

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7071175号

(P7071175)

(45)発行日 令和4年5月18日(2022.5.18)

(24)登録日 令和4年5月10日(2022.5.10)

(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 16/42 (2006.01)

C 2 3 C 16/42

H 0 1 L 21/205(2006.01)

H 0 1 L 21/205

請求項の数 16 (全28頁)

(21)出願番号	特願2018-46977(P2018-46977)	(73)特許権者	000219967
(22)出願日	平成30年3月14日(2018.3.14)		東京エレクトロン株式会社
(65)公開番号	特開2018-182310(P2018-182310 A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43)公開日	平成30年11月15日(2018.11.15)	(74)代理人	100088155
審査請求日	令和2年10月23日(2020.10.23)		弁理士 長谷川 芳樹
(31)優先権主張番号	特願2017-82026(P2017-82026)	(74)代理人	100113435
(32)優先日	平成29年4月18日(2017.4.18)		弁理士 黒木 義樹
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100122507
			弁理士 柏岡 潤二
		(72)発明者	木原 嘉英
			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
		(72)発明者	久松 亨
			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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 被処理体を処理する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理体を処理する方法であって、
プラズマを用いて前記被処理体に選択的に第1膜を形成する工程と、
前記被処理体に第2膜を形成する工程と、
を備え、
前記第2膜を形成する工程は、
第1のガスを供給し、前記被処理体に吸着層を形成する第1工程と、
第2のガスを供給し、プラズマを生成する第2工程と、
を含み、
プラズマを生成する前記第2工程において、前記第1膜が除去される、
方法。

【請求項2】

前記第1工程と、前記第2工程と、を繰り返す、
請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記被処理体は、被エッチング層と前記被エッチング層上にマスクとを備え、
前記第1膜を形成する工程は、前記マスクを介して前記被エッチング層をプラズマエッチ
ングすることによって、該プラズマエッチングの反応生成物である前記第1膜を前記マス
クの開口に形成する、

請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 2 膜は、シリコンを含有する、
請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 工程と前記第 2 工程を繰り返すことにより前記第 1 膜が除去された前記被処理体に前記第 2 膜が形成される、
請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 のガスは、アミノシラン系ガス、シリコンを含有するガス、チタンを含有するガス、ハフニウムを含有するガス、タンタルを含有するガス、ジルコニウムを含有するガス、有機物を含有するガスの何れかであり、
前記第 2 のガスは、酸素を含むガス、窒素を含むガス、又は水素を含むガスの何れかである、
請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記第 1 のガスは、アミノシラン系ガスである、
請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

被処理体を処理する方法であって、
プラズマ CVD により前記被処理体に選択的に第 1 膜を形成する工程と、
前記第 1 膜を除去しつつ前記被処理体に原子層堆積により第 2 膜を形成する工程と、
を備える、
方法。

20

【請求項 9】

被処理体を処理する方法であって、
プラズマ CVD により前記被処理体に選択的に第 1 膜を形成する工程と、
原子層堆積により第 2 膜を形成する工程と、
を備え、
前記第 2 膜を形成する工程において、前記第 1 膜が除去される、
方法。

30

【請求項 10】

前記第 2 膜を形成する前記工程は、
第 1 のガスを供給し、前記被処理体に吸着層を形成する第 1 工程と、
第 2 のガスからプラズマを生成する第 2 工程と、
を含む、
請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 工程では、プラズマが生成されない、
請求項 1 ～ 7、10 の何れか一項に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記第 2 膜は、複数の膜厚を有する、
請求項 1 ～ 11 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 膜を形成する工程では、炭素原子及びフッ素原子を含むガスからプラズマが生成される、
請求項 1 ～ 12 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 14】

第 1 の材料からなる第 1 領域と前記第 1 の材料とは異なる第 2 の材料からなる第 2 領域とを有する被処理体を提供する工程と、

50

第 1 のガスから生成されたプラズマにより前記第 2 領域をエッチングして、前記第 1 領域上に第 1 膜を形成する工程と、

前記第 1 膜を除去しつつ、前記第 2 領域上に原子層堆積により第 2 膜を形成する工程と、を有する、

被処理体を処理する方法。

【請求項 15】

前記第 1 のガスは、フルオロカーボンガスを含み、

前記第 1 の材料は、シリコン、有機物、又は金属の何れかを含み、

前記第 2 の材料は、シリコンおよび酸素を含む、

請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

前記第 1 のガスは、フルオロハイドロカーボンガスを含み、

前記第 1 の材料は、シリコン、有機物、又は金属の何れかを含み、

前記第 2 の材料は、シリコンおよび窒素を含む、

請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は、被処理体を処理する方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

電子デバイスの製造プロセスでは、被処理層上にマスクを形成し、当該マスクのパターンを当該被処理層に転写するためにエッチングが行われる。特許文献 1 には、エッチングによって生じるパターンのホール (hole) の形状を改善することを目的とした技術が開示されている。特許文献 2 には、エッチング工程および成膜工程によって基板上の窪みパターンを良好に形成することを目的とした技術が開示されている。特許文献 3 には、マスクの保護膜を形成しつつエッチングをサイクリックに行う技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

30

【文献】国際公開第 WO 2014 / 046083 号パンフレット

特開 2014 - 17438 号公報

特表 2006 - 523030 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

被処理体に領域選択的に制御性良く成膜する技術が求められている。

【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、被エッチング層と、被エッチング層上に設けられたマスクとを備える。マスクには被エッチング層に至る開口が形成されている。被処理体を処理する方法は、開口を介して被エッチング層を異方的にエッチングする工程 (以下、工程 a という) と、工程 a の実行後の開口の内側の表面に膜を形成する工程 (以下、工程 b という) と、を備える。工程 a 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第 1 のガスのプラズマを生成する。工程 b は、処理容器内に第 2 のガスを供給する第 1 工程と、第 1 工程の実行後に処理容器内の空間をパージする第 2 工程と、第 2 工程の実行後に処理容器内において酸素原子を含む第 3 のガスのプラズマを生成する第 3 工程と、第 3 工程の実行後に処理容器内の空間をパージする第 4 工程と、を含むシーケンスを繰り返し実行して開口の内側の表面に膜を形成する。第 1 のガスは、炭素原子およびフッ素原子を含む。第 2 のガスは、有機含有のアミノシラ

40

50

ン系ガスを含む。被エッチング層は、シリコンを含有する親水性の絶縁層である。第 1 工程は、第 1 のガスのプラズマを生成しない。

【 0 0 0 6 】

工程 a で行われるエッチングによって、第 1 のガスに起因する反応生成物である堆積部が開口に付着すると共に、開口の内側の表面のうち堆積部が付着していない部分（被エッチング層が露出している部分）にボーイング形状（窪み）が形成される場合がある。本一態様に係る方法によれば、工程 a の実行後に実行される工程 b によって、開口に付着した堆積部が除去されると共に、ボーイング形状が形成されていた部分には膜が形成されることによって当該ボーイング形状が緩和され得る。

【 0 0 0 7 】

一実施形態では、第 1 工程は、被処理体の温度を被処理体の複数の領域にわたって均一となるように調整しつつ、開口を介して被エッチング層をエッチングする。第 2 のガスを用いた第 1 工程においては、プラズマを発生させずに化学反応が用いられているので、第 1 工程を含む工程 b によって形成される膜の厚みは、膜が形成される被処理体（特に被エッチング層）の温度の上昇に伴って増加する。従って、本一実施形態に係る方法によれば、工程 b において形成される膜の厚みが被処理体の複数の領域にわたって均一となり得る。

【 0 0 0 8 】

一実施形態では、処理容器には第 1 のガス導入口および第 2 のガス導入口が設けられている。第 1 のガス導入口は、被処理体の上方に設けられている。第 2 のガス導入口は、被処理体の側方に設けられている。工程 a は、第 1 のガス導入口から第 1 のガスを処理容器内に供給し、第 2 のガス導入口から逆流防止ガスを処理容器内に供給する。工程 b の第 1 工程は、第 2 のガス導入口から第 2 のガスを処理容器内に供給し、第 1 のガス導入口から逆流防止ガスを処理容器内に供給する。工程 b の第 3 工程は、第 1 のガス導入口から第 3 のガスを処理容器内に供給し、第 2 のガス導入口から逆流防止ガスを処理容器内に供給する。第 1 のガス導入口に接続される配管と、第 2 のガス導入口に接続される配管とは、互いに交わらない。本一実施形態に係る方法によれば、第 1 工程において用いられ比較的に反応性の高い有機含有のアミノシラン系ガスを含む第 2 のガスを処理容器内に導入する第 2 のガス導入口と、工程 a において用いられ炭素原子およびフッ素原子を含む第 1 のガスと第 3 工程において用いられ酸素原子を含む第 3 のガスとを処理容器内に導入する第 1 のガス導入口とは互いに異なっており、第 1 のガス導入口に接続されるガス供給管と第 2 のガス導入口に接続されるガス供給管とは互いに交わらないので、比較的に反応性の高い有機含有のアミノシラン系ガスを含む第 2 のガスと第 1 のガスおよび第 3 のガスとに起因してガス供給管内において生成され得る反応生成物を低減させることができる。また、逆流防止ガスを用いることによって、第 1 のガス、第 2 のガス、第 3 のガスのいずれもが流れていない状態のガス供給管に第 1 のガス、第 2 のガス、第 3 のガスの何れかが逆流する事態を回避し得る。

【 0 0 0 9 】

一実施形態では、第 1 のガスは、フルオロカーボン系ガスを含む。このように、フルオロカーボン系ガスを含む第 1 のガスを用いてシリコンを含有する親水性の絶縁層である被エッチング層に対するエッチングが工程 a において行える。

【 0 0 1 0 】

一実施形態では、第 2 のガスは、モノアミノシランを含む。このように、モノアミノシランを含む第 2 のガスを用いてシリコンの反応前駆体の形成が第 1 工程において行える。

【 0 0 1 1 】

一実施形態では、第 2 のガスに含まれる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。第 2 のガスに含まれる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。このように、第 2 のガスに含まれるアミノシラン系ガスには、1 ～ 3 個のケイ素原子を有するアミノシランを用いることができる。また、第 2 のガスに含まれるアミノシラン系ガスには、1 ～ 3 個のアミノ基を有するアミノシランを用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

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。この方法は、被処理体の表面に選択的に第 1 膜を形成する工程と、第 1 膜を除去しつつ被処理体の表面に原子層堆積により第 2 膜を形成する工程と、を備える。

【 0 0 1 3 】

一実施形態において、上記の堆積は、処理容器内に第 2 のガスを供給し、被処理体表面に吸着層を形成する第 1 工程と、処理容器内の空間をパージする第 2 工程と、処理容器内において第 3 のガスのプラズマを生成する第 3 工程と、を含むシーケンスを含む。

【 0 0 1 4 】

一実施形態において、上記堆積は、第 3 工程の後に不活性ガスのプラズマに第 2 膜を晒す第 4 工程をさらに含む。

10

【 0 0 1 5 】

一実施形態において、第 2 膜を形成する工程において、第 1 膜は第 3 工程又は第 4 工程により除去される。

【 0 0 1 6 】

一実施形態において、第 2 のガスは、アミノシラン系ガス、シリコンを含有するガス、チタンを含有するガス、ハフニウムを含有するガス、タンタルを含有するガス、ジルコニウムを含有するガス、有機物を含有するガスの何れかであり、第 3 のガスは、酸素を含むガス、窒素を含むガス、又は水素を含むガスの何れかである。

