

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6913569号  
(P6913569)

(45) 発行日 令和3年8月4日 (2021. 8. 4)

(24) 登録日 令和3年7月14日 (2021. 7. 14)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/3065 (2006. 01)	H O 1 L 21/302 I O 5 A
H O 1 L 21/31 (2006. 01)	H O 1 L 21/31 C
H O 1 L 21/316 (2006. 01)	H O 1 L 21/316 X
H O 1 L 21/318 (2006. 01)	H O 1 L 21/318 B
H O 1 L 21/768 (2006. 01)	H O 1 L 21/318 C
請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-162600 (P2017-162600)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成29年8月25日 (2017. 8. 25)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2019-41020 (P2019-41020A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成31年3月14日 (2019. 3. 14)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	令和2年3月23日 (2020. 3. 23)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100122507
			弁理士 柏岡 潤二
		(72) 発明者	田端 雅弘
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
			zタワー 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	久松 亨
			東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i
			zタワー 東京エレクトロン株式会社内
			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、  
複数のホールが表面に設けられた被処理体を提供する工程と、  
プラズマ C V D により前記ホールの内面に膜を形成する工程と、  
前記膜を等方的にエッチングする工程と、  
を含み、  
エッチングする前記工程は、  
窒素を含む第 1 のガスからプラズマを生成し、前記ホールの内面に混合層を形成する工程と、  
次いで、フッ素を含む第 2 のガスからプラズマを生成し、前記混合層を除去する工程と、  
を繰り返して、前記膜を等方的にエッチングする、  
方法。

【請求項 2】

膜を形成する前記工程とエッチングする前記工程とは、繰り返し実行される、  
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 2 のガスは、N F <sub>3</sub> ガスおよび O <sub>2</sub> ガスを含む、  
請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記第 2 のガスは、 $\text{NF}_3$  ガス、 $\text{O}_2$  ガス、 $\text{H}_2$  ガスおよび Ar ガスを含む、  
請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記第 2 のガスは、 $\text{CH}_3\text{F}$  ガス、 $\text{O}_2$  ガスおよび Ar ガスを含む、  
請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

膜を形成する前記工程は、  
前記ホールの内面に第 1 の膜を形成する段階と、  
前記第 1 の膜上に第 2 の膜を形成する段階と、  
を備え、  
エッチングする前記工程における前記第 1 の膜のエッチング耐性は、前記第 2 の膜のエッチング耐性よりも低い、  
請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の方法。

10

## 【請求項 7】

第 1 の膜を形成する前記段階は、  
前記被処理体にアミノシラン系ガスを吸着させることと、  
酸素を含むガスからプラズマを生成することと、を繰り返すことと、  
を含み、  
第 2 の膜を形成する前記段階は、プラズマ CVD により該第 2 の膜を形成する、  
請求項 6 に記載の方法。

20

## 【請求項 8】

被処理体を処理する方法であって、  
被処理体を提供する工程であって、該被処理体には複数のホールが表面に設けられて  
おり、該複数のホールは第 1 のホール幅を有する第 1 のホール及び該第 1 のホール幅より  
も大きい第 2 のホール幅を有する第 2 のホールを含む、該工程と、  
前記被処理体にシーケンスを実行する工程と、  
を備え、

前記シーケンスは、  
前記複数のホールのそれぞれの内面に膜を形成する工程であって、前記第 1 のホール  
に形成される該膜の厚さが前記第 2 のホールに形成される該膜の厚さよりも小さくなるよ  
うに該膜を形成する、該工程と、

30

前記膜を等方的にエッチングする工程であって、該エッチング後における前記第 1 の  
ホール幅と前記第 2 のホール幅との差は、膜を形成する前記工程の開始時における該第 1  
のホール幅と該第 2 のホール幅との差よりも小さく、該エッチング後における該第 1 のホ  
ール幅及び該第 2 のホール幅のそれぞれは、膜を形成する該工程の開始時における該第 1  
のホール幅及び該第 2 のホール幅のそれぞれよりも狭い、該工程と、  
を含む、  
方法。

40

## 【請求項 9】

被処理体を処理する方法であって、  
被処理体を提供する工程であって、該被処理体には複数のホールが表面に設けられて  
おり、該複数のホールは第 1 のホール幅を有する第 1 のホール及び該第 1 のホール幅より  
も大きい第 2 のホール幅を有する第 2 のホールを含む、該工程と、  
前記被処理体にシーケンスを実行する工程と、  
を備え、

前記シーケンスは、  
前記複数のホールのそれぞれの内面に膜を形成する工程であって、前記第 1 のホール  
に形成される該膜の厚さが前記第 2 のホールに形成される該膜の厚さよりも小さくなるよ  
うに該膜を形成する、該工程と、

50

前記膜を等方的にエッチングする工程であって、該エッチング後における前記第 1 のホール幅と前記第 2 のホール幅との差は、膜を形成する前記工程の開始時における該第 1 のホール幅と該第 2 のホール幅との差よりも小さい、該工程と、を含む、  
方法（ただし、前記エッチング後において相互に隣接するホール間の距離が前記被処理体内で均一になる場合を除く）。

【請求項 10】

膜を形成する前記工程は、プラズマ CVD による成膜処理を含む、  
請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記膜は、シリコンを含有する、  
請求項 8 から 10 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記シーケンスは、繰り返し実行される、  
請求項 8 から 11 の何れか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、被処理体を処理する方法に関するものである。

【背景技術】

【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。当該エッチングとしてはプラズマエッチングが用いられ得る。プラズマエッチングに用いられるマスクは、フォトリソグラフィ技術によって形成される。従って、被処理層に形成されるパターンの限界寸法は、フォトリソグラフィ技術によって形成されるマスクの解像度に依存する。マスクのパターンの解像度には解像限界がある。電子デバイスの高集積化に対する要求が高まっており、解像限界よりも小さい寸法のパターンを形成することが要求されている。このため、特許文献 1 等のように、パターンの寸法形状を調整し、当該パターンの開口の幅を縮小する技術が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2016 / 0379824 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

パターン形成は、例えば  $\text{SiO}_2$  層等の被処理層に対して高詳細なホールを形成することによって成し得る。マスクのパターンの解像限界よりも小さな寸法を有するパターンを形成する場合、パターンのホールの高詳細な最小線幅 (CD: Critical Dimension) の制御が要求される。パターンが詳細であるほど、最小線幅のバラツキの影響が大きい。特に EUV リソグラフィ (EUV: Extreme Ultra Violet) の場合には、イニシャルの LCDU (local CD Uniformity) が低下し得る。従って、例えば  $\text{SiO}_2$  等の被処理層を有する被処理体上のパターン形成において、高集積化に伴う微細化のために、最小線幅のバラツキを高精度に抑制する方法の実現が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一態様においては、被処理体を処理する方法が提供される。被処理体には複数のホールが被処理体の表面に設けられている。この方法は、ホールの内面に対して膜を成膜する第 1 工程と、膜を等方的にエッチングする第 2 工程と、を含む第 1 シーケンスを備え、第 1 工

10

20

30

40

50

程は、プラズマCVD法を用いた成膜処理を含み、膜は、シリコンを含有する。

【0006】

上記方法では、第1工程はプラズマCVD(plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition)法を用いた成膜処理を含むので、ホール幅が比較的狭いホールに対しては比較的薄い膜厚の膜が形成され、ホール幅が比較的広いホールに対しては比較的厚い膜厚の膜が形成される。従って、複数のホールにおいてホール幅にバラツキが生じていても、当該バラツキは第1工程の成膜処理によって低減され得る。更に、第2工程では第1工程によって形成された膜を等方的にエッチングするので、第1工程により形成された膜によってホール幅のバラツキが低減された状態を維持しつつホール幅の調節が可能となる。

【0007】

一実施形態では、第1シーケンスは、繰り返し実行される。

このように、第1シーケンスが繰り返し実行されるので、比較的薄い膜厚の膜を第1工程において形成し第1シーケンスを繰り返し実行することによって最終的に所望とする膜厚の膜を形成することができる。これにより、ホール幅の比較的狭いホールにおいて、第1工程によって形成される膜によってホールの開口が閉塞される事態が十分に回避され得る。

【0008】

一実施形態において、第2工程は、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第1のガスのプラズマを生成し第1のガスのプラズマに含まれるイオンを含む混合層をホールの内面の原子層に等方的に形成する第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、第4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第2のガスのプラズマに含まれるラジカルによって混合層を除去する第5工程と、第5工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第6工程と、を含む第2シーケンスを繰り返し実行し、膜を原子層ごとに除去することによって膜を等方的にエッチングし、第1のガスは、窒素を含み、第2のガスは、フッ素を含み、第5工程において生成される第2のガスのプラズマは、シリコンの窒化物を含む混合層を除去するラジカルを含む。このように、ALE(Atomic Layer Etching)法と同様の方法によって、第1工程によって形成された膜の表面が等方的に改質されて膜の表面に混合層が等方的に形成された後に当該混合層が全て除去されるので、第2工程において実行されるエッチングによって第1工程において形成された膜が等方的に均一に除去され得る。

【0009】

一実施形態において、第2のガスは、 $\text{NF}_3$ ガスおよび $\text{O}_2$ ガスを含む混合ガス、 $\text{NF}_3$ ガス、 $\text{O}_2$ ガス、 $\text{H}_2$ ガスおよびArガスを含む混合ガス、 $\text{CH}_3\text{F}$ ガス、 $\text{O}_2$ ガスおよびArガスを含む混合ガスであり得る。このように、フッ素を含有する第2のガスが実現され得る。

【0010】

一実施形態において、膜は、第1の膜および第2の膜を備え、第1工程は、ホールの内面に第1の膜を成膜する第7工程と、第1の膜上に第2の膜を成膜する第8工程と、を備え、第2工程において実行されるエッチングに対するエッチング耐性は、第1の膜の方が第2の膜よりも低い。

比較的ホール幅が狭く第1工程で比較的膜厚の薄い膜が形成されたホール(第1ホールという)において第2の膜が第2工程で除去されても、この時点において、比較的ホール幅が広く第1工程で比較的膜厚の厚い膜が形成されたホール(第2ホールという)では第2の膜の一部が残存し得る。このような状態から、第2工程におけるエッチングが更に継続して行われる場合、第1の膜のエッチング耐性が第2の膜のエッチング耐性よりも低いので、第1ホールの方が第2ホールよりも速くエッチングが進行する。従って、比較的エッチング耐性の低い第1の膜と比較的にエッチング耐性の高い第2の膜とを用いることによって、第1ホールと第2ホールとの間のホール幅のバラツキがより効果的に低減され得る。

【0011】

一実施形態において、第7工程は、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第3のガスを供給する第9工程と、第9工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第10工程と、第10工程の実行後に、処理容器内で第4のガスのプラズマを生成する第11工程と、第11工程の実行後に、処理容器内の空間をパージする第12工程と、を含む第3シーケンスを繰り返し実行することによって第1の膜を成膜し、第8工程は、プラズマCVDを用いて第2の膜を成膜し、第3のガスは、アミノシラン系ガスを含み、第4のガスは、酸素原子を含有するガスを含み、第9工程は、第3のガスのプラズマを生成しない。このように、ALD (Atomic Layer Deposition) 法と同様の方法によって第1の膜が形成されるので、膜厚の比較的に薄い第1の膜が第7工程においてコンフォーマルに形成され得る。このため、第2の膜がプラズマCVD法によって形成されても、第1の膜と第2の膜とを備える膜の膜厚の全体が効果的に制御され得る。

10

#### 【0012】

一実施形態において、第3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3のガスを用いてシリコンの反応前駆体の形成が行える。

#### 【0013】

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。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

以上説明したように、被処理体上のパターン形成において高精度の最小線幅のバラツキを抑制する方法が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0015】

【図1】図1は、一実施形態に係る方法の一の部分を示す流図である。

【図2】図2は、図1に示す方法の適用対象である被処理体を例示する断面図である。

【図3】図3は、図1に示す方法の実行に用いることが可能なプラズマ処理装置の一例を示す図である。

30

【図4】図4は、図1に示す工程において膜が形成された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に示すシーケンスを繰り返し実行する場合におけるホール幅の変化の様子を模式的に示す図である。

