

(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

| | | | | | |
|--------|------------------|-----|--------|--------|-------|
| H 01 L | 21/3065(2006.01) | F I | H 01 L | 21/302 | 105 A |
| C 23 C | 16/42 (2006.01) | | C 23 C | 16/42 | |
| H 01 L | 21/205(2006.01) | | H 01 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) | | 東京都港区赤坂五丁目3番1号 |
| | A) | (74)代理人 | 100088155 |
| (43)公開日 | 平成30年11月15日(2018.11.15) | | 弁理士 長谷川 芳樹 |
| 審査請求日 | 令和2年10月23日(2020.10.23) | (74)代理人 | 100113435 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2017-82026(P2017-82026) | | 弁理士 黒木 義樹 |
| (32)優先日 | 平成29年4月18日(2017.4.18) | (74)代理人 | 100122507 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | (72)発明者 | 弁理士 柏岡 潤二 |
| | | | 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つて、

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、被エッティング層と前記被エッティ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ティング層をプラズマエッチングすることによって、該プラズマエッティ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。

【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。

【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。

【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。

【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、

10

20

30

40

50

第1のガスから生成されたプラズマにより前記第2領域をエッティングして、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。

20

【背景技術】

【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ティングが行われる。特許文献1には、エッティ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、エッティ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ティ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WO2014/046083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、被エッティング層と、被エッティング層上に設けられたマスクとを備える。マスクには被エッティ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ティング層を異方向にエッティングする工程(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。被エッティング層は、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で行われるエッティングによって、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（被エッティング層が露出している部分）にボーリング形状（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、ボーリ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リ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ティング層をエッティングする。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（特に被エッティング層）の温度の上昇に伴って増加する。従って、本一実施態様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か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ティング層に対するエッティングが工程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バージする第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、プラズマエッティングにより形成される。

【 0 0 1 8 】

一実施形態において、プラズマエッティングは原子層エッティングである。

【 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領域をエッティングして、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正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。

10

【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。

20

【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。

30

【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MTは、被処理体を処理する方法の一実施形態である。方法MT(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。

40

【0030】

図2は、図1に示す方法MT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MT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Sp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

50

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。

【 0 0 3 2 】

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。ウエハ W の正面 FW は、載置台 PD 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 30 に向いている。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、例えばアルミニウムといった金属から構成されており、略円盤形形状をなしている。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 に電気的に接続されている。

10

【 0 0 3 3 】

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、一対の絶縁層の間または一対の絶縁シートの間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 を介して電気的に接続されている。ウエハ W は、載置台 PD に載置されている場合に、静電チャック ESC に接する。ウエハ W の裏面（正面 FW の反対側の面）は、静電チャック ESC に接する。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。

20

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

第 2 プレート 18 b 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 26 a 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 26 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 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 の温度が制御され得る。

30

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

プラズマ処理装置 10 には、ウエハ W の温度を調節する温度調節部 HT が設けられている。温度調節部 HT は、静電チャック ESC に内蔵されている。温度調節部 HT には、ヒータ電源 HP が接続されている。ヒータ電源 HP から温度調節部 HT に電力が供給されることにより、静電チャック ESC の温度が調整され、静電チャック ESC 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 HT は、第 2 プレート 18 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 HT 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 ESC 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 の正面 FW の複数の領域 ER ごとに、設けられている。制御部 Cnt は、

50

ウエハWが静電チャックE S C上に位置合わせられて載置されている場合に、ウエハWの正面F Wの複数の領域E R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E Rと関連付けて認識する。制御部C n tは、領域E Rと、この領域E R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E R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C n tは、一の領域E Rの温度を、当該一の領域E R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E Rに対する温度調節を、当該一の領域E R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E S C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E R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の正面F Wにおける当該領域E Rの温度と同様であり、より具体的には、当該領域E RにあるマスクM Kおよび被エッチング層E Lの温度と同様である。

【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P Dの上方において、載置台P Dと対向配置されている。下部電極L E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L E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 p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S p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。

【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]、D u t y 5～100%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L E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L Eに接続されてもよい。

