

(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10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170405 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012399
- (22) 国際出願日: 2017年3月27日(27.03.2017)
- (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 2016-065802 2016年3月29日(29.03.2016) JP
特願 2016-147475 2016年7月27日(27.07.2016) 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: 木原 嘉英(KIHARA Yoshihide); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 久松 亨(HISAMATSU Toru); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 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

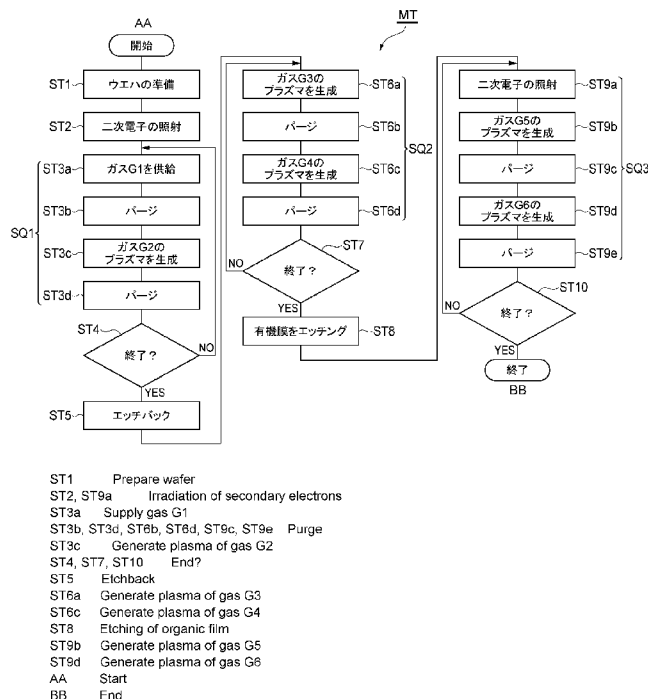
1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (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, KE, KG, KH, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING OBJECT TO BE PROCESSED

(54) 発明の名称: 被処理体を処理する方法



(57) Abstract: In a method MT according to an embodiment of the present invention, a wafer W is provided with a layer to be etched EL and a mask layer MK4 provided on the layer to be etched EL, and the layer to be etched EL is etched as a result of removing individual atomic layers of the layer to be etched EL by repeatedly performing a sequence SQ3 including the following steps: a step ST9a in which secondary electrons are irradiated and the mask MK4 is covered with a silicon oxide compound by generating plasma and applying DC voltage to an upper electrode 30 of a parallel plate electrode; a step ST9b in which a fluorocarbon gas plasma is generated and a mixed layer MX2 including radicals is formed on the atomic layer on the surface of the layer to be etched EL; and a step ST9d in which Ar gas plasma is generated and the mixed layer MX2 is removed by applying bias voltage.

(57) 要約: 一実施形態においてウエハWは被エッチング層ELと被エッチング層EL上に設けられたマスクMK4とを備え、一実施形態の方法MTは、プラズマを発生させて平行平板電極の上部電極30に直流電圧を印可することによって二次電子を照射すると共に酸化シリコン化合物でマスクMK4を覆う工程ST9aと、フルオロカーボン系ガスのプラズマを生成しラジカルを含む混合層MX2を被エッチング層ELの表面の原子層に形成する工程ST9bと、Arガスのプラズマを生成しバイアス電圧を印可して混合層MX2を除去するST9dを含むシーケンスSQ3を繰り返し実行し、被エッチング層ELを原子層毎に除去す

ることによって被エッチング層ELをエッチングする。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：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り、特にマスクの作成を含む方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体素子といったデバイスの微細化を実現するためには、これまでのフォトリソグラフィ技術を用いた微細加工により得られる限界寸法よりも小さな寸法をもったパターンを形成する必要がある。このような寸法のパターンを形成するための一手法として、次世代露光技術であるEUV (Extreme Ultraviolet) 技術等の開発が進められている。EUV技術では、従来のUV光源波長に比べて著しく短い波長の光が用いられており、例えば13.5[nm]と非常に短い波長の光が用いられる。また、従来のリソグラフィ技術に代わる技術として、秩序パターンを自発的に組織化する自己組織化 (self-assembled) 材料の一つである自己組織化ブロック・コポリマー (BCP: blockcopolymer) を用いてパターンを形成する誘導自己組織化 (DSA: Directed Self-Assembly) 技術が着目されている。

[0003] 上記のEUV技術およびDSA技術等を用いて狭パターンのパターンエッチングを行う場合、狭パターンに起因してマスクが脆弱となり、マスクの倒壊等が生じ得る。これに対し、特許文献1、2には、マスクを保護する技術が開示されている。

[0004] 特許文献1に開示されているプラズマエッチング性能強化方法は、プラズマを用いてエッチマスクにより定めた構造をエッチングすることによって、半導体ウェーハ上の誘電層にポーリングのない特徴部をエッチングによって形成するための方法である。特許文献1の技術では、マスクを誘電層上に形成し、保護シリコン含有被覆をマスクの露出面に形成し、マスク及び保護シリコン含有被覆を介して特徴部をエッチングする。さらに別の方法においては

、この特徴部は保護シリコン含有被覆を形成する前に部分的にエッチングされる。このように、特許文献1の技術では、レジストマスク上において、または、部分的にエッチングされた特徴部の側壁上において、保護シリコン含有被覆をプラズマを用いて形成し、このように形成した保護シリコン含有被覆によって、マスクを保護し、CD (Critical Dimension) 寸法のシュリンク制御し、エッチングによるボーイングを制御することが提案されている。

[0005] 特許文献2に開示されているプラズマエッチング方法は、多層レジストマスクを用いたシリコン酸化膜等のプラズマエッチング後にパターンの倒壊等により発生するラインウィグリングやストライエーションを防止および抑制することを目的としている。特許文献2の技術では、多層レジストマスクを用いて、被エッチング膜をプラズマエッチングするプラズマエッチング方法において、多層レジストマスクは、上層レジストと無機膜系中間膜と下層レジストを含み、下層レジストの側壁に側壁保護膜を形成する側壁保護膜形成工程を有する。

このように、特許文献2の技術では、ラインウィグリング、ストライエーションを防止するために、三層構造のマスクに対し、下層レジストの処理後に側壁保護膜を形成し、この形成後のエッチング時のラインウィグリング、ストライエーションを防止することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-60566号公報

特許文献2：特開2012-15343号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上記の特許文献1、2のようにマスクに保護膜を形成する技術では、特に無機膜系のエッチング時に用いられるC x F x系ガスによって炭素およびフッ素の重合膜がマスクに形成される場合、当該重合膜にイオンが衝突

することによってマスクに縀れ（wiggling）が生じ得る。このようなマスクの縀れによって、精密なパターンエッチングが阻害される場合があり、またマスクの破損等も誘引され得る。一方、当該重合膜の堆積を低減させる場合には、マスクに対する保護が不十分となり、よって、マスク選択比の低下等の事態が生じ得る。以上のように、マスクを保護しつつマスクを保護する保護膜によって生じるマスクの縀れを回避する技術の実現が必要となる。

課題を解決するための手段

[0008] 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、被エッチング層と該被エッチング層上に設けられた第1のマスクとを備え、当該方法は、被処理体が収容されたプラズマ処理装置の処理容器内においてプラズマを発生させて該処理容器に設けられた平行平板電極の上部電極に負の直流電圧を印可することによって、第1のマスクに二次電子を照射すると共に、該上部電極が備えシリコンを含有する電極板からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物で該第1のマスクを覆う、第1の工程と、第1の工程の実行後に、処理容器内において第1のガスのプラズマを生成し、該プラズマに含まれるラジカルを含む混合層を被エッチング層の表面の原子層に形成する第2の工程と、第2の工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第3の工程と、第3の工程の実行後に、処理容器内において第2のガスのプラズマを生成し、該プラズマにバイアス電圧を印可して、混合層を除去する第4の工程と、第4の工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第5の工程と、を含む第1のシーケンスを繰り返し実行し、被エッチング層を原子層毎に除去することによって、該被エッチング層をエッチングする。

[0009] このように、被エッチング層の表面の原子層を除去する第1のシーケンスの実行毎に第1のマスクに対する必要な保護がその都度行われ、このような第1のシーケンスが繰り返し実行されることによって、被エッチング層のエッチングに対し必要な保護が第1のマスクに形成されつつ過剰な保護が回避され得る。従って、マスクを保護する保護膜の膜厚が十分に低減されるので、

当該保護膜によって生じるマスクの縊れが回避され得る。

[0010] 第1のガスは、フルオロカーボン系ガスと希ガスとを含む。このように、第1のガスがフルオロカーボン系ガスを含むので、第2の工程において、被エッチング層の表面にフッ素ラジカルおよび炭素ラジカルが供給され、当該表面に当該両ラジカルを含有する混合層が形成され得る。

[0011] 第2のガスは、希ガスである。このように、第2のガスが希ガスを含むので、第4の工程において、被エッチング層の表面に形成された混合層は、当該希ガスのプラズマがバイアス電圧によって受けるエネルギーによって、当該表面から除去され得る。

[0012] 第1のシーケンスの実行前に、第1のマスクを形成する工程を更に備え、該工程は、第6の工程と第7の工程とを備え、該第6の工程と該第7の工程とにおいて、被エッチング層上に設けられていた有機膜と該有機膜上に設けられていた反射防止膜とに対し該反射防止膜上に設けられていた第2のマスクを用いてエッチング処理を行うことによって、第1のマスクを形成し、第6の工程は、反射防止膜をエッチングし、第7の工程は、第6の工程の実行後に、有機膜をエッチングし、第1のマスクは、第6の工程および第7の工程の実行によって形成され、反射防止膜および有機膜から形成される。

[0013] 第6の工程は、処理容器内において、第2のマスクの表面に保護膜をコンフォーマル (conformal) に形成する工程 (工程 a という) と、工程 a の実行後に、該保護膜が形成された第2のマスクを用いて、処理容器内で発生させたプラズマにより反射防止膜を原子層毎に除去し、該反射防止膜をエッチングする工程 (工程 b という) と、を備える。このように、工程 a が実行されることによって、マスクの疎密差によらずに、第2のマスク上に精度良く制御されたコンフォーマルな膜厚の保護膜が形成され、マスクの形状を維持しつつマスクのエッチングに対する耐性が強化され、更に工程 b が実行されることによって、マスクの選択比が向上され、マスクの形状 (LWR (Line Width Roughness) およびLER (Line Edge Roughness)) がエッチングによって受ける影響が低減される。

[0014] 第6の工程は、工程aの実行前に、処理容器内でプラズマを発生させて処理容器に設けられた上部電極に負の直流電圧を印可することにより、第2のマスクに二次電子を照射する工程（工程cという）を更に備える。このように、工程aの実行前において、第2のマスクに二次電子を照射するので、保護膜の形成前に第2のマスクを改質することができ、後続の工程による第2のマスクの損傷を抑制することができる。

[0015] 工程cは、処理容器内でプラズマを発生させて上部電極に負の直流電圧を印可することにより、電極板からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物で第2のマスクを覆う。このように、工程cにおいて、酸化シリコン化合物が第2のマスクを覆うので、後続の工程による第2のマスクの損傷を更に抑制できる。

[0016] 工程aは、処理容器内に第3のガスを供給する第8の工程と、第8の工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第9の工程と、第9の工程の実行後に、処理容器内において第4のガスのプラズマを生成する第10の工程と、第10の工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第11の工程と、を含む第2のシーケンスを繰り返し実行することによって、第2のマスクの表面に保護膜をコンフォーマルに形成し、第8の工程は、第3のガスのプラズマを生成しない。このように、工程aは、ALD (Atomic Layer Deposition) 法と同様の方法によって、第2のマスクの表面に保護膜をコンフォーマルに形成できる。

[0017] 第3のガスは、有機含有されたアミノシラン系ガスを含む。このように第3のガスが有機含有されたアミノシラン系ガスを含むので、第8の工程によって、シリコンの反応前駆体が第2のマスクの原子層に沿って第2のマスク上に形成される。

[0018] 一実施形態において、第3のガスのアミノシラン系ガスは、1～3個のケイ素原子を有するアミノシランを含み得る。第3のガスのアミノシラン系ガスは、1～3個のアミノ基を有するアミノシランを含み得る。このように第3のガスのアミノシラン系ガスには、1～3個のケイ素原子を含むアミノシラ