【図6】図6は、図1に示す工程におけるエッチングの等方性と圧力との関係を示す図である。

【図7】図7は、図1に示す方法に含まれるエッチング工程の他の一例を示す流図である。

【図8】図8は、図7に示す方法における表面改質後の被処理体の状態を示す断面図である。

40

【図9】図9は、図7に示すシーケンスにおける表面改質の自己制御性を示す図である。

【図10】図10は、(a)部、(b)部、(c)部を備え、図7に示す工程におけるエッチングの原理を示す図である。

【図11】図11は、図7に示すシーケンスの実行中における膜に対するエッチング量と膜に形成される混合層の厚みとの変化を示す図である。

【図12】図12は、図1に示す成膜工程において二層の膜が形成された後の被処理体の状態を示す断面図である。

【図13】図13は、図1に示す成膜工程において二層の膜を形成する場合の一例を示す流図である。

【図14】図14は、成膜時における酸素の添加量と膜のエッチング耐性との相関を示す

50

図である。

【図 1 5】図 1 5 は、図 1 に示す成膜工程が二層の膜を形成する場合であって図 1 に示すシーケンスを繰り返し実行する場合に生じ得るホール幅の変化の様子を模式的に示す図である。

【図 1 6】図 1 6 は、図 1 3 に示す成膜工程の他の一例を示す流図である。

【図 1 7】図 1 7 は、( a ) 部、( b ) 部、( c ) 部を備え、図 1 6 に示す工程における膜の形成の原理を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、図面を参照して種々の実施形態について詳細に説明する。なお、各図面において同一または相当の部分に対しては同一の符号を附することとする。図 1 は、一実施形態に係る方法（以下、方法 M T という）の一の部分を示す流図である。図 1 に示す方法 M T は、被処理体（以下、ウエハ W という）を処理する方法の一実施形態である。図 2 は、図 1 に示す方法 M T の適用対象であるウエハ W を例示する断面図である。

【 0 0 1 7 】

図 2 に示すウエハ W は、被処理層 E L と、被処理層 E L 上（被処理層 E L の表面 E L 1 ）に設けられたマスク M K と、マスク M K に設けられたホール（ホール（hole）とは、例えばホール H L 1、ホール H L 2 等であり、本実施形態においては、孔、穴、窪み、凹部等その他類似の形状を含み得る。以下同様。）とを備える。ウエハ W には複数のホールがウエハ W の表面に設けられている。本実施形態では、ホールはマスク M K に設けられているが、ホールがマスク M K に設けられている構成に限られない。

【 0 0 1 8 】

被処理層 E L は、例えば S i 反射防止膜、すなわち S i A R C ( A n t i R e f l e c t i o n C o a t i n g ) 膜である。マスク M K の材料は、一実施形態においてレジストを含む。マスク M K には、開口を提供するパターンのホール（ウエハ W の表面に設けられたホールと同じ意味）がフォトリソグラフィによって形成されている。マスク M K のホールは、概ねウエハ W の表面の全体に亘って形成されている。図 2 に示すウエハ W のホール H L 1、ホール H L 2 は、互いにホール幅が異なる。ホール H L 1 はホール幅 W W 1 a を有し、ホール H L 2 はホール幅 W W 1 b を有する。図 2 に示すホール H L 1、ホール H L 2 において、ホール幅 W W 1 a の値は、ホール幅 W W 1 b の値よりも小さい。

【 0 0 1 9 】

方法 M T（被処理体を処理する方法）は、プラズマ処理装置 1 0 によって実行される。図 3 は、図 1 に示す方法の実行に用いることが可能なプラズマ処理装置の一例を示す図である。図 3 には、ウエハ W を処理する方法 M T の種々の実施形態で利用可能なプラズマ処理装置 1 0 の断面構造が概略的に示されている。図 3 に示すプラズマ処理装置 1 0 は、I C P ( I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a ) 型のプラズマ源を備える。プラズマ処理装置 1 0 は、金属製（一実施形態において例えばアルミニウム製）の筒状（一実施形態において例えば円筒状）に形成された処理容器 1 9 2 を備える。処理容器 1 9 2 は、プラズマ処理が行われる処理空間 S p を画成する。処理容器 1 9 2 の形状は円筒状に限られるものではなく、一実施形態において例えば箱状等の角筒状であってもよい。プラズマ処理装置 1 0 のプラズマ源は、I C P 型に限るものではなく、例えば、E C R ( E l e c t r o n C y c l o t r o n R e s o n a n c e ) 型、C C P ( C a p a c i t i v e l y C o u p l e d P l a s m a ) 型や、マイクロ波を用いたもの等であることができる。

【 0 0 2 0 】

処理容器 1 9 2 の底部には、ウエハ W を載置するための載置台 P D が設けられている。載置台 P D は、静電チャック E S C、下部電極 L E を備える。下部電極 L E は、第 1 プレート 1 8 a、第 2 プレート 1 8 b を備える。処理容器 1 9 2 は、処理空間 S p を画成する。

【 0 0 2 1 】

支持部 1 4 は、処理容器 1 9 2 の内側において、処理容器 1 9 2 の底部上に設けられる。支持部 1 4 は、一実施形態において例えば略円筒状の形状を備える。支持部 1 4 は、一実

10

20

30

40

50

施形態において例えば絶縁材料から構成される。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 192 内において、処理容器 192 の底部から鉛直方向（処理容器 192 の天井の側（具体的には例えば板状誘電体 194 の側）から静電チャック E S C 上に載置されたウエハ W の表面に向かう方向）に延在する。

【0022】

載置台 P D は、処理容器 192 内に設けられる。載置台 P D は、支持部 14 によって支持される。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 は、被処理体である。載置台 P D は、下部電極 L E および静電チャック E S C を備える。

【0023】

下部電極 L E は、第 1 プレート 18 a および第 2 プレート 18 b を含む。第 1 プレート 18 a および第 2 プレート 18 b は、一実施形態において例えばアルミニウム等の金属から構成される。第 1 プレート 18 a および第 2 プレート 18 b は、一実施形態において例えば略円盤状の形状を備える。第 2 プレート 18 b は、第 1 プレート 18 a 上に設けられる。第 2 プレート 18 b は、第 1 プレート 18 a に電氣的に接続される。

10

【0024】

静電チャック E S C は、第 2 プレート 18 b 上に設けられる。静電チャック E S C は、一对の絶縁層の間、または、一对の絶縁シートの間において、導電膜の電極が配置された構造を備える。直流電源 22 は、スイッチ 23 を介して、静電チャック E S C の電極に電氣的に接続される。静電チャック E S C は、直流電源 22 からの直流電圧によって生じる静電力によって、ウエハ W を吸着する。これによって、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

【0025】

フォーカスリング F R 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、第 2 プレート 18 b の周縁部上に配置される。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、一実施形態において例えば、石英から構成され得る。

【0026】

冷媒流路 24 は、第 2 プレート 18 b の内部に設けられる。冷媒流路 24 は、温調機構を構成する。冷媒流路 24 には、処理容器 192 の外部に設けられるチラーユニットから配管 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 E S C によって支持されるウエハ W の温度が制御される。ガス供給ライン 28 は、伝熱ガス供給機構からの伝熱ガス、一実施形態において例えば 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。

30

【0027】

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 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 の温度が調節され、静電チャック E S C 上に載置されるウエハ W の温度が調節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 18 b 内に埋め込まれていることもできる。

40

【0028】

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。

【0029】

板状誘電体 194 は、載置台 P D の上方において、載置台 P D と対向配置される。下部電極 L E と板状誘電体 194 とは、互いに略平行に設けられる。板状誘電体 194 と下部電極 L E との間には、処理空間 S p が提供される。処理空間 S p は、プラズマ処理をウエハ

50

Wに行うための空間領域である。

【0030】

プラズマ処理装置10では、処理容器192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192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、一実施形態において例えば、石英のように酸素を含む材料から構成され得る。

【0031】

排気プレート48は、処理容器192の底部側であって、且つ、支持部14と処理容器192の側壁との間に設けられている。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って構成され得る。排気口12eは、排気プレート48の下方において、処理容器192に設けられている。排気装置50は、排気管52を介して排気口12eに接続される。排気装置50は、ターボ分子ポンプ等の真空ポンプを備えており、処理容器192内の空間を所望の真空度まで減圧することができる。高周波電源64は、ウエハWにイオンを引き込むための高周波電力、すなわち高周波バイアス電力を発生する電源であり、 $400[kHz] \sim 40.68[MHz]$ の範囲内の周波数、一例においては $13[MHz]$ の高周波バイアス電力を発生する。高周波電源64は、整合器68を介して下部電極LEに接続される。整合器68は、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とを整合させるための回路である。

【0032】

処理容器192の天井部には、一実施形態において例えば石英ガラスやセラミック等で構成された板状誘電体194が載置台PDに対向するように設けられている。具体的には、板状誘電体194は、一実施形態において例えば円板状に形成され、処理容器192の天井部に形成された開口を塞ぐように気密に取り付けられている。処理空間Spは、プラズマ源によってプラズマが生成される空間である。処理空間Spは、ウエハWが載置される空間である。

【0033】

処理容器192には、複数のガス種の処理ガス(一実施形態において例えば、後述の処理ガスG1~処理ガスG8)を供給するガス供給部120が設けられている。ガス供給部120は、上述した処理空間Spへ、各種の処理ガスを供給する。処理容器192の側壁部にはガス導入口121が形成されており、ガス導入口121にはガス供給配管123を介してガス供給源122が接続されている。ガス供給配管123の途中には各種の処理ガスの流量を制御する流量制御器(例えば、マスフローコントローラ124、および、開閉バルブ126)が介在している。このようなガス供給部120によれば、ガス供給源122から出力される各種の処理ガスは、マスフローコントローラ124によって予め設定された流量に制御されて、ガス導入口121から処理容器192の処理空間Spへ供給される。

【0034】

なお、図3では説明を簡単にするため、ガス供給部120を一系統のガスラインを用いて表現しているが、ガス供給部120は、複数のガス種を供給する構成を備える。図3に示すガス供給部120は、一例として、処理容器192の側壁部からガスを供給する構成を備えているが、ガス供給部120は、図3に示す構成に限られない。例えば、ガス供給部120は、処理容器192の天井部からガスを供給する構成を備えることもできる。ガス供給部120がこのような構成を備える場合には、例えば、板状誘電体194の例えば中央部にガス導入口が形成され、このガス導入口からガスが供給され得る。

【0035】

処理容器192の底部には、処理容器192内の雰囲気気を排出する排気装置50が排気管52を介して接続されている。排気装置50は、例えば真空ポンプによって構成され、処

10

20

30

40

50



理容器 192 内の圧力を予め設定された圧力にし得る。

【0036】

処理容器 192 の側壁部にはウエハ搬出入口 134 が設けられており、ウエハ搬出入口 134 にはゲートバルブ 136 が設けられている。例えばウエハ W が搬入される際には、ゲートバルブ 136 が開かれ、図示しない搬送アーム等の搬送機構によってウエハ W が処理容器 192 内の載置台 PD 上に載置された後に、ゲートバルブ 136 が閉じられて、ウエハ W の処理が開始される。

【0037】

処理容器 192 の天井部には、板状誘電体 194 の上側面（外側面）に、平面状の高周波アンテナ 140 と、高周波アンテナ 140 を覆うシールド部材 160 とが設けられる。一実施形態における高周波アンテナ 140 は、板状誘電体 194 の中央部に配置されている内側アンテナ素子 142 A と、内側アンテナ素子 142 A の外周を囲むように配置されている外側アンテナ素子 142 B とを備える。内側アンテナ素子 142 A、外側アンテナ素子 142 B のそれぞれは、一実施形態において例えば、銅、アルミニウム、ステンレス等の導体であり、渦巻きコイル状の形状を備える。

10

【0038】

内側アンテナ素子 142 A、外側アンテナ素子 142 B は、共に、複数の挟持体 144 に挟持されて一体となっている。挟持体 144 は、一実施形態において例えば、棒状の形状を備えている。挟持体 144 は、内側アンテナ素子 142 A の中央付近から外側アンテナ素子 142 B の外側に張り出すように放射線状に配置されている。

