電体壁2の上面中央には、ガス流路12に連通するようにガス供給管20aが設けられている。ガス供給管20aは、誘電体壁2から処理容器1の外側に延びており、処理ガス供給

源およびバルブシステム等を含む処理ガス供給系 20 に接続されている。プラズマ処理においては、処理ガス供給系 20 から供給される処理ガスは、ガス供給管 20a を介してシャワー筐体 11 内に供給され、シャワー筐体 11 の下面（処理室 4 に向いている面）のガス供給孔 12a から処理室 4 内へ吐出される。

[0021] 処理容器 1 におけるアンテナ室 3 の側壁 3a と処理室 4 の側壁 4a との間には内側に突出する支持棚 5 が設けられており、支持棚 5 の上に誘電体壁 2 が載置される。

[0022] アンテナ室 3 内には誘電体壁 2 の上に誘電体壁 2 に面するように高周波アンテナ 13 が配設されている。高周波アンテナ 13 は、絶縁部材からなるスペーサ 13a によって、誘電体壁 2 から例えば 50 [mm] 以下の範囲で離間している。アンテナ室 3 の中央部付近には、誘電体壁 2 の上面に垂直な方向に（鉛直方向に）延びる 4 つの給電部材 16 が設けられており、4 つの給電部材 16 には整合器 14 を介して高周波電源 15 が接続されている。給電部材 16 は、ガス供給管 20a の周囲に配置されている。

[0023] プラズマ処理中において、高周波電源 15 からは、誘導電界形成用の例えば 13.56 [MHz] 程度の周波数のプラズマ生成用高周波電力が高周波アンテナ 13 を介して処理室 4 内に供給される。このように高周波電源 15 からプラズマ生成用高周波電力が処理室 4 内に供給されることによって、処理室 4 内に誘導電界が形成され、この誘導電界によって、シャワー筐体 11 から処理室 4 内に供給される処理ガスのプラズマが生成される。なお、シャワー筐体 11 は、十字状に設けられており、高周波アンテナ 13 からの高周波の電力の処理室 4 内への供給は、シャワー筐体 11 が金属であっても妨げられない。

[0024] 処理室 4 内の下方（誘電体壁 2 の反対側）には、誘電体壁 2 を挟んで高周波アンテナ 13 と対向するように、サセプタ 22（載置台）が設けられている。サセプタ 22 には、被処理体であるウエハ W が載置される。サセプタ 22 は、導電性材料を含み得る。サセプタ 22 の表面は、例えば陽極酸化処理、

または、アルミナ溶射されたアルミニウムを含み得る。サセプタ 22 に載置されたウエハ W は、静電チャック（図示せず）によってサセプタ 22 に吸着保持される。

[0025] サセプタ 22 は、絶縁体枠 24 内に収納され、支柱 25 に支持される。支柱 25 は、中空の構造を備える。サセプタ 22 を収納する絶縁体枠 24 と処理容器 1 の底部（処理容器 1 のうち支柱 25 が設けられている側）との間には、支柱 25 を気密に包囲するベローズ 26 が配設されている。処理室 4 の側壁 4a には、ウエハ W を搬入出するための搬入出口 27a と、搬入出口 27a を開閉するゲートバルブ 27 が設けられている。

[0026] サセプタ 22 は、支柱 25 内に設けられた給電棒 25a によって、整合器 28 を介して高周波電源 29 に接続されている。高周波電源 29 は、プラズマ処理中に、バイアス用高周波電力、例えば 400 [kHz] ~ 6 [MHz] 程度の周波数のバイアス用高周波電力をサセプタ 22 に印加する。このバイアス用高周波電力によって、処理室 4 内に生成されたプラズマ中のイオンが効果的にウエハ W に引き込まれ得る。

[0027] サセプタ 22 内には、ウエハ W の温度を制御するため、セラミックヒータ等の加熱手段や冷媒流路等からなる温度制御機構と、温度センサーとが設けられている（いずれも図示せず）。これらの機構や部材に対する配管や配線は、いずれも支柱 25 の内部を通して処理容器 1 外に導出される。

[0028] 処理室 4 の底部（処理室 4 のうち支柱 25 が設けられている側）には、排気管 31 を介して真空ポンプ等を含む排気装置 30 が接続される。排気装置 30 によって、処理室 4 が排気され、プラズマ処理中において、処理室 4 内が所定の真空雰囲気（例えば 1.33 [Pa] 程度の気圧）に設定され、維持される。

[0029] 高周波アンテナ 13 は、四つの給電部（例えば、給電部 41、給電部 43 等）を有する。四つの給電部は、給電部材 16 に接続される。四つの給電部は、高周波アンテナ 13 の中心の周囲において、例えば 90 度程度ずつ離間して配置される。四つの給電部のそれぞれからは 2 本のアンテナ線が外側に延

びており、それぞれのアンテナ線は、コンデンサ 18 を介して接地される。

[0030] プラズマ処理装置 10 は、制御部 C n t を備える。制御部 C n t は、プロセッサ、記憶部、入力装置、表示装置等を備えるコンピュータであり、プラズマ処理装置 10 の各部を制御する。

[0031] 制御部 C n t は、入力されたレシピに基づくプログラムに従って動作し、制御信号を送出する。制御部 C n t からの制御信号によって、処理ガス供給系 20 から供給されるガスの選択および流量と、排気装置 30 の排気と、高周波電源 15 および高周波電源 29 からの電力供給と、サセプタ 22 の温度と、を制御することが可能である。なお、本明細書において開示される被処理体を処理する方法（方法 M T）の各工程（図 1 に示す工程 S 1 ～ S 4）は、制御部 C n t による制御によってプラズマ処理装置 10 の各部を動作させることによって、実行され得る。

[0032] 再び図 1 を参照し、方法 M T について詳細に説明する。以下では、方法 M T の実施にプラズマ処理装置 10 が用いられる例について説明を行う。また、以下の説明においては、図 3 の（a）部、図 3 の（b）部、および図 4 を参照する。図 3 の（a）部は、図 1 に示す方法 M T の各工程の実行前の被処理体の状態を模式的に示す断面図である。図 3 の（b）部は、図 1 に示す方法 M T の各工程の実行後の被処理体の状態を模式的に示す断面図である。図 4 は、図 1 に示す方法 M T の各工程で実施される種々の処理の実行タイミングを示す図である。

[0033] 図 1 に示す方法 M T は、方法 M T の主要な工程として、工程 S 1 ～ S 4 を備える。工程 S 1（第 1 工程）は、プラズマ処理装置 10 の処理容器 1 の処理室 4 内にウエハ W を収容する。なお、工程 S 1 の実施前において、工程 S 1 の実施に用いる処理室 4 の内側の表面がシリコンとハロゲンとを含有するプリコート膜で覆われている部分を有し得る場合がある。図 5 は、処理室 4 の内側の表面にプリコート膜 P C が形成されている状態を模式的に示す。図 5 には、処理室 4 の内側の表面の全体に形成されているプリコート膜 P C が示されているが、プリコート膜 P C は、処理室 4 の内側の表面の一部に形成さ

