



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119866535 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202380065856.4

(22) 申请日 2023.10.04

(30) 优先权数据

2022-197488 2022.12.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036230 2023.10.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/122172 JA 2024.06.13

(71) 申请人 株式会社国际电气

地址 日本

(72) 发明人 中谷公彦

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟晶 陈彦

(51) Int.Cl.

H01L 21/302 (2006.01)

H01L 21/31 (2006.01)

H01L 21/316 (2006.01)

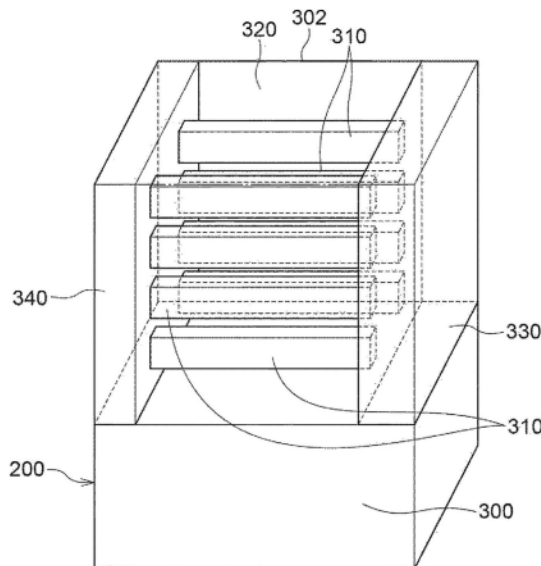
权利要求书3页 说明书18页 附图12页

(54) 发明名称

基板处理方法、半导体装置的制造方法、基板处理装置和程序

(57) 摘要

本发明在于提供一种技术,进行:(a)在形成有第一膜和被覆第一膜的第二膜的基板,将第一膜的由第二膜所被覆的部分的一部分替换为阻挡膜,通过阻挡膜将第一膜划分为第一部分和第二部分的工序;以及(b)将第一部分从没有由第二膜被覆的端面除去至上述阻挡膜,残留第二部分的工序。根据所提供的技术,对基板的膜进行蚀刻时,能够将膜的所希望的部分高精度地除去。



1. 一种基板处理方法,具备:

(a) 在形成有第一膜和被覆所述第一膜的第二膜的基板,将所述第一膜的由所述第二膜所被覆的部分的一部分替换为阻挡膜,通过所述阻挡膜将所述第一膜划分为第一部分和第二部分的工序;以及

(b) 将所述第一部分从未由所述第二膜被覆的端面除去至所述阻挡膜,残留所述第二部分的工序。

2. 如权利要求1所述的基板处理方法,其中,(a)进一步具备:

(c) 形成贯通所述第二膜和由所述第二膜被覆的所述第一膜的部分的沟部的工序;以及

(d) 对所述沟部内供给第一原料,在露出于所述沟部内的所述第一膜的端面使构成所述第一原料的分子的分子结构的至少一部分堆积,由此形成所述阻挡膜的工序。

3. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,(a)在对所述沟部内供给所述第一原料之前,进一步具备:

(e) 在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成阻碍所述第一原料堆积的改性层的工序。

4. 如权利要求3所述的基板处理方法,其中,在(e)中,使改性剂吸附在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成所述改性层。

5. 如权利要求4所述的基板处理方法,其中,在(e)中,使所述改性剂与露出于所述沟部内的所述第二膜的端面的OH基反应而吸附。

6. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,在(b)之前,进一步具备:

(f) 对所述沟部内供给第二原料,用所述第二膜填埋所述沟部的工序。

7. 如权利要求6所述的基板处理方法,其中,(a)在对所述沟部内供给所述第一原料之前,进一步具备:(e)在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成阻碍所述第一原料堆积的改性层的工序;

且在(f)之前,进一步具备:

(g) 将在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面所形成的所述改性层除去的工序。

8. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,按照被覆没有由所述第二膜被覆的所述第一部分的端面和所述第二膜的端面的方式,在所述基板形成第三膜;

且在(b)之前,进一步具备:

(h) 将所述第三膜除去的工序。

9. 如权利要求8所述的基板处理方法,其中,在(b)中,对通过除去所述第三膜而露出的所述第一部分的端面供给蚀刻剂,将所述第一部分除去至所述阻挡膜。

10. 如权利要求1所述的基板处理方法,其中,在(b)之后,进一步具备:

(i) 除去所述阻挡膜的工序。

11. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,所述第一膜至少一部分形成于所述第二膜内、且由在与长度方向呈正交的方向上隔着间隔而形成的多个块构成。

12. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,按照被覆没有由所述第二膜被覆的所述第二部分的端面和所述第二膜的端面的方式,在所述基板形成第四膜;

在(b)中,从所述第一部分所露出的端面将所述第一部分通过蚀刻除去至所述阻挡膜。

13. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,所述第一膜为非含氧膜,所述第二膜为含氧膜。

14. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,所述阻挡膜与所述第二膜彼此组成不同。

15. 如权利要求2所述的基板处理方法,其中,所述第一膜由硅膜构成,所述阻挡膜由氧化硅膜构成,所述第二膜由硅氧碳膜构成。

16. 如权利要求1所述的基板处理方法,其中,(a)进一步具备:

(j) 按照露出所述第一膜一部分的方式,将凹部形成于所述第二膜的工序;以及

(k) 通过对所述凹部内供给第二改性剂,将露出于所述凹部内的所述第一膜的一部分改性为所述阻挡膜的工序。

17. 一种半导体装置的制造方法,具备:

(a) 在形成有第一膜和被覆所述第一膜的第二膜的基板,将所述第一膜的由所述第二膜所被覆的部分的一部分替换为阻挡膜,通过所述阻挡膜将所述第一膜划分为第一部分和第二部分的工序;以及

(b) 将所述第一部分从未由所述第二膜被覆的端面除去至所述阻挡膜,残留所述第二部分的工序。

18. 一种基板处理方法,具备:

(a) 对形成有第一膜和被覆所述第一膜的第二膜、且形成有贯通所述第一膜与所述第二膜的沟部的基板,供给改性剂,由此在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成阻碍第一原料吸附的改性层的工序;以及

(b) 对所述沟部内供给所述第一原料,在露出于所述沟部内的所述第一膜的端面,使构成所述第一原料的分子的分子结构的至少一部分堆积,由此形成阻碍对所述第一膜的蚀刻的阻挡膜,通过所述阻挡膜将所述第一膜划分为第一部分和第二部分的工序。

19. 一种半导体装置的制造方法,具备:

(a) 对形成有第一膜和被覆所述第一膜的第二膜、且形成有贯通所述第一膜与所述第二膜的沟部的基板,供给改性剂,由此在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成阻碍第一原料吸附的改性层的工序;以及

(b) 对所述沟部内供给所述第一原料,在露出于所述沟部内的所述第一膜的端面,使构成所述第一原料的分子的分子结构的至少一部分堆积,由此形成阻碍对所述第一膜的蚀刻的阻挡膜,通过所述阻挡膜将所述第一膜划分为第一部分和第二部分的工序。

20. 一种基板处理装置,具备:

构成为对基板供给第一原料的第一原料供给系统;

构成为对所述基板供给改性剂的改性剂供给系统;以及

控制部,构成为可控制所述第一原料供给系统和所述改性剂供给系统来执行如下处理:

通过对形成有第一膜和被覆所述第一膜的第二膜、且形成有贯通所述第一膜与所述第二膜的沟部的所述基板,供给所述改性剂,由此在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成阻碍所述第一原料吸附的改性层的处理;以及通过对所述基板供给所述第一原料,在露出于所述沟部内的所述第一膜的端面,使构成所述第一原料的分子的分子结构的至少一部分堆积,由此形成阻碍对所述第一膜的蚀刻的阻挡膜,通过所述阻挡膜将所述第一膜划

分为第一部分和第二部分的处理。

21. 一种程序,其通过计算机使基板处理装置执行如下的过程:

(a) 对形成有第一膜和被覆所述第一膜的第二膜、且形成有贯通所述第一膜与所述第二膜的沟部的基板,供给改性剂,由此在露出于所述沟部内的所述第二膜的端面,形成阻碍第一原料吸附的改性层的过程;以及

(b) 对所述沟部内供给所述第一原料,在露出于所述沟部内的所述第一膜的端面,使构成所述第一原料的分子的分子结构的至少一部分堆积,由此形成阻碍对所述第一膜的蚀刻的阻挡膜,通过所述阻挡膜将所述第一膜划分为第一部分和第二部分的过程。

基板处理方法、半导体装置的制造方法、基板处理装置和程序

技术领域

[0001] 本公开涉及基板处理方法、半导体装置的制造方法、基板处理装置和程序。

背景技术

[0002] 作为半导体装置的制造工序的一个工序,有对形成在基板表面的膜的一部分进行蚀刻的情况(例如参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2019-160962号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在对基板的膜进行蚀刻时,有难以将膜所希望的部分高精度地除去的情形。

[0008] 本公开提供一种对基板的膜进行蚀刻时,可将膜所希望的部分高精度地除去的技术。

[0009] 用于解决课题的方法

[0010] 根据本公开的一个方式,提供一种技术,进行如下工序:

[0011] (a) 在形成有第一膜和被覆上述第一膜的第二膜的基板,将上述第一膜的由上述第二膜所被覆的部分的一部分替换为阻挡膜,通过上述阻挡膜将上述第一膜划分为第一部分和第二部分的工序;以及

[0012] (b) 将上述第一部分从未被上述第二膜被覆的端面除去至上述阻挡膜,残留上述第二部分的工序。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据本公开,对基板的膜进行蚀刻时,能够将膜所希望的部分高精度地除去。

附图说明

[0015] [图1]是本公开的一个实施方式中适合使用的基板处理装置的立式处理炉的概略构成图,是以纵截面图显示处理炉202部分的图。

[0016] [图2]是本公开的一个实施方式中适合使用的基板处理装置的立式处理炉的概略构成图,是以图1的A-A线截面图显示处理炉202部分的图。

[0017] [图3]是本公开的一个实施方式中适合使用的基板处理装置的控制器121的概略构成图,是以框图显示控制器121的控制系统的图。

[0018] [图4]是显示本公开的一个实施方式中的处理顺序的图。

[0019] [图5A]是本公开的一个实施方式中、形成有第一膜部310、第二膜部320、第三膜部330和第四膜部340的晶圆200的截面图。

[0020] [图5B]是本公开的一个实施方式中的晶圆200的立体图。

[0021] [图6A]是本公开的一个实施方式中、在基板处理工序中所处理的晶圆200的截面图。

[0022] [图6B]是从图6A的状态在晶圆200的第二膜部320上设置硬掩模900而形成沟部350的状态的截面图。

[0023] [图6C]是从图6B的状态除去硬掩模900的状态的截面图。

[0024] [图7A]是说明本公开的一个实施方式中、在晶圆200的第一膜部310形成阻挡部314的工序的图；是在第二膜部320的第二端面322形成改性层324的状态的截面图。

[0025] [图7B]是从图7A的状态在第一膜部310的第一端面312间形成阻挡部314的状态的截面图。

[0026] [图7C]是从图7B的状态将第二膜部320的第二端面322的改性层324除去的状态的截面图。

[0027] [图7D]是从图7C的状态将沟部350用第二膜部320填埋恢复的状态的截面图。

[0028] [图8A]是本公开的一个实施方式中、在第二膜部320上形成硬掩模910的状态的截面图。

[0029] [图8B]是从图8A的状态除去第一膜部310的第一部311A和第三膜部330后,去除硬掩模910的状态的截面图。

[0030] [图8C]是从图8B的状态在第二膜部320上设置有硬掩模920并除去阻挡部314的状态的截面图。

[0031] [图8D]是从图8C的状态除去硬掩模920的状态的截面图。

[0032] [图9A]是本公开的另一个实施方式中、在基板处理工序中所处理的晶圆200的截面图。

[0033] [图9B]是从图9A的状态在晶圆200的第二膜部320上设置硬掩模930而在第二膜部320形成凹部352的状态的截面图。

[0034] [图9C]是从图9B的状态除去硬掩模920的状态的截面图。

[0035] [图10]是说明在基板处理工序中晶圆200的第一膜部310形成阻挡部314的工序的截面图。

具体实施方式

[0036] <本公开的一个实施方式>

[0037] 以下,主要参照图1~图9对本公开的一个实施方式进行说明。需要说明的是,在以下的说明中使用的附图都是示意性的,附图所示的各要素的尺寸的关系、各要素的比率等未必与现实一致。另外,在多个附图的相互之间,各要素的尺寸的关系、各要素的比率等也未必一致。另外,说明书中如果没有特别的说明,则各要素并不限于一个,也可存在多个。

[0038] (1) 基板处理装置的构成

[0039] 如图1所示,构成基板处理装置10的处理炉202具有作为温度调整器(加热部)的加热器207。加热器207还作为利用热而使气体活性化(激发)的活性化机构(激发部)来发挥功能。

[0040] 在加热器207的内侧,与加热器207呈同心圆状地配设反应管203。反应管203形成为上端封闭、下端开口的圆筒形状。在反应管203的下方,与反应管203呈同心圆状地配设集