ンを用いることができる。また、第3のガスのアミノシラン系ガスには、1～3個のアミノ基を含むアミノシランを用いることができる。

[0019] 第4のガスは、酸素原子および炭素原子を含有するガスを含む。このように第4のガスが酸素原子を含むので、第10の工程において、当該酸素原子が第2のマスク上に設けられるシリコンの反応前駆体と結合することによって、第2のマスク上に酸化シリコンの保護膜がコンフォーマルに形成され得る。また、第4のガスが炭素原子を含むので、酸素原子による第2のマスクに対する浸食が当該炭素原子によって抑制され得る。

[0020] 工程bは、工程aの実行後に、処理容器内において第5のガスのプラズマを生成し、該プラズマに含まれるラジカルを含む混合層を反射防止膜の表面に形成する第12の工程と、第12の工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第13の工程と、第13の工程の実行後に、処理容器内において第6のガスのプラズマを生成し、該プラズマにバイアス電圧を印可して、混合層を除去する第14の工程と、第14の工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第15の工程と、を含む第3のシーケンスを繰り返し実行し、反射防止膜を原子層毎に除去することによって、該反射防止膜をエッチングする。このように、工程bは、ALE (Atomic Layer Etching) 法と同様の方法によって、反射防止膜を原子層毎に除去することができる。

[0021] 第5のガスは、フルオロカーボン系ガスと希ガスとを含む。このように、第5のガスがフルオロカーボン系ガスを含むので、第12の工程において、反射防止膜の表面にフッ素ラジカルおよび炭素ラジカルが供給され、当該表面に当該両ラジカルを含有する混合層が形成され得る。

[0022] 第6のガスは、希ガスを含む。このように、第6のガスが希ガスを含むので、第14の工程において、反射防止膜の表面に形成された混合層は、当該希ガスのプラズマがバイアス電圧によって受けるエネルギーによって、当該表面から除去され得る。

[0023] 第7の工程は、第6の工程の実行後に、処理容器内で発生させたプラズマにより、第3のマスクを用いて有機膜に対しエッチング処理を行い、第3のマ

スクは、第6の工程において、第2のマスクと反射防止膜とから形成される。このように、第6の工程の実行によって、マスクの疎密によらずに、形状が維持され選択比が向上された第3のマスクが有機膜上に形成されるので、このような良好な形状のマスクによる有機膜のエッチングが可能となり、有機膜のエッチングが良好に行える。

発明の効果

[0024] 以上説明したように、マスクを保護しつつマスクを保護する保護膜によって生じるマスクの縊れを回避する技術が実現可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、一実施形態の方法を示す流れ図である。

[図2]図2は、プラズマ処理装置の一例を示す図である。

[図3]図3は、(a)部、(b)部、(c)部を備え、図1に示す各工程の実施前および実施後の被処理体の状態を示す断面図である。

[図4]図4は、(a)部、(b)部、(c)部を備え、図1に示す各工程の実施後の被処理体の状態を示す断面図である。

[図5]図5は、図1に示す保護膜を形成するシーケンスにおける保護膜の形成の様子を模式的に示す図である。

[図6]図6は、図1に示す方法におけるエッチングの原理を示す図である。

発明を実施するための形態

[0026] 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、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。

[0027] 以下、図1を参照して、プラズマ処理装置10を用いて実施することができるエッチング方法（方法MT）について説明する。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。方法MTは、ウエハをエッチングする方法の一例である。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。

[0028] 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、平行平板の電極を備えるプラズマエッチング装置であり、処理容器 12 を備えている。処理容器 12 は、略円筒形状を有している。処理容器 12 は、例えば、アルミニウムから構成されており、その内壁面には陽極酸化処理が施されている。処理容器 12 は保安接地されている。

[0029] 処理容器 12 の底部上には、略円筒状の支持部 14 が設けられている。支持部 14 は、例えば、絶縁材料から構成されている。支持部 14 を構成する絶縁材料は、石英のように酸素を含み得る。支持部 14 は、処理容器 12 内において、処理容器 12 の底部から鉛直方向に延在している。処理容器 12 内には、載置台 PD が設けられている。載置台 PD は、支持部 14 によって支持されている。

[0030] 載置台 PD は、載置台 PD の上面においてウエハ W を保持する。載置台 PD は、下部電極 LE および静電チャック ESC を有している。下部電極 LE は、第 1 プレート 18 a および第 2 プレート 18 b を含んでいる。第 1 プレート 18 a および第 2 プレート 18 b は、例えばアルミアルミニウムといった金属から構成されており、略円盤形状をなしている。第 2 プレート 18 b は、第 1 プレート 18 a 上に設けられており、第 1 プレート 18 a に電氣的に接続されている。

[0031] 第 2 プレート 18 b 上には、静電チャック ESC が設けられている。静電チャック ESC は、導電膜である電極を、一对の絶縁層の間または一对の絶縁シートの上に配置した構造を有している。静電チャック ESC の電極には、直流電源 22 がスイッチ 23 を介して電氣的に接続されている。静電チャック ESC は、直流電源 22 からの直流電圧により生じるクーロン力等の静電力によりウエハ W を吸着する。これにより、静電チャック ESC は、ウエハ W を保持することができる。

[0032] 第 2 プレート 18 b の周縁部上には、ウエハ W のエッジおよび静電チャック ESC を囲むようにフォーカスリング FR が配置されている。フォーカスリ

ングFRは、エッチングの均一性を向上させるために設けられている。フォーカスリングFRは、エッチング対象の膜の材料によって適宜選択される材料から構成されており、例えば、石英から構成され得る。

[0033] 第2プレート18bの内部には、冷媒流路24が設けられている。冷媒流路24は、温調機構を構成している。冷媒流路24には、処理容器12の外部に設けられたチラーユニット（図示略）から配管26aを介して冷媒が供給される。冷媒流路24に供給される冷媒は、配管26bを介してチラーユニットに戻される。このように、冷媒流路24には、冷媒が循環するように供給される。この冷媒の温度を制御することによって、静電チャックESCによって支持されたウエハWの温度が制御される。

[0034] プラズマ処理装置10には、ガス供給ライン28が設けられている。ガス供給ライン28は、伝熱ガス供給機構からの伝熱ガス、例えばHeガスを、静電チャックESCの上面とウエハWの裏面との間に供給する。

[0035] プラズマ処理装置10には、加熱素子であるヒータHTが設けられている。ヒータHTは、例えば、第2プレート18b内に埋め込まれている。ヒータHTには、ヒータ電源HPが接続されている。ヒータ電源HPからヒータHTに電力が供給されることにより、載置台PDの温度が調整され、載置台PD上に載置されるウエハWの温度が調整されるようになっている。なお、ヒータHTは、静電チャックESCに内蔵されていてもよい。

[0036] プラズマ処理装置10は、上部電極30を備えている。上部電極30は、載置台PDの上方において、載置台PDと対向配置されている。下部電極LEと上部電極30とは、互いに略平行に設けられている。上部電極30と下部電極LEとの間には、ウエハWにプラズマ処理を行うための処理空間Sが提供されている。

[0037] 上部電極30は、絶縁性遮蔽部材32を介して、処理容器12の上部に支持されている。絶縁性遮蔽部材32は、絶縁材料から構成されており、例えば、石英のように酸素を含み得る。上部電極30は、電極板34および電極支持体36を含み得る。電極板34は処理空間Sに面しており、当該電極板3

4には複数のガス吐出孔34aが設けられている。電極板34は、一実施形態では、シリコンを含有する。別の実施形態では、電極板34は、酸化シリコンを含有し得る。

[0038] 電極支持体36は、電極板34を着脱自在に支持するものであり、例えばアルミニウムといった導電性材料から構成され得る。電極支持体36は、水冷構造を有し得る。電極支持体36の内部には、ガス拡散室36aが設けられている。ガス拡散室36aからは、ガス吐出孔34aに連通する複数のガス通流孔36bが下方に延びている。電極支持体36には、ガス拡散室36aに処理ガスを導くガス導入口36cが形成されており、ガス導入口36cには、ガス供給管38が接続されている。

[0039] ガス供給管38には、バルブ群42および流量制御器群44を介して、ガスソース群40が接続されている。ガスソース群40は、複数のガスソースを有している。複数のガスソースは、有機含有されたアミノシラン系ガスのソース、フルオロカーボン系ガス(C_xF_y ガス(x 、 y は1~10の整数))のソース、酸素原子および炭素原子を有するガスのソース(例えば二酸化炭素ガス等)、窒素ガスのソース、水素含有ガスのソース、および、希ガスのソースを含み得る。フルオロカーボン系ガスとしては、 CF_4 ガス、 C_4F_6 ガス、 C_4F_8 ガスといった任意のフルオロカーボン系ガスが用いられ得る。アミノシラン系ガスとしては、アミノ基の数が比較的少ない分子構造のものが用いられることができ、例えば、モノアミノシラン(H_3-Si-R (R は有機を含んでおり置換されていても良いアミノ基))が用いられ得る。また、上記のアミノシラン系ガス(後述のガスG1に含まれるガス)は、1~3個のケイ素原子を有し得るアミノシランを含むことができ、または、1~3個のアミノ基を有するアミノシランを含むことができる。1~3個のケイ素原子を有するアミノシランは、1~3個のアミノ基を有するモノシラン(モノアミノシラン)、1~3個のアミノ基を有するジシラン、または、1~3個のアミノ基を有するトリシランであり得る。さらに、上記のアミノシランは、置換されていてもよいアミノ基を有し得る。さらに、上記のアミノ基は

、メチル基、エチル基、プロピル基、および、ブチル基の何れかによって置換され得る。さらに、上記のメチル基、エチル基、プロピル基、または、ブチル基は、ハロゲンによって置換され得る。希ガスとしては、Arガス、Heガスといった任意の希ガスが用いられ得る。

[0040] バルブ群42は複数のバルブを含んでおり、流量制御器群44はマスフローコントローラといった複数の流量制御器を含んでいる。ガスソース群40の複数のガスソースのそれぞれは、バルブ群42の対応のバルブおよび流量制御器群44の対応の流量制御器を介して、ガス供給管38に接続されている。したがって、プラズマ処理装置10は、ガスソース群40の複数のガスソースのうち選択された一以上のガスソースからのガスを、個別に調整された流量で、処理容器12内に供給することが可能である。

[0041] プラズマ処理装置10では、処理容器12の内壁に沿ってデポシールド46が着脱自在に設けられている。デポシールド46は、支持部14の外周にも設けられている。デポシールド46は、処理容器12にエッチング副生物（デポ）が付着することを防止するものであり、アルミニウム材に Y_2O_3 等のセラミックスを被覆することにより構成され得る。デポシールドは、 Y_2O_3 の他に、例えば、石英のように酸素を含む材料から構成され得る。

[0042] 処理容器12の底部側、且つ、支持部14と処理容器12の側壁との間には排気プレート48が設けられている。排気プレート48は、例えば、アルミニウム材に Y_2O_3 等のセラミックスを被覆することにより構成され得る。排気プレート48の下方、且つ、処理容器12には、排気口12eが設けられている。排気口12eには、排気管52を介して排気装置50が接続されている。排気装置50は、ターボ分子ポンプなどの真空ポンプを有しており、処理容器12内の空間を所望の真空度まで減圧することができる。処理容器12の側壁にはウエハWの搬入出口12gが設けられており、搬入出口12gはゲートバルブ54により開閉可能となっている。

[0043] プラズマ処理装置10は、第1の高周波電源62および第2の高周波電源64を更に備えている。第1の高周波電源62は、プラズマ生成用の第1の高

周波電力を発生する電源であり、 $27 \sim 100$ [MHz] の周波数、一例においては 60 [MHz] の高周波電力を発生する。第1の高周波電源62は、整合器66を介して上部電極30に接続されている。整合器66は、第1の高周波電源62の出力インピーダンスと負荷側（下部電極LE側）の入力インピーダンスを整合させるための回路である。なお、第1の高周波電源62は、整合器66を介して下部電極LEに接続されていてもよい。

[0044] 第2の高周波電源64は、ウエハWにイオンを引き込むための第2の高周波電力、すなわち高周波バイアス電力を発生する電源であり、 400 [kHz] ~ 40.68 [MHz] の範囲内の周波数、一例においては 13.56 [MHz] の周波数の高周波バイアス電力を発生する。第2の高周波電源64は、整合器68を介して下部電極LEに接続されている。整合器68は、第2の高周波電源64の出力インピーダンスと負荷側（下部電極LE側）の入力インピーダンスを整合させるための回路である。