【 0 0 1 7 】

20

一実施形態において、第 1 膜は、プラズマエッチングにより形成される。

【 0 0 1 8 】

一実施形態において、プラズマエッチングは原子層エッチングである。

【 0 0 1 9 】

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。この方法は、第 1 の材料からなる第 1 領域と第 1 の材料とは異なる第 2 の材料からなる第 2 領域とを有する被処理体を準備する工程と、第 1 のプラズマにより第 1 領域をエッチングして、第 2 領域上に第 1 膜を形成する工程と、第 1 膜を除去しつつ、第 1 領域上に原子層堆積により第 2 膜を形成する工程と、を有する。

【 0 0 2 0 】

30

一実施形態において、第 1 のガスはフルオロカーボンガスを含み、第 1 の材料はシリコン、および酸素を含み、第 2 の材料はシリコン、有機物、又は金属の何れかを含む。

【 0 0 2 1 】

一実施形態において、第 1 のガスは、フルオロハイドロカーボンガスを含み、第 1 の材料は、シリコン、有機物、又は金属の何れかを含み、第 2 の材料は、シリコンおよび窒素を含む。

【 0 0 2 2 】

一実施形態において、第 2 膜は、シリコンを含有する。

【 0 0 2 3 】

一実施形態において、被処理体に形成された第 2 膜は、複数の膜厚を有する。

40

【 0 0 2 4 】

一実施形態において、シーケンスを繰り返すことにより第 1 膜が除去され、除去された被処理体表面に第 2 膜が形成される。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

以上説明したように、被処理体に領域選択的に制御性良く成膜する技術が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 図 1 は、一実施形態に係る被処理体を処理する方法を示すフローチャートである。

【 図 2 】 図 2 は、図 3 に示す処理システムが備えることが可能なプラズマ処理装置の一例

50

を示す図である。

【図 3】図 3 は、一実施形態に係る被処理体を処理する方法において区分けされた被処理体の主面の複数の領域の一部を、一例として模式的に示す図である。

【図 4】図 4 は、(a)、(b)、および(c)を備え、図 4 の(a)は、図 1 に示す工程の実行前の被処理体の状態を示す断面図であり、図 4 の(b)は、図 1 に示すエッチングの実行後の被処理体の状態を示す断面図であり、図 4 の(c)は、図 1 に示す複数回のシーケンスの実行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 に示す方法の各工程の実行中における、ガスの供給および高周波電源の供給の状態を示す図である。

【図 6】図 6 は、(a)、(b)、および(c)を備え、図 6 の(a)は、例えば、図 1 に示すシーケンスの実行前の被処理体の状態を模式的に示す図であり、図 6 の(b)は、図 1 に示すシーケンスの実行中の被処理体の状態を模式的に示す図であり、図 6 の(c)は、図 1 に示すシーケンスの実行後の被処理体の状態を模式的に示す図である。

【図 7】図 7 は、一実施形態に係る被処理体の処理方法を示す他の流れ図である。

【図 8】図 8 は、(a)および(b)を備え、図 7 の流れ図に示す方法によって被処理体の表面に膜が形成される様子を模式的に示す図である。

【図 9】図 9 は、(a)および(b)を備え、図 7 の流れ図に示す方法による膜のエッチングおよび形成を模式的に示す図である。

【図 10】図 10 は、図 7 の流れ図に示す方法の実行による膜厚の変化の様子を示す図である。

【図 11】図 11 は、図 7 の流れ図に示す方法による膜厚の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

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。

【0028】

(第 1 の実施形態)

パターン形状を画定するマスクを用いて被エッチング膜をエッチングすると、エッチングの進行に伴って開口(マスクの開口)の内側面に反応生成物が堆積する。このため、開口が反応生成物の堆積によって閉塞されるネッキング(necking)が発生する場合がある。開口に反応生成物の堆積部が形成されると、当該堆積部にプラズマ中のイオン衝突することによって、イオンの進行方向が曲げられ異方性が失われる。このため、開口の内側面にイオンが衝突し、側面にボーイング(bowing)形状が形成され得る。ボーイング形状が顕著になると、隣接する二つの開口の内側が貫通し得る。従って、エッチングによって生じ得る開口の内側面のボーイング形状を緩和する技術が望まれている。第 1 の実施形態はエッチングによって生じ得る開口の内側面のボーイング形状を緩和する技術を提供する。

【0029】

図 1 は、一実施形態に係る被処理体(以下、ウエハ W ということがある)を処理する方法を示す流れ図である。図 1 に示す方法 M T は、被処理体を処理する方法の一実施形態である。方法 M T (被処理体を処理する方法)は、プラズマ処理装置 10 によって実行される。

【0030】

図 2 は、図 1 に示す方法 M T の実行に用いられる一実施形態に係るプラズマ処理装置の一例を示す図である。図 2 には、方法 M T 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おり、処理空間 S p を画定する。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。

【0031】

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

10

20

30

40

50

えば、絶縁材料から構成されている。支持部 1 4 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 1 4 は、処理容器 1 2 内において、処理容器 1 2 の底部から鉛直方向に延在している。処理容器 1 2 内には、載置台 P D が設けられている。載置台 P D は、支持部 1 4 によって支持されている。

【 0 0 3 2 】

載置台 P D は、載置台 P D の上面においてウエハ W を保持する。ウエハ W の主面 F W は、載置台 P D の上面に接触するウエハ W の裏面の反対側にあり、上部電極 3 0 に向いている。載置台 P D は、下部電極 L E および静電チャック E S C を有している。下部電極 L E は、第 1 プレート 1 8 a および第 2 プレート 1 8 b を含んでいる。第 1 プレート 1 8 a および第 2 プレート 1 8 b は、例えば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 1 8 b は、第 1 プレート 1 8 a 上に設けられており、第 1 プレート 1 8 a に電氣的に接続されている。

10

【 0 0 3 3 】

第 2 プレート 1 8 b 上には、静電チャック E S C が設けられている。静電チャック E S C 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 E S C の電極には、直流電源 2 2 がスイッチ 2 3 を介して電氣的に接続されている。ウエハ W は、載置台 P D に載置されている場合に、静電チャック E S C に接する。ウエハ W の裏面（主面 F W の反対側の面）は、静電チャック E S C に接する。静電チャック E S C は、直流電源 2 2 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 E S C は、ウエハ W を保持することができる。

20

【 0 0 3 4 】

第 2 プレート 1 8 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 E S C を囲むようにフォーカスリング F R が配置されている。フォーカスリング F R 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 F R 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。

【 0 0 3 5 】

第 2 プレート 1 8 b の内部には、冷媒流路 2 4 が設けられている。冷媒流路 2 4 は、温調機構を構成している。冷媒流路 2 4 には、処理容器 1 2 の外部に設けられたチラーユニット（図示略）から配管 2 6 a を介して冷媒が供給される。冷媒流路 2 4 に供給される冷媒は、配管 2 6 b 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 2 4 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 E S C によって支持されたウエハ W の温度が制御され得る。

30

【 0 0 3 6 】

プラズマ処理装置 1 0 には、ガス供給ライン 2 8 が設けられている。ガス供給ライン 2 8 は、伝熱ガス供給機構からの伝熱ガス、例えば H e ガスを、静電チャック E S C の上面とウエハ W の裏面との間に供給する。

【 0 0 3 7 】

プラズマ処理装置 1 0 には、ウエハ W の温度を調節する温度調節部 H T が設けられている。温度調節部 H T は、静電チャック E S C に内蔵されている。温度調節部 H T には、ヒータ電源 H P が接続されている。ヒータ電源 H P から温度調節部 H T に電力が供給されることにより、静電チャック E S C の温度が調整され、静電チャック E S C 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、温度調節部 H T は、第 2 プレート 1 8 b 内に埋め込まれていることもできる。

40

【 0 0 3 8 】

温度調節部 H T は、熱を発する複数の加熱素子と、当該複数の加熱素子のそれぞれの周囲の温度をそれぞれ検出する複数の温度センサとを備える。複数の加熱素子のそれぞれは、ウエハ W が静電チャック E S C 上に位置合わせされて載置されている場合に、図 3 に示すようにウエハ W の主面 F W の複数の領域 E R ごとに、設けられている。制御部 C n t は、

50

ウエハWが静電チャックESC上に位置合わせされて載置されている場合に、ウエハWの主面FWの複数の領域ERのそれぞれに対応する加熱素子および温度センサを領域ERと関連付けて認識する。制御部Cntは、領域ERと、この領域ERに対応する加熱素子および温度センサとを、複数の領域ごと（複数の領域ERごと）に、例えば数字や文字等の番号等によって、識別し得る。制御部Cntは、一の領域ERの温度を、当該一の領域ERに対応する箇所に設けられた温度センサによって検出し、当該一の領域ERに対する温度調節を、当該一の領域ERに対応する箇所に設けられた加熱素子によって行う。なお、ウエハWが静電チャックESC上に載置されている場合に一の温度センサによって検出される温度は、ウエハWのうち当該温度センサ上の領域ERの温度と同様であり、後述する図4の(a)を参照すれば、ウエハWの主面FWにおける当該領域ERの温度と同様であり、より具体的には、当該領域ERにあるマスクMKおよび被エッチング層ELの温度と同様である。

10

【0039】

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おり、平行平板電極を構成する。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Spが提供されている。

【0040】

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Spに面しており、電極板34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（以下、ケイ素という場合がある）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。

20

【0041】

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。

【0042】

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を備える。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、27~100[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。また、第1の高周波電源62は、パルス仕様を備えており、周波数0.1~50[kHz]、Duty5~100%で制御可能である。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に接続されている。てもよい。

30

【0043】

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。また、第2の高周波電源64は、パルス仕様を備えており、周波数0.1~50[kHz]、Duty5~100%で制御可能である。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。

40

【0044】

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

50

されている。電源 70 は、処理空間 Sp 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 Sp 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得る。

【0045】

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。

【0046】

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、酸素原子を有するガス (酸素ガス等) のソース、および、不活性ガスのソース等の各種のガスのソースを含み得る。有機含有のアミノシラン系ガスとして、アミノ基の数が比較的少ない分子構造を有するガス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。上記の有機含有のアミノシラン系ガス (後述する第 2 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。フルオロカーボン系ガス (後述する第 1 のガスに含まれるガス) 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。不活性ガスとしては、窒素ガス、Ar ガス、He ガスといった任意のガスが用いられ得る。

【0047】

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 およびガス供給管 82 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。

【0048】

プラズマ処理装置 10 では、後述するように、有機含有のアミノシラン系ガスを供給するので、プラズマ処理装置 10 は、有機含有のアミノシラン系ガスを供給する配管と、他のプロセスガス (例えば酸素ガス) を供給する配管とを分離させるポストミックス構造を備える。有機含有のアミノシラン系ガスは反応性が比較的に高いので、有機含有のアミノシラン系ガスの供給と他のプロセスガスの供給とを同一の配管によって行う場合には、配管内に吸着する有機含有のアミノシラン系ガスの成分と他のプロセスガスの成分とが反応し、この反応による反応生成物が配管内に堆積する場合がある。配管内に堆積した反応生成物は、クリーニング等による除去が困難であり、パーティクルの原因、および、配管の位置がプラズマ領域に近い場合には異常放電の原因となり得る。従って、有機含有のアミノ

10

20

30

40

50

シラン系ガスの供給と他のプロセスガスの供給とをそれぞれ別々の配管で行う必要がある。プラズマ処理装置 10 のポストミックス構造によって、有機含有のアミノシラン系ガスの供給と他のプロセスガスの供給とがそれぞれ別々の配管によって行われる。

【0049】

プラズマ処理装置 10 のポストミックス構造は、少なくとも二つの配管（ガス供給管 38、ガス供給管 82）を備える。ガス供給管 38 とガス供給管 82 とには、何れも、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。

