

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年2月13日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/024733 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/8247 (2006.01)
H01L 21/3213 (2006.01) H01L 27/115 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 29/788 (2006.01)
H01L 21/768 (2006.01) H01L 29/792 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070606
- (22) 国際出願日: 2013年7月30日(30.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-177198 2012年8月9日(09.08.2012) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉村 正太 (YOSHIMURA Shota); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 鈴木 鋭二 (SUZUKI Eiji); 〒9813629 宮城県黒川郡

大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 鎌田 美子 (KAMADA Tomiko); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP). 大竹 浩人 (OHTAKE Hiroto); 〒9813629 宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内 Miyagi (JP).

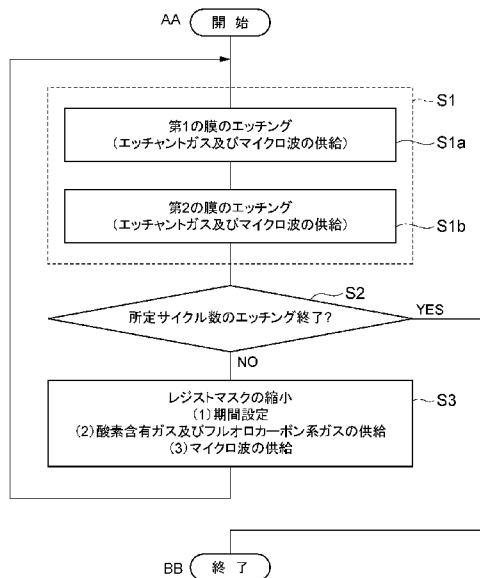
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: MULTI-LAYER FILM ETCHING METHOD AND PLASMA PROCESSING APPARATUS

(54) 発明の名称: 多層膜をエッチングする方法、及びプラズマ処理装置



- S1a Etch the first film (supply etchant gas and microwaves)
S1b Etch the second film (supply etchant gas and microwaves)
S2 Have the prescribed number of etching cycles been completed?
S3 Reduce the resist mask
(1) set the interval
(2) supply the oxygen containing gas and the fluorocarbon gas
(3) supply microwaves
AA Start
BB End

(57) Abstract: In one embodiment of the present invention, provided is a method for etching a multi-layer film formed by alternately laminating a first film with a first dielectric constant and a second film with a second dielectric constant. This method includes (a) a multi-layer film etching step, in which an etchant gas is supplied to the interior of a processing vessel and by supplying microwaves to the interior of the vessel the etchant gas is excited to form a plasma; and (b) a resist mask reduction step in which an oxygen containing gas and a fluorocarbon gas are supplied to the interior of the processing vessel, and by supplying microwaves to the interior of the vessel, the oxygen containing gas and the fluorocarbon gas are excited to form a plasma. In this method, the steps (a) and (b) are alternately repeated.

(57) 要約: 一実施形態では、第1の誘電率を有する第1の膜と第2の誘電率を有する第2の膜が交互に積層されることによって形成された多層膜をエッチングする方法が提供される。この方法は、(a) 処理容器内にエッチャントガスを供給し、処理容器内にマイクロ波を供給することにより、当該エッチャントガスのプラズマを励起して、多層膜をエッチングする工程と、(b) 処理容器内に酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスを供給し、マイクロ波を供給することにより、酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスのプラズマを励起して、レジストマスクを縮小させる工程と、を含む。本方法では、工程(a)と工程(b)が交互に繰り返される。



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多層膜をエッチングする方法、及びプラズマ処理装置

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、多層膜をエッチングする方法、及びプラズマ処理装置に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造では、被処理基体に対してプラズマを作用させて、当該被処理基体にエッチングや成膜等の処理を施す処理が行われる。このような処理により製造される半導体デバイスの一例としては、例えば特許文献 1 に記載されている N A N D 型フラッシュメモリが知られている。

[0003] 特許文献 1 に記載された N A N D 型フラッシュメモリは、第 1 の誘電率を有する第 1 の膜と第 2 の誘電率を有する第 2 の膜とが交互に積層されることによって構成された多層膜を備えている。この多層膜には階段形状の構造が形成されている。

[0004] このような階段形状の構造を多層膜に形成するために、特許文献 1 に記載された方法では、選択的なエッチングが可能な二つの層を交互に積層することによって形成された多層マスクを用いている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2 0 0 9 - 1 7 0 6 6 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した特許文献 1 に記載された方法では、多層マスクを構成する複数の層を多層膜上に形成する処理に時間を要する。そこで、本願発明者は、多層膜の上にレジストマスクを設け、多層膜のエッチングとレジストマスクのトリミング、即ちレジストマスクの幅の縮小とを交互に繰り返す方法の開発を

行っている。レジストマスクのトリミングは、レジストマスクの上方において酸素ガスのプラズマを励起させ、酸素イオン及び酸素ラジカル等の酸素の活性種によりレジストマスクをエッチングすることにより実施することができる。

[0007] レジストマスクのエッチングでは、レジストマスクは、一般的に、横方向よりも縦方向に削られ易く、その結果、（レジストマスクが縦方向に削られる量）／（レジストマスクが横方向に削られる量）、即ち、トリム比が、1より相当に大きくなる。このように大きなトリム比でレジストマスクがエッチングされることを想定すると、多段の階段形状を多層膜に形成するためには、厚いレジストマスクが必要となる。しかしながら、厚いレジストマスクを用いることにより、材料コストが増加し、また、レジスト材料の露光精度が低下するという問題が生じる。或いは、レジストマスクのエッチングの前に保護膜をレジストマスク上に形成する堆積処理を行うことにより、トリム比を改善する方法が考えられる。しかしながら、この方法では、堆積処理によりスループットが低下することになる。

[0008] したがって、本技術分野においては、多層膜に階段形状を形成するためのレジストマスクのエッチングにおいて、高いスループットでトリム比を1に近づけることが必要となっている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一側面は、第1の誘電率を有する第1の膜と第2の誘電率を有する第2の膜が交互に積層されることによって形成された多層膜をエッチングする方法に関するものである。多層膜上にはレジストマスクが設けられている。この方法は、（a）処理容器内にエッチャントガスを供給し、処理容器内にマイクロ波を供給することにより、当該エッチャントガスのプラズマを励起して、多層膜をエッチングする工程と、（b）処理容器内に酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスを供給し、マイクロ波を供給することにより、酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスのプラズマを励起して、レジストマスクを縮小させる工程と、を含む。本方法では、多層膜をエッチングす

る工程（a）及びレジストマスクを縮小させる工程（b）が交互に繰り返される。この方法では、多層膜をエッチングする工程とレジストマスクを縮小させる工程との間において、レジストマスクに保護膜を形成することなく、多層膜をエッチングする工程（a）とレジストマスクを縮小させる工程（b）が交互に繰り返され得る。一実施形態においては、マイクロ波は、ラジアルラインスロットアンテナから処理容器内に供給され得る。

[0010] この方法では、酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスのプラズマの励起にマイクロ波を用いている。したがって、レジストマスクの縮小に寄与する活性種としては、イオンよりもラジカルが優位となる。ここで、レジストマスクが縦方向に削られる量は、主として、イオンとラジカルの量に依存し、レジストマスクが横方向に削られる量は、ラジカルの量に依存する。したがって、本方法では、レジストマスクが横方向に削られる量をレジストマスクが縦方向に削られる量に近づけることができる。また、本方法では、酸素含有ガスに加えてフルオロカーボン系ガスが処理容器内に供給されているので、ラジカルによるレジストマスクのエッチングが促進される。これにより、レジストマスクのエッチングレートが高くなり、更に、レジストマスクが縦方向に削られる量に対してレジストマスクが横方向に削られる量を増加させることが可能となる。その結果、本方法では、トリム比を1に近づけることが可能となる。また、本方法では、レジストマスクに保護膜を形成することなくトリム比を1に近づけることが可能であるので、高いスループットがもたらされる。

[0011] 一実施形態においては、フルオロカーボン系ガスは、 CF_4 ガスであってもよい。 CF_4 ガスをフルオロカーボン系ガスとして用いることで、当該フルオロカーボン系ガスに起因したレジストマスクへの堆積物の発生が抑制される。その結果、多層膜に形成される階段形状のエッジの直線性が高くなる。

[0012] 一実施形態においては、レジストマスクを縮小させる工程（b）の繰り返しにおいて、少なくとも一部の当該工程の期間が、先に行われた当該工程の期間よりも減少されてもよい。この実施形態に係る方法によれば、レジスト

マスクを縮小させる工程の繰り返しのそれぞれにおけるトリム量、即ち、レジストマスクが横方向に削られて縮小する量の差異が、小さくなる。その結果、階段形状のそれぞれの段の幅の差異が小さくなる。

[0013] 本発明の別の側面は、第1の誘電率を有する第1の膜と第2の誘電率を有する第2の膜が交互に積層されることによって形成された多層膜に、当該多層膜上に設けられたレジストマスクを用いて、階段形状を形成するためのプラズマ処理装置に関するものである。このプラズマ処理装置は、処理容器、ガス供給系、プラズマ源、及び制御部を備えている。ガス供給系は、処理容器内に第1の膜及び第2の膜用のエッチャントガス、並びに、酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスを供給する。プラズマ源は、処理容器内にマイクロ波を供給する。制御部は、ガス供給系及びプラズマ源を制御する。制御部は、ガス供給系に前記エッチャントガスを供給させプラズマ源にマイクロ波を供給させる第1の制御、及び、ガス供給系に酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスを供給させプラズマ源にマイクロ波を供給させる第2の制御を、交互に繰り返す。制御部は、第1の制御と第2の制御との間において、多層膜上のレジストマスクを保護する堆積物を当該レジストマスク上に堆積させる制御を行うことなく、第1の制御と第2の制御を交互に繰り返し得る。一実施形態においては、プラズマ源は、処理容器内にマイクロ波を供給するラジアルラインスロットアンテナを含み得る。

[0014] このプラズマ処理装置は、マイクロ波をプラズマの励起源として用いており、また、酸素含有ガスに加えてフルオロカーボン系ガスをを用いている。これにより、この装置では、ラジカルによるレジストマスクのエッチングを促進させることが可能となる。その結果、トリム比を1に近づけることが可能となる。また、レジストマスクに保護膜を形成する別途の制御を行うことなく、トリム比を1に近づけることが可能であるので、高いスループットがもたらされる。

[0015] 一実施形態においては、フルオロカーボン系ガスは、 CF_4 ガスであってもよい。 CF_4 ガスをフルオロカーボン系ガスとして用いることで、当該フルオ

ロカーボン系ガスに起因したレジストマスクへの堆積物の発生が抑制される。その結果、多層膜に形成される階段形状のエッジの直線性が高くなる。

[0016] 一実施形態においては、制御部は、第2の制御の繰り返しにおいて、少なくとも一部の第2の制御の期間を、先に行った第2の制御の期間よりも減少させてもよい。この実施形態に係るプラズマ処理装置によれば、第2の制御の繰り返しのそれぞれにおけるトリム量、即ち、即ち、レジストマスクが横方向に削られて縮小する量の差異が、小さくなる。その結果、階段形状のそれぞれの段の幅の差異が小さくなる。

発明の効果

[0017] 以上説明したように、本発明の種々の側面及び実施形態によれば、多層膜に階段形状を形成するためのレジストマスクのエッチングにおいて、トリム比を1に近づけることが可能な方法、及び、プラズマ処理装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]一実施形態に係るプラズマ処理装置を概略的に示す断面図である。

[図2]図1に示すスロット板の一例を示す平面図である。

[図3]一実施形態に係る被処理基体を示す図である。

[図4]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法を示す流れ図である。

[図5]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図6]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図7]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図8]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図9]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図10]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図11]一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法の一工程で作成される被処理基体の状態を示す断面図である。

[図12]実験例1～2及び比較例1～2のレジストマスクのエッチングレート及び実験例2のXPSの測定結果を示す図である。

[図13]比較例1～4のレジストマスクのエッチングレート及び比較例4のXPSの測定結果を示す図である。

[図14]実験例1～2及び比較例1～2におけるOESの測定結果と、実験例2と比較例2のOESの測定強度の差を示す図である。

[図15]実験例3～4及び比較例5におけるQMSの測定結果を示す図である。

[図16]実験例5及び比較例6で得られた被処理基体の階段形状のSEM写真を示す図である。

[図17]実験例5及び比較例6で得られた被処理基体の階段形状の多層膜の各段の幅を示す図である。

[図18]実験例6及び比較例7で得られた被処理基体の階段形状のSEM写真を示す図である。

[図19]実験例7で求めた工程S3におけるCF₄ガスの流量とレジストマスクのエッチングレート及びトリム比の関係を示す図である。

[図20]実験例8及び実験例9におけるサイクル数とレジストマスクのトリム比の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 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又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。

[0020] まず、一実施形態に係るプラズマ処理装置について説明する。図1は、一実施形態に係るプラズマ処理装置を概略的に示す断面図である。図1に示すプラズマ処理装置10は、処理容器12を備えている。処理容器12は、被

処理基体Wを收容するための処理空間Sを画成している。処理容器12は、側壁12a、底部12b、及び、天部12cを含み得る。

[0021] 側壁12aは、軸線Zが延びる方向（以下、「軸線Z方向」という）に延在する略筒形状を有している。底部12bは、側壁12aの下端側に設けられている。底部12bには、排気用の排気孔12hが設けられている。側壁12aの上端部は開口している。側壁12aの上端部開口は、誘電体窓18によって閉じられている。誘電体窓18は、側壁12aの上端部と天部12cとの間に挟持されている。この誘電体窓18と側壁12aの上端部との間には封止部材26が介在していてもよい。封止部材26は、例えばOリングであり、処理容器12の密閉に寄与する。

[0022] プラズマ処理装置10は、処理容器12内に設けられたステージ20を更に備えている。ステージ20は、誘電体窓18の下方に設けられている。一実施形態においては、ステージ20は、台20a、及び、静電チャック20bを含んでいる。

[0023] 台20aは、筒状支持部46に支持されている。筒状支持部46は、絶縁性の材料で構成されており、底部12bから垂直上方に延びている。また、筒状支持部46の外周には、導電性の筒状支持部48が設けられている。筒状支持部48は、筒状支持部46の外周に沿って処理容器12の底部12bから垂直上方に延びている。この筒状支持部48と側壁12aとの間には、環状の排気路50が形成されている。

[0024] 排気路50の上部には、複数の貫通孔が設けられた環状のバッフル板52が取り付けられている。排気路50は、排気孔12hを提供する排気管54に接続しており、当該排気管54には、圧力調整器56aを介して排気装置56bが接続されている。排気装置56bは、ターボ分子ポンプなどの真空ポンプを有している。圧力調整器56aは、排気装置56bの排気量を調整して、処理容器12内の圧力を調整する。これら圧力調整器56a及び排気装置56bにより、処理容器12内の処理空間Sを所望の真空度まで減圧することができる。また、排気装置56bを動作させることにより、ステージ

20の外周から排気路50を介して処理ガスを排気することができる。

[0025] 台20aは、高周波電極を兼ねている。台20aには、マッチングユニット60及び給電棒62を介して、RFバイアス用の高周波電源58が電氣的に接続されている。高周波電源58は、被処理基体Wに引き込むイオンのエネルギーを制御するのに適した一定の周波数、例えば、13.65MHzの高周波バイアス電力を所定のパワーで出力する。マッチングユニット60は、高周波電源58側のインピーダンスと、主に電極、プラズマ、処理容器12といった負荷側のインピーダンスとの間で整合をとるための整合器を収容している。この整合器の中に自己バイアス生成用のブロッキングコンデンサが含まれている。

[0026] 台20aの上面には、静電チャック20bが設けられている。静電チャック20bの上面は、被処理基体Wを載置するための載置領域を構成している。この静電チャック20bは、被処理基体Wを静電吸着力で保持する。静電チャック20bの径方向外側には、被処理基体Wの周囲を環状に囲むフォーカスリングFが設けられている。静電チャック20bは、電極20d、絶縁膜20e、及び、絶縁膜20fを含んでいる。電極20dは、導電膜によって構成されており、絶縁膜20eと絶縁膜20fの間に設けられている。電極20dには、高圧の直流電源64がスイッチ66及び被覆線68を介して電氣的に接続されている。静電チャック20bは、直流電源64から印加される直流電圧により発生するクーロン力によって、その上面に被処理基体Wを吸着保持することができる。