[0045] プラズマ処理装置10は、電源70を更に備えている。電源70は、上部電極30に接続されている。電源70は、処理空間S内に存在する正イオンを電極板34に引き込むための電圧を、上部電極30に印加する。一例においては、電源70は、負の直流電圧を発生する直流電源である。このような電圧が電源70から上部電極30に印加されると、処理空間Sに存在する正イオンが、電極板34に衝突する。これにより、電極板34から二次電子および／またはシリコンが放出される。

[0046] 一実施形態においては、プラズマ処理装置10は、制御部Cntを更に備え得る。制御部Cnt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。具体的に、制御部Cntは、バルブ群42、流量制御器群44、排気装置50、第1の高周波電源62、整合器66、第2の高周波電源64、整合器68、電源70、ヒータ電源HP、およびチラーユニットに接続されている。

[0047] 制御部Cnt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Cntからの制御信号により、ガスソース群40

から供給されるガスの選択および流量、排気装置 50 の排気、第 1 の高周波電源 62 および第 2 の高周波電源 64 からの電力供給、電源 70 からの電圧印加、ヒータ電源 HP の電力供給、チラーユニットからの冷媒流量および冷媒温度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 MT の各工程は、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り、実行され得る。

[0048] 図 3 の (a) 部を参照して、図 1 に示す方法 MT の工程 S T 1 で準備されるウエハ W の主要な構成を説明する。図 3 は、図 1 に示す各工程の実施前および実施後の被処理体の状態を示す断面図である。

[0049] 工程 S T 1 において準備されるウエハ W は、図 3 の (a) 部に示すように、基板 S B と、被エッチング層 E L と、有機膜 O L と、反射防止膜 A L と、マスク M K 1 (第 2 のマスク) とを備える。被エッチング層 E L は、基板 S B 上に設けられる。被エッチング層 E L は、有機膜 O L に対して選択的にエッチングされる材料から構成される層であり絶縁膜が用いられる。被エッチング層 E L は、例えば、酸化シリコン (SiO_2) から構成され得る。なお、被エッチング層 E L は、多結晶シリコンといった他の材料から構成されることができる。

[0050] 有機膜 O L は、被エッチング層 E L 上に設けられる。有機膜 O L は、炭素を含む層であり、例えば、S O H (スピンオンハードマスク) 層である。反射防止膜 A L は、シリコン含有の反射防止膜であり、有機膜 O L 上に設けられる。

[0051] マスク M K 1 は、反射防止膜 A L 上に設けられる。マスク M K 1 は、レジスト材料から構成されたレジストマスクであり、フォトリソグラフィ技術によってレジスト層がパターンニングされることによって作製される。マスク M K 1 は、例えば、A r F レジストであり得る。マスク M K 1 は、反射防止膜 A L を部分的に覆っている。マスク M K 1 は、反射防止膜 A L を部分的に露出させる開口 O P 1 を画成している。マスク M K 1 のパターンは、例えば、ライン・アンド・スペースパターンであるが、平面視において円形の開口を提

供するパターン、平面視において楕円形状の開口を提供するパターン等、他の種々の形状のパターンを有し得る。

[0052] なお、マスクMK 1は、例えばポリスチレン-ブロッカーポリメチルメタクリレート（PS-b-PMMA）等のブロック・コポリマーを用い、さらに、このPS及びPMMAの相分離構造を利用して形成されたものであり得る。

[0053] 図1に戻って、方法MTについての説明を続ける。以下の説明では、図1と共に、図3、図4、図5を参照して説明する。図3は、図1に示す各工程の実施前および実施後の被処理体の状態を示す断面図である。図4は、図1に示す方法の各工程の実施後の被処理体の状態を示す断面図である。図5は、図1に示す保護膜を形成するシーケンスにおける保護膜の形成の様子を模式的に示す図である。

[0054] 工程ST 1では、図3の（a）部に示すウエハWが準備され、ウエハWがプラズマ処理装置10の処理容器12内に收容され、静電チャックESC上に載置される。工程ST 1において図2に示すウエハWとして図3の（a）部に示す上記のウエハWを準備した後に、工程ST 2以降の各工程を実行する。工程ST 2～ST 7の一連の工程（第6の工程）は、反射防止膜ALをエッチングする工程である。

[0055] 工程ST 1に引き続く工程ST 2では、ウエハWに二次電子が照射される。工程ST 2は、酸化シリコンの保護膜（保護膜SX）をマスクMK 1にコンフォーマル（conformal）に形成するシーケンスSQ 1（第2のシーケンス）および工程ST 4の実行前に、処理容器12内でプラズマを発生させて上部電極30に負の直流電圧を印可することにより、マスクMK 1に二次電子を照射する工程である。

[0056] 以上のように、保護膜SXを形成するシーケンスSQ 1～工程ST 4の一連の工程の実行前において、マスクMK 1に二次電子を照射するので、保護膜SXの形成前にマスクMK 1を改質することができ、後続の工程によるマスクMK 1の損傷を抑制することができる。

[0057] 工程 S T 2 の処理内容を具体的説明する。まず、処理容器 1 2 内に水素含有ガスおよび希ガスが供給され、第 1 の高周波電源 6 2 から高周波電力が供給されることによって、処理容器 1 2 内にプラズマが生成される。ガスソース群 4 0 の複数のガスソースのうち選択したガスソースから水素含有ガスおよび希ガスを処理容器 1 2 内に供給する。従って、処理空間 S 中の正イオンが上部電極 3 0 に引き込まれて、当該正イオンが上部電極 3 0 に衝突する。正イオンが上部電極 3 0 に衝突することにより、上部電極 3 0 からは二次電子が放出される。放出された二次電子がウエハ W に照射されることによって、マスク M K 1 が改質される。また、電極板 3 4 に正イオンが衝突することによって、電極板 3 4 の構成材料であるシリコンが、二次電子と共に放出される。放出されたシリコンは、プラズマに晒されたプラズマ処理装置 1 0 の構成部品から放出される酸素と結合する。当該酸素は、例えば、支持部 1 4、絶縁性遮蔽部材 3 2、およびデポシールド 4 6 といった部材から放出される。シリコンと酸素の結合により、酸化シリコン化合物が生成され、当該酸化シリコン化合物がウエハ W 上に堆積してマスク M K 1 を覆い保護する。このように、マスク M K 1 に二次電子を照射する工程 S T 2 では、処理容器 1 2 内でプラズマを発生させて上部電極 3 0 に負の直流電圧を印可することにより、マスク M K 1 に二次電子を照射すると共に、電極板 3 4 からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物でマスク M K 1 を覆う。そして、マスク M K 1 に二次電子を照射し、マスク M K 1 を酸化シリコン化合物で覆った後に処理容器 1 2 内の空間をパージして、工程 S T 2 a に移行する。

[0058] 以上のように、工程 S T 2 において、酸化シリコン化合物がマスク M K 1 を覆うので、後続の工程によるマスク M K 1 の損傷を更に抑制できる。

[0059] 工程 S T 2 に引き続き、シーケンス S Q 1、工程 S T 5、シーケンス S Q 2（第 3 のシーケンス）、工程 S T 7（シーケンス S Q 1～工程 S T 7）を順次実行する。シーケンス S Q 1～工程 S T 5 の一連の工程は、マスク M K 1 の表面にシリコン酸化膜の保護膜 S X をコンフォーマルに形成する工程であ

り、シーケンス S Q 2 ~ 工程 S T 7 の一連の工程は、シーケンス S Q 1 ~ 工程 S T 5 の一連の工程の実行後に、シリコン酸化膜の保護膜 S X が形成されたマスク M K 1 を用いて反射防止膜 A L を原子層毎に除去することによって、反射防止膜 A L を精密にエッチングする工程である。このように、シーケンス S Q 1 ~ 工程 S T 5 の一連の工程が実行されることによって、マスクの疎密差によらずに、マスク上に精度良く制御されたコンフォーマルな膜厚の保護膜 S X が形成され、マスクの形状を維持しつつマスクのエッチングに対する耐性が強化され、更にシーケンス S Q 2 ~ 工程 S T 7 の一連の工程が実行されることによって、マスクの選択比が向上され、マスクの形状 (L W R (Line Width Roughness) および L E R (Line Edge Roughness)) がエッチングによって受ける影響が低減される。

[0060] 工程 S T 2 に引き続き、シーケンス S Q 1 を一回以上実行する。シーケンス S Q 1、工程 S T 4 は、A L D (Atomic Layer Deposition) 法と同様の方法によってウエハ W 上に酸化シリコンの保護膜 S X を均一の厚みでコンフォーマルに形成する工程であり、シーケンス S Q 1 において順次実行される工程 S T 3 a (第 8 の工程)、工程 S T 3 b (第 9 の工程)、工程 S T 3 c (第 10 の工程)、工程 S T 3 d (第 11 の工程) を含む。

[0061] 工程 S T 3 a は、処理容器 1 2 内にガス G 1 (第 3 のガス) を供給する。具体的には、工程 S T 3 a では、図 5 の (a) 部に示すように、処理容器 1 2 内に、シリコンを含有するガス G 1 を導入する。ガス G 1 は、有機含有のアミノシラン系ガスを含む。ガスソース群 4 0 の複数のガスソースのうち選択したガスソースから有機含有のアミノシラン系ガスのガス G 1 を処理容器 1 2 内に供給する。ガス G 1 は、有機含有のアミノシラン系ガスとして、例えばモノアミノシラン (H_3-Si-R (R は有機含有のアミノ基)) が用いられる。工程 S T 3 a では、ガス G 1 のプラズマを生成しない。

[0062] ガス G 1 の分子は、図 5 の (b) 部に示すように、反応前駆体 (層 L y 1) としてウエハ W の表面に付着する。ガス G 1 の分子 (モノアミノシラン) は、化学結合に基づく化学吸着によってウエハ W の表面に付着するのであり、

プラズマは用いられない。工程 S T 3 a では、ウエハ W の温度は、摂氏 0 度以上且つマスク M K 1 に含まれる材料のガラス転移温度以下（例えば摂氏 200 度以下）の程度である。なお、当該温度範囲で化学結合によって表面に付着可能であって且つシリコンを含有するものであれば、モノアミノシラン以外のガスの利用も可能である。

[0063] 以上のように、ガス G 1 が有機含有のアミノシラン系ガスを含むので、工程 S T 3 a によって、シリコンの反応前駆体（層 L y 1）がマスク M K 1 の表面の原子層に沿ってマスク M K 1 上に形成される。

[0064] 工程 S T 3 a に引き続く工程 S T 3 b は、処理容器 1 2 内の空間をパージする。具体的には、工程 S T 3 a において供給されたガス G 1 が排気される。工程 S T 3 b では、パージガスとして窒素ガスまたは希ガス（例えば A r 等）ガスといった不活性ガスを処理容器 1 2 に供給してもよい。すなわち、工程 S T 3 b のパージは、不活性ガスを処理容器 1 2 内に流すガスパージ、または真空引きによるパージの何れであってもよい。工程 S T 3 b では、ウエハ W 上に過剰に付着した分子も除去され得る。以上によって、反応前駆体の層 L y 1 は、極めて薄い単分子層となる。

[0065] 工程 S T 3 b に引き続く工程 S T 3 c では、図 5 の（b）部に示すように、処理容器 1 2 内においてガス G 2（第 4 のガス）のプラズマ P 1 を生成する。ガス G 2 は、酸素原子および炭素原子を含有するガスを含み、例えば二酸化炭素ガスを含み得る。工程 S T 3 c において、ガス G 2 のプラズマ P 1 が生成される際のウエハ W の温度は、摂氏 0 度以上且つマスク M K 1 に含まれる材料のガラス転移温度以下（例えば摂氏 200 度以下）である。ガスソース群 4 0 の複数のガスソースのうち選択したガスソースから酸素原子および炭素原子を含有するガスを含むガス G 2 が処理容器 1 2 内に供給する。そして、第 1 の高周波電源 6 2 から高周波電力を供給する。この場合、第 2 の高周波電源 6 4 のバイアス電力を印加することもできる。また、第 1 の高周波電源 6 2 を用いずに第 2 の高周波電源 6 4 のみを用いてプラズマを生成することもできる。排気装置 5 0 を動作させることによって処理容器 1 2 内の空