【0050】

処理容器 12 には、ガス導入口 36c（第 1 のガス導入口）が設けられている。ガス導入口 36c は、処理容器 12 内において載置台 PD 上に配置されたウエハ W の上方に設けられる。ガス導入口 36c は、ガス供給管 38 の一端に接続されている。ガス供給管 38 の他端は、バルブ群 42 に接続されている。ガス導入口 36c は、電極支持体 36 に設けられている。ガス導入口 36c は、ガス拡散室 36a に、後述する第 1 のガス（フルオロカーボンガス系ガスを含むガス）、後述する逆流防止ガス（不活性ガス等を含むガス）、後述する第 3 のガス（酸素原子を含むガス）、および、後述するバージガス（不活性ガス等を含むガス）を導く。ガス導入口 36c から、ガス拡散室 36a を介して処理空間 Sp に供給されるガスは、ウエハ W 上であってウエハ W と上部電極 30 との間の空間領域に供給される。

10

【0051】

処理容器 12 には、ガス導入口 52a（第 2 のガス導入口）が設けられている。ガス導入口 52a は、処理容器 12 内において載置台 PD 上に配置されたウエハ W の側方に設けられる。ガス導入口 52a は、ガス供給管 82 の一端に接続されている。ガス供給管 82 の他端は、バルブ群 42 に接続されている。ガス導入口 52a は、処理容器 12 の側壁に設けられている。ガス導入口 52a は、処理空間 Sp に、後述する第 2 のガス G1（有機含有のアミノシラン系ガスを含むガス）および、逆流防止ガス（不活性ガス等を含むガス）を導く。ガス導入口 52a から処理空間 Sp に供給されるガスは、ウエハ W 上であってウエハ W と上部電極 30 との間の空間領域に供給される。

20

【0052】

ガス導入口 36c に接続されるガス供給管 38 と、ガス導入口 52a に接続されるガス供給管 82 とは、互いに交わらない。換言すれば、ガス導入口 36c およびガス供給管 38 を含む第 1 のガス、第 3 のガスの供給経路と、ガス導入口 52a およびガス供給管 82 を含む第 2 のガス G1 の供給経路とは、互いに交わらない。

30

【0053】

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 Y₂O₃ 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、Y₂O₃ 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。

【0054】

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、図 2 に示すプラズマ処理装置 10 の各部を制御する。制御部 Cnt は、プラズマ処理装置 10 において、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、チラーユニット等に接続されている。

40

【0055】

制御部 Cnt は、方法 MT の各工程においてプラズマ処理装置 10 の各部を制御するためのコンピュータプログラム（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。プラズマ処理装置 10 の各部は、制御部 Cnt からの制御信号によって制御される。制御部 Cnt は、具体的には、図 2 に示すプラズマ処理装置 10 において

50

、制御信号を用いて、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 H P 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、等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 M T 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って実行され得る。制御部 C n t の記憶部には、方法 M T を実行するためのコンピュータプログラム、および、方法 M T の実行に用いられる各種のデータが、読出し自在に格納されている。

【0056】

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。以下の説明においては、図 4、図 5 および図 6 を参照する。図 4 は、(a)、(b)、および (c) を備え、図 4 の (a) は、図 1 に示す工程の実行前の被処理体の状態を示す断面図であり、図 4 の (b) は、図 1 に示すエッチングの実行後の被処理体の状態を示す断面図であり、図 4 の (c) は、図 1 に示す複数回のシーケンスの実行後の被処理体の状態を示す断面図である。図 5 は、図 1 に示す方法の各工程の実行中における、ガスの供給および高周波電源の供給の状態を示す図である。図 6 は、(a)、(b)、および (c) を備え、図 6 の (a) は、例えば、図 1 に示すシーケンスの実行前の被処理体の状態を模式的に示す図であり、図 6 の (b) は、図 1 に示すシーケンスの実行中の被処理体の状態を模式的に示す図であり、図 6 の (c) は、図 1 に示すシーケンスの実行後の被処理体の状態を模式的に示す図である。

【0057】

図 1 に示すように、方法 M T は工程 S T 1、シーケンス S Q 1、工程 S T 3 を備える。方法 M T の工程 S T 1 の実行前に、まず、被処理体であるウエハ W が準備される。準備されるウエハ W は、図 4 の (a) に示すように、被エッチング層 E L、マスク M K を備える。マスク M K は、被エッチング層 E L の主面 E L a 上に設けられている。マスク M K には被エッチング層 E L の主面 E L a に至る開口 O P が形成されている。開口 O P は、溝、穴等の開口であり得る。被エッチング層 E L の主面 E L a は、開口 O P を介して部分的に露出している。マスク M K は、側面 M K a、表面 M K b を備える。側面 M K a は、開口 O P の内側の表面 O P a に含まれる。表面 M K b は、ウエハ W の主面 F W に含まれる。

【0058】

被エッチング層 E L は、マスク M K 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、例えば、シリコンを含有する親水性の絶縁層が用いられる。被エッチング層 E L は、より具体的には、例えば酸化シリコン (SiO_2) を含み得る。被エッチング層 E L は、窒化シリコン (Si_3N_4)、多結晶シリコンといった他の材料を含んでもよい。

【0059】

マスク M K は、被エッチング層 E L の主面 E L a に設けられている。マスク M K は、A r F 等のレジスト材料を含む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形成される。マスク M K は、被エッチング層 E L の主面 E L a を部分的に覆う。開口 O P は、マスク M K のパターン形状を画定する。マスク M K のパターン形状は、例えば、ライン・アンド・スペースパターンである。なお、マスク M K は、平面視において円形の開口を提供するパターンを有していてもよい。或いは、マスク M K は、平面視において楕円形上の開口を提供するパターンを有していてもよい。

【0060】

工程 S T 1 の実行前において、上記した図 4 の (a) 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、載置台 P D 上に位置合わせされて載置される。制御部 C n t は、図 1 に示す方法 M T の実行中 (少なくとも、方法 M T に含まれる工程 S T 2 a の実行中) において、ウエハ W の複数の領域 E R のそれぞれの温度を、領域 E R のそれぞれに対応する箇所に設けられた温度調節部 H T の温度センサによって検出し、領域 E R のそれぞれに対する温度調節を、領域 E R のそれぞれに対応する箇所

に設けられた温度調節部 H T の加熱素子によって行う。制御部 C n t が温度調節部 H T を用いて行う温度調節によって、ウエハ W の温度は複数の領域 E R の全てにおいて均一となり得る。

【 0 0 6 1 】

工程 S T 1 では、図 4 の (a) に示すウエハ W の被エッチング層 E L がエッチングされる。工程 S T 1 は、開口 O P を介して被エッチング層 E L を異方的にエッチングする工程である。工程 S T 1 は、ウエハ W が収容されたプラズマ処理装置 1 0 の処理容器 1 2 の処理空間 S p 内において第 1 のガスのプラズマを生成する。工程 S T 1 は、ガスソース群 4 0 の複数のガスソースのうち選択されたガスソースから、図 5 の符号 F G 1 に示すようにガス供給管 3 8 を介してガス導入口 3 6 c から第 1 のガスを処理容器 1 2 の処理空間 S p 内に供給すると共に、図 5 の符号 F G 2 に示すようにガス供給管 8 2 を介してガス導入口 5 2 a から逆流防止ガスを処理容器 1 2 の処理空間 S p 内に供給する。第 1 のガスは、被エッチング層 E L を構成する材料に応じて適宜選択され得る。第 1 のガスは、炭素原子およびフッ素原子を含む。例えば、被エッチング層 E L が酸化シリコン膜の場合には、処理ガスは、フルオロカーボン系ガスを含み得る。逆流防止ガスは、処理空間 S p に供給される第 1 のガスおよび第 1 のガスのプラズマイオン等がガス導入口 5 2 a を介してガス供給管 8 2 に侵入することを防止するために、ガス導入口 5 2 a から処理空間 S p に供給される。逆流防止ガスは、例えば不活性ガスを含み得る。また、図 5 の符号 F G 3 に示すように第 1 の高周波電源 6 2 から高周波電力が供給される。また、図 5 の符号 F G 4 に示すように第 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る。さらに、排気装置 5 0 を動作させることにより、処理空間 S p 内の空間の圧力が、予め設定された圧力に設定される。これにより、プラズマが生成される。生成されたプラズマ中の活性種は、被エッチング層 E L の主面 E L a の全領域のうち、マスク M K から開口 O P を介して露出した領域に対し、エッチングする。工程 S T 1 によって、図 4 の (b) に示すように、マスク M K のパターン (開口 O P によって画定されるパターン) が被エッチング層 E L に転写される。

【 0 0 6 2 】

工程 S T 1 において実行されるエッチングによって、被エッチング層 E L はエッチングされ、開口 O P の内側が被エッチング層 E L の内部に至る。図 4 の (b) に示すように、工程 S T 1 において実行されるエッチングにおいて、マスク M K の側面 M K a およびマスク M K の表面 M K b のうち開口 O P にある部分に対して、第 1 のガスに含まれる成分を含む反応生成物が堆積し、当該堆積によって当該反応生成物である堆積部 N C が開口 O P に付着する。すなわち、開口 O P が反応生成物の堆積 (堆積部 N C の付着) によって閉塞されるネッキング (necking) が発生する。工程 S T 1 において生成されるプラズマイオンは、ウエハ W の主面 F W に対して垂直に (異方的に) ウエハ W に入射するが、堆積部 N C が付着すると、堆積部 N C にプラズマイオンが入射し衝突することによって、プラズマイオンの進行方向が曲げられプラズマイオンの異方性が失われる。このため、開口 O P の内側の表面 O P a (開口 O P の内側の側面のうちマスク M K にある側面 M K a 、開口 O P の内側の側面のうち被エッチング層 E L にある側面 E L b 、および、開口 O P の内側の底面のうち被エッチング層 E L 内にある底面 E L c を含み、以下同様) にプラズマイオンが衝突して開口 O P の内側の表面 O P a にボーイング (bowing) 形状が形成される。

【 0 0 6 3 】

工程 S T 1 の実行によって開口 O P に付着した堆積部 N C の除去と、工程 S T 1 の実行によって開口 O P の内側の表面 O P a に形成されたボーイング形状の補填とを同時に行うために、工程 S T 1 に引き続くシーケンス S Q 1 および工程 S T 3 が複数回数にわたって実行される。シーケンス S Q 1 および工程 S T 3 は、被エッチング層 E L をエッチングする工程 S T 1 の実行後の開口 O P の内側の表面 O P a に膜 B F を形成する工程である。

【 0 0 6 4 】

工程 S T 1 の後に、シーケンス S Q 1 が実行される。シーケンス S Q 1 は、工程 T 2 a (第 1 工程) 、工程 S T 2 b (第 2 工程) 、工程 S T 2 c (第 3 工程) 、および、工程 S T 2 d (第 4 工程) を備える。方法 M T は、シーケンス S Q 1 を複数回数にわたって繰り返

10

20

30

40

50

し実行される。シーケンス S Q 1 および工程 S T 3 によって、シーケンス S Q 1 が複数回数にわたって繰り返し実行され、開口 O P の内側の表面 O P a に膜 B F が形成される。シーケンス S Q 1 の開始から後述の工程 S T 3 : Y E S に至るまでの一連の工程は、工程 S T 1 によって開口 O P に付着した堆積部 N C の除去と側面 M K a および側面 E L b に形成されたボーイング形状の補填とを同時に行い、開口 O P 内の形状、より具体的には、開口 O P の内側の表面 O P a の形状を、所望とする形状に補修する工程である。側面 M K a および側面 E L b に形成されたボーイング形状の補填は、開口 O P の内側の表面 O P a に形成されたボーイング形状の箇所に膜 B F を形成することによって行われる。膜 B F は、酸化シリコン (S i O ₂) を含むシリコン酸化膜である。