[0027] 台20aの内部には、周方向に延びる環状の冷媒室20gが設けられている。この冷媒室20gには、チラーユニットから配管70、72を介して所定の温度の冷媒、例えば、冷却水が循環供給される。静電チャック20b上の被処理基体Wの処理温度は、冷媒の温度によって制御され得る。さらに、伝熱ガス供給部からの伝熱ガス、例えば、Heガスがガス供給管74を介して静電チャック20bの上面と被処理基体Wの裏面との間に供給される。

[0028] 一実施形態においては、プラズマ処理装置10は、温度制御機構として、

ヒータHT、HS、HCS、及び、HESを更に備え得る。ヒータHTは、天部12c内に設けられており、アンテナ14を囲むように、環状に延在している。また、ヒータHSは、側壁12a内に設けられており、環状に延在している。ヒータHSは、例えば、処理空間Sの高さ方向（即ち、軸線Z方向）の中間に対応する位置に設けられ得る。ヒータHCSは、台20a内に設けられている。ヒータHCSは、台20a内において、上述した載置領域の中央部分の下方、即ち軸線Zに交差する領域に設けられている。また、ヒータHESは、台20a内に設けられており、ヒータHCSを囲むように環状に延在している。ヒータHESは、上述した載置領域の外縁部分の下方に設けられている。

[0029] また、プラズマ処理装置10は、アンテナ14、同軸導波管16、誘電体窓18、マイクロ波発生器28、チューナ30、導波管32、及び、モード変換器34を更に備え得る。これらアンテナ14、同軸導波管16、誘電体窓18、マイクロ波発生器28、チューナ30、導波管32、及び、モード変換器34、並びに、誘電体窓18は、一実施形態に係るプラズマ源を構成している。

[0030] マイクロ波発生器28は、例えば2.45GHzの周波数のマイクロ波を発生する。マイクロ波発生器28は、チューナ30、導波管32、及びモード変換器34を介して、同軸導波管16の上部に接続されている。同軸導波管16は、その中心軸線である軸線Zに沿って延在している。同軸導波管16は、外側導体16a及び内側導体16bを含んでいる。外側導体16aは、軸線Z方向に延びる筒形状を有している。外側導体16aの下端は、導電性の表面を有する冷却ジャケット36の上部に電氣的に接続され得る。内側導体16bは、外側導体16aの内側に設けられている。内側導体16bは、軸線Zに沿って延びる筒形状を有している。内側導体16bの下端は、アンテナ14のスロット板40に接続している。

[0031] 一実施形態においては、アンテナ14は、天部12cに形成された開口内に配置されて得る。このアンテナ14は、誘電体板38及びスロット板40

を含んでいる。誘電体板 38 は、マイクロ波の波長を短縮させるものであり、略円板形状を有している。誘電体板 38 は、例えば、石英又はアルミナから構成される。誘電体板 38 は、スロット板 40 と冷却ジャケット 36 の下面の間に挟持されている。アンテナ 14 は、したがって、誘電体板 38、スロット板 40、及び、冷却ジャケット 36 の下面によって構成され得る。

[0032] スロット板 40 は、複数のスロット対が形成された略円板状の金属板である。一実施形態においては、アンテナ 14 は、ラジアルラインスロットアンテナであり得る。図 2 は、スロット板の一例を示す平面図である。スロット板 40 には、複数のスロット対 40 a が形成されている。複数のスロット対 40 a は、径方向に所定の間隔で設けられており、また、周方向に所定の間隔で配置されている。複数のスロット対 40 a の各々は、二つのスロット孔 40 b 及び 40 c を含んでいる。スロット孔 40 b とスロット孔 40 c は、互いに交差又は直交する方向に延在している。

[0033] 図 1 を再び参照する。プラズマ処理装置 10 では、マイクロ波発生器 28 により発生されたマイクロ波が、同軸導波管 16 を通って、誘電体板 38 に伝播され、スロット板 40 のスロット孔から誘電体窓 18 に与えられる。

[0034] 誘電体窓 18 は、略円板形状を有しており、例えば、石英又はアルミナから構成されている。誘電体窓 18 は、スロット板 40 の直下に設けられている。この誘電体窓 18 の下面と静電チャック 20 b の上面との間の距離は、例えば、245 mm である。誘電体窓 18 は、アンテナ 14 から受けたマイクロ波を透過して、当該マイクロ波を処理空間 S に導入する。これにより、誘電体窓 18 の直下に電界が発生し、処理空間内にプラズマが発生する。このように、プラズマ処理装置 10 によれば、磁場を加えずにマイクロ波を用いてプラズマを発生させることが可能である。

[0035] 一実施形態においては、誘電体窓 18 の下面は、凹部 18 a を画成し得る。凹部 18 a は、軸線 Z 周りに環状に設けられており、テーパ形状を有している。この凹部 18 a は、導入されたマイクロ波による定在波の発生を促進するために設けられており、マイクロ波によるプラズマを効率的に生成する

ことに寄与し得る。

[0036] また、プラズマ処理装置 10 は、中央導入部 22、周辺導入部 24、及びガス供給部 GS を更に備えている。これら中央導入部 22、周辺導入部 24、及びガス供給部 GS は、一実施形態に係るガス供給系を構成している。中央導入部 22 は、軸線 Z に沿って被処理基体 W に向けてガスを噴射する。中央導入部 22 は、導管 22a 及びインジェクタ 22b を含んでいる。導管 22a は、同軸導波管 16 の内側導体 16b の内孔に通されている。また、導管 22a は、誘電体窓 18 が軸線 Z に沿って画成する空間内まで延在している。誘電体窓 18 が画成する当該空間には、孔 18h が連続しており、当該孔 18h は、処理空間 S に向けて開口している。また、誘電体窓 18 が画成する前記空間内には、インジェクタ 22b が設けられている。インジェクタ 22b には、軸線 Z 方向に延びる複数の貫通孔が設けられている。かかる構成の中央導入部 22 は、導管 22a を介してインジェクタ 22b にガスを供給し、インジェクタ 22b から孔 18h を介してガスを処理空間 S に噴射する。

[0037] 周辺導入部 24 は、環状管 24a 及び配管 24b を含んでいる。環状管 24a は、処理空間 S の軸線 Z 方向の中間位置において軸線 Z 中心に環状に延在するよう、処理容器 12 内に設けられている。この環状管 24a には、軸線 Z に向けて開口された複数のガス噴射孔 24h が形成されている。これら複数のガス噴射孔 24h は、軸線 Z 中心に環状に配列されている。この環状管 24a には配管 24b が接続しており、当該配管 24b は処理容器 12 の外部まで延びている。かかる周辺導入部 24 は、配管 24b、環状管 24a、及びガス噴射孔 24h を介して、処理ガスを軸線 Z に向けて処理空間 S 内に導入する。なお、周辺導入部 24 は、側壁 12a の内側面において軸線 Z 中心に環状に配列された複数のガス噴射孔からガスを供給してもよい。

[0038] 中央導入部 22 及び周辺導入部 24 には、フロープリッタ FS を介して、ガス供給部 GS が接続されている。フロープリッタ FS は、ガス供給部 GS から供給されるガスを、後述する制御部等により設定された分配比で、

中央導入部 22 及び周辺導入部 24 に分配する。ガス供給部 GS は、ガス源 G10, G12, G14, G16 を含んでいる。ガス源 G10, G12, G14, G16 はそれぞれ、Ar ガス、CF₄ ガス、CH₃F ガス、O₂ ガスのガス源である。これらガス源 G10, G12, G14, G16 は、流量制御可能に構成されたガス源であり、開閉弁及びマスコントローラを含み得る。

[0039] なお、プラズマ処理装置 10 は、ガス供給部 GS と同様の別のガス供給部を備えて、これらガス供給部をそれぞれ、中央導入部 22 及び周辺導入部 24 に接続する構成を有していてもよい。また、ガス供給部 GS は、別のガス用のガス源を更に含んでもよい。

[0040] 図 1 に示すように、プラズマ処理装置 10 は、制御部 Cont を更に備えている。制御部 Cont は、プログラム可能なコンピュータ装置といった制御器であり得る。制御部 Cont は、レシピに基づくプログラムに従ってプラズマ処理装置 10 の各部を制御し得る。例えば、制御部 Cont は、ガス供給部 GS に制御信号を送出して、ガス源 G10, G12, G14, G16 それぞれからのガスの流量、及び、ガスの供給／供給停止を制御することができる。また、制御部 Cont は、フロープリッタ FS に制御信号を送出して、中央導入部 22 及び周辺導入部 24 に対するガスの分配比を制御することができる。さらに、制御部 Cont は、マイクロ波のパワー、RF バイアスのパワー及び ON/OFF、並びに、処理容器 12 内の圧力を制御するよう、マイクロ波発生器 28、高周波電源 58、圧力調整器 56a に制御信号を供給し得る。

[0041] このプラズマ処理装置 10 は、被処理基体の多層膜をエッチングして当該多層膜に階段形状を形成するために、用いることができる。図 3 は、一実施形態に係る被処理基体 W を示す図である。図 3 に示すように、被処理基体 W は、基板 Sub、当該基板 Sub 上に交互に積層された第 1 の膜 L1 及び第 2 の膜 L2 を含む多層膜 ML、並びに、多層膜 ML 上に設けられたレジストマスク PRM を有している。

[0042] 一実施形態においては、第 1 の膜 L1 は SiO₂ 膜であり、第 2 の膜 L2 は

S i N膜であり得る。第2の膜12bは、例えば、NAND型フラッシュメモリにおける階段状の電極となり得る。レジストマスクPRMは、KrFレジスト、又はi線レジストといったレジスト材料から作成されたレジストマスクである。レジストマスクPRMは、多層膜ML上に設けられたレジスト材料に対する露光及び現像により作成される。このレジストマスクPRMは、初期的には、最上段st1の第1の膜L1の一縁に沿ったエッジ部分を露出させるパターンを有している。例えば、最上段st1の第1の膜L1はその一縁から500nmの幅で露出される。

[0043] 以下、かかる被処理基体Wを処理する際のプラズマ処理装置10の動作と共に、一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法について説明する。図4は、一実施形態に係る多層膜をエッチングする方法を示す流れ図である。図4に示す方法は、多層膜をエッチングする工程S1及びレジストマスクを縮小させる工程S3を含み、工程S1及び工程S3を交互に行うことにより、多層膜MLに階段形状を形成する。

[0044] 図4に示す方法の工程S1では、第1の膜L1及び第2の膜L2がエッチングされる。1サイクル目の工程S1では、最上段st1の第1の膜L1及び第2の膜L2がエッチングされ、最上段st1の第1の膜L1及び第2の膜L2にレジストマスクPRMのパターンが転写される。

[0045] 工程S1は、第1の膜L1をエッチングする工程S1a及び第2の膜L2をエッチングする工程S1bを含む。工程S1aでは、第1の膜L1用のエッチャントガスのプラズマが、マイクロ波を励起源として用いることにより励起される。一実施形態においては、第1の膜L1用のエッチャントガスには、CF₄ガスを用いることができる。また、工程S1aにおいては、エッチャントガスと共に、不活性ガスが用いられてもよい。一実施形態においては、不活性ガスはArガスである。1サイクル目の工程S1aでは、図5に示すように、レジストマスクPRMから露出している第1の膜L1がエッチングされる。

[0046] 次いで、工程S1bでは、第2の膜L2用のエッチャントガスのプラズマ

が、マイクロ波を励起源として用いることにより励起される。一実施形態においては、第2の膜L2用のエッチャントガスには、 CH_3F ガスを用いることができる。また、工程S1bにおいては、エッチャントガスと共に、不活性ガスを含む他のガスが用いられてもよい。一実施形態においては、エッチャントガスと共に、Arガス及び O_2 ガスが用いられる。1サイクル目の工程S1bでは、図6に示すように、露出している第2の膜L2がエッチングされる。

[0047] 工程S1をプラズマ処理装置10で実施する場合には、制御部Contは、第1の制御を行う。具体的には、第1の制御において、制御部Contは、制御信号を送出して、マイクロ波発生器28にマイクロ波を発生させ、ガス供給部GSのガス源G10及びG12にArガス及び CF_4 ガスを処理容器12内に供給させる。これにより、第1の膜L1用のエッチャントガスのプラズマが励起され、露出している第1の膜L1がエッチングされる。次いで、制御部Contは、制御信号を送出して、マイクロ波発生器28にマイクロ波を発生させ、ガス供給部GSのガス源G10、G14、及びG16にArガス、 CH_3F ガス、及び O_2 ガスを処理容器12内に供給させる。これにより、第2の膜L2用のエッチャントガスのプラズマが励起され、露出している第2の膜L2がエッチングされる。

[0048] 次いで、本方法では、工程S2において、所定サイクル数の第1の膜L1及び第2の膜L2のエッチングが終了したか否かが判定される。工程S2において、所定サイクル数の第1の膜L1及び第2の膜L2のエッチングが終了したと判定される場合（判定が「Yes」の場合）には、図4に示す方法は終了する。一方、工程S2において、所定サイクル数の第1の膜L1及び第2の膜L2のエッチングが終了していないと判定される場合（判定が「No」の場合）には、図4に示す方法は工程S3に進む。

[0049] 工程S3においては、レジストマスクPRMを縮小させる工程S3が行われる。この工程S3では、酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスのプラズマが、マイクロ波を励起源として用いることにより励起される。ここで、

フルオロカーボン系ガスとは、アルカンの水素の一部又は全部をフッ素で置換した化合物を意味し、ハイドロフルオロカーボンを含むものである。

また、一実施形態においては、酸素含有ガスは O_2 ガスである。この工程S3では、レジストマスクPRMが、図7に示すように、縦方向及び横方向にエッチングされて、縮小される。

[0050] 本方法では、工程S3において、プラズマの励起源として、マイクロ波が用いられている。したがって、発生するイオンのエネルギーは、誘導結合型のプラズマ処理装置といった他のプラズマ処理装置で発生するイオンのエネルギーよりも低い。故に、本方法では、レジストマスクPRMのエッチングに寄与する活性種としては、ラジカルが支配的になる。また、本方法では、酸素含有ガスに加えてフルオロカーボン系ガスが用いられている。フルオロカーボン系ガスは、レジストマスクPRMのエッチングレートを向上させ、また、ラジカルによるエッチングを促進させる。ここで、レジストマスクPRMの縦方向のエッチングには、主としてイオン及びラジカルが寄与する。一方、レジストマスクPRMの横方向のエッチングには、主としてラジカルが寄与する。したがって、本方法の工程S3によれば、レジストマスクPRMが横方向に削られる量が、当該レジストマスクPRMが縦方向に削られる量に近くなり、その結果、レジストマスクPRMのトリム比が、1に近くなる。なお、トリム比は、（レジストマスクPRMが縦方向に削られる量 eH ）／（レジストマスクPRMが横方向に削られる量 eW ）により定義される（図7参照）。

[0051] 一実施形態においては、工程S3において用いられるフルオロカーボン系ガスは CF_4 ガスであり得る。 CF_4 ガスをフルオロカーボン系ガスとして用いることにより、当該フルオロカーボン系ガスに起因したレジストマスクPRMへの堆積物の発生が抑制される。その結果、多層膜MLに形成される階段形状のエッジの直線性が高くなる。例えば、LER（Line Edge Roughness）が小さくなる。なお、このようなフルオロカーボン系ガスとしては、例えば、 CF_4 ガスに代えて又はこれと共に、 CHF_3 ガス

、 CH_3F ガス、 $\text{C}_2\text{H}_x\text{F}_{6-x}$ ガスといったガスを用いることが可能である。
ここで、 x は 0 ～ 5 の間の整数である。

[0052] 工程 S 3 をプラズマ処理装置 10 で実施する場合には、制御部 Cont は、第 2 の制御を行う。具体的には、第 2 の制御において、制御部 Cont は、制御信号を送出して、マイクロ波発生器 28 にマイクロ波を発生させ、ガス供給部 GS のガス源 G 16 及び G 12 に O_2 ガス及び CF_4 ガスを処理容器 12 内に供給させる。これにより、 O_2 ガス及び CF_4 ガスのプラズマが励起されて、レジストマスク PRM がエッチングされる。

[0053] 本方法では、次いで、1 サイクル目の工程 S 3 を経た被処理基体 W に対して、2 サイクル目の工程 S 1 が行われる。これにより、図 8 に示すように、レジストマスク PRM から露出している最上段 st 1 の第 1 の膜 L 1 及び第 2 の膜 L 2、並びに、次の段 st 2 の第 1 の膜 L 1 及び第 2 の膜 L 2 がエッチングされる。次いで、2 サイクル目の工程 S 1 を経た被処理基体 W に対して、2 サイクル目の工程 S 3 が行われる。これにより、図 9 に示すように、レジストマスク PRM が更にエッチングされて、当該レジストマスク PRM が縮小される。次いで、2 サイクル目の工程 S 3 を経た被処理基体 W に対して、3 サイクル目の工程 S 1 が行われる。これにより、図 10 に示すように、レジストマスク PRM から露出している最上段 st 1 の第 1 の膜 L 1 及び第 2 の膜 L 2、次の段 st 2 の第 1 の膜 L 1 及び第 2 の膜 L 2、更に次の段 st 3 の第 1 の膜 L 1 及び第 2 の膜 L 2 がエッチングされる。