管209。在集管209与反应管203之间,设有O型圈220a。处理容器(反应容器)主要由反应管203与集管209构成。在处理容器的筒中空部形成处理室201。处理室201构成为能够容纳收容作为基板的晶圆200。在该处理室201内对晶圆200进行处理。

[0041] 在处理室201内,分别设置作为第一~第三供给部的喷嘴249a~249c以贯通集管209的侧壁。喷嘴249a~249c分别与气体供给管232a~232c连接。

[0042] 在气体供给管232a~232c中,从气流的上游侧开始依次设置作为流量控制器(流量控制部)的质量流量控制器(MFC)241a~241c和作为开关阀的阀门243a~243c。在气体供给管232a的比阀门243a更下游侧分别连接有气体供给管232d,232f。在气体供给管232b的比阀门243b更下游侧分别连接有气体供给管232e,232g。在气体供给管232c的比阀门243c更下游侧连接有气体供给管232h。在气体供给管232d~232h中,从气流的上游侧开始依次分别设置MFC241d~241h和阀门243d~243h。

[0043] 进而,喷嘴249a与气体供给管272连接。在气体供给管272中,从气流的上游侧开始依次设置作为流量控制器(流量控制部)的MFC271和作为开关阀的阀门273。在气体供给管272的比阀门273更下游侧,分别连接上述的气体供给管232a,232d,232f。

[0044] 如图2所示,喷嘴249a~249c分别设置在反应管203的内壁与晶圆200之间的俯视时为圆环状的空间中,设置为沿着反应管203的内壁下部至上部,朝着晶圆200的排列方向的上方竖立。喷嘴249a,249c配置为沿着反应管203的内壁从两侧夹着穿过喷嘴249b和排气口231a的中心的直线L。在喷嘴249a~249c的侧面,分别设置供给气体的气体供给孔250a~250c。气体供给孔250a~250c分别以在俯视时与排气口231a相对(对面)的方式开口,能够向着晶圆200供给气体。

[0045] 从图1所示的气体供给管232a,将改性剂经由MFC241a、阀门243a、喷嘴249a供给至处理室201内。从气体供给管232b,将第一原料经由MFC241b、阀门243b、喷嘴249b供给至处理室201内。作为一个第一成膜剂使用第一原料。从气体供给管232e,将第二原料经由MFC241e、阀门243e、喷嘴249b供给至处理室201内。作为一个第二成膜剂使用第二原料。从气体供给管232c,将反应体经由MFC241c、阀门243c、喷嘴249c供给至处理室201内。作为一个成膜剂使用反应体。从气体供给管232d,将催化剂经由MFC241d、阀门243d、气体供给管232a、喷嘴249a供给至处理室201内。作为一个成膜剂使用催化剂。从气体供给管232f~232h,将非活性气体分别经由MFC241f~241h、阀门243f~243h、气体供给管232a~232c、喷嘴249a~249c供给至处理室201内。非活性气体作为吹扫气体、载流气体、稀释气体等发挥作用。另外,从气体供给管272,将除去剂经由MFC271、阀门273、喷嘴249a供给至处理室201内。

[0046] 改性剂供给系统主要由气体供给管232a、MFC241a、阀门243a构成;第一原料供给系统主要由气体供给管232b、MFC241b、阀门243b构成;第二原料供给系统主要由气体供给管232e、MFC241e、阀门243e构成;反应体供给系统主要由气体供给管232c、MFC241c、阀门243c构成;催化剂供给系统主要由气体供给管232d、MFC241d、阀门243d构成;非活性气体供给系统主要由气体供给管232f~232h、MFC241f~241h、阀门243f~243h构成。第一原料供给系统、第二原料供给系统、反应体供给系统、催化剂供给系统的各自或者全部也称为成膜剂供给系统。另外,除去剂供给系统主要由气体供给管272、MFC271、阀门273构成。

[0047] 在上述各种供给系统中的任一个或全部供给系统还可以构成为由阀门243a~

243h、273以及MFC241a~241h、271等集成而成的集成型供给系统248。

[0048] 在反应管203的侧壁下方,设有对处理室201内的气氛进行排气的排气口231a。排气口231a与排气管231连接。排气管231经由检测处理室201内压力的压力传感器245和APC(Auto Pressure Controller,压力自动调节器)阀门244而与真空泵246连接。APC阀门244构成为:在使真空泵246工作的状态下通过将阀进行开闭,能够进行处理室201内的真空排气和真空排气停止,进而,通过基于由压力传感器245检测的压力信息来调节阀开度,能够调节处理室201内的压力。主要由排气管231、APC阀门244、压力传感器245构成排气系统。也可将真空泵246包含在排气系统中。

[0049] 在集管209的下方,设有借由O型圈220b能够将集管209的下端开口气密地闭塞的炉口盖体的密封帽219。在密封帽219的下方,设置有使晶圆盒217旋转的旋转机构267。旋转机构267的旋转轴255与晶圆盒217连接。旋转机构267构成为通过使晶圆盒217旋转而使晶圆200旋转。晶圆盒升降机115构成为通过使密封帽219升降而将晶圆200在处理室201内外运入和运出的运送装置。

[0050] 在集管209的下方设有挡板219s,在使密封帽219下降而将晶圆盒217从处理室201内运出的状态下,借由O型圈220c能够将集管209的下端开口气密地闭塞。

[0051] 作为基板支撑具的晶圆盒217构成为将多枚(例如25~200枚)晶圆200以水平姿势且相互中心对齐的状态在竖直方向上整列地多段支撑,即,隔着间隔而排列。在晶圆盒217的下部,由耐热性材料构成的隔热板218受到多段支撑。

[0052] 在反应管203内设置有温度传感器263。通过基于由温度传感器263检测的温度信息来调节对加热器207的通电情况,从而使处理室201内的温度成为所希望的温度分布。

[0053] 如图3所示,作为控制部的控制器121构成为具有CPU(Central Processing Unit,中央处理器)121a、RAM(Random Access Memory,随机存储器)121b、存储装置121c、I/O接口121d的计算机。构成为RAM121b、存储装置121c、I/O接口121d能够经由内部总线121e而与CPU121a进行数据交换。控制器121与构成为例如触摸面板等的输入输出装置122连接。另外,在控制器121中也可连接外部存储装置123。

[0054] 存储装置121c例如由闪存、HDD(Hard Disk Drive,硬盘驱动器)、SSD(Solid State Drive,固态硬盘)等构成。在存储装置121c内,以可读的形式记录并储存着控制基板处理装置的动作的控制程序、记载了后述的基板处理的步骤、条件等的工艺配方等。工艺配方是按照利用控制器121使基板处理装置执行后述的基板处理的各步骤并能够得到预定结果的方式组合而成的,作为程序来发挥功能。以下,也将工艺配方、控制程序等中的至少任一者简单地称为程序。此外,也将工艺配方简单地称为配方。RAM121b构成为将由CPU121a读出的程序、数据等临时保存的存储区域(工作区域)。

[0055] I/O接口121d与上述的MFC241a~241h、271、阀门243a~243h、273、压力传感器245、APC阀门244、真空泵246、温度传感器263、加热器207、旋转机构267、晶圆盒升降机115等连接。

[0056] CPU121a构成为能够从存储装置121c读出控制程序并执行,同时根据来自输入输出装置122的操作指令的输入等,从存储装置121c读出配方。CPU121a构成为:按照读出的配方内容,能够控制由MFC 241a~241h、271进行的各种物质(各种气体)的流量调节动作、阀门243a~243h、273的开闭动作、APC阀门244的开闭动作和APC阀门244基于压力传感器245

进行的压力调节动作、真空泵246的启动和停止、加热器207基于温度传感器263的温度调节动作、由旋转机构267进行的晶圆盒217的旋转和旋转速度调节动作、由晶圆盒升降机115进行的晶圆盒217的升降动作等。

[0057] 控制器121可以通过将记录并储存在外部存储装置123中的上述程序安装到计算机中来构成。外部存储装置123包括例如HDD等磁盘、CD等光盘、MO等光磁盘、USB存储器、SSD等半导体存储器等。存储装置121c、外部存储装置123构成为计算机可读的记录介质。以下,也将它们简单地总称为记录介质。需说明的是,向计算机提供程序,也可以不使用外部存储装置123,而利用互联网、专线等通信手段来进行。

[0058] (2) 基板处理工序

[0059] 接着,对基板处理工序进行说明。

[0060] 首先,说明晶圆200的结构。

[0061] 需说明的是,图5A中,为了避免图变得复杂而难以读解,对第二膜部320省略显示截面的斜线。另外,图5B中,为了避免图变得复杂而难以读解,将第一膜部310中隐藏于第二膜部320的部位以实线表示,而并未以作为隐藏线的单点虚线表示。另外,以下的截面图中,也对第二膜部320省略了显示截面的斜线。

[0062] 如图5A和图5B所示,晶圆200在基底材300上示意性地具有棒状的第一膜部310、被覆第一膜部310的第二膜部320。需说明的是,有时也将“第一膜部”和“第二膜部”简称为“第一膜”和“第二膜”。

[0063] 需说明的是,为了方便,晶圆200的上下方向以填装于基板处理装置10的处理炉202(参照图1)的状态来进行说明。另外,为了方便,将图5A的左右方向设为第一膜部310的长度方向,将与图5A的纸面正交的方向设为前后方向。以由与基底材300的上表面正交的方向观看的情况设为俯视。

[0064] 本实施方式中,第一膜部310在俯视中前后方向上隔着多个间隔排列而形成。另外,本实施方式中,第一膜部310由在与长度方向正交的方向、即与基底材300的上表面正交的上下方向,隔着间隔排列的多个块状(更具体而言为棒状)的膜构成。如果由其他观点来进行说明,则第一膜部310形成为至少一部分埋设于第二膜部320中,由在上下方向和前后方向上隔着间隔排列的块状的膜构成。

[0065] 需说明的是,为了方便,将由第一膜部310和第二膜部320构成的部位作为主要部302。主要部302的左右方向的侧面是露出第一膜部310和第二膜部320的侧面的面。详细而言,主要部302的图右侧的侧面是露出第一膜部310的后述的第一部分311A(参照图7D)的端面和第二膜部320的端面的侧面。主要部302的图左侧的侧面是露出第一膜部310的后述的第二部分311B(参照图7D)的端面和第二膜部320的端面的侧面。

[0066] 在本实施方式中,晶圆200的基底材300上,以与主要部302的第一膜部310的长度方向的一侧、换言之左右方向的右侧侧面邻接并被覆的方式,形成第三膜部330。另外,在晶圆200的基底材300上,以与主要部302的第一膜部310的长度方向的另一侧、换言之与左右方向的左侧侧面邻接并被覆的方式,形成第四膜部340。需说明的是,“第三膜部”和“第四膜部”也有时称为“第三膜”和“第四膜”。

[0067] 另外,本实施方式中,在第一膜部310的与第二膜部320接触的表面,形成省略图示的表面膜。

[0068] 需说明的是,以下为了方便,第一膜部310作为非氧化膜(非含氧膜)的硅膜(Si膜)进行说明,第一膜部310的表面膜作为门绝缘膜的SiO膜进行说明,第二膜部320作为氧化膜(含氧膜)且碳化膜(含碳膜)的硅氧碳膜(SiOC膜)进行说明。另外,第三膜部330和第四膜部340均作为氧化硅膜(SiO膜)进行说明。基底材300优选在后述的前工序及后工序中不被蚀刻、或相对于蚀刻对象膜由蚀刻速率低的材料形成。然而,这些仅为代表性的例子,并不限定于这些。

[0069] 在本公开的一个实施方式的基板处理工序例中,作为半导体装置的制造工序的一个工序,进行如下工序:

[0070] (a) 在形成有第一膜部310和被覆第一膜部310的第二膜部320的具备上述结构的晶圆200中,将第一膜部310的由第二膜部320所被覆的部分的一部分置换为阻挡部314(参照图7D),通过阻挡部314将第一膜部310划分为第一部分311A和第二部分311B(参照图7D)的工序;以及

[0071] (b) 将第一部分311A从未被第二膜部320被覆的端面除去至阻挡部314,残留第二部分311B的工序;

[0072] 由此,残留作为第一膜部310一部分的第二部分311B的同时,进行除去第一部分311A的工序。

[0073] 以下,使用基板处理装置10,对在作为图5B所示的基板的晶圆200的基底材300上所形成的第一膜部310,形成阻挡部314,将第一膜部310划分为第一部分311A和第二部分311B的基板处理工序例进行说明。另外,有时也将“阻挡部”称为“阻挡膜”。

[0074] 另外,在本公开的一个实施方式的基板处理工序例中,进一步包括未使用基板处理装置10的工序。具体而言,包括对后述的晶圆200的第一膜部310形成阻挡部314(参照图7D)前的“前工序”、以及形成阻挡部314后的“后工序”。这些“前工序”和“后工序”中并未使用基板处理装置10。