20

【0039】

シールド部材 160 は、内側シールド壁 162 A と外側シールド壁 162 B とを備える。内側シールド壁 162 A は、内側アンテナ素子 142 A を囲むように、内側アンテナ素子 142 A と外側アンテナ素子 142 B との間に設けられている。外側シールド壁 162 B は、外側アンテナ素子 142 B を囲むように設けられており、筒状の形状を備える。従って、板状誘電体 194 の上側面は、内側シールド壁 162 A の内側の中央部（中央ゾーン）と、内側シールド壁 162 A と外側シールド壁 162 B との間の周縁部（周縁ゾーン）とに分けられる。

【0040】

内側アンテナ素子 142 A 上には、内側シールド壁 162 A の開口を塞ぐように円板状の内側シールド板 164 A が設けられている。外側アンテナ素子 142 B 上には、内側シールド壁 162 A と外側シールド壁 162 B との間の開口を塞ぐようにドーナツ板状の外側シールド板 164 B が設けられている。

30

【0041】

シールド部材 160 の形状は、円筒状に限られるものではない。シールド部材 160 の形状は、一実施形態において例えば、角筒状等の他の形状であることができ、または、処理容器 192 の形状に合わせられたものであることができる。ここでは、処理容器 192 が一実施形態において例えば略円筒状の形状を備えるので、当該円筒形状に合わせてシールド部材 160 も略円筒状の形状を備える。処理容器 192 が略角筒状の形状を備えている場合には、シールド部材 160 も略角筒状の形状を備える。

40

【0042】

内側アンテナ素子 142 A、外側アンテナ素子 142 B のそれぞれには、高周波電源 150 A、高周波電源 150 B のそれぞれが別々に接続されている。これにより、内側アンテナ素子 142 A、外側アンテナ素子 142 B のそれぞれには、同じ周波数または異なる周波数の高周波を印加できる。例えば、高周波電源 150 A から一実施形態において例えば 27 [MHz] 等の周波数の高周波が予め設定されたパワー [W] で内側アンテナ素子 142 A に供給されると、処理容器 192 内に形成された誘導磁界によって、処理容器 192 内に導入されたガスが励起され、ウエハ W 上の中央部にドーナツ型のプラズマが生成され得る。また、高周波電源 150 B から一実施形態において例えば 27 [MHz] 等の周波数の高周波が予め設定されたパワー [W] で外側アンテナ素子 142 B に供給されると

50

、処理容器 192 内に形成された誘導磁界によって、処理容器 192 内に導入されたガスが励起され、ウエハ W 上の周縁部に別のドーナツ型のプラズマが生成され得る。高周波電源 150 A、高周波電源 150 B のそれぞれから出力される高周波は、上述した周波数に限られるものではなく、様々な周波数の高周波が、高周波電源 150 A、高周波電源 150 B のそれぞれから供給され得る。なお、高周波電源 150 A、高周波電源 150 B のそれぞれから出力される高周波に応じて、内側アンテナ素子 142 A、外側アンテナ素子 142 B の電氣的長さを調節する必要がある。内側シールド板 164 A、外側シールド板 164 B のそれぞれでは、アクチュエータ 168 A、アクチュエータ 168 B によって別々に高さが調節できる。

#### 【0043】

制御部 C n t は、プロセッサ、記憶部、入力装置、表示装置等を備えるコンピュータであり、プラズマ処理装置 10 の後述する各部を制御する。制御部 C n t は、マスフローコントローラ 124、開閉バルブ 126、高周波電源 150 A、高周波電源 150 B、直流電源 22、スイッチ 23、排気装置 50、高周波電源 64、整合器 68、静電チャック E S C、ヒータ電源 H P、チラーユニット等に接続されている。制御部 C n t は、方法 M T 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。制御部 C n t からの制御信号により、プラズマ処理装置 10 の各部を制御する。制御部 C n t は、例えば、制御部 C n t からの制御信号により、ガス供給源 122 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、高周波電源 150 A および高周波電源 150 B からの電力供給、高周波電源 64 からの電力供給、ヒータ電源 H P からの電力供給、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。

#### 【0044】

図 1 に戻り、プラズマ処理装置 10 を備える処理システム 1 において実施される形態を例にとって、方法 M T について詳細に説明する。方法 M T は、ホール幅のバラツキを調節する処理方法（被処理体を処理する方法）である。なお、方法 M T は、プラズマ処理装置 10 とは異なる他のプラズマ処理装置において実行されることも可能である。方法 M T は、図 1 に示すように、シーケンス S Q 1、工程 S T 3 を備える。シーケンス S Q 1 は、工程 S T 1（第 1 工程）、工程 S T 2（第 2 工程）を備える。まず、工程 S T 1 の実行前に、ウエハ W がプラズマ処理装置 10 の処理容器 192 内に搬入され、更に、プラズマ処理装置 10 の処理容器 192 内に搬入されたウエハ W は、静電チャック E S C 上に位置合わせされて載置される。

#### 【0045】

工程 S T 1 は、ウエハ W の表面のホールの内面に対して膜を成膜する。工程 S T 1 は、プラズマ C V D（plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition）法を用いた成膜処理を含む。一実施形態において例えば、工程 S T 1 では、静電チャック E S C 上にウエハ W が載置された後、ウエハ W が収容されているプラズマ処理装置 10 の処理容器 192 内において処理ガス G 1 のプラズマを生成し、プラズマ C V D 法によってウエハ W の表面（マスク M K の表面 M K 1、ホール（ホール H L 1、ホール H L 2 を含む。以下同様。）の内面（側面および底面））に対して膜 L A を形成する成膜処理を含む。工程 S T 1 によって形成される膜 L A は、シリコン酸化物を含有し、一実施形態において例えば S i O<sub>2</sub> を含む得る。

#### 【0046】

工程 S T 1 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 192 内に処理ガス G 1 を供給し、処理ガス G 1 のプラズマを生成する。処理ガス G 1 は、堆積性が優位なガス種を含有し、一実施形態において例えばシリコンを含有する。処

10

20

30

40

50

理ガスG1は、一実施形態において例えば、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{He}$ の混合ガス（ガス流量は一実施形態において例えば25[sccm]（ $\text{SiCl}_4$ ）、100[sccm]（ $\text{He}$ ））、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Ar}$ の混合ガス（ガス流量は一実施形態において例えば20[sccm]（ $\text{SiCl}_4$ ）、100[sccm]（ $\text{CH}_4$ ）、100[sccm]（ $\text{H}_2$ ）、800[sccm]（ $\text{Ar}$ ））、等であり得る。ガス供給源122の複数のガスソースのうち選択したガスソースから処理ガスG1を処理容器192内に供給する。高周波電源150Aおよび高周波電源150Bから高周波電力（一実施形態において例えば60[MHz]、300~1000[W]）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192内の処理空間Spの圧力を予め設定された値（一実施形態において例えば50[mTorr]）に設定する。工程ST1の実行時間は、一実施形態において例えば60[s]である。処理ガスG1は、堆積性が優位なガス種を含有するので、工程ST1によって形成される膜LAの膜厚は、図4に示すように、ホール幅の比較的狭いホールHL1の内面においては比較的薄く、ホール幅の比較的広いホールHL2の内面においては比較的厚い。図4は、図1に示す工程において膜が形成された後のウエハWの状態を示す断面図である。ホールHL1の内面に形成される膜LAの膜厚WF1aの値は、ホールHL2の内面に形成される膜LAの膜厚WF1bの値よりも小さい。

#### 【0047】

工程ST1に引き続く工程ST2において、膜LAの膜厚を調節する。より具体的に、工程ST2では、膜LAを等方的にエッチングする。工程ST2では、膜LAが等方的にエッチングされることによって、膜LAの膜厚が調節される。工程ST2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192内に処理ガスG2を供給し、処理ガスG2のプラズマを生成する。処理ガスG2は、フッ素を含み、一実施形態において例えば、 $\text{Cl}_2$ ガス（一実施形態においてガス流量は例えば200[sccm]）、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{Ar}$ の混合ガス（一実施形態においてガス流量は例えば40[sccm]（ $\text{C}_4\text{F}_8$ ）、200[sccm]（ $\text{Ar}$ ））、等であり得る。ガス供給源122の複数のガスソースのうち選択したガスソースから処理ガスG2を処理容器192内に供給する。高周波電源150Aおよび高周波電源150Bから高周波電力（一実施形態において例えば60[MHz]、500[W]）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192内の処理空間Spの圧力を予め設定された値（一実施形態において例えば400[mTorr]）に設定する。工程ST2の実行時間は、一実施形態において例えば30[s]である。

#### 【0048】

ホール幅が比較的狭いホールHL1に対し工程ST1において形成する膜LAの膜厚が比較的厚い場合には、ホールHL1の開口が膜LAによって閉塞されることがあり得る。このような場合を回避するために、工程ST1において形成する膜LAの膜厚を、ホールHL1の開口が閉塞しない程度に十分に薄く形成し、膜LAの膜厚が所望の値に至るまで、工程ST1および工程ST2のシーケンスSQ1（第1シーケンス）を繰り返す。このように、工程ST1において形成する膜LAの膜厚を十分に薄くしつつシーケンスSQ1を繰り返すことによって、ホールの開口を閉塞させることなく、ホールの内面に所望とする膜厚の膜LAを形成することが可能となる。

#### 【0049】

シーケンスSQ1におけるホール幅の変化を図5を参照して説明する。図5は、図1に示すシーケンスを繰り返し実行する場合に生じるホール幅の変化の様子を模式的に示す図である。線G1aは、ホールHL1のホール幅の変化を示しており、線G2aは、ホールHL2のホール幅の変化を示している。工程ST1において膜LAが形成される場合、ホール幅の比較的狭いホールHL1においては膜LAの膜厚は比較的薄く、ホール幅の比較的広いホールHL2においては膜LAの膜厚は比較的厚いので、工程ST1の終了時において、ホールHL2におけるホール幅とホールHL1におけるホール幅との差（差H2a）は、工程ST1の開始時における当該差（差H1a）よりも小さい。工程ST1に引き続く工程ST2では等方的なエッチングが行われるので、ホールHL2のホール幅

10

20

30

40

50

とホールH L 1のホール幅との差(差H 2 a)が一定に保たれつつ、膜L Aがエッチングされる。従って、工程S T 2の終了時におけるホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差は、工程S T 2の開始時と同じく差H 2 aが維持される。このように、シーケンスS Q 1が実行される毎に、ホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差が段階的に縮小され、シーケンスS Q 1が複数回実行されることによって、当該差が、所望とする範囲内に収束され、ウエハWのホールのバラツキが十分に低減され得る。

#### 【0050】

次に、工程S T 2のエッチングが等方性を有するための条件について説明する。図6は、図1に示す工程S T 2におけるエッチングの等方性と圧力との関係を示す図である。図6の縦軸はエッチング量[nm]を表しており、図6の横軸は処理空間S pの圧力[m T o r r]を表している。図6の線G R aはホールの底面側(縦)のエッチング量の変化を表しており、図6の線G R bはホールの側面側(横)のエッチング量の変化を表しており、図6の線G R cはホールの底面側(縦)のエッチング量をホールの側面側(横)のエッチング量で割った値(縦横比)の変化を表している。図6に示すように、処理空間S pの圧力が200[m T o r r]以上の比較的に高い圧力(一実施形態において例えば400[m T o r r]程度)の場合に、工程S T 2において、十分に等方的なエッチングが実現され得る。

#### 【0051】

<工程S T 2の変形例>工程S T 2の等方的なエッチングは、一実施形態において例えば図7に示す方法によって実現され得る。図7に示す方法は、A L E (Atomic Layer Etching)法と同様の方法によって、ホール幅の大小、および、ホールの疎密によらずに、等方的に均一に膜L Aをエッチングする方法である。なお、工程S T 2の等方的なエッチングは、図7に示す方法に限られない。図7は、図1に示す方法に含まれる工程S T 2の他の一例を示す流図である。図7に示す工程S T 2は、シーケンスS Q 2(第2シーケンス)、工程S T 2 eを備える。シーケンスS Q 2は、工程S T 2 a(第3工程)、工程S T 2 b(第4工程)、工程S T 2 c(第5工程)、工程S T 2 d(第6工程)を備える。