[0054] このように、本方法では、工程 S 2 において、所定サイクル数のエッチングが行われたと判断されるまで工程 S 3 及び工程 S 1 が交互に繰り返されることにより、図 11 に示すように、多層膜 ML のエッジ部分に多段の階段形状が形成される。この方法を、プラズマ処理装置 10 で実施する場合には、プラズマ処理装置 10 の制御部 Cont は、上述した第 2 の制御及び第 1 の制御を、所定サイクル数繰り返す。

[0055] 上述したように、プラズマ処理装置 10 を用いて実施することができる本方法では、レジストマスク PRM のトリム比は 1 に近くなる。したがって、

多層膜MLのエッジ部分に多段の階段形状を形成するために必要となるレジストマスクPRMの厚みを小さくすることができる。その結果、材料コストを低減させることができる。また、レジストマスクPRMの露光精度を向上させることが可能となり、延いては、多層膜に形成する階段形状の高精度化が可能となる。

[0056] また、プラズマ処理装置10を用いて実施することができる本方法では、工程S1と工程S3との間において、レジストマスクPRMに保護膜を堆積させることなく、工程S1と工程S3とが交互に繰り返される。レジストマスクPRM、特に当該レジストマスクPRMの上面に保護膜を堆積させる処理により、トリム比を1に近づける又は1よりも小さくすることは可能となるが、この処理を行うことによりスループットが低下する。一方、本方法では、工程S1と工程S3との間において、レジストマスクPRMに保護膜を堆積させる別途の工程を行うことなく、工程S1と工程S3とが交互に繰り返されるので、スループットを低下させずに、トリム比を1に近づけることが可能となる。

[0057] 一実施形態においては、工程S3の繰り返しにおいて、少なくとも一部の工程S3の期間が先の工程S3の期間よりも短くなるように設定されていてもよい。例えば、工程S3の繰り返しにおいて、工程S3の期間は序々に減少するように設定され得る。繰り返される複数の工程S3の期間が同一であると、当該複数の工程S3においてレジストマスクPRMが横方向に削られる量は、序々に増加し得る。これは、パターン近傍のレジストマスクの比率が減少するためである。一方、工程S3の繰り返しにおいて工程S3の期間を序々に減少するように設定することにより、繰り返される複数の工程S3においてレジストマスクPRMが横方向に削られる量の差異を小さくすることが可能となる。

[0058] 以上、種々の実施形態について説明してきたが、上述した実施形態に限定されることなく種々の変形態様を構成可能である。例えば、第1の膜L1及び第2の膜L2は、互いに異なる誘電率を有していればよく、例えば、第2

の膜L 2はポリシリコン膜であってもよい。

[0059] 以下、プラズマ処理装置10を用いて行った実験例及び比較例について説明する。

[0060] (実験例1～2及び比較例1～4)

[0061] 実験例1～2及び比較例1～4では、図3に示した被処理基体Wに対して、表1に示す条件下で8サイクルの工程S1及び7サイクルの工程S3を交互に繰り返した。即ち、実験例1及び2においては、 O_2 ガスと CF_4 ガスの混合ガスを用いて工程S3を実施し、工程S3におけるマイクロ波のパワーを互いに異ならせた。また、比較例1及び2においては、 O_2 ガスのみを用いて工程S3を実施し、工程S3におけるマイクロ波のパワーを互いに異ならせた。また、比較例3及び4においては、 O_2 ガスと SF_6 ガスの混合ガスを用いて工程S3を実施し、工程S3におけるマイクロ波のパワーを互いに異ならせた。ここで、表1に示す「共通」の条件は、実験例1～2及び比較例1～4に共通の工程S1の条件である。また、「RDC値」とは、中央導入部22及び周辺導入部24からのガスの総流量を100としたときの中央導入部22からのガスの流量である。なお、被処理基体Wは、厚さ5800nmのレジストマスクPRMを有しており、300mmの直径を有するものであった。また、第1の膜L1は厚さ30nmの SiO_2 膜であり、第2の膜L2は厚さ30nmの SiN 膜であった。

[表1]

	共通		実験例 1 工程 S 3	実験例 2 工程 S 3	比較例 1 工程 S 3	比較例 2 工程 S 3	比較例 3 工程 S 3	比較例 4 工程 S 3
	工程 S 1							
	工程 S 1 a	工程 S 1 b						
処理容器内圧力 [mTorr] ([Pa])	20 (2.666)	40 (5.333)	150 (20)	150 (20)	150 (20)	150 (20)	150 (20)	150 (20)
マイクロ波周波数 [GHz]	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
マイクロ波パワー [W]	1700	2000	3500	4500	3500	4500	3500	4500
高周波バイアス電力	13.65	13.65	13.65	13.65	13.65	13.65	13.65	13.65
Arガス [sccm]	500	110	0	0	0	0	0	0
CF ₄ ガス [sccm]	100	0	50	50	0	0	0	0
CH ₃ Fガス [sccm]	0	55	0	0	0	0	0	0
O ₂ ガス [sccm]	0	35	800	800	800	800	800	800
SF ₆ ガス [sccm]	0	0	0	0	0	0	50	50
RDC値	0	0	0	0	0	0	0	0
被処理基体温度 [°C]	60	60	60	60	60	60	60	60
期間 [sec]	20	15	45	45	45	45	45	45

[0062] 実験例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 4 のそれぞれにおいて、被処理基体 W の直径上におけるレジストマスク PRM のエッチングレートを測定した。さらに、実験例 2 及び比較例 4 のそれぞれについて、上述した条件での処理前及び処理後のレジストマスク PRM の表面の状態を、X 線光電子分光 (XPS) 法を用いて測定した。図 12 の (a) に実験例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 2 のレジストマスク PRM のエッチングレートの測定結果を、図 12 の (b) に実験例 2 の X 線光電子分光法の測定結果を、図 13 の (a) に、比較例 1 ～ 4 のエッチングレートの測定結果を、図 13 の (b) に比較例 4 の X 線光電子分光法の測定結果を示す。なお、図 12 の (a) 及び図 13 の (a) において、横軸は、被処理基体 W の中心を「0」としたときの被処理基体 W の直径上での位置を示しており、縦軸は各位置でのレジストマスク PRM のエッチングレートを示している。また、図 12 の (b) 及び図 13 の (b) において、横軸は結合エネルギーを示しており、縦軸は、各結合エネルギーでの測定強度を示している。また、図 12 の (b) 及び図 13 の (b) において、「初期状態」の測定結果は、処理前のレジストマスク PRM に対する X 線光電子分光法の測定結果を示している。

[0063] 図 12 の (a) 及び図 13 の (a) に示すように、 CF_4 ガス又は SF_6 ガスを O_2 ガスと共に用いてレジストマスク PRM のエッチングを行った実験例 1 ～ 2 及び比較例 3 ～ 4 では、 O_2 ガスを単独で用いたレジストマスク PRM のエッチングを行った比較例 1 ～ 2 のレジストマスク PRM のエッチングレートに比べて、レジストマスク PRM のエッチングレートが高くなっていた。したがって、実験例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 4 から、 O_2 ガスを単独で用いてレジストマスク PRM をエッチングした場合のエッチングレートに比べて、 CF_4 ガス又は SF_6 ガスを O_2 ガスと共に用いてレジストマスク PRM をエッチングすることにより、レジストマスク PRM のエッチングレートが大きくなることが確認された。

[0064] また、図 13 の (b) に示すように、 O_2 ガスと SF_6 ガスの混合ガスを用いてレジストマスク PRM のエッチングを行った場合の処理後のレジストマ

スクPRMに対するX線光電子分光法の測定結果（比較例4参照）は、初期状態、即ち、処理前のレジストマスクPRMに対するX線光電子分光法の測定結果と大きく異なっていた。この原因は、 O_2 ガスと SF_6 ガスの混合ガスを用いて工程S3を行うと、 SF_6 ガスに起因する堆積物がレジストマスクPRM上に堆積するからである。一方、図12の（b）に示すように、 O_2 ガスと CF_4 ガスの混合ガスを用いて工程S3を行った場合の処理後のレジストマスクPRMに対するX線光電子分光法の測定結果（実験例2参照）は、初期状態、即ち、処理前のレジストマスクPRMに対するX線光電子分光法の測定結果と略同一であった。このことから、 O_2 ガスと CF_4 ガスの混合ガスを用いたレジストマスクPRMのエッチングを行うと、レジストマスクPRM上に堆積物が発生していないことが確認された。

[0065] 次に、実験例1～2及び比較例1～2それぞれの工程S3の実施時における処理容器12内の発光状態を、発光分光分析法（OES）により測定した。その結果を図14の（a）に示す。さらに、実験例2のOESの測定結果の強度値から比較例2のOESの測定結果の強度値を減算した結果を図14の（b）に示す。図14の（a）に示すように、実験例1及び実験例2では、比較例1及び2に比べて、CO結合に起因する波長483nmの強度、及び水素に起因する波長486.1nmの強度が増加していた。これら波長における強度の増加は、 O_2 ガスに CF_4 ガスを添加して工程S3を実施したことによりレジストマスクPRMのエッチングレートが増加したことに起因するものと考えられる。

[0066] また、図14の（b）に示すように、実験例2では CF_4 ガスを O_2 ガスに添加したことにより、比較例2よりも、酸素に起因する波長777.5nmの強度は低下していたが、水素に起因する波長486.1nm及び波長656.6nmの強度は増加していた。これら波長486.1nm及び波長656.6nmの強度の増加は、レジストマスクPRMのエッチングレートの増加に起因するものと考えられる。したがって、工程S3において CF_4 ガスを O_2 ガスに添加した場合には、 O_2 ガスを単独で用いる場合よりも、酸素ラジ

カルの量は低下するが、レジストマスクPRMのエッチングレートが増加することが確認された。

[0067] (実験例3～4及び比較例5)

[0068] 実験例3～4及び比較例5では、図3に示した被処理基体Wに対して、表2に示す条件下で8サイクルの工程S1及び7サイクルの工程S3を交互に繰り返した。即ち、実験例1及び2においては、O₂ガスとCF₄ガスの混合ガスを用いて工程S3を実施し、CF₄ガスの流量を互いに異ならせた。また、比較例5においては、O₂ガスのみを用いて工程S3を実施した。ここで、表2に示す「共通」の条件は、実験例3～4及び比較例5に共通の工程S1の条件である。なお、被処理基体Wは、厚さ5800nmのレジストマスクPRMを有しており、300mmの直径を有するものであった。また、第1の膜L1は厚さ30nmのSiO₂膜であり、第2の膜L2は厚さ30nmのSiN膜であった。

[表2]

		共通		実験例3	実験例4	比較例5
		工程S1		工程S3	工程S3	工程S3
		工程S1a	工程S1b			
処理容器内圧力[mTorr] ([Pa])		20 (2.666)	40 (5.333)	150 (20)	150 (20)	150 (20)
マイクロ波周波数[GHz]		2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
マイクロ波パワー[W]		1700	2000	3500	3500	3500
高周波 バイアス電力	周波数[MHz]	13.65	13.65	13.65	13.65	13.65
	パワー[W]	150	200	0	0	0
Arガス[sccm]		500	110	0	0	0
CF ₄ ガス[sccm]		100	0	100	50	0
CH ₃ Fガス[sccm]		0	55	0	0	0
O ₂ ガス[sccm]		0	35	390	390	390
SF ₆ ガス[sccm]		0	0	0	0	0
RDC値		0	0	0	0	0
被処理基体温度[°C]		60	60	60	60	60
期間[sec]		20	15	45	45	45

[0069] 実験例3～4及び比較例5のそれぞれにおいて、四重極型質量分析計(QMS)を用いて、工程S3において処理容器12で発生するラジカルの組成を

調査した。図15の(a)には、実験例3～4及び比較例5のそれぞれにおける四重極型質量分析計による測定結果のグラフが示されており、当該グラフの横軸は質量数であり、縦軸はカウントである。図15の(b)には、実験例3～4及び比較例5のそれぞれにおける CF_4 ガスの流量と四重極型質量分析計の測定結果から得た質量数16、即ち酸素ラジカルのカウントとの関係を表わすグラフが示されている。

[0070] 図15の(a)に示すように、工程S3において O_2 ガスと共に用いる CF_4 ガスの流量を増やした実験例3及び4では、 O_2 ガスのみを用いてレジストマスクPRMのエッチングを行った比較例5では検出されなかった COF_x といったフッ素を含む種が、処理容器12内において発生していることが確認された。また、図15の(b)に示すように、工程S3において O_2 ガスと共に用いる CF_4 ガスの流量を増やすことによって、酸素ラジカルの量が低減していくことが確認された。さらに、実験例3～4の工程S3におけるイオンエネルギーと比較例5の工程S3におけるイオンエネルギーを四重極型質量分析計(QMS)を用いて測定した結果、実験例3～4の工程S3におけるイオンエネルギーと比較例5の工程S3におけるイオンエネルギーの間には大きな差異はなかった。このことから、工程S3において O_2 ガスと共に用いる CF_4 ガスの流量を増加させても、イオンによるエッチングは促進されず、ラジカルによるエッチングが促進されることが確認された。

[0071] (実験例5及び比較例6)

[0072] 実験例5及び比較例6では、図3に示した被処理基体Wに対して、表3に示す条件下で4サイクルの工程S1及び4サイクルの工程S3を交互に繰り返した。また、比較例6のみにおいて、工程S1と工程S3との間に、表3に示す保護膜形成工程を行った。ここで、表3に示す「共通」の条件は、実験例5及び比較例6に共通の工程S1及び工程S3の条件である。なお、被処理基体Wは、厚さ3500nmのレジストマスクPRMを有しており、300mmの直径を有するものであった。また、第1の膜L1は厚さ20nmの SiO_2 膜であり、第2の膜L2は厚さ30nmのポリシリコン膜であった。

。

[表3]

		共通			比較例 6
		工程 S 1		工程 S 3	保護膜形成
		工程 S 1 a	工程 S 1 b		
処理容器内圧力[mTorr] ([Pa])		20 (2. 666)	100 (13. 33)	150 (19. 995)	20 (2. 666)
マイクロ波周波数[GHz]		2. 45	2. 45	2. 45	2. 45
マイクロ波パワー[W]		1700	2000	3500	2000
高周波 バイアス電力	周波数 [MHz]	13. 65	13. 65	13. 65	13. 65
	パワー [W]	150	150	0	0
Ar ガス[sccm]		500	1150	0	110
CF ₄ ガス[sccm]		100	0	50	0
HBr ガス[sccm]		0	450	0	0
O ₂ ガス[sccm]		3	3	800	0
CH ₂ F ₂ ガス[sccm]		0	0	0	25
RDC 値		5	30	30	5
被処理基体温度[°C]		60	60	60	60
期間[sec]		15	15	20	60

[0073] 実験例 5 及び比較例 6 のそれぞれにおいて得られた被処理基体 W の階段形状の SEM 写真を図 1 6 の (a) 及び図 1 6 の (b) に示す。また、実験例 5 及び比較例 6 のそれぞれにおいて得られた被処理基体 W の階段形状の多層膜の SEM 写真から測定した各段の幅を図 1 7 の (a) 及び図 1 7 の (b) に示す。図 1 7 の (a) 及び (b) に示すグラフでは、横軸は段番号であり、最上段から順に降順に割り当てられた番号である。また、図 1 7 の (a) 及び (b) において、縦軸は、段の幅を示している。また、図 1 7 の (a) 及び (b) では、被処理基体 W の中心とエッジ近傍で求めた各段の幅が示されている。ここで、「段の幅」とは、階段形状において複数の段が並ぶ方向における各段の上面の幅である。

[0074] 比較例 6、即ち、保護膜を形成する工程を工程 S 1 と工程 S 3 との間に追

加した例では、図16の(b)に示すように、各段のエッジにガタツキが生じていた。一方、実験例5、即ち、工程S1と工程S3との間において保護膜を形成する工程を行わなかった例では、図16の(a)に示すように、各段のエッジが高い直線性を有することが確認された。