間の圧力を予め設定された圧力に設定する。このようにして、ガスG2のプラズマP1が処理容器12内において生成される。

[0066] 図5の(b)部に示すように、ガスG2のプラズマP1が生成されると、酸素の活性種および炭素の活性種、例えば、酸素ラジカル、炭素ラジカルが生成され、図5の(c)部に示すように、シリコン酸化膜である層Ly2(保護膜SXに対応している)が単分子層として形成される。炭素ラジカルは、マスクMK1への酸素浸食を抑制する機能を奏し得るので、シリコン酸化膜が保護膜としてマスクMK1の表面において安定に形成され得る。シリコン酸化膜のSi-O結合の結合エネルギーは、192[kcal]程度であり、C-C結合、C-H結合、C-F結合それぞれの結合エネルギー(50-110[kcal]程度、70-110[kcal]程度、100-120[kcal]程度)よりも高いので、シリコン酸化膜は、保護膜としての機能を奏し得る。

[0067] 以上のように、ガスG2が酸素原子を含むので、工程ST3cにおいて、当該酸素原子がマスクMK1上に設けられるシリコンの反応前駆体(層Ly1)と結合することによって、マスクMK1上に酸化シリコン膜の層Ly2がコンフォーマルに形成され得る。また、ガスG2が炭素原子を含むので、酸素原子によるマスクMK1に対する浸食が当該炭素原子によって抑制され得る。従って、シーケンスSQ1においては、ALD法と同様に、1回(単位サイクル)のシーケンスSQ1の実行によって、シリコン酸化膜の層Ly2を、ウエハWの表面上に、マスクMK1の粗密によらず薄く均一な膜厚でコンフォーマルに、形成することができる。

[0068] 工程ST3cに引き続く工程ST3dでは、処理容器12内の空間をパージする。具体的には、工程ST3cにおいて供給されたガスG2が排気される。工程ST3dでは、パージガスとして窒素ガスまたは希ガス(例えばAr等)といった不活性ガスを処理容器12に供給してもよい。すなわち、工程ST3dのパージは、不活性ガスを処理容器12内に流すガスパージ、または真空引きによるパージの何れであってもよい。

[0069] シーケンス S Q 1 に引き続く工程 S T 4 では、シーケンス S Q 1 の実行を終了するか否かを判定する。具体的には、工程 S T 4 では、シーケンス S Q 1 の実行回数が予め設定された回数に達したか否かを判定する。シーケンス S Q 1 の実行回数の決定は、図 3 の (b) 部に示すウエハ W 上に形成される保護膜 S X の膜の厚みを決定することである。すなわち、1 回 (単位サイクル) のシーケンス S Q 1 の実行によって形成されるシリコン酸化膜の膜厚とシーケンス S Q 1 の実行回数との積によって、最終的にウエハ W 上に形成される保護膜 S X の膜の厚みが実質的に決定され得る。したがって、ウエハ W 上に形成される保護膜 S X の所望の厚みに応じて、シーケンス S Q 1 の実行回数が設定され得る。このように、シーケンス S Q 1 が繰り返し実行されることによって、マスク M K 1 の表面にシリコン酸化膜の保護膜 S X がコンフォーマルに形成される。

[0070] 工程 S T 4 においてシーケンス S Q 1 の実行回数が予め設定された回数に達していないと判定される場合には (工程 S T 4 : N O)、シーケンス S Q 1 の実行が再び繰り返される。一方、工程 S T 4 においてシーケンス S Q 1 の実行回数が予め設定された回数に達していると判定される場合には (工程 S T 4 : Y E S)、シーケンス S Q 1 の実行が終了される。これによって、図 3 の (b) 部に示すように、ウエハ W の表面上にシリコン酸化膜である保護膜 S X が形成される。すなわち、シーケンス S Q 1 が予め設定された回数だけ繰り返されることによって、予め設定された膜厚を有する保護膜 S X が、マスク M K 1 の粗密によらず均一の膜みでコンフォーマルに、ウエハ W の表面に形成される。マスク M K 1 上に設ける保護膜 S X の膜の厚みは、シーケンス S Q 1 を繰り返し実行することによって、精度良く制御される。

[0071] 以上のように、シーケンス S Q 1 および工程 S T 4 の一連の工程は、A L D 法と同様の方法によって、マスク M K 1 の表面に保護膜 S X をコンフォーマルに形成できる。

[0072] シーケンス S Q 1 および工程 S T 4 の一連の工程によって形成された保護膜 S X は、図 3 の (b) 部に示すように、領域 R 1、領域 R 2 および領域 R 3

を含む。領域R 3は、マスクMK 1の側面上で当該側面に沿って延在する領域である。領域R 3は、反射防止膜ALの表面から領域R 1の下側まで延在している。領域R 1は、マスクMK 1の上面の上および領域R 3上で延在している。領域R 2は、隣接する領域R 3の間、且つ、反射防止膜ALの表面上で延在している。上述したように、シーケンスSQ 1は、ALD法と同様に保護膜SXを形成するので、マスクMK 1の粗密によらずに、領域R 1、領域R 2、および領域R 3のそれぞれの膜厚は、互いに略等しい膜厚となる。

[0073] 工程ST 4に引き続く工程ST 5では、領域R 1および領域R 2を除去するように、保護膜SXをエッチング（エッチバック）する。領域R 1および領域R 2の除去のためには、異方性のエッチング条件が必要である。このため、工程ST 5では、ガスソース群40の複数のガスソースのうち選択したガスソースからフルオロカーボン系ガスを含む処理ガス（ C_xF_y は CF_4 、 C_4F_8 、 CHF_3 ）を処理容器12内に供給する。そして、第1の高周波電源62から高周波電力を供給し、第2の高周波電源64から高周波バイアス電力を供給し、排気装置50を動作させることによって処理容器12内の空間の圧力を予め設定された圧力に設定する。この際異方性エッチングを促進するために、平均自由行程を長くするために低圧方向（20 [mT] 以下）が望ましい。このようにして、フルオロカーボン系ガスのプラズマが生成される。生成されたプラズマ中のフッ素を含む活性種は、高周波バイアス電力による鉛直方向への引き込みによって、領域R 1および領域R 2を優先的にエッチングする。この結果、図3の（c）部に示すように、領域R 1および領域R 2が選択的に除去され、残された領域R 3によってマスクMSが形成される。マスクMSとマスクMK 1とは、反射防止膜ALの表面上のマスクMK 2を構成する。

[0074] 工程ST 5に引き続き、シーケンスSQ 2～工程ST 7の一連の工程を実行する。シーケンスSQ 2～工程ST 7の一連の工程は、反射防止膜ALをエッチングする工程である。

[0075] まず、工程 S T 5 に引き続きシーケンス S Q 2 を一回以上実行する。シーケンス S Q 2 は、A L E (Atomic Layer Etching) 法と同様の方法によって、反射防止膜 A L のうちマスク M K 2 で覆われていない領域を、マスク M K 2 の疎密によらず高選択比で精密にエッチングする一連の工程であり、シーケンス S Q 2 において順次実行される工程 S T 6 a (第 1 2 の工程)、工程 S T 6 b (第 1 3 の工程)、工程 S T 6 c (第 1 4 の工程)、工程 S T 6 d (第 1 5 の工程) を含む。

[0076] 工程 S T 6 a は、処理容器 1 2 内においてガス G 3 (第 5 のガス) のプラズマを生成し、このプラズマに含まれるラジカルを含む混合層 M X 1 を反射防止膜 A L の表面の原子層に形成する。工程 S T 6 a において、ウエハ W が静電チャック E S C 上に載置されている状態で、処理容器 1 2 内にガス G 3 を供給し、当該ガス G 3 のプラズマを生成する。ガス G 3 は、シリコンを含有する反射防止膜 A L のエッチングに適したエッチャントガスであり、フルオロカーボン系ガスと希ガスとを含み、例えば $C_x F_y / A r$ ガスであり得る。 $C_x F_y$ は $C F_4$ であり得る。具体的には、ガスソース群 4 0 の複数のガスソースのうち選択したガスソースからフルオロカーボン系ガスと希ガスとを含むガス G 3 を処理容器 1 2 内に供給する。そして、第 1 の高周波電源 6 2 から高周波電力を供給し、第 2 の高周波電源 6 4 から高周波バイアス電力を供給し、排気装置 5 0 を動作させることによって処理容器 1 2 内の空間の圧力を予め設定された圧力に設定する。このようにして、ガス G 3 のプラズマが処理容器 1 2 内において生成される。ガス G 3 のプラズマは炭素ラジカルおよびフッ素ラジカルを含む。

[0077] 図 6 は、図 1 に示す方法 (シーケンス S Q 2、および後述のシーケンス S Q 3) におけるエッチングの原理を示す図である。図 6 において、白抜きの円 (白丸) は、反射防止膜 A L を構成する原子を示しており、黒塗りの円 (黒丸) はラジカルを示しており、円で囲まれた「+」は後述のガス G 4 (第 6 のガス) に含まれる希ガスの原子のイオン (例えば A r 原子のイオン) を示している。図 6 の (a) 部に示すように、工程 S T 6 a によって、ガス G 3

のプラズマに含まれる炭素ラジカルおよびフッ素ラジカルが、反射防止膜A Lの表面に供給される。このように、工程S T 6 aによって、反射防止膜A Lを構成する原子と炭素ラジカルおよびフッ素ラジカルとを含む混合層M X 1が、反射防止膜A Lの表面に形成される。（図6の（a）部と共に図3の（c）部も参照）。

[0078] 以上のように、ガスG 3がフルオロカーボン系ガスを含むので、工程S T 6 aにおいて、反射防止膜A Lの表面の原子層にフッ素ラジカルおよび炭素ラジカルが供給され、当該原子層に当該両ラジカルを含有する混合層M X 1が形成され得る。

[0079] なお、A r FレジストのマスクM K 1においては、マスクM K 2に含まれるマスクM SのS iや、ガスG 3のプラズマに含まれる炭素ラジカルが、保護膜として機能する。また、フッ素ラジカル量の調整には、電源7 0による直流電圧によって制御され得る。

[0080] 工程S T 6 aに引き続く工程S T 6 bでは、処理容器1 2内の空間をパージする。具体的には、工程S T 6 aにおいて供給されたガスG 3が排気される。工程S T 6 bでは、パージガスとして窒素ガスまたは希ガス（例えばA rガス等）といった不活性ガスを処理容器1 2に供給してもよい。すなわち、工程S T 6 bのパージは、不活性ガスを処理容器1 2内に流すガスパージ、または真空引きによるパージの何れであってもよい。

[0081] 工程S T 6 bに引き続く工程S T 6 cにおいて、処理容器1 2内においてガスG 4のプラズマを生成し、該プラズマにバイアス電圧を印可して、混合層M X 1を除去する。ガスG 4は、希ガスを含み、例えばA rガスを含み得る。具体的には、ガスソース群4 0の複数のガスソースのうち選択したガスソースから希ガス（例えばA rガス）を含むガスG 4が処理容器1 2内に供給され、第1の高周波電源6 2から高周波電力が供給され、第2の高周波電源6 4から高周波バイアス電力が供給され、排気装置5 0を動作させることによって処理容器1 2内の空間の圧力が予め設定された圧力に設定される。このようにして、ガスG 4のプラズマが処理容器1 2内において生成される。

生成されたプラズマ中のガスG4の原子のイオン（例えばAr原子のイオン）は、高周波バイアス電力による鉛直方向への引き込みによって、反射防止膜ALの表面の混合層MX1に衝突し、当該混合層MX1にエネルギーを供給する。図6の（b）部に示すように、工程ST6cによって、反射防止膜ALの表面に形成された混合層MX1にガスG4の原子のイオンを介してエネルギーが供給され、このエネルギーによって反射防止膜ALから混合層MX1が除去され得る。

[0082] 以上のように、ガスG4が希ガスを含むので、工程ST6cにおいて、反射防止膜ALの表面に形成された混合層MX1は、当該希ガスのプラズマがバイアス電圧によって受けるエネルギーによって、当該表面から除去され得る。

[0083] 工程ST6cに引き続く工程ST6dでは、処理容器12内の空間をパージする。具体的には、工程ST6cにおいて供給されたガスG4が排気される。工程ST6dでは、パージガスとして窒素ガスまたは希ガス（例えばArガス等）といった不活性ガスを処理容器12に供給してもよい。すなわち、工程ST6dのパージは、不活性ガスを処理容器12内に流すガスパージ、または真空引きによるパージの何れであってもよい。図6の（c）部に示すように、工程ST6cで行われるパージによって、反射防止膜ALの表面の混合層を構成する原子、および、ガスG4のプラズマに含まれる過剰なイオン（例えばAr原子のイオン）も十分に除去され得る。

