

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7257883号  
(P7257883)

(45)発行日 令和5年4月14日(2023.4.14)

(24)登録日 令和5年4月6日(2023.4.6)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 L 21/3065(2006.01)	H 0 1 L	21/302	1 0 5 A	
C 2 3 C 16/04 (2006.01)	C 2 3 C	16/04		
H 0 1 L 21/316(2006.01)	H 0 1 L	21/316	X	
H 0 1 L 21/31 (2006.01)	H 0 1 L	21/31	C	
H 0 5 H 1/46 (2006.01)	H 0 5 H	1/46	L	
請求項の数 17 (全24頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2019-97691(P2019-97691)	(73)特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(22)出願日	令和1年5月24日(2019.5.24)	(74)代理人	110002147 弁理士法人酒井国際特許事務所
(65)公開番号	特開2020-25078(P2020-25078A)	(72)発明者	田端 雅弘 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
(43)公開日	令和2年2月13日(2020.2.13)	(72)発明者	熊倉 翔 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
審査請求日	令和4年5月23日(2022.5.23)	審査官	高柳 匡克
(31)優先権主張番号	特願2018-139450(P2018-139450)		
(32)優先日	平成30年7月25日(2018.7.25)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 プラズマ処理方法およびプラズマ処理装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下地層と下地層上に形成される第1層とを含む基板に対してエッチングを施すことにより、前記第1層に凹部を形成する工程と、  
 (b) 前記凹部が所定条件を満足したと判定した場合、前記凹部の底面に所定のガス種が吸着しない第1の膜を形成する工程と、  
 (c) 前記工程(b)の後、前記所定のガス種を用いて前記凹部の側壁に第2の膜を形成する工程と、  
 (d) 前記凹部を介して前記基板にエッチングを施す工程と、  
 を含むプラズマ処理方法。

【請求項2】

前記第1の膜は、化学気相成長(chemical Vapor Deposition)により、前記凹部の底面に形成されたインヒビター層である、請求項1に記載のプラズマ処理方法。

【請求項3】

前記工程(c)は、  
 (c1) 前記基板を前記所定のガス種を含む前駆体ガスに晒し、前記前駆体ガスを前記凹部の側壁に吸着させる工程と、  
 (c2) 前記基板を反応ガスから生成されたプラズマに晒し、前記前駆体ガス及び前記反応ガスから前記第2の膜を形成する工程と、  
 を含む、請求項1または2に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 4】

前記工程 (c) において、前記工程 (c 1) および (c 2) を所定回数繰り返し実行する、請求項 3 に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 5】

(e) 前記凹部の底面と前記下地層の表面との間の距離が所定距離以下か否かを判定する工程をさらに含み、

前記工程 (b) および (c) は、前記距離が前記所定距離以下であると判定した場合に実行する、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 6】

前記所定距離は 20 ナノメートルである、請求項 5 に記載のプラズマ処理方法。

10

## 【請求項 7】

前記工程 (b) および (c) は、ダメージ層が形成されたと判定した場合に実行し、

前記工程 (d) は、前記ダメージ層を除去する、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 8】

各工程は、同一チャンバ内で実行する、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 9】

各工程は、前記下地層と前記第 1 層とが異なる材料で構成される前記基板に対して実行する、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

20

## 【請求項 10】

前記工程 (c) において、前記第 2 の膜を前記第 1 層とは異なる材料で形成する、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 11】

各工程は、前記下地層が SiO<sub>2</sub>、前記第 1 層が SiN または Si で形成される前記基板に対して実行し、

前記工程 (c) は、前記第 2 の膜を SiO<sub>2</sub> 膜で形成する、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 12】

各工程は、前記下地層が Si、前記第 1 層が SiO<sub>2</sub> で形成される前記基板に対して実行し、

30

前記工程 (c) は、前記第 2 の膜を SiN で形成する、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 13】

前記工程 (c) において、前記第 1 の膜の厚みが減少する、請求項 3 に記載のプラズマ処理方法。

## 【請求項 14】

前記第 1 の膜はフッ素を含み、

前記所定のガス種はシリコンを含み、

前記反応ガスは酸素又は窒素を含む、請求項 3 に記載のプラズマ処理方法。

40

## 【請求項 15】

(a) 基板をエッチングして凹部を形成する工程と、

(b) 毛管凝縮を利用して前記凹部の底面にインヒビターにより所定のガス種が吸着しない第 1 の膜を形成する工程と、

(c) 前記工程 (b) の後、前記所定のガス種を用いて前記凹部の側壁に第 2 の膜を形成する工程と、

(d) 前記凹部を介して前記基板をエッチングする工程と、

を含む、プラズマ処理方法。

## 【請求項 16】

所定のプログラムを記憶する記憶部と、

50

前記プログラムの実行を制御する制御部と、  
 を備えるプラズマ処理装置であって、  
 前記制御部は、前記プログラムを実行することにより、  
( a ) 下地層と下地層上に形成される第 1 層とを含む基板に対してエッチングを施すこと  
により、前記第 1 層に凹部を形成する工程と、  
( b ) 前記凹部が所定条件を満足したと判定した場合、化学気相成長により、前記凹部の  
底面にインヒビターにより所定のガス種が吸着しない第 1 の膜を形成する工程と、  
( c ) 前記工程 ( b ) の後、前記所定のガス種を用いて前記凹部の側壁に第 2 の膜を形成  
する工程と、  
( d ) 前記凹部を介して前記基板にエッチングを施す工程と  
 を実行させる、プラズマ処理装置。

10

## 【請求項 17】

少なくとも 1 つのガス供給口と、少なくとも 1 つのガス排出口とを有するチャンバと、  
前記チャンバ内に配置される載置台と、  
制御部と  
を備え、  
前記制御部は、  
( a ) 下地層と、前記下地層上の第 1 層とを含む基板を前記載置台上に配置する工程と、  
( b ) 前記第 1 層をエッチングして、前記第 1 層に凹部を形成する工程と、  
( c ) 前記凹部が所定の条件を満たすかどうかを判定する工程と、  
( d ) 前記凹部が前記所定の条件を満たすと判定した場合に、インヒビターにより前記凹  
部の底部に所定のガス種が吸着しない第 1 の膜を形成する工程と、  
( e ) 前記凹部の前記底部に、前記第 1 の膜に所定のガス種を吸着させることなく、前記  
所定のガス種によって前記凹部の側壁に、前記第 1 の膜と異なる第 2 の膜を形成する工程  
と、  
( f ) 前記凹部を介して前記第 1 層をエッチングする工程と、  
を含む処理を実行するように構成されている、プラズマ処理装置。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

以下の開示は、プラズマ処理方法およびプラズマ処理装置に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体装置のパターン形成に A L D ( Atomic Layer Deposition ) を含む様々な技術  
 が利用されている。たとえば、被処理基板に形成される開口部の位置に応じて成膜が選択  
 的に促進されるように A L D を利用した手法が提案されている ( 特許文献 1 ) 。また、 S  
 A M ( Self-assembled monolayer: 自己組織化単分子膜 ) を選択的に形成し、その後  
 、気相エッチングを行う手法が提案されている ( 特許文献 2 ) 。また、イオン注入を用い  
 て 3 D ナノ構造体に対する選択的な成膜を実現する手法が提案されている ( 非特許文献 1  
 ) 。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【文献】米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 1 4 0 9 8 3 号明細書  
 米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 1 4 8 6 4 2 号明細書

## 【非特許文献】

## 【0004】

【文献】Woo-Hee Kim , et al. " A Process for Topographically Selective  
 Deposition on 3D Nanostructures by Ion Implantation " ACS Nano 2016,  
 10, 4451-4458.