[0075] また、実験例5の被処理基体Wから得られた各段の幅を示す図17の(a)と比較例6の被処理基体Wから得られた各段の幅を示す図17の(b)を比較すると、比較例6の段の幅は、実験例6の段の幅よりも小さくなっていることが確認された。

[0076] (実験例6及び比較例7)

[0077] 実験例6及び比較例7では、被処理基体Wに対して、表4に示す条件下で4サイクルの工程S1及び4サイクルの工程S3を交互に繰り返した。また、比較例7のみにおいて、工程S1と工程S3との間に、表4に示す保護膜を形成する工程を行った。ここで、表4に示す「共通」の条件は、実験例6及び比較例7に共通の工程S1及び工程S3の条件である。なお、被処理基体Wは、厚さ3500nmのレジストマスクPRMを有しており、300mmの直径を有するものであった。また、第1の膜L1は厚さ20nmのSiO₂膜であり、第2の膜L2は厚さ30nmのポリシリコン膜であった。

[表4]

		共通			比較例 7
		工程 S 1		工程 S 3	保護膜形成
		工程 S 1 a	工程 S 1 b		
処理容器内圧力[mTorr] ([Pa])		20 (2. 666)	100 (13. 33)	150 (20)	10 (1. 333)
マイクロ波周波数[GHz]		2. 45	2. 45	2. 45	2. 45
マイクロ波パワー[W]		1700	2000	3500	3500
高周波 バイアス電力	周波数 [MHz]	13. 65	13. 65	13. 65	13. 65
	パワー [W]	150	150	0	0
Ar ガス[sccm]		500	1150	0	110
CF ₄ ガス[sccm]		100	0	50	0
HBr ガス[sccm]		0	450	0	0
O ₂ ガス[sccm]		0	10	800	0
CH ₂ F ₂ ガス[sccm]		0	0	0	45
RDC 値		5	30	30	5
被処理基体温度[°C]		60	60	60	60
期間[sec]		12	12	20	30

[0078] 実験例 6 及び比較例 7 のそれぞれにおいて得られた被処理基体 W の階段形状の SEM 写真を図 18 の (a) 及び図 18 の (b) に示す。図 18 の (b) に示すように、保護膜を形成する工程を工程 S 1 と工程 S 3 との間に追加した比較例 7 では、比較例 6 と同様に、各段のエッジにガタツキが生じていた。一方、図 18 の (a) に示すように、工程 S 1 と工程 S 3 との間において保護膜を形成する工程を行わなかった実験例 6 は、実験例 5 と同様に、各段のエッジが高い直線性を有することが確認された。

[0079] また、実験例 6 及び比較例 7 のそれぞれで得られた階段形状の各段のエッジの LER (Line Edge Roughness) を SEM 写真から求めた。なお、LER は、階段形状において複数の段が並ぶ方向における各段のエッジ位置の 3σ として、求めた。その結果、実験例 6 の各段の LER は、最上段から順に、22.6 nm、25.0 nm、27.3 nm、24.

7 nmであった。また、比較例 7 の各段の L E R は、最上段から順に、3 5 . 7 nm、3 7 . 2 nm、3 5 . 8 nm、2 8 . 0 nmであった。これら実験例 6 及び比較例 7 の各段の L E R を比較すれば明らかなように、工程 S 1 と工程 S 3 との間に保護膜を形成する工程を行わないことにより、階段形状の各段のエッジの直線性が高められることが確認された。

[0080] (実験例 7)

[0081] 実験例 7 では、被処理基体に対して、表 5 に示す条件下で工程 S 3 を実施した。即ち、実験例 7 では、C F ₄ ガスの流量を変化させて工程 S 3 を実施した。なお、被処理基体は、厚さ 5 8 0 0 nm のレジストマスク P R M を有しており、3 0 0 mm の直径を有するものであった。

[表5]

		工程 S 3
処理容器内圧力[mTorr] ([Pa])		200 (26.66)
マイクロ波パワー[W]		3500
高周波 バイアス電力	周波数 [MHz]	13.65
	パワー [W]	0
CF ₄ ガス[sccm]		***
O ₂ ガス[sccm]		800
RDC 値		30
被処理基体温度[°C]		60
期間[sec]		45

[0082] そして、実験例 7 では、得られた被処理基体 W からレジストマスク P R M のエッチングレート及びトリム比を求めた。具体的に、4 5 度間隔の四つの直径上それぞれにおいて被処理基体のレジストマスク P R M のエッチングレート及びトリム比を 5 0 μ m 間隔で七つずつ測定した。そして、エッチングレートの平均、3 σ、R a n g e (%)、及び、トリム比の平均を求めた。ここで、R a n g e (%) とは、エッチングレートの最大値と最小値との差

をエッチングレートで割った値である。

[0083] 図 19 に、工程 S3 における CF_4 ガスの流量とエッチングレートの平均及びトリム比の平均の関係を示す。図 19 において、横軸は、工程 S3 における CF_4 ガスの流量を示しており、左側の縦軸はレジストマスク PRM のエッチングレートを示しており、また、右側の縦軸はトリム比を示している。また、表 6 に、 CF_4 ガスの流量とエッチングレートの平均、エッチングレートの 3σ 、Range (%)、及びトリム比の平均の関係を示す。

[表6]

	CF ₄ ガス流量						
	0	30	40	50	100	150	200
エッチングレートの平均 (nm/30sec)		451.6	566.1	603.8	806.6	311.7	208.1
エッチングレートの 3σ		60.8	61.6	62.6	26.8	20.5	25.3
Range (%)		21.8	21.9	22.1	9.6	11.1	12.7
トリム比の平均	14.6	1.17		1.15	1.07		1.32

[0084] 図 19 及び表 6 に示すように、工程 S3 においては、 O_2 ガスと共に CF_4 ガスを用いることで、トリム比が 1 に近くなることが確認された。また、 CF_4 ガスの流量が 100 sccm のときに、エッチングレートが最大となった。さらに、 CF_4 ガスの流量と Range (%) との関係から明らかなように、 CF_4 ガスの流量が 100 sccm のときに、被処理基体 W の複数の位置でのエッチングレートのバラツキが小さくなることが確認された。

[0085] (実験例 8 及び 9)

実験例 8 及び 9 では、図 3 に示した被処理基体 W に対して 8 サイクルの工程 S1 と 7 サイクルの工程 S3 とを交互に繰り返し、実験例 8 では、各サイクルの工程 S3 の期間は 20 秒に固定し、実験例 9 では、工程 S3 の期間をサイクル順に 18.5 秒、17.8 秒、17.5 秒、17.2 秒、17.0 秒、17.1 秒、17.1 秒に設定した。即ち、実験例 9 では、最終のサイクルの工程 S3 の期間を除き、サイクル順に工程 S3 の期間を減少させた。実験例 8 及び 9 の他の条件を、表 7 に示す。なお、被処理基体 W は、厚さ 5

800 nmのレジストマスクPRMを有しており、300 mmの直径を有するものであった。また、第1の膜L1は厚さ30 nmのSiO₂膜であり、第2の膜L2は厚さ30 nmのSiN膜であった。

[表7]

		共通		
		工程 S 1		工程 S 3
		工程 S 1 a	工程 S 1 b	
処理容器内圧力[mTorr] ([Pa])		20 (2.666)	40 (5.333)	110 (14.67)
マイクロ波周波数[GHz]		2.45	2.45	2.45
マイクロ波パワー[W]		3000	2000	4500
高周波 バイアス電力	周波数 [MHz]	13.65	13.65	13.65
	パワー [W]	250	600	0
Ar ガス[sccm]		950	110	0
CF ₄ ガス[sccm]		200	0	50
HBr ガス[sccm]		0	55	0
O ₂ ガス[sccm]		0	15	800
CH ₂ F ₂ ガス[sccm]		0	0	0
RDC 値		5	5	30
被処理基体温度[°C]		60	60	60
期間[sec]		12	12	***

[0086] 実験例8及び実験例9のそれぞれにおいて、各サイクルの工程S3によるトリム量を求めた。ここで、トリム量とは、レジストマスクPRMが横方向に削られた量[nm]である。実験例8及び実験例9のそれぞれにおける工程S3のサイクルとトリム量との関係を図20に示す。図20においては、横軸がサイクルであり、縦軸がトリム量である。また、図20においては、被処理基体Wの中心とエッジ近傍で求めたトリム量が示されている。図20に示すように、複数サイクルの工程S3の期間を同一の期間とした実験例8では、サイクルが進むにつれてレジストマスクPRMのトリム量が大きくなっていった。一方、サイクル順に工程S3の期間を減少させた実験例9では

、全てのサイクルにおいてレジストマスクPRMのトリム量が略同一となることが確認された。

符号の説明

[0087] 10…プラズマ処理装置、12…処理容器、14…アンテナ、16…同軸導波管、18…誘電体窓、20…ステージ、22…中央導入部、24…周辺導入部、28…マイクロ波発生器、30…チューナ、32…導波管、34…モード変換器、36…冷却ジャケット、38…誘電体板、40…スロット板、56a…圧力調整器、56b…排気装置、58…高周波電源、60…マッチングユニット、Cont…制御部、F…フォーカスリング、FS…フロースプリッタ、GS…ガス供給部、G10, G12, G14, G16…ガス源、ML…多層膜、L1…第1の膜、L2…第2の膜、PRM…レジストマスク、S…処理空間、W…被処理基体。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の誘電率を有する第1の膜と第2の誘電率を有する第2の膜が交互に積層されることによって形成された多層膜をエッチングする方法であって、該多層膜上にはレジストマスクが設けられており、該方法は、
- 処理容器内にエッチャントガスを供給し、該処理容器内にマイクロ波を供給することにより、該エッチャントガスのプラズマを励起して、前記多層膜をエッチングする工程と、
- 前記処理容器内に酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスを供給し、マイクロ波を供給することにより、該酸素含有ガス及び該フルオロカーボン系ガスのプラズマを励起して、前記レジストマスクを縮小させる工程と、
- を含み、
- 前記多層膜をエッチングする前記工程及び前記レジストマスクを縮小させる前記工程が交互に繰り返される、方法。
- [請求項2] 前記フルオロカーボン系ガスは、 CF_4 ガスである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記レジストマスクを縮小させる前記工程の繰り返しにおいて、少なくとも一部の該工程の期間が、先に行われた該工程の期間よりも減少される、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 前記多層膜をエッチングする工程と前記レジストマスクを縮小させる工程との間において、前記レジストマスクに保護膜を形成することなく、前記多層膜をエッチングする工程と前記レジストマスクを縮小させる工程が交互に繰り返される、請求項1～3の何れか一項に記載の方法。
- [請求項5] 前記マイクロ波は、ラジアルラインスロットアンテナから前記処理容器内に供給される、請求項1～4の何れか一項に記載の方法。
- [請求項6] 第1の誘電率を有する第1の膜と第2の誘電率を有する第2の膜が

交互に積層されることによって形成された多層膜に、該多層膜上に設けられたレジストマスクを用いて、階段形状を形成するためのプラズマ処理装置であって、

処理容器と、

前記処理容器内に前記第 1 の膜及び前記第 2 の膜用のエッチャントガス、並びに、酸素含有ガス及びフルオロカーボン系ガスを供給するガス供給系と、

前記処理容器内にマイクロ波を供給するプラズマ源と、

前記ガス供給系及び前記プラズマ源を制御する制御部と、
を備え、

前記制御部は、前記ガス供給系に前記エッチャントガスを供給させ前記プラズマ源にマイクロ波を供給させる第 1 の制御、及び、前記ガス供給系に前記酸素含有ガス及び前記フルオロカーボン系ガスを供給させ前記プラズマ源にマイクロ波を供給させる第 2 の制御を、交互に繰り返す、

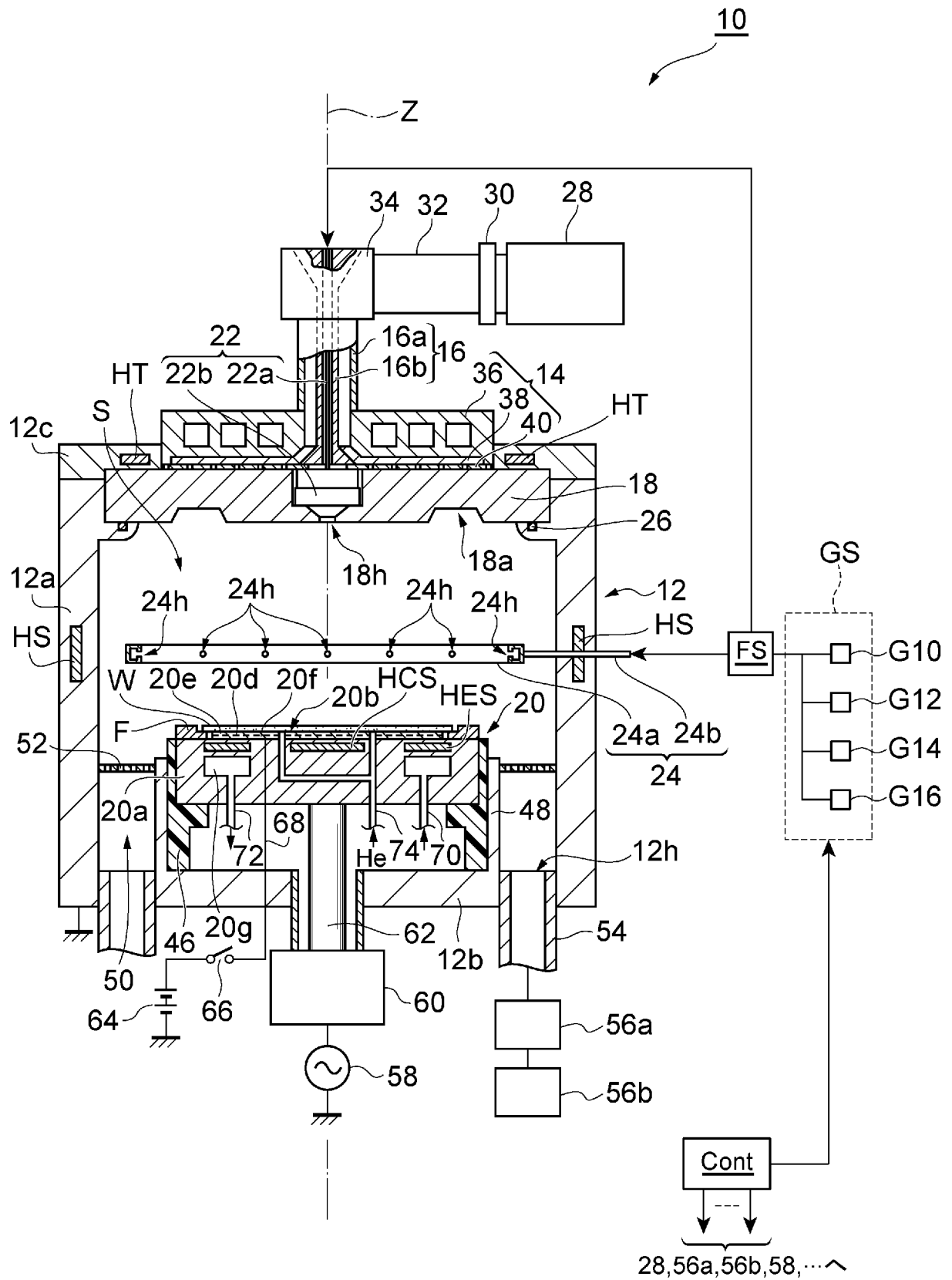
プラズマ処理装置。

[請求項7] 前記フルオロカーボン系ガスは、 CF_4 ガスである、請求項 6 に記載のプラズマ処理装置。

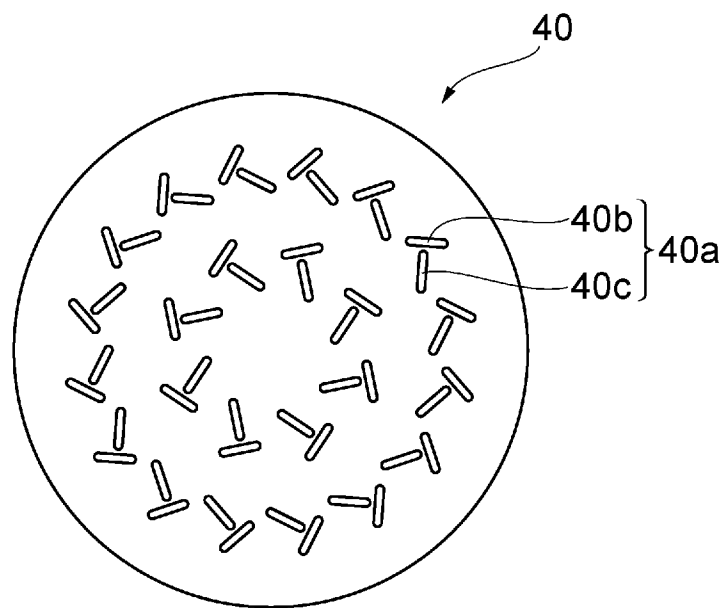
[請求項8] 前記制御部は、前記第 2 の制御の繰り返しにおいて、少なくとも一部の該第 2 の制御の期間を、先に行った該第 2 の制御の期間よりも減少させる、請求項 6 又は 7 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項9] 前記制御部は、前記第 1 の制御と前記第 2 の制御との間において、前記レジストマスクを保護する堆積物を該レジストマスク上に堆積させる制御を行うことなく、該第 1 の制御と該第 2 の制御を交互に繰り返す、請求項 6～8 の何れか一項に記載のプラズマ処理装置。