[0084] シーケンスSQ2に引き続く工程ST7では、シーケンスSQ2の実行を終了するか否かを判定する。具体的には、工程ST7では、シーケンスSQ2の実行回数が予め設定された回数に達したか否かを判定する。シーケンスSQ2の実行回数の決定は、反射防止膜ALに対するエッチングの程度（深さ）を決定することである。シーケンスSQ2は、有機膜OLの表面に至るまで反射防止膜ALをエッチングするように、繰り返し実行され得る。すなわち、1回（単位サイクル）のシーケンスSQ2の実行によってエッチングされる反射防止膜ALの厚みとシーケンスSQ2の実行回数との積が反射防止膜AL自体の全厚みとなるように、シーケンスSQ2の実行回数決定され

得る。したがって、反射防止膜ALの厚みに応じて、シーケンスSQ2の実行回数が設定され得る。

[0085] 工程ST7においてシーケンスSQ2の実行回数が予め設定された回数に達していないと判定される場合には（工程ST7：NO）、シーケンスSQ2の実行が再び繰り返される。一方、工程ST7においてシーケンスSQ2の実行回数が予め設定された回数に達していると判定される場合には（工程ST7：YES）、シーケンスSQ2の実行が終了される。これによって、図4の（a）部に示すように、反射防止膜ALがエッチングされて、マスクALMが形成される。すなわち、シーケンスSQ2が予め設定された回数だけ繰り返されることによって、反射防止膜ALが、マスクMK2の粗密（マスクMK1の疎密）によらずに、マスクMK2が提供する開口OP2の幅と同一および均一な幅でエッチングされ、また、選択比も向上される。

[0086] マスクALMは、マスクMK2と共に、開口OP3を提供する。開口OP3は、マスクMK2が提供する開口OP2の幅（図3の（c）部を参照）と同じ幅を備える。マスクMK2とマスクALMとは、有機膜OLに対するマスクMK3（第3のマスク）を構成する。反射防止膜ALのエッチングによって形成される開口OP3の幅は、シーケンスSQ2を繰り返し実行することによって精度良く制御される。

[0087] また、均一で精度良く制御された膜厚で安定したシリコン酸化膜が工程ST5までの一連の工程で反射防止膜AL上のマスクMK2の側面に形成されているので、反射防止膜ALに対するシーケンスSQ2のエッチングによってマスクMK2の形状（LWRおよびLER）が受ける影響を低減できる。このようにマスクMK2の形状がシーケンスSQ2のエッチングによって受ける影響を低減できるので、エッチングによって形成される開口OP3の幅も、シーケンスSQ2のエッチングによる影響を低減でき、マスクMK2の疎密（マスクMK1の疎密）による影響も低減できる。

[0088] 以上のように、シーケンスSQ2～工程ST7の一連の工程は、マスクMK1の表面にシリコン酸化膜（保護膜SXの領域R3（マスクMS））をコン

フォーマルに形成する工程の実行後（工程ST5の実行後）に行われる工程であって、マスクMSが形成されたマスクMK1（マスクMK2）を用いてシーケンスSQ2を繰り返し実行して反射防止膜ALを原子層毎に除去することによって反射防止膜ALを精密にエッチングする工程である。従って、シーケンスSQ2～工程ST7の一連の工程は、ALE法と同様の方法によって、反射防止膜ALを原子層毎に除去することができる。

[0089] 工程ST7：YESに引き続く工程ST8（第7の工程）では、有機膜OLをエッチングする。工程ST8は、反射防止膜ALに対するエッチング処理を行うシーケンスSQ1～工程ST7の実行後に（工程ST7：YESの後に）、処理容器12内で発生させたプラズマによって、マスクMK3を用いて有機膜OLに対しエッチング処理を行う工程である。マスクMK3は、反射防止膜ALをエッチングする工程（シーケンスSQ1～工程ST7）において、反射防止膜ALから形成される。

[0090] 工程ST8の処理を具体的に説明する。まず、ガスソース群40の複数のガスソースのうち選択したガスソースから窒素ガスと水素含有ガスとを含む処理ガスを処理容器12内に供給する。当該ガスとしては、酸素を含む処理ガスを用いてもよい。そして、第1の高周波電源62から高周波電力を供給し、第2の高周波電源64から高周波バイアス電力を供給し、排気装置50を動作させることによって処理容器12内の空間の圧力を所定の圧力に設定する。これによって、窒素ガスと水素含有ガスとを含む処理ガスのプラズマが生成される。生成されたプラズマ中の水素の活性種である水素ラジカルは、有機膜OLの全領域のうちマスクMK3から露出した領域をエッチングする。以上により、図4の（b）部に示すように、有機膜OLがエッチングされて、マスクMK3が提供する開口OP3の幅（図4の（a）部を参照）と同じ幅の開口OP4を有するマスクOLMが有機膜OLから形成される。マスクALMとマスクOLMとは、被エッチング層ELに対するマスクMK4（第1のマスク）を構成する。シーケンスSQ2によってマスクMK3の開口OP3の幅の均一性がマスクMK3の疎密（マスクMK2の疎密）によらず

に向上されており、また、マスクMK 3の形状（LWRおよびLER）も良好であるので、マスクMK 4の開口OP 4の幅の均一性もマスクMK 4の疎密（マスクMK 3の疎密）によらずに向上され、また、マスクMK 4の形状（LWRおよびLER）も良好となる。

[0091] 以上のように、工程ST 2～ST 7の一連の工程の実行によって、マスクの疎密によらずに、形状が維持され選択比が向上されたマスクMK 3が有機膜OL上に形成されるので、このような良好な形状のマスクMK 3による有機膜OLのエッチングが可能となり、有機膜OLのエッチングが良好に行える。

[0092] 工程ST 18に引き続きシーケンスSQ 3（第1のシーケンス）、工程ST 10を実行する。シーケンスSQ 3および工程ST 10は、被エッチング層ELを原子層毎に除去することによって、被エッチング層ELをエッチングする一連の工程である。シーケンスSQ 3は、工程ST 9a（第1の工程）、工程ST 9b（第2の工程）、工程ST 9c（第3の工程）、工程ST 9d（第4の工程）、工程ST 9（第5の工程）を含む。

[0093] 工程ST 9aでは、プラズマ処理装置10の処理容器12内においてプラズマを発生させて処理容器12に設けられた平行平板電極の上部電極30に負の直流電圧を印可することによって、マスクMK 4に二次電子を照射すると共に、上部電極30が備えシリコンを含有する電極板34からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物でマスクMK 4を覆う。そして、酸化シリコン化合物でマスクMK 4を覆った後に処理容器12内の空間をパージした後に工程ST 9bに移行する。

[0094] 工程ST 9aの処理内容を具体的説明する。まず、処理容器12内に水素含有ガスおよび希ガス（例えばArガス）が供給され、第1の高周波電源62から高周波電力が供給されることによって、処理容器12内にプラズマが生成される。ガスソース群40の複数のガスソースのうち選択したガスソースから水素含有ガスおよび希ガス（例えばArガス）を処理容器12内に供給する。従って、処理空間S中の正イオンが上部電極30に引き込まれて、当

該正イオンが上部電極 30 に衝突する。正イオンが上部電極 30 に衝突することにより、上部電極 30 からは二次電子が放出される。放出された二次電子がウエハ W に照射されることによって、マスク MK 1 が改質される。また、電極板 34 に正イオンが衝突することによって、電極板 34 の構成材料であるシリコンが、二次電子と共に放出される。放出されたシリコンは、プラズマに晒されたプラズマ処理装置 10 の構成部品から放出される酸素と結合する。当該酸素は、例えば、支持部 14、絶縁性遮蔽部材 32、およびデポシールド 46 といった部材から放出される。シリコンと酸素の結合により、酸化シリコン化合物が生成され、当該酸化シリコン化合物がウエハ W 上に堆積してマスク MK 4 を覆い保護する。そして、マスク MK 4 に二次電子を照射し、マスク MK 4 を酸化シリコン化合物で覆った後に処理容器 12 内の空間をパージして、工程 ST 9 b に移行する。

[0095] このように、工程 ST 9 a では、処理容器 12 内でプラズマを発生させて上部電極 30 に負の直流電圧を印可することにより、マスク MK 4 に二次電子を照射すると共に、電極板 34 からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物でマスク MK 4 を覆う。従って、工程 ST 9 a において、酸化シリコン化合物がマスク MK 4 を覆うので、後続の工程によるマスク MK 4 の損傷を抑制できる。

[0096] 工程 ST 9 a に引き続く工程 ST 9 b では、工程 ST 6 a と同様の方法によって、処理容器 12 内においてガス G 5（第 1 のガス）のプラズマを生成し、該プラズマに含まれるラジカルを含む混合層 MX 2 を被エッチング層 EL の表面の原子層に形成する。工程 ST 9 b において、ウエハ W が静電チャック ESC 上に載置されている状態で、処理容器 12 内にガス G 5 を供給し、当該ガス G 5 のプラズマを生成する。ガス G 5 は、被エッチング層 EL のエッチングに適したエッチャントガスであり、フルオロカーボン系ガスと希ガスとを含み、例えば C_xF_y/A_r ガスであり得る。 C_xF_y は CF_4 であり得る。具体的には、ガスソース群 40 の複数のガスソースのうち選択したガスソースからフルオロカーボン系ガスと希ガスとを含むガス G 5 を処理容器 12

内に供給する。そして、第1の高周波電源62から高周波電力を供給し、第2の高周波電源64から高周波バイアス電力を供給し、排気装置50を動作させることによって処理容器12内の空間の圧力を予め設定された圧力に設定する。このようにして、ガスG5のプラズマが処理容器12内において生成される。ガスG5のプラズマは炭素ラジカルおよびフッ素ラジカルを含む。工程ST9bによって、炭素ラジカルおよびフッ素ラジカルを含む混合層MX2が被エッチング層ELの表面の原子層に形成される（図6の（a）部と共に図4の（b）部を参照）。従って、ガスG5がフルオロカーボン系ガスを含むので、工程ST9bにおいて、被エッチング層ELの表面の原子層にフッ素ラジカルおよび炭素ラジカルが供給され、当該原子層に当該両ラジカルを含有する混合層MX2が形成され得る。

[0097] 工程ST9bに引き続く工程ST9cでは、工程ST6bと同様の方法によって、処理容器12内の空間をパージする。具体的には、工程ST9bにおいて供給されたガスG5が排気される。工程ST9cでは、パージガスとして窒素ガスまたは希ガス（例えばArガス等）といった不活性ガスを処理容器12に供給してもよい。すなわち、工程ST9cのパージは、不活性ガスを処理容器12内に流すガスパージ、または真空引きによるパージの何れであってもよい。

[0098] 工程ST9cに引き続く工程ST9dでは、工程ST6cと同様の方法によって、処理容器12内においてガスG6（第2のガス）のプラズマを生成し、該プラズマにバイアス電圧を印可して、混合層MX2を除去する。ガスG6は、希ガスを含み、例えばArガスを含み得る。具体的には、ガスソース群40の複数のガスソースのうち選択したガスソースから希ガス（例えばArガス）を含むガスG6が処理容器12内に供給され、第1の高周波電源62から高周波電力が供給され、第2の高周波電源64から高周波バイアス電力が供給され、排気装置50を動作させることによって処理容器12内の空間の圧力が予め設定された圧力に設定される。このようにして、ガスG6のプラズマが処理容器12内において生成される。生成されたプラズマ中のガ

スG6の原子のイオン（例えばAr原子のイオン）は、高周波バイアス電力による鉛直方向への引き込みによって、被エッチング層ELの表面の混合層MX2に衝突し、当該混合層MX2にエネルギーを供給する。図6の（b）部に示すように、工程ST6cによって、被エッチング層ELの表面に形成された混合層MX2にガスG6の原子のイオンを介してエネルギーが供給され、このエネルギーによって被エッチング層ELから混合層MX2が除去され得る。

[0099] 以上のように、ガスG6が希ガスを含むので、工程ST9dにおいて、被エッチング層ELの表面に形成された混合層MX2は、当該希ガスのプラズマがバイアス電圧によって受けるエネルギーによって、当該表面から除去され得る。