[0075] 需说明的是,基板处理工序例也为基板处理方法、半导体装置的制造方法的一例。而且,以下的说明中,构成基板处理装置10的各部的动作通过控制器121进行控制。

[0076] 首先,对于基板处理工序例中的前工序进行具体说明。

[0077] (前工序)

[0078] 作为前工序,相对于图6A所示的晶圆200,如图6B所示,在晶圆200的主要部302形成俯视下为沿着前后方向的沟部350。

[0079] 具体而言,如图6B所示,在晶圆200的与基底材300相反侧的上表面形成硬掩模900,通过蚀刻,形成贯通第一膜部310及第二膜部320的沟部350。更具体而言,沟部350形成贯通第二膜部320、以及第一膜部310的由第二膜部320所被覆部分的一部分。另外,为了方便,将露出于沟部350的第一膜部310的端面设为第一端面312。同样为了方便,将露出于沟部350的第二膜部320的端面设为第二端面322。

[0080] 蚀刻可使用例如由氟化碳(CF)系等离子气体进行的各向异性蚀刻。另外,各向异性蚀刻的情况,希望使用等离子体激发气体。作为CF系气体,可使用例如CF₄、C₄F₆、C₄F₈、CH₂F₂及CHF₃等的一种以上。本工序中的蚀刻处理,能够使用可对晶圆200进行蚀刻处理的已知的蚀刻装置进行。对于其后的工序中的其他蚀刻处理也相同。需要说明的是,本工序中的蚀刻处理中,优选使用可在贯通第一膜部310及第二膜部320那样的上下方向上具有各向异

性的蚀刻的等离子体蚀刻装置。

[0081] 然后,如图6C所示,在形成沟部350后,除去硬掩模900。本工序中的硬掩模的除去处理,例如能够使用可对晶圆200上的硬掩模进行抛光处理的已知的抛光装置来进行。对于其后的工序中的其他硬掩模的除去处理也相同。

[0082] 接着,具体说明形成阻挡部314的工序。需说明的是,以下的说明中,作为阻挡部形成工序的一部分,对于进一步进行将后述的改性层324除去的除去步骤、以及通过第二膜部320填埋恢复沟部350的第二成膜步骤的例子进行说明,但是阻挡部形成工序也可视为不包含这些步骤。

[0083] (阻挡部形成工序)

[0084] 这里,以下的例子中,对于成膜剂包含原料、反应体及催化剂的情况进行说明。原料、反应体及催化剂各自的分子结构不同。另外,以下的例子中,对于成膜剂中所含的上述特定物质为原料的情况进行说明。即,对于分子X为原料分子的情况进行说明。需要说明的是,成膜剂中所含的上述特定物质也可为反应体。即,分子X也可为反应体分子。另外,成膜剂中所含的上述特定物质也可为催化剂。即,分子X也可为催化剂分子。即,成膜剂中所含的上述特定物质也可含有原料、反应体及催化剂中至少任一者。

[0085] 另外,以下的例子中,如图4所示,在第一成膜步骤中,将包含对晶圆200供给第一原料的步骤、以及对晶圆200供给反应体的步骤的循环进行预定次数,对于在供给第一原料的步骤及供给反应体的步骤中至少任一步骤中,对晶圆200供给催化剂的情况进行说明。需说明的是,图4中,作为代表性例,显示在供给第一原料的步骤及供给反应体的步骤的两步骤中供给催化剂的例子。

[0086] 即,图4所示的处理顺序显示在非等离子体的气氛下,进行下述的步骤的例子:

[0087] 通过对晶圆200供给改性剂,从而在后述的第二膜部320的第二端面322使构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分堆积,形成改性层324的改性步骤;

[0088] 通过将包含对晶圆200供给第一原料和催化剂的工序、以及对晶圆200供给反应体和催化剂的步骤的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数,以下相同),从而在第一膜部310的第一端面312形成阻挡部314的第一成膜步骤。

[0089] 如果从其他的观点进行说明,则第一成膜步骤是将第一膜部310的一部分置换为阻挡部314,通过阻挡部314将第一膜部310划分为第一部分311A和第二部分311B的步骤。

[0090] 本说明书中,为了方便,有时将上述处理顺序显示如下。后述的其他实施方式等的说明中有时也使用相同的标记。

[0091] 改性剂→(第一原料+催化剂→反应体+催化剂)×n

[0092] 需说明的是,如下所示的处理顺序那样,在供给第一原料的步骤及供给反应体的步骤中至少任一步骤中,也可以对晶圆200供给催化剂。

[0093] 改性剂→(第一原料+催化剂→反应体)×n

[0094] 改性剂→(第一原料→反应体+催化剂)×n

[0095] 改性剂→(第一原料+催化剂→反应体+催化剂)×n

[0096] 需说明的是,本说明书中使用的“晶圆”的术语,有意味着晶圆自身的情形、意味着晶圆与在其表面形成的预定的层、膜的层叠体的情形。本说明书中使用的晶圆表面的术语,有意味着晶圆自身的表面的情形、意味着在晶圆上形成的预定的层等的表面的情形。本说

说明书中,在记载为“在晶圆上形成预定的层”时,有意味着在晶圆自身的表面上直接形成预定的层的情形、意味着在形成于晶圆上的层等上形成预定的层的情形。本说明书中,在使用“基板”的术语时与使用“晶圆”的术语时的情形意思相同。

[0097] 另外,本说明书中使用的“剂”的术语包含气体状物质及液体状物质中至少任一种。液体状物质包含雾状物质。

[0098] 本说明书中使用的“层”的术语包含连续层及不连续层中至少任一种。例如,抑制层只要可产生成膜阻碍作用,就可包含连续层,也可包含不连续层,还可包含这两者。

[0099] (晶圆装载及晶圆盒搭载)

[0100] 首先,将图6C所示的沟部350所形成的多张晶圆200装填于图1所示的基板处理装置10的晶圆盒217后,由挡板开关机构115s打开集管209的下端开口。然后,如图1所示,支撑多张晶圆200的晶圆盒217由晶圆盒升降机115抬升而搬入到处理室201内(晶圆盒搭载)。在该状态下,密封帽219成为使集管209的下端闭塞的状态。

[0101] (压力调整和温度调整)

[0102] 在晶圆盒搭载结束后,由真空泵246进行真空排气(减压排气),使得处理室201内即存在晶圆200的空间达到所希望的压力(真空度)。这时,处理室201内的压力由压力传感器245测定,并基于该测定的压力信息对APC阀门244进行反馈控制。此外,由加热器207进行加热,使得处理室201内的晶圆200达到所希望的处理温度。这时,基于温度传感器263检测的温度信息对于向加热器207的通电情况进行反馈控制,使得处理室201内达到所希望的温度分布。此外,由旋转机构267开始晶圆200的旋转。处理室201内的排气、晶圆200的加热和旋转均至少在直至对晶圆200的处理结束的期间持续进行。

[0103] (改性步骤)

[0104] 接着,如图7A所示,对晶圆200供给改性剂,在露出于沟部350的作为SiOC膜的第二膜部320的第二端面322形成改性层324。即,供给与露出于晶圆200的沟部350的第二端面322进行反应的改性剂,在第二端面322选择性地形成改性层324。

[0105] 具体而言,打开图1所示的基板处理装置10的阀门243a,使改性剂流入气体供给管232a内。改性剂通过MFC241a进行流量调整,经由喷嘴249a供给至处理室201内,并由排气口231a排气。此时,由晶圆200的侧方对晶圆200供给改性剂(改性剂供给)。此时,也可以打开阀门243f~243h,分别经由喷嘴249a~249c对处理室201内供给非活性气体。

[0106] 本实施方式中,图7A所示的改性层324为抑制层。具体而言,通过在后述的处理条件下对晶圆200供给改性剂,使作为构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分的抑制剂分子化学吸附于露出晶圆200的沟部350的第二端面322,按照在第二端面322形成作为抑制层的改性层324的方式,使其改性。即,本步骤中,通过对晶圆200供给与第二端面322进行反应的改性剂,使改性剂所含的抑制剂分子吸附于第二端面322而形成改性层324,可使第二端面322改性。需说明的是,抑制剂分子也称为成膜阻碍分子(吸附阻碍分子、反应阻碍分子)。另外,改性层324也称为成膜阻碍层(吸附阻碍层、反应阻碍层)。

[0107] 本步骤中形成的改性层324包含作为来自改性剂的残基的、构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分。改性层324在后述的第一成膜步骤中,防止构成第一原料(成膜剂)的分子的分子结构的至少一部分向第一端面312的吸附,阻碍(抑制)在第一端面312的成膜反应的进行。

[0108] 作为构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分、即抑制剂分子,例如可以例示三甲基硅基(-SiMe₃)、三乙基硅基(-SiEt₃)等三烷基硅基。三烷基硅基包含烷基、即烃基。这些的情况下,三甲基硅基、三乙基硅基的Si吸附于晶圆200的第二端面322的吸附点。在第二端面322为SiOC膜的表面时,第二端面322含有OH终端(OH基)作为吸附点,三甲基硅基、三乙基硅基的Si与第二端面322的OH终端(OH基)的O键合,第二端面322通过甲基、乙基等烷基、即烃基来终结。将第二端面322作为终端的甲基(三甲基硅基)、乙基(三乙基硅基)等烷基(烷基硅基)、即烃基构成抑制层,在后述的第二成膜步骤中,防止构成第一原料(成膜剂)的分子的分子结构的至少一部分向第二端面322的吸附,可阻碍(抑制)在第二端面322的成膜反应的进行。

[0109] 需说明的是,本步骤中,也有在晶圆200的作为Si膜的第一膜部310的第一端面312的一部分吸附构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分的情形,但该吸附量仅为微量,对晶圆200的第二端面322的吸附量为压倒性地多。这是因为,可进行这样的选择性(优先性)吸附是将本步骤中的处理条件设为在处理室201内改性剂不进行气相分解的条件。另外,是因为相对于第二端面322的整个区域被OH终端化,第一端面312的大部分区域未被OH终端化。本步骤中,由于处理室201内(参照图1)改性剂不进行气相分解,因而在第一端面312及第二端面322,构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分不多重堆积,构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分在第一端面312及第二端面322中,选择性地吸附于第二端面322,由此,第二端面322选择性地由构成改性剂的分子的分子结构的至少一部分所终端化。

[0110] 作为在改性步骤中供给改性剂时的处理条件,可例示:

[0111] 处理温度:室温(25℃)~500℃、优选室温~250℃

[0112] 处理压力:5~2000Pa、优选10~1000Pa

[0113] 处理时间:1秒~120分、优选30秒~60分

[0114] 改性剂供给流量:0.001~3slm、优选0.001~0.5slm

[0115] 非活性气体供给流量(各气体供给管):0~20slm。

[0116] 需说明的是,本说明书中如“5~2000Pa”那样的数值范围的记载,意味着该范围包含下限值及上限值。因此,例如“5~2000Pa”是指,意味着“5Pa以上2000Pa以下”。对于其他数值范围也同样。

[0117] 另外,供给流量包含0slm时,0slm是指,意味着不供给该物质(气体)的情况。这在以下的说明中也同样。

[0118] 另外,本说明书中的处理温度是指,意味着晶圆200的温度或处理室201内的温度,处理压力是指,意味着处理室201内的压力。另外,处理时间是指,意味着持续该处理的时间。这些在以下的说明中也同样。

[0119] 对晶圆200的第二膜部320的第二端面322选择性地形成改性层324后,关闭图1所示的阀门243a,停止向处理室201内的改性剂的供给。将残留于处理室201内的气体状物质等由处理室201内排除(吹扫)。另外,在本步骤中进行吹扫时的处理温度优选设为与供给改性剂时的处理温度相同的温度。

[0120] 作为改性剂,可使用例如具有将氨基直接键合于硅(Si)的结构的化合物、具有将氨基和烷基直接键合于硅(Si)的结构的化合物。

[0121] 作为改性剂,可使用例如(二甲基氨基)三甲基硅烷 $((\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)$ 、(二乙基氨基)三乙基硅烷 $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ 、(二甲基氨基)三乙基硅烷 $((\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ 、(二乙基氨基)三甲基硅烷 $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)$ 、(二丙基氨基)三甲基硅烷 $((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)$ 、(二丁基氨基)三甲基硅烷 $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)$ 、(三甲基硅基)胺 $((\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2)$ 、(三乙基硅基)胺 $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2)$ 、(二甲基氨基)硅烷 $((\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_3)$ 、(二乙基氨基)硅烷 $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_3)$ 、(二丙基氨基)硅烷 $((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSiH}_3)$ 以及(二丁基氨基)硅烷 $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NSiH}_3)$ 等。作为改性剂,可使用这些中的一种以上。