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

半導体装置の製造においては、成膜およびエッチングの処理が実行される。この過程で、既に形成されたパターンが後の工程においてダメージを受ける可能性がある。

**【0006】**

本開示は、プラズマ処理においてパターンに与えるダメージを低減することができる技術を提供する。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本開示の一態様によるプラズマ処理装置が実行するプラズマ処理方法は、開口部形成工程と、第1膜形成工程と、第2膜形成工程と、エッチング工程と、を含む。プラズマ処理装置は、開口部形成工程において、下地層と下地層上に形成される第1層とを含む処理対象基板に対してエッチングを施すことにより、第1層に開口部を形成する。プラズマ処理装置は、開口部が所定条件を満足したと判定した場合、第1膜形成工程において、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) により、開口部の底面にインヒビターを形成することで所定のガス種が吸着しない第1の膜を形成する。プラズマ処理装置は、第1の膜の形成後、第2膜形成工程において、所定のガス種を前駆体ガスとする原子層堆積 (Atomic Layer Deposition: ALD) により開口部の側壁に第2の膜を形成する。プラズマ処理装置はさらに、エッチング工程において開口部にエッチングを施す。

**【発明の効果】****【0008】**

本開示によれば、プラズマ処理においてパターンに与えるダメージを低減することができる。

**【図面の簡単な説明】****【0009】**

【図1】図1は、一実施形態に係るプラズマ処理装置の概略構成を示す断面図である。

【図2A】図2Aは、インキュベーションタイムの一例について説明するための図である。

【図2B】図2Bは、インキュベーションのメカニズムの一例について説明するための図である。

【図3A】図3Aは、インキュベーションを利用した処理対象基板の加工の例(1)について説明するための図である。

【図3B】図3Bは、インキュベーションを利用した処理対象基板の加工の例(2)について説明するための図である。

【図3C】図3Cは、インキュベーションを利用した処理対象基板の加工の例(3)について説明するための図である。

【図4A】図4Aは、図3Aに示す処理対象基板上の分子の状態例(1)について説明するための図である。

【図4B】図4Bは、図3Aに示す処理対象基板上の分子の状態例(2)について説明するための図である。

【図4C】図4Cは、図3Bに示す処理対象基板上の分子の状態例(3)について説明するための図である。

【図4D】図4Dは、図3Cに示す処理対象基板上の分子の状態例(4)について説明するための図である。

【図5】図5は、一実施形態に係るプラズマ処理の流れの一例を示すフローチャートである。

【図6A】図6Aは、一実施形態に係るプラズマ処理が適用される処理対象基板の一例を示す図である。

【図6B】図6Bは、図6Aに示す処理対象基板に形成される保護層の例を示す図である。

【図6C】図6Cは、図6Bに示す処理対象基板の開口部にエッチングを施した場合につ

10

20

30

40

50

いて説明するための図である。

【図 7 A】図 7 A は、図 6 A に示す処理対象基板に対してインヒビター層を形成した場合の一例を示す図である。

【図 7 B】図 7 B は、図 7 A に示す処理対象基板のインヒビター層を利用して保護層を形成した場合の一例を示す図である。

【図 7 C】図 7 C は、図 7 B に示す処理対象基板の開口部にエッチングを施した場合について説明するための図である。

【図 8】図 8 は、毛管凝縮を利用したインヒビター層の形成手法の一例について説明するための図である。

【図 9 A】図 9 A は、毛管凝縮を利用してインヒビター層が形成された処理対象基板の一例を示す図である。

10

【図 9 B】図 9 B は、図 9 A に示す処理対象基板にアッシングを行った状態の一例を示す図である。

【図 9 C】図 9 C は、図 9 B に示す処理対象基板に保護層を形成した状態の一例を示す図である。

【図 10 A】図 10 A は、変形例にかかるプラズマ処理が適用される処理対象基板の一例を示す図である。

【図 10 B】図 10 B は、図 10 A に示す処理対象基板に対して変形例にかかるプラズマ処理により保護層を形成した場合の一例を示す図である。

【図 10 C】図 10 C は、図 10 B に示す処理対象基板から変形例にかかるプラズマ処理によりダメージ層を除去した場合の一例を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、開示する実施形態について、図面に基づいて詳細に説明する。なお、本実施形態は限定的なものではない。また、各実施形態は、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。

【0011】

< インキュベーションのメカニズム >

実施形態に係るプラズマ処理装置およびプラズマ処理方法について説明する前に、まず、インキュベーションのメカニズムについて説明する。

30

【0012】

化学気相成長 (CVD) 等の成膜処理においては、ガスの供給が始まると直ちに成膜が開始するわけではなく、実際に成膜が始まるまでに何も成膜されない時間が存在する可能性があることが知られている。実際の成膜開始までに生じる遅延をインキュベーション、遅延時間をインキュベーションタイムと呼ぶ。インキュベーションが生じる原因には様々な理由があると考えられている。ALDの場合、たとえば、処理対象基板の表面上に成膜を阻害する因子 (以下、インヒビターとも呼ぶ) が存在する場合にインキュベーションが発生する。

【0013】

図 2 A は、インキュベーションタイムの一例について説明するための図である。図 2 A の例ではまず、SiO<sub>2</sub> の処理対象基板に対して、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> ガスを用いた CVD を 10 秒間行って処理対象基板上にフルオロカーボン (Fluorocarbon、以下 FC と略称) のポリマー層を形成した。その後、前駆体ガスとしてシリコンを含有するガス X を用い、反応ガスとして CO<sub>2</sub> ガスを用いた ALD サイクルを複数回実行した (パターン 1)。また、比較例として、CVD を行わず、ALD サイクルのみ複数回実行する実験を行った (パターン 2)。図 2 A の縦軸は処理対象基板上に形成された被膜の厚みを示し、横軸は実施した ALD サイクルの回数を示す。

40

【0014】

図 2 A の実線で示すように、パターン 1 の場合は、ALD サイクルを開始してから約 15 サイクルまではほとんど成膜が行われず、約 15 サイクルを超えてから成膜が開始し

50

ている。これに対し、図 2 A の点線で示すように、パターン 2 の場合は、A L D サイクルを開始して 1 サイクル目から成膜が進んでいる。つまり、パターン 1 のように C V D の後に A L D サイクルを実行した場合、最初の 1 5 サイクルに相当する期間がインキュベーションタイムとなっている。

#### 【 0 0 1 5 】

図 2 B は、インキュベーションのメカニズムの一例について説明するための図である。図 2 B を参照して、パターン 1 の場合にインキュベーションが生じるメカニズムについて説明する。図 2 B の上段の図は、インキュベーションが生じている領域における処理対象基板の状態を示し、下段の図は、成膜が生じている領域における処理対象基板の状態を示す。上段左に示すように、処理対象基板 ( S i O 2 ) 上にフルオロカーボンのポリマー層 ( F C p o l y m e r ) が形成されている場合、前駆体ガス X ( G a s - X ) はポリマー層に化学吸着することができず、吸着しないままパーズされる。上段右に示すように、その後導入される反応ガス ( C O 2 ガス ) は、ポリマー層上に結合可能な構成元素が存在しないため、膜を形成しない。かかる場合、A L D サイクルを実行しても成膜することはできないが、C O 2 ガスから生成されるプラズマによってポリマー層は徐々に消費される。A L D サイクルを繰り返すことで、最終的にはポリマー層を処理対象基板上から除去することができる。

10

#### 【 0 0 1 6 】

ポリマー層が処理対象基板上から除去されると、図 2 B の下段左に示すように、表面に露出した S i O 2 に前駆体ガス X が吸着できるようになる。そして、下段右に示すように、処理対象基板上に吸着した前駆体ガス X の構成元素と、次に導入される反応ガス C O 2 ガスの構成元素とが結合して処理対象基板上での成膜が開始する。

20

#### 【 0 0 1 7 】

このように、処理対象基板上に前駆体ガスの吸着を阻害する因子が存在する場合、インキュベーションタイムが発生する。

#### 【 0 0 1 8 】

< パターンを有する基板への応用 >

次に、パターンを有する処理対象基板 S の加工においてインキュベーション効果を利用する例について説明する。図 3 A 乃至図 3 C は、インキュベーション効果を利用した処理対象基板 S の加工の例 ( 1 ~ 3 ) について説明するための図である。図 4 A 乃至図 4 D は、図 3 A 乃至図 3 C に示す処理対象基板 S 上の分子の状態例 ( 1 ~ 4 ) について説明するための図である。図 3 A 乃至図 3 C および図 4 A 乃至図 4 D に示す処理対象基板 S 上には、頂部 T 1、側壁 T 2、底部 T 3 を有するパターンが形成されている。

30

#### 【 0 0 1 9 】

ここで、図 4 A に示す処理対象基板 S の表面にはヒドロキシ基 ( O H 基 ) が存在する。表面に O H 基が存在する処理対象基板 S に対して、C V D によりフルオロカーボン ( F C ) のポリマー膜 P を形成する ( 図 3 A )。ポリマー膜 P は上述のように A L D サイクルのインヒビターとして機能する。ここでは C V D を用いることで、ポリマー膜 P を頂部 T 1 および底部 T 3 に形成し、側壁 T 2 には形成しないよう制御する。ポリマー膜 P が成膜された頂部 T 1 および底部 T 3 においては O H 基がポリマー膜 P に覆われ、表面に露出しなくなる ( 図 4 B )。

40

#### 【 0 0 2 0 】

次に、前駆体ガス X に処理対象基板 S を晒す ( 図 3 B )。前駆体ガス X はシリコン ( S i ) を含有するガスとする。O H 基が表面に存在する側壁 T 2 では、O H 基に前駆体ガス X の S i が吸着する ( 図 4 C )。他方、O H 基が表面に存在しない頂部 T 1 および底部 T 3 には S i が吸着しない。

#### 【 0 0 2 1 】

次に、A L D の反応ガスに処理対象基板 S を晒す ( 図 3 C )。反応ガスはたとえば、酸素含有ガス、窒素含有ガスである。ここでは一例として、反応ガスは C O 2 ガスであるものとして説明する。反応ガスは側壁 T 2 に吸着した S i と結合して ( S i を酸化させて )