[0100] 工程ST9dに引き続く工程ST9eでは、工程ST6dと同様の方法によって、処理容器12内の空間をパージする。具体的には、工程ST9dにおいて供給されたガスG6が排気される。工程ST9eでは、パージガスとして窒素ガスまたは希ガス（例えばArガス等）といった不活性ガスを処理容器12に供給してもよい。すなわち、工程ST9eのパージは、不活性ガスを処理容器12内に流すガスパージ、または真空引きによるパージの何れであってもよい。図6の（c）部に示すように、工程ST9eで行われるパージによって、被エッチング層ELの表面の混合層MX2を構成する原子、および、ガスG6のプラズマに含まれる過剰なイオン（例えばAr原子のイオン）も十分に除去され得る。従って、シーケンスSQ3～工程ST10の一連の工程は、ALEと同様の方法によって、被エッチング層ELを原子層毎に除去する事ができる。

[0101] シーケンスSQ3に引き続く工程ST10では、工程ST7と同様の方法によって、シーケンスSQ3の実行を終了するか否かを判定する。具体的には、工程ST10では、シーケンスSQ3の実行回数が予め設定された回数に達したか否かを判定する。シーケンスSQ3の実行回数の決定は、被エッチング層ELに対するエッチングの程度（深さ）を決定することである。シー

ケンス S Q 3 は、基板 S B の表面に至るまで被エッチング層 E L をエッチングするように、繰り返し実行され得る。すなわち、1 回（単位サイクル）のシーケンス S Q 3 の実行によってエッチングされる被エッチング層 E L の厚みとシーケンス S Q 3 の実行回数との積が被エッチング層 E L 自体の全厚みとなるように、シーケンス S Q 3 の実行回数が決定され得る。したがって、被エッチング層 E L の厚みに応じて、シーケンス S Q 3 の実行回数が設定され得る。

[0102] 工程 S T 1 0 においてシーケンス S Q 3 の実行回数が予め設定された回数に達していないと判定される場合には（工程 S T 1 0 : N O）、シーケンス S Q 3 の実行が再び繰り返される。一方、工程 S T 1 0 においてシーケンス S Q 3 の実行回数が予め設定された回数に達していると判定される場合には（工程 S T 1 0 : Y E S）、シーケンス S Q 3 の実行が終了される。これによって、図 4 の（c）部に示すように、被エッチング層 E L がエッチングされる。すなわち、シーケンス S Q 3 が予め設定された回数だけ繰り返されることによって、被エッチング層 E L が、マスク M K 4 の粗密（マスク M K 1 の疎密）によらずに、マスク M K 4 が提供する開口 O P 4（図 4 の（b）部を参照）の幅と同一および均一な幅でエッチングされ、また、選択比も向上される。被エッチング層 E L のエッチングによって形成される開口 O P 4 の幅は、シーケンス S Q 3 を繰り返し実行することによって精度良く制御される。

[0103] 酸化シリコン化合物が工程 S T 9 a で被エッチング層 E L 上のマスク M K 4 の側面に形成されているので、被エッチング層 E L に対するシーケンス S Q 3 のエッチングによってマスク M K 4 の形状（L W R および L E R）が受ける影響を低減できる。このようにマスク M K 4 の形状がシーケンス S Q 3 のエッチングによって受ける影響を低減できるので、エッチングによって形成される開口 O P 4 の幅も、シーケンス S Q 3 のエッチングによる影響を低減でき、マスク M K 4 の疎密（マスク M K 1 の疎密）による影響も低減できる。

[0104] 以上のように、被エッチング層 E L の表面の原子層を除去するシーケンス S

Q 3 の実行毎にマスク M K 4 に対する必要な保護がその都度行われ、このようなシーケンス S Q 3 が繰り返し実行されることによって、被エッチング層 E L のエッチングに対し必要な保護がマスク M K 4 に形成されつつ過剰な保護が回避され得る。従って、マスク M K 4 を保護する保護膜の膜厚が十分に低減されるので、当該保護膜によって生じるマスク M K 4 の緩れが回避され得る。

[0105] なお、工程 S T 9 b において、ガス G 5 が例えば C F₄ および A r を含む場合、A r のガス流量の方が C F₄ のガス流量よりも多いほど、更に、A r ガスを処理容器 1 2 内に供給する時間の方が C F₄ ガスを処理容器 1 2 内に供給する時間よりも多いほど、L W R が低減され、マスク M K 4 の形状維持が良好となる。また、工程 S T 9 a において二次電子およびシリコンの放出に用いられる希ガスとして A r ガスが用いられる場合、A r ガスを処理容器 1 2 に供給する時間（工程 S T 9 a の実施時間）が長いほど、L W R が低減され、マスク M K 4 の形状維持が良好となる。

[0106] 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。例えば、反射防止膜 A L をエッチングするために、工程 S T 2 ～ S T 7 の一連の工程を設けたが、反射防止膜 A L のエッチングは、工程 S T 2 ～ S T 7 の一連の工程を行わずに、または、シーケンス S Q 2 ～工程 S T 7 の一連の工程を行わずに、公知の R I E (Reactive Ion Etching) によってエッチングすることができる。また、工程 S T 2 ～ S T 7 の一連の工程のうち、例えば、工程 S T 2 を行わない場合が可能であり、シーケンス S Q 1 ～工程 S T 5 を行わない場合も可能である。

符号の説明

[0107] 1 0 … プラズマ処理装置、1 2 … 処理容器、1 2 e … 排気口、1 2 g … 搬入

出口、14…支持部、18a…第1プレート、18b…第2プレート、22…直流電源、23…スイッチ、24…冷媒流路、26a…配管、26b…配管、28…ガス供給ライン、30…上部電極、32…絶縁性遮蔽部材、34…電極板、34a…ガス吐出孔、36…電極支持体、36a…ガス拡散室、36b…ガス通流孔、36c…ガス導入口、38…ガス供給管、40…ガスソース群、42…バルブ群、44…流量制御器群、46…デポシールド、48…排気プレート、50…排気装置、52…排気管、54…ゲートバルブ、62…第1の高周波電源、64…第2の高周波電源、66…整合器、68…整合器、70…電源、AL…反射防止膜、ALM…マスク、Cnt…制御部、EL…被エッチング層、ESC…静電チャック、FR…フォーカスリング、G1…ガス、HP…ヒータ電源、HT…ヒータ、LE…下部電極、Ly1…層、Ly2…層、MK1…マスク、MK2…マスク、MK3…マスク、MK4…マスク、MS…マスク、MX1…混合層、MX2…混合層、OL…有機膜、OLM…マスク、OP1…開口、OP2…開口、OP3…開口、OP4…開口、P1…プラズマ、PD…載置台、R1…領域、R2…領域、R3…領域、S…処理空間、SB…基板、SX…保護膜、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、

前記被処理体は、被エッチング層と該被エッチング層上に設けられた第1のマスクとを備え、

当該方法は、

前記被処理体が収容されたプラズマ処理装置の処理容器内においてプラズマを発生させて該処理容器に設けられた平行平板電極の上部電極に負の直流電圧を印可することによって、前記第1のマスクに二次電子を照射すると共に、該上部電極が備えシリコンを含有する電極板からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物で該第1のマスクを覆う、第1の工程と、

前記第1の工程の実行後に、前記処理容器内において第1のガスのプラズマを生成し、該プラズマに含まれるラジカルを含む混合層を前記被エッチング層の表面の原子層に形成する第2の工程と、

前記第2の工程の実行後に、前記処理容器内の空間をパージする第3の工程と、

前記第3の工程の実行後に、前記処理容器内において第2のガスのプラズマを生成し、該プラズマにバイアス電圧を印可して、前記混合層を除去する第4の工程と、

前記第4の工程の実行後に、前記処理容器内の空間をパージする第5の工程と、

を含む第1のシーケンスを繰り返し実行し、前記被エッチング層を原子層毎に除去することによって、該被エッチング層をエッチングする、

方法。

[請求項2]

前記第1のガスは、フルオロカーボン系ガスと希ガスとを含む、請求項1に記載の方法。

[請求項3]

前記第2のガスは、希ガスである、

請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

[請求項4]

前記第 1 のシーケンスの実行前に、前記第 1 のマスクを形成する工程を更に備え、

前記第 1 のマスクを形成する前記工程は、第 6 の工程と第 7 の工程とを備え、該第 6 の工程と該第 7 の工程とにおいて、前記被エッチング層上に設けられていた有機膜と該有機膜上に設けられていた反射防止膜とに対し該反射防止膜上に設けられていた第 2 のマスクを用いてエッチング処理を行うことによって、前記第 1 のマスクを形成し、

前記第 6 の工程は、前記反射防止膜をエッチングし、

前記第 7 の工程は、前記第 6 の工程の実行後に、前記有機膜をエッチングし、

前記第 1 のマスクは、前記第 6 の工程および前記第 7 の工程の実行によって形成され、前記反射防止膜および前記有機膜から形成される、

請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の方法。

[請求項5]

前記第 6 の工程は、

前記処理容器内において、前記第 2 のマスクの表面に保護膜をコンフォーマルに形成する工程と、

前記保護膜をコンフォーマルに形成する前記工程の実行後に、該保護膜が形成された前記第 2 のマスクを用いて、前記処理容器内で発生させたプラズマにより前記反射防止膜を原子層毎に除去し、該反射防止膜をエッチングする工程と、

を備える、

請求項 4 に記載の方法。

[請求項6]

前記第 6 の工程は、

前記保護膜をコンフォーマルに形成する前記工程の実行前に、前記処理容器内でプラズマを発生させて前記処理容器に設けられた上部電極に負の直流電圧を印可することにより、前記第 2 のマスクに二次電

子を照射する工程を更に備える、

請求項 5 に記載の方法。

[請求項7] 前記第 2 のマスクに二次電子を照射する前記工程は、前記処理容器内でプラズマを発生させて前記上部電極に負の直流電圧を印可することにより、前記電極板からシリコンを放出させて該シリコンを含む酸化シリコン化合物で前記第 2 のマスクを覆う、

請求項 6 に記載の方法。

[請求項8] 前記保護膜をコンフォーマルに形成する前記工程は、
前記処理容器内に第 3 のガスを供給する第 8 の工程と、
前記第 8 の工程の実行後に、前記処理容器内の空間をパージする第 9 の工程と、

前記第 9 の工程の実行後に、前記処理容器内において第 4 のガスのプラズマを生成する第 10 の工程と、

前記第 10 の工程の実行後に、前記処理容器内の空間をパージする第 11 の工程と、

を含む第 2 のシーケンスを繰り返し実行することによって、前記第 2 のマスクの前記表面に前記保護膜をコンフォーマルに形成し、
前記第 8 の工程は、前記第 3 のガスのプラズマを生成しない、
請求項 5 ～ 7 の何れか一項に記載の方法。