#### 【0052】

工程S T 2 aは、ウエハWが收容されたプラズマ処理装置10の処理容器192内に処理ガスG 3(第1のガス)のプラズマを生成し、処理ガスG 3のプラズマに含まれるイオンを含む混合層M Xをホールの内面の原子層に対して等方的に均一に形成する。工程S T 2 aでは、膜L Aの表面の原子層に対し、処理ガスG 3のプラズマに含まれるイオンを含む混合層M Xを、等方的に均一に形成し得る。工程S T 2 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192内に処理ガスG 3を供給し、処理ガスG 3のプラズマを生成する。処理ガスG 3は、窒素を含み、一実施形態において例えば、N<sub>2</sub>ガス(ガス流量は一実施形態において例えば100[s c c m])を含み得る。具体的には、ガス供給源122の複数のガスソースのうち選択したガスソースから処理ガスG 3を処理容器192内に供給する。そして、高周波電源150 Aおよび高周波電源150 Bから高周波電力(一実施形態において例えば60[M H z], 600[W])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192内の処理空間S pの圧力を予め設定された値(一実施形態において例えば400[m T o r r])に設定する。このようにして、処理ガスG 3のプラズマが処理容器192内において生成される。工程S T 2 aの実行時間は、一実施形態において例えば400~600[s]である。

#### 【0053】

工程S T 2(特に工程S T 2 a)における処理空間S pの圧力の設定値は、図6に示すように、比較的に高く、200[m T o r r]以上であり、一実施形態において例えば400[m T o r r]であり得る。処理空間S pの圧力が、このように比較的に高い場合、処理ガスG 3のプラズマに含まれる窒素原子のイオン(以下、窒素イオンという)が等方的に膜L Aの表面に接触し、膜L Aの表面が窒素イオンによって等方的に均一に改質され、よって、図8に示すように、均一な(略同一の)厚みの混合層M Xが膜L Aの表面に様に形成される。図8は、図7に示す方法による表面改質後のウエハWの状態を示す断面図

である。

【0054】

工程ST2aでは、以上のようにして、処理ガスG3のプラズマが処理容器192内において生成され、処理ガスG3のプラズマに含まれる窒素イオンが、高周波バイアス電力による鉛直方向（処理容器192の天井の側（具体的には例えば板状誘電体194の側）から静電チャックESC上に載置されたウエハWの表面に向かう方向）への引き込みによって、膜LAの表面に接触し、膜LAの表面が等方的に均一に改質される。このように工程STaにおいて膜LAの表面が、ウエハWの表面に亘り均一な厚みの（略同一な厚みの）混合層MXとなる。処理ガスG3が窒素を含み膜LAがシリコンの酸化物（一実施形態において例えば $\text{SiO}_2$ ）を含むので、混合層MXの組成は、一実施形態において例えば $\text{SiN/SiO}_2$ （ $\text{SiON}$ ）であり得る。

10

【0055】

工程ST2aにおける処理時間は、ALE法の自己制御領域に至る時間以上の時間である。図9は、図7に示すシーケンスSQ2（特に工程ST2a）における表面改質の自己制御性を示す図である。図9の横軸は表面改質（より具体的には工程ST2aで行われる処理）の処理時間[s]を表し、図9の縦軸はエッチング量[nm]（工程ST2aによって表面改質された箇所の厚み）を表している。図9に示す結果は、処理空間Spの圧力を400[mTorr]とし、高周波電力の値を600[W]とし、高周波バイアス電力の値を50[W]として、工程ST2aを実行することによって得られた結果である。図9に示すように、工程ST2aによって行われる表面改質は自己制御性を伴う。すなわち、ALE法の自己制御領域に至る時間以上の時間をかけて表面改質を行えば、ホール幅の大小、および、ホールの疎密によらずに、等方的に、均一に表面改質が成され、等方的な、均一な混合層MXが、ウエハWの表面（マスクMKの表面MK1およびウエハWのトンレンチ（ホールHL1、ホールHL2を含む）の内面）において、一様に形成され得る。

20

【0056】

図10は、(a)部、(b)部、(c)部を備え、図8に示す工程におけるエッチングの原理を示す図である。図10において、白抜きの円（白丸）は、膜LAを構成する原子（一実施形態において例えば $\text{SiO}_2$ を構成する原子）を示しており、黒塗りの円（黒丸）は、処理ガスG3のプラズマに含まれる窒素イオンを示しており、円で囲まれた「x」は、後述の処理ガスG4のプラズマに含まれるラジカルを示している。図10の(a)部に示すように、工程ST2aによって、処理ガスG3のプラズマに含まれる窒素イオン（黒塗りの円（黒丸））が、膜LAの表面の原子層に等方的に供給される。このように、工程ST2aによって、膜LAを構成する原子と処理ガスG3の窒素原子とを含む混合層MXが、膜LAの表面の原子層に形成される。

30

【0057】

以上のように、処理ガスG3が窒素を含むので、工程ST2aにおいて、膜LAの表面の原子層（シリコンの酸化物の原子層）に窒素原子が供給され、シリコンの窒化物を含有する混合層MX（一実施形態において例えば $\text{SiN/SiO}_2$ ）が膜LAの表面の原子層に形成され得る。

【0058】

工程ST2aに引き続く工程ST2bでは、処理容器192内の処理空間Spをパージする。具体的には、工程ST2aにおいて供給された処理ガスG3が排気される。工程ST2aでは、パージガスとして希ガス（一実施形態において例えばArガス等）といった不活性ガスを処理容器192に供給してもよい。すなわち、工程ST2aのパージは、不活性ガスを処理容器192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。

40

【0059】

工程ST2bに引き続く工程ST2cでは、処理容器192内において処理ガスG4（第2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用いたケミカルエッチングによって、混合層MXの全てを除去する。これによって、膜LAは、ウエハWの表面

50

に亘って（特に全てのホールの内面に設けられた膜ＬＡ）、等方的に、均一に、エッチングされ得る。工程ＳＴ２ｃでは、工程ＳＴ２ａにおける混合層ＭＸの形成後のウエハＷが静電チャックＥＳＣ上に載置されている状態において、処理容器１９２内に処理ガスＧ４を供給し、処理ガスＧ４のプラズマを生成する。工程ＳＴ２ｃにおいて生成される処理ガスＧ４のプラズマは、シリコンの窒化物を含む混合層ＭＸを除去するラジカルを含む。処理ガスＧ４は、フッ素を含み、一実施形態において例えば、 $\text{NF}_3$  ガスおよび $\text{O}_2$  ガスを含む混合ガスであり得る。なお、処理ガスＧ４は、 $\text{NF}_3$  ガス、 $\text{O}_2$  ガス、 $\text{H}_2$  ガス、および、 $\text{Ar}$  ガスを含む混合ガス、 $\text{CH}_3\text{F}$  ガス、 $\text{O}_2$  ガス、および、 $\text{Ar}$  ガスを含む混合ガス、等であることもできる。具体的には、ガス供給源１２２の複数のガスソースのうち選択したガスソースから上記の処理ガスＧ４を処理容器１９２内に供給し、高周波電源１５０Ａおよび高周波電源１５０Ｂから高周波電力（一実施形態において例えば６０〔MHz〕，６００〔W〕）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１９２内の処理空間Ｓｐの圧力が予め設定された値（一実施形態において例えば４００〔mTorr〕）に設定する。このようにして、処理ガスＧ４のプラズマが処理容器１９２内において生成される。工程ＳＴ２ｃの実行時間は、一実施形態において例えば４００～６００〔s〕である。

#### 【００６０】

図１０の（ｂ）部に示すように、工程ＳＴ２ｃにおいて生成された処理ガスＧ４のプラズマ中のラジカル（図１０の（ｂ）部において、円で囲まれた「×」）は、膜ＬＡの表面の混合層ＭＸに接触し、膜ＬＡの表面に形成された混合層ＭＸに処理ガスＧ４の原子のラジカルが供給されて混合層ＭＸがケミカルエッチングによって膜ＬＡから除去され得る。図１０の（ｃ）部に示すように、工程ＳＴ２ｃにおいて、膜ＬＡの表面に形成された混合層ＭＸの全ては、処理ガスＧ４のプラズマに含まれるラジカルによって、膜ＬＡの表面から除去され得る。混合層ＭＸの除去によって、ホール幅は、ウエハＷの表面に亘って、ホール幅の大小、ホールの疎密によらずに、等方的に、均一に大きくなる。

#### 【００６１】

工程ＳＴ２ｃに引き続く工程ＳＴ２ｄでは、処理容器１９２内の処理空間Ｓｐをパージする。具体的には、工程ＳＴ２ｃにおいて供給された処理ガスＧ４が排気される。工程ＳＴ２ｃでは、パージガスとして希ガス（一実施形態において例えば $\text{Ar}$  ガス等）といった不活性ガスを処理容器１９２に供給してもよい。すなわち、工程ＳＴ２ａのパージは、不活性ガスを処理容器１９２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。

#### 【００６２】

シーケンスＳＱ２に引き続く工程ＳＴ２ｅ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ＳＴ２ｅ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、膜ＬＡに対するエッチング量を決定することである。シーケンスＳＱ２は、膜ＬＡに対するエッチング量が予め設定された値に至るまで膜ＬＡがエッチングされるように、繰り返し実行され得る。シーケンスＳＱ２の実行回数の増加に伴って、膜ＬＡに対するエッチング量も増加（ほぼ線形的に増加）する。従って、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膜ＬＡの厚み（１回の工程ＳＴ２ｅで形成される混合層ＭＸの厚み）とシーケンスＳＱ２の実行回数との積が予め設定された値となるように、シーケンスＳＱ２の実行回数が決定され得る。

#### 【００６３】

図１１を参照して、シーケンスＳＱ２の実行中において生じる膜ＬＡに対するエッチング量の変化と膜ＬＡに形成される混合層ＭＸの厚みの変化とについて説明する。図１１の線ＧＬ１は、シーケンスＳＱ２の実行中において生じる膜ＬＡに対するエッチング量（任意単位）の変化を示しており、図１１の線ＧＬ２は、シーケンスＳＱ２の実行中において生じる混合層ＭＸの厚み（任意単位）の変化を示している。図１１の横軸は、シーケンスＳＱ２の実行中の時間を表しているが、工程ＳＴ２ｂの実行時間および工程ＳＴ２ｄの実行

10

20

30

40

50

時間は図示簡略化のために省略されている。図 1 1 に示すように、1 回（単位サイクル）のシーケンス S Q 2 の実行において、工程 S T 2 a の実行は、線 G L 2 に示すように、混合層 M X の厚みが予め設定された値 T W になるまで行われる。工程 S T 2 a において形成される混合層 M X の厚みの値 T W は、高周波電源 6 4 によって印加されるバイアス電力の値と、処理ガス G 3 のプラズマに含まれている窒素イオンの膜 L A に対する単位時間当たりのドーズ（dose）量と、工程 S T 5 c の実行時間とによって決定され得る。

#### 【 0 0 6 4 】

図 1 1 に示すように、1 回（単位サイクル）のシーケンス S Q 2 の実行において、工程 S T 2 c の実行は、線 G L 1 および線 G L 2 に示すように、工程 S T 2 a で形成された混合層 M X が全て除去されるまで行われる。工程 S T 2 c の実行中においてタイミング T I に至るまでに、混合層 M X がケミカルエッチングによって全て除去される。タイミング T I は、工程 S T 2 c において行われるケミカルエッチングのエッチングレートによって決定され得る。タイミング T I は、工程 S T 2 c の実行中に生じる。タイミング T I から工程 S T 2 c の終了までの間において、混合層 M X の除去後におけるシリコンの酸化物の膜 L A は、処理ガス G 4 のプラズマによってはエッチングされない。すなわち、処理ガス G 4 のプラズマに含まれるラジカルを用いた場合、膜 L A を構成するシリコンの酸化物（例えば  $\text{SiO}_2$ ）に対するエッチングのエッチングレートは、混合層 M X に含まれるシリコンの窒化物（例えば  $\text{SiN}$ ）に対するエッチングのエッチングレートに比較して極めて小さい。

#### 【 0 0 6 5 】

工程 S T e 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 2 e : 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 2 e 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 2 e : Y E S）、工程 S T 2 が終了し、図 1 に示す工程 S T 3 に移行する。