[0122] 另外,作为改性剂,可使用例如双(二甲基氨基)二甲基硅烷 $([(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 、双(二乙基氨基)二乙基硅烷 $([(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、双(二甲基氨基)二乙基硅烷 $([(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、双(二乙基氨基)二甲基硅烷 $([(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 、双(二甲基氨基)硅烷 $([(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2)$ 、双(二乙基氨基)硅烷 $([(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2)$ 、双(二甲基氨基二甲基硅基)乙烷 $([(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{C}_2\text{H}_6)$ 、双(二丙基氨基)硅烷 $([(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2)$ 、双(二丁基氨基)硅烷 $([(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2)$ 、双(二丙基氨基)二甲基硅烷 $([(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 、双(二丙基氨基)二乙基硅烷 $([(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、(二甲基硅基)二胺 $((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2)$ 、(二乙基硅基)二胺 $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2)$ 、(二丙基硅基)二胺 $((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2)$ 、双(二甲基氨基二甲基硅基)甲烷 $([(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2)$ 以及双(二甲基氨基)四甲基二硅烷 $([(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2)$ 等。作为改性剂,可使用这些中的一种以上。

[0123] (第一成膜步骤)

[0124] 在进行改性步骤后,如图7B所示,通过对晶圆200的沟部350供给第一成膜剂,在露出于晶圆200的沟部350的作为Si膜的第一膜部310的第一端面312上,形成阻挡部314。具体而言,通过对晶圆200的沟部350供给与第一端面312进行反应的第一原料,从而使构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分选择性地吸附于第一端面312。其后,通过使因吸附而形成的吸附层与反应体进行反应,从而形成(即、使其堆积)阻挡部314的至少一部分。更具体而言,分别从露出于沟部350的两侧的第一端面312,使阻挡部314堆积,换言之使其生长而填埋第一端面312之间。

[0125] 将第一膜部310的阻挡部314的一侧设为第一部分311A,将另一侧设为第二部分311B。如果从其他观点进行说明,则阻挡部314形成为填埋第一膜部310的第一端面312之间,由此成为第一膜部310的一部分被阻挡部314置换的构成。由此,阻挡部314成为将第一膜部310划分为第一部分311A和第二部分311B的构成。

[0126] 阻挡部314与第二膜部320彼此组成不同。具体而言,本实施方式中,阻挡部314为氧化硅膜(SiO膜)。即,作为一例,第一成膜步骤使用含卤素的Si原料而选择性形成SiO膜。

[0127] 具体而言,依序执行接下来的原料供给步骤、反应体供给步骤。需说明的是,在以下的例子中,如上所述,第一成膜剂包含第一原料、反应体及催化剂。在原料供给步骤、反应体供给步骤中,调整加热器207的输出,维持将晶圆200的温度设为改性步骤中的晶圆200的温度以下的状态。特别是,通过维持与改性步骤中的晶圆200的温度实质上相同的温度,从而能够省略用于改变晶圆200的温度所需的时间,缩短处理时间。另外,通过维持比改性步骤中的晶圆200的温度更低的状态,从而能够更有效地抑制改性层324的至少一部分脱离。

[0128] [原料供给步骤]

[0129] 本工序中,对进行改性步骤后的晶圆200、即在第二膜部320的第二端面322选择性

地形成改性层324后的晶圆200,在沟部350供给作为第一成膜剂的第一原料(第一原料气体)及催化剂(催化剂气体),在露出于沟部350的第一端面312形成第一层。

[0130] 需说明的是,在该工序中形成的第一层是在后述的反应体供给步骤中进行氧化前的状态。

[0131] 本步骤中,打开图1所示的基板处理装置10的阀门243b、243d,使作为第一成膜剂的第一原料和催化剂分别流入气体供给管232b、232d内。第一原料、催化剂分别通过MFC241b、241d进行流量调整,经由喷嘴249b、249a供给至处理室201内,在处理室201内混合,并由排气口231a排气。此时,由晶圆200的侧方对晶圆200供给第一原料及催化剂(第一原料+催化剂供给)。此时,也可打开阀门243f~243h,分别经由喷嘴249a~249c对处理室201内供给非活性气体。

[0132] 通过在后述的处理条件下对晶圆200供给第一原料和催化剂,从而可抑制构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分向第二膜部320的化学吸附的同时,使构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分选择性地化学吸附于第一端面312。由此,在晶圆200的第一端面312上形成第一层。需说明的是,第一层包含作为第一原料的残基的、构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分。即,第一层包含构成第一原料的原子的至少一部分。

[0133] 本步骤中,通过供给催化剂和第一原料,能够在非等离子体的气氛下、或者如后述那样低的温度条件下,使上述反应进行。如此,通过非等离子体的气氛下、或者如后述那样低的温度条件下进行,从而能够在使构成形成于第二端面322的改性层324的分子、原子不从第二端面322消灭(脱离)的状态下维持第一层的形成。

[0134] 另外,通过非等离子体的气氛下、或者如后述那样低的温度条件下进行,从而能够按照在处理室201内使第一原料不进行热分解(气相分解)、即不自我分解的方式,进行第一层的形成。由此,能够抑制构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分多重堆积于第一端面312及第二端面322,能够使构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分选择性地吸附于第一端面312。

[0135] 需说明的是,本步骤中,也有构成第一原料的分子的分子结构的至少一部分吸附于晶圆200的第二端面322的一部分的情形,但其吸附量为微量,而向晶圆200的第一端面312的吸附量为压倒性地多。可进行这样的选择性吸附是因为,将本步骤的处理条件设为如后述那样的低温度条件、且是在处理室201内第一原料不进行气相分解的条件。另外,这是因为,相对于在第二端面322形成有改性层324,第一端面312的大部分区域未形成改性层324。

[0136] 作为在原料供给步骤中供给第一原料和催化剂时的处理条件,可例示:

[0137] 处理温度:室温(25°C)~200°C、优选室温~150°C

[0138] 处理压力:133~1333Pa

[0139] 第一原料供给流量:0.001~2slm

[0140] 催化剂供给流量:0.001~2slm

[0141] 非活性气体供给流量(每个气体供给管):0~20slm

[0142] 各气体供给时间:1~120秒、优选1~60秒。

[0143] 将第一层选择性地形成在晶圆200后,关闭阀门243b、243d,分别停止向处理室201内的第一原料、催化剂的供给。然后,通过与改性步骤中的吹扫相同的处理程序、处理条件,

将残留于处理室201内的气体状物质等由处理室201内排除(吹扫)。另外,在本工序进行吹扫时的处理温度优选设为与供给第一原料和催化剂时的处理温度相同的温度。

[0144] 作为第一原料,可使用例如含有Si及卤素的气体。卤素包括氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)以及碘(I)等。含Si及卤素的气体优选以Si与卤素的化学键合的形式含有卤素。作为含Si及卤素的气体,例如可使用氯硅烷系气体。含Si及卤素的气体也可进一步含有O,例如以硅氧键合(Si-O-Si键合)的形式含有O。作为含Si及卤素的气体,可使用例如氯硅烷系气体。这些气体均优选为以Si-Cl键合的形式含有Cl。作为第一原料,除了这些外,也可使用氨基硅烷系气体等含有氨基的气体。

[0145] 作为第一原料,可使用例如四氯硅烷(SiCl_4)、六氯二硅烷(Si_2Cl_6)、八氯三硅烷(Si_3Cl_8)等。另外,作为第一原料,可使用例如六氯二硅氧烷($\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$)以及八氯三硅氧烷($\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_2\text{-O-SiCl}_3$)等。作为第一原料,可使用这些中的1种以上。

[0146] 另外,作为第一原料,也可使用例如四(二甲基氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$)、三(二甲基氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$)、双(二乙基氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$)、双(叔丁基氨基)硅烷($\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$)以及(二异丙基氨基)硅烷($\text{SiH}_3[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$)等。作为第一原料,可使用这些中的1种以上。

[0147] 作为催化剂,可使用例如含有碳(C)、氮(N)及氢(H)的胺系气体。作为胺系气体,可使用环状胺系气体、链状胺系气体。作为催化剂,可使用例如吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、氨基吡啶($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$)、甲吡啶($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)、二甲基吡啶($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$)、咪啶($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$)、喹啉($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)、哌嗪($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$)以及哌啶($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)等环状胺。另外,作为催化剂,可使用例如三乙基胺($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)、二乙基胺($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$)、单乙基胺($(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$)、三甲基胺($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)、二甲基胺($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)以及单甲基胺($(\text{CH}_3)\text{NH}_2$)等链状胺。作为催化剂,可使用这些中的1种以上。这点在后述的反应体供给步骤中也同样。

[0148] [反应体供给步骤]

[0149] 原料供给步骤结束后,对晶圆200、即选择性地形成第一层后的晶圆200,供给反应体(反应气体)和催化剂(催化剂气体)作为第一成膜剂。这里,对于使用氧化剂(氧化气体)作为反应体(反应气体)的例子进行说明。

[0150] 具体而言,打开阀门243c、243d,使反应体、催化剂分别流入气体供给管232c、232d内。反应体、催化剂分别通过MFC241c、241d进行流量调整,经由喷嘴249c、249a供给至处理室201内,在处理室201内混合,并由排气口231a排气。此时,从晶圆200的侧方对晶圆200供给反应体及催化剂(反应体+催化剂供给)。此时,也可打开阀门243f~243h,分别经由喷嘴249a~249c对处理室201内供给非活性气体。

[0151] 通过在后述的处理条件下对晶圆200供给反应体和催化剂,可使原料供给步骤中所形成的第一层的至少一部分氧化。由此,形成第一层被氧化而成的第2层。

[0152] 本步骤中,通过供给催化剂与反应体,从而能够在非等离子体的气氛下、或者如后述那样的低温度条件下进行上述反应。如此,通过非等离子体气氛下、或者如后述那样的低温度条件下进行,从而能够在使构成形成于第二端面322的改性层324的分子、原子不从第二端面322消灭(脱离)的状态下维持阻挡部314的氧化。

[0153] 作为在反应体供给步骤中供给反应体及催化剂时的处理条件,可例示:

[0154] 处理温度:室温(25℃)~200℃、优选室温~150℃

[0155] 处理压力:133 ~ 1333Pa

[0156] 反应体供给流量:0.001 ~ 2slm

[0157] 催化剂供给流量:0.001 ~ 2slm

[0158] 非活性气体供给流量(每个气体供给管):0 ~ 20slm

[0159] 各气体供给时间:1 ~ 120秒、优选1 ~ 60秒。

[0160] 使第一层氧化而变化(转换)为第2层后,关闭阀门243c、243d,分别停止反应体、催化剂向处理室201内的供给。然后,通过与上述改性步骤中的吹扫相同的处理程序及处理条件,将残留于处理室201内的气体状物质等由处理室201内排除(吹扫)。另外,在本工序进行吹扫时的处理温度优选设为与供给反应体及催化剂时的处理温度相同的温度。

[0161] 作为反应体、即氧化剂,可使用例如含氧(O)及氢(H)的气体。作为含O及H的气体,可使用例如水蒸气(H_2O 气体)、过氧化氢(H_2O_2)气体、氢(H_2)气体+氧(O_2)气体以及 H_2 气体+臭氧(O_3)气体等。即,作为含O及H的气体,也可使用含O气体+含H气体。此时,作为含H气体,也可使用氘(D_2)气体来代替 H_2 气体。作为反应体可使用这些中的1种以上。

[0162] 需说明的是,像本说明书中“ H_2 气体+ O_2 气体”那样的2种气体的合并记载,意味着 H_2 气体与 O_2 气体的混合气体。在供给混合气体的情况下,可将2种气体在供给管内混合(预混合)后,再供给至处理室201内;也可将2种气体由不同的供给管分别供给至处理室201内,再在处理室201内混合(后混合)。

[0163] 另外,作为反应体、即氧化剂,除了含O及H的气体之外,可使用含O气体。作为含O气体,可使用例如 O_2 气体、 O_3 气体、一氧化二氮(N_2O)气体、一氧化氮(NO)气体、二氧化氮(NO_2)气体、一氧化碳(CO)气体以及二氧化碳(CO_2)气体等。作为反应体、即氧化剂,除了这些之外,也可使用上述各种水溶液、各种清洗液。此时,通过将晶圆200暴露于清洗液,可使晶圆200表面的氧化对象物氧化。作为反应体可使用这些中的1种以上。

[0164] 作为催化剂,可使用例如与上述原料供给步骤中所例示的各种催化剂相同的催化剂。

[0165] [实施预定次数]

[0166] 通过将并不是非同时即非同期而是交替地进行上述原料供给步骤和反应体供给步骤的循环进行预定次数(n次,n为1以上的整数),从而能够如图7B所示,在晶圆200的第一膜部310的第一端面312选择性(优先性)地形成作为阻挡部314的膜。例如,在使用上述第一原料、反应体和催化剂的情况时,可以使作为阻挡部的SiO膜选择性地生长于第一端面312。上述循环优选重复多次直到分别从露出于沟部350两侧的第一端面312生长的阻挡部314填埋第一端面312之间。由此,以填埋第一端面312之间的方式形成阻挡部314。

[0167] (除去步骤)

[0168] 接着,在成膜工序后,如图7C所示,对晶圆200供给除去剂,将在露出于沟部350的第二膜部320的第二端面322所形成的改性层324除去。即,供给与作为在晶圆200的第二端面322所形成的抑制层的改性层324进行反应的除去剂,将改性层324选择性地除去。