50

側壁 T 2 上に膜を形成する ( 図 4 D ) 。 他方、 頂部 T 1 および底部 T 3 においては、 反応ガスと S i との結合が発生しない。 逆に反応ガスがプラズマ化することにより、 ポリマー膜 P がエッチングされて薄くなる。 このように、 C V D によってインヒビターを形成する位置を制御することで、 後から実行される A L D サイクルにより形成される膜の位置や膜厚分布を制御することができる。 なお、 ここでは C V D はプラズマ C V D として説明するが、 プラズマを用いない C V D によりポリマー膜 P を形成してもよい。

#### 【 0 0 2 2 】

< 実施形態に係るプラズマ処理装置の一例 >

本実施形態に係るプラズマ処理方法およびプラズマ処理装置は、 上記インキュベーションタイムとインヒビターの吸着位置に基づく成膜制御を利用して、 プラズマ処理におけるパターンのダメージを低減する。

10

#### 【 0 0 2 3 】

図 1 は、 一実施形態にかかるプラズマ処理装置 1 0 0 の概略構成を示す断面図である。 プラズマ処理装置 1 0 0 は、 金属製 ( 例えばアルミニウム製 ) の筒状 ( 例えば円筒状 ) に形成された処理室 ( チャンバ ) 1 0 2 を備える。

#### 【 0 0 2 4 】

処理室 1 0 2 の底部には、 ウエハ W を載置するための載置台 1 1 0 が設けられている。 載置台 1 1 0 は、 アルミニウムなどで略柱状 ( 例えば円柱状 ) に成形されている。 なお、 図示はしないが、 載置台 1 1 0 にはウエハ W を静電気力により吸着保持する静電チャック、 ヒータや冷媒流路などの温度調整機構等、 必要に応じて様々な機能を設けることができる。 エッチング装置の場合、 載置台 1 1 0 にはイオンをウエハ W に引き込むためのバイアス高周波が印加される。

20

#### 【 0 0 2 5 】

処理室 1 0 2 の天井部には、 例えば石英ガラスやセラミックなどで構成された板状誘電体 1 0 4 が載置台 1 1 0 に対向するように設けられている。 具体的には板状誘電体 1 0 4 は例えば円板状に形成され、 処理室 1 0 2 の天井部に形成された開口を塞ぐように気密に取り付けられている。

#### 【 0 0 2 6 】

処理室 1 0 2 には、 ウエハ W を処理するための処理ガスなどを供給するガス供給部 1 2 0 が設けられている。 処理室 1 0 2 の側壁部にはガス導入口 1 2 1 が形成されており、 ガス導入口 1 2 1 にはガス供給配管 1 2 3 を介してガス供給源 1 2 2 が接続されている。 ガス供給配管 1 2 3 の途中には処理ガスの流量を制御する流量制御器例えばマスフローコントローラ 1 2 4 、 開閉バルブ 1 2 6 が介在している。 このようなガス供給部 1 2 0 によれば、 ガス供給源 1 2 2 からの処理ガスは、 マスフローコントローラ ( M F C ) 1 2 4 により所定の流量に制御されて、 ガス導入口 1 2 1 から処理室 1 0 2 内に供給される。

30

#### 【 0 0 2 7 】

図 1 では説明を簡単にするため、 ガス供給部 1 2 0 を一系統のガスラインで表現しているが、 ガス供給部 1 2 0 は単一のガス種の処理ガスを供給する場合に限られるものではなく、 複数のガス種を処理ガスとして供給するものであってもよい。 この場合には、 複数のガス供給源を設けて複数系統のガスラインで構成し、 各ガスラインにマスフローコントローラを設けてもよい。 また、 図 1 ではガス供給部 1 2 0 を処理室 1 0 2 の側壁部からガスを供給するように構成した場合を例に挙げているが、 必ずしもこれに限られるものではない。 例えば処理室 1 0 2 の天井部からガスを供給するように構成してもよい。 この場合には、 例えば板状誘電体 1 0 4 の例えば中央部にガス導入口を形成し、 そこからガスを供給するようにしてもよい。

40

#### 【 0 0 2 8 】

このようなガス供給部 1 2 0 により処理室 1 0 2 内に供給する処理ガスとしては、 例えば酸化膜のエッチングでは、 C l や F などを含むハロゲン系ガスが用いられる。 具体的には S i O 2 膜などのシリコン酸化膜をエッチングする場合には、 C x F y 、 C H F 3 ガスなどのフルオロカーボンガスが処理ガスとして用いられる。

50

## 【 0 0 2 9 】

処理室 1 0 2 の底部には、処理室 1 0 2 内の雰囲気を出す排気部 1 3 0 が排気管 1 3 2 を介して接続されている。排気部 1 3 0 は例えば真空ポンプにより構成され、処理室 1 0 2 内を所定の圧力まで減圧し得るようになっている。処理室 1 0 2 の側壁部にはウエハ搬出入口 1 3 4 が形成され、ウエハ搬出入口 1 3 4 にはゲートバルブ 1 3 6 が設けられている。例えばウエハ W を搬入する際には、ゲートバルブ 1 3 6 を開いて図示しない搬送アームなどの搬送機構によってウエハ W を処理室 1 0 2 内の載置台 1 1 0 上に載置し、ゲートバルブ 1 3 6 を閉じてウエハ W の処理を行う。

## 【 0 0 3 0 】

処理室 1 0 2 の天井部には、板状誘電体 1 0 4 の上側面（外側面）に平面状の高周波アンテナ 1 4 0 と、高周波アンテナ 1 4 0 を覆うシールド部材 1 6 0 が配設されている。本実施形態における高周波アンテナ 1 4 0 は、大別すると板状誘電体 1 0 4 の中央部に配置された内側アンテナ素子 1 4 2 A と、その外周を囲むように配置された外側アンテナ素子 1 4 2 B とで構成される。各アンテナ素子 1 4 2 A , 1 4 2 B はそれぞれ、例えば銅、アルミニウム、ステンレスなどの導体で構成された渦巻きコイル状に形成される。

10

## 【 0 0 3 1 】

本実施形態におけるシールド部材 1 6 0 は、内側アンテナ素子 1 4 2 A を囲むように各アンテナ素子 1 4 2 A , 1 4 2 B の間に設けられた筒状の内側シールド壁 1 6 2 A と、外側アンテナ素子 1 4 2 B を囲むように設けられた筒状の外側シールド壁 1 6 2 B とを備える。これにより、板状誘電体 1 0 4 の上側面は、内側シールド壁 1 6 2 A の内側の中央部（中央ゾーン）と、各シールド壁 1 6 2 A , 1 6 2 B の間の周縁部（周縁ゾーン）に分けられる。

20

## 【 0 0 3 2 】

内側アンテナ素子 1 4 2 A 上には、内側シールド壁 1 6 2 A の開口を塞ぐように円板状の内側シールド板 1 6 4 A が設けられている。外側アンテナ素子 1 4 2 B 上には、各シールド壁 1 6 2 A , 1 6 2 B の間の開口を塞ぐようにドーナツ板状の外側シールド板 1 6 4 B が設けられている。

## 【 0 0 3 3 】

なお、シールド部材 1 6 0 の形状は、円筒状に限られるものではない。シールド部材 1 6 0 の形状を例えば角筒状など他の形状にしてもよいが、処理室 1 0 2 の形状に合わせる事が好ましい。ここでは、例えば処理室 1 0 2 を略円筒状としているので、それに合わせてシールド部材 1 6 0 も略円筒状に形成している。

30

## 【 0 0 3 4 】

各アンテナ素子 1 4 2 A , 1 4 2 B にはそれぞれ、高周波電源 1 5 0 A , 1 5 0 B が別々に接続されている。これにより、各アンテナ素子 1 4 2 A , 1 4 2 B には同じ周波数または異なる周波数の高周波を印加できる。例えば内側アンテナ素子 1 4 2 A に高周波電源 1 5 0 A から所定の周波数（例えば 4 0 M H z ）の高周波を所定のパワーで供給すると、処理室 1 0 2 内に誘導磁界が形成される。形成された誘導磁界によって、処理室 1 0 2 内に導入された処理ガスが励起され、ウエハ W 上の中央部にドーナツ型のプラズマが生成される。

40

## 【 0 0 3 5 】

また、外側アンテナ素子 1 4 2 B に高周波電源 1 5 0 B から所定の周波数（例えば 6 0 M H z ）の高周波を所定のパワーで供給すると、処理室 1 0 2 内に誘導磁界が形成される。形成された誘導磁界によって、処理室 1 0 2 内に導入された処理ガスが励起され、ウエハ W 上の周縁部に別のドーナツ型のプラズマが生成される。

## 【 0 0 3 6 】

これらのプラズマによって、アッシング処理、エッチング処理、成膜処理などウエハに対する所定のプラズマ処理が実行される。各高周波電源 1 5 0 A , 1 5 0 B から出力される高周波は、上述した周波数に限られるものではない。例えば 1 3 . 5 6 M H z , 2 7 M H z , 4 0 M H z , 6 0 M H z など様々な周波数の高周波を供給できる。但し、高周波電