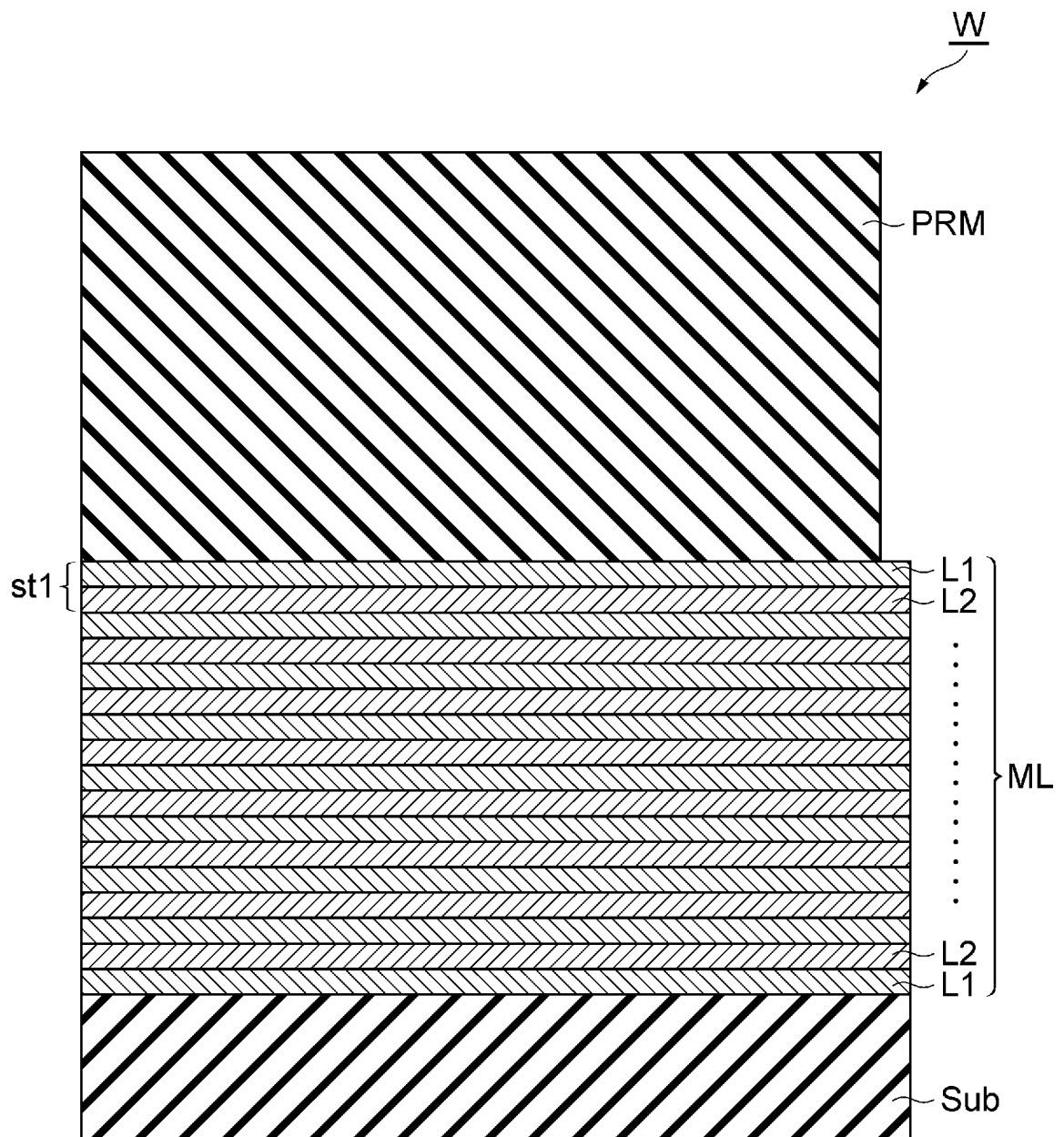
[請求項10] 前記プラズマ源は、前記処理容器内にマイクロ波を供給するラジアルラインスロットアンテナを含む、請求項 6～9 の何れか一項に記載のプラズマ処理装置。



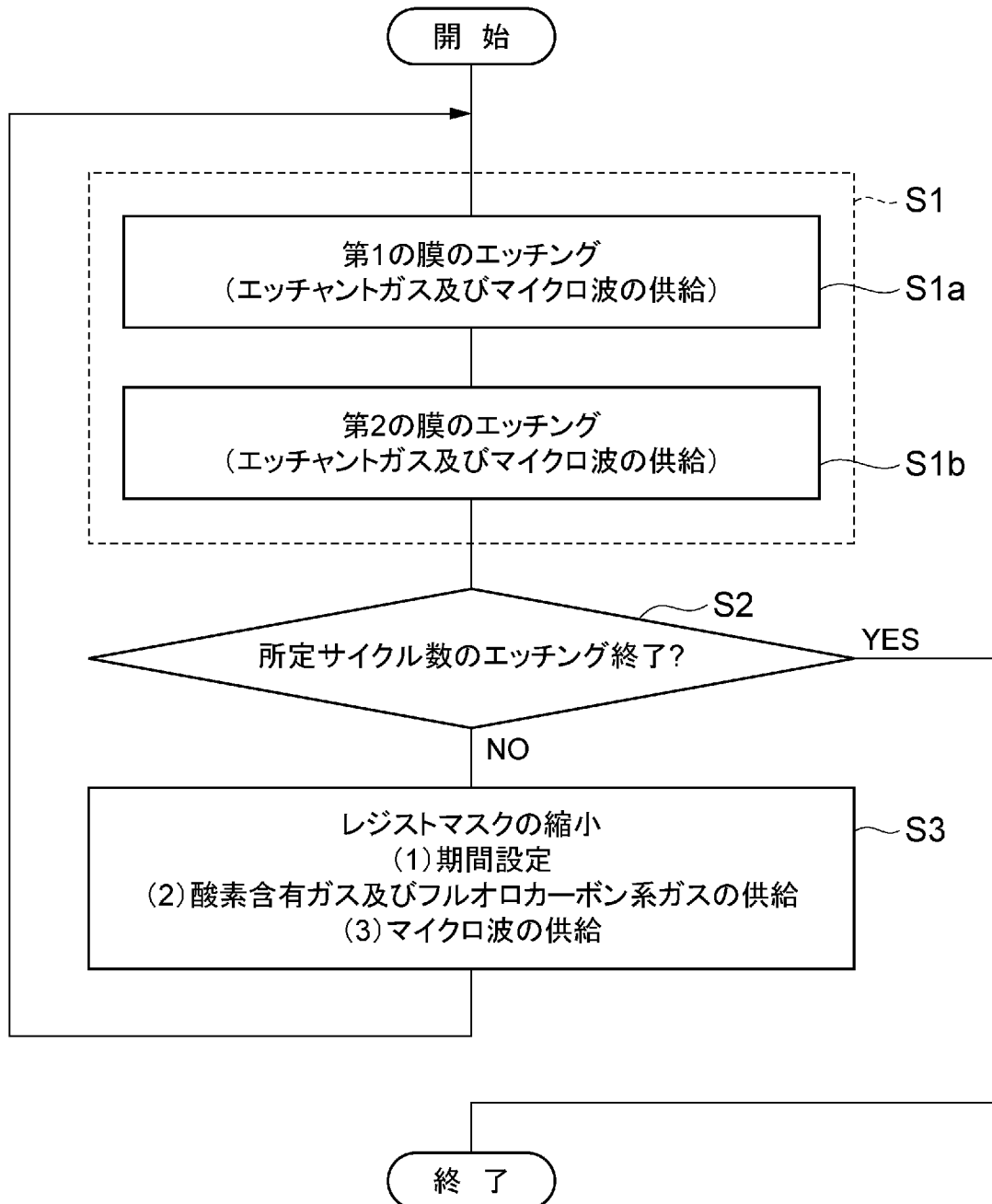
[図2]



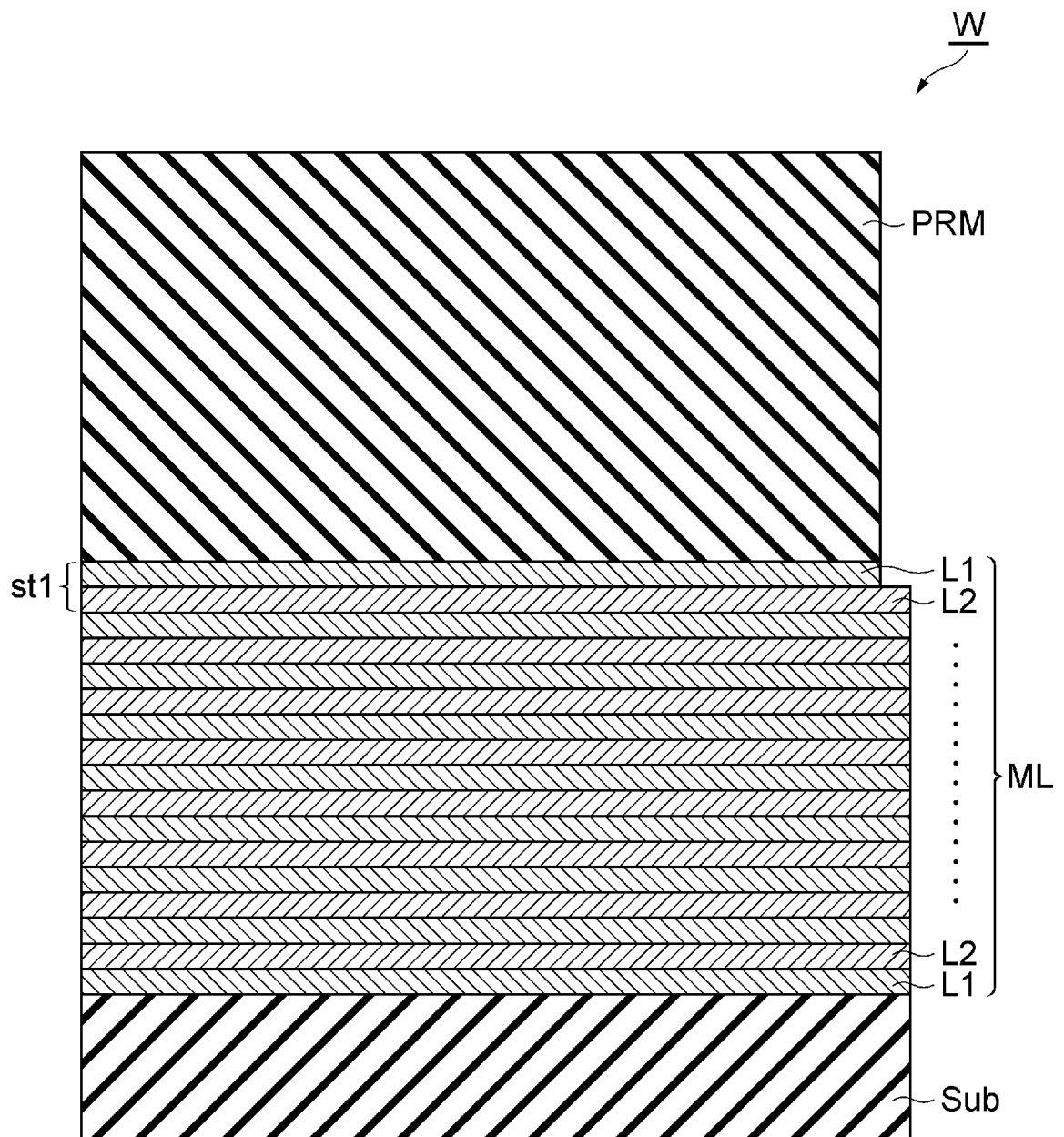
[図3]



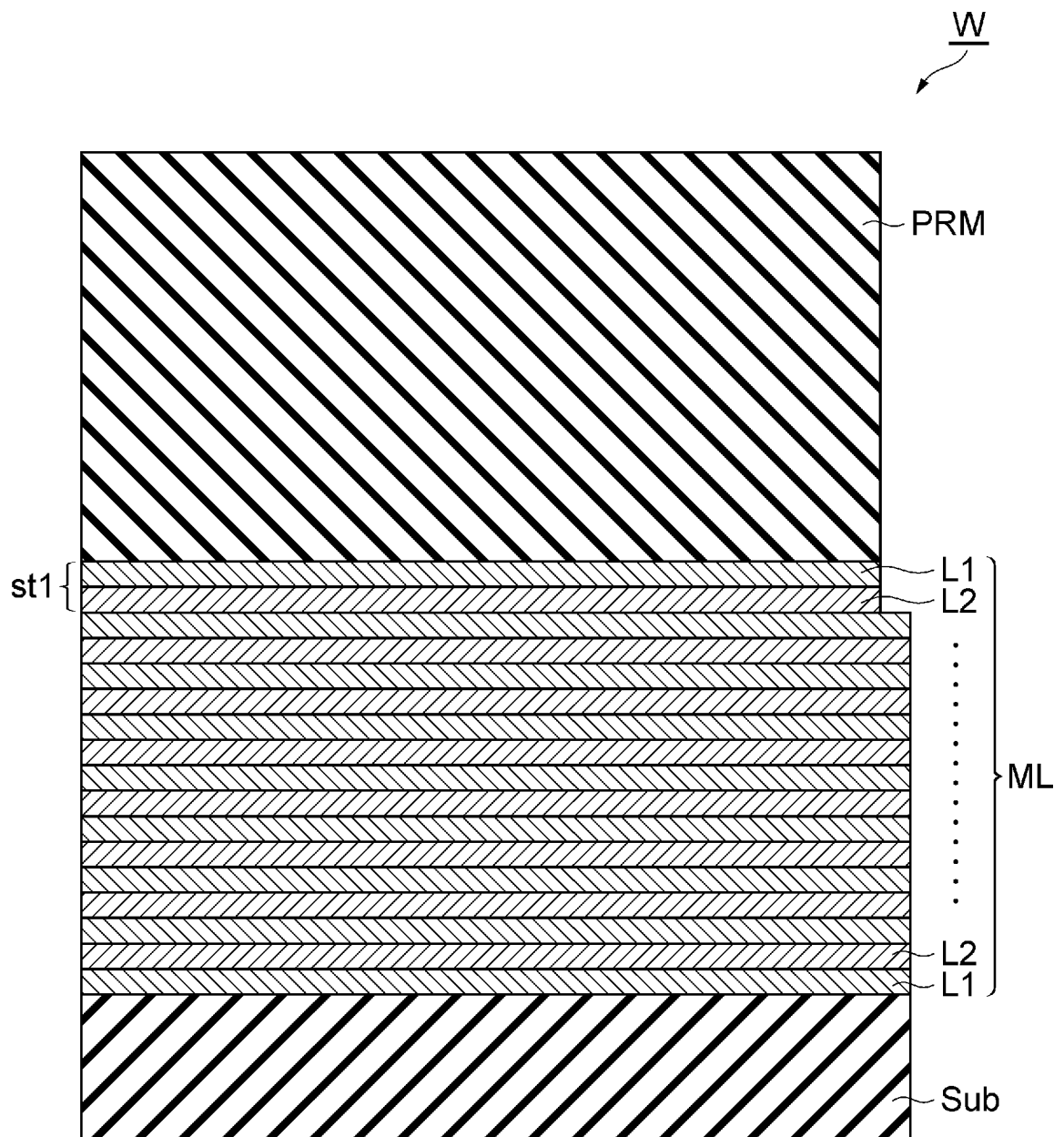
[図4]