[請求項9] 前記第 3 のガスは、有機含有のアミノシラン系ガスを含む、
請求項 8 に記載の方法。

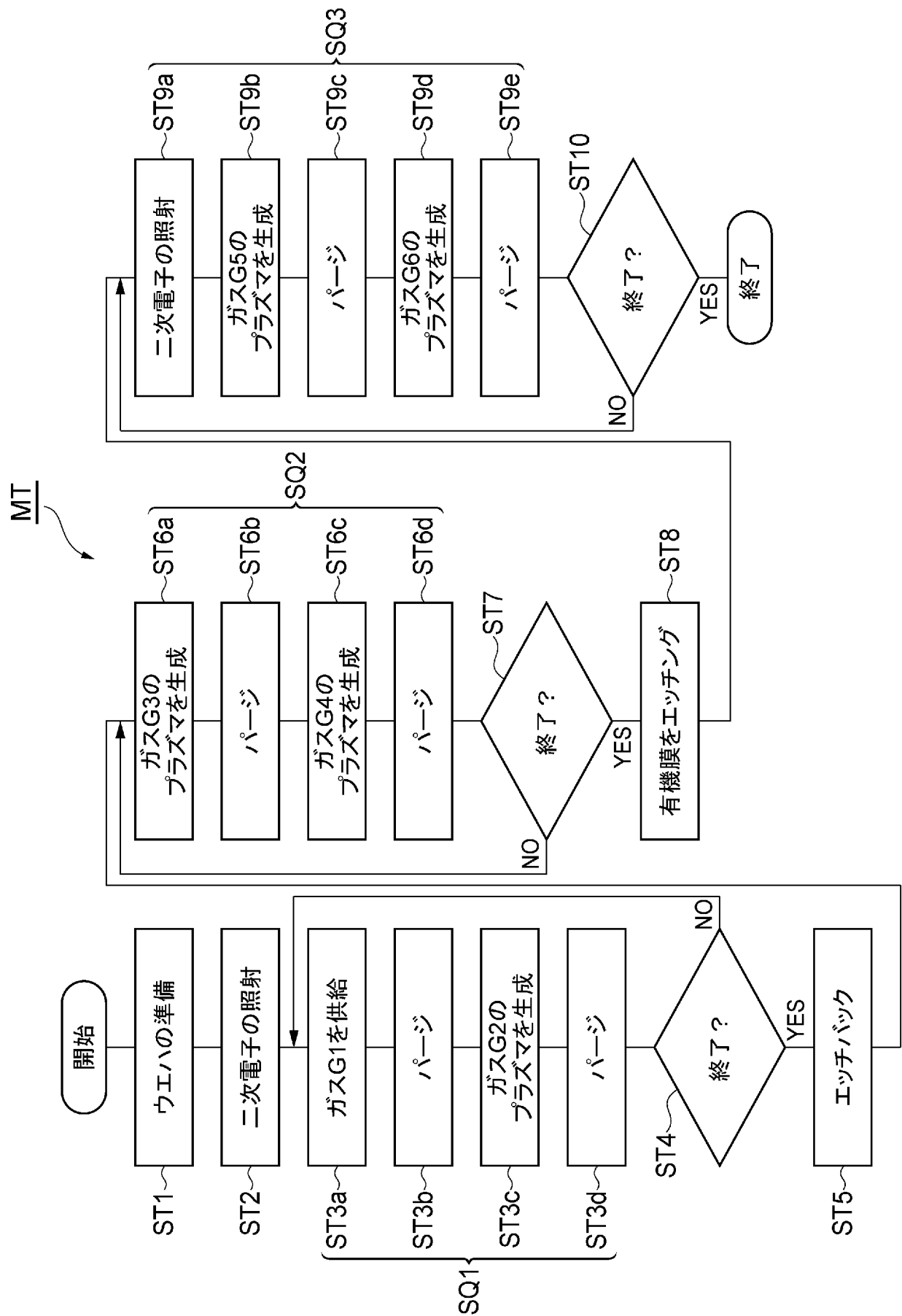
[請求項10] 前記第 3 のガスのアミノシラン系ガスは、1 ～ 3 個のケイ素原子を有するアミノシランを含む、請求項 9 に記載の方法。

[請求項11] 前記第 3 のガスのアミノシラン系ガスは、1 ～ 3 個のアミノ基を有するアミノシランを含む、請求項 9 または請求項 10 に記載の方法。

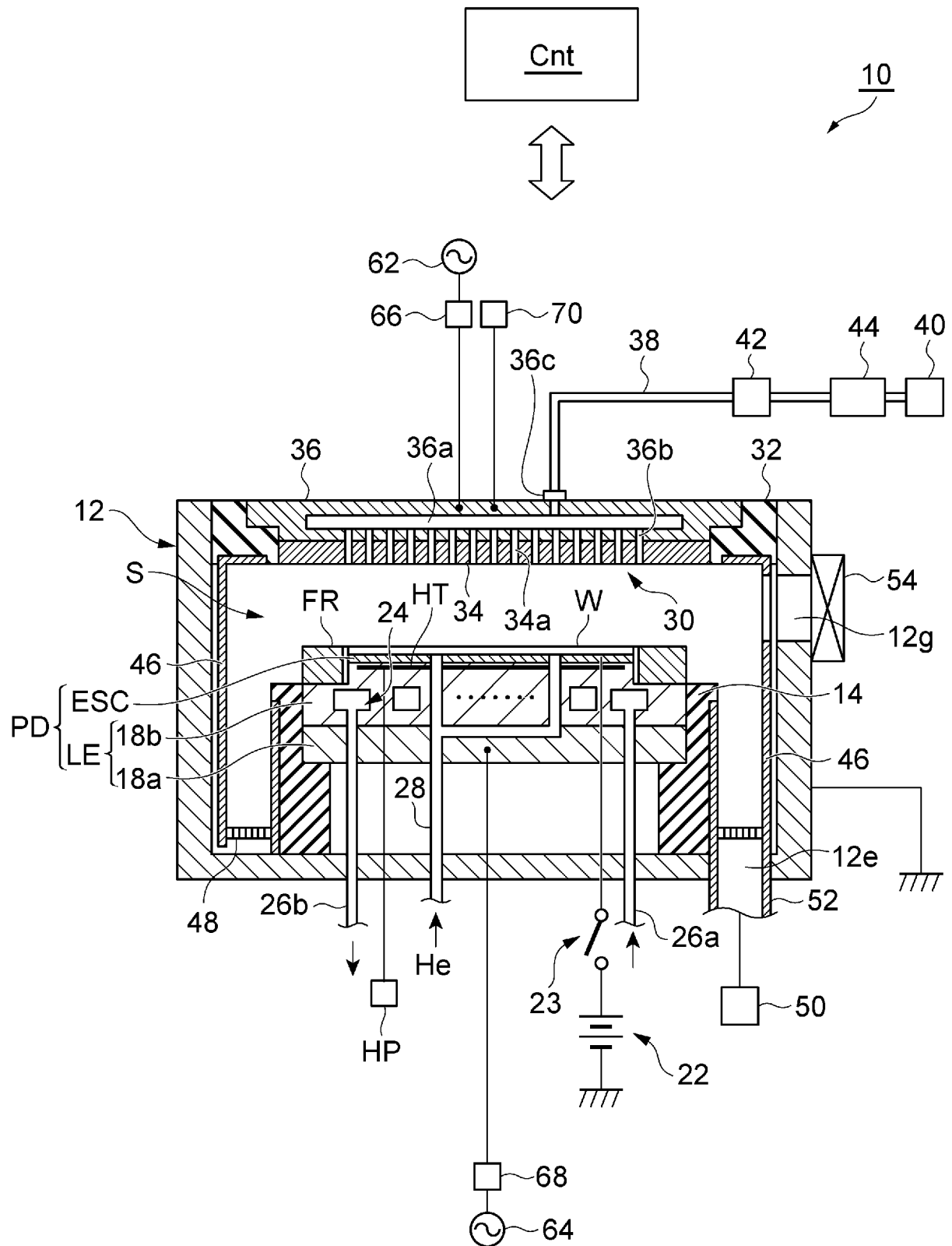
[請求項12] 前記第 4 のガスは、酸素原子および炭素原子を含有するガスを含む、
請求項 8 または請求項 9 に記載の方法。

- [請求項13] 前記反射防止膜をエッチングする前記工程は、
前記保護膜をコンフォーマルに形成する前記工程の実行後に、前記処理容器内において第5のガスのプラズマを生成し、該プラズマに含まれるラジカルを含む混合層を前記反射防止膜の表面の原子層に形成する第12の工程と、
前記第12の工程の実行後に、前記処理容器内の空間をパージする第13の工程と、
前記第13の工程の実行後に、前記処理容器内において第6のガスのプラズマを生成し、該プラズマにバイアス電圧を印可して、前記混合層を除去する第14の工程と、
前記第14の工程の実行後に、前記処理容器内の空間をパージする第15の工程と、
を含む第3のシーケンスを繰り返し実行し、前記反射防止膜を原子層毎に除去することによって、該反射防止膜をエッチングする、
請求項5～12の何れか一項に記載の方法。
- [請求項14] 前記第5のガスは、フルオロカーボン系ガスと希ガスとを含む、
請求項13に記載の方法。
- [請求項15] 前記第6のガスは、希ガスを含む、
請求項13または請求項14に記載の方法。
- [請求項16] 前記第7の工程は、前記第6の工程の実行後に、前記処理容器内で発生させたプラズマにより、第3のマスクを用いて前記有機膜に対しエッチング処理を行い、
前記第3のマスクは、前記第6の工程において、前記第2のマスクと前記反射防止膜とから形成される、
請求項4～15の何れか一項に記載の方法。

[図1]

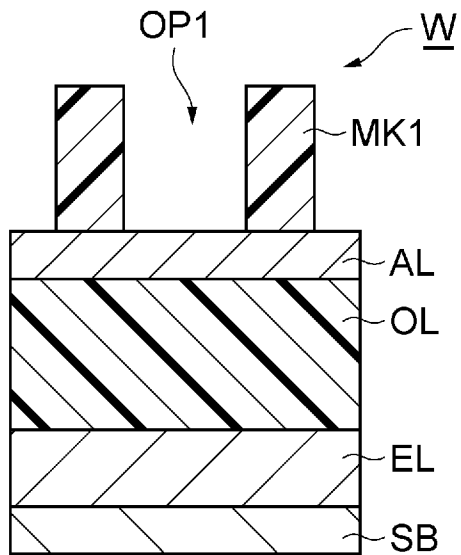


[図2]

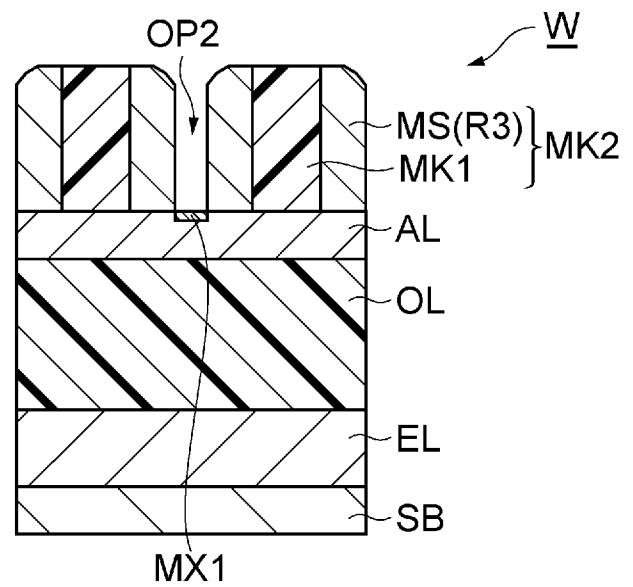


[図3]

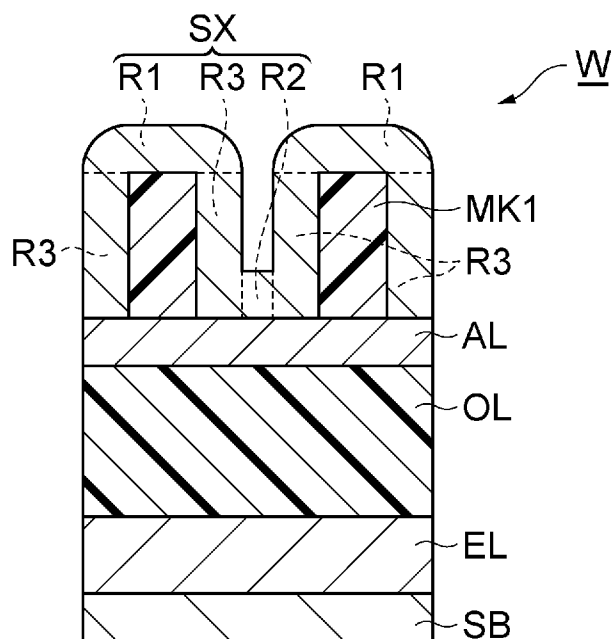
(a)