【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]、D u t y 5～100%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L E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L E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。

【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

10

20

30

40

50

されている。電源 7 0 は、処理空間 S p 内に存在する正イオンを電極板 3 4 に引き込むための電圧を、上部電極 3 0 に印加する。一例においては、電源 7 0 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 7 0 から上部電極 3 0 に印加されると、処理空間 S p に存在する正イオンが、電極板 3 4 に衝突する。これにより、電極板 3 4 から二次電子および / またはシリコンが放出され得る。

【 0 0 4 5 】

処理容器 1 2 の底部側、且つ、支持部 1 4 と処理容器 1 2 の側壁との間には排気プレート 4 8 が設けられている。排気プレート 4 8 は、例えば、アルミニウム材に Y 2 O 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 4 8 の下方、且つ、処理容器 1 2 には、排気口 1 2 e が設けられている。排気口 1 2 e には、排気管 5 2 を介して排気装置 5 0 が接続されている。排気装置 5 0 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 1 2 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 1 2 の側壁にはウエハ W の搬入出口 1 2 g が設けられており、搬入出口 1 2 g はゲートバルブ 5 4 により開閉可能となっている。

10

【 0 0 4 6 】

ガスソース群 4 0 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 x F y ガス (x 、 y は 1 ~ 1 0 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に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 - S i - 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 G 1 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、 C F 4 ガス、 C 4 F 6 ガス、 C 4 F 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、 A r ガス、 H e ガスといった任意のガスが用いられ得る。

20

【 0 0 4 7 】

バルブ群 4 2 は複数のバルブを含んでおり、流量制御器群 4 4 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 4 0 の複数のガスソースのそれぞれは、バルブ群 4 2 の対応のバルブおよび流量制御器群 4 4 の対応の流量制御器を介して、ガス供給管 3 8 およびガス供給管 8 2 に接続されている。したがって、プラズマ処理装置 1 0 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 1 2 内に供給することが可能である。

30

【 0 0 4 8 】

プラズマ処理装置 1 0 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 1 0 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

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にエッティング副生物（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。

40

【0054】

制御部Cn_tは、プロセッサ、記憶部、入力装置、表示装置等を備えるコンピュータであり、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Cn_t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、チラーエニット等に接続されている。

【0055】

制御部Cn_t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Cn_tからの制御信号によって制御される。制御部Cn_t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 4 0 から供給されるガスの選択および流量、排気装置 5 0 の排気、第 1 の高周波電源 6 2 および第 2 の高周波電源 6 4 からの電力供給、電源 7 0 からの電圧印加、ヒータ電源 H P の電力供給、チラーコ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 1 0 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、読み出し自在に格納されている。

【 0 0 5 6 】

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 1 0 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 に示すエッティ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。

10

20

【 0 0 5 7 】

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、被エッティング層 E L 、マスク M K を備える。マスク M K は、被エッティング層 E L の主面 E L a 上に設けられている。マスク M K には被エッティング層 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。被エッティング層 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。

【 0 0 5 8 】

被エッティング層 E L は、マスク M K に対して選択的にエッティ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。被エッティング層 E L は、より具体的には、例えば酸化シリコン(S i O 2)を含み得る。被エッティング層 E L は、窒化シリコン(S i 3 N 4)、多結晶シリコンといった他の材料を含んでもよい。

30

【 0 0 5 9 】

マスク M K は、被エッティング層 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、被エッティング層 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、平面視において橢円形上の開口を提供するパターンを有していてもよい。

40

【 0 0 6 0 】

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 1 0 の処理容器 1 2 内に収容され、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