【 0 0 6 5 】

工程 S T 2 a は、図 5 の符号 F G 2 に示すようにガス供給管 8 2 を介してガス導入口 5 2 a から第 2 のガス G 1 を処理容器 1 2 の処理空間 S p 内に供給すると共に、図 5 の符号 F G 1 に示すようにガス供給管 3 8 を介してガス導入口 3 6 c から逆流防止ガスを処理容器 1 2 の処理空間 S p 内に供給する。第 2 のガス G 1 は、有機含有のアミノシラン系ガスを含む。工程 S T 2 a 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、第 2 のガス G 1 を、処理容器 1 2 の処理空間 S p 内に供給する。第 2 のガス 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 - S i - R (R はアミノ基)) が用いられ得る。工程 S T 2 a では、図 5 の符号 F G 3 , F G 4 に示すように第 2 のガス G 1 のプラズマを生成しない。第 2 のガス 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開口 O P の内側の表面 O P a (具体的には、表面 O P a のうち堆積部 N C が付着していない部分) に付着するのであり、工程 S T 2 a においてプラズマは用いられない。なお、第 2 のガス G 1 は、化学結合によって表面 O P a (具体的には、表面 O P a のうち堆積部 N C が付着していない部分) 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であり得る。逆流防止ガスは、処理空間 S p に供給される第 2 のガス G 1 がガス導入口 3 6 c を介してガス供給管 3 8 に侵入することを防止するために、ガス導入口 3 6 c から処理空間 S p に供給される。逆流防止ガスは、例えば不活性ガスを含み得る。

【 0 0 6 6 】

第 2 のガス G 1 にモノアミノシラン系ガスが選択される理由は、モノアミノシランが比較的高い電気陰性度を有し且つ極性を有する分子構造を有することによって化学吸着が比較的容易に行われ得る、ということに起因する。図 6 の (a) および図 6 の (b) に示すように、第 2 のガス G 1 の分子が開口 O P の内側の表面 O P a (具体的には、表面 O P a のうち堆積部 N C が付着しておらず露出されている部分であり、図 6 の (a) ~ (c) に示す表面 O P a について同様) に付着することによって形成される層 L y 1 は、当該付着が化学吸着であるために単分子層 (単層) に近い状態となる。モノアミノシランのアミノ基 (R) が小さいほど、開口 O P の内側の表面 O P a に吸着される分子の分子構造も小さくなるので、分子の大きさに起因する立体障害が低減され、よって、第 2 のガス G 1 の分子が開口 O P の内側の表面 O P a に均一に吸着でき、層 L y 1 は開口 O P の内側の表面 O P a に対し均一な膜厚で形成され得る。例えば、第 2 のガス G 1 に含まれるモノアミノシラン (H ₃ - S i - R) が開口 O P の内側の表面 O P a の親水性の O H 基と反応することによって、反応前駆体の H ₃ - S i - O が形成され、よって、H ₃ - S i - O の単分子層である層 L y 1 が形成される場合が考えられ得る。したがって、開口 O P の内側の表面 O P a に対し、反応前駆体の層 L y 1 がコンフォーマルに形成され得る。なお、開口 O P に付着する堆積部 N C は、炭素原子およびフッ素原子を含む疎水性の化合物を含むので、堆積部 N C には層 L y 1 は形成されないが、後述するように、シーケンス S Q 1 の複数回数の実施によって、堆積部 N C が物理的に除去され、堆積部 N C の除去後に露わになった開口 O P の内側の表面 O P a に層 L y 1 が形成され得る。

【 0 0 6 7 】

なお、第 2 のガス G 1 に含まれるアミノシラン系ガスは、モノアミノシランの他に、1 ~ 3 個のケイ素原子を有するアミノシランを含んでいても良く、また、第 2 のガス G 1 に含

10

20

30

40

50

まれる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んでいても良い。

【００６８】

工程ＳＴ２ａは、ウエハＷの温度をウエハＷの複数の領域ＥＲにわたって均一となるように調整しつつ、開口ＯＰを介して被エッチング層ＥＬをエッチングする。すなわち、工程ＳＴ２ａの実行中においては、ウエハＷ（特にウエハＷのマスクＭＫおよび被エッチング層ＥＬ）の温度が複数の領域ＥＲの全てにおいて均一となるように、制御部Ｃｎｔが温度調節部ＨＴを用いてウエハＷに対する温度調節を継続的に行う。開口ＯＰの内側の親水性の表面ＯＰａに対する第２のガスＧ１の分子（例えばモノアミノシラン）の化学的な付着（化学吸着）の程度は、表面ＯＰａの温度に依存する。具体的には、第２のガスＧ１の分子（例えばモノアミノシラン）が開口ＯＰの内側の親水性の表面ＯＰａに化学吸着される場合、化学反応の反応速度と温度との相関を示すアレニウスの式（Arrhenius equation）に示されるように、表面ＯＰａの温度が高い程、化学吸着の反応速度が増加し、よって、当該表面ＯＰａに化学吸着される第２のガスＧ１の分子の数も多くなる。従って、表面ＯＰａの温度が高い程、当該表面ＯＰａに形成される層Ｌｙ２の膜厚が増大し、複数回数のシーケンスＳＱ１の実行によって当該表面ＯＰａに形成される膜ＢＦの膜厚も増大する。このため、ウエハＷの複数の領域ＥＲの全てにおいて同等な膜厚の膜ＢＦを形成するためには、少なくとも工程ＳＴ２ａの実行中において、ウエハＷ（特にウエハＷのマスクＭＫおよび被エッチング層ＥＬ）の温度が複数の領域ＥＲの全てにおいて均一となるようにウエハＷ（特にウエハＷのマスクＭＫおよび被エッチング層ＥＬ）に対する温度調節を継続的に行う必要がある。

10

20

【００６９】

工程ＳＴ２ａに引き続く工程ＳＴ２ｂは、処理容器１２の処理空間Ｓｐをパージする。具体的には、工程ＳＴ２ａにおいて供給された第２のガスＧ１が排気される。例えば、工程ＳＴ２ｂは、パージガスとして窒素ガスといった不活性ガスをガス供給管３８およびガス導入口３６ｃを介して処理容器１２の処理空間Ｓｐ内に供給してもよい。すなわち、工程ＳＴ２ｂのパージは、不活性ガスを処理空間Ｓｐ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ＳＴ２ｂでは、開口ＯＰの内側の表面ＯＰａ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Ｌｙ１は極めて薄い単分子層となる。

30

【００７０】

工程ＳＴ２ｂに引き続く工程ＳＴ２ｃは、処理容器１２内において第３のガスのプラズマＰ１を生成する。工程ＳＴ２ｃ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、図５の符号ＦＧ１に示すようにガス供給管３８を介してガス導入口３６ｃから酸素原子を含む第３のガスを処理容器１２の処理空間Ｓｐ内に供給すると共に、図５の符号ＦＧ２に示すようにガス供給管８２を介してガス導入口５２ａから逆流防止ガスを処理容器１２の処理空間Ｓｐ内に供給する。第３のガスは、酸素原子を含有するガスであり、例えば酸素ガスであり得る。逆流防止ガスは、処理空間Ｓｐに供給される第３のガスがガス導入口５２ａを介してガス供給管８２に侵入することを防止するために、ガス導入口５２ａから処理空間Ｓｐに供給される。逆流防止ガスは、例えば不活性ガスを含み得る。そして、図５の符号ＦＧ３に示すように第１の高周波電源６２から高周波電力を供給する。この場合、図５の符号ＦＧ４に示すように第２の高周波電源６４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６２を用いずに第２の高周波電源６４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５０を動作させることによって、処理空間Ｓｐ内の空間の圧力を、予め設定された圧力に設定する。

40

【００７１】

上述したように工程ＳＴ２ａの実行によって開口ＯＰの内側の表面ＯＰａに付着した分子（層Ｌｙ１の単分子層を構成する分子）は、シリコンと水素との結合を含む。シリコンと水素との結合エネルギーは、シリコンと酸素との結合エネルギーよりも低い。したがって、図６の（ｂ）に示すように、酸素原子を含有する第３のガスのプラズマＰ１が生成され

50

ると、酸素の活性種、例えば、酸素ラジカルが生成され、層 $L_y 1$ の単分子層を構成する分子の水素が酸素に置換され、図 6 の (c) に示すように、シリコン酸化膜 (SiO_2 膜) である層 $L_y 2$ が単分子層として形成される。

【0072】

工程 $ST 2 c$ に引き続く工程 $ST 2 d$ は、処理容器 12 の処理空間 S_p をパージする。具体的には、工程 $ST 2 c$ において供給された第 3 のガスが排気される。例えば、工程 $ST 2 d$ では、パージガスとして窒素ガスといった不活性ガスをガス供給管 38 およびガス導入口 36 c を介して処理空間 S_p に供給してもよい。すなわち、工程 $ST 2 d$ のパージは、不活性ガスを処理空間 S_p 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よい。

10

【0073】

以上説明したシーケンス $SQ 1$ においては、工程 $ST 2 b$ においてパージが行われ、工程 $ST 2 b$ に引き続く工程 $ST 2 c$ において層 $L_y 1$ を構成する分子の水素が酸素に置換される。したがって、ALD (Atomic Layer Deposition) 法と同様に、一回のシーケンス $SQ 1$ の実行によって、シリコン酸化膜の層 $L_y 2$ を、開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーイング形状の部分を含む) に、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。本明細書において、ALD とは、1 原子層ずつ堆積する原子層堆積を意味する。

【0074】

堆積部 NC は、炭素原子およびフッ素原子を含む疎水性の化合物を含むので、堆積部 NC には、層 $L_y 1$ は形成されない。一回のシーケンス $SQ 1$ の実行によって、堆積部 NC の一または複数の原子層が、堆積部 NC の表面から除去される。

20

【0075】

シーケンス $SQ 1$ に引き続く工程 $ST 3$ では、シーケンス $SQ 1$ の実行を終了するか否かを判定する。具体的には、工程 $ST 3$ では、シーケンス $SQ 1$ 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 $SQ 1$ の実行回数の決定は、図 4 の (c) に示す膜 BF の膜厚を決定することである。より具体的には、一回のシーケンス $SQ 1$ の実行によって形成されるシリコン酸化膜 (層 $L_y 2$) の膜厚とシーケンス $SQ 1$ の実行回数との積によって、開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーイング形状の部分を含む) に形成される膜 BF の厚みが実質的に決定される。したがって、開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーイング形状の部分を含む) に形成される膜 BF の所望の厚みに応じて、シーケンス $SQ 1$ の実行回数が設定される。

30

【0076】

開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着している部分においては、工程 $ST 1$ の後の初回または当該初回を含む複数回のシーケンス $SQ 1$ の実行によって堆積部 NC が除去され側面 MKa および側面 ELb が露出された後のシーケンス $SQ 1$ の実行のみによって、膜 BF が形成される。工程 $ST 1$ の後の初回または当該初回を含む複数回のシーケンス $SQ 1$ の実行によって疎水性の表面 (炭素原子およびフッ素原子を含む化合物を含む) を有する堆積部 NC が除去され親水性の表面 (OH 基を含む) である側面 MKa および側面 ELb が露出されると、堆積部 NC の除去後におけるシーケンス $SQ 1$ の工程 $ST 2 a$ の実行によって、第 2 のガス G_1 に含まれるモノアミノシラン (H_3-Si-R) が開口 OP の内側の表面 OPa の親水性の OH 基と反応することによって、反応前駆体の H_3-Si-O が形成され、よって、 H_3-Si-O の単分子層である層 $L_y 1$ が形成される。このように、開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着していた部分に膜 BF が形成されるまでのシーケンス $SQ 1$ の実行回数は、シーケンス $SQ 1$ の実行回数よりも少ないので、開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着していた部分に形成される膜 BF の膜厚は、開口 OP の内側の表面 OPa のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーイング形状の部分を含む) に形成される膜 BF の膜厚よりも薄い。