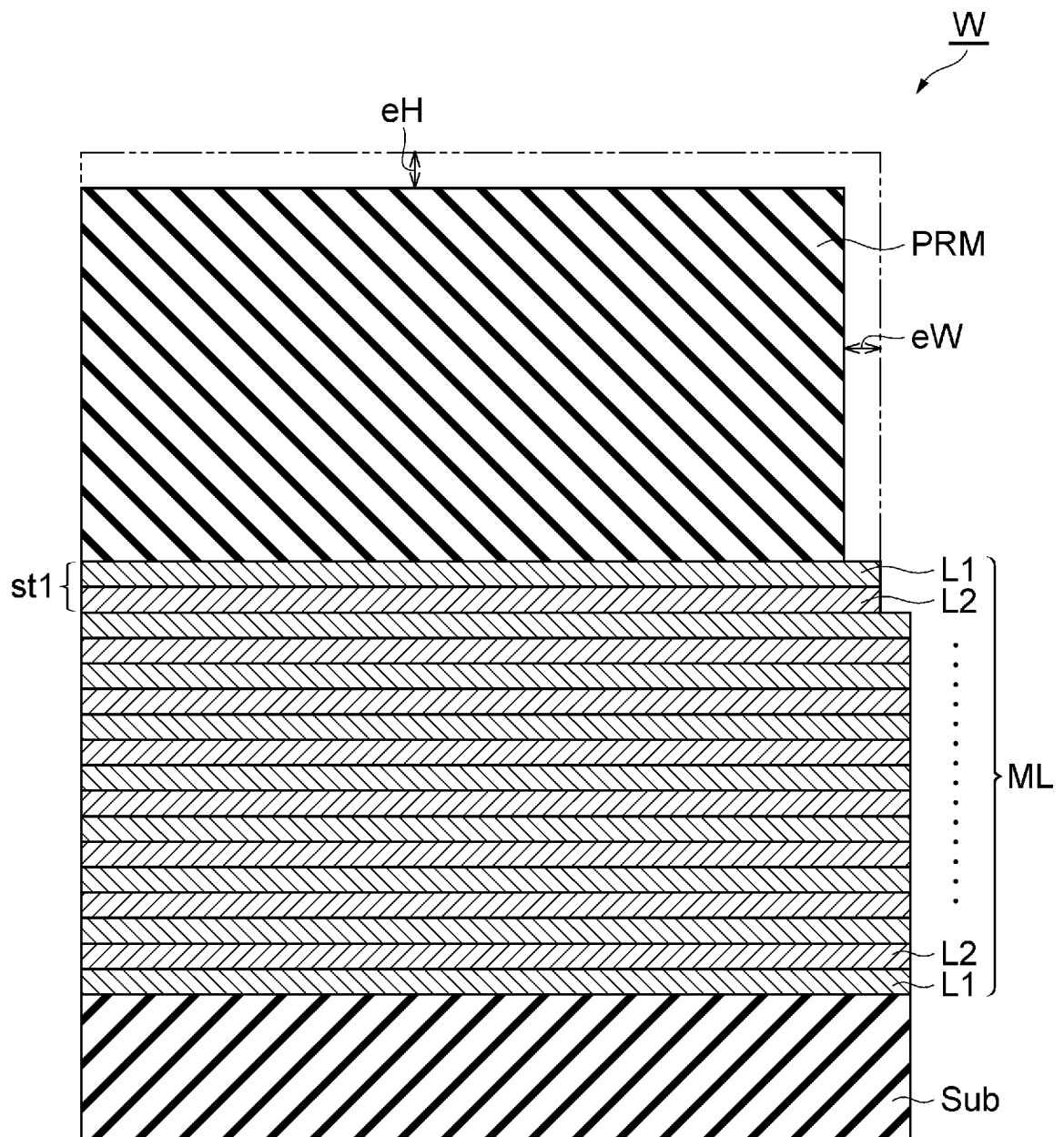
[図5]



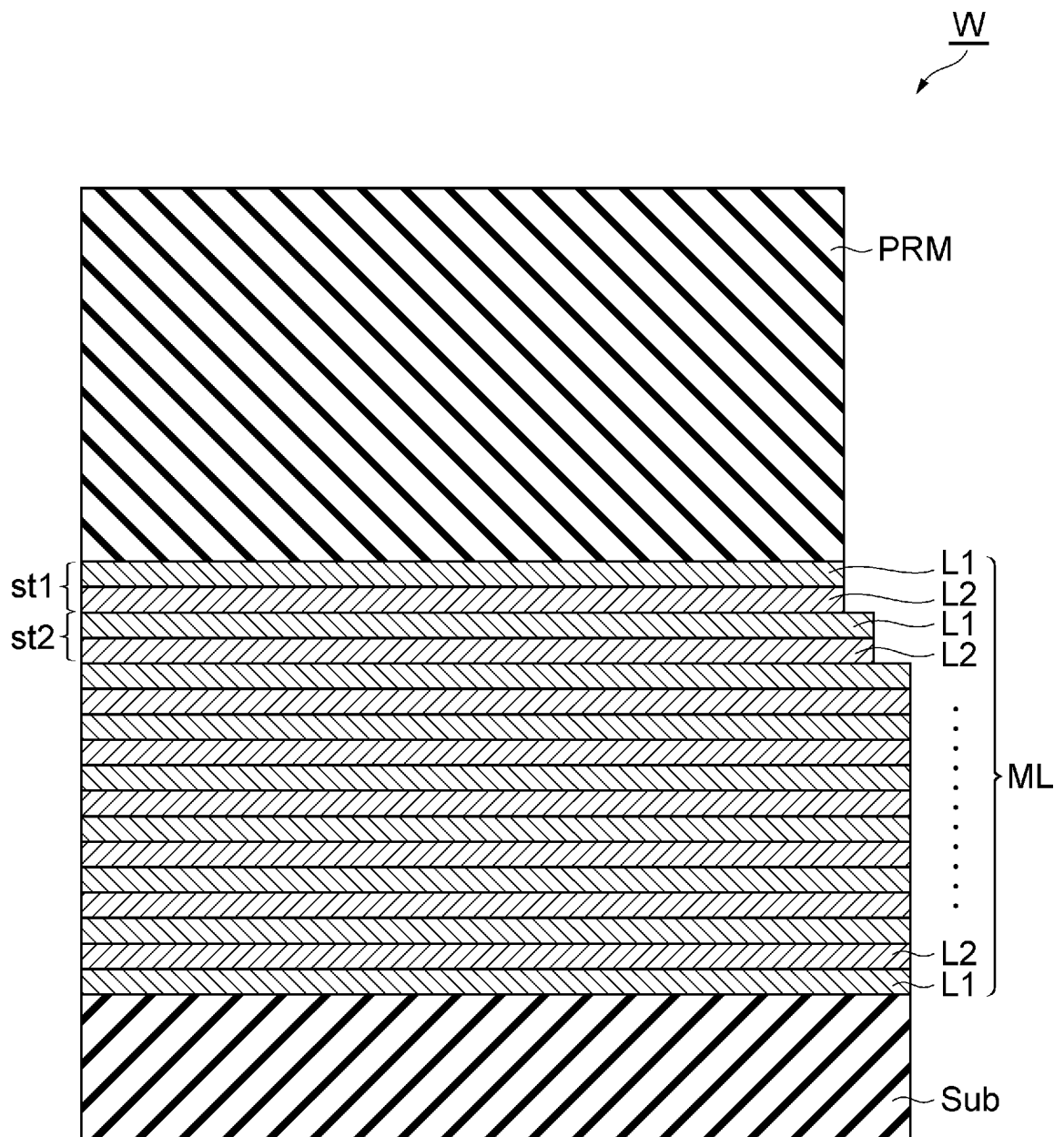
[図6]



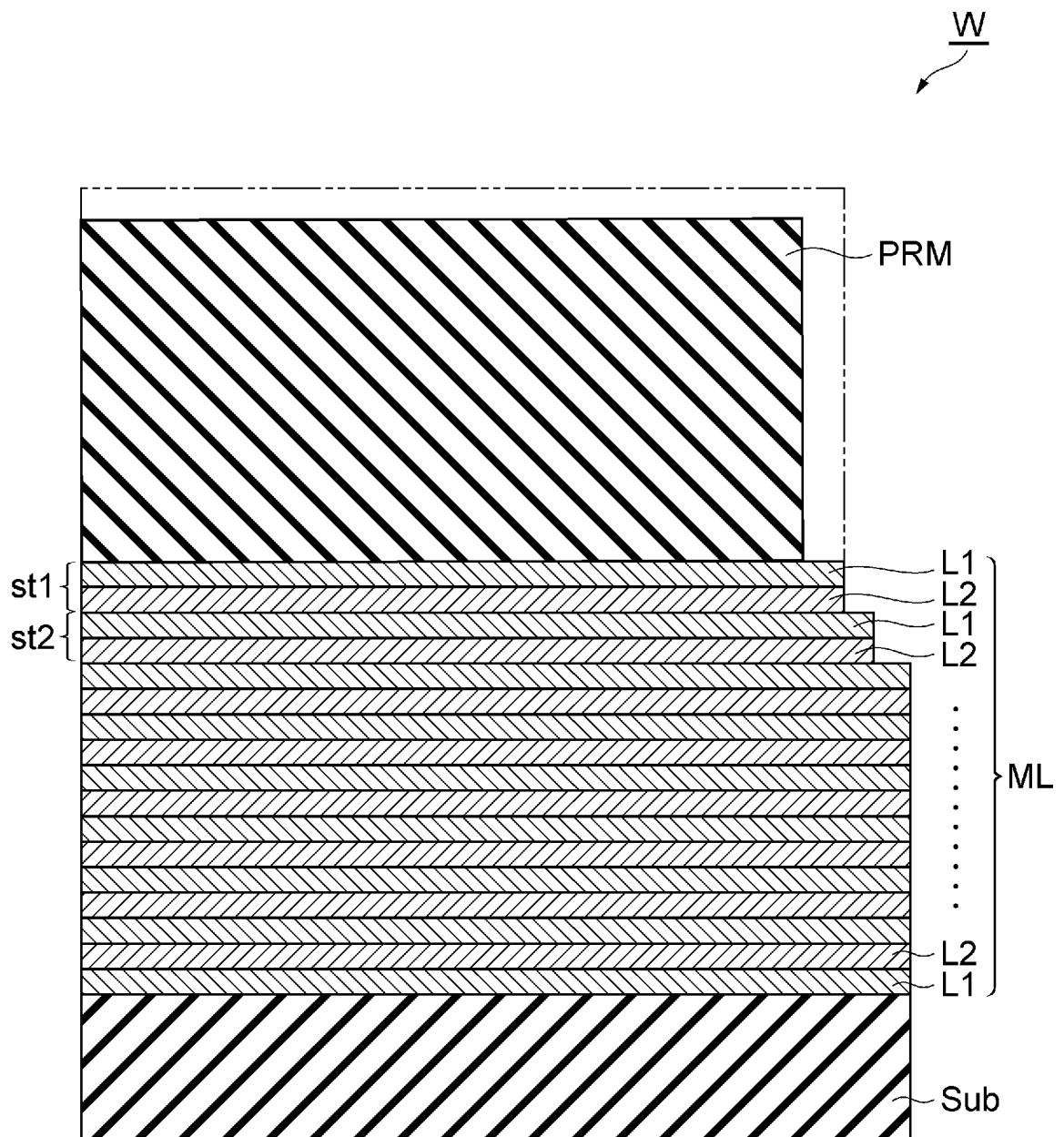
[図7]



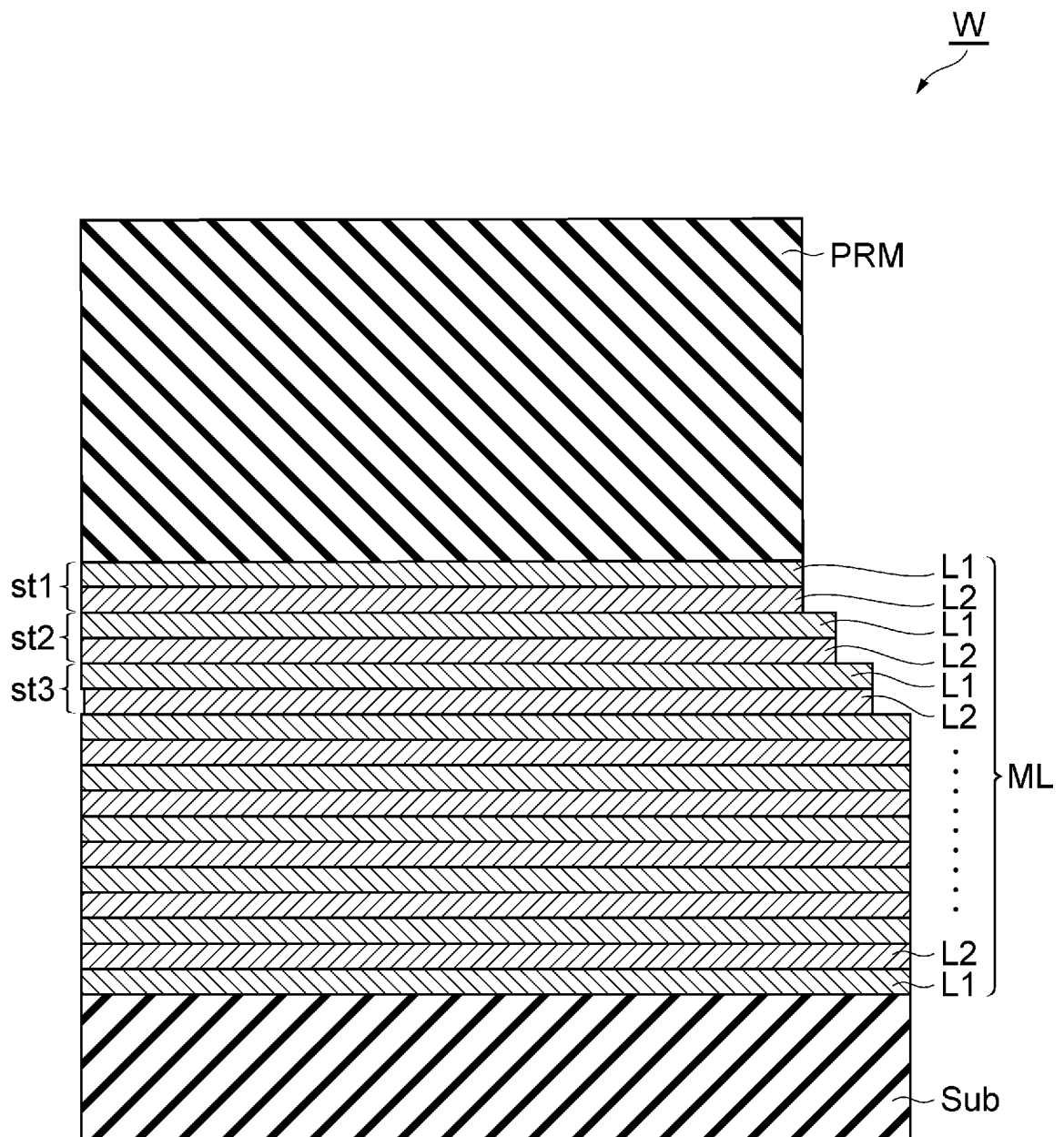
[図8]