50

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 に形成されたボーリング形状の補填とを同時に、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 に形成されたボーリング形状の補填は、開口 O P の内側の表面 O P a に形成されたボーリ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 (SiO₂) 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 (H₃-Si-R (R はアミノ基)) が用いられる。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に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に容易に行われる、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) 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 (单層) 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 (H₃-Si-R) が開口 O P の内側の表面 O P a の親水性の OH 基と反応することによって、反応前駆体の H₃-Si-O が形成され、よって、H₃-Si-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S T 2 aは、ウエハWの温度をウエハWの複数の領域E Rにわたって均一となるように調整しつつ、開口O Pを介して被エッチング層E Lをエッチングする。すなわち、工程S T 2 aの実行中においては、ウエハW（特にウエハWのマスクM Kおよび被エッチング層E L）の温度が複数の領域E Rの全てにおいて均一となるように、制御部C n tが温度調節部H T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O Pの内側の親水性の表面O P aに対する第2のガスG 1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O P aの温度に依存する。具体的には、第2のガスG 1の分子（例えばモノアミノシラン）が開口O Pの内側の親水性の表面O P a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O P a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O P aに化学吸着される第2のガスG 1の分子の数も多くなる。従って、表面O P aの温度が高い程、当該表面O P aに形成される層L y 2の膜厚が増大し、複数回数のシーケンスS Q 1の実行によって当該表面O P aに形成される膜B Fの膜厚も増大する。このため、ウエハWの複数の領域E Rの全てにおいて同等な膜厚の膜B Fを形成するためには、少なくとも工程S T 2 aの実行中において、ウエハW（特にウエハWのマスクM Kおよび被エッチング層E L）の温度が複数の領域E R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M Kおよび被エッチング層E L）に対する温度調節を継続的に行う必要がある。10

【0069】

工程S T 2 aに引き続く工程S T 2 bは、処理容器1 2の処理空間S pをページする。具体的には、工程S T 2 aにおいて供給された第2のガスG 1が排気される。例えば、工程S T 2 bは、ペ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3 8およびガス導入口3 6 cを介して処理容器1 2の処理空間S p内に供給してもよい。すなわち、工程S T 2 bのページは、不活性ガスを処理空間S p内に流すガスページ、または真空引きによるページの何れであってもよい。工程S T 2 bでは、開口O Pの内側の表面O P a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。20

【0070】

工程S T 2 bに引き続く工程S T 2 cは、処理容器1 2内において第3のガスのプラズマP 1を生成する。工程S T 2 c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、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から酸素原子を含む第3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S pに供給される第3のガスがガス導入口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。そして、図5の符号F G 3に示すように第1の高周波電源6 2から高周波電力を供給する。この場合、図5の符号F G 4に示すように第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、処理空間S p内の空間の圧力を、予め設定された圧力に設定する。30

【0071】

上述したように工程S T 2 aの実行によって開口O Pの内側の表面O P aに付着した分子（層L y 1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P 1が生成され40

10

20

30

40

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 の单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 (SiO₂ 膜) である層 L y 2 が单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 1 2 の処理空間 Sp をページする。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、ペ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 3 8 およびガス導入口 3 6 c を介して処理空間 Sp に供給してもよい。すなわち、工程 ST 2 d のページは、不活性ガスを処理空間 Sp 内に流すガスページ、または真空引きによるページの何れであってもよい。

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 においてページが行われ、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 OP a のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーリ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 OP a のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーリ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 OP a のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーリ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 OP a 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 MK a および側面 EL b 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 MK a および側面 EL b 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 (H₃-Si-R) が開口 OP の内側の表面 OP a の親水性の OH 基と反応することによって、反応前駆体の H₃-Si-O が形成され、よって、H₃-Si-O の单分子層である層 L y 1 が形成される。このように、開口 OP の内側の表面 OP a 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 OP a 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 OP a のうち堆積部 NC が付着していない部分 (ボーリ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のうち主にボーリング形状(開口 O P内の窪み)の箇所に形成される。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(ボーリ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、当該ボーリング形状が膜 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。

10

【 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

【 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)にボーリング形状(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、ボーリ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リング形状が緩和され得る。

30

【 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。

40

【 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ら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。

【 0 0 8 3 】

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ティング層 E L に対するエッティングが工程 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。