れ得る。プリコート膜PCは、シリコンとハロゲン（例えばフッ素）とを含有する膜である。プリコート膜PCにおいて、シリコンの占める割合は、ハロゲンの占める割合の約1倍以下の程度であり得る。プリコート膜PCの厚みは、略均一であるが、平均して50～100[nm]の程度以上である。

[0034] 工程S1において処理室4内に收容されるウエハWは、図3の(a)部に示すように、金属部61と絶縁部62とを備える。ウエハWの主面6は、ダマシン(damascene)の実施の後にCMP(Chemical-Mechanical-Polishing or Planarization)を実施することによって形成され、金属部61は、ダマシンの実施を介して形成される。金属部61は、主面6において絶縁部62に埋め込まれており、主面6の側において金属部61の表面61a(第1の表面)と絶縁部62の表面62a(第2の表面)とは露出されている。なお、図3の(a)部に示す態様PTaのように、金属部61の表面61aと絶縁部62の表面62aとは、共にウエハWの主面6に含まれる場合があり得るが、これに限らず、図3の(a)部に示す態様PTbのように、金属部61の表面61aと絶縁部62の表面62aとのうち絶縁部62の表面62aのみがウエハWの主面6に含まれており、且つ、金属部61の表面61aは、ウエハWの内側に向けて主面6から下がった位置において主面6に沿って延びるように形成され、主面6においてウエハWの窪み61bを画成している場合もあり得る。

[0035] 金属部61は、金属部61の材料は、例えば、銅(Cu)であり得る。金属部61の材料は、更に、コバルト(Co)、タングステン(W)、アルミニウム(Al)、ルビジウム(Ru)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)等であり得る。絶縁部62は、ILD(Inter Level Dielectric)であり得る。絶縁部62の材料は、xを自然数として、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiOC 、 SiOCH 、 Al_2O_3 等の金属酸化物であり得る。絶縁部62の材料は、有機材料であり得る。

[0036] 工程S1に引き続き、工程S2(第2工程)では、処理室4内の圧力をプロセス圧力に調節する。具体的には、処理室4内に第1のガスの供給が開始さ

れることによって、処理室4内の圧力が調節される。図4のグラフG1に示すように、工程S2において、時刻T1に、処理室4内への第1のガスの供給を開始する（第1のガスの供給をOFFからONにする）。グラフG1は、方法MTにおいて、処理室4内への第1のガスの供給の開始タイミングおよび終了タイミングを示す。処理室4内への第1のガスの供給は、時刻T4に至るまで継続される。時刻T4は、時刻T1の後の時刻である。第1のガスは、酸素を含有するガスであり得る。第1のガスは、 O_2 ガスであり得る。

[0037] 工程S2に引き続き、工程S3（第3工程）では、プラズマCVD（CVD: Chemical Vapor Deposition）を用いて、ウエハWの主面6のうち絶縁部62の表面62a上の上に絶縁膜63を選択的に形成する。工程S3では、第2のガスとプラズマ生成用高周波電力とを処理室4内に供給して第2のガスを含む処理室4内のガスによるプラズマを処理室4内において生成する処理を開始する。

[0038] 工程S3で生成されるプラズマは、デポジション種（deposition species）とエッチング種（etching species）とを含有する。工程S3で生成されるプラズマにおいて、エッチング種が占める割合は、デポジション種が占める割合よりも多い。例えば、工程S3で生成されるプラズマにおいて、エッチング種が占める割合は、デポジション種が占める割合の4～6倍程度である。第2のガスは、シリコンとハロゲンとを含有するガスであり得るものであり、この場合、工程S3で生成されるプラズマにおいて、デポジション種の元素はシリコンであり、エッチング種の元素はハロゲンである。第2のガスは、例えば、シリコンとフッ素とを含有するガス（例えば、 SiF_4 ガス等）であり得るものであり、この場合、工程S3で生成されるプラズマにおいて、デポジション種の元素はシリコンであり、エッチング種の元素はフッ素である。

[0039] 工程S3は、処理室4内への第2のガスの供給と、処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給とを同じタイミングで行う。図4のグラフG2およびグラフG3に示すように、工程S3において、時刻T2に、処理室4内へ

の第2のガスの供給と、処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給とを、共に同じタイミングで開始する（第2のガスの供給とプラズマ生成用高周波電力の供給とを同じタイミングでOFFからONにする）。グラフG2は、方法MTにおいて、処理室4内への第2のガスの供給の開始タイミングおよび終了タイミングを示す。グラフG3は、方法MTにおいて、処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給の開始タイミングおよび終了タイミングを示す。時刻T2は、時刻T1の後であって時刻T4の前の時刻である。処理室4内への第2のガスの供給は、時刻T4に至るまで、継続される。処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給は、時刻T3に至るまで、継続される。時刻T3は、時刻T2の後であって時刻T4の前の時刻である。

[0040] 工程S3の処理によって、図3の(b)部に示すように、絶縁膜63は、絶縁部62の表面62a上にのみ形成され、金属部61の表面61a上には形成されない。このように、工程S3によって、絶縁膜63は、ウエハWの主面6において、絶縁部62上に選択的に形成される。絶縁膜63は、工程S3で生成されるプラズマに含まれるエッチング種の元素がハロゲン(X)の場合、ハロゲン(X)を含み、例えばSiO:X膜であり得る。特にエッチング種の元素がフッ素の場合に、絶縁膜63は、SiO:F膜である。

[0041] 工程S3に引き続き、工程S4（第4工程）では、工程S3で開始した処理室4内におけるプラズマの生成を終了する。工程S4では、処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給を終了した後に、処理室4内への第1のガスの供給と、処理室4内への第2のガスの供給と、を同じタイミングで終了する。図4のグラフG1～G3に示すように、工程S4において、時刻T3に、処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給を終了した後に（プラズマ生成用高周波電力の供給をOFFに維持する）、時刻T4に、処理室4内への第1のガスの供給と、処理室4内への第2のガスの供給とを、共に同じタイミングで終了する（第1のガスの供給と第2のガスの供給とを同じタイミングでOFFにして維持する）。

[0042] 以上説明した一実施形態に係る方法MTによれば、少なくとも以下の効果が一例として奏され得る。まず発明者は、鋭意研究の結果、工程S3において生成されるプラズマがデポジション種だけではなくエッチング種を比較的に多く含む場合において、金属部61の表面61aにおけるエッチング種によるエッチング効果が絶縁部62の表面62aにおけるエッチング効果よりも大きくなり、よって、絶縁部62の表面62aにはデポジション種による絶縁膜63の堆積が進むが、金属部61の表面61aではエッチング種によるエッチング効果によって膜の堆積が抑制される、という現象が生じることを見出した。この現象は、絶縁部62の表面62aのインキュベーションタイムと金属部61の表面61aのインキュベーションタイムとの差がエッチング種によって拡大されたことに起因している、と考えられる。即ち、インキュベーションが長い場合（本実施形態では金属部の表面）、表面での膜成長初期の核発生が遅いため、エッチングによる核の消滅速度が核発生速度より大きくなり膜の成長が抑制される。一方、インキュベーションが短い場合（本実施形態では絶縁膜の表面）、表面での膜成長初期の核発生が速いため、エッチングによる核の消滅速度が核発生速度より小さくなり膜の成長が促進される。