50

源 150A, 150B から出力される高周波に応じて各アンテナ素子 142A, 142B の電氣的長さを調整する必要がある。

【0037】

プラズマ処理装置 100 には、制御部（全体制御装置）200 が接続されており、この制御部 200 によってプラズマ処理装置 100 の各部が制御されるようになっている。また、制御部 200 には、オペレータがプラズマ処理装置 100 を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、プラズマ処理装置 100 の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなる操作部 210 が接続されている。

【0038】

さらに、制御部 200 には、プラズマ処理装置 100 で実行される各種処理を制御部 200 の制御にて実現するためのプログラムやプログラムを実行するために必要なレシピデータなどが記憶された記憶部 220 が接続されている。

10

【0039】

記憶部 220 には、例えばウエハ W のプロセス処理を実行させるための複数のプロセス処理レシピの他、処理室 102 内のクリーニング処理などの処理を行うためのレシピなどが記憶されている。これらのレシピは、プラズマ処理装置 100 の各部を制御する制御パラメータ、設定パラメータなどの複数のパラメータ値をまとめたものである。例えばプロセス処理レシピは、例えば処理ガスの流量比、処理室 102 内の圧力、各アンテナ素子 142A, 142B に印加する高周波の周波数やパワーなどのパラメータ値を有する。

【0040】

なお、これらのレシピはハードディスクや半導体メモリに記憶されていてもよく、また CD-ROM、DVD 等の可搬性のコンピュータにより読み取り可能な記憶媒体に収容された状態で記憶部 220 の所定位置にセットするようになっていてもよい。

20

【0041】

制御部 200 は、操作部 210 からの指示等に基づいて所望のプロセス処理レシピを記憶部 220 から読み出して各部を制御することで、プラズマ処理装置 100 での所望の処理を実行する。また、操作部 210 からの操作によりレシピを編集できるようになっている。

【0042】

なお、ここでは一例として ICP (Inductively Coupled Plasma) 装置を示すが、プラズマ処理装置 100 は、CCP 装置であってもよい。また、処理室 102 の天井部に設けられる高周波アンテナ 140 の他に、載置台 110 を構成する下部電極に高周波電力を供給し、プラズマを生成してもよい。

30

【0043】

<一実施形態に係るプラズマ処理の流れの一例>

図 5 は、一実施形態に係るプラズマ処理の流れの一例を示すフローチャートである。まず、処理対象基板であるウエハ W を準備し、処理室 102 内の載置台 110 上に載置する（ステップ S51）。そして、プラズマ処理装置 100 は、制御部 200 の制御下で、ウエハ W に所定の開口部等を形成するためエッチング等の処理を実行する（ステップ S52）。次に、プラズマ処理装置 100 は、形成したパターンたとえば開口部が所定条件を満足するか否かを判定する（ステップ S53）。所定条件を満足しないと判定した場合（ステップ S53、No）、プラズマ処理装置 100 はステップ S52 に戻り処理を継続する。他方、所定条件を満足すると判定した場合（ステップ S53、Yes）、プラズマ処理装置 100 は、ウエハ W 上に CVD を用いてインヒビター層を形成する（ステップ S54）。インヒビター層は、第 1 の膜の一例である。次に、プラズマ処理装置 100 は、ALD サイクルを実行する（ステップ S55）。なお、ステップ S55 においては、複数回数の ALD サイクルを実行する。ALD サイクルによって形成される膜は、第 2 の膜の一例である。次に、プラズマ処理装置 100 は、ALD サイクル実行後のウエハ W が所定条件を満足するか否かを判定する（ステップ S56）。所定条件を満足しないと判定した場合（ステップ S56、No）、プラズマ処理装置 100 はステップ S54 に戻り処理を継続

40

50

する。他方、所定条件を満足すると判定した場合（ステップS56、Yes）、プラズマ処理装置100は、さらにエッチングを実行する（ステップS57）。これで実施形態に係るプラズマ処理は終了する。

【0044】

<プラズマ処理により形成されるパターンの一例>

図6Aは、一実施形態に係るプラズマ処理が適用される処理対象基板の一例を示す図である。図6Aの処理対象基板Sは、下地層L1と、第1層L2と、第2層L3と、を有する。処理対象基板Sには開口部Oが形成されている。下地層L1の上に、CVD等の成膜方法を用いて第1層L2を形成した後、第1層L2をエッチングする際のマスクとなる第2層L3を形成する。次に、第2層L3の上からエッチングを行い開口部Oを形成する。開口部Oは側壁T5と底部T6とを有する。かかる処理により、図6Aの処理対象基板Sが形成される。図6Aの状態においては、開口部Oの底面（底部T6の面）は、第1層L2内に位置する。

10

【0045】

ここで、第1層L2を下地層L1近傍までエッチングする必要があるとする。また、開口部Oの側壁T5へのダメージを与えずにエッチングを実行することが好ましいとする。また、下地層L1にはダメージを加えずに第1層L2のエッチングを実行することが好ましいとする。

【0046】

また、下地層L1と第1層L2とは異なる材料で形成されているとする。たとえば、下地層L1は二酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）で形成され、第1層L2はシリコン（Si）または窒化シリコン（SiN）等で形成されているとする。また、第2層L3はSiO<sub>2</sub>等で形成されているとする。

20

【0047】

このとき、開口部Oの側壁T5に与えるダメージを抑制するためには、側壁T5上に保護層を形成することが考えられる。たとえば、図6Bに示すように、処理対象基板Sに対してALDを実行してSiO<sub>2</sub>の保護層L4を形成することができる。図6Bは、図6Aに示す処理対象基板Sに形成される保護層の例を示す図である。

【0048】

しかし、図6Bに示すような保護層L4を形成した場合、以下のような問題が生じる。まず、保護層L4の材料はSiO<sub>2</sub>であるのに対して、第1層L2の材料はSiまたはSiNである。すると、底部T6をさらにエッチングするためには、まず、保護層L4の材料であるSiO<sub>2</sub>に適した条件でエッチングを行うことで保護層L4を除去した上で、第1層L2をエッチングすることになる。保護層L4を除去するための工程をブレイクスルー工程とも呼ぶ。ブレイクスルー工程（例えば、300mmウェハWに対して、CF<sub>4</sub>、200sccm、30mTorr、アンテナ300W、13MHz、100W）を実行する場合、底部T6の面から下地層L1の上面までの距離が短いと、保護層L4を除去するためのエッチングの影響で下地層L1がダメージを受ける可能性がある。また、保護層L4と第1層L2のエッチングの選択比の制御が困難な場合には、保護層L4をエッチングする際に下地層L1と一緒にエッチングされてしまう可能性がある。この場合、図6Cに示すように、下地層L1がダメージを受ける可能性がある。図6Cは、図6Bに示す処理対象基板Sの開口部Oにエッチングを施した場合について説明するための図である。

30

40

【0049】

これに対して、図5に示す一実施形態に係るプラズマ処理においては、プラズマ処理装置100は、開口部Oが所定の条件を満足した、と判定した場合（図5、ステップS53、Yes）には、その時点でまずエッチングを停止する。そして、プラズマ処理装置100は、インヒビター層を形成した（図5、ステップS54）上で保護層を形成するためのALDサイクル（図5、ステップS55）を実行する。インヒビター層はたとえば、図2において説明したように、後続のALDサイクルにおけるインキュベーションタイムを発生させる層である。たとえば、インヒビター層とは、後続のALDサイクルにおいて前駆

50

体ガスの吸着を阻害する材料で形成される層である。インヒビター層とは、たとえば、疎水性の表面を有する層である。またたとえば、インヒビター層とはフッ素（F）を含む層である。またたとえば、インヒビター層とは、フルオロカーボンを含むガスにより形成される層である。またたとえば、インヒビター層とは、水素を含まないガスにより形成される層である。

#### 【0050】

図7Aは、図6Aに示す処理対象基板Sに対してインヒビター層L5を形成した場合の一例を示す図である。図6Aに示す開口部Oが形成された処理対象基板Sについて、開口部Oが所定の条件を満足した、と判定された場合に、インヒビター層L5の形成処理が実行される。ここで、開口部Oが満足すべき所定の条件とは、たとえば、開口部Oの深さが所定深さに達したことや、開口部Oの底部T6の面から下地層L1の上面までの距離が所定距離に達したこと、等である。所定の条件が満足されたか否かは、たとえば、処理開始から所定時間が経過したか否かに基づいて判定することができる。ここでは、開口部Oの底部T6の面から下地層L1の上面までの距離が所定距離に達した場合に、プラズマ処理装置100は、開口部Oは所定の条件を満足した、と判定する。所定距離は、その距離以下でブレークスルー工程を入れると下地層L1にダメージが入る可能性がある判断される距離である。たとえば所定距離は、20ナノメートル（nm）である。

