

明 細 書

発明の名称： エッチング方法

技術分野

[0001] 本開示の例示的实施形態は、エッチング方法、処理ガス、及びプラズマ処理装置に関するものである。

背景技術

[0002] 電子デバイスの製造においては、基板のシリコン含有膜のプラズマエッチングが行われている。プラズマエッチングでは、処理ガスから生成されたプラズマを用いてシリコン含有膜のエッチングが行われる。米国特許出願公開第2016/0343580号明細書は、シリコン含有膜のプラズマエッチングに用いられる処理ガスとして、フルオロカーボンガスを含む処理ガスを開示している。特開2016-39310号公報は、シリコン含有膜のプラズマエッチングに用いられる処理ガスとして、炭化水素ガス及びハイドロフルオロカーボンガスを含む処理ガスを開示している。

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2016/0343580号明細書

特許文献2：特開2016-39310号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、シリコン含有膜のプラズマエッチングにおいてエッチングレートを高める技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 一つの例示的实施形態において、エッチング方法が提供される。エッチング方法は、プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程（a）を含む。基板はシリコン含有膜を含む。エッチング方法は、チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種によりシリコン含有膜をエッチング

する工程（b）を更に含む。処理ガスは、リン含有ガス、フッ素含有ガス、及び水素含有ガスを含む。水素含有ガスは、フッ化水素、 H_2 、アンモニア、及び炭化水素からなる群から選択される少なくとも一つを含有する。

発明の効果

[0006] 一つの例示的实施形態によれば、シリコン含有膜のプラズマエッチングにおいてエッチングレートを高めることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]一つの例示的实施形態に係るエッチング方法の流れ図である。

[図2]図1に示すエッチング方法が適用され得る一例の基板の部分拡大断面図である。

[図3]一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置を概略的に示す図である。

[図4]図4の（a）は、図1に示すエッチング方法が適用された一例の基板の部分拡大断面図であり、図4の（b）は、リンを含まない処理ガスから形成されたプラズマによってエッチングされた一例の基板の部分拡大断面図である。

[図5]一つの例示的实施形態に係るエッチング方法に関する一例のタイミングチャートである。

[図6]図6の（a）及び図6の（b）はそれぞれ、工程STPにおいてシリコン酸化膜、シリコン窒化膜をエッチングした実験例において形成された保護膜PFに対するXPS分析の結果を示す図である。

[図7]一つの例示的实施形態に係るエッチング方法に関する別の例のタイミングチャートである。

[図8]第1の実験で求めた、処理ガス中の PF_3 ガスの流量とシリコン酸化膜のエッチングレートとの関係を示すグラフである。

[図9]第1の実験で求めた、処理ガス中の PF_3 ガスの流量とシリコン酸化膜に形成された開口の最大幅との関係を示すグラフである。

[図10]第1の実験で求めた、処理ガス中の PF_3 ガスの流量と選択比との関係

を示すグラフである。

[図11]第2の実験で求めた、 PF_3 ガスの流量とシリコン含有膜のエッチングレート、マスクのエッチングレート、及び選択比の各々との関係を示すグラフである。

[図12]別の例示的实施形態に係るエッチング方法の流れ図である。

[図13]図12に示すエッチング方法が適用された一例の基板の部分拡大断面図である。

[図14]図12に示すエッチング方法が適用された一例の基板の部分拡大断面図である。

[図15]別の例示的实施形態に係るエッチング方法に関する一例のタイミングチャートである。

[図16]第7の実験の結果を示すグラフである。

[図17]第8～第11の実験の結果を示すグラフである。

[図18]図18の(a)は第12の実験の結果を示すグラフであり、図18の(b)は第13の実験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、種々の例示的实施形態について説明する。

[0009] 一つの例示的实施形態において、エッチング方法が提供される。エッチング方法は、プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程(a)を含む。基板はシリコン含有膜を含む。エッチング方法は、チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種によりシリコン含有膜をエッチングする工程(b)を更に含む。処理ガスは、リン含有ガス、フッ素含有ガス、及び水素含有ガスを含む。水素含有ガスは、フッ化水素、 H_2 、アンモニア、及び炭化水素からなる群から選択される少なくとも一つを含有する。

[0010] 一つの例示的实施形態において、処理ガスは、フッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガスを更に含んでもよい。

[0011] 別の例示的实施形態において、エッチング方法が提供される。エッチング方法は、プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程(a)を含む

。基板はシリコン含有膜を含む。エッチング方法は、チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種により前記シリコン含有膜をエッチングする工程（b）を更に含む。処理ガスは、リン含有ガス、フッ素含有ガス、ハイドロフルオロカーボンガス、及びハロゲン含有ガスを含む。ハロゲン含有ガスは、フッ素以外のハロゲン元素を含有する。