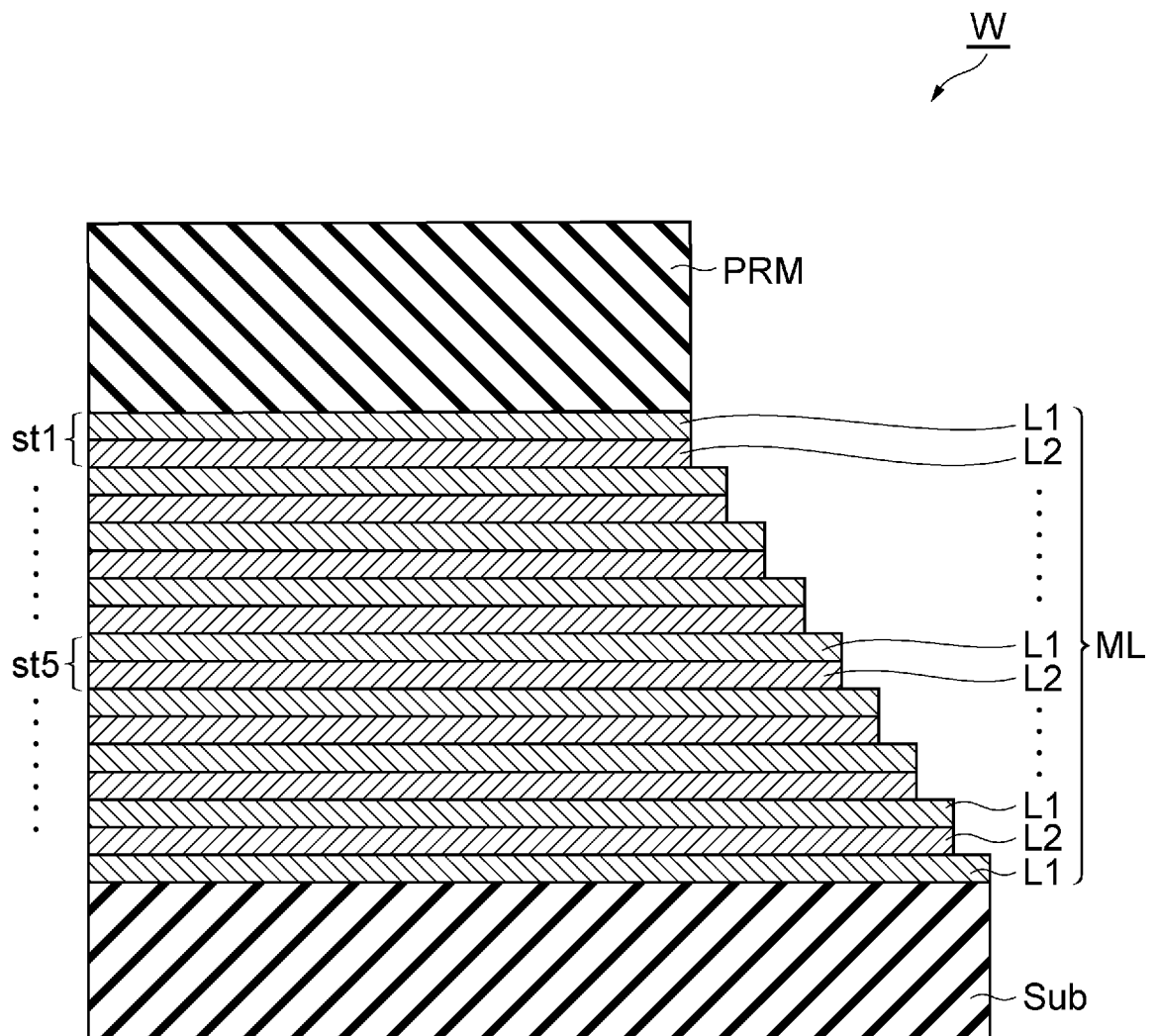
[図9]



[図10]

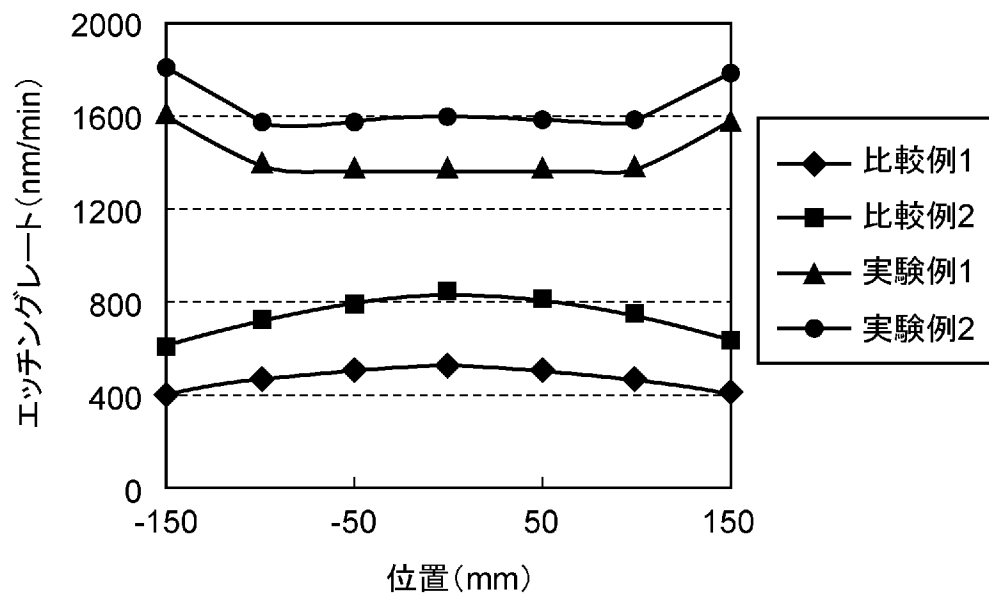


[図11]

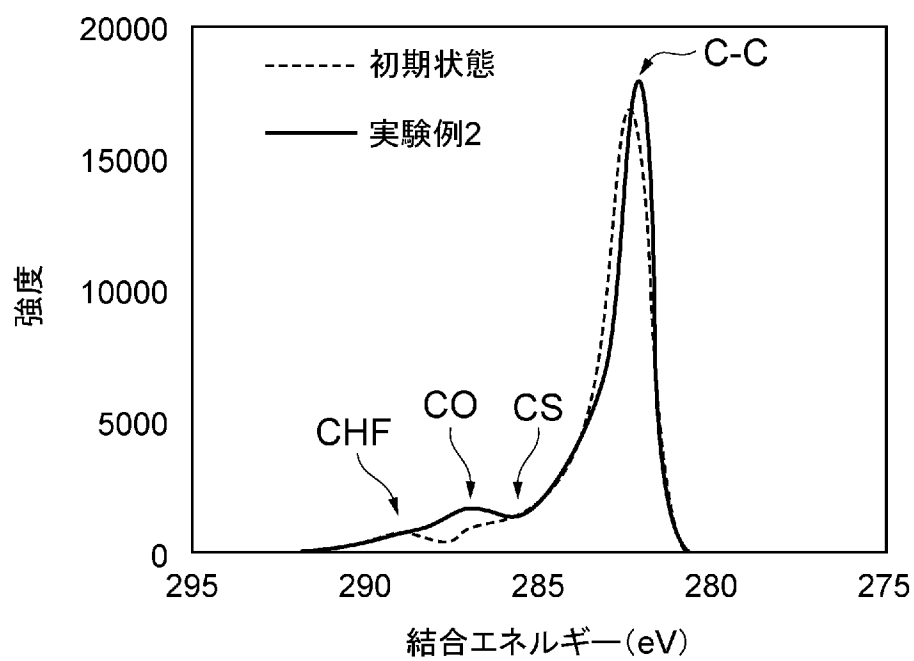


[図12]

(a)

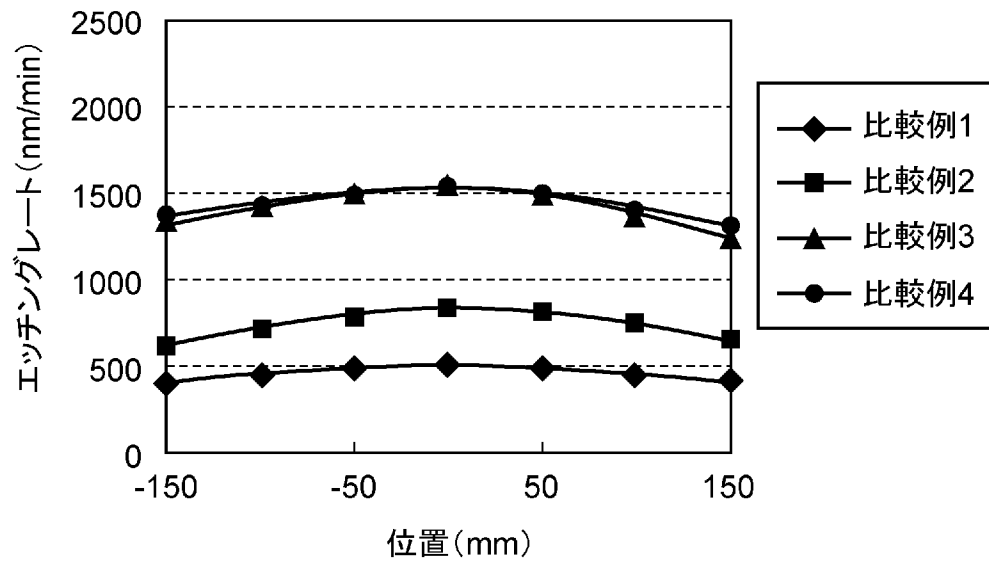


(b)

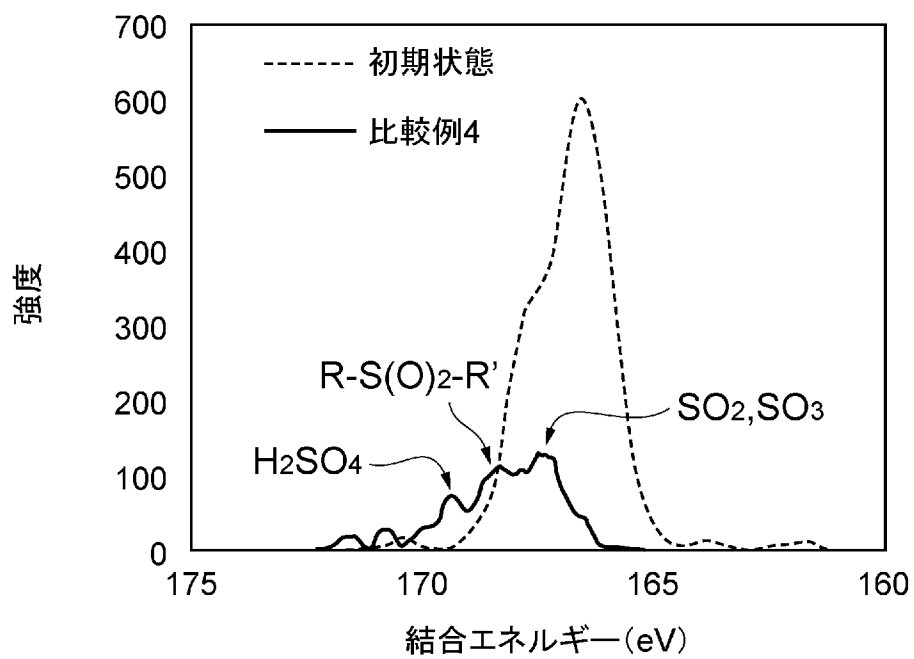


[図13]

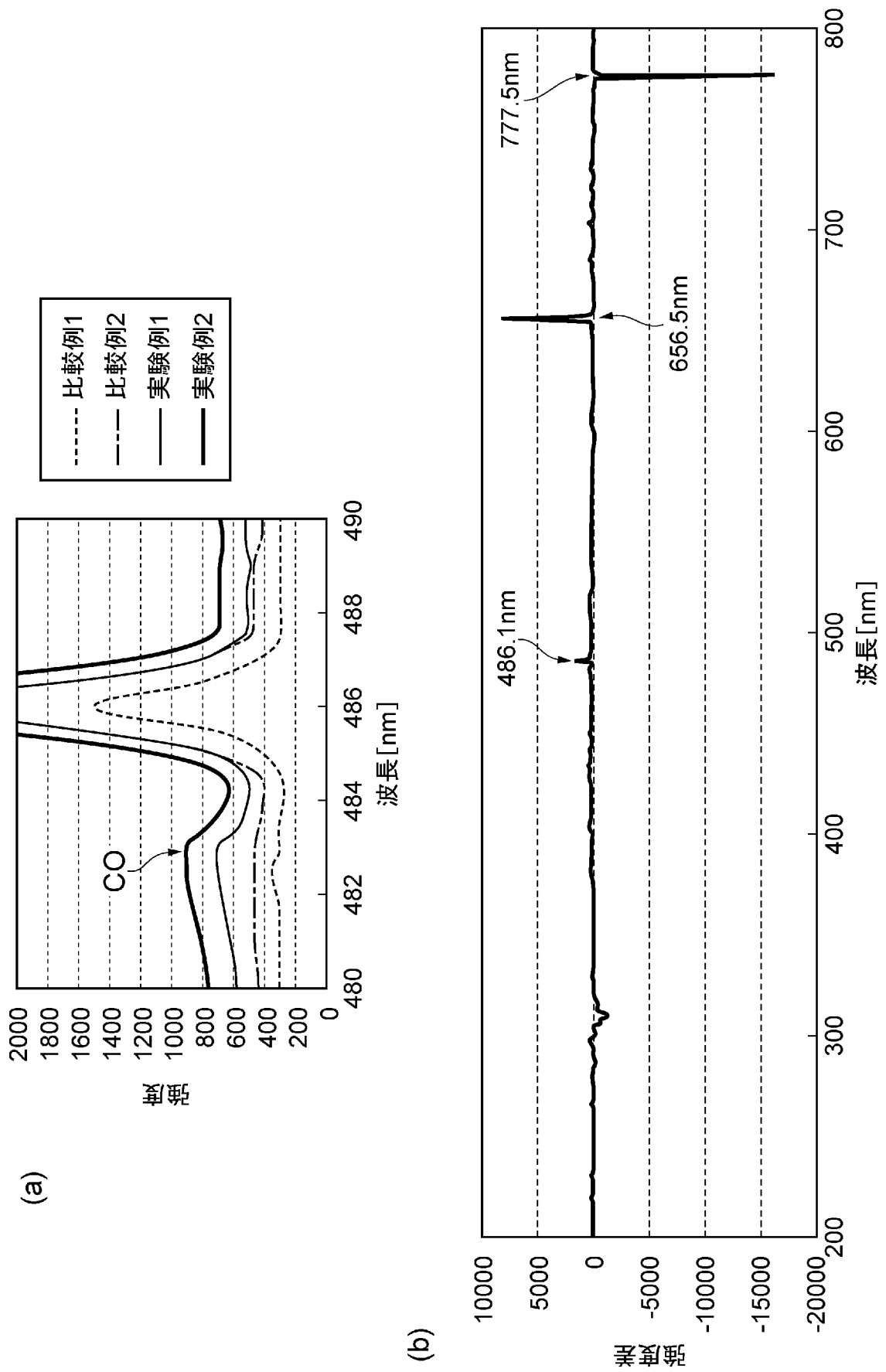
(a)



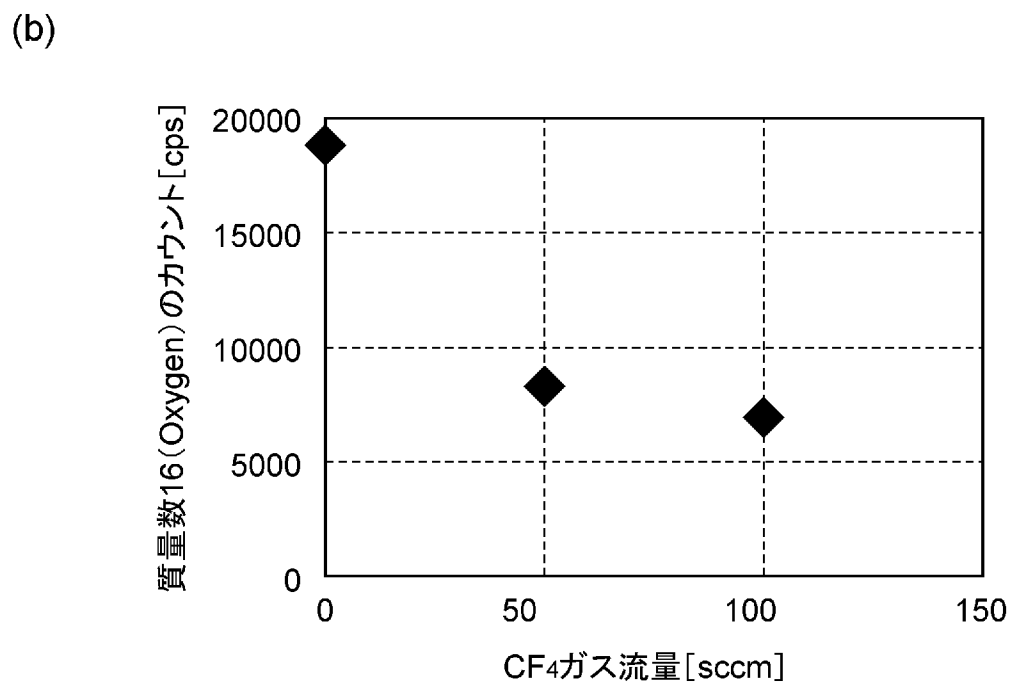
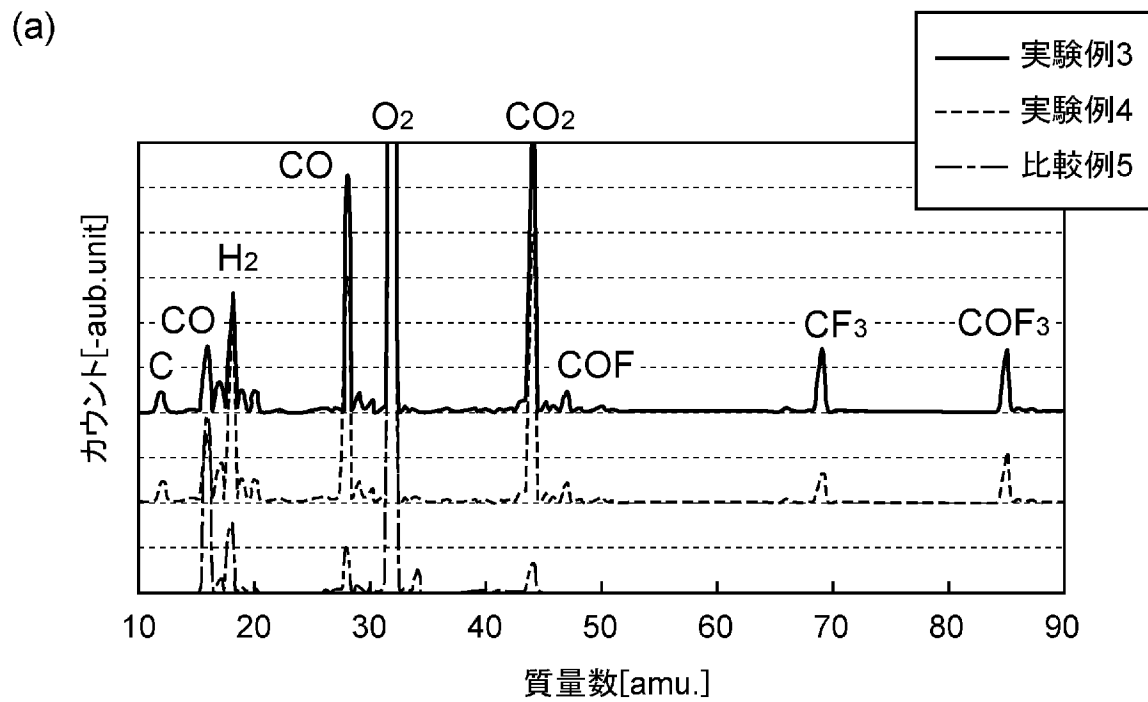
(b)