10

#### 【0051】

インヒビター層L5の形成は、たとえばCVDにより処理対象基板Sが有するパターンの所定部分にフルオロカーボンを堆積させて行う。たとえば、異方性CVDを使用することで概ね一方向にFCが堆積し、一方向と異なる方向にはFCが堆積しない。たとえば、処理対象基板Sの上表面に対して直交する方向にFCが堆積する一方、上表面と水平方向にはFCが堆積しない。図7Aの例では、頂部T4および底部T6にはインヒビター層L5が形成されているが、側壁T5上にはインヒビター層L5は形成されていない。

20

#### 【0052】

次に、プラズマ処理装置100はALDサイクルを実行する（図5、ステップS55）。すなわち、プラズマ処理装置100は、インヒビター層L5が形成された処理対象基板Sを前駆体ガスXに晒して、インヒビター層L5が形成されていない部分に前駆体ガスXを吸着させる。たとえば、図7Aの例であれば、インヒビター層L5が形成されていない側壁T5上に前駆体ガスXが吸着する。さらに、プラズマ処理装置100は、処理対象基板Sを反応ガスに晒す。すると、側壁T5上に吸着した前駆体ガスXの原子と反応ガスの原子とが結合し、保護層L6が形成される。図7Bは、図7Aに示す処理対象基板Sのインヒビター層L5を利用して保護層L6を形成した場合の一例を示す図である。保護層L6は、インヒビター層L5が形成されなかった位置に形成される。図7Bの例では、開口部Oの側壁T5上に保護層L6が形成される。なお、図7Bの例は、インヒビター層L5が除去されてなくなるまでALDサイクルを繰り返し実行した後の状態である。

30

#### 【0053】

次に、プラズマ処理装置100は、ALDの結果所定条件を満足した、と判定した場合（図5、ステップS56、Yes）、保護層L6が形成された処理対象基板Sの開口部Oをエッチングする（図5、ステップS57）。

40

#### 【0054】

図7Bに示す例の場合、図6Bに示す例と異なり、開口部Oの底部T6には保護層L6が形成されていない。このため、ステップS56の判定後に直ちに第1層L2を直接エッチングすることができる。このため、ブレークスルー工程を介在させることなく、第1層L2のエッチングに適した条件でエッチングを実行することができる。また、下地層L1と第1層L2との間で選択比が取れるようにエッチング条件を設定することができる。

#### 【0055】

図7Cは、図7Bに示す処理対象基板Sの開口部Oにエッチングを施した場合について説明するための図である。図7Bの処理対象基板Sに対してエッチングを行うことで、図7Cに示すように下地層L1近傍まで第1層L2をエッチングしても、下地層L1へのダ

50

メージを抑制することができる。また、エッチングの間、側壁 T 5 は保護層 L 6 によって保護されるため、側壁 T 5 へのダメージ（ボーイング）もなくすることができる。

【 0 0 5 6 】

< インヒビター層の形成位置 >

図 7 A 乃至図 7 C に示す例では、インヒビター層 L 5 を頂部 T 4 および底部 T 6 に形成するものとした。インヒビター層を形成する位置および膜厚分布は、プラズマ C V D の条件（たとえば等方性が異方性等）を変更することにより変更することができる。このため、上記実施形態のようにインヒビター層 L 5 を頂部 T 4 および底部 T 6 に形成する場合は、プラズマ C V D の条件を以下の条件等から適宜選択してインヒビター層 L 5 を形成する。

10

【 0 0 5 7 】

（ガス種）

たとえば、C V D において用いるガス種を変更することにより、インヒビター層の形成位置および膜厚分布を調整することができる。インヒビター層を C V D で形成するガスとしては、C 4 F 6 ガスまたは C 4 F 8 ガスを用いることができる。C 4 F 6 ガスの付着係数は C 4 F 8 ガスの付着係数よりも大きい。よって、C 4 F 6 を用いると、インヒビター層はウエハ W の表面側（低アスペクト領域）により多く形成される。一方、C 4 F 8 を用いるとインヒビター層は底部側（高アスペクト領域）により多く形成される。ここでは、低アスペクト領域とは、ウエハ W の表面に相対的に近い領域を、高アスペクト領域とは、ウエハ W の表面から相対的に遠い領域を指すものとする。このようにガス種によって付着係数が異なるので、ガス種を変更することによってインヒビター層の形成される位置を制御することができる。

20

【 0 0 5 8 】

（バイアス電力）

また、載置台 1 1 0 に印加されるバイアス高周波電源の電力を変更することにより、インヒビター層の形成位置および膜厚分布を調整することができる。たとえば、当該電力をオン・オフしてもよい。また、当該電力の値を高い値と低い値との間で変化させてもよい。当該電力の値を高くするとインヒビター層はウエハ W の水平面（たとえば図 6 A の頂部 T 4 と底部 T 6 ）に厚く形成される。他方、インヒビター層はウエハ W の垂直面（たとえば図 6 A の側壁 T 5 ）に薄く形成される。当該電力の値を小さくすると、インヒビター層は上部側すなわちウエハ W 表面に相対的に近い位置により多く形成される。

30

【 0 0 5 9 】

（ウエハの温度）

また、インヒビター層形成時のウエハ W の温度を変更することで、インヒビター層の形成位置および膜厚分布を調整できる。ウエハ W の温度が相対的に高くなると、インヒビター層は底部側（高アスペクト領域）により多く成膜される。ウエハ W の温度が相対的に低くなると、インヒビター層はウエハ W の表面側（低アスペクト領域）により多く形成される。

【 0 0 6 0 】

（圧力）

また、インヒビター層形成時の処理室 1 0 2 内の圧力を変更することで、インヒビター層の形成位置および膜厚分布を調整できる。処理室 1 0 2 内の圧力を相対的に高くすると生成されるプラズマは等方的となる。等方的なプラズマによりウエハ W の表面側（低アスペクト領域）により厚いインヒビター層が形成される。他方、処理室 1 0 2 内の圧力が相対的に低くなると生成されるプラズマは異方的となる。異方的なプラズマにより底部側（高アスペクト領域）により厚いインヒビター層が形成される。

40

【 0 0 6 1 】

（プラズマ生成用の高周波電力）

また、プラズマ C V D の際に用いるプラズマ励起用の高周波電力の値を変更することで、インヒビター層の形成位置および膜厚分布を調整できる。プラズマ励起用の高周波電力

50

の値を変更することによって、プラズマの解離状態を変更することができる。従って、当該電力を変更することによって、プラズマ C V D において生成されるラジカル種またはラジカル比率が変更され、インヒビター層が成膜される際の付着係数が変更される。付着係数が大きくなるように高周波電力の値を変更すれば、インヒビター層はウエハ W の表面側（低アスペクト領域）により多く形成される。また、付着係数が小さくなるように高周波電力の値を変更すれば、インヒビター層はウエハ W の底部側（高アスペクト領域）により多く形成される。

#### 【 0 0 6 2 】

（イオンレスでのインヒビター層形成）

図 7 A のインヒビター層 L 5 は、頂部 T 4 および底部 T 6 に形成されている。しかし、  
10  
パターンのアスペクト比が増加するとともにパターンの開口寸法が小さくなると、C V D  
によって底部 T 6 にインヒビター層 L 5 を形成する際に開口閉塞が生じる可能性がある。  
インヒビター層 L 5 を形成するための処理ガスを底部 T 6 まで送り込むためには、C V D  
の際のイオンエネルギーが高くなるよう処理条件を設定することが考えられる。しかし、  
イオンエネルギーを高く設定すると、インヒビター層 L 5 を形成する際に、下地層 L 1 に  
もダメージが生じる可能性がある。

#### 【 0 0 6 3 】

そこで、高アスペクト比のパターンの底部にインヒビター層を形成する場合には、イオ  
ンレスの処理またはイオンエネルギーを低く設定した処理条件での処理が好ましい。たと  
えば、毛管凝縮（capillary condensation）を利用した処理を採用することができる。  
20  
毛管凝縮とは、毛管すなわち細孔内の飽和蒸気圧が平面の飽和蒸気圧よりも低くなる現象  
をいう。言い換えると、気体が臨界点以下で毛管と接したときに液体となって凝縮する現  
象である。毛管凝縮式により、毛管の半径が小さいほど毛管内の蒸気圧も小さくなり凝縮  
が生じやすくなることが知られている。これを、半導体パターンに当てはめると、パター  
ンのアスペクト比が高くなるほど（毛管の半径が小さくなるほど）、当該パターン内の蒸  
気圧も小さくなり凝縮が生じやすくなると言える。この現象を利用して処理対象基板のパ  
ターンのうち開口が小さいパターンに優先的に処理ガスの液化および/または固体化を生  
じさせることができる。かかる手法は特に高アスペクト比のパターン底部にインヒビター  
層を形成するときに効果的である。