【 0 0 8 4 】

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

【 0 0 8 5 】

（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。

【 0 0 8 6 】

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。

【 0 0 8 7 】

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）。

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

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CVD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ティングによって第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SiO₂の場合、C₄F₆等のガスを用いてプラズマエッティ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SiNの場合、CH₃F等のガスを用いてプラズマエッティ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、プラズマエッティングにより第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10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をエッティングして、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12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12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62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、又はエッティングが起こ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12内に供給する。第1の高周波電源62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64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。このエッティングでは第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～10原子層エッティングする(疑似ALE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のエッティング量が所定量となるまで繰り返し行われる。エッティング後、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。本エッティング方法は、第1膜 M 1の堆積量の選択性を向上させる。ここでは、エッティングで第1膜を形成する一例として疑似ALEを示したが、他の方法で第2領域 L bをエッティングして第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、Si、SiGe、Ge、SiN、SiC、有機膜、金属(W, Ti等)、SiON、SiOC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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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、ジルコニアを含有するガス、有機物を含有するガスであってよい。

50

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、O₂ ガス、CO₂ ガス、NO ガス、SO₂ ガス、N₂ ガス、H₂ ガス、NH₃ ガス等が用いられ得る。なお、第 3 のガスにオゾンガス (O₃ 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 11 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 10 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 10 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 10 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 10 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。

20

【 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 10 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 11 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。

【 0 1 0 6 】

図 11 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 10、図 11 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 10 の線分 L P 2、図 11 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 10、図 11 の線分 L P 3)。

30

【 0 1 0 8 】

一実施形態では、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 が最初に実行される時点では、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 が最初に実行さ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 TM 2 の時点で、第 1 領域 L a 上の第 1 膜 M 1 が全て除去されて第 1 領域 L a の表面 S F a は露出され、第 2 領域 L b 上には 3 原子層の第 2 膜 M 2 が形成されている。

【 0 1 1 1 】

工程 ST 5 は、図 9 の (a)、図 9 の (b)、図 10、図 11 に示すように、タイミング TM 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 TM 2 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 M 1 の膜厚、または予め設定された第 2 膜 M 2 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 ST 5 が、表面 S F a の第 1 膜 M 1 が全て除去されるタイミング TM 2 を過ぎても、継続して実行され得ることができる。この場合、図 9 の (a)、図 9 の (b) のタイミング T 2 以降と、図 10、図 11 の線分 L P 4 とに示すように、工程 ST 5 の一回の実行ごとに、第 1 領域 L a の（露出された）表面 S F a には第 2 膜 M 2 が 1 原子層ずつ順次形成され、第 2 領域 L b 上でも第 2 膜 M 2 が 1 原子層ずつ増えていく。10

【 0 1 1 2 】

図 9 の (a)、図 9 の (b) には、タイミング TM 2 以降で工程 ST 5 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 ST 5 がタイミング TM 2 以降で 3 回繰り返されることによって、第 1 領域 L a 上には 3 原子層の第 2 膜 M 2 が形成され、第 2 領域 L b 上には 6 原子層の第 2 膜 M 2 が形成される。

【 0 1 1 3 】

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 M 2 が形成される。すなわち、第 1 膜 M 1 の複数の膜厚に応じて第 2 膜 M 2 も複数の膜厚に形成され得る。20

【 0 1 1 4 】

工程 ST 1 a、工程 ST 2 a、工程 ST 2 c 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。

【 0 1 1 5 】

(実施例 1)

- ・ 第 1 領域 L a の材料 : Si N
- ・ 第 2 領域 L b の材料 : Si O₂

< 工程 ST 1 a >

- ・ 処理空間 S p 内の圧力 : 2 0 [mTorr]
- ・ 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]
- ・ 第 1 のガス流量 : C₄F₆ ガス (1 5 [sccm]) / Ar ガス (3 5 0 [sccm]) / O₂ ガス (2 0 [sccm])
- ・ ウエハ W の温度 : 2 0 0 []
- ・ 実行時間 : 1 0 [秒]

本実施例 1 で形成される第 1 膜 M 1 はフルオロカーボン膜である。

< 工程 ST 2 a >

- ・ 処理空間 S p 内の圧力 : 1 0 0 [mTorr]
- ・ 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 [sccm])
- ・ ウエハ W の温度 : 8 0 []
- ・ 実行時間 : 1 5 [秒]