40

【0077】

50

工程 S T 3 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 3 : 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 3 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 3 : Y E S)、シーケンス S Q 1 の実行が終了される。シーケンス S Q 1 の実行回数が予め設定された回数だけ繰り返される (工程 S T 3 : Y E S) ことによって、図 4 の (c) に示すように、堆積部 N C が除去され、且つ、開口 O P の内側の表面 O P a にシリコン酸化膜の膜 B F が形成される。

【 0 0 7 8 】

開口 O P の内側の表面 O P a のうち堆積部 N C が付着していない部分に形成される膜 B F は、開口 O P の内側の表面 O P a のうち主にボーイング形状 (開口 O P 内の窪み) の箇所 10 に形成される。開口 O P の内側の表面 O P a のうち堆積部 N C が付着していない部分 (ボーイング形状の部分を含む) に形成される膜 B F の膜厚は、開口 O P の内側の表面 O P a のうち堆積部 N C が付着していた部分に形成される膜 B F の膜厚よりも厚い。従って、工程 S T 3 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到達したと判定されるまでシーケンス S Q 1 の実行を繰り返すことによって、当該ボーイング形状が膜 B F によって補填され、更に、開口 O P に付着した堆積部 N C が除去されるので、方法 M T によって開口 O P の内側の表面 O P a の平坦性が十分に回復され得る。

【 0 0 7 9 】

方法 M T は、シーケンス S Q 2、工程 S T 4 を備える。シーケンス S Q 2 は、上述した工程 S T 1、シーケンス S Q 1、および、工程 S T 3 を備える。方法 M T は、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 に引き続く (工程 S T 3 : Y E S に引き続く) 工程 S T 4 は、シーケンス S Q 2 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 は、シーケンス S Q 2 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。工程 S T 4 においてシーケンス S Q 2 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 2 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 2 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 2 の実行が終了される。このようにシーケンス S Q 2 が繰り返し実行されることによって、開口 O P の内側の深さを、開口 O P の内側の表面の平坦性および形状を維持しつつ、所望とする深さに調節し得る。 20 30

【 0 0 8 0 】

工程 S T 1 で行われるエッチングによって、第 1 のガスに起因する反応生成物である堆積部 N C が開口 O P に付着すると共に、開口 O P の内側の表面 O P a のうち堆積部 N C が付着していない部分 (被エッチング層 E L が露出している部分) にボーイング形状 (窪み) が形成される場合がある。以上説明した一実施形態に係る方法 M T によれば、工程 S T 1 の実行後に実行されるシーケンス S Q 1 および工程 S T 3 によって、開口 O P に付着した堆積部 N C が除去されると共に、ボーイング形状が形成されていた部分には膜 B F が形成されることによって当該ボーイング形状が緩和され得る。

【 0 0 8 1 】

また、第 2 のガスを用いた工程 S T 2 a においては、プラズマを発生させずに化学反応が 40 用いられているので、工程 S T 2 a を含むシーケンス S Q 1 および工程 S T 3 によって形成される膜 B F の厚みは、膜 B F が形成されるウエハ W (特に被エッチング層 E L) の温度の上昇に伴って増加する。従って、方法 M T によれば、シーケンス S Q 1 および工程 S T 3 において形成される膜 B F の厚みがウエハ W の複数の領域 E R にわたって均一となり得る。

【 0 0 8 2 】

また、工程 S T 2 a において用いられ比較的に反応性の高い有機含有のアミノシラン系ガスを含む第 2 のガスを処理容器 1 2 内に導入するガス導入口 5 2 a と、工程 S T 1 において用いられ炭素原子およびフッ素原子を含む第 1 のガスと工程 S T 2 c において用いられ酸素原子を含む第 3 のガスとを処理容器内に導入するガス導入口 3 6 c とは互いに異なっ 50

ており、ガス導入口 3 6 c に接続されるガス供給管 3 8 とガス導入口 5 2 a に接続されるガス供給管 8 2 とは互いに交わらないので、比較的に反応性の高い有機含有のアミノシラン系ガスを含む第 2 のガスと、第 1 のガスおよび第 3 のガスとに起因してガス供給管（ガス導入口 3 6 c およびガス導入口 5 2 a）内において生成され得る反応生成物を低減させることができる。また、逆流防止ガスを用いることによって、第 1 のガス、第 2 のガス、第 3 のガスのいずれもが流れていない状態のガス供給管（ガス導入口 3 6 c またはガス導入口 5 2 a）に第 1 のガス、第 2 のガス、第 3 のガスの何れかが逆流する事態を回避し得る。

【0083】

また、フルオロカーボン系ガスを含む第 1 のガスを用いてシリコンを含有する親水性の絶縁層である被エッチング層 E L に対するエッチングが工程 S T 1 において行え、モノアミノシランを含む第 2 のガスを用いてシリコンの反応前駆体の形成が工程 S T 2 a において行える。

【0084】

以上説明したように、第 1 の実施形態によれば、エッチングによって生じる凹部（recess）の側面のボーイング形状を緩和することができる。

【0085】

（第 2 の実施形態）

以下、図 7 ～ 図 1 1 を参照して説明する。図 7 は、一実施形態に係るウエハ W を処理する方法 M T を示す流れ図である。方法 M T は、工程 S T 1 a、工程 S T 5 を備え、順次実行される。方法 M T は S T 1 a の後に S T 1 b を含んでもよい。第 2 の実施形態において、ウエハ W の表面は、ウエハ W の第 1 領域 L a の表面 S F a と、ウエハ W の第 2 領域 L b の表面 S F b とを含む。一実施形態では、ウエハ W の第 1 領域 L a の表面 S F a 上に第 1 膜 M 1 が形成される。第 2 領域 L b の表面 S F b 上に A L D によって膜が形成される。

【0086】

プラズマ処理装置 1 0 の制御部 C n t は、プラズマ処理装置 1 0 の各部を制御して、方法 M T を行う。

【0087】

図 8 の（a）、図 8 の（b）は、図 7 に示す方法 M T の各工程の実行後のウエハ W の状態を示す断面図である。図 8 の（a）に示す T M 1 は、工程 S T 5 を開始するタイミングにおけるウエハの状態を示す。図 8 の（b）に示す T M 2 は、工程 S T 5 を終了するタイミングにおける（特に、第 1 膜 M 1 の除去が終了するタイミング）を示す（図 9 の（a）、図 9 の（b）～ 図 1 1 においても同様）。

【0088】

図 9 の（a）、図 9 の（b）は、図 7 に示す方法 M T による第 1 膜 M 1 の除去および第 2 膜 M 2 の形成を模式的に示す。図 9 の（a）は、第 1 領域 L a 上の第 1 膜 M 1 の除去および第 2 膜 M 2 の形成を模式的に示す。図 9 の（b）は、第 2 領域 L b 上の第 2 膜 M 2 の形成を模式的に示す。図 1 0 は、図 7 に示す方法 M T による第 1 膜 M 1 の膜厚の変化と第 2 膜 M 2 の膜厚の変化の様子を示す。図 1 1 は、方法 M T による膜厚の変化の他の様子を示す。図 1 0 の縦軸は、第 1 膜 M 1 の膜厚を示す。図 1 1 の縦軸は、第 2 膜 M 2 の膜厚を示す。図 1 0、図 1 1 のそれぞれの横軸は、何れも処理開始からの時間を示す。

【0089】

図 7 に示す方法 M T を説明する。工程 S T 1 a は、ウエハ W に選択的に第 1 膜 M 1（図 8 の（a））を形成する工程である。具体的には、工程 S T 1 a において、第 1 膜 M 1 は、図 8 の（a）に示すように、ウエハ W の第 1 領域 L a の表面 S F a に形成され、ウエハ W の第 2 領域 L b の表面 S F b には形成されない（図 1 0 に示す場合に対応）、または表面 S F a に形成される第 1 膜 M 1 よりも薄い膜として形成され得る（図 1 1 に示す場合に対応）。なお、工程 S T 1 a は、第 1 の材料からなる第 1 領域 L a と、第 1 の材料とは異なる第 2 の材料からなる第 2 領域 L b とを有するウエハ W を、予め準備する処理を含む。第 1 の材料および第 2 の材料については、後述する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

工程 S T 1 a において、第 1 膜 M 1 は第 4 のガスを用いて形成される。第 1 膜 M 1 は、第 4 のガスを用いたプラズマ援用化学気相成長 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : P E C V D) や熱 C V D 等によって形成されることができる。他の例は、第 4 のガスの活性種を用いたエッチングによって第 1 膜 M 1 を形成する場合を含む。第 1 領域 L a の第 1 の材料が例えばシリコン、有機物又は金属の何れかを含み第 2 領域 L b の第 2 の材料が例えばシリコン及び酸素を含む場合には、第 4 のガスはフルオロカーボンガスであってよい。第 1 領域 L a の第 1 の材料がシリコン、有機物又は金属の何れかを含み、第 2 領域 L b の第 2 の材料が例えばシリコン及び窒素を含む場合には第 4 のガスはフルオロハイドロカーボンガスであってよい。このように、第 4 のガスは、堆積性を有するガスである。

10

【 0 0 9 1 】

例えば、第 2 領域 L b が S i O₂ の場合、C₄F₆ 等のガスを用いてプラズマエッチングすることにより第 1 領域 L a 上に第 1 膜 M 1 が形成される。一方、例えば、第 2 領域 L b が S i N の場合、C H₃F 等のガスを用いてプラズマエッチングすることにより第 1 領域 L a 上に第 1 膜 M 1 が形成される。

【 0 0 9 2 】

以下、プラズマエッチングにより第 1 膜 M 1 を形成する一例を説明する。この例によれば第 1 領域 L a 上に形成される第 1 膜 M 1 と、第 2 領域 L b 上に形成され得る第 1 膜 M 1 との膜厚の差をより大きくできる。工程 S T 1 a は、第 5 工程、および第 6 工程を備える。第 5 工程、第 6 工程はプラズマ処理装置 1 0 において行われる。工程 S T 1 a は、第 5 工程、および第 6 工程によって、第 4 のガスのプラズマにより第 2 領域 L b をエッチングして、第 1 領域 L a 上に第 1 膜 M 1 を形成する。

20

【 0 0 9 3 】

まず、ウエハ W が収容されている処理容器 1 2 内に第 4 のガスのプラズマを生成し、第 1 領域 L a の表面 S F a および第 2 領域 L b の表面 S F b 上に膜を堆積させる (第 5 工程) 。第 5 工程は、第 4 のガスを処理容器 1 2 内に供給し圧力を調整することを含む。次いで、第 1 の高周波電源 6 2 を動作させ高周波電力を印加し、第 4 のガスのプラズマを生成する。第 5 工程では、イオンをウエハ W に引き込むための高周波電力を印加しないか、又はエッチングが起らない電力を印加する。これにより第 1 領域 L a の表面 S F a および第 2 領域 L b の表面 S F b 上に膜が形成される。