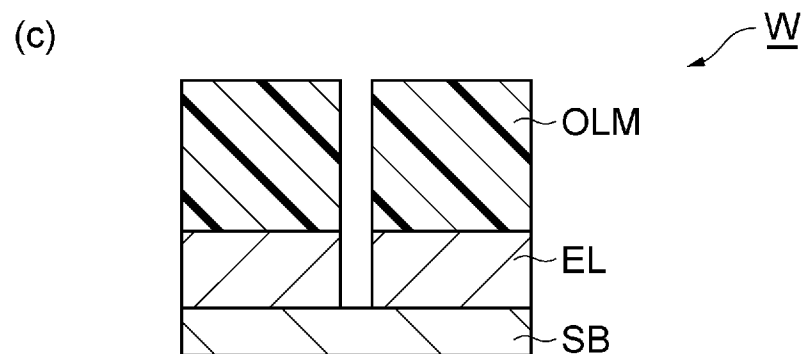
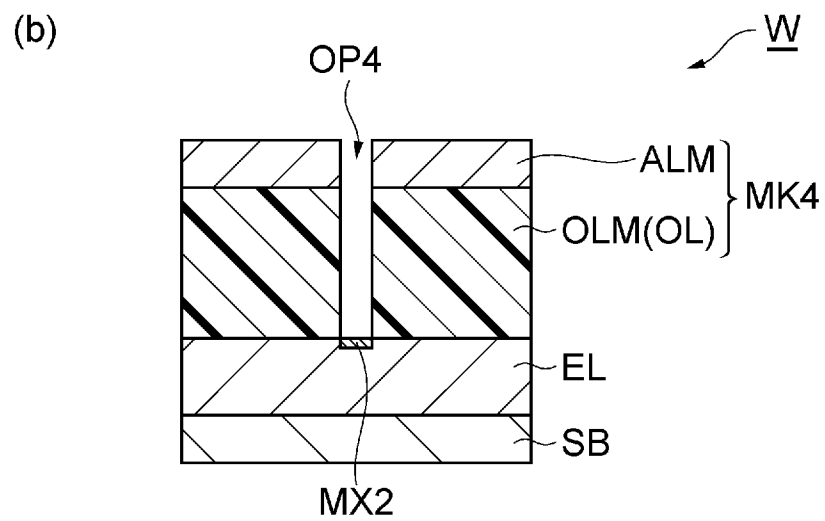
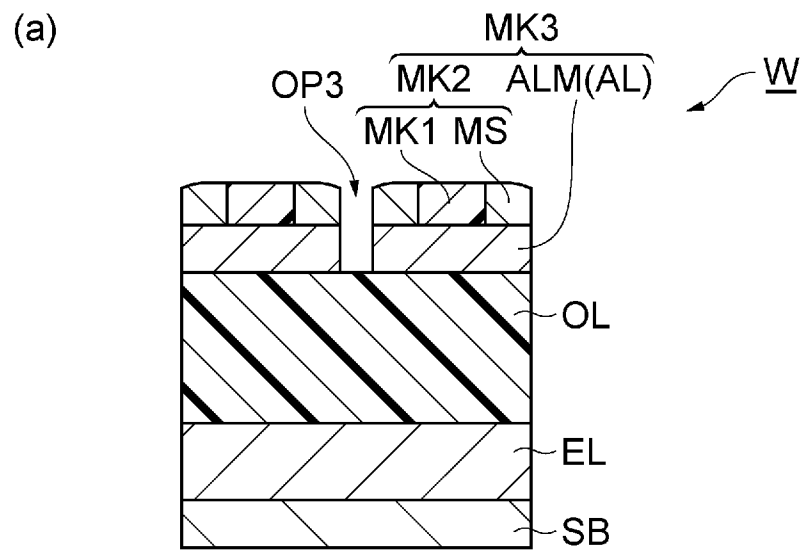
(c)



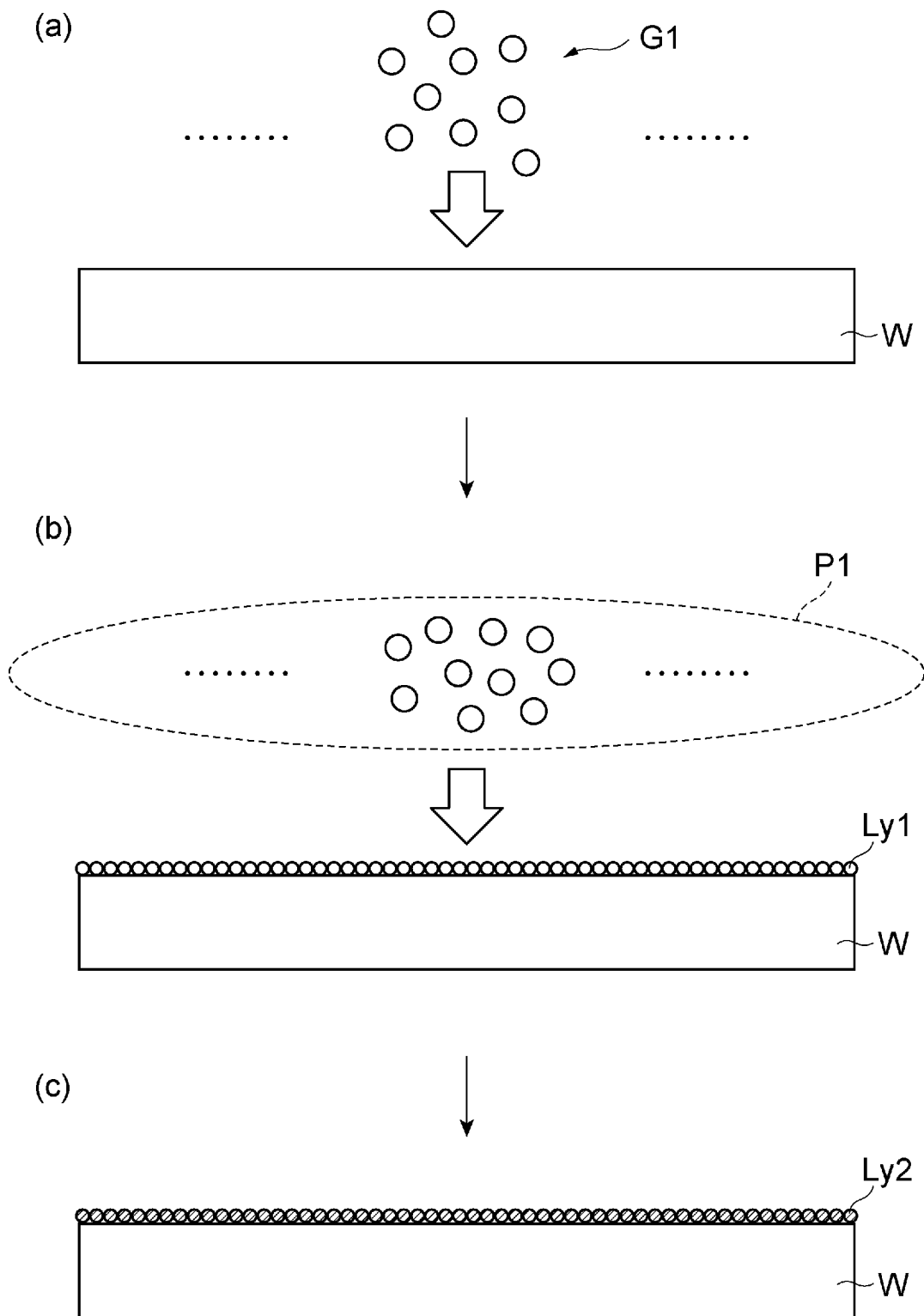
(b)



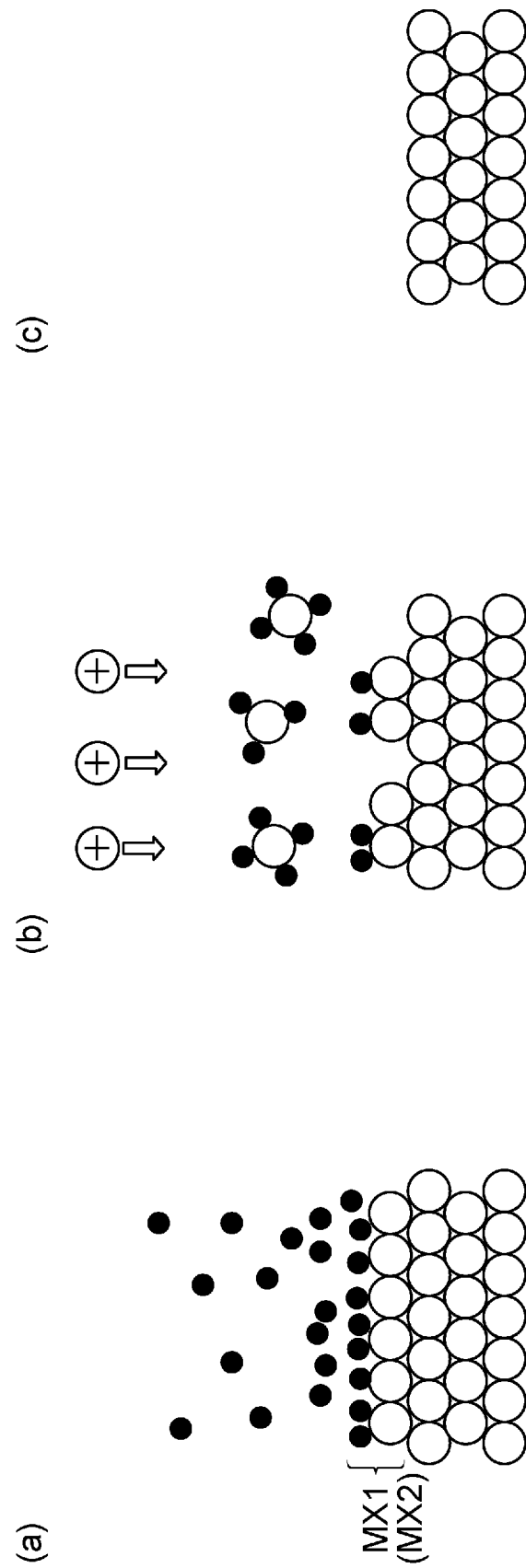
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065, H05H1/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
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.
Y	JP 2014-532988 A (Applied Materials Inc.), 08 December 2014 (08.12.2014), paragraphs [0009] to [0021] & US 2013/0105303 A1 paragraphs [0026] to [0038] & WO 2013/062831 A2 & TW 201324613 A & CN 104011837 A & KR 10-2014-0082850 A	1-16
Y	JP 2003-507880 A (Tokyo Electron Ltd.), 25 February 2003 (25.02.2003), paragraphs [0024] to [0032]; fig. 1 & US 2002/0160125 A1 paragraphs [0051] to [0061]; fig. 1 & WO 2001/012873 A1 & EP 1214459 A1 & DE 60041341 D1 & TW 267562 B & CN 1369021 A & KR 10-0750420 B1 & AT 420454 T & TW 200629337 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April 2017 (17.04.17)

Date of mailing of the international search report
25 April 2017 (25.04.17)

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/JP2017/012399

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-75567 A (Tokyo Electron Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), paragraphs [0054] to [0061] & US 2015/0243524 A1 paragraphs [0074] to [0083] & WO 2014/042192 A1 & TW 201426856 A & KR 10-2015-0053926 A	1-16
Y	JP 2012-28603 A (Tokyo Electron Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0036] to [0039]; fig. 2 & US 2012/0021538 A1 paragraphs [0051] to [0054]; fig. 2 & CN 102347231 A & KR 10-2012-0010980 A & TW 201220388 A	4-16
Y	JP 2013-178574 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraphs [0061] to [0114]; fig. 4 (Family: none)	5-16
Y	JP 2015-26849 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 05 February 2015 (05.02.2015), paragraphs [0045] to [0046] & JP 2013-100262 A & JP 2016-219834 A & US 2013/0078392 A1 paragraphs [0061] to [0062] & EP 2574611 A1 & CN 103012457 A & KR 10-2013-0034001 A & TW 201319077 A	12-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/3065, H05H1/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017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
Y	JP 2014-532988 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2014.12.08, 段落[0009]-[0021] & US 2013/0105303 A1 段落[0026]-[0038] & WO 2013/062831 A2 & TW 201324613 A & CN 104011837 A & KR 10-2014-0082850 A	1-16

☒ 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

17.04.2017

国際調査報告の発送日

25.04.2017

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)

鈴木 聡一郎

50

3864

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
Y	JP 2003-507880 A (東京エレクトロン株式会社) 2003. 02. 25, 段落 [0024]-[0032], 図 1 & US 2002/0160125 A1 段落[0051]-[0061], 図 1 & WO 2001/012873 A1 & EP 1214459 A1 & DE 60041341 D1 & TW 267562 B & CN 1369021 A & KR 10-0750420 B1 & AT 420454 T & TW 200629337 A	1-16
Y	JP 2014-75567 A (東京エレクトロン株式会社) 2014. 04. 24, 段落 [0054]-[0061] & US 2015/0243524 A1 段落[0074]-[0083] & WO 2014/042192 A1 & TW 201426856 A & KR 10-2015-0053926 A	1-16
Y	JP 2012-28603 A (東京エレクトロン株式会社) 2012. 02. 09, 段落 [0036]-[0039], 図 2 & US 2012/0021538 A1 段落[0051]-[0054], 図 2 & CN 102347231 A & KR 10-2012-0010980 A & TW 201220388 A	4-16
Y	JP 2013-178574 A (株式会社日立国際電気) 2013. 09. 09, 段落 [0061]-[0114], 図 4 (ファミリーなし)	5-16
Y	JP 2015-26849 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコ ーポレイテッド) 2015. 02. 05, 段落[0045]-[0046] & JP 2013-100262 A & JP 2016-219834 A & US 2013/0078392 A1 段落[0061]-[0062] & EP 2574611 A1 & CN 103012457 A & KR 10-2013-0034001 A & TW 201319077 A	12-16