[0169] 具体而言,打开阀门273,使除去剂流入气体供给管272内。除去剂通过MFC271进行流量调整,经由喷嘴249a供给至处理室201内,并由排气口231a排气。此时,由晶圆200的侧方对晶圆200供给除去剂(除去剂供给)。

[0170] 通过在预定处理条件下(例如500°C以上)对晶圆200供给除去剂,从而能够将形成

于第二端面322的改性层324除去。另外,作为除去剂,可使用 O_3 等离子气体、 O_2 等离子气体以及退火处理剂等的一种以上。

[0171] (第二成膜步骤)

[0172] 在进行除去步骤后,如图7D所示,对晶圆200供给第二成膜剂,在晶圆200的第二膜部320的沟部350,形成与阻挡部314的组成不同、且具有与第二膜部320相同组成的膜,而填埋恢复沟部350。需说明的是,本实施方式中,对于在本步骤中,通过具有与第二膜部320相同组成的膜(即SiOC膜)将沟部350填埋恢复的例子进行说明,但本公开并不限于此。在后述的后工序中,只要是具有在将第三膜部330、第一膜部310的第一部分311A及阻挡部314除去时不被蚀刻的组成的膜,就可使用作为用于将沟部350填埋恢复的膜。例如,可适宜地使用含O和C的膜。

[0173] 本实施方式中,在本步骤,除了与上述第一成膜步骤所供给的原料不同以外,通过相同的过程,形成具有与第二膜部320相同组成的膜。即,使用第二原料(第二原料气体)、催化剂、反应体作为第二成膜剂来形成膜。具体而言,第二成膜步骤使用作为与第一原料不同的第二原料的、含有C和卤素的Si原料来形成SiOC膜。第二原料气体通过控制第二原料气体供给系统的MFC241e及阀门243e,从而经由喷嘴249b供给至处理室201内。

[0174] 作为第二原料,可使用例如含有Si、C及卤素的气体。含有Si、C及卤素的气体优选以Si-C键合的形式含有C。作为含有Si、C及卤素的气体,可使用例如含有亚烷基的亚烷基氯硅烷系气体。亚烷基包含亚甲基、乙烯基、丙烯基、丁烯基等。另外,作为含有Si、C及卤素的气体,可使用例如含有烷基的烷基氯硅烷系气体。烷基包含甲基、乙基、丙基及丁基等。

[0175] 作为第二原料,可使用例如双(三氯甲硅烷基)甲烷($(SiCl_3)_2CH_2$)、1,2-双(三氯甲硅烷基)乙烷($(SiCl_3)_2C_2H_4$)、1,1,2,2-四氯-1,2-二甲基二硅烷($(CH_3)_2Si_2Cl_4$)、1,2-二氯-1,1,2,2-四甲基二硅烷($(CH_3)_4Si_2Cl_2$)以及1,1,3,3-四氯-1,3-二硅代环丁烷($C_2H_4Cl_4Si_2$)等。作为第二原料,可使用这些中的1种以上。

[0176] 本工序的膜的形成过程的处理顺序的一例,可表示为:

[0177] (第二原料+催化剂→反应体+催化剂) × n。

[0178] 本步骤中,直到由该循环所形成的膜填埋沟部350为止,重复进行多次包含对晶圆200供给第二原料和催化剂的原料供给步骤、以及对晶圆200供给反应体和催化剂的反应体供给步骤的循环。

[0179] 这里,本步骤中在用第二膜部320填埋恢复沟部350时,在进行未使用等离子体的情况等的温和成膜的情形下,优选在填埋恢复前进行上述改性层324的除去步骤。然而,在本步骤中使用利用了等离子体的成膜手法的情况,例如使用 O_2 等离子体等经等离子体激发的气体作为反应体的情况、使用如 O_3 那样的能量状态高的气体的情况以及将晶圆200的温度设为例如 $300^\circ C$ 以上(作为效果更加显著的例子为 $400^\circ C$ 以上)来实施本步骤的情况等,由于改性层324未具有成膜阻碍层的作用,因而可省略上述除去步骤。

[0180] (后吹扫和大气压恢复)

[0181] 第二成膜步骤完成后,分别从如图1所示的基板处理装置10的喷嘴249a~249c向处理室201内供给作为吹扫气体的非活性气体,并从排气口231a进行排气。由此,吹扫处理室201内,将处理室201内残留的气体、反应副产物等从处理室201内除去。然后,用非活性气体置换处理室201内的气氛,将处理室201内的压力恢复为常压。

[0182] (晶圆盒卸载和晶圆释放)

[0183] 然后,利用晶圆盒升降机115将密封帽219降下,将集管209的下端开口。然后,将处理后的晶圆200在由晶圆盒217支撑的状态下从集管209的下端搬出至反应管203的外部(晶圆盒卸载)。将处理后的晶圆200搬出至反应管203的外部后,从晶圆盒217中取出。

[0184] 这里,改性步骤和第一成膜步骤优选在同一处理室内(in-situ)进行。由此,可使晶圆200不暴露于大气而进行改性步骤和第一成膜步骤,可适当进行选择生长。即,通过在同一处理室内进行这些工序,可以高选择性地进行选择生长。另外,在如上述那样可省略除去步骤的情况,通过在同一处理室内进行改性步骤、第一成膜步骤及第二成膜步骤,可省略晶圆200的搬出搬入所需要的时间。

[0185] (后工序)

[0186] 后工序中,如图8A~图8D所示,除去第三膜部330、第一膜部310的第一部分311A及阻挡部314而残留第二部分311B。

[0187] 具体而言,如图8A所示,在晶圆200的上表面,按照至少被覆第四膜部340的方式形成硬掩模910,通过蚀刻除去第三膜部330。蚀刻例如与前工序同样地可使用由氟化碳(CF)系等离子气体进行的各向异性蚀刻。需说明的是,也可不使用各向异性蚀刻。

[0188] 接着,如图8B所示,通过蚀刻将第一膜部310的第一部分311A除去至阻挡部314。更详言而言,在残留有与露出第一膜部310的第二部分311B和第二膜部320的侧面邻接而形成的第四膜部340的状态下,从露出第一部分311A的侧面通过蚀刻将第一部分311A除去至阻挡部314。即,将第一部分311A从未由第二膜部320被覆的端面除去至阻挡部314。

[0189] 此时,阻挡部314妨碍对第一膜部310的第二部分311B的蚀刻。作为用于对作为Si膜的第一膜部310进行蚀刻的蚀刻剂(蚀刻气体),可使用例如氟(F)系气体和氯(Cl)系气体中的至少任一种。例如,可使用氟(F₂)气体、氯(Cl₂)气体和三氟化氯(ClF₃)气体等。需说明的是,这里,优选不使用对SiO膜、SiOC膜等氧化膜具有蚀刻作用的气体(例如、氟化氢(HF)气体等)。另外,这里,对第二部分311B进行蚀刻时,希望使用具有各向同性的蚀刻方法。

[0190] 接着,如图8C所示,按照至少被覆第四膜部340的方式,形成硬掩模920,将第一膜部310的阻挡部314通过蚀刻除去。蚀刻按照残留作为Si膜的第一膜部310的第二部分311B及作为SiOC膜的第二膜部320的方式,选择性地除去作为SiO膜的阻挡部314。例如,作为蚀刻方法,可使用利用含有氟(F)的蚀刻剂的湿式蚀刻或干式蚀刻。作为蚀刻剂,可使用例如含氟化氢(HF)的水溶液、气体。而且,如图8D所示那样除去硬掩模920。

[0191] 需说明的是,后工序中的上述蚀刻处理,可使用各自不同的蚀刻装置来进行,也可使用同一蚀刻装置进行这些中的多个处理。

[0192] (3) 本实施方式的效果

[0193] 根据本实施方式,能够得到如下所示的一个或多个效果。

[0194] 在晶圆200的第一膜部310的一部分形成阻挡部314,将第一膜部310划分为第一部分311A和第二部分311B,将第一部分311A除去至阻挡部314。由此,可将第一膜部310的一部分即第一部分311A高精度地除去,残留第二部分311B。

[0195] 另外,对晶圆200形成贯通第一膜部310和第二膜部320的沟部350,对沟部350内供给第一原料(第一成膜剂),对露出于沟部350内的第一膜部310的第一端面312选择性地使构成原料的分子的分子结构的至少一部分堆积,由此形成阻挡部314。因此,即使第一膜部

310为由第二膜部320被覆的构成,也能够第一膜部310的所希望的位置形成阻挡部314。

[0196] 另外,对露出于沟部350内的第二膜部320的第二端面322,选择性地形成阻碍第一原料吸附的改性层324。由此,能够抑制或防止阻挡部314形成于第二膜部320的第二端面322。

[0197] 另外,在将露出于沟部350内的改性层324除去后,在沟部350形成第二膜部320而填埋恢复。由此,能够避免因改性层324而阻碍第二膜部320的填埋恢复。

[0198] 另外,在将第一膜部310的第一部分311A除去后,除去阻挡部314而残留第二部分311B。由此,能够高精度地残留第一膜部310的第二部分311B。

[0199] 另外,晶圆200,其第二膜部320被覆第一膜部310的周围。进而,第一膜部310的第二部分311B的另一侧端面由第四膜部340被覆。由此,在对第一膜部310的第一部分311A及阻挡部314进行蚀刻时,第二膜部320可阻碍与第一膜部310的长度方向正交的周围表面被蚀刻,第四膜部340可阻碍第二部分311B的另一侧端面被蚀刻。

[0200] 另外,晶圆200中,在第二膜部320内使多个第一膜部310隔着间隔而形成多个。由此,通过在晶圆200形成沟部350,从而能够在多个第一膜部310的相同位置形成阻挡部314。

[0201] 另外,如此通过在晶圆200的第一膜部310的相同位置形成阻挡部314,能够将多个第一膜部310的第一部分311A各自同样地除去。同样地,能够使多个第一膜部310的第二部分311B各自同样地整齐地残留。

[0202] 另外,晶圆200的第一膜部310为非含氧膜,第二膜部320为含氧膜。由此,能够使作为含氧膜的第二膜部320的第二端面322的OH终端密度比作为非含氧膜的第一膜部310的第一端面312的OH终端密度大。因此,使改性剂选择性地与露出于沟部350内的第二膜部320的第二端面322的OH基反应而吸附,容易选择性地形成改性层324。

[0203] 另外,晶圆200的阻挡部314为含氧膜。由此,在将作为非含氧膜的第一膜部310的第一部分311A通过蚀刻除去时,相对于具有非含氧膜蚀刻作用的蚀刻剂,能够具备作为蚀刻阻挡膜的功能。

[0204] 另外,晶圆200的第一膜部310由Si膜构成,阻挡部314由SiO膜构成,第二膜部320由SiOC膜构成。通过使用这些组合,利用使用了HF的蚀刻,能够残留作为Si膜的第一膜部310和作为SiOC膜的第二膜部320,仅将作为SiO膜的阻挡部314选择性地除去。

[0205] 另外,第一成膜步骤和第二成膜步骤中,通过将交替进行原料供给步骤和反应体供给步骤的循环进行预定次数,并在原料供给步骤和反应体供给步骤中至少任一者中,对晶圆200供给催化剂,从而能够在上述的低温条件下,控制性好地进行选择生长。

[0206] <本公开的其他实施方式>

[0207] 以上,具体说明了本公开的实施方式。但是,本公开并不限于上述实施方式,在不脱离其要旨的范围内可进行各种变更。

[0208] (其他的实施方式1)

[0209] 本公开的其他实施方式1是对与上述实施方式相同的部件赋予相同的符号,并省略或简化重复的说明。

[0210] 在其他的实施方式1中的前工序,对图9A所示的晶圆200,如图9B所示,以露出第一膜部310的一部分的方式,在第二膜部320形成凹部352。具体而言,在晶圆200的上表面形成硬掩模930,以残留第一膜部310的方式将第二膜部320通过蚀刻选择性地除去而形成凹部

352。作为蚀刻方法,可使用例如通过对晶圆200供给蚀刻气体而进行的干式蚀刻。另外,特别的可适宜地使用由等离子气体进行的各向异性蚀刻。另外,作为蚀刻气体,可使用例如含有卤元素、C及H(氢)的气体。可使用例如作为含H的氟碳系的氢氟碳化物(CHF_2)气体、氢氯氟碳化物(CHClF_2)气体等一种以上。另外,可使用四氟化碳(CF_4)气体等的CF系气体与 H_2 气体等的含H气体的混合气体。

[0211] 如图9C所示,在形成凹部352后,将硬掩模930除去。

[0212] 接着,如图10所示,对晶圆200供给第二改性剂,对第一膜部310的露出于凹部352的部位由第二改性剂进行改性。由第二改性剂改性的第一膜部310的部分构成阻挡部314(改性步骤)。本步骤中,可使用例如具有与基板处理装置10相同的构成,且具备供给第二改性剂的第二改性剂供给系统来代替改性剂供给系统的基板处理装置。

[0213] 将第一膜部310的阻挡部314的一侧设为第一部分311A,将另一侧设为第二部分311B。如果从其他的观点进行说明,则第一膜部310成为一部分被改性而被阻挡部314取代的构成。由此,成为阻挡部314将第一膜部310划分为第一部分311A和第二部分311B的构成。