従って、プラズマ中のデポジション種とエッチング種との割合を調整することで（例えばプラズマを生成するガス種を調整することで）、プロセスを複雑化することなく、金属部61の表面61aと絶縁部62の表面62aとが共に露出しているウエハWの主面6面において、絶縁部62の表面62aにのみ選択的に絶縁膜63を形成することが可能となる。

[0043] また、従来技術には、（1）金属配線間のトレンチ溝の底部である成膜部位を赤外光（特開平2-9126号公報）や紫外光（特開2002-359241号公報）による局所的な加熱等により絶縁膜部分を活性化し、その部分に選択的に絶縁膜を成膜させる方法であったり、（2）ハロゲンガス等を絶縁膜成膜前に供給して金属配線上にハロゲン等を吸着させ、次いで絶縁膜を金属部分以外のトレンチ溝の底部に選択成長させるものがある（特開平7-

226437号公報)。しかしながら、上記(1)および(2)に記載の技術のいずれにおいても、絶縁膜を成膜する前に選択性を得るための処理を行った後に絶縁膜を成膜するという複雑な二段階の処理を必要とするが、これに対し、一実施形態に係る方法MTでは、このような複雑な二段階の処理を必要とせず、一段階のみの処理を実行すればよいので、スループットなど生産性が向上される。また、一実施形態に係る方法MTでは、配線や突起部分の狭間に埋め込むように絶縁膜を成膜するのではなく、ウエハWの主面6に対し、絶縁部62の表面62aのみから、金属部61の表面62aを残し金属部61の表面62aよりも上方に向けて、絶縁膜63を成長させ、絶縁膜のトレンチやホールを形成することができるので、配線形成の大幅な工程削減が可能となる。更に、一実施形態に係る方法MTでは、単なる下地の差異による絶縁膜の選択成長ではなく、プラズマにより生成するデポジション種とエッチング種とを使用しこれらの割合を調整することによって、電子授受が比較的に行われやすいという性質を有する金属部61の表面62a(金属表面)よりも、絶縁部62上に絶縁膜63の選択成長が可能となる。

[0044] デポジション種の元素にシリコンが用いられ、エッチング種の元素にハロゲンが用いられることによって、ウエハWの主面6において絶縁部62の表面62aのみに選択的に絶縁膜63を形成することが可能となる。特にエッチング種の元素にフッ素が用いられることによっても、ウエハWの主面6において絶縁部62の表面62aのみに選択的に絶縁膜63を形成することが可能となる。また、第2のガスがシリコンとハロゲン(例えばフッ素)とを含有することによって、工程S3で生成されるプラズマにデポジション種とエッチング種とが含まれ得る。また、金属部61の材料が銅の場合においても、絶縁部62の表面62aにのみ選択的に絶縁膜63を形成することが可能となる。

[0045] また、工程S3において、第2のガスの供給とプラズマ生成用高周波電力の供給とが同じタイミングで行われることによって、デポジション種による堆積とエッチング種によるエッチングとがバランス良く好適に実施されるので

、絶縁膜 6 3 の選択的な形成がより好適に実現される。また、工程 S 4 において、プラズマ生成用高周波電力の供給が終了しプラズマの生成が終了した後に第 2 のガス等の供給が終了するので、プラズマによる膜の堆積が過剰に行われている場合であっても、プラズマによる膜の堆積が終了した後であって第 2 のガスの供給が終了するまでの間に、第 2 のガスに含まれるハロゲンによってエッチングが継続されることによって、当該過剰な堆積が除去され得る。なお、第 2 のガスの供給とプラズマ生成用高周波電力の供給とのタイミングは同時であることが好ましいが、第 2 のガスの処理室 4 内の濃度の増大は時間的な遅れが生じる場合があり得るので、そのような場合には、高周波電力の供給を徐々に増大させても良い。こうすることでデポジション種による堆積とエッチング種によるエッチングとがバランス良く行われ得る。

[0046] また、ウエハ W の主面 6 への絶縁膜 6 3 の形成が工程 S 1 において開始される前に、絶縁膜 6 3 の形成を行う処理室 4 の内側の表面に予めシリコンとハロゲンとを含有するプリコート膜 P C が形成されている場合には、シリコンとハロゲンとを含有する第 2 のガスだけではなく、第 2 のガスと当該プリコート膜 P C から分離したシリコンおよびハロゲンの各原子とによって、ウエハ W の主面 6 における選択的な絶縁膜 6 3 の形成に対し、より効果的なプラズマが形成され得る。

[0047] (実施例 1)

工程 S 2, S 3 は、例えば以下の条件で実施され得る。なお、以下の条件は、処理室 4 の内側の表面にプリコート膜 P C が形成されていない場合の条件である。

- ・ 処理室 4 内の圧力の値 [Pa] : 0.1 ~ 10 [Pa]
- ・ 高周波電源 1 5 の周波数の値 [MHz] および高周波電力の値 [ワット]
: 13.56 [MHz]、100 ~ 5000 [ワット]
- ・ 高周波電源 2 9 の周波数の値 [MHz] およびバイアス電力の値 [ワット]
: 0.4 ~ 6 [MHz]、0 ~ 500 [ワット]
- ・ 処理ガス : O₂ ガス (第 1 のガス)、SiF₄ ガス (第 2 のガス)

[0048] (実施例2)

工程S1で用いられる処理室4の内側の表面には、シリコンとハロゲンとを含有するプリコート膜PCが形成されている場合がある。プリコート膜PCの膜厚は約100[nm]以下である。またプリコート膜PCの形成場所は処理室4内のほぼ全面である。

[0049] (実施例3)

下地層の材料を、Si, th-Ox (熱酸化膜), SiN, SiCOH, Cuのそれぞれとして、下記のプロセス条件Aを用いて工程S2～工程S4を実行し、図6および図7に示す結果を得た。図6は、下地層の材料毎に得られた実施例の結果を示す図である。図6の横軸は、工程S3の実行時間[sec]を表し、図6の縦軸は、積層された膜の厚み(Film Thickness)[nm]を表している。図7は、種々のプロセス条件の下で得られた結果を示す図である。図7の上側の横軸は、工程S3の実行時におけるウエハW(下地層)の温度[°C](T[°C])を表し、図7の下側の横軸は、T[°C]の逆数を1000倍した値(1000/T)を表し、図7の縦軸は、膜の積層率(Deposition Rate)[nm/sec]を表している。

[0050] <プロセス条件A>

- ・処理室4内の圧力の値[Pa]: 1.33[Pa]
- ・高周波電源15の周波数の値[MHz]および高周波電力の値[ワット]: 13.56[MHz]、2000[ワット]
- ・高周波電源29の周波数の値[MHz]およびバイアス電力の値[ワット]: 2[MHz](4～6[MHz]の範囲内で可変)、0[ワット](0～600[ワット]の範囲内で可変)
- ・処理ガス: O₂ガス(第1のガス)、SiF₄ガス(第2のガス)
- ・ガス流量[sccm]: (O₂ガス)200[sccm]、(SiF₄ガス)7.5[sccm]