[図14]

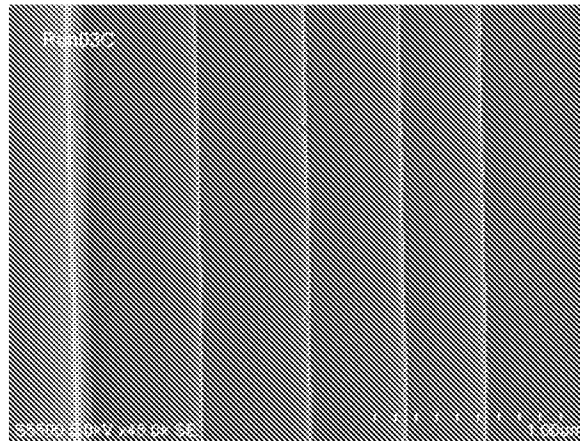


[図15]

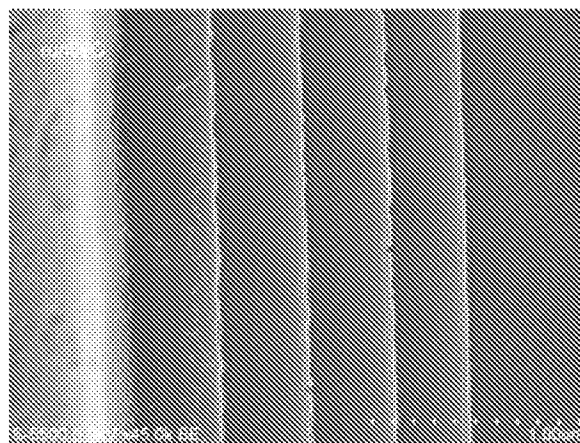


[図16]

(a)

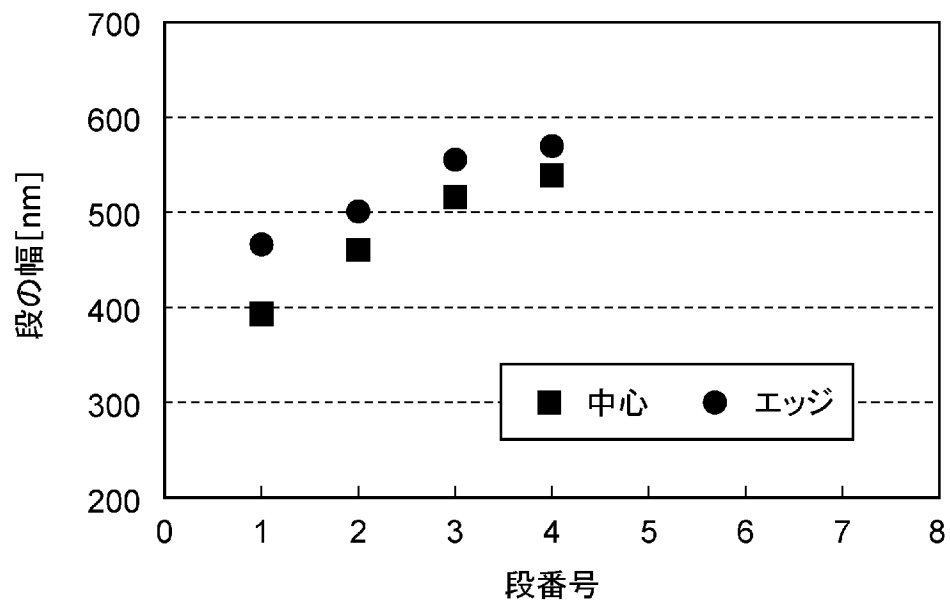


(b)

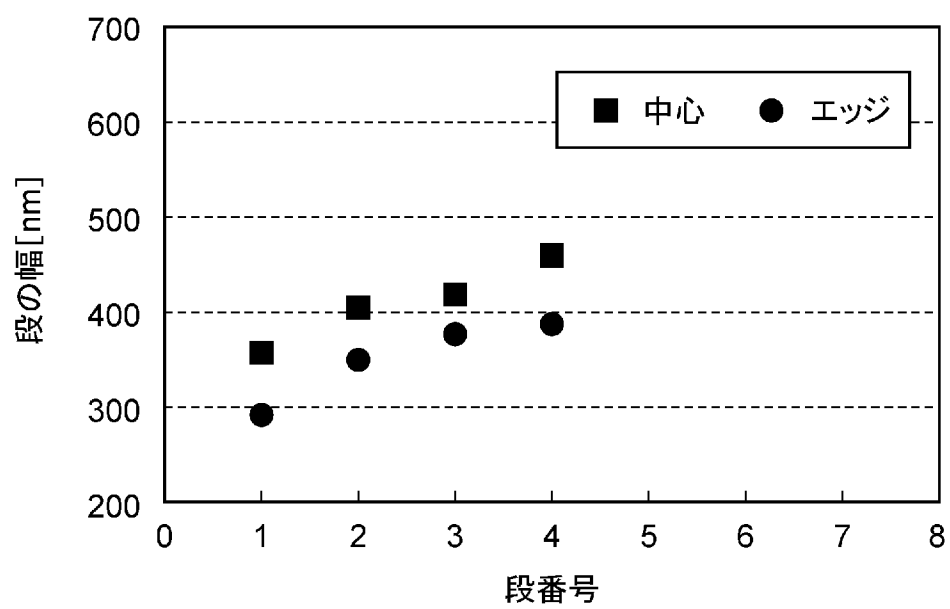


[図17]

(a)

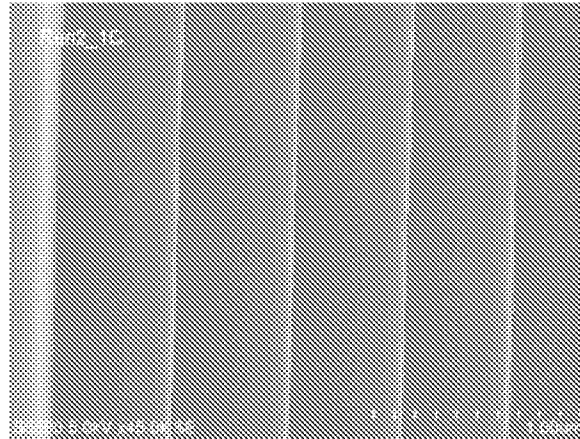


(b)

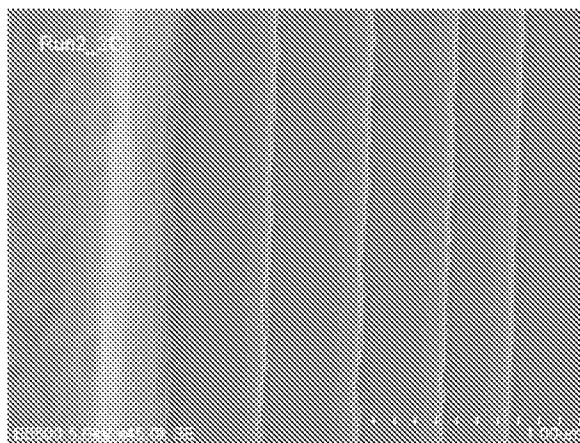


[図18]

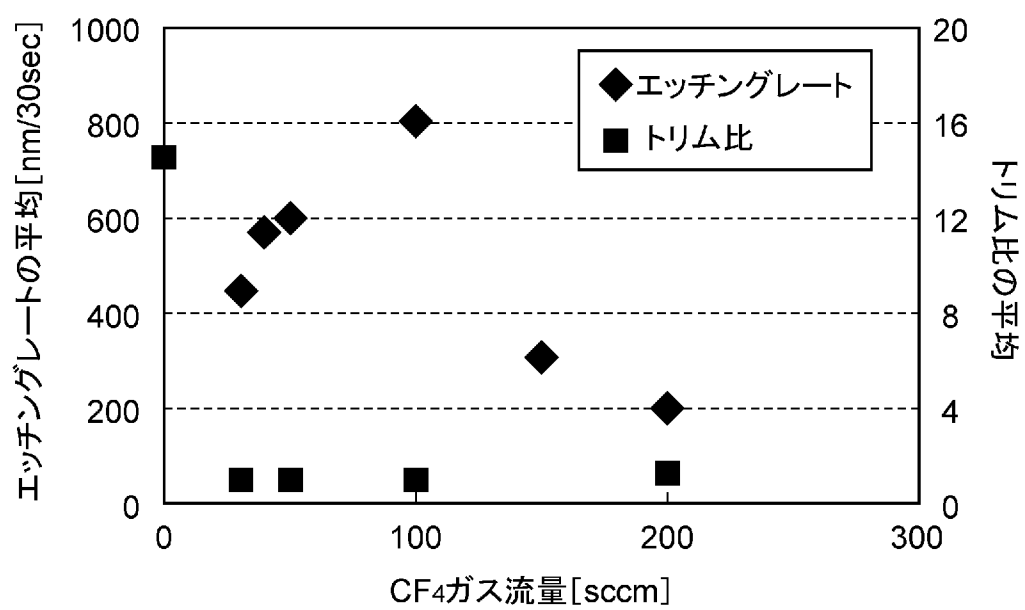
(a)



(b)

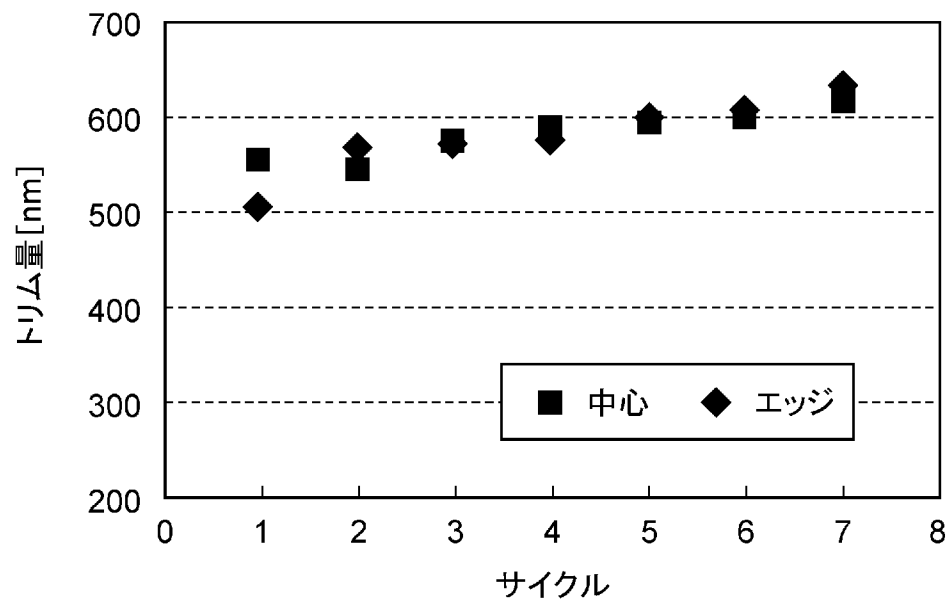


[図19]

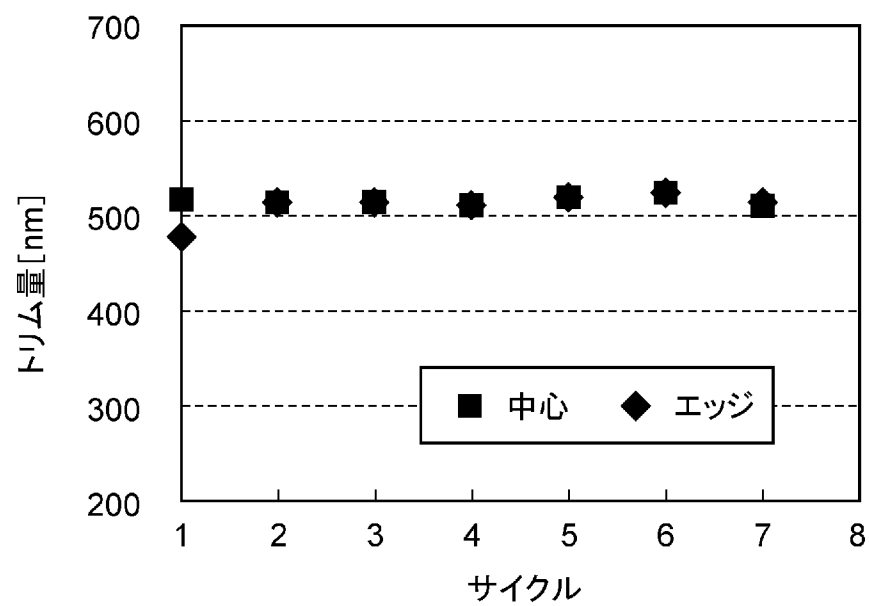


[図20]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/3213(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i,
H01L21/768(2006.01)i, H01L21/8247(2006.01)i, H01L27/115(2006.01)i,
H01L29/788(2006.01)i, H01L29/792(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065, H01L21/3213, H01L21/336, H01L21/768, H01L21/8247, H01L27/115,
H01L29/788, H01L29/792

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-003722 A (Toshiba Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0001], [0005], [0007], [0009] to [0073] & US 2010/0323505 A1	1-10
Y	WO 2011/019790 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraphs [0051] to [0377] & JP 2013-502075 A & US 2011/0039355 A1 & CN 102473629 A & KR 10-2012-0056842 A & TW 201138558 A	1-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 October, 2013 (03.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/3213(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/768(2006.01)i,
H01L21/8247(2006.01)i, H01L27/115(2006.01)i, H01L29/788(2006.01)i, H01L29/792(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065, H01L21/3213, H01L21/336, H01L21/768, H01L21/8247, H01L27/115, H01L29/788, H01L29/792

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-003722 A（株式会社東芝）2011.01.06, 請求項 1-5、 第 1, 5, 7, 9-73 段落 & US 2010/0323505 A1	1-10
Y	WO 2011/019790 A1（TOKYO ELECTRON LIMITED）2011.02.17, 第 51-377 段落 & JP 2013-502075 A & US 2011/0039355 A1 & CN 102473629 A & KR 10-2012-0056842 A & TW 201138558 A	1-10

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

長谷部 智寿

4 R

3 3 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1