#### 【 0 0 6 6 】

以上のように、シーケンス S Q 2 および工程 S T 2 e の一連の等方的なエッチング処理は、A L E 法と同様の方法によって、膜 L A の表面を原子層ごとに除去することができる。従って、シーケンス S Q 2 および工程 S T 2 e の一連の等方的なエッチング処理は、シーケンス S Q 2 を繰り返し実行して膜 L A の表面を原子層ごとに除去することによって、ホール幅の大小、および、ホールの疎密によらずに、膜 L A を等方的に精密にエッチングする。すなわち、シーケンス S Q 2 が予め設定された回数だけ繰り返されることによって、膜 L A は、ホール幅の大小、および、ホールの疎密によらずに、ウエハ W の表面に亘って、等方的な、均一な厚みで（略同一の厚みで）、等方的に精密にエッチングされる。

#### 【 0 0 6 7 】

< 工程 S T 1 の変形例 > 次に、工程 S T 1 の他の実施例（変形例）について説明する。図 4 に示す膜 L A は、一層であるが、これに限らず、二層であることも可能である。図 1 2 は、図 1 に示す成膜工程において二層の膜が形成された後のウエハ W の状態を示す断面図である。図 1 2 に示す膜 L A は、二層の膜を備え、膜 L A 1（第 1 の膜）、膜 L A 2（第 2 の膜）を備える。膜 L A 1 は、ウエハ W の表面（マスク M K の表面 M K 1（ホールの内面を含む））に設けられ、膜 L A 2 は、膜 L A 1 の表面に設けられている。ホール H L 1 における膜 L A 1 は膜厚 W F 2 a を有し、ホール H L 1 における膜 L A 2 は膜厚 W F 3 a を有する。ホール H L 2 における膜 L A 1 は膜厚 W F 2 b を有し、ホール H L 2 における膜 L A 2 は膜厚 W F 3 b を有する。ホール H L 1 のホール幅 W W 1 a はホール H L 2 のホール幅 W W 1 b に比較して狭いので、膜厚 W F 2 a は膜厚 W F 2 b に比較して薄く、膜厚 W F 3 a は膜厚 W F 3 b に比較して薄い。膜 L A 1 と膜 L A 2 とは、シリコン酸化物を含有し、一実施形態において例えば  $\text{SiO}_2$  を含み得る。膜 L A 2 の酸素の含有量は、膜 L A 1 の酸素の含有量よりも多い。工程 S T 2 において実行されるエッチングに対するエッチング耐性は、膜 L A 1 の方が膜 L A 2 よりも低い。換言すれば、工程 S T 2 において実行されるエッチングに対する膜 L A 1 のエッチングレートの値  $[\text{nm}/\text{min}]$  は、工程

ST2において実行されるエッチングに対する膜LA2のエッチングレートの値[nm/min]よりも大きい。

#### 【0068】

本変形例に係る工程ST1について、図13を参照して説明する。図13に示す工程ST1は、工程ST1a(第7工程)、工程ST1b(第8工程)を備える。工程ST1aは、ホールの内面に膜LA1を成膜する。工程ST1bは、膜LA1上に膜LA2を成膜する。一実施形態において例えば、工程ST1aでは、工程ST2において実行されるエッチングに対するエッチング耐性の比較的に低い膜LA1がプラズマCVD法によって形成され、工程ST1bでは、工程ST2において実行されるエッチングに対するエッチング耐性の比較的に高い膜LA2がプラズマCVD法によって形成される。すなわち、工程ST1aは、一実施形態において例えば、プラズマCVD法を用いて膜LA1を成膜し、工程ST1bは、プラズマCVD法を用いて膜LA2を成膜する。

#### 【0069】

シリコン酸化物の膜のエッチング耐性は、成膜時に添加するO<sub>2</sub>ガスの流量によって変化し得る。図14は、成膜時における酸素の添加量と膜のエッチング耐性との相関を示す図である。図14に示す横軸は、膜の形成時に添加され得るO<sub>2</sub>ガスの流量[sccs]を表しており、図14に示す縦軸は、膜のエッチング耐性を示すエッチングレート[nm/min]を表している。図14に示す線GE1に示す結果は、成膜条件として、10[mTorr]の圧力と、高周波電源150Aおよび高周波電源150Bによる60[MHz]・1000[W]の高周波電力と、SiCl<sub>4</sub>(25[sccs])、He(100[sccs])、O<sub>2</sub>(0~100[sccs])の混合ガスと、60[s]の処理時間と、を用い、エッチング条件として、20[mTorr]の圧力と、高周波電源150Aおよび高周波電源150Bによる60[MHz]・500[W]の高周波電力と、高周波電源64による40[MHz]・50[W]の高周波電力と、Cl<sub>2</sub>ガス(200[sccs])と、60[s]の処理時間と、を用いて得られた。図14に示す線GE2に示す結果は、成膜条件として線GE1に示す結果を得た場合と同様の成膜条件を用い、エッチング条件として、20[mTorr]の圧力と、高周波電源150Aおよび高周波電源150Bによる60[MHz]・500[W]の高周波電力と、高周波電源64による40[MHz]・100[W]の高周波電力と、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(40[sccs])、Ar(200[sccs])の混合ガスと、60[s]の処理時間と、を用いて得られた。図14に示すように、酸素の添加量(O<sub>2</sub>ガスの流量)を調節することによって、シリコン酸化物の膜のエッチング耐性を変えることが可能となる。酸素の添加量が少ない程、エッチングレートは増加する。例えば、図14に示す場合、酸素の添加量を調節することによって、エッチングの選択比は、1~17の範囲内において制御され得る。

#### 【0070】

図13に戻って説明する。工程ST1a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192内に処理ガスG5を供給し、処理ガスG5のプラズマを生成する。処理ガスG5は、堆積性が優位なガス種を含有し、一実施形態において例えばシリコンを含有する。処理ガスG5は、一実施形態において例えば、SiCl<sub>4</sub>、He、O<sub>2</sub>の混合ガス(ガス流量は一実施形態において例えば25[sccm])(SiCl<sub>4</sub>)、100[sccm](He)、0~5[sccm](O<sub>2</sub>)等であり得る。処理ガスG5が含むO<sub>2</sub>ガスは、0~数[sccm](一実施形態において例えば0~5[sccm])程度であって、比較的に少ない。ガス供給源122の複数のガスソースのうち選択したガスソースから処理ガスG5を処理容器192内に供給する。高周波電源150Aおよび高周波電源150Bから高周波電力(一実施形態において例えば60[MHz]・1000[W])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192内の処理空間Spの圧力を予め設定された値(一実施形態において例えば10[mTorr])に設定する。工程ST1aの実行時間は、一実施形態において例えば60[s]である。処理ガスG5は、堆積性が優位なガス種を含有するので、工程ST1aによって形成される膜LA1の膜厚は、図12に示すように、ホール幅の比較的に狭いホールHL1の



内面においては比較的に薄く、ホール幅の比較的に広いホールH L 2の内面においては比較的に厚い。すなわち、ホールH L 1の内面に形成される膜L A 1の膜厚W F 2 aの値は、ホールH L 2の内面に形成される膜L A 1の膜厚W F 2 bの値よりも小さい。

#### 【0071】

工程S T 1 aに引き続く工程S T 1 b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 9 2内に処理ガスG 6を供給し、処理ガスG 6のプラズマを生成する。処理ガスG 6は、堆積性が優位なガス種を含有し、一実施形態において例えばシリコンを含有する。処理ガスG 6は、一実施形態において例えば、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{O}_2$ の混合ガス（ガス流量は一実施形態において例えば25 [sccm] ( $\text{SiCl}_4$ )、100 [sccm] ( $\text{He}$ )、100 [sccm] ( $\text{O}_2$ )）等であり得る。処理ガスG 6が含む $\text{O}_2$ ガスは、一実施形態において例えば100 [sccm]程度であって、比較的に多い。ガス供給源1 2 2の複数のガスソースのうち選択したガスソースから処理ガスG 6を処理容器1 9 2内に供給する。高周波電源1 5 0 Aおよび高周波電源1 5 0 Bから高周波電力（一実施形態において例えば60 [MHz]、1000 [W]）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 9 2内の処理空間S pの圧力を予め設定された値（一実施形態において例えば10 [mTorr]）に設定する。工程S T 1 bの実行時間は、一実施形態において例えば60 [s]である。処理ガスG 6は、堆積性が優位なガス種を含有するので、工程S T 1 bによって形成される膜L A 2の膜厚は、図1 2に示すように、ホール幅の比較的に狭いホールH L 1の内面においては比較的に薄く、ホール幅の比較的に広いホールH L 2の内面においては比較的に厚い。すなわち、ホールH L 1の内面に形成される膜L A 2の膜厚W F 3 aの値は、ホールH L 2の内面に形成される膜L A 2の膜厚W F 3 bの値よりも小さい。

#### 【0072】

方法M Tが図1 3に示す工程S T 1（二層の膜（膜L A 1、膜L A 2）を形成する工程）を含む場合に生じ得るホール幅の変化を図1 5を参照して説明する。図1 5は、図1に示す成膜工程が二層の膜を形成する場合であって図1に示すシーケンスを繰り返し実行する場合に生じ得るホール幅の変化の様子を模式的に示す図である。線G 1 bは、ホールH L 1のホール幅の変化を示しており、線G 2 bは、ホールH L 2のホール幅の変化を示している。

#### 【0073】

工程S T 1は、区間V 1 1によって表される工程と、区間V 1 2によって表される工程とを含む。区間V 1 1は膜L A 1を形成する工程S T 1 aを表し、区間V 1 2は膜L A 2を形成する工程S T 1 bを表している。区間V 1 1ではエッチング耐性の比較的に低い膜L A 1が形成され、区間V 1 1に引き続く区間V 1 2ではエッチング耐性の比較的に高い膜L A 2が形成される。工程S T 1において膜L Aが形成される場合、ホール幅の比較的に狭いホールH L 1においては膜L Aの膜厚は比較的に薄く、ホール幅の比較的に広いホールH L 2においては膜L Aの膜厚は比較的に厚いので、工程S T 1の終了時において、ホールH L 2におけるホール幅とホールH L 1におけるホール幅との差（差H 2 b）は、工程S T 1の開始時における当該差（差H 1 b）よりも小さい。

#### 【0074】

工程S T 1に引く続く工程S T 2では等方的なエッチングが行われる。工程S T 2は、区間V 2 1によって表される工程と、区間V 2 2によって表される工程と、区間V 2 3によって表される工程とを含む。区間V 2 1は、工程S T 2の開始から、ホールH L 1における膜L A 2の全てがエッチングによって除去されるまでの工程を表している。区間V 2 1では、ホールH L 1およびホールH L 2の何れにおいても、エッチング耐性の比較的に高い膜L A 2がエッチングされる。ホールH L 1における膜L A 2の膜厚W F 3 aは、ホールH L 2における膜L A 2の膜厚W F 3 bよりも薄いので、ホールH L 1における膜L A 2の方がホールH L 2における膜L A 2よりも先にエッチングによって除去される。区間V 2 1の終了時点においては、ホールH L 1における膜L A 2の全てがエッチングによって除去されているが、ホールH L 2における膜L A 2の一部は残留している。区間V 2 1

では、ホールH L 1およびホールH L 2の何れにおいても膜L A 2に対して等方的なエッチングが行われるので、ホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差（差H 2 b）が一定に保たれつつ、膜L A 2がエッチングされる。従って、区間V 2 1の終了時におけるホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差は、区間V 2 1の開始時と同じく差H 2 bが維持される。

#### 【0075】

区間B 2 1に引き続く区間V 2 2は、ホールH L 1における膜L A 2の全てがエッチングによって除去されてから（区間V 2 1の終了時点から）、ホールH L 2における膜L A 2の全てがエッチングによって除去されるまで（ウエハWの表面から膜L A 2の全てが除去されるまで）の工程を表している。区間V 2 2では、ホールH L 2においては引き続きエッチング耐性の比較的に高い膜L A 2がエッチングされ、ホールH L 1においてはエッチング耐性の比較的に低い膜L A 1がエッチングされるので、ホールH L 1におけるエッチングがホールH L 2におけるエッチングよりも速く進むこととなる。区間V 2 2の終了時点において、ホールH L 2における膜L A 2の全てはエッチングによって除去されている。従って、区間V 2 2では、エッチングの進行と共にホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差はより小さくなり、区間V 2 2の終了時におけるホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差（差H 3 b）は、区間V 2 2の開始時におけるホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差（差H 2 b）よりも小さい。