[0051] 図6に示す全ての結果は、プロセス条件Aと共に工程S3の実行時におけるウエハW(下地層)の温度を50[°C]とする条件の下で得られた結果であ

る。図7に示す結果G1は、工程S3におけるウエハW（下地層）の温度（ T [°C]）を変化させつつ、プロセス条件Aの下で得られた結果である。図7に示す結果G2は、工程S3におけるウエハW（下地層）の温度（ T [°C]）を変化させつつ、プロセス条件Aのうちガス流量 [sccm] を、

- ・ガス流量 [sccm] : (O_2 ガス) 100 [sccm]、(SiF_4 ガス) 7.5 [sccm]

とした条件の下で得られた結果である。図7に示す結果G3は、工程S3におけるウエハW（下地層）の温度（ T [°C]）を変化させつつ、プロセス条件Aのうち処理室4内の圧力の値 [Pa] を、

- ・処理室4内の圧力の値 [Pa] : 13 [Pa]

とした条件の下で得られた結果である。

[0052] 図7に示す結果G4は、工程S3におけるウエハW（下地層）の温度（ T [°C]）を変化させつつ、プロセス条件Aのうち処理室4内の圧力の値 [Pa] を、

- ・処理室4内の圧力の値 [Pa] : 1.7 [Pa]

とした条件の下で得られた結果である。図7に示す結果G5は、工程S3におけるウエハW（下地層）の温度（ T [°C]）を変化させつつ、プロセス条件Aのうち高周波電源29の周波数の値 [MHz] およびバイアス電力値 [ワット] を、

- ・高周波電源29の周波数の値 [MHz] およびバイアス電力の値 [ワット] : 2 [MHz] (4~6 [MHz] の範囲内で可変)、0 [ワット] (0~600 [ワット] の範囲内で可変)

とした条件の下で得られた結果である。図7に示す結果G1~G5は、下地層の材料がSi, $th-Ox$ （熱酸化膜）、SiN, SiCOHの何れであっても、同様に得られた。

[0053] 図6および図7に示すように、発明者は、鋭意研究の結果、工程S3においてウエハW（下地層）の温度が摂氏50度以上且つ摂氏450度以下の範囲内にある場合に、金属性の材料（Cu）の下地層の表面に対する膜の積層は

抑制され、絶縁性の材料（ Si ， t h-Ox （熱酸化膜）， SiN ， SiCOH ）の下地層の表面に対する膜の積層が促進される、ということが見出された。

[0054] 図6に示すように、下地層の材料が絶縁性の材料（ Si ， t h-Ox （熱酸化膜）， SiN ， SiCOH ）の場合、工程S3の実行時間の増加に伴って、下地層上に形成される膜厚も増加する。これに対し、下地層の材料が金属性の材料（ Cu ）の場合、工程S3の実行時間によらずに、下地層上には、膜はほとんど形成されない。

[0055] また、図7に示すように、下地層の材料が絶縁性の材料（ Si ， t h-Ox （熱酸化膜）， SiN ， SiCOH ）の何れであっても、工程S3におけるウエハW（下地層）の温度が摂氏450度以下であり、更に、室温程度（より具体的には摂氏50度）以上の場合（すなわち摂氏50度以上且つ摂氏450度以下の範囲内の場合）には、プロセス条件に含まれる各要素、すなわち、処理室4内の圧力、ガス流量、高周波電源29のバイアス電力、等が様々な値を有していても、下地層上に形成される膜の積層率 $[\text{nm}/\text{sec}]$ は十分に大きな値となる。図7に示す結果G1～G5によれば、工程S3におけるウエハWの温度が摂氏50度以上且つ摂氏450度以下の範囲にあることが、成膜を、 Si ， t h-Ox （熱酸化膜）， SiN ， SiCOH 等の絶縁性の材料の下地層上に行う場合に、好適である。

[0056] 以上、好適な実施の形態において本発明の原理を図示し説明してきたが、本発明は、そのような原理から逸脱することなく配置および詳細において変更され得ることは、当業者によって認識される。本発明は、本実施の形態に開示された特定の構成に限定されるものではない。したがって、特許請求の範囲およびその精神の範囲から来る全ての修正および変更に権利を請求する。

[0057] 工程S3では、時刻T2において処理室4内への第2のガスの供給と処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給とを行うが、時刻T2において、処理室4内への第2のガスの供給のタイミングは、処理室4内へのプラズマ生成用高周波電力の供給のタイミングよりも、処理室4内のプラズマ状態が

不安定にならない程度に前であってもよい。

符号の説明

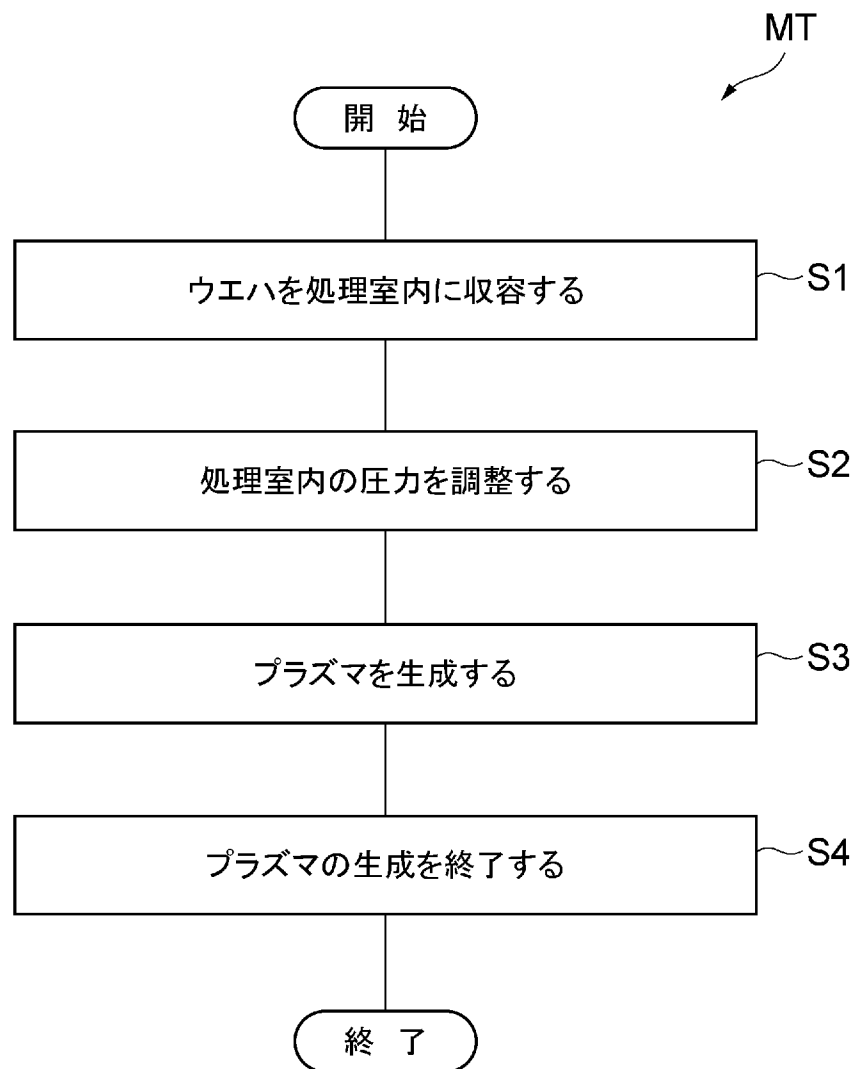
[0058] 1…処理容器、10…プラズマ処理装置、11…シャワー筐体、12…ガス流路、12a…ガス供給孔、13…高周波アンテナ、13a…スペーサ、14…整合器、15…高周波電源、16…給電部材、18…コンデンサ、1a…接地線、2…誘電体壁、20…処理ガス供給系、20a…ガス供給管、22…サセプタ、24…絶縁体枠、25…支柱、25a…給電棒、26…ベローズ、27…ゲートバルブ、27a…搬入出口、28…整合器、29…高周波電源、3…アンテナ室、30…排気装置、31…排気管、3a…側壁、4…処理室、41…給電部、43…給電部、4a…側壁、5…支持棚、6…主面、61…金属部、61a…表面、61b…窪み、62…絶縁部、62a…表面、63…絶縁膜、Cnt…制御部、MT…方法、PC…プリコート膜、W…ウエハ。