30

【 0 0 9 4 】

次いで、第 6 工程は第 2 領域 L b を除去する。第 6 工程では不活性ガスを処理容器 1 2 内に供給する。第 1 の高周波電源 6 2 を動作させ高周波電力を印加し、不活性ガスのプラズマを生成する。第 6 工程では第 2 の高周波電源 6 4 を動作させ高周波電力を印加してもよい。これにより不活性ガスのイオンが第 5 工程によって堆積した膜に引き込まれ、堆積した膜と第 2 領域 L b の一部とが反応し、第 2 領域 L b の一部が除去される。このエッチングでは第 5 工程と第 6 工程とを含む 1 サイクルあたり第 2 領域 L b を 1 原子層 ~ 1 0 原子層エッチングする (疑似 A L E という。) 。一方、堆積した膜と第 1 領域 L a との反応は、揮発性の高い反応生成物を形成しにくいので、第 1 領域 L a は第 2 領域 L b に比べて除去されにくい。そのため第 1 領域 L a には第 1 膜 M 1 が形成される。第 5 工程および第 6 工程は第 2 領域 L b のエッチング量が所定量となるまで繰り返し行われる。エッチング後、第 2 領域 L b 上には膜が残らないか、又はほとんど残らない。本エッチング方法は、第 1 膜 M 1 の堆積量の選択性を向上させる。ここでは、エッチングで第 1 膜を形成する一例として疑似 A L E を示したが、他の方法で第 2 領域 L b をエッチングして第 1 領域 L a 上に第 1 膜 M 1 が形成されてもよい。

40

【 0 0 9 5 】

一実施形態では、第 1 領域 L a は、シリコン、有機物、金属の何れかを含有する第 1 の材料を有する。具体的には、第 1 領域 L a の第 1 の材料は、例えば、S i 、S i G e 、G e 、S i N 、S i C 、有機膜、金属 (W , T i 等) 、S i O N 、S i O C のいずれか 1 つま

50

たは2以上の組合せを含有してよい。第2領域Lbは、第1領域Laを構成する第1の材料とは異なる第2の材料を含み、シリコンおよび酸素を含有してもよい。具体的には、第2領域Lbは、SiO₂、SiON、SiOC等を含有する第2の材料を有する。第4のガスは、C₄F₆、C₄F₈等のフルオロカーボン系ガスであり得る。第4のガスは不活性ガスをさらに含んでよい。第6工程で用いられる不活性ガスはアルゴン等の希ガスを含む。

【0096】

また、別の実施形態では、第1領域Laは、シリコン、有機物、金属の何れかを含有してよく、第2領域Lbは、シリコンおよび窒素を含有してよい。具体的には、第1領域Laは、例えば、Si、SiO₂、SiC、有機膜、金属(W、Ti等)、SiON、SiOC等の何れかを含有してよく、第2領域Lbは、SiN、SiON等の何れかを含有してよい。この実施形態において第4のガスは、フルオロハイドロカーボン系ガスであってよい。第4のガスは不活性ガスをさらに含んでもよい。第6工程で用いられる不活性ガスはアルゴン等の希ガスを含んでよい。

【0097】

再び図7を参照する。工程ST5は第1膜M1を除去しつつ、第2領域Lb上にALDにより第2膜M2を形成する工程である。このように、工程ST5は、ALD法によって、ウエハWの表面に対して選択的に第2膜M2(図8の(b))を形成する。工程ST5はプラズマ処理を含み、当該プラズマ処理の繰り返しは、第1領域La上の第1膜M1を除去する。

【0098】

第2膜M2を形成する工程ST5において、工程ST2cの実行時間の総計は、予め設定された第2膜M2の膜厚の目標値に応じて調整され得る。

【0099】

工程ST5は、シーケンスSQ1及び工程ST3を備える。シーケンスSQ1は、工程ST2a、工程ST2b、工程ST2c、および選択的に工程ST2dを備える。シーケンスSQ1は工程ST2dの後に選択的に工程ST2eを含んでもよい。工程ST2eは不活性ガスのプラズマを生成する工程である。これにより、工程ST2eは工程ST2a、工程ST2b、工程ST2c、および工程ST2dを経て形成された第2膜M2を緻密にする。また、工程ST2eにより第1膜M1の膜厚を調整してもよい。工程ST2c及び工程ST2eのそれぞれの実行時間は調整され得る。

【0100】

工程ST1aと工程ST5とを、同一のプラズマ処理装置10を用いて連続して真空を破らずに実行できる。他の実施形態では工程ST1aと工程ST5とは、互いに異なるプラズマ処理装置を用いて実行してもよい。工程ST1aと工程ST5とが互いに異なるプラズマ処理装置を用いて実行される場合、工程ST1aにおいて、一のプラズマ処理装置を用いて選択的に第1膜M1を形成する。そして、工程ST5において、第1膜M1が選択的に設けられたウエハWに一のプラズマ処理装置とは異なるプラズマ処理装置10を用いて、ALD法によって、ウエハWの露出した表面に選択的に第2膜M2を形成する。シーケンスSQ1を繰返して第2膜M2を形成する間に第1領域La上の第1膜M1は除去される。具体的には、工程ST2cにおける改質ガスのプラズマ、または選択的に実施される工程ST2eにおける不活性ガスのプラズマが第1領域La上の第1膜M1を除去する。工程ST2の時間、工程ST2cにおける第1又は第2の高周波電力の値を調整することにより第1膜の除去量を制御できる。

【0101】

工程ST2aにおいて用いられる第2のガスG1(前駆体ガス)は、ウエハWの第1膜M1が形成されていない領域に吸着し吸着層(図6に示す層Ly1)を形成するガスである(第1膜M1は第2のガスの吸着を阻害する)。第2のガスG1はアミノシラン系ガス、シリコンを含有するガス、チタンを含有するガス、ハフニウムを含有するガス、タンタルを含有するガス、ジルコニウムを含有するガス、有機物を含有するガスであってもよい。

工程 S T 2 c において用いられる第 3 のガスは、吸着層を改質するガス、例えば酸素を含むガス、窒素を含むガス、水素を含むガスである。

【 0 1 0 2 】

具体的には、第 3 のガスは、 O_2 ガス、 CO_2 ガス、 NO ガス、 SO_2 ガス、 N_2 ガス、 H_2 ガス、 NH_3 ガス等が用いられ得る。なお、第 3 のガスにオゾンガス (O_3 ガス) を用いることもできるが、工程 S T 2 c ではプラズマを生成しなくてもよい。

【 0 1 0 3 】

図 8 の (a)、図 8 の (b) ~ 図 1 1 は工程 S T 5 において実行される処理を示す。図 8 の (a) および図 1 0 に示すように、工程 S T 1 a において、第 1 膜 M 1 が第 1 領域 L a の表面 S F a に選択的に形成される。ウエハ W は複数の第 1 領域 L a を有する。複数の第 1 領域に選択的に第 1 膜 M 1 が形成される。一実施形態では、これらの第 1 膜 M 1 は複数の第 1 領域において異なる膜厚を有してもよい。

10

【 0 1 0 4 】

図 1 0 に示す線分 L P 1 および線分 L P 2 は、第 1 領域 L a の表面 S F a に形成される第 1 膜 M 1 の膜厚の変化を示す。図 1 0 に示す線分 L P 3 は、第 2 領域 L b の表面 S F b に形成される第 2 膜 M 2 の膜厚の変化を示す。図 1 0 に示す線分 L P 4 は、第 1 領域 L a の表面 S F a から第 1 膜 M 1 が除去された後において、第 2 膜 M 2 を形成する工程 S T 5 が継続して実行される場合に表面 S F a に形成される第 2 膜 M 2 の膜厚の変化を示す。

【 0 1 0 5 】

第 2 領域 L b の表面 S F b には、図 8 の (a) および図 1 0 に示すように工程 1 a によって第 1 膜 M 1 が成膜されない、または図 8 の (a) および図 1 1 に示すように表面 S F a に形成された第 1 膜 M 1 よりも薄い第 1 膜 M 1 が形成され得る。

20

【 0 1 0 6 】

図 1 1 に示す線分 L P 1 a、線分 L P 2 a は、第 2 領域 L b の表面 S F b に第 1 膜 M 1 が形成される場合において、表面 S F b に形成される第 1 膜 M 1 の膜厚の変化を示す。

【 0 1 0 7 】

図 9 の (a)、図 9 の (b)、図 1 0、図 1 1 に示すように、工程 S T 5 がタイミング T M 1 において開始されると、工程 S T 5 の繰り返しは第 1 膜 M 1 を段階的に除去する (図 1 0 の線分 L P 2、図 1 1 の線分 L P 2 および線分 L P 2 a)。一方、工程 5 の繰り返しは、第 1 膜 M 1 が形成されていない第 2 領域 L b の表面 S F b、または第 1 膜 M 1 が除去された第 2 領域 L b の表面 S F b に第 2 膜 M 2 を 1 原子層ずつ形成する (図 1 0、図 1 1 の線分 L P 3)。

30

【 0 1 0 8 】

一実施形態では、工程 S T 5 はタイミング T M 1 から第 1 領域 L a の表面 S F a の第 1 膜 M 1 が全て除去されるタイミング T M 2 まで継続して実行され得る。図 9 の (a) および図 9 の (b) には、工程 S T 5 が三回繰り返し実行される場合が例示されている。すなわち、図 9 の (a) および図 9 の (b) には、工程 S T 5 が三回繰り返し実行されることによって第 1 領域 L a 上の第 1 膜 M 1 が全て除去される場合が例示されている。

【 0 1 0 9 】

タイミング T M 1 において工程 S T 5 が最初に行われる時点では、第 2 領域 L b の表面 S F b は露出されているが、第 1 領域 L a の表面 S F a は第 1 膜 M 1 によって覆われて露出されていない。タイミング T M 1 において工程 S T 5 が最初に行われることによって第 1 領域 L a を覆っている第 1 膜 M 1 の一部が除去される。露出された第 2 領域 L b 上には 1 原子層の第 2 膜 M 2 が形成される。

40

【 0 1 1 0 】

次いで、第 2 回目の工程 S T 5 の実行によって、第 1 領域 L a 上の第 1 膜 M 1 の一部がさらに除去され、第 2 領域 L b 上の第 2 膜 M 2 上には更に 1 原子層が形成されて第 2 膜 M 2 は 2 原子層の膜となる。次いで、第 3 回目の工程 S T 5 の実行によって、第 1 領域 L a 上の第 1 膜 M 1 が全て除去され、第 2 領域 L b 上の第 2 膜 M 2 上には更に 1 原子層が形成されて第 2 膜 M 2 は 3 原子層の膜となる。このように、工程 S T 5 が 3 回繰り返されたタイ

50

ミングＴＭ２の時点で、第１領域Ｌａ上の第１膜Ｍ１が全て除去されて第１領域Ｌａの表面ＳＦａは露出され、第２領域Ｌｂ上には３原子層の第２膜Ｍ２が形成されている。

【０１１１】

工程ＳＴ５は、図９の（ａ）、図９の（ｂ）、図１０、図１１に示すように、タイミングＴＭ１から第１領域Ｌａの表面ＳＦａの第１膜Ｍ１が全て除去されるタイミングＴＭ２まで継続して実行され得るが、これに限らず、別の実施形態では予め設定された第１膜Ｍ１の膜厚、または予め設定された第２膜Ｍ２の膜厚に至るまで、継続して実行されてもよい。例えば、工程ＳＴ５が、表面ＳＦａの第１膜Ｍ１が全て除去されるタイミングＴＭ２を過ぎても、継続して実行されることが出来る。この場合、図９の（ａ）、図９の（ｂ）のタイミングＴ２以降と、図１０、図１１の線分ＬＰ４とに示すように、工程ＳＴ５の一回の実行ごとに、第１領域Ｌａの（露出された）表面ＳＦａには第２膜Ｍ２が１原子層ずつ順次形成され、第２領域Ｌｂ上でも第２膜Ｍ２が１原子層ずつ増えていく。