#### 【 0 0 6 4 】

図 8 は、毛管凝縮を利用したインヒビター層の形成手法の一例について説明するための  
図である。図 8 の実験結果は以下の処理条件 1 で実験を行って得た。実験にはウエハ上に  
シリコン窒化膜が形成されたサンプルを用いた。シリコン窒化膜には予めアスペクト比 3  
~ 5 の凹部および平面部を形成した。実験には、処理室上方にプラズマ生成用の高周波 H  
F を供給し、載置台にバイアス引き込み用の高周波 L F を供給する誘導結合型プラズマ処  
理装置を用いた。

< 処理条件 1 >

チャンバ内圧力：5 0 m T ( 6 . 6 5 P a )

ガス種 / 流量：C 4 F 6、3 0 0 s c c m

ステージ温度：- 5 0

高周波 H F のパワー：3 0 0 W

高周波 L F のパワー：0 W

#### 【 0 0 6 5 】

図 8 中、( a ) ~ ( d ) は各々、処理時間を 2 秒、4 秒、7 秒および 1 0 秒に設定して  
得られたパターンを示す。図 8 中、凹部 A ~ G、平面部 H は深さが略同一である。凹部 A  
, C, E の開口寸法は略同一、凹部 B, D の開口寸法も略同一である。また、凹部 F は、  
凹部 A ~ E よりも開口寸法が小さい。凹部 G は、凹部 A よりも開口寸法が大きく、凹部 B  
よりも開口寸法が小さい。このため、各凹部のアスペクト比は、凹部 B, D、凹部 G、凹  
部 A, C, E、凹部 F の順に高くなっている。

#### 【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

図 8 中、( a )において、凹部 A , C , E よりもアスペクト比が高い凹部 F は、凹部 A , C , E よりも早く C F 膜で充填されている。また、C F 膜は流動性有機膜として凹部 F 内に充填されるため、凹部 F の開口は閉塞されていない。

【 0 0 6 7 】

また、図 8 の ( b ) では、凹部 B , D には C F 膜が堆積しておらず、凹部 A , C , E に C F 膜が充填し、凹部 G にも C F 膜が充填している。なお、( b ) の状態では、平面部 H には C F 膜はほとんど形成されていない。

【 0 0 6 8 】

図 8 の ( c ) では、平面部 H においても C F 膜の堆積が認められる。図 8 の ( d ) では、凹部 A ~ G は C F 膜により概ね充填され、平面部 H もさらに多くの C F 膜が堆積している。図 8 から分かるように、毛管凝縮を利用した手法では、高アスペクト比のパターンにおいて低アスペクト比のパターンよりも早く C F 膜が充填される。言い換えれば、アスペクト比が高い凹部ほど成膜速度が速くなる。また、凹部の底面から C F 膜が成長するように充填されている。このため、毛管凝縮を利用して処理時間を調整することで、下地層にダメージを与えずに C F 膜を形成することができる。

【 0 0 6 9 】

図 9 A は、毛管凝縮を利用してインヒビター層 L 5 が形成された処理対象基板 S の一例を示す図である。図 9 B は、図 9 A に示す処理対象基板 S にアッシングを行った状態の一例を示す図である。図 9 C は、図 9 B に示す処理対象基板 S に保護層 L 6 を形成した状態の一例を示す図である。

【 0 0 7 0 】

まず、処理対象基板 S に対して、毛管凝縮を利用してインヒビター層 L 5 を形成する。インヒビター層 L 5 は極低温かつイオンレスで形成されるため、下地層 L 1 および第 1 層 L 2 へのダメージが抑制できる。その後、アッシングを行ってインヒビター層 L 5 の膜厚を調整する。アッシングは省略してもよい。その後、A L D により保護層 L 6 を形成する。このように、毛管凝縮を利用してインヒビター層 L 5 を形成すれば、開口閉塞や下地層へのダメージを防止することができる。

【 0 0 7 1 】

< 毛管凝縮を利用した処理の温度依存性および圧力依存性 >

なお、毛管凝縮を利用してインヒビター層をパターン底部から積み上げるように形成する場合、形成されるインヒビター層は温度依存性および圧力依存性を有する。このため、処理時の温度および圧力を制御して処理を実行する。たとえば、載置台 1 1 0 の温度を極低温領域たとえば  $-70 \sim -20$  程度に制御して処理を実行する。また、処理室 1 0 2 内の圧力をたとえば  $50 \text{ mT}$  以上に設定する。また、 $E_i < 10 \text{ eV}$  以下の低イオン量となるように処理条件を調整する。たとえば、載置台 1 1 0 の温度を  $-20$  以下、処理室 1 0 2 内の圧力を  $50 \text{ mT}$  以上に設定することが好ましい。

【 0 0 7 2 】

例として、C 4 F 6 ガス流量を  $300 \text{ sccm}$ 、処理室 1 0 2 内の圧力を  $100 \text{ mT}$  に設定して、載置台 1 1 0 の温度を変化させながらインヒビター層を形成した。この場合、 $-10$ 、 $-20$  では、等方向に膜が形成されて開口が狭まりボイドが発生した。ボイドとは、開口が塞がることで凹部の内部に形成される空洞である。他方、 $-30$ 、 $-50$  では、パターン底部から積み上げるようにインヒビター層が形成され、ボイドの発生は観察されなかった。

【 0 0 7 3 】

他方、C 4 F 6 ガス流量を  $300 \text{ sccm}$ 、処理室 1 0 2 内の圧力を  $50 \text{ mT}$  とした場合、 $-10$  ではボイドが発生して等方向に成膜された。他方、 $-20$ 、 $-30$ 、 $-50$  では、パターン底部から積み上げるようにインヒビター層が形成された。

【 0 0 7 4 】

なお、C 4 F 6 ガス流量を  $125 \text{ sccm}$ 、処理室 1 0 2 内の圧力を  $50 \text{ mT}$  とした場合には、 $-10$  および  $-20$  でボイドが発生して等方向に成膜され、 $-30$  ではパ

10

20

30

40

50

ターン底部から積み上げるようにインヒビター層が形成されている。

【 0 0 7 5 】

また、IPA（イソプロピルアルコール：C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O）ガスを75 s c c m、処理室102内の圧力を50 m Tとした場合、-10 および-30 の場合にボイドが発生して等方向の成膜が行われ、-40 および-50 の場合にはボトムアップで流動性の膜が形成された。

【 0 0 7 6 】

このように、ボトムアップでパターン底部にインヒビター層を形成するための処理条件は、ガス種、圧力およびガス流量によって変化する。ただし、少なくともC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>ガスの流量を300 s c c mとした場合は、載置台110の温度を-20 以下の極低温に維持し、処理室102内を50 m T以上の圧力に維持することで、ボトムアップ成膜が実現できる。

10

【 0 0 7 7 】

また、ガス種については、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>ガスの蒸気圧曲線が示す温度以上の温度で蒸気圧になるガスを用いる。たとえば、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>、IPA（イソプロピルアルコール）は、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスの蒸気圧曲線が示す温度と同じまたはそれ以上の温度で蒸気圧となる。かかるガスを用いてウエハW上に成膜する。なお、成膜時にはプラズマを生成しても生成しなくてもよい。なお、上記ガスは炭素含有ガスであってもよい。

【 0 0 7 8 】

このように、処理条件や使用するガス種を変更することによって、所望の位置に所望の膜厚分布のインヒビター層を形成してプラズマ処理を実行することができる。また、下地層へのダメージを抑制しつつパターンを形成することができる。

20

【 0 0 7 9 】

<実施形態の効果>

上記のように、実施形態に係るプラズマ処理方法は、開口部形成工程（ステップS52）と、第1膜形成工程（ステップS54）と、第2膜形成工程（ステップS55）と、エッチング工程（ステップS57）と、を含む。プラズマ処理装置100は、開口部形成工程において、下地層L1と下地層L1上に形成される第1層L2とを含む処理対象基板Sに対してエッチングを施すことにより、第1層S2に開口部Oを形成する。さらに、プラズマ処理装置100は、開口部Oが所定条件を満足したと判定した場合、第1膜形成工程を実行する。第1膜形成工程においては、プラズマ処理装置100は、化学気相成長により、開口部Oの底面T6にインヒビターを形成することで所定のガス種が吸着しない第1の膜（インヒビター層L5）を形成する。プラズマ処理装置100は、第1の膜の形成後、第2膜形成工程において、所定のガス種を前駆体ガスとする原子層堆積により開口部Oの側壁T5に第2の膜（保護層L4）を形成する。そして、プラズマ処理装置100は、エッチング工程において、開口部Oにエッチングを施す。このため、開口部Oの側壁T5は第2の膜によって保護されエッチングによるダメージを受けない。また、開口部Oの底部T6において、ブレイクスルー工程が不要となるため、プラズマ処理装置100は、下地層L1にダメージを与えることなく高精度に開口をエッチングすることができる。このように、実施形態に係るプラズマ処理方法は、プラズマ処理においてパターンに与えるダメージを低減することができる。