請求の範囲

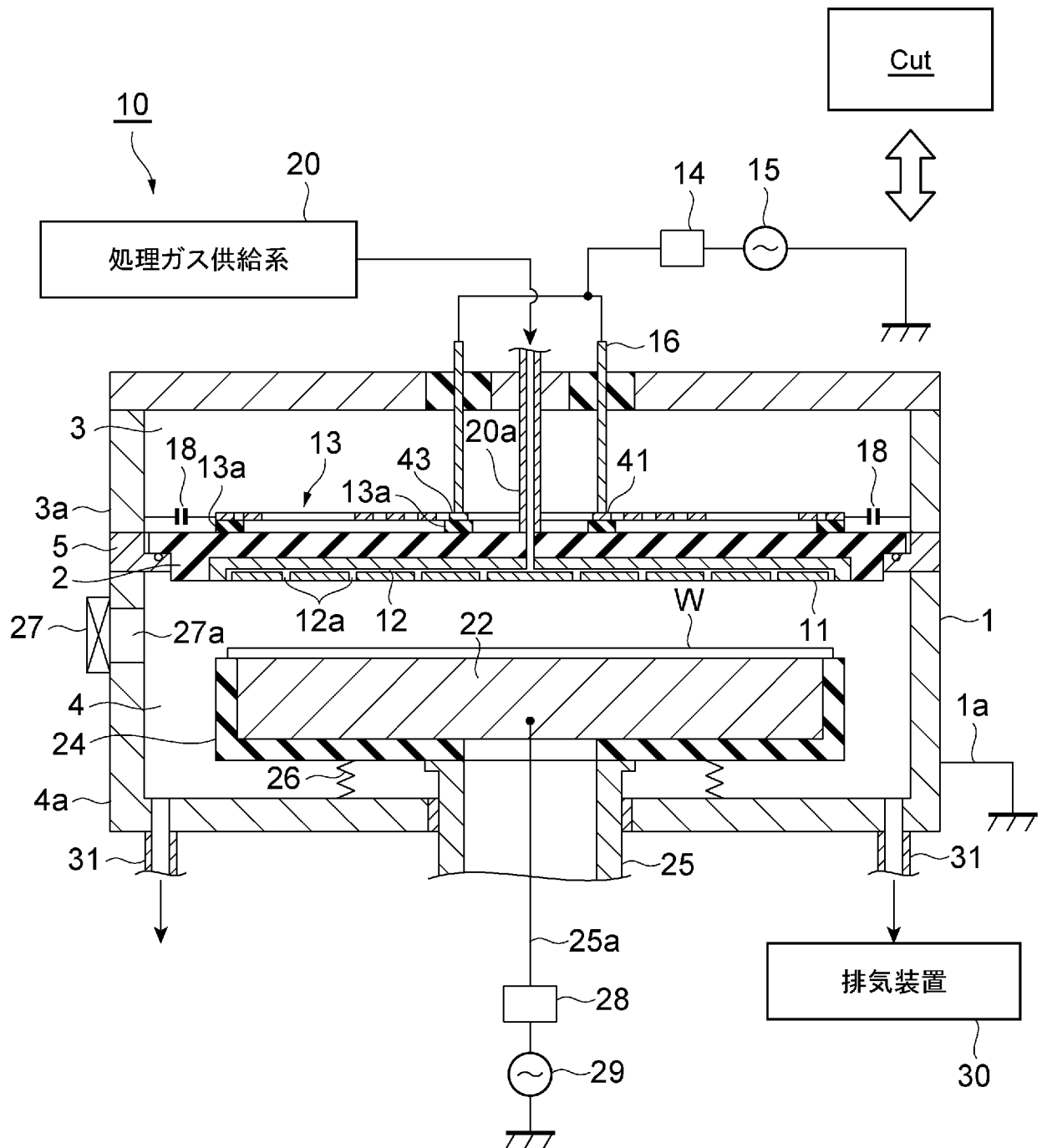
- [請求項1] 被処理体进行处理する方法であって、該被処理体は、金属部および絶縁部と、主面と、を含み、該主面の側において該金属部の第1の表面と該絶縁部の第2の表面とが露出されており、該方法は、
- プラズマ処理装置の処理室内に前記被処理体を収容する第1工程と、
- 前記第1工程の後に、前記処理室内に第1のガスの供給を開始する第2工程と、
- 前記第2工程の後に、第2のガスとプラズマ生成用高周波電力とを前記処理室内に供給して該第2のガスを含む該処理室内のガスによるプラズマを該処理室内において生成する処理を開始する第3工程と、
- を備え、
- 前記第1のガスは、酸素を含有し、
- 前記第3工程で生成されるプラズマは、デポジション種とエッチング種とを含有し、
- 前記第3工程で生成されるプラズマにおいて、前記エッチング種が占める割合は、前記デポジション種が占める割合よりも多い、
- 方法。
- [請求項2] 前記デポジション種の元素はシリコンであり、前記エッチング種の元素はハロゲンである、
- 請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記エッチング種の元素は、フッ素である、
- 請求項1または請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記第2のガスは、シリコンとハロゲンとを含有する、
- 請求項1～3の何れか一項に記載の方法。
- [請求項5] 前記金属部は、銅を含有する、
- 請求項1～4の何れか一項に記載の方法。