10

【０１１２】

図９の（ａ）、図９の（ｂ）には、タイミングＴＭ２以降で工程ＳＴ５が３回（サイクル）繰り返される場合が例示されている。工程ＳＴ５がタイミングＴＭ２以降で３回繰り返されることによって、第１領域Ｌａ上には３原子層の第２膜Ｍ２が形成され、第２領域Ｌｂ上には６原子層の第２膜Ｍ２が形成される。

【０１１３】

一形態では、ウエハＷ上には領域毎に膜厚の異なる第１膜が形成され、ＡＬＤサイクルを繰り返すことにより、領域に応じて厚さの異なる第２膜Ｍ２が形成される。すなわち、第１膜Ｍ１の複数の膜厚に応じて第２膜Ｍ２も複数の膜厚に形成され得る。

20

【０１１４】

工程ＳＴ１ａ、工程ＳＴ２ａ、工程ＳＴ２ｃにおいて用いられ得る処理条件の複数の具体例を、以下の実施例１～実施例３に示す。

【０１１５】

（実施例１）

・第１領域Ｌａの材料：ＳｉＮ

・第２領域Ｌｂの材料：ＳｉＯ₂

<工程ＳＴ１ａ>

・処理空間Ｓｐ内の圧力：２０[mTorr]

30

・第１の高周波電源６２による電力：５００[W]

・第２の高周波電源６４による電力：０[W]

・第１のガス流量：Ｃ₄F₆ガス（１５[sccm]）／Ａｒガス（３５０[sccm]）／Ｏ₂ガス（２０[sccm]）

・ウエハＷの温度：２００[℃]

・実行時間：１０[秒]

本実施例１で形成される第１膜Ｍ１はフルオロカーボン膜である。

<工程ＳＴ２ａ>

・処理空間Ｓｐ内の圧力：１００[mTorr]

・第１の高周波電源６２による電力：０[W]

40

・第２の高周波電源６４による電力：０[W]

・第１のガス流量：アミノシラン系ガス（５０[sccm]）

・ウエハＷの温度：８０[℃]

・実行時間：１５[秒]

<工程ＳＴ２ｃ>

・処理空間Ｓｐ内の圧力：２００[mTorr]

・第１の高周波電源６２による電力：５００[W]（６０[MHz]）

・第２の高周波電源６４による電力：３００[W]（１０[kHz]）

・第１のガス流量：ＣＯ₂ガス（３００[sccm]）

・実行時間：５[秒]

50

【 0 1 1 6 】

(実施例 2)

・第 1 領域 L a の材料 : S i N

・第 2 領域 L b の材料 : S i O₂

< 工程 S T 1 a >

・上記した第 5 工程および第 6 工程を用いたエッチング処理が実行される。

・第 5 工程及び第 6 工程の繰り返し回数 : 2 回

本実施例 2 で形成される第 1 膜 M 1 は、フルオロカーボン膜である。

< 第 5 工程 >

・処理空間 S p 内の圧力 : 3 0 [m T o r r]

10

・第 1 の高周波電源 6 2 による電力 : 1 0 0 [W]

・第 2 の高周波電源 6 4 による電力 : 0 [W]

・直流電源 7 0 による電圧 : - 3 0 0 [V]

・第 4 のガス流量 : C₄F₆ ガス (1 6 [s c c m]) / A r ガス (1 0 0 0 [s c c m]) / O₂ ガス (1 0 [s c c m])

・実行時間 : 3 [秒]

< 第 7 工程 >

・処理空間 S p 内の圧力 : 3 0 [m T o r r]

・第 1 の高周波電源 6 2 による電力 : 5 0 0 [W]

・第 2 の高周波電源 6 4 による電力 : 0 [W]

20

・直流電源 7 0 による電圧 : - 3 0 0 [V]

・第 4 のガス流量 : C₄F₆ ガス (0 [s c c m]) / A r ガス (1 0 0 0 [s c c m]) / O₂ ガス (0 [s c c m])

・実行時間 : 5 [秒]

< 工程 S T 2 a >

・処理空間 S p 内の圧力 : 1 0 0 [m T o r r]

・第 1 の高周波電源 6 2 による電力 : 0 [W]

・第 2 の高周波電源 6 4 による電力 : 0 [W]

・第 1 のガス流量 : アミノシラン系ガス (5 0 [s c c m])

・ウエハ W の温度 : 8 0 []

30

・実行時間 : 1 5 [秒]

< 工程 S T 2 c >

・処理空間 S p 内の圧力 : 2 0 0 [m T o r r]

・第 1 の高周波電源 6 2 (周波数 : 6 0 [M H z]) による電力 : 5 0 0 [W]

・第 2 の高周波電源 6 4 (周波数 : 1 0 [k H z]) による電力 : 3 0 0 [W]

・第 1 のガス流量 : C O₂ ガス (3 0 0 [s c c m])

・実行時間 : 5 [秒]

【 0 1 1 7 】

(実施例 3)

・第 1 領域 L a の材料 : S i N

40

・第 2 領域 L b の材料 : S i O₂

< 工程 S T 1 a >

・上記した第 5 工程、第 6 工程を用いたエッチング処理が実行される。

・第 5 工程 ~ 第 8 工程の繰り返し回数 : 2 回

本実施例 3 で形成される第 1 膜 M 1 は、フルオロカーボン膜である。

< 第 5 工程 >

・処理空間 S p 内の圧力 : 3 0 [m T o r r]

・第 1 の高周波電源 6 2 による電力 : 1 0 0 [W]

・第 2 の高周波電源 6 4 による電力 : 0 [W]

・直流電源 7 0 による電圧 : - 3 0 0 [V] (当該条件は省略可能)

50

・第4のガス：C₄F₆ガス（16[sccm]）/Arガス（1000[sccm]）/O₂ガス（10[sccm]）

・実行時間：3[秒]

<第7工程>

・処理空間Sp内の圧力：30[mTorr]

・第1の高周波電源62による電力：500[W]

・第2の高周波電源64による電力：0[W]

・直流電源70による電圧：-300[V]

・第4のガス：C₄F₆ガス（0[sccm]）/Arガス（1000[sccm]）/O₂ガス（0[sccm]）

・実行時間：5[秒]

<工程ST2a>

・処理空間Sp内の圧力：100[mTorr]

・第1の高周波電源62による電力：0[W]

・第2の高周波電源64による電力：0[W]

・第1のガス：アミノシラン系ガス（50[sccm]）

・ウエハWの温度：80[]

・実行時間：15[秒]

<工程ST2c>

・処理空間Sp内の圧力：200[mTorr]

・第1の高周波電源62（周波数60[MHz]）による電力：500[W]

・第2の高周波電源64（周波数10[kHz]）による電力：300[W]

・第1のガス：CO₂ガス（300[sccm]）

・実行時間：2[秒]

【0118】

上記の実施例2と実施例3とは、工程ST2cの実行時間において相違する。実施例3における工程ST2cの実行時間（2[秒]）は、実施例2における工程ST2cの実行時間（5[秒]）の2/5倍である。この場合、実施例3における第1領域Laの表面Sfaの第1膜M1の除去レートは、実施例2における当該除去レートの約2/5倍となる。

【0119】

なお、工程ST1aの実行後であって工程ST5の実行前において、ウエハWの表面をクリーニングしてもよい（工程ST1b）。第2領域Lbに第1膜M1が形成されている場合に工程ST1bを実行し、第2領域Lb上から第1膜M1を除去することができる。ALD工程ST5の開始から第2領域Lb上の第1膜M1が全て除去されるまで第2領域Lb上には第2膜M2は形成されず、第2領域Lb上から第1膜M1が除去されてから第2膜M2が形成され始める。このため、工程ST1bのクリーニングを実行することによって、第2膜M2の形成が工程ST5の開始時から可能となる。従って、第2膜M2が所望とする膜厚に至るまでに要する工程ST5の実行回数を低減できる。

【0120】

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より権利を請求する。

【0121】

実施形態に係る別の側面は、下記付記1～4を含む。

【0122】

（付記1）

被処理体を処理する方法であって、被処理体の表面には第1膜が選択的に設けられており、第1膜を除去しつつ被処理体の表面にALD（原子層堆積）により第2膜を形成する工

程を備える、方法。

(付記 2)

被処理体を処理する方法であって、被処理体の第 1 領域に第 1 膜を選択的に形成する工程と、被処理体の第 1 膜が形成されていない第 2 領域に A L D (原子層堆積) により第 1 の A L D 膜を形成する工程と、第 1 領域の第 1 膜が A L D を繰り返すことにより除去された後第 1 領域に第 2 の A L D 膜が形成される、方法。

(付記 3)

第 1 の A L D 膜の膜厚は第 2 の A L D 膜の膜厚よりも大きい、付記 2 の方法。

(付記 4)

第 1 の材料からなる第 1 領域と第 1 の材料とは異なる第 2 の材料からなる第 2 領域とを有する被処理体を準備する工程と、第 1 のプラズマにより第 1 領域をエッチングして、第 2 領域上に第 1 膜を形成する工程と、第 1 膜を除去しつつ、第 1 領域上に原子層堆積により第 2 膜を形成する工程と、を有する被処理体を処理する方法。

【符号の説明】

【 0 1 2 3 】

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、1 4 ... 支持部、1 8 a ... 第 1 プレート、1 8 b ... 第 2 プレート、2 2 ... 直流電源、2 3 ... スイッチ、2 4 ... 冷媒流路、2 6 a ... 配管、2 6 b ... 配管、2 8 ... ガス供給ライン、3 0 ... 上部電極、3 2 ... 絶縁性遮蔽部材、3 4 ... 電極板、3 4 a ... ガス吐出孔、3 6 ... 電極支持体、3 6 a ... ガス拡散室、3 6 b ... ガス通流孔、3 6 c ... ガス導入口、3 8 ... ガス供給管、4 0 ... ガスソース群、4 2 ... バルブ群、4 4 ... 流量制御器群、4 6 ... デポシールド、4 8 ... 排気プレート、5 0 ... 排気装置、5 2 ... 排気管、5 2 a ... ガス導入口、5 4 ... ゲートバルブ、6 2 ... 第 1 の高周波電源、6 4 ... 第 2 の高周波電源、6 6 ... 整合器、6 8 ... 整合器、7 0 ... 電源、8 2 ... ガス供給管、B F ... 膜、C n t ... 制御部、E L ... 被エッチング層、E L a ... 主面、E L b ... 側面、E L c ... 底面、E R ... 領域、E S C ... 静電チャック、F R ... フォーカスリング、F W ... 主面、G 1 ... 第 2 のガス、H P ... ヒータ電源、H T ... 温度調節部、L a ... 第 1 領域、L b ... 第 2 領域、L E ... 下部電極、L P 1 ... 線分、L P 1 a ... 線分、L P 2 ... 線分、L P 2 a ... 線分、L P 3 ... 線分、L P 4 ... 線分、L y 1 ... 層、L y 2 ... 層、M K ... マスク、M K a ... 側面、M K b ... 表面、M 1 ... 第 1 膜、M 2 ... 第 2 膜、M T ... 方法、N C ... 堆積部、O P ... 開口、O P a ... 表面、P 1 ... プラズマ、P D ... 載置台、S F a ... 表面、S F b ... 表面、S p ... 処理空間、T M 1 ... タイミング、T M 2 ... タイミング、W ... ウエハ。