30

40

【 0 0 8 0 】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法は、開口部Oの底面T6と下地層L1の表面との間の距離が所定距離以下か否かを判定する判定工程（図5、ステップS53）をさらに含む。そして、プラズマ処理方法は、第1膜形成工程（図5、ステップS54）および第2膜形成工程（図5、ステップS55）は、距離が所定距離以下であると判定した場合（図5、ステップS53、Yes）に実行する。

【 0 0 8 1 】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法の判定工程における所定距離は例えば、20ナノメートルである。第1膜形成工程および第2膜形成工程の実行タイミングを、底部T6

50

と下地層 L 1 の表面との距離が 20 ナノメートル以下となったときとすることで、プラズマ処理装置 100 は、ダメージから保護したい位置に保護層を形成することができる。また、プラズマ処理装置 100 は、底部 T 6 と下地層 L 1 とが近くなってから第 1 層 L 2 のエッチング条件を適切に設定することができる。

【0082】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法の第 2 膜形成工程において、ALD サイクルは所定回数繰り返し実行する。このため本実施形態によれば、所望の厚みの第 2 の膜を成膜して後続のエッチングによるダメージを低減することができる。

【0083】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法の各工程は、同一チャンバ内で実行する。このため本実施形態によれば、工程ごとに処理対象基板をチャンバから移動させて処理を行う等の手間を省くことができる。

10

【0084】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法において、各工程は、下地層 L 1 と第 1 層 L 2 とが異なる材料で構成される処理対象基板 S に対して実行する。このため本実施形態によれば、通常ブレイクスルー工程が必要となる処理対象基板 S についても、ブレイクスルー工程の手間を省くとともに、処理対象基板 S へのダメージを低減することができる。

【0085】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法の第 2 膜形成工程において、第 2 の膜 L 6 を第 1 層 L 2 とは異なる材料で形成する。このため本実施形態によれば、第 1 層 L 2 のエッチング時に、第 2 の膜 L 6 により保護される部分にダメージを与えないよう選択比を設定して処理を実行することができる。

20

【0086】

また、上記実施形態のプラズマ処理方法において、各工程は、下地層 L 1 が SiO<sub>2</sub>、第 1 層 L 2 が SiN または Si で形成される前記処理対象基板 S に対して実行し、第 2 膜形成工程は、第 2 の膜 L 6 を SiO<sub>2</sub> 膜で形成する。また、上記実施形態のプラズマ処理方法において、各工程は、下地層 L 1 が Si、第 1 層 L 2 が SiO<sub>2</sub> で形成される処理対象基板 S に対して実行し、第 2 膜形成工程は、第 2 の膜 L 6 を SiN で形成する。このため本実施形態によれば、広く利用されている半導体装置材料を対象として、パターンに与えるダメージを低減することができる。

30

【0087】

<変形例>

ところで、上記実施形態では、処理対象基板 S が備える開口部 O の底部 T 6 の面と下地層 L 1 の表面までの距離が 20 ナノメートル以下になると、インヒビター層 L 5 の形成を開始するものとした。これに限らず、たとえば下地層 L 1 にダメージが発生したと判定した場合に、インヒビター層 L 5 の形成を開始するように、プラズマ処理装置 100 を形成することができる。

【0088】

図 10A は、変形例にかかるプラズマ処理が適用される処理対象基板の一例を示す図である。図 10A の処理対象基板 S 1 は、図 6A の処理対象基板 S と同様に、下地層 L 1、第 1 層 L 2、第 2 層 L 3 を有する。ただし、処理対象基板 S 1 においては、第 1 層 L 2 に形成された開口部 O 1 の底面 T 9 は、下地層 L 1 に達している。また、下地層 L 1 に形成された開口部 O 1 の底面 T 9 はエッチングにより酸化したダメージ層 L 7 となっている。

40

【0089】

変形例に係るプラズマ処理の流れは、図 5 に示す実施形態に係るプラズマ処理の流れと同様である。ただし、変形例においては、ステップ S 53 における所定条件は、下地層 L 1 内に位置する開口部 O 1 の底面 T 9 にダメージ層（酸化層）L 7 が形成されたこと、である。なお、ダメージ層 L 7 が形成されたか否かの判定は、たとえば、プラズマの発光具合やエッチングの処理時間に基づいて行うことができる。たとえば、エッチングにより開口部 O 1 の底面 T 9 が下地層 L 1 に達する時間を、ステップ S 52 において実行するエッ

50

チングの処理時間としてプラズマ処理装置 100 の記憶部 220 に設定する。そして、プラズマ処理装置 100 は、エッチングの処理時間が終了した場合に、ステップ S53 の所定条件が満足されたと判定する。

#### 【0090】

変形例に係るプラズマ処理においては、開口部 O1 を形成するためのエッチング（ステップ S52）の結果、下地層 L1 内に位置する開口部 O1 の底部 T9 にダメージ層 L7 が形成されたと判定された場合（ステップ 53、Yes）に、インヒビター層 L5 を形成する。インヒビター層 L5 の形成とその後の ALD の処理の流れは、実施形態にかかるプラズマ処理と同様である。変形例の場合もインヒビター層 L5 は、処理対象基板 S1 の頂部 T7 と底部 T9 に CVD によって形成される。その後、インヒビター層 L5 が形成されてい  
ない側壁 T8 上に保護層 L6 が形成される（図 10B 参照）。図 10B は、図 10A に示す処理対象基板 S に対して変形例に係るプラズマ処理により保護層を形成した場合の一例を示す図である。そして、保護層 L6 の上からダメージ層 L7 を除去するための処理が実行される。たとえば、化学的酸化物除去（Chemical Oxide Removal: COR）等のエッチングを用いてダメージ層 L7 を除去する。COR においては、HF ガス、NF<sub>3</sub> ガス、NH<sub>3</sub> ガス等を使用することができる。また、フッ酸などを用いて湿式除去することができる。これによってダメージ層 L7 除去によりさらにダメージが拡大することを抑制する（図 10C 参照）。図 10C は、図 10B に示す処理対象基板から変形例にかかるプラズマ処理によりダメージ層を除去した場合の一例を示す図である。

#### 【0091】

なお、図 5 に示すフローは一例であって、実施形態に係るプラズマ処理は他の工程を含んでもよい。また、ステップ S53 および S56 における所定条件の内容に応じて、図示したものとは異なる処理工程や処理順序を採用してもよい。

#### 【0092】

<変形例の効果>

上記変形例に係るプラズマ処理方法は、開口部形成工程（ステップ S52）と、第 1 膜形成工程（ステップ S54）と、第 2 膜形成工程（ステップ S55）と、エッチング工程（ステップ S57）と、を含む。プラズマ処理装置 100 は、開口部形成工程において、下地層 L1 と下地層 L1 上に形成される第 1 層 L2 とを含む処理対象基板 S1 に対してエッチングを施すことにより、第 1 層 S2 に開口部 O1 を形成する。さらに、プラズマ処理装置 100 は、第 1 膜形成工程において、開口部 O1 が所定条件を満足したと判定した場合、化学気相成長により、所定のガス種が吸着しない第 1 の膜（インヒビター層 L5）を形成する。プラズマ処理装置 100 は、第 1 の膜を、開口部 O1 の底面 T9 にインヒビターを形成することで形成する。プラズマ処理装置 100 は、第 1 の膜の形成後、第 2 膜形成工程において、所定のガス種を前駆体ガスとする原子層堆積により開口部 O1 の側壁 T8 に第 2 の膜（保護層 L6）を形成する。そして、プラズマ処理装置 100 は、エッチング工程において、開口部 O1 にエッチングを施す。プラズマ処理装置 100 は、エッチング工程が終了すると（ダメージ層 L7 が形成されたものとして）第 1 膜形成工程および第 2 膜形成工程を実行する。そして、プラズマ処理装置 100 は、エッチング工程においてダメージ層 L7 を除去する。このため本変形例によれば、処理過程において不所望のダメージ層 L7 が形成された場合であっても、他の部分にダメージを与えることなく、当該ダメージ層 L7 を除去することができる。

#### 【0093】

なお、上記説明においては、下地層 L1、第 1 層 L2、第 2 の膜 L6 それぞれの材料の組み合わせ例の一つとして、下地層 SiO<sub>2</sub>、第 1 層 SiN または Si、第 2 の膜 SiO<sub>2</sub> という組み合わせを提示した。また、他の組み合わせ例として、下地層 Si、第 1 層 SiO<sub>2</sub>、第 2 の膜 SiN という組み合わせを提示した。ただし、この組み合わせに限らず、他の材料で構成される処理対象基板に本実施形態および変形例のプラズマ処理を適用することができる。

#### 【0094】

10

20

30

40

50

今回開示された実施形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の請求の範囲およびその趣旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