- [請求項6] 前記第3工程は、前記処理室内への前記第2のガスの供給と、該処理室内への前記プラズマ生成用高周波電力の供給とを同じタイミングで行う、
請求項1～5の何れか一項に記載の方法。
- [請求項7] 前記第3工程の後に、プラズマの生成を終了する第4工程をさらに備え、該第4工程は、
前記処理室内への前記プラズマ生成用高周波電力の供給を終了した後に、該処理室内への前記第1のガスの供給と、該処理室内への前記第2のガスの供給と、を同じタイミングで終了する、
請求項6に記載の方法。
- [請求項8] 前記第1工程において、前記処理室の内側の表面は、シリコンとハロゲンとを含有するプリコート膜で覆われている部分を有する、
請求項1～7の何れか一項に記載の方法。
- [請求項9] 前記第3工程において、前記被処理体の温度は、摂氏50度以上且つ摂氏450度以下の範囲内にある、
請求項1～8の何れか一項に記載の方法。

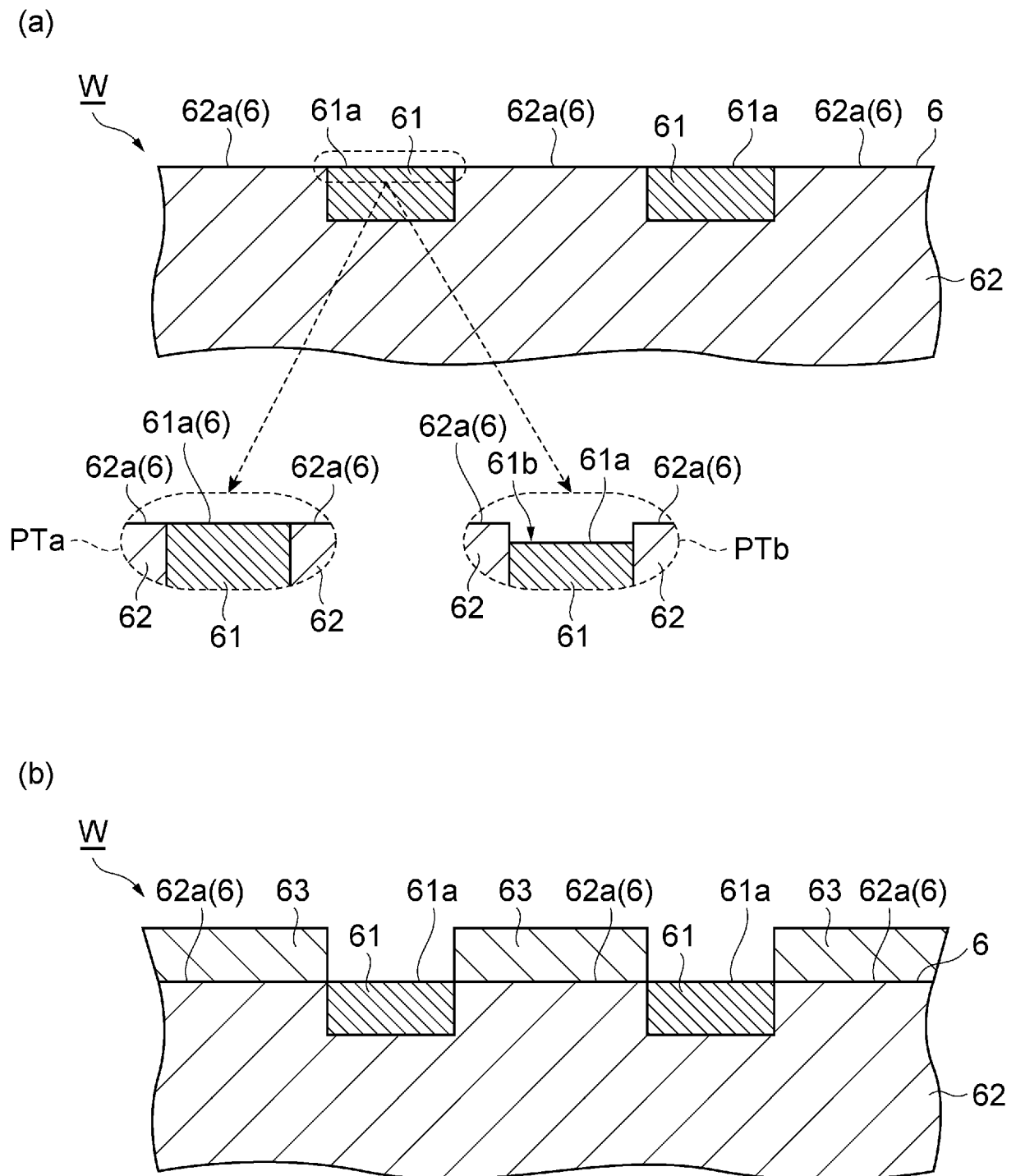
[図1]



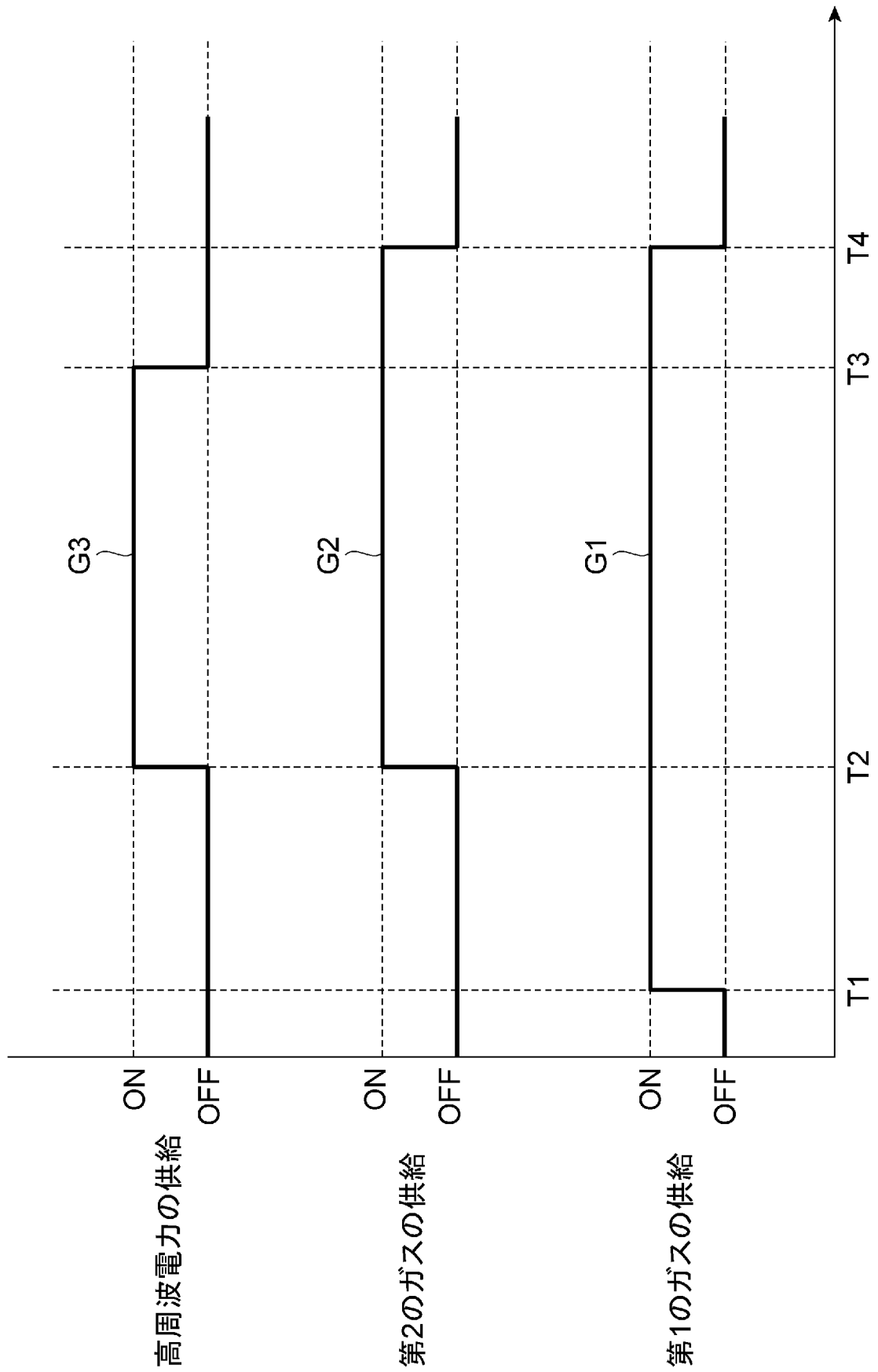
[図2]