[0214] 需说明的是,本实施方式的第二改性剂为氧化剂,阻挡部314与上述实施方式同样为氧化膜。由氧化剂进行的作为Si膜的第一膜部310的氧化速率,比作为 SiO_2 膜的第二膜部320的氧化速率大。

[0215] 由此,例如通过对凹部352内供给作为改性剂(氧化剂)的 O_3 气体、 O_2 等离子气体、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 混合等离子气体等、在未满足大气压条件下供给 H_2 气体及 O_2 气体作为改性剂(氧化剂)等,从而使第一膜部310的露出于凹部352的部位选择性地被氧化,形成阻挡部314。

[0216] 需说明的是,以下的工序与上述实施方式相同。具体而言,(第二成膜工序)以后和(后工序)与上述实施方式相同。

[0217] 本实施方式中,能够获得与上述实施方式相同的效果。另外,本实施方式中,由于将第一膜部310的露出于凹部352的部位改性而形成阻挡部314,因而使过程简略。

[0218] (进一步的其他实施方式)

[0219] 例如,具有在晶圆200中将沟部350或凹部352用第二膜部320填埋恢复的第二成膜步骤。但是,也可不具有第二成膜步骤。只是,希望具有第二成膜步骤。

[0220] 另外,例如晶圆200的第一膜部310也可以是Si膜以外的非含氧膜,例如氮化硅膜(SiN 膜)、含金属膜等。晶圆200的第二膜部320也可以是 SiO_2 膜以外的含氧膜,例如 SiO 膜、碳氮化硅膜(SiOCN 膜)、金属氧化膜等。

[0221] 另外,例如晶圆200也可具有材质不同的多种区域作为第一膜部310。另外,晶圆200也可具有材质不同的多种区域作为第二膜部320。

[0222] 晶圆200的第一膜部310和第二膜部320除了上述Si膜和 SiO_2 膜的组合以外,还可以从硅氧碳氮化物膜(SiOCN 膜)、碳氧化硅膜(SiOC 膜)、氧氮化硅膜(SiON 膜)、碳氮化硅膜(SiCN 膜)、碳化硅膜(SiC 膜)、硼碳氮化硅膜(SiBCN 膜)、硼氮化硅膜(SiBN 膜)、硼碳化硅膜(SiBC 膜)、硅膜(Si膜)、锗膜(Ge膜)、硅锗膜(SiGe 膜)等含半导体膜,氮化钛膜(TiN 膜)、钨膜(W膜)、钼膜(Mo膜)、钌膜(Ru膜)、钴膜(Co膜)、镍膜(Ni膜)、铜膜(Cu膜)等含金属膜,无定形碳膜(a-C膜)以及单晶Si(Si晶圆)等组中选择来使用。

[0223] 另外,例如作为阻挡部314除了 SiO 膜的外,例如也可形成 SiON 膜、 SiOCN 膜、 SiCN 膜、 SiC 膜、 SiN 膜、 SiBCN 膜、 SiBN 膜、 SiBC 膜、Si膜、Ge膜、 SiGe 膜等含半导体膜, TiN 膜、W膜、

WN膜、Mo膜、Ru膜、Co膜、Ni膜、Al膜、AlN膜、TiO膜、WO膜、WON膜、MoO膜、RuO膜、CoO膜、NiO膜、AlO膜、ZrO膜、HfO膜以及TaO膜等含金属膜。

[0224] 需说明的是,阻挡部314和第二膜部320选择相对于将第一膜部310的第一部分311A进行蚀刻时所使用的蚀刻剂、相对性地具有蚀刻耐性的组成的膜。另外,第一膜部310及第二膜部320选择相对于将阻挡部314进行蚀刻时所使用的蚀刻剂、相对性地具有蚀刻耐性的组成的膜。另外,第一膜部310及第二膜部320可以从相比于第一膜部310表面,具有对第二膜部320表面相对容易地形成改性层(抑制层)的组成的膜组合中选择。在使用这些膜的情况,也可获得与上述实施方式同样的效果。

[0225] 各处理中所用的配方优选根据处理内容分别单独准备,并经由通信电路、外部存储装置123而预先记录并储存在存储装置121c内。而且,优选在开始各处理时,CPU121a从记录并储存在存储装置121c内的多个配方中根据处理内容适宜选择合适的配方。

[0226] 上述实施方式中,对于使用一次处理多张基板的批量式基板处理装置来形成膜的例子进行了说明。本公开不限于上述实施方式,即使在使用一次处理1张或多张基板的单片式基板处理装置来形成膜时也可适宜地适用。此外,上述实施方式中,对于使用具有热壁型处理炉的基板处理装置来形成膜的例子进行了说明。本公开不限于上述实施方式,在使用具有冷壁型处理炉的基板处理装置来形成膜时,也可适宜地适用。在使用这些基板处理装置时,可以按照与上述实施方式同样的处理程序和处理条件进行各处理,可得到与上述实施方式、变形例同样的效果。

[0227] 上述实施方式可以适当组合来使用。这时的处理程序和处理条件例如可以与上述实施方式的程序和处理条件同样。

[0228] (产业上的可利用性)