< 工程 ST 2 c >

- ・ 処理空間 S p 内の圧力 : 2 0 0 [mTorr]
- ・ 第 1 の高周波電源 6 2 による電力 : 5 0 0 [W] (6 0 [MHz])
- ・ 第 2 の高周波電源 6 4 による電力 : 3 0 0 [W] (1 0 [kHz])
- ・ 第 1 のガス流量 : CO₂ ガス (3 0 0 [sccm])
- ・ 実行時間 : 5 [秒]

10

20

30

40

50

【0116】

(実施例2)

- ・第1領域L_aの材料: SiN
- ・第2領域L_bの材料: SiO₂

<工程ST1a>

- ・上記した第5工程および第6工程を用いたエッティ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M₁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: 30[m Torr]
- ・第1の高周波電源6₂による電力: 100[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のガス流量: C₄F₆ガス(16[sccm]) / Arガス(1000[sccm]) / O₂ガス(10[sccm])
- ・実行時間: 3[秒]

10

<第7工程>

- ・処理空間S_p内の圧力: 30[m Torr]
- ・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のガス流量: C₄F₆ガス(0[sccm]) / Arガス(1000[sccm]) / O₂ガス(0[sccm])
- ・実行時間: 5[秒]

20

<工程ST2a>

- ・処理空間S_p内の圧力: 100[m Torr]
- ・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]

30

<工程ST2c>

- ・処理空間S_p内の圧力: 200[m Torr]
- ・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のガス流量: CO₂ガス(300[sccm])
- ・実行時間: 5[秒]

【0117】

(実施例3)

- ・第1領域L_aの材料: SiN
- ・第2領域L_bの材料: SiO₂

40

<工程ST1a>

- ・上記した第5工程、第6工程を用いたエッティ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M₁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: 30[m Torr]
- ・第1の高周波電源6₂による電力: 100[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](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

10

20

30

40

50

程を備える、方法。

(付記 2)

被処理体を処理する方法であつて、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ALD(原子層堆積)により第1のALD膜を形成する工程と、第1領域の第1膜がALDを繰り返すことにより除去された後第1領域に第2のALD膜が形成される、方法。

(付記 3)

第1のALD膜の膜厚は第2のALD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領域をエッティングして、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。

10

【符号の説明】

【0123】

10 ... プラズマ処理装置、 12 ... 処理容器、 12e ... 排気口、 12g ... 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、 52a ... ガス導入口、 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、 82 ... ガス供給管、 BF ... 膜、 Cnt ... 制御部、 EL ... 被エッティング層、 Ela ... 主面、 Elb ... 側面、 ELC ... 底面、 ER ... 領域、 ESC ... 静電チャック、 FR ... フォーカスリング、 FW ... 主面、 G1 ... 第2のガス、 HP ... ヒータ電源、 HT ... 温度調節部、 La ... 第1領域、 Lb ... 第2領域、 LE ... 下部電極、 LP1 ... 線分、 LP1a ... 線分、 LP2 ... 線分、 LP2a ... 線分、 LP3 ... 線分、 LP4 ... 線分、 Ly1 ... 層、 Ly2 ... 層、 MK ... マスク、 MKa ... 側面、 MKb ... 表面、 M1 ... 第1膜、 M2 ... 第2膜、 MT ... 方法、 NC ... 堆積部、 OP ... 開口、 OPa ... 表面、 P1 ... プラズマ、 PD ... 載置台、 SFa ... 表面、 SFb ... 表面、 Sp ... 処理空間、 TM1 ... タイミング、 TM2 ... タイミング、 W ... ウエハ。