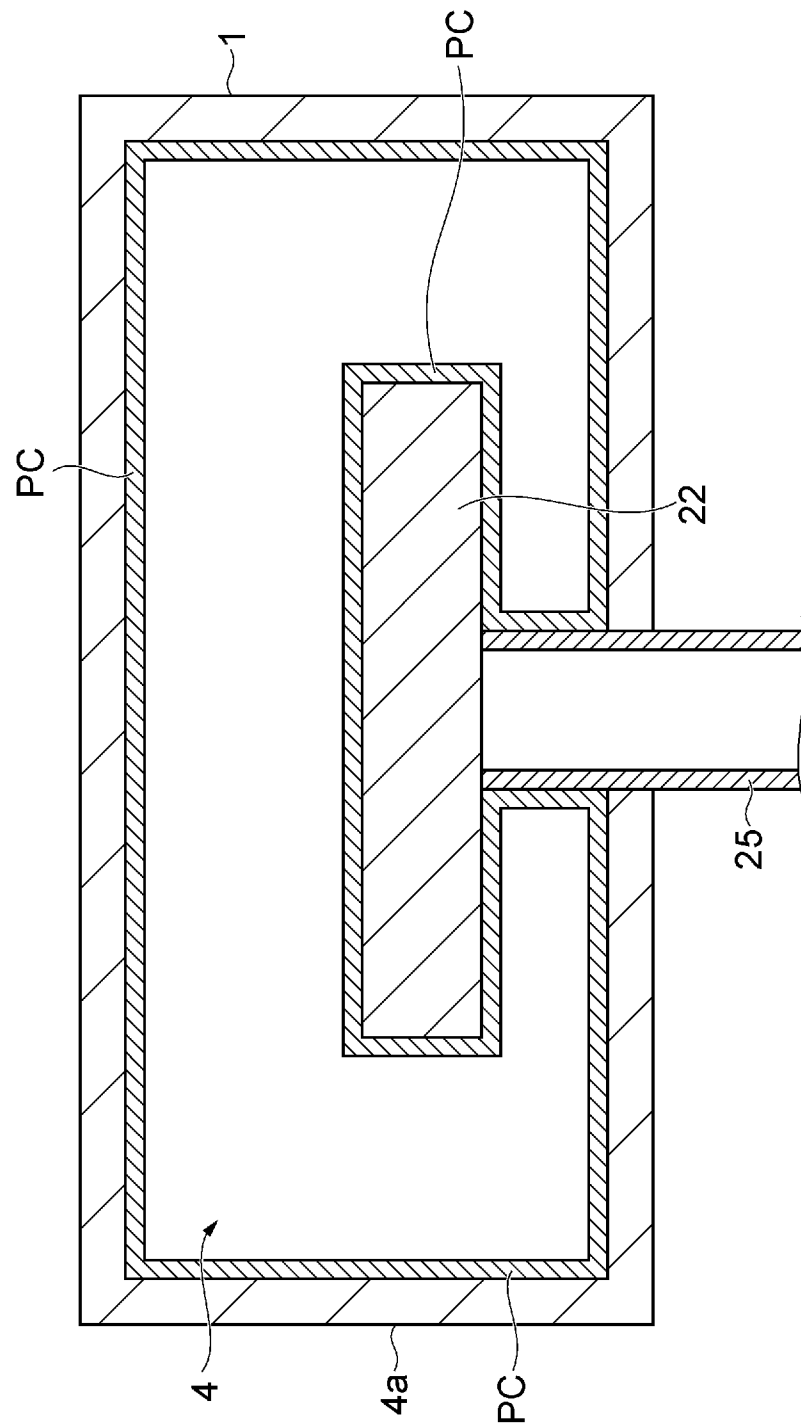
[図3]