10

20

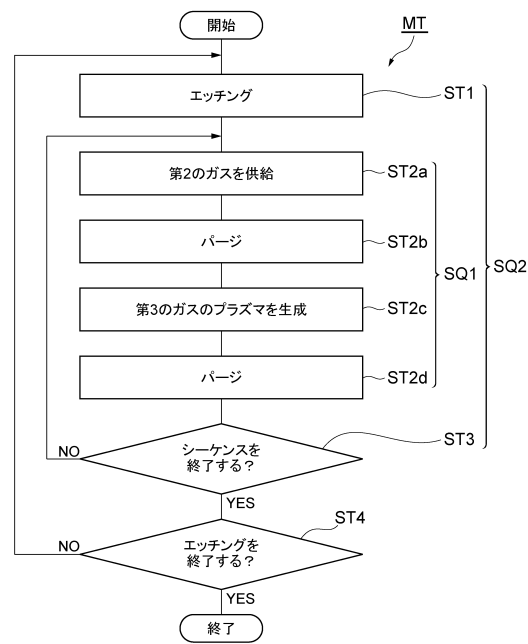
30

40

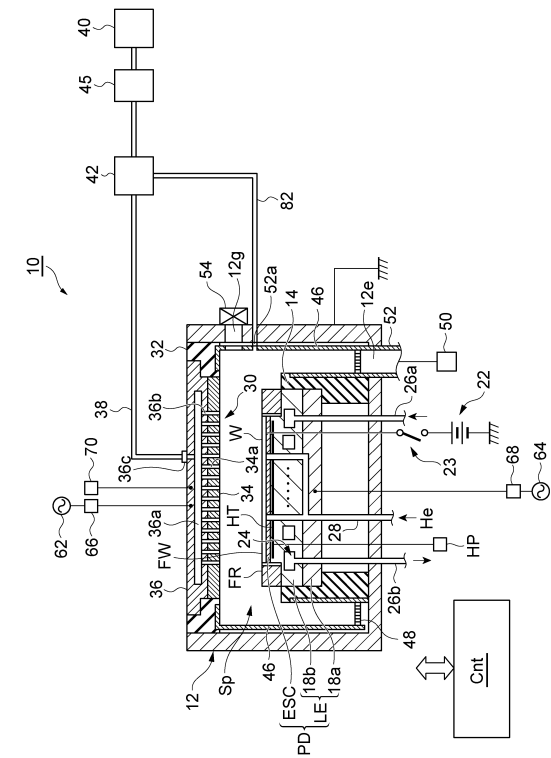
50

【図面】

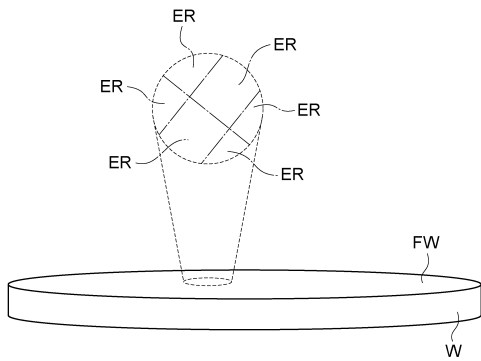
【図 1】



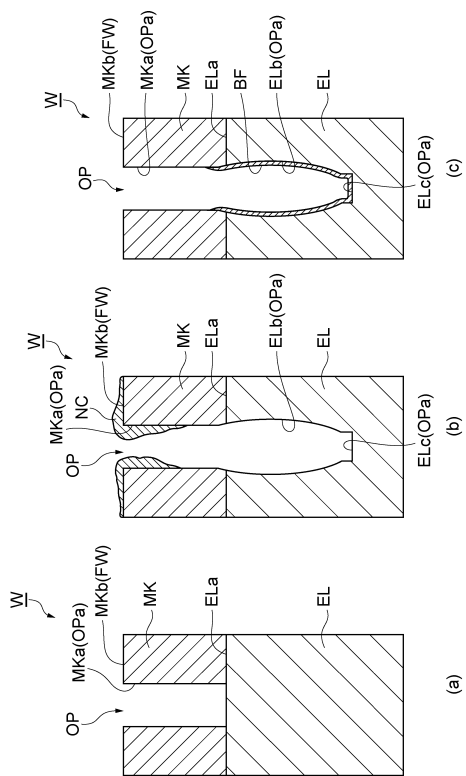
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

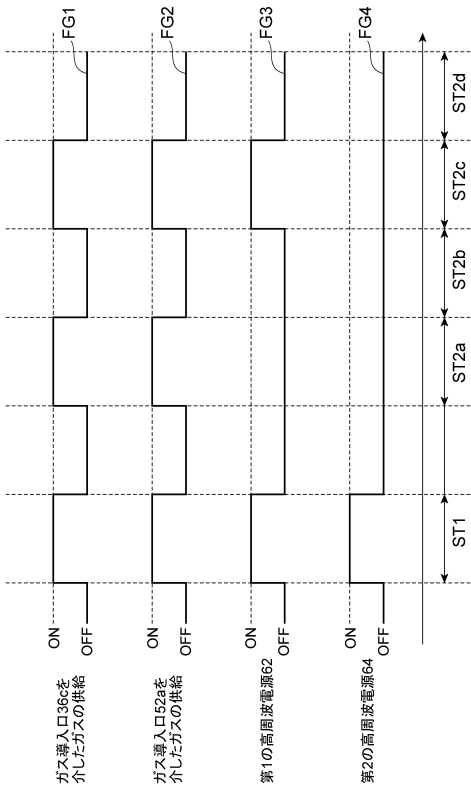
20

30

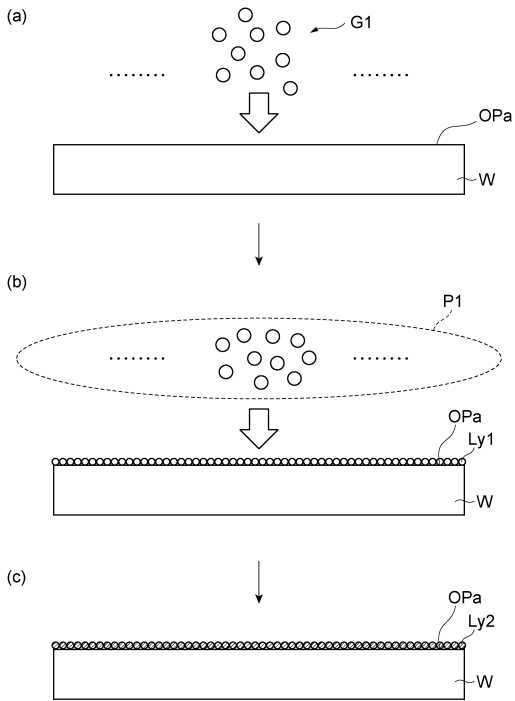
40

50

【図 5】



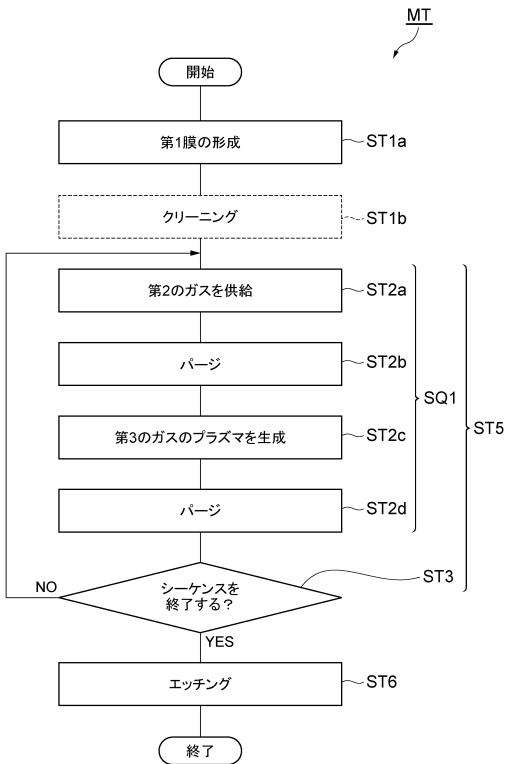
【図 6】



10

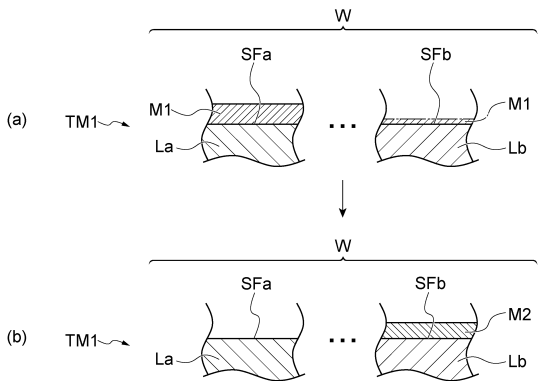
20

【図 7】



30

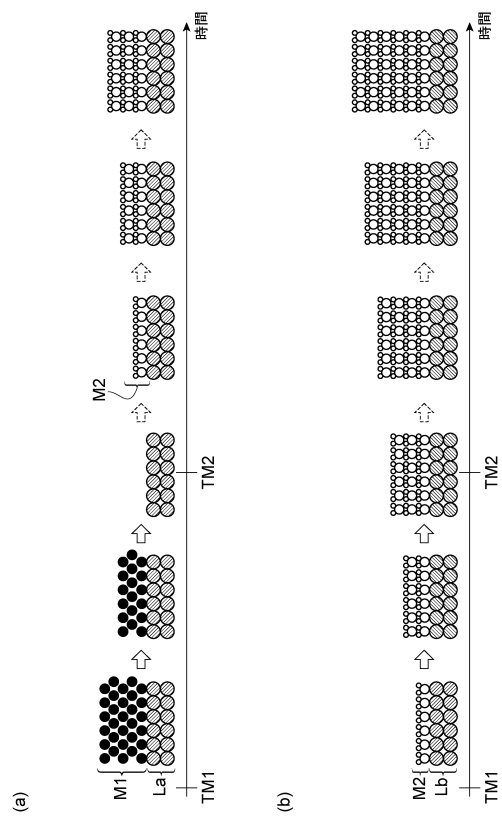
【図 8】



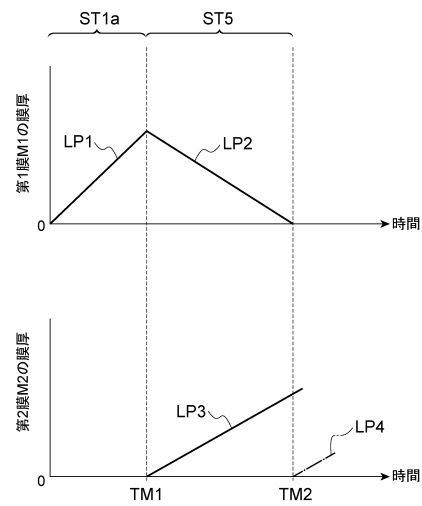
40

50

【図 9】



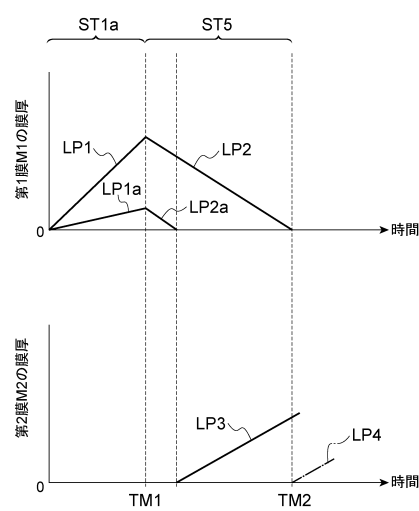
【図 10】



10

20

【図 11】



30

40

50

フロントページの続き

(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

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特開2016-181630(JP,A)

国際公開第2014/046083(WO,A1)

特開2017-073535(JP,A)

米国特許出願公開第2016/0163556(US,A1)

韓国公開特許第2009-0041159(KR,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56

H01L 21/205

H01L 21/302

H01L 21/3065

H01L 21/31

H01L 21/365

H01L 21/461

H01L 21/469

H01L 21/86