[0229] 根据本公开,对基板的膜进行蚀刻时,可将膜的所希望的部分高精度地除去。

[0230] 符号说明

[0231] 200 晶圆

[0232] 310 第一膜部

[0233] 311A 第一部分

[0234] 311B 第二部分

[0235] 314 阻挡部

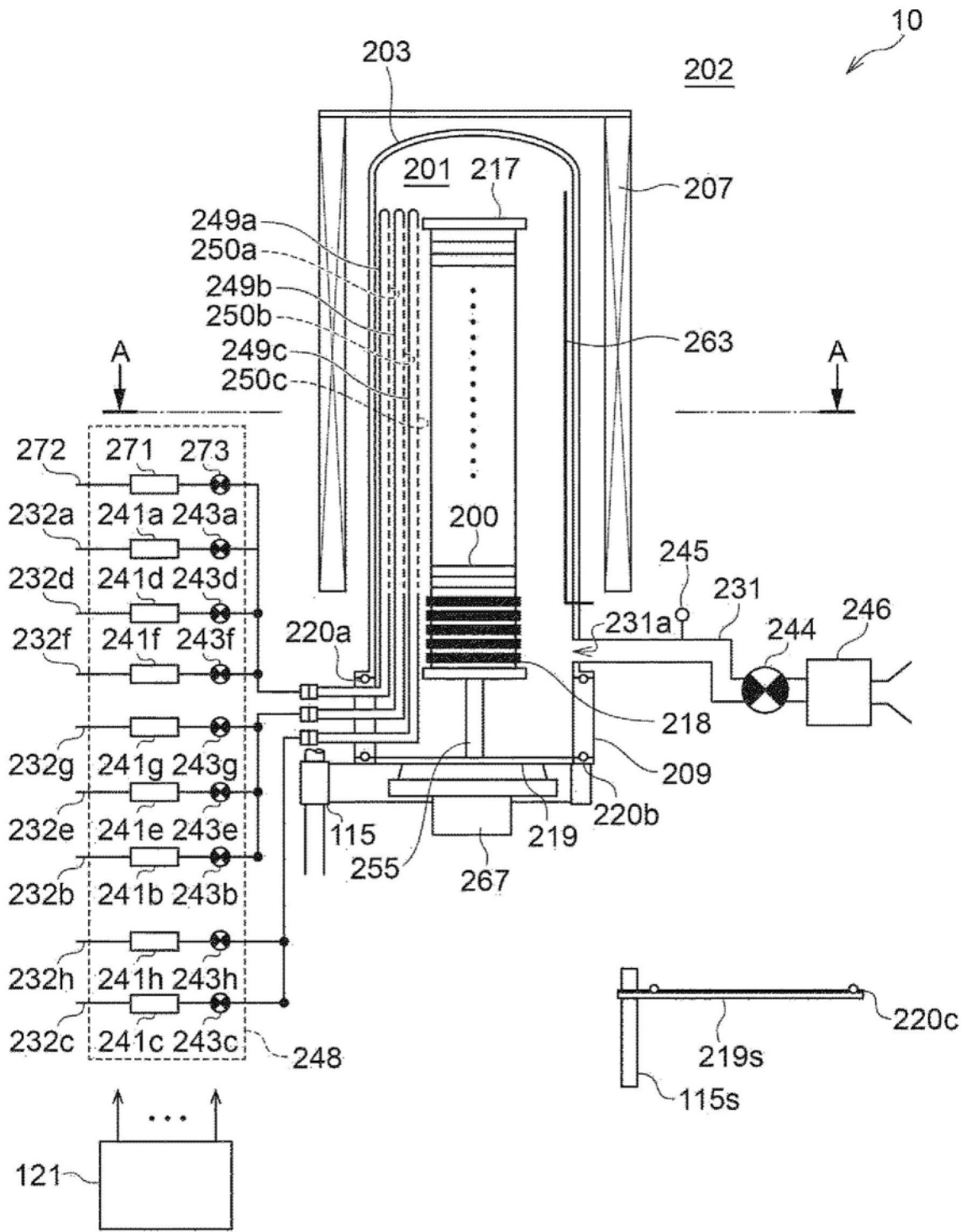


图1

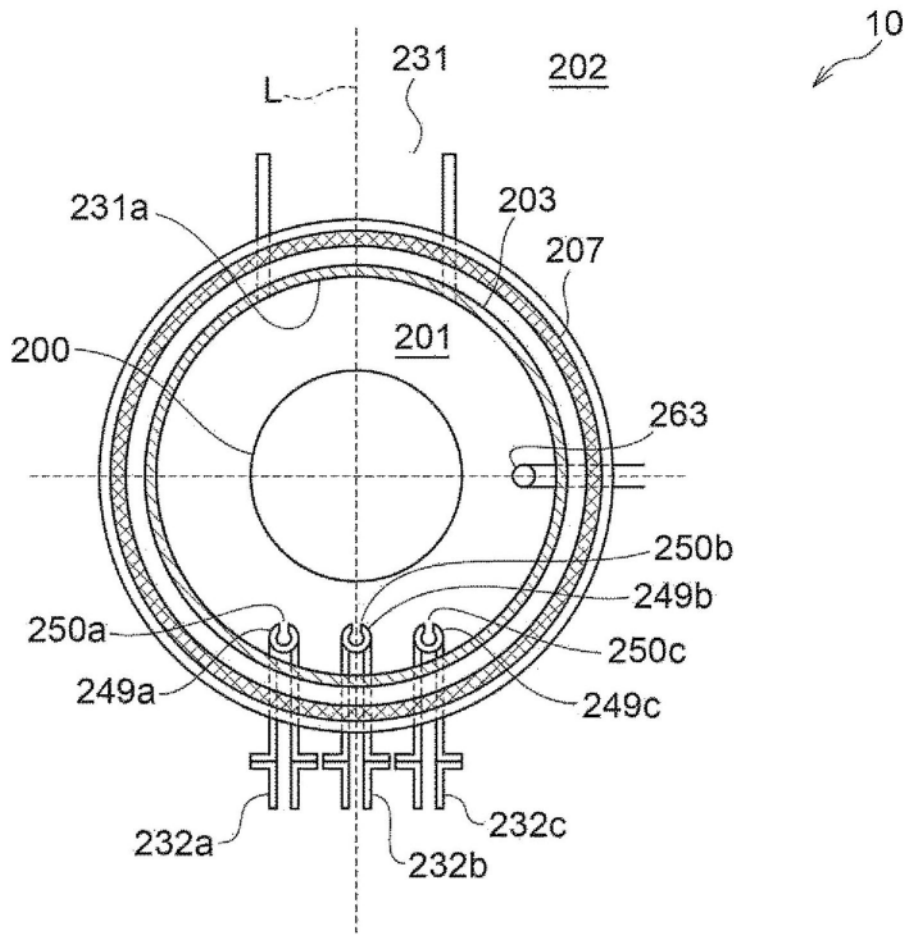


图2

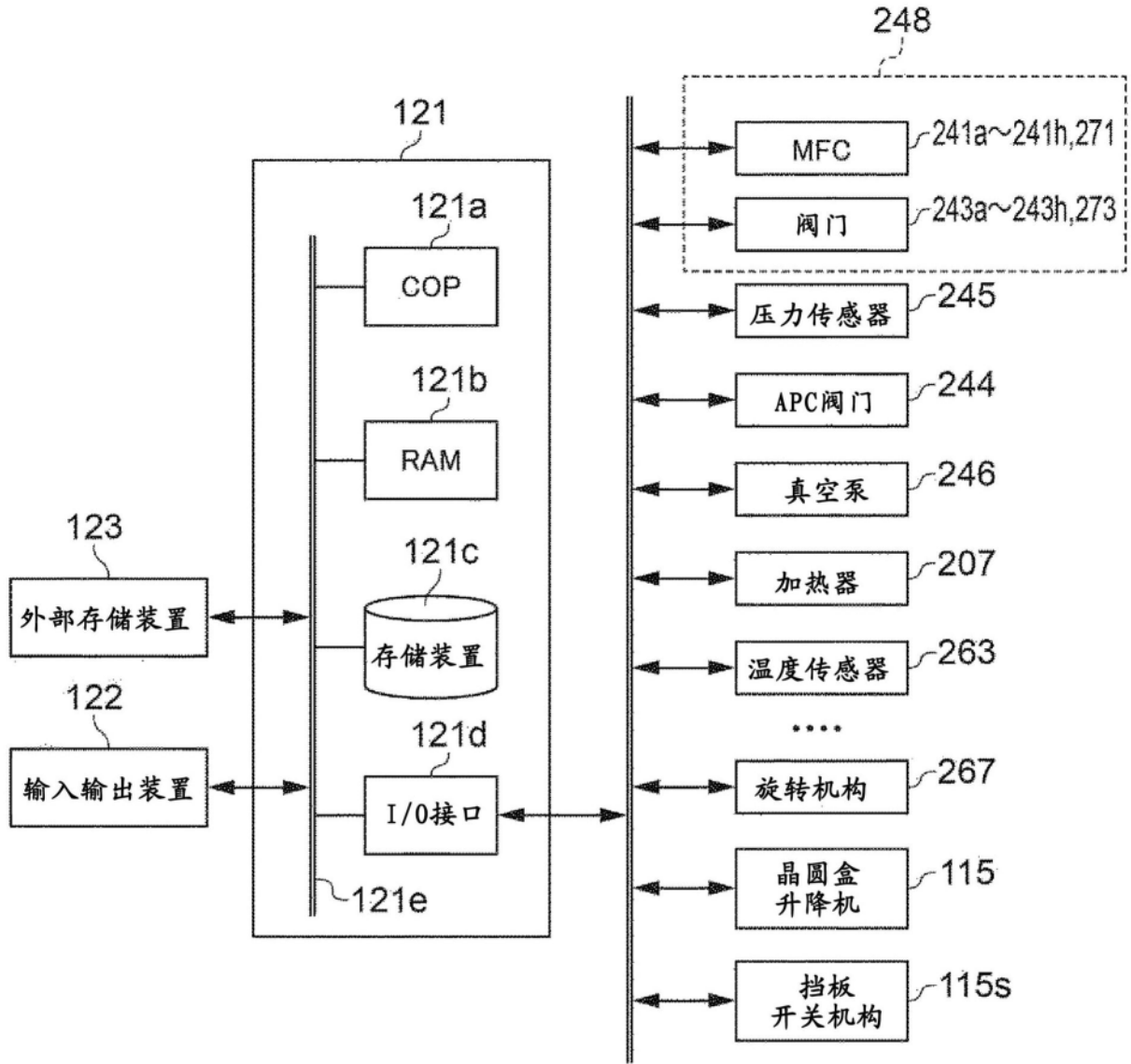


图3

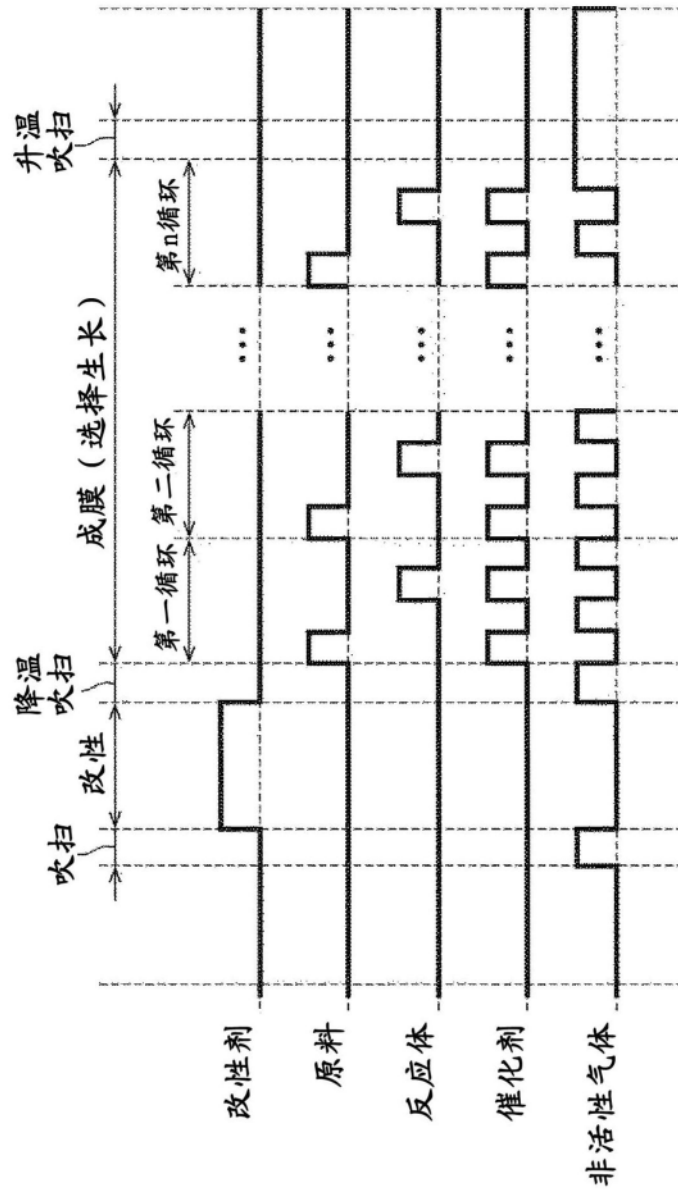


图4

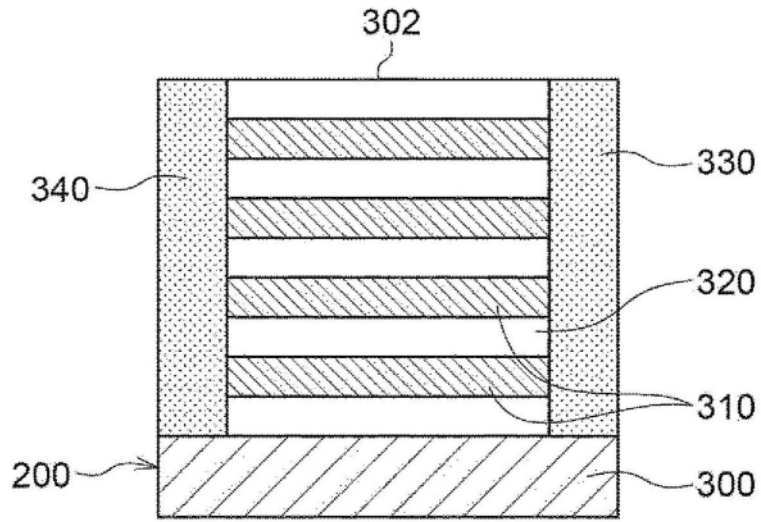


图5A

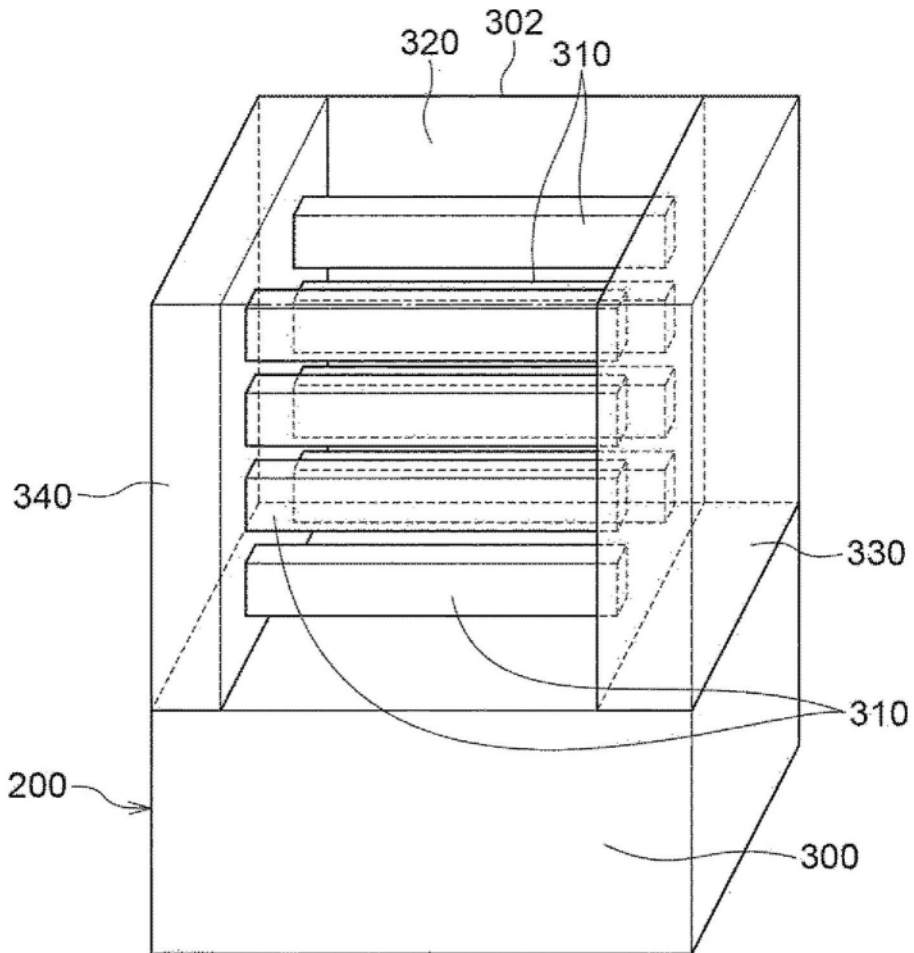


图5B

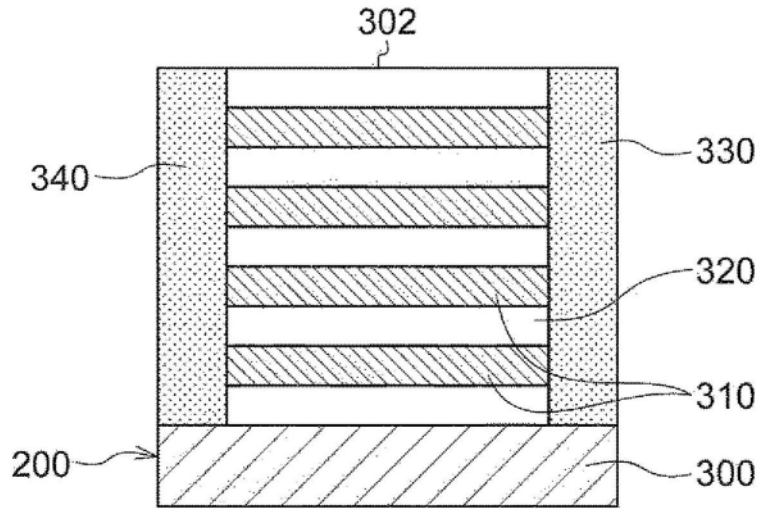


图6A

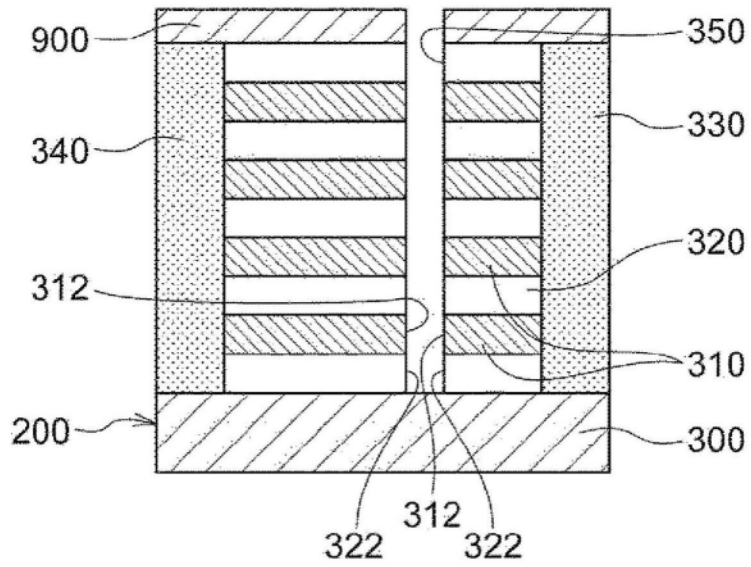