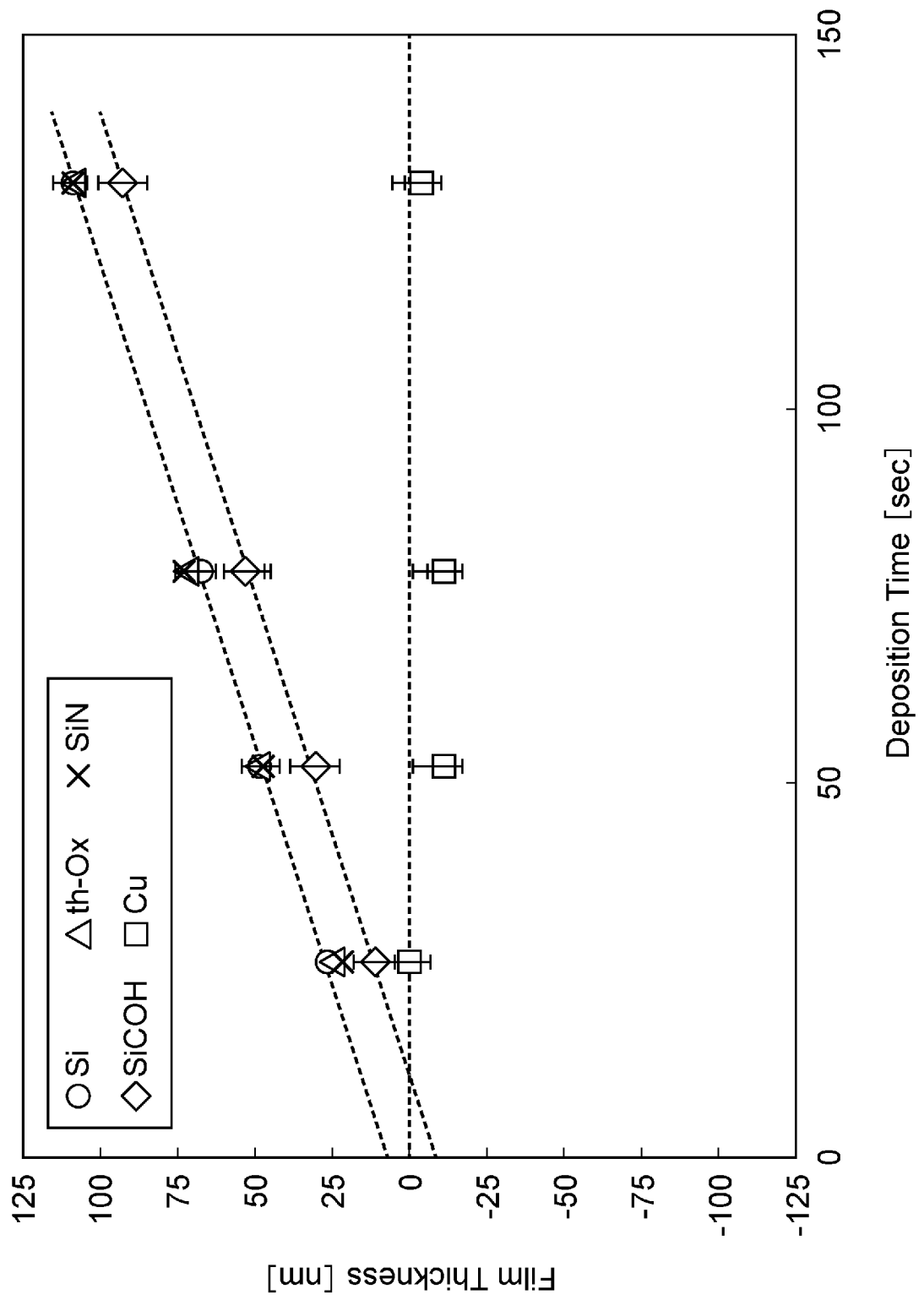
[図4]



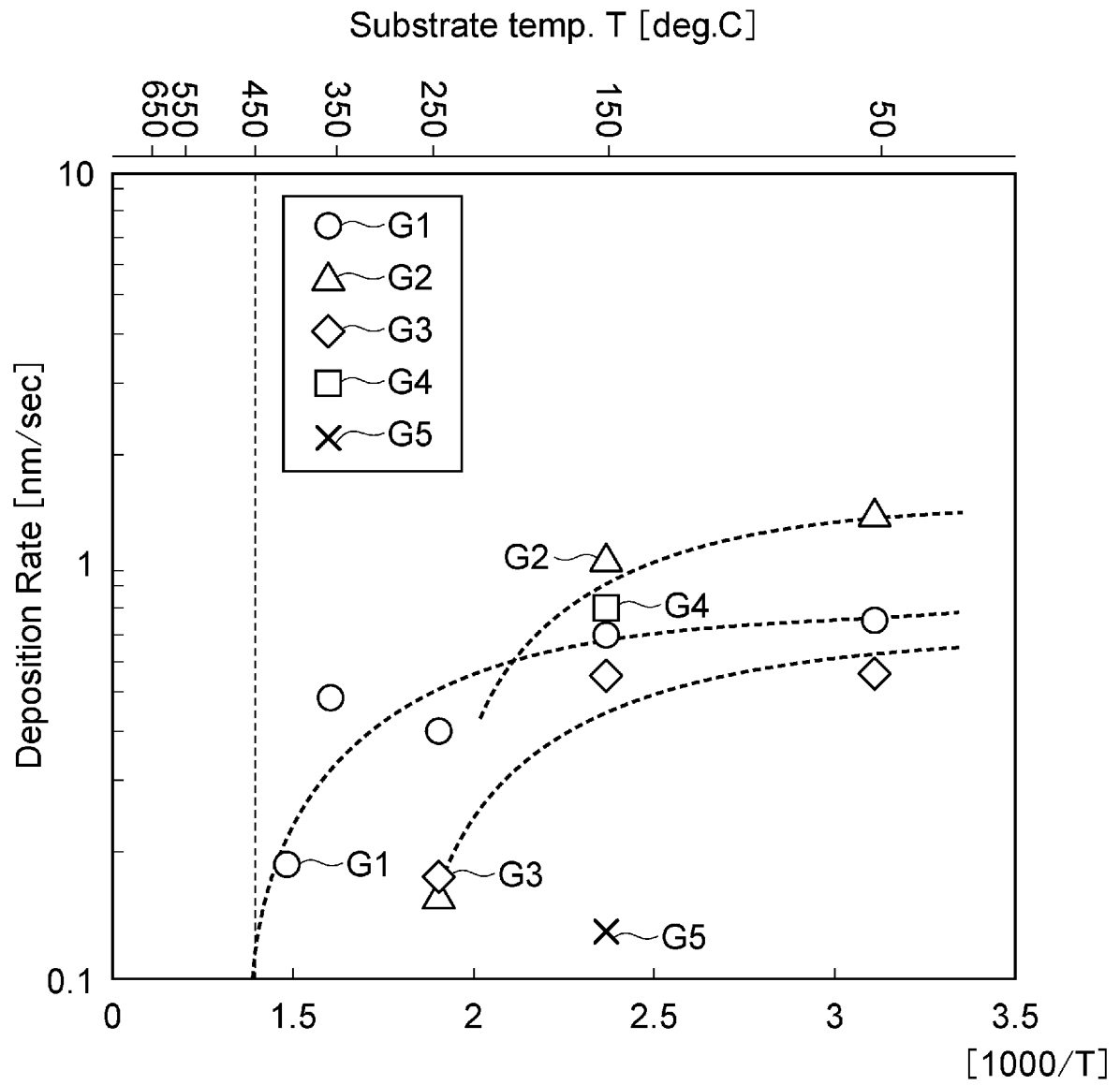
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/683(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)

H01L21/316, H01L21/31, H01L21/683

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-288254 A (Mitsubishi Electric Corp.), 31 October 1995 (31.10.1995), (Family: none)	1-9
A	JP 61-251040 A (Fujitsu Ltd.), 08 November 1986 (08.11.1986), (Family: none)	1-9
A	JP 64-10650 A (Fujitsu Ltd.), 13 January 1989 (13.01.1989), (Family: none)	1-9
A	JP 2013-219198 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 July 2017 (04.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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/JP2017/022155

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 2006-332538 A (Fujitsu Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/683(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. H01L21/316, H01L21/31, H01L21/683

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

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 7-288254 A（三菱電機株式会社）1995. 10. 31,（ファミリーなし）	1-9
A	JP 61-251040 A（富士通株式会社）1986. 11. 08,（ファミリーなし）	1-9
A	JP 64-10650 A（富士通株式会社）1989. 01. 13,（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2013-219198 A（日新電機株式会社）2013. 10. 24,（ファミリーなし）	1-9

☒ 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

04. 07. 2017

国際調査報告の発送日

18. 07. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

河合 俊英

50

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 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 2006-332538 A (富士通株式会社) 2006. 12. 07, (ファミリーなし)	1-9