20

30

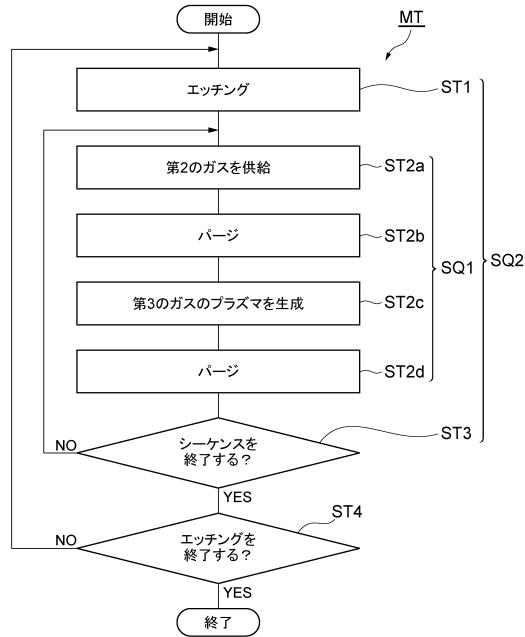
30

40

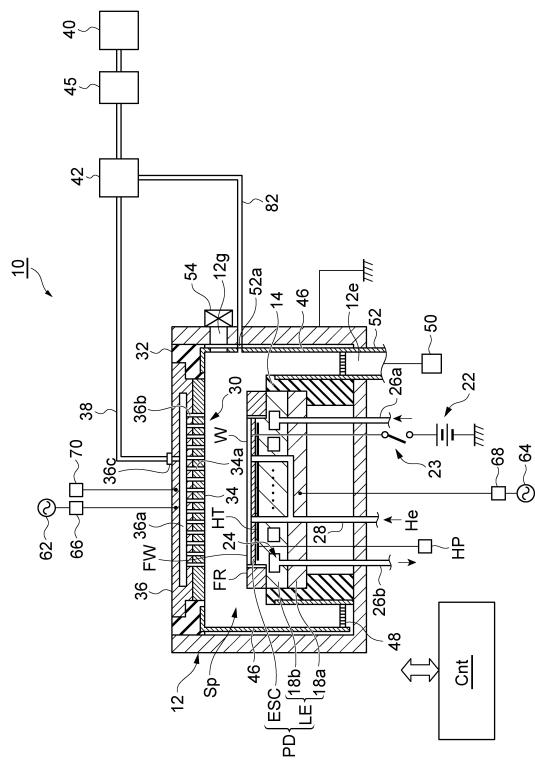
50

【図面】

【図 1】



【図 2】

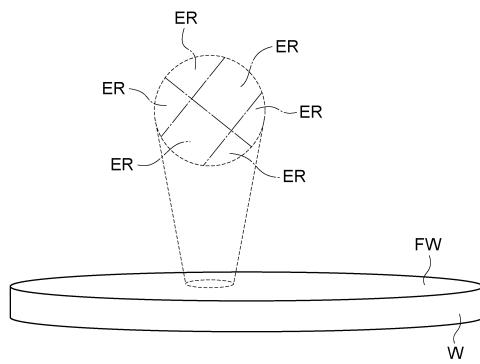


10

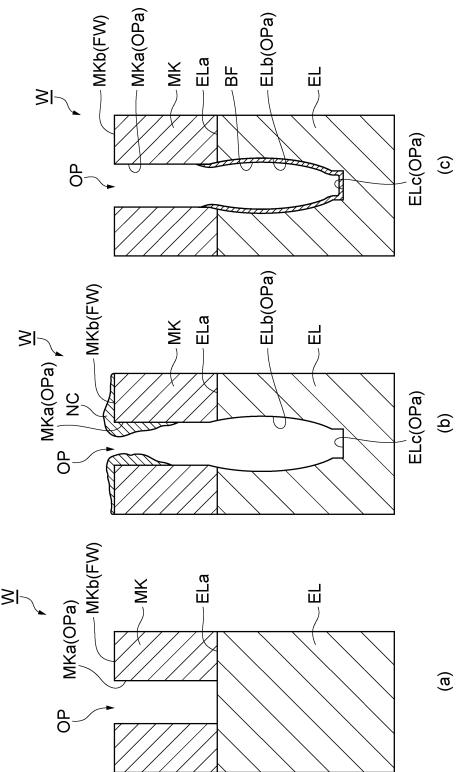
20

30

【図 3】



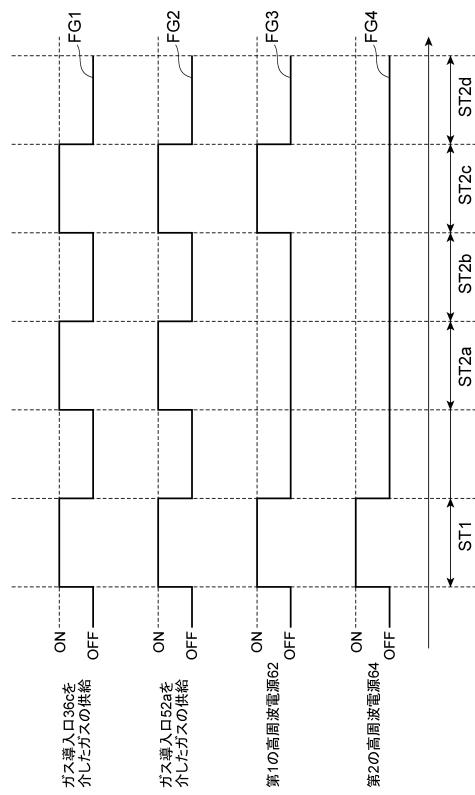
【図 4】