#### 【0076】

区間V 2 2に引き続く区間V 2 3は、ホールH L 1およびホールH L 2において膜L A 1がエッチングされる工程を表している。区間V 2 2では、このようにホールH L 1およびホールH L 2の何れにおいても膜L A 1が等方的にエッチングされるので、ホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差（差H 3 b）が一定に保たれつつ、膜L A 1がエッチングされる。従って、区間V 2 3の終了時におけるホールH L 2のホール幅とホールH L 1のホール幅との差は、区間V 2 3の開始時と同じく差H 3 bが維持される。

#### 【0077】

図13に示す工程S T 1を用いたシーケンスS Q 1を一回実行することによるホール幅のバラツキの改善について説明する。ホールH L 1において、膜L A 1の膜厚W F 2 aの値をK 1 1とし、膜L A 2の膜厚W F 3 aの値をK 1 2とする。ホールH L 2において、膜L A 1の膜厚W F 2 bの値をK 2 1とし、膜L A 2の膜厚W F 3 bの値をK 2 2とする。工程S T 2のエッチングにおいて、膜L A 1のエッチングレートの値をR 1とし、膜L A 2のエッチングレートの値をR 2とする。図15に示す区間V 2 2の終了時点（ウエハWの表面から膜L A 2が全て除去された時点）において、ホールH L 2の内面に設けられた膜L A 2の膜厚の値と、ホールH L 1の内面に設けられた膜L A 2の膜厚の値との差は、 $K 2 1 - (K 1 1 - (R 1 / R 2) \times (K 2 2 - K 1 2))$ 、となる。従って、L C D U（local CD Uniformity）の改善量は、 $(K 2 1 - K 1 1) + (R 1 / R 2) \times (K 2 2 - K 1 2)$ となる。R 1 > R 2なので、 $R 1 / R 2 > 1$ となり、よって、当該改善量は、ホールH L 2における膜L A 1の膜厚W F 2 bとホールH L 1における膜L A 1の膜厚W F 2 aとの差（ $K 2 1 - K 1 1$ ）と、ホールH L 2における膜L A 2の膜厚W F 3 bとホールH L 1における膜L A 2の膜厚W F 3 aとの差（ $K 2 2 - K 1 2$ ）とを単に加えた値よりも大きな値となり、ホール幅のバラツキの低減に対する効果的な改善が見込まれる。

#### 【0078】

また、図15に示す差H 1 bの値（膜L Aの形成前におけるホールH L 2のホール幅W W 1 bの値から膜L Aの形成前におけるホールH L 1のホール幅W W 1 aの値を差し引いた値）をとすると、図15に示す差H 3 bの値は、 $-2 \times (K 2 1 - K 1 1) - 2 \times (R 1 / R 2) \times (K 2 2 - K 1 2)$ となる。従って、シーケンスS Q 1の実行後におけるホールH L 1とホールH L 2との間のホール幅の差は、シーケンスS Q 1の実行前におけるホールH L 1とホールH L 2との間のホール幅の差（ ）より、 $2 \times (K 2 1 - K 1 1) + 2 \times (R 1 / R 2) \times (K 2 2 - K 1 2)$ の差（ ）だけ、低減される。 1は、

$R1 = R2$  の場合、すなわち、膜  $LA$  が一層のみの場合の値、 $2 \times (K21 - K11) + 2 \times (K22 - K12)$ 、よりも大きいので、本変形例（膜  $LA$  が膜  $LA1$ 、膜  $LA2$  の二層を備える場合）に係る工程  $ST1$  を用いれば、シーケンス  $SQ1$  の実行によるホール幅のバラツキの低減は、より効果的に実現され得る。

#### 【0079】

なお、二層を有する膜  $LA$  を形成する工程（工程  $ST1$  の変形例）として、図 12 に示すような酸素の添加量が互いに異なる二層（膜  $LA1$ 、膜  $LA2$ ）を有する膜  $LA$  を形成する工程を例示したが、これに限らず、例えば、シリコン含有膜、ホウ素含有膜、金属膜、カーボン膜、等のうち二つ以上の膜を組み合わせ、膜  $LA1$ 、膜  $LA2$  を有する膜  $LA$  と同様の効果を得るようにすることもできる。

10

#### 【0080】

また、工程  $ST1a$  では、膜  $LA1$  の形成にプラズマ  $CV$  法を用いたが、これに限らず、 $ALD$  (Atomic Layer Deposition) 法と同様の方法によって膜  $LA1$  をウエハ  $W$  の表面（特にホールの内面）にコンフォーマルに形成することも可能である。工程  $ST1a$  において  $ALD$  法と同様の方法によって膜  $LA1$  を形成する方法を、図 16 および図 17 を参照して説明する。図 16 は、図 13 に示す成膜工程のうち工程  $ST1a$  の他の一例を示す流図である。図 17 は、(a) 部、(b) 部、(c) 部を備え、図 16 に示す工程における膜  $LA1$  の形成の原理を示す図である。

#### 【0081】

工程  $ST1a$  は、シーケンス  $SQ3$ （第 3 シーケンス）、工程  $ST1ae$  を備える。シーケンス  $SQ3$  および工程  $ST1ae$  の一連の工程は、処理容器 192 内に搬入されたウエハ  $W$  の表面（マスク  $MK$  の表面  $MK1$ 、および、マスク  $MK$  のホールの内面）に膜（膜  $LA1$ ）を形成する。シーケンス  $SQ3$  は、工程  $ST1aa$ （第 9 工程）、工程  $ST1ab$ （第 10 工程）、工程  $ST1ac$ （第 11 工程）、工程  $ST1ad$ （第 12 工程）を備える。工程  $ST1aa$  では、処理容器 192 内に処理ガス  $G7$ （第 3 のガス）を供給する。具体的には、工程  $ST1aa$  では、図 17 の (a) 部に示すように、処理容器 192 内に、シリコンを含有する処理ガス  $G7$  を導入する。

20

#### 【0082】

処理ガス  $G7$  は、有機含有されたアミノシラン系ガスを含む。処理ガス  $G7$  は、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、処理ガス  $G7$  として用いられる上記のアミノシラン系ガスは、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。ガス供給源 122 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されたアミノシラン系ガスの処理ガス  $G7$  を処理容器 192 内に供給する。工程  $ST1aa$  における処理時間は、 $ALD$  法の自己制御領域に至る時間以上の時間である。

30

40

#### 【0083】

処理ガス  $G7$  の分子は、図 17 の (b) 部に示すように、反応前駆体（層  $Ly1$ ）としてウエハ  $W$  の表面（マスク  $MK$  の表面  $MK1$ 、および、マスク  $MK$  のホールの内面）に付着する。工程  $ST1aa$  では、処理ガス  $G7$  のプラズマを生成しない。処理ガス  $G7$  の分子は、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。なお、処理ガス  $G7$  としては、化学結合によってウエハ  $W$  の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利用され得る。

50

## 【 0 0 8 4 】

一方、例えば処理ガスG7にモノアミノシランが選択される場合、モノアミノシランが選択される理由としては、モノアミノシランが比較的の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得る、ということに更に起因する。処理ガスG7の分子がウエハWの表面に付着することによって形成される反応前駆体の層Ly1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、ウエハWの表面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、処理ガスG7の分子がウエハWの表面に均一に吸着でき、層Ly1はウエハWの表面に対し均一な膜厚で形成され得る。

10

## 【 0 0 8 5 】

以上のように、処理ガスG7が有機を含んだアミノシラン系ガスを含むので、工程ST1a aによって、シリコンの反応前駆体（層Ly1）がウエハWの表面の原子層に沿って形成される。

## 【 0 0 8 6 】

工程ST1a aに引き続く工程ST1a bは、処理容器192内の処理空間Spをパージする。具体的には、工程ST1a aにおいて供給された処理ガスG7が排気される。工程ST1a b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）ガスといった不活性ガスを処理容器192内に供給してもよい。すなわち、工程ST1a bのパージは、不活性ガスを処理容器192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ST1a bでは、ウエハWの表面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Ly1は、ウエハWの表面に形成された極めて薄い分子層となる。

20

## 【 0 0 8 7 】

工程ST1a bに引き続く工程ST1a cでは、図17の（b）部に示すように、処理容器192の処理空間Sp内で処理ガスG8（第4のガス）のプラズマP1を生成する。処理ガスG8は、酸素原子を含有するガスを含み、例えば酸素ガスを含み得る。ガス供給源122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を含有するガスを含む処理ガスG8を処理容器192内に供給する。そして、高周波電源150Aおよび高周波電源150Bから高周波電力を供給する。排気装置50を動作させることによって処理容器192内の処理空間Sp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、処理ガスG8のプラズマP1が処理空間Sp内において生成される。

30

## 【 0 0 8 8 】

図17の（b）部に示すように、処理ガスG8のプラズマP1が生成されると、酸素の活性種、例えば、酸素ラジカルが生成され、図17の（c）部に示すように、シリコン酸化膜である層Ly2（図12に示す膜LA1に含まれる層）が極めて薄い分子層として形成される。

## 【 0 0 8 9 】

以上のように、処理ガスG8が酸素原子を含むので、工程ST1a cにおいて、当該酸素原子がウエハWの表面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、ウエハWの表面に酸化シリコン膜の層Ly2が形成され得る。従って、シーケンスSQ3においては、ALD法と同様の方法によって、シリコン酸化膜の層Ly2をウエハWの表面に形成することができる。

40

## 【 0 0 9 0 】

工程ST1a cに引き続く工程ST1a dでは、処理容器192内の処理空間Spをパージする。具体的には、工程ST1a cにおいて供給された処理ガスG8が排気される。工程ST1a d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192内に供給してもよい。すなわち、工程ST1a dのパージは、不活性ガスを処理容器192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。

50

## 【 0 0 9 1 】

シーケンス S Q 3 に引き続く工程 S T 1 a e では、シーケンス S Q 3 の繰り返し回数が、予め設定された回数に達したか否かを判定し、当該回数に達していないと判定した場合（工程 S T 1 a e : N O ）、シーケンス S Q 3 を再び実行し、当該回数に達したと判定した場合（工程 S T 1 a e : Y E S ）、工程 S T 1 b に移行する。すなわち、工程 S T 1 a e では、シーケンス S Q 3 の繰り返し回数が予め設定された回数に達するまで、シーケンス S Q 3 の実行を繰り返し行って、ウエハ W の表面に対し膜 L A 1 を形成する。工程 S T 1 a e によって制御されるシーケンス S Q 3 の繰り返し回数は、ウエハ W の表面に設けられた複数のホールのうち最もホール幅の小さいホールが、シーケンス S Q 3 等によって形成される膜 L A 1（更には工程 S T 1 b によって形成される膜 L A 2）によって閉塞せずに（少なくともホールの開口が閉塞せずに）、予め設定された基準幅よりも大きなホール幅を有するように設定される。

10

## 【 0 0 9 2 】

このように、工程 S T 1 a において A L D 法と同様の方法によって膜 L A 1 をコンフォーマルに形成する場合、まずアミノシラン系ガスを用いて、ウエハ W の表面（特にホールの内面）に、シリコンを含有する反応前駆体（層 L y 1）をプラズマを用いずに形成する工程 S T 1 a a と、酸素原子を含むガスのプラズマを用いて、当該反応前駆体に酸素原子を結合させて、シリコン酸化物を含有する薄膜（層 L y 2）を形成する工程 S T 1 a c と、を備えるシーケンス S Q 3 を繰り返し実行することによって、ウエハ W の表面（特にホールの内面）に膜 L A 1 をコンフォーマルに形成する。

20

## 【 0 0 9 3 】

以上説明したように、一実施形態に係る方法 M T では、工程 S T 1 はプラズマ C V D 法を用いた成膜処理を含むので、ホール幅が比較的狭いホール H L 1 に対しては比較的薄い膜厚の膜 L A が形成され、ホール幅が比較的広いホール H L 2 に対しては比較的厚い膜厚の膜 L A が形成される。従って、複数のホールにおいてホール幅にバラツキが生じていても、当該バラツキは工程 S T 1 の成膜処理によって低減され得る。更に、工程 S T 2 では工程 S T 1 によって形成された膜 L A を等方的にエッチングするので、工程 S T 1 によって形成された膜 L A によりホール幅のバラツキが低減された状態を維持しつつホール幅の調節が可能となる。