图6B

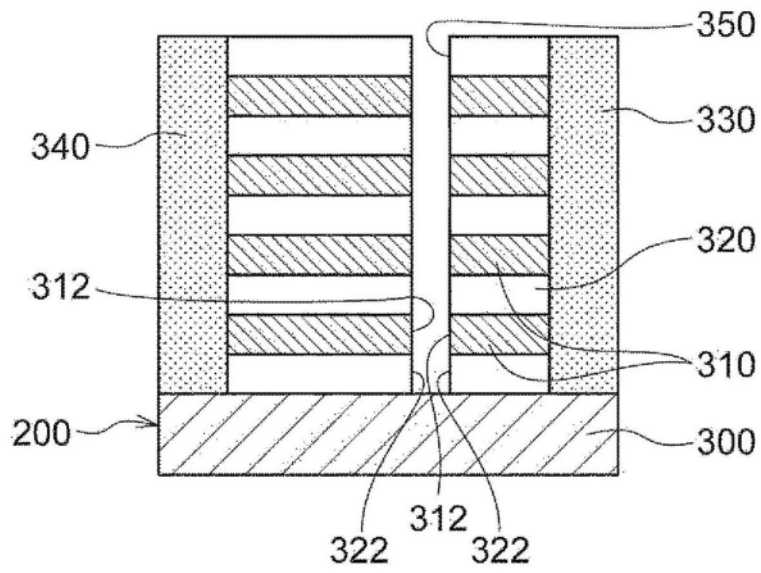


图6C

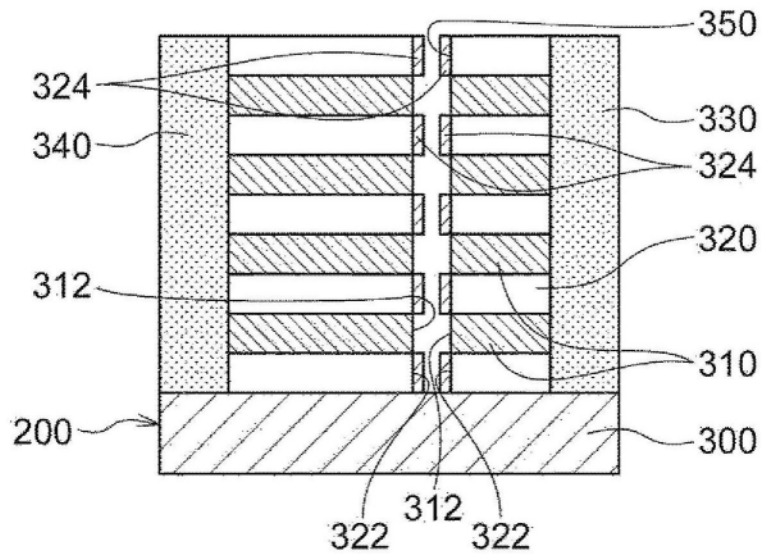


图7A

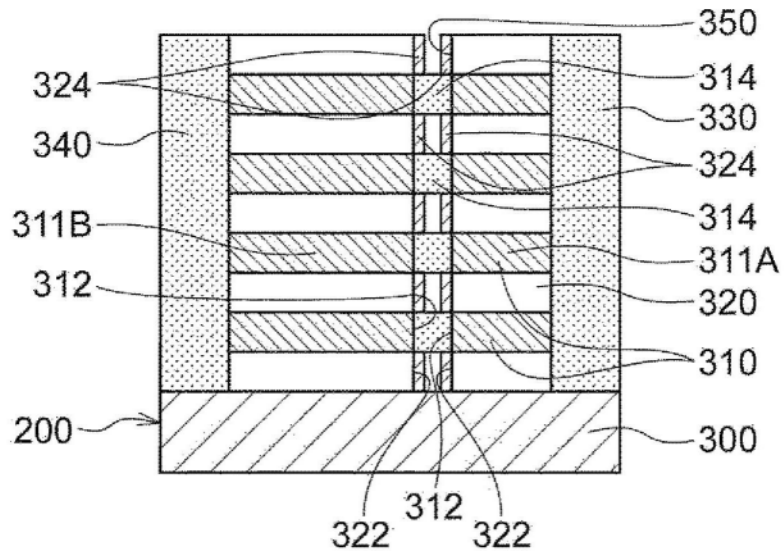


图7B

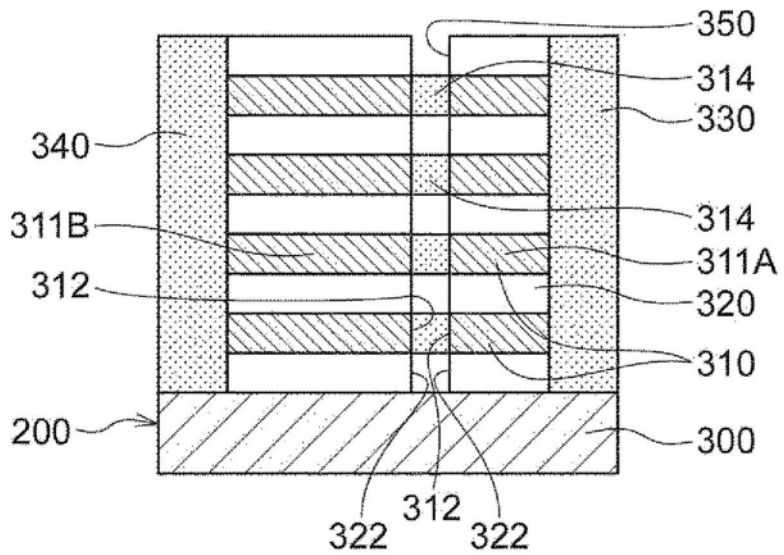


图7C

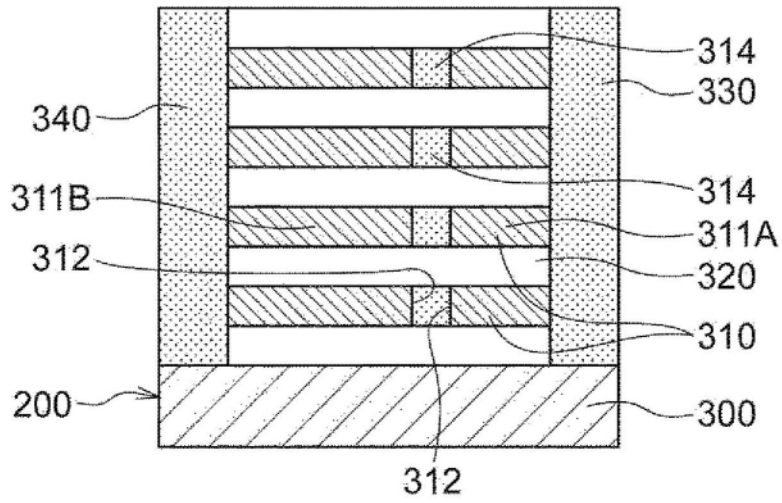


图7D

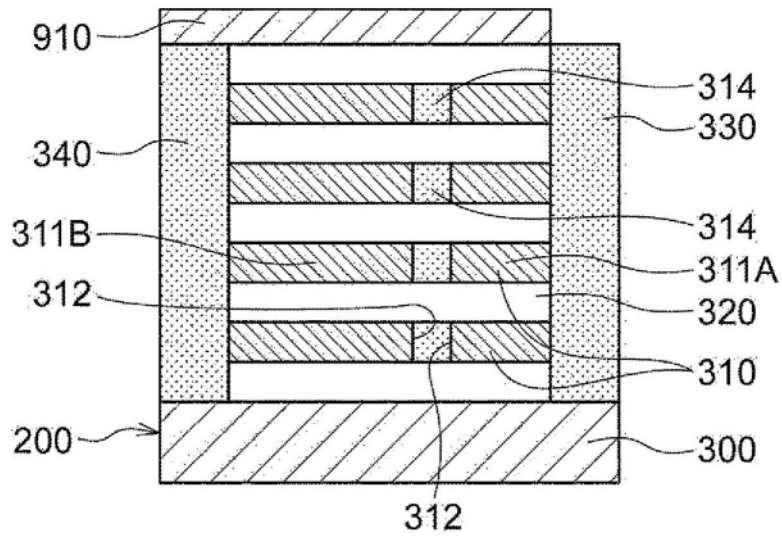


图8A

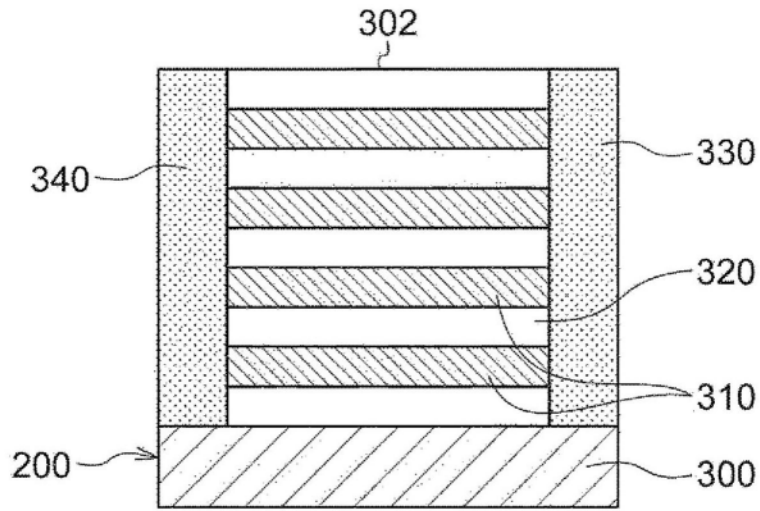


图9A

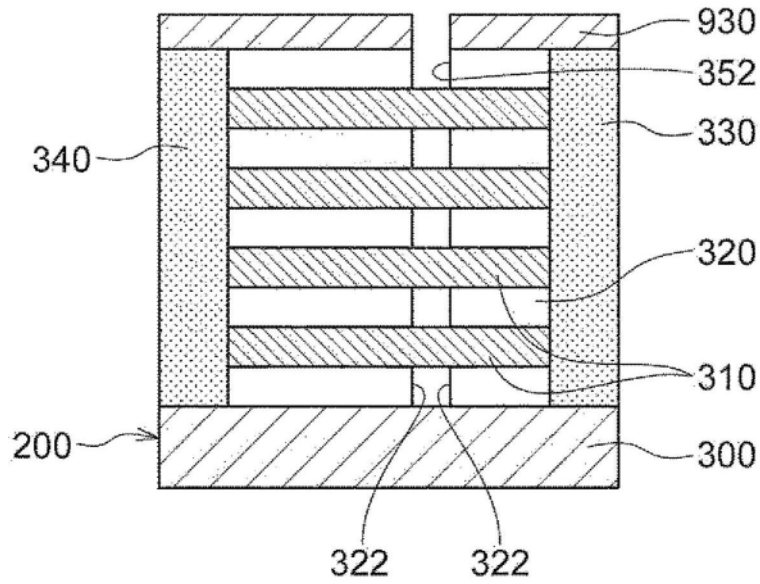


图9B

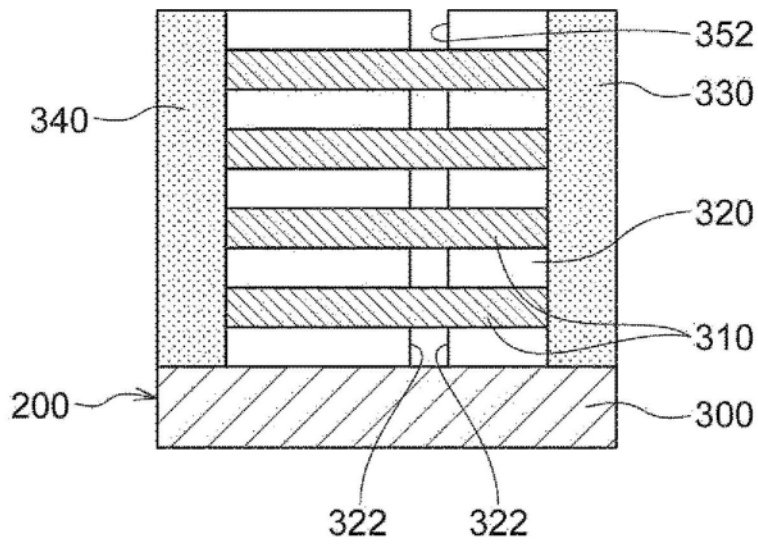


图9C

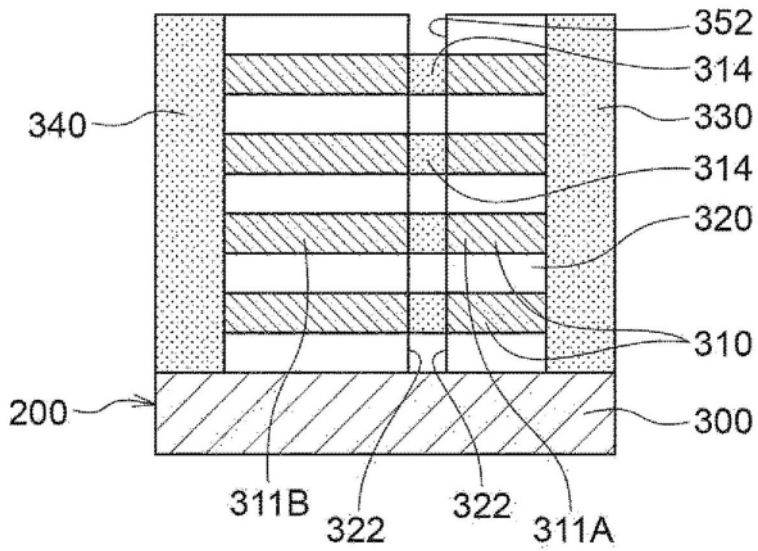


图10