- [0012] 一つの例示的实施形態において、上述のフッ素含有ガスは、フルオロカーボンガス及び炭素を含有しないフッ素含有ガスからなる群から選択される少なくとも一つのガスを含んでいてもよい。炭素を含有しないフッ素含有ガスは、三フッ化窒素ガス又は六フッ化硫黄ガスであってもよい。
- [0013] 一つの例示的实施形態において、上述のハロゲン含有ガスは、 Cl_2 ガス及び／又は HBr ガスであってもよい。
- [0014] 一つの例示的实施形態において、上述の処理ガスにおける第1のガスの流量に対する第2のガスの流量の比である流量比は、0より大きく、0.5以下であってもよい。第1のガスは、処理ガスに含まれるリン含有ガス以外の全てのガスである。第2のガスは、リン含有ガスである。流量比は、0.075以上、0.3以下であってもよい。
- [0015] 一つの例示的实施形態において、エッチング方法は、エッチングによって形成された開口を画成する側壁面上に処理ガスに含まれるリンと酸素の結合を含む保護膜を形成する工程を更に含んでいてもよい。
- [0016] 一つの例示的实施形態において、工程（b）は、チャンバ内にプラズマが存在するときに、基板を支持する基板支持器の下部電極に電気バイアスのパルス波を周期的に与えることを含んでいてもよい。電気バイアスは、高周波バイアス電力であるか負極性の直流電圧のパルス波である。電気バイアスのパルス波が下部電極に与えられる周期を規定する周波数は、5 Hz以上、100 kHz以下であってもよい。
- [0017] 一つの例示的实施形態において、エッチング方法は、工程（b）の前に、基板支持器の温度を0℃以下に設定する工程を更に含んでいてもよい。
- [0018] 更に別の例示的实施形態において、エッチング方法が提供される。エッチ

ング方法は、基板をプラズマ処理装置のチャンバ内に準備する工程を含む。基板は、シリコン含有膜及びマスクを有する。エッチング方法は、チャンバ内で処理ガスからプラズマを生成してシリコン含有膜をエッチングする工程を含む。処理ガスは、フッ化水素ガス、リン含有ガス、及び炭素含有ガスを含む。

[0019] 一つの例示的实施形態において、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、及び炭素含有ガスの流量のうち、フッ化水素ガスの流量が最も大きくてもよい。

[0020] 一つの例示的实施形態において、処理ガスは、希ガスを更に含んでもよい。希ガスを除く処理ガスにおける全てのガスそれぞれの流量のうち、フッ化水素ガスの流量が最も大きくてもよい。

[0021] 一つの例示的实施形態において、基板を支持する基板支持器の温度が工程(b)において0℃以下の温度又は-40℃以下の温度に設定されてもよい。

[0022] 一つの例示的实施形態において、リン含有ガスは、ハロゲン元素を含有してもよい。リン含有ガス中のハロゲン元素は、フッ素以外のハロゲン元素であってもよい。

[0023] 一つの例示的实施形態において、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、及び炭素含有ガスの流量の合計におけるリン含有ガスの流量の割合は、2%以上であってもよい。

[0024] 一つの例示的实施形態において、処理ガスは、フッ素を含有しないハロゲン含有ガスを更に含んでもよい。フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、炭素含有ガス、及びハロゲン含有ガスの流量の合計におけるハロゲン含有ガスの流量の割合は、0%よりも大きく、10%以下であってもよい。

[0025] 一つの例示的实施形態において、シリコン含有膜はシリコン酸化膜を含んでもよい。シリコン含有膜はシリコン窒化膜を更に含んでもよい。

[0026] 別の例示的实施形態において、シリコン酸化膜のプラズマエッチング用の

処理ガスが提供される。処理ガスは、フッ化水素ガス、リン含有ガス、及び炭素含有ガスを含む。

[0027] 一つの例示的实施形態において、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、及び炭素含有ガスの流量のうち、フッ化水素ガスの流量が最も大きくてもよい。

[0028] 一つの例示的实施形態において、処理ガスは希ガスを更に含んでいてもよく、希ガスを除く前記処理ガスにおける全てのガスそれぞれの流量のうち、フッ化水素ガスの流量が最も大きくてもよい。

[0029] 一つの例示的实施形態において、リン含有ガスは、ハロゲン元素を含有してもよい。ハロゲン元素は、フッ素以外のハロゲン元素であってもよい。

[0030] 一つの例示的实施形態において、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、及び炭素含有ガスの流量の合計におけるリン含有ガスの流量の割合は、2%以上であってもよい。