## 【 0 0 9 4 】

また、シーケンス S Q 1 が繰り返し実行されるので、比較的薄い膜厚の膜（膜 L A に含まれる膜）を工程 S T 1 において形成し、シーケンス S Q 1 を繰り返し実行することによって最終的に所望とする膜厚の膜 L A を形成することができる。これにより、ホール幅の比較的狭いホール H L 1 において、工程 S T 1 によって形成される膜によってホール H L 1 の開口が閉塞される事態が十分に回避され得る。

30

## 【 0 0 9 5 】

図 7 に示す工程 S T 2 のように、A L E 法と同様の方法によって、工程 S T 1 によって形成された膜 L A の表面が等方的に改質されて膜の表面に混合層 M X が等方的に形成された後に混合層 M X が全て除去されるので、工程 S T 2 において実行されるエッチングによって工程 S T 1 において形成された膜 L A が等方的に均一に除去され得る。

40

## 【 0 0 9 6 】

また、比較的ホール幅が狭く工程 S T 1 で比較的膜厚の薄い膜が形成されたホール H L 1 において膜 L A 2 が工程 S T 2 で除去されても、この時点において、比較的ホール幅が広く工程 S T 1 で比較的膜厚の厚い膜が形成されたホール H L 2 では膜 L A 2 の一部が残存し得る。このような状態から、工程 S T 2 におけるエッチングが更に継続して行われる場合、膜 L A 1 のエッチング耐性が膜 L A 2 のエッチング耐性よりも低いので、ホール H L 1 の方がホール H L 2 よりも速くエッチングが進行する。従って、比較的エッチング耐性の低い膜 L A 1 と比較的エッチング耐性の高い膜 L A 2 とを用いることによって、ホール H L 1 とホール H L 2 との間のホール幅のバラツキがより効果的に低減され得る。

50

## 【 0 0 9 7 】

図 1 6 に示す工程 S T 1 a のように、A L D 法と同様の方法によって膜 L A 1 が形成されるので、膜厚の比較的薄い膜 L A 1 が工程 S T 1 a においてコンフォーマルに形成され得る。このため、膜 L A 2 がプラズマ C V D 法によって形成されても、膜 L A 1 と膜 L A 2 とを備える膜 L A の膜厚の全体が効果的に制御され得る。

## 【 0 0 9 8 】

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

10

## 【 符号の説明 】

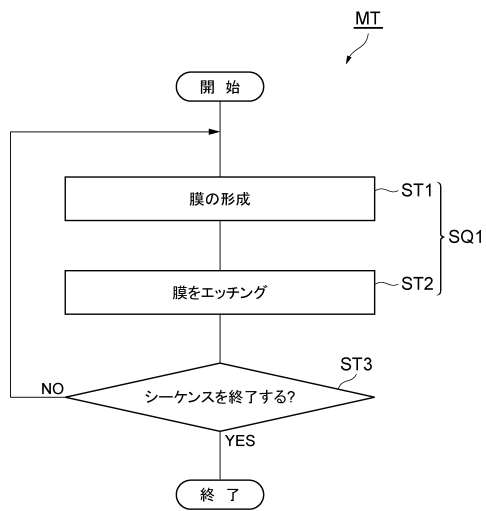
## 【 0 0 9 9 】

1 0 ... プラズマ処理装置、1 2 0 ... ガス供給部、1 2 1 ... ガス導入口、1 2 2 ... ガス供給源、1 2 3 ... ガス供給配管、1 2 4 ... マスフローコントローラ、1 2 6 ... 開閉バルブ、1 2 e ... 排気口、1 3 4 ... ウエハ搬出入口、1 3 6 ... ゲートバルブ、1 4 ... 支持部、1 4 0 ... 高周波アンテナ、1 4 2 A ... 内側アンテナ素子、1 4 2 B ... 外側アンテナ素子、1 4 4 ... 挟持体、1 5 0 A ... 高周波電源、1 5 0 B ... 高周波電源、1 6 0 ... シールド部材、1 6 2 A ... 内側シールド壁、1 6 2 B ... 外側シールド壁、1 6 4 A ... 内側シールド板、1 6 4 B ... 外側シールド板、1 6 8 A ... アクチュエータ、1 6 8 B ... アクチュエータ、1 8 a ... 第 1 プレート、1 8 b ... 第 2 プレート、1 9 2 ... 処理容器、1 9 4 ... 板状誘電体、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、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、6 4 ... 高周波電源、6 8 ... 整合器、C n t ... 制御部、E L ... 被処理層、E L 1 ... 表面、E S C ... 静電チャック、F R ... フォーカスリング、H P ... ヒータ電源、H T ... 温度調節部、L A ... 膜、L A 1 ... 膜、L A 2 ... 膜、L E ... 下部電極、L y 1 ... 層、L y 2 ... 層、M K ... マスク、M K 1 ... 表面、M T ... 方法、M X ... 混合層、P 1 ... プラズマ、P D ... 載置台、S p ... 処理空間、H L 1 ... ホール、H L 2 ... ホール、W ... ウエハ、W F 1 a ... 膜厚、W F 1 b ... 膜厚、W F 2 a ... 膜厚、W F 2 b ... 膜厚、W F 3 a ... 膜厚、W F 3 b ... 膜厚、W W 1 a ... ホール幅、W W 1 b ... ホール幅。