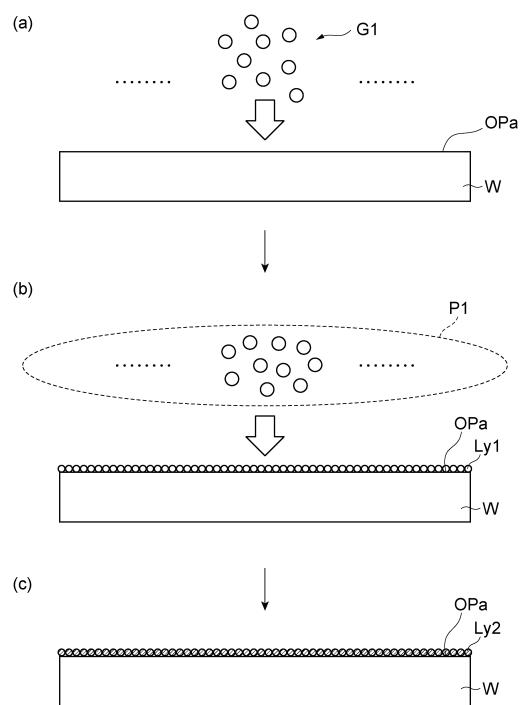
40

50

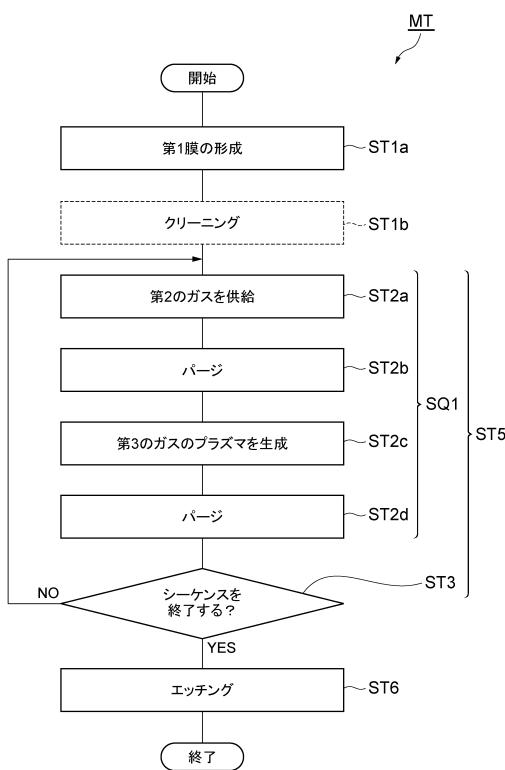
【図5】



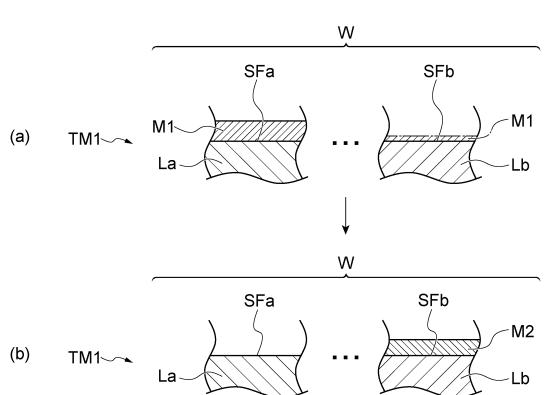
【図6】



【図7】



【図8】



10

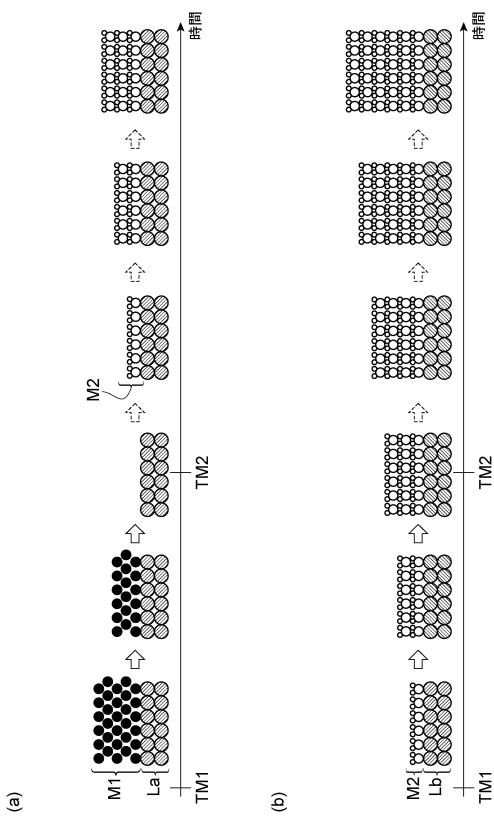
20

30

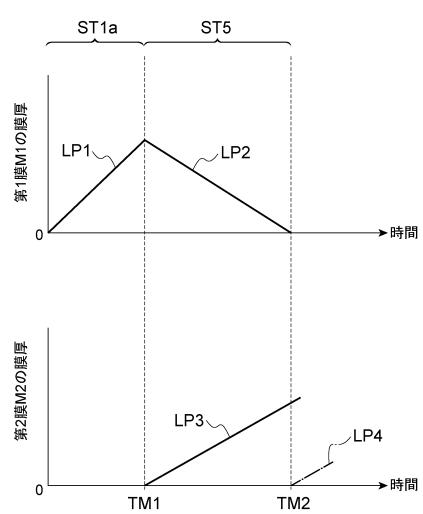
40

50

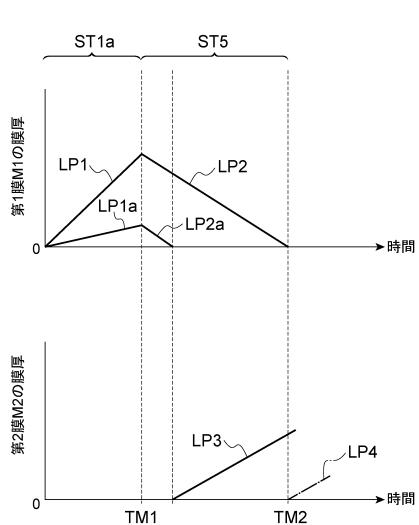
【図 9】



【図 10】



【図 11】



10

20

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 聰一郎

(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)

C 23 C 16 / 00 - 16 / 56

H 01 L 21 / 205

H 01 L 21 / 302

H 01 L 21 / 3065

H 01 L 21 / 31

H 01 L 21 / 365

H 01 L 21 / 461

H 01 L 21 / 469

H 01 L 21 / 86