[0031] 以下、図面を参照して種々の例示的实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。

[0032] 図1は、一つの例示的实施形態に係るエッチング方法の流れ図である。図1に示すエッチング方法（以下、「方法MT」という）は、シリコン含有膜を有する基板に適用される。方法MTでは、シリコン含有膜がエッチングされる。

[0033] 図2は、図1に示すエッチング方法が適用され得る一例の基板の部分拡大断面図である。図2に示す基板Wは、DRAM、3D-NANDのようなデバイスの製造に用いられ得る。基板Wは、シリコン含有膜SFを有する。基板Wは、下地領域URを更に有していてもよい。シリコン含有膜SFは、下地領域UR上に設けられ得る。

[0034] シリコン含有膜SFは、シリコン含有誘電体膜であり得る。シリコン含有誘電体膜は、シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜を含み得る。シリコン含有誘電体膜は、シリコンを含有する膜であれば、他の膜種を有する膜であって

もよい。また、シリコン含有膜S Fは、シリコン膜（例えば多結晶シリコン膜）を含んでいてもよい。また、シリコン含有膜S Fは、シリコン窒化膜、多結晶シリコン膜、炭素含有シリコン膜、及び低誘電率膜のうち少なくとも一つを含んでいてもよい。炭素含有シリコン膜は、S i C膜及び／又はS i O C膜を含み得る。低誘電率膜は、シリコンを含有し、層間絶縁膜として用いられ得る。また、シリコン含有膜S Fは、互いに異なる膜種を有する二つ以上のシリコン含有膜を含んでいてもよい。二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜を含んでいてもよい。シリコン含有膜S Fは、例えば、交互に積層された一つ以上のシリコン酸化膜及び一つ以上のシリコン窒化膜を含む多層膜であってもよい。シリコン含有膜S Fは、交互に積層された複数のシリコン酸化膜及び複数のシリコン窒化膜を含む多層膜であってもよい。或いは、二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜及びシリコン膜を含んでいてもよい。シリコン含有膜S Fは、例えば、交互に積層された一つ以上のシリコン酸化膜及び一つ以上のシリコン膜を含む多層膜であってもよい。シリコン含有膜S Fは、交互に積層された複数のシリコン酸化膜及び複数の多結晶シリコン膜を含む多層膜であってもよい。或いは、二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン膜を含んでいてもよい。

[0035] 基板Wは、マスクMKを更に有していてもよい。マスクMKは、シリコン含有膜S F上に設けられている。マスクMKは、工程S T 2においてシリコン含有膜S Fのエッチングレートよりも低いエッチングレートを有する材料から形成される。マスクMKは、有機材料から形成され得る。即ち、マスクMKは、炭素を含有してもよい。マスクMKは、例えば、アモルファスカーボン膜、フォトレジスト膜、又はスピノンカーボン膜（S O C膜）から形成され得る。或いは、マスクMKは、シリコン含有反射防止膜のようなシリコン含有膜から形成されてもよい。或いは、マスクMKは、窒化チタン、タングステン、炭化タングステンのような金属含有材料から形成された金属含有マスクであってもよい。マスクMKは、 $3\mu\text{m}$ 以上の厚みを有し得る。

- [0036] マスクMKは、パターニングされている。即ち、マスクMKは、工程ST2においてシリコン含有膜SFに転写されるパターンを有している。マスクMKのパターンがシリコン含有膜SFに転写されると、シリコン含有膜SFにはホール又はトレンチのような開口（凹部）が形成される。工程ST2においてシリコン含有膜SFに形成される開口のアスペクト比は20以上であってよく、30以上、40以上、又は50以上であってもよい。なお、マスクMKは、ラインアンドスペースパターンを有していてもよい。
- [0037] 方法MTでは、シリコン含有膜SFのエッチングのためにプラズマ処理装置が用いられる。図3は、一つの例示的实施形態に係るプラズマ処理装置を概略的に示す図である。図3に示すプラズマ処理装置1は、チャンバ10を備える。チャンバ10は、その中に内部空間10sを提供する。チャンバ10はチャンバ本体12を含む。チャンバ本体12は、略円筒形状を有する。チャンバ本体12は、例えばアルミニウムから形成される。チャンバ本体12の内壁面上には、耐腐食性を有する膜が設けられている。耐腐食性を有する膜は、酸化アルミニウム、酸化イットリウムなどのセラミックから形成され得る。
- [0038] チャンバ本体12の側壁には、通路12pが形成されている。基板Wは、通路12pを通して内部空間10sとチャンバ10の外部との間で搬送される。通路12pは、ゲートバルブ12gにより開閉される。ゲートバルブ12gは、チャンバ本体12の側壁に沿って設けられる。
- [0039] チャンバ本体12の底部上には、支持部13が設けられている。支持部13は、絶縁材料から形成される。支持部13は、略円筒形状を有する。支持部13は、内部空間10sの中で、チャンバ本体12の底部から上方に延在している。支持部13は、基板支持器14を支持している。基板支持器14は、内部空間10sの中で基板Wを支持するように構成されている。
- [0040] 基板支持器14は、下部電極18及び静電チャック20を有する。基板支持器14は、電極プレート16を更に有し得る。電極プレート16は、アルミニウムなどの導体から形成されており、略円盤形状を有する。下部電極1