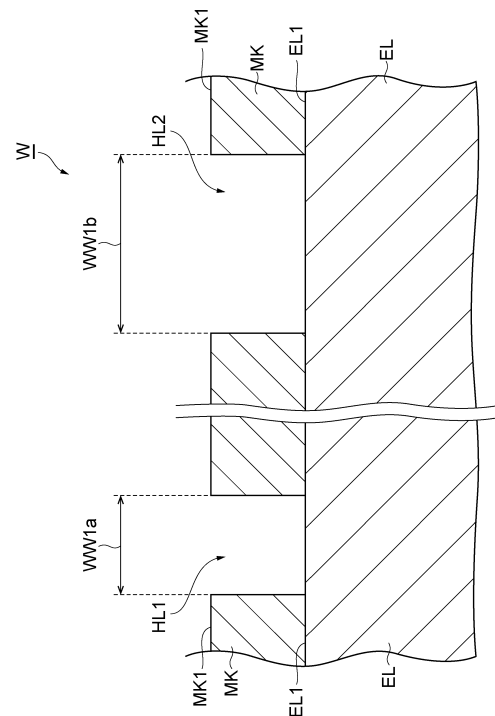
20

30

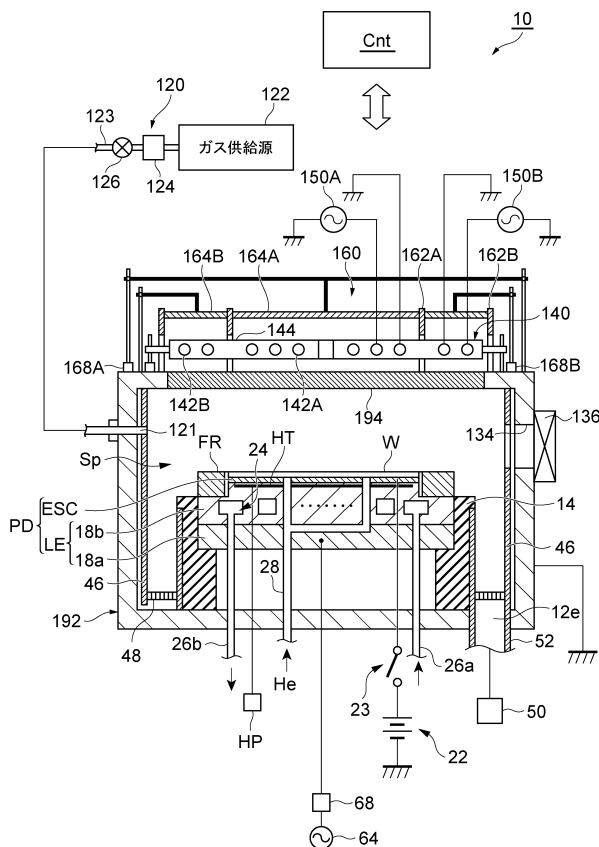
【 図 1 】



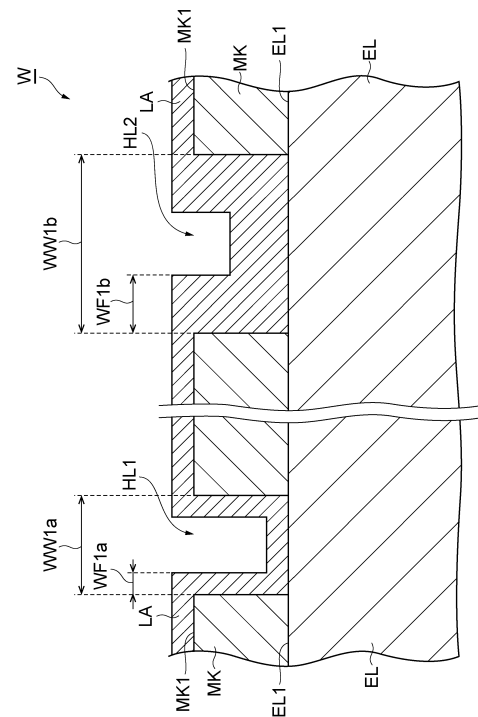
【 図 2 】



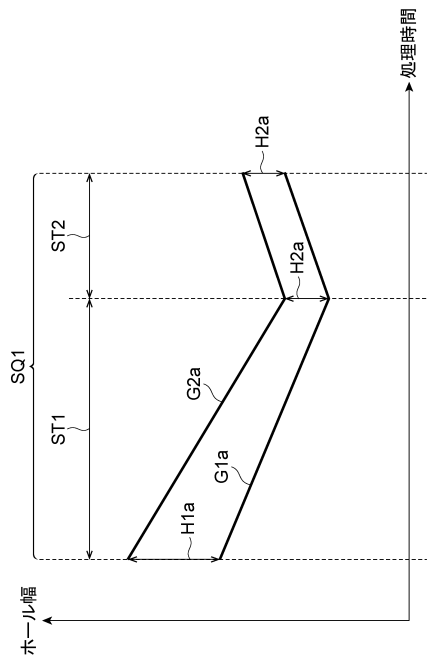
【圖 3】



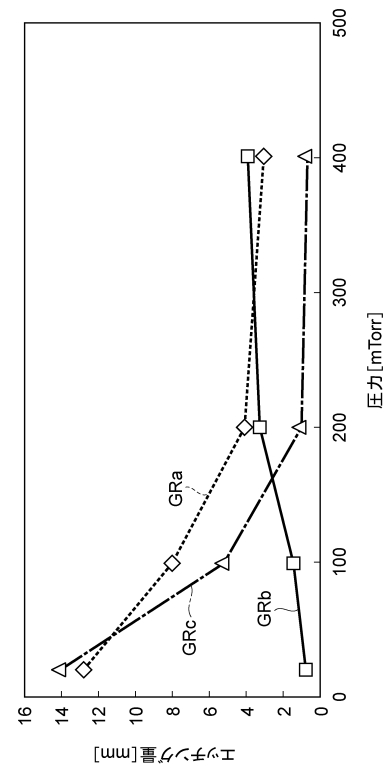
【 図 4 】



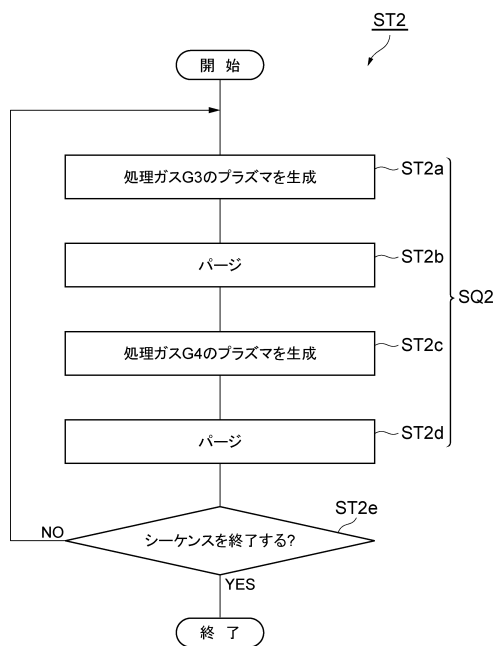
【図 5】



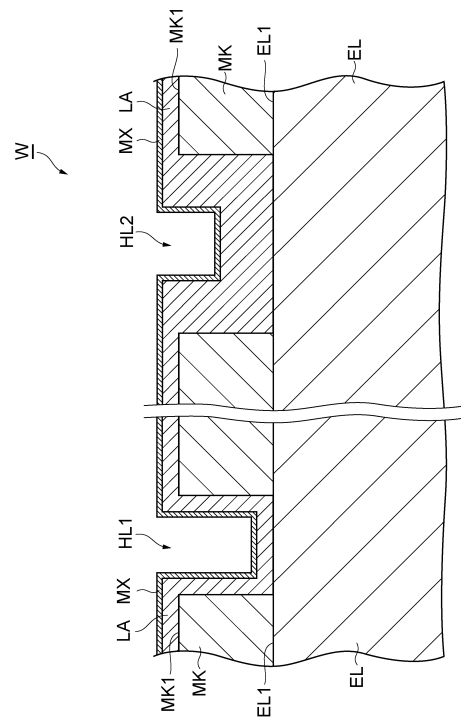
【図 6】



【図 7】

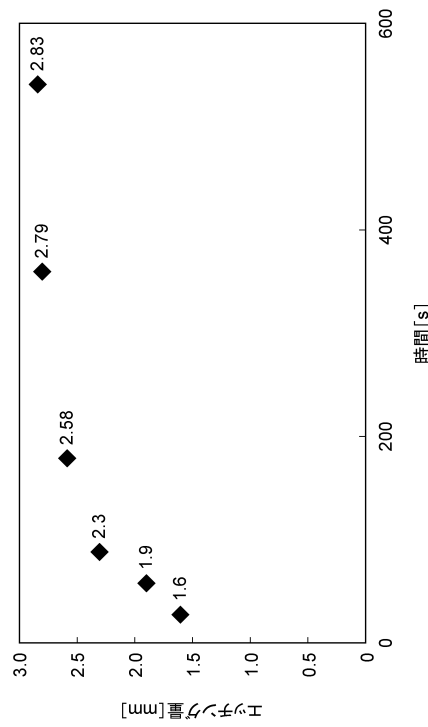


【図 8】

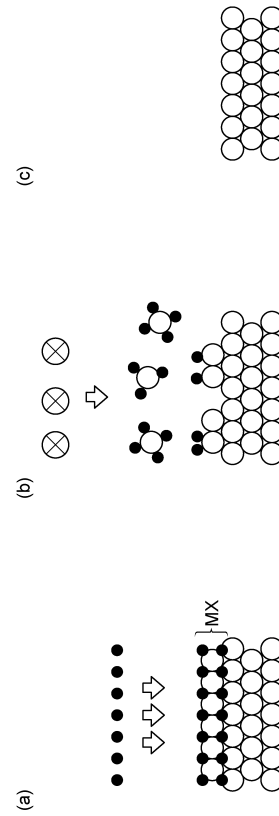




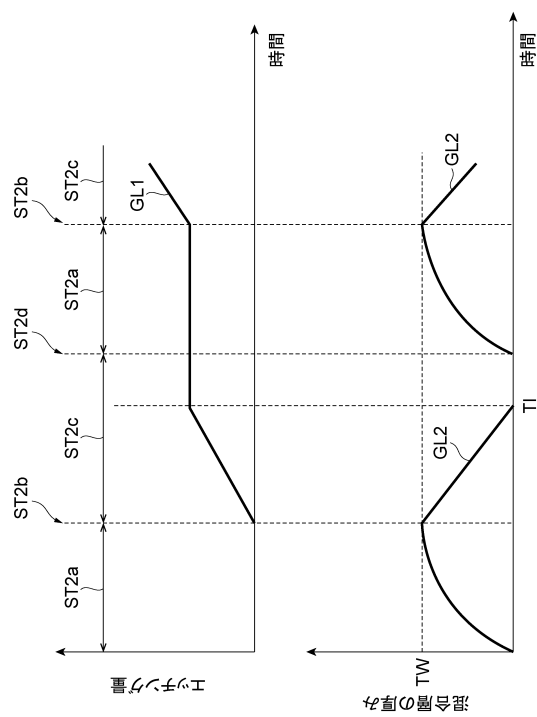
【図 9】



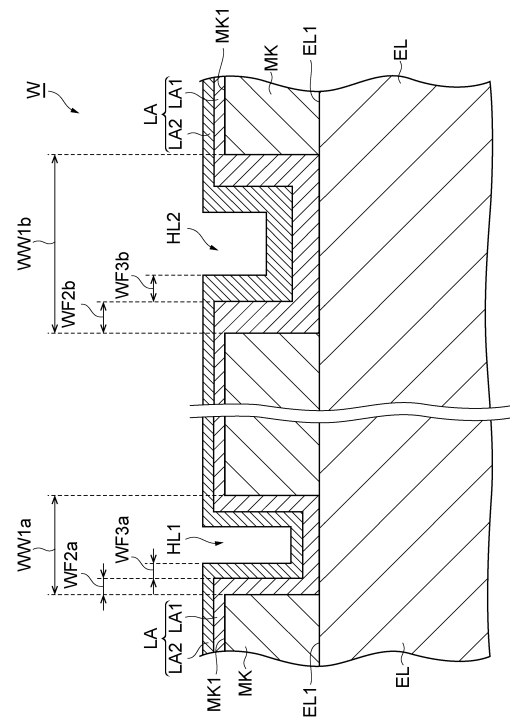
【図 10】



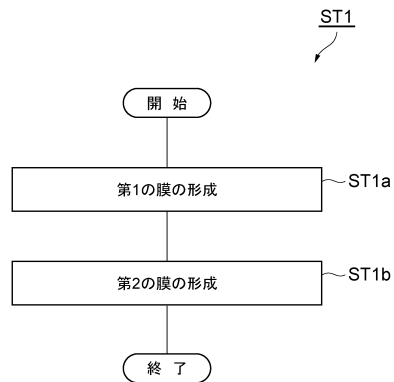
【図 11】



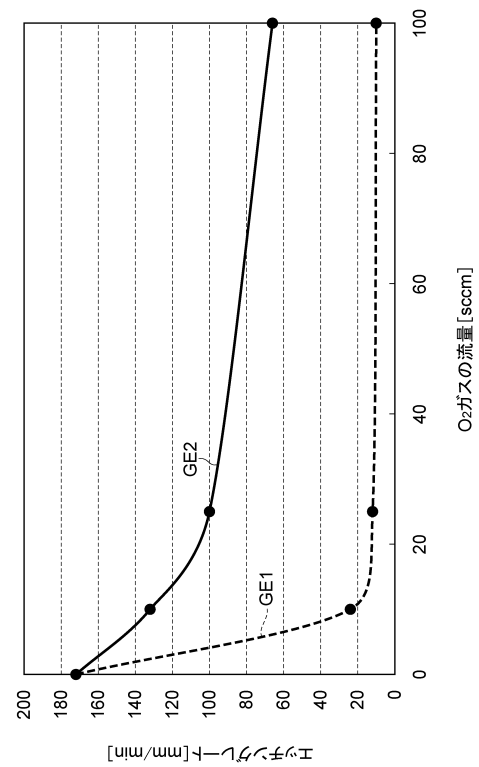
【図 12】



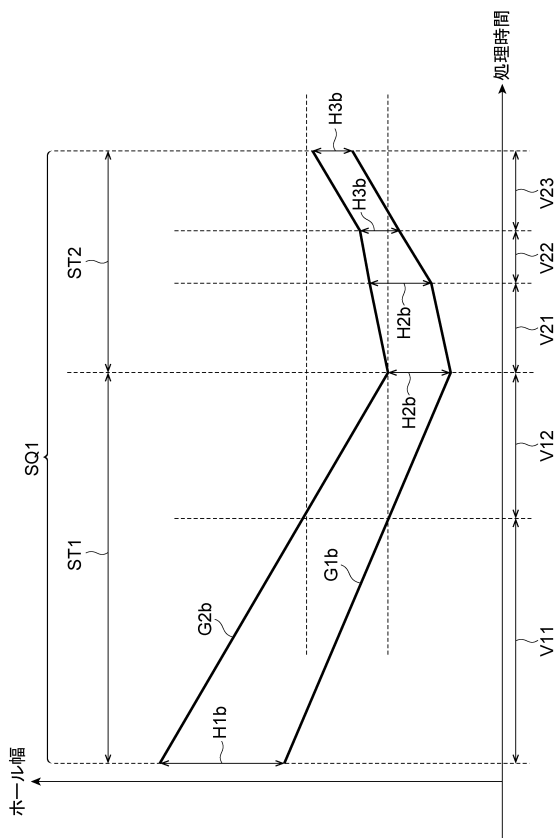
【図 13】



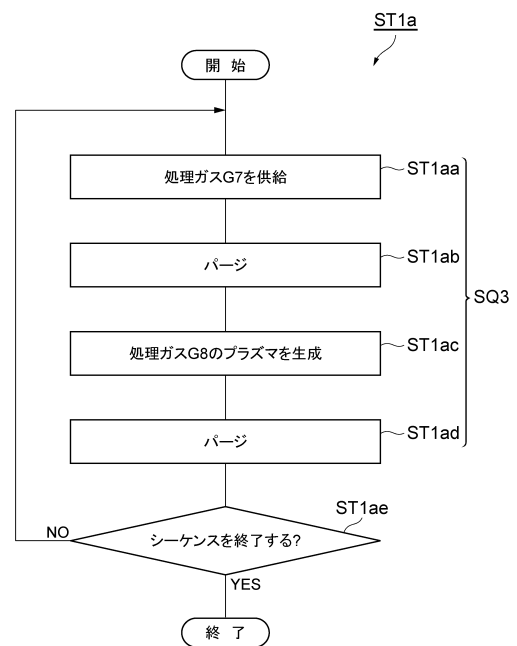
【図 14】



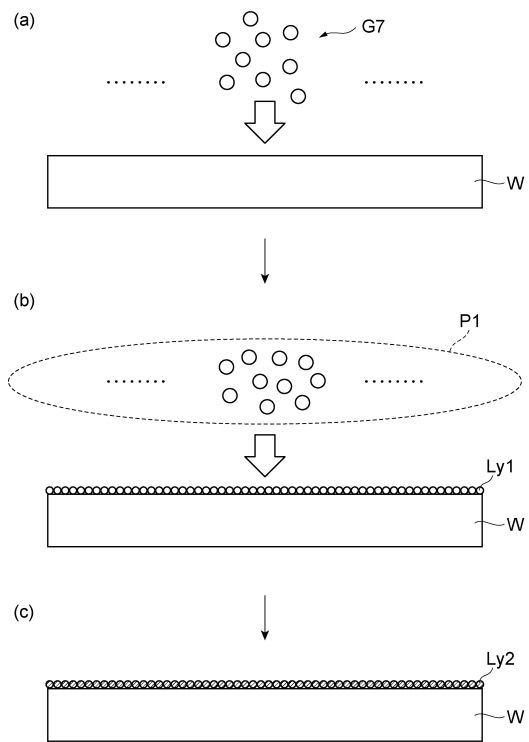
【図 15】



【図 16】



【図 17】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/90 A  
H 0 1 L 21/90 C

(72)発明者 木原 嘉英  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i zタワー 東京エレクトロン株式会社内

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特開2005-129893(JP,A)  
特開2015-220277(JP,A)  
特開2016-127285(JP,A)  
特開2007-305981(JP,A)  
特開2016-143698(JP,A)  
特開2010-283213(JP,A)  
特開2016-058590(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 L 2 1 / 2 0 5  
H 0 1 L 2 1 / 3 0 2  
H 0 1 L 2 1 / 3 0 6 5  
H 0 1 L 2 1 / 3 1  
H 0 1 L 2 1 / 3 1 2 - 2 1 / 3 2 1 3  
H 0 1 L 2 1 / 3 6 5  
H 0 1 L 2 1 / 4 6 1  
H 0 1 L 2 1 / 4 6 9 - 2 1 / 4 7 5  
H 0 1 L 2 1 / 7 6 8  
H 0 1 L 2 1 / 8 6  
H 0 1 L 2 3 / 5 2 2  
H 0 1 L 2 3 / 5 3 2