【符号の説明】

【 0 0 9 5 】

1 0 0 プラズマ処理装置

1 0 2 処理室

1 1 0 載置台

L 1 下地層

L 2 第 1 層

L 3 第 2 層

L 4 保護層

L 5 インヒビター層（第 1 の膜）

L 6 保護層（第 2 の膜）

L 7 ダメージ層

O , O 1 開口部

S , S 1 処理対象基板

T 4 , T 7 頂部

T 5 , T 8 側壁

T 6 , T 9 底部

W ウエハ

10

20

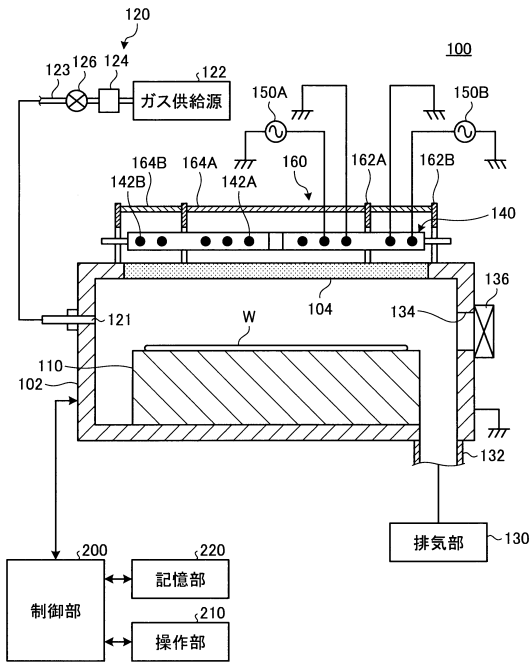
30

40

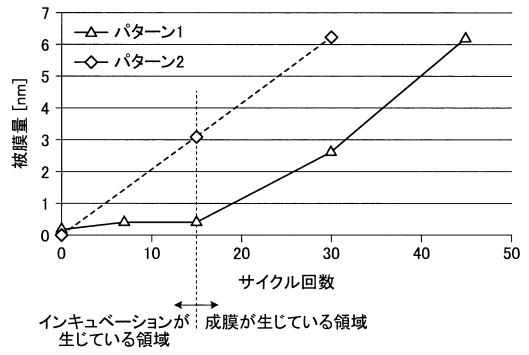
50

【図面】

【図 1】



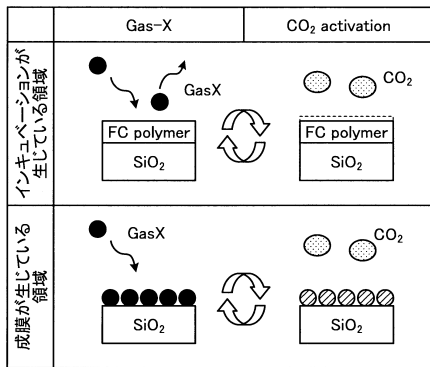
【図 2 A】



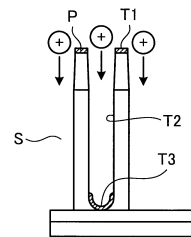
10

20

【図 2 B】



【図 3 A】

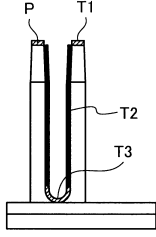


30

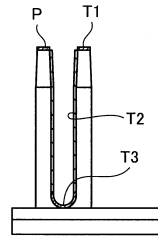
40

50

【 図 3 B 】

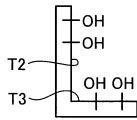


【 図 3 C 】

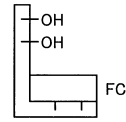


10

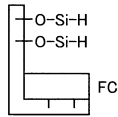
【 図 4 A 】



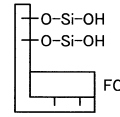
【 図 4 B 】



【 図 4 C 】



【 図 4 D 】



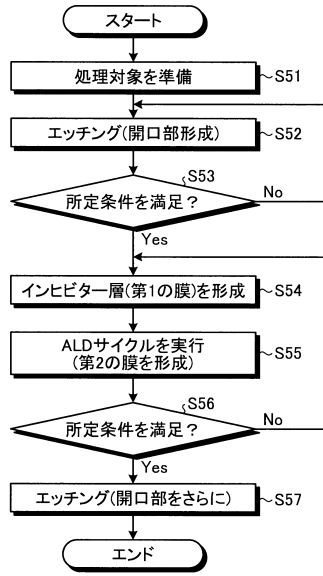
20

30

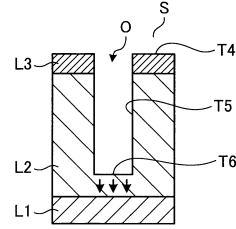
40

50

【図5】



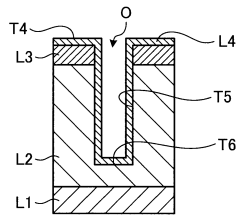
【図6A】



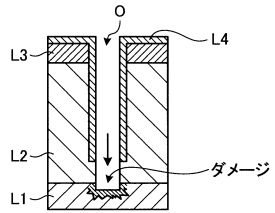
10

20

【図6B】



【図6C】

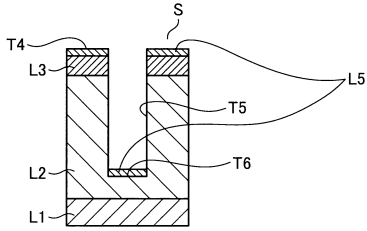


30

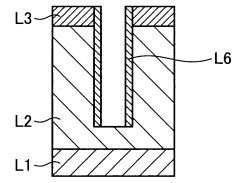
40

50

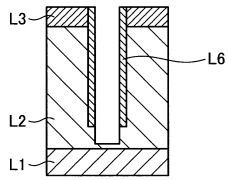
【 7 A 】



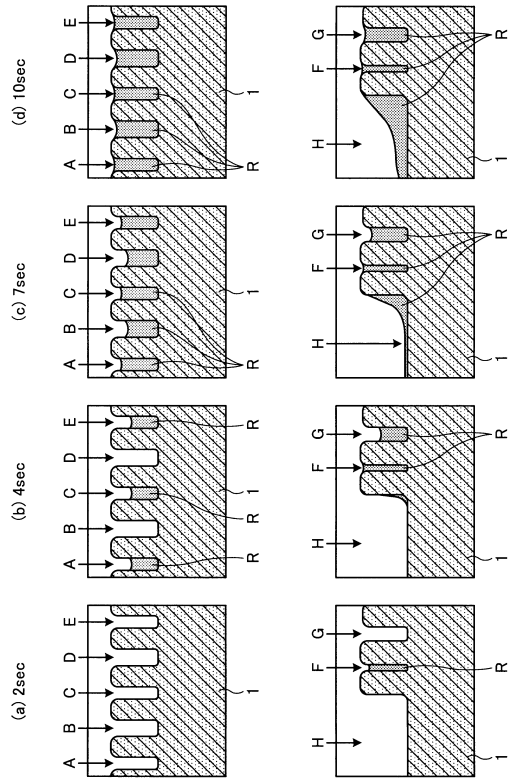
【 7 B 】



【 7 C 】



【 8 】

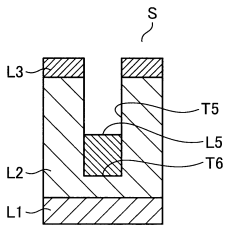


10

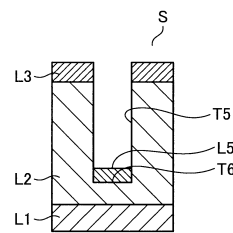
20

30

【 9 A 】



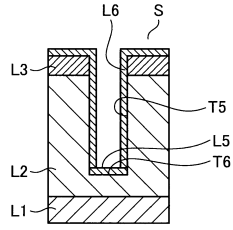
【 9 B 】



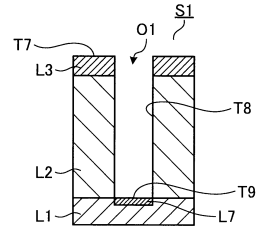
40

50

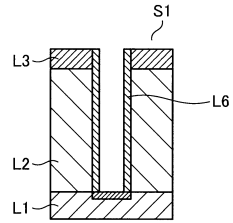
【図 9 C】



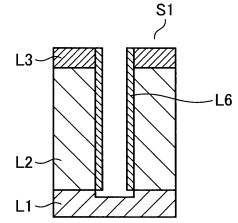
【図 10 A】



【図 10 B】



【図 10 C】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 H

1/46

M

(56)参考文献

特開 2 0 0 5 - 2 1 3 6 3 2 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 0 3 7 4 5 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 7 - 0 0 5 0 1 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 6 - 1 8 1 6 3 0 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 3 0 5 9 2 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 1 9 8 6 5 9 ( J P , A )

特開平 1 0 - 0 4 1 3 8 9 ( J P , A )

特開 2 0 1 4 - 0 1 7 4 3 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 1 - 0 5 4 7 4 2 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 6 5

C 2 3 C 1 6 / 0 4

H 0 1 L 2 1 / 3 1 6

H 0 1 L 2 1 / 3 1

H 0 5 H 1 / 4 6