8は、電極プレート16上に設けられている。下部電極18は、アルミニウムなどの導体から形成されており、略円盤形状を有する。下部電極18は、電極プレート16に電氣的に接続されている。

[0041] 静電チャック20は、下部電極18上に設けられている。基板Wは、静電チャック20の上面の上に載置される。静電チャック20は、本体及び電極を有する。静電チャック20の本体は、略円盤形状を有し、誘電体から形成される。静電チャック20の電極は、膜状の電極であり、静電チャック20の本体内に設けられている。静電チャック20の電極は、スイッチ20sを介して直流電源20pに接続されている。静電チャック20の電極に直流電源20pからの電圧が印加されると、静電チャック20と基板Wとの間に静電引力が発生する。基板Wは、その静電引力によって静電チャック20に引き付けられて、静電チャック20によって保持される。

[0042] 基板支持器14上には、エッジリング25が配置される。エッジリング25は、リング状の部材である。エッジリング25は、シリコン、炭化シリコン、又は石英などから形成され得る。基板Wは、静電チャック20上、且つ、エッジリング25によって囲まれた領域内に配置される。

[0043] 下部電極18の内部には、流路18fが設けられている。流路18fには、チャンバ10の外部に設けられているチラーユニットから配管22aを介して熱交換媒体（例えば冷媒）が供給される。流路18fに供給された熱交換媒体は、配管22bを介してチラーユニットに戻される。プラズマ処理装置1では、静電チャック20上に載置された基板Wの温度が、熱交換媒体と下部電極18との熱交換により、調整される。

[0044] プラズマ処理装置1には、ガス供給ライン24が設けられている。ガス供給ライン24は、伝熱ガス供給機構からの伝熱ガス（例えばHeガス）を、静電チャック20の上面と基板Wの裏面との間の間隙に供給する。

[0045] プラズマ処理装置1は、上部電極30を更に備える。上部電極30は、基板支持器14の上方に設けられている。上部電極30は、部材32を介して、チャンバ本体12の上部に支持されている。部材32は、絶縁性を有する

材料から形成される。上部電極 30 と部材 32 は、チャンバ本体 12 の上部開口を閉じている。

[0046] 上部電極 30 は、天板 34 及び支持体 36 を含み得る。天板 34 の下面は、内部空間 10s の側の下面であり、内部空間 10s を画成する。天板 34 は、発生するジュール熱の少ない低抵抗の導電体又は半導体から形成され得る。天板 34 は、天板 34 をその板厚方向に貫通する複数のガス吐出孔 34a を有する。

[0047] 支持体 36 は、天板 34 を着脱自在に支持する。支持体 36 は、アルミニウムなどの導電性材料から形成される。支持体 36 の内部には、ガス拡散室 36a が設けられている。支持体 36 は、ガス拡散室 36a から下方に延びる複数のガス孔 36b を有する。複数のガス孔 36b は、複数のガス吐出孔 34a にそれぞれ連通している。支持体 36 には、ガス導入口 36c が形成されている。ガス導入口 36c は、ガス拡散室 36a に接続している。ガス導入口 36c には、ガス供給管 38 が接続されている。

[0048] ガス供給管 38 には、流量制御器群 41 及びバルブ群 42 を介して、ガスソース群 40 が接続されている。流量制御器群 41 及びバルブ群 42 は、ガス供給部を構成している。ガス供給部は、ガスソース群 40 を更に含んでもよい。ガスソース群 40 は、複数のガスソースを含む。複数のガスソースは、方法 MT で用いられる処理ガスのソースを含む。流量制御器群 41 は、複数の流量制御器を含む。流量制御器群 41 の複数の流量制御器の各々は、マスフローコントローラ又は圧力制御式の流量制御器である。バルブ群 42 は、複数の開閉バルブを含む。ガスソース群 40 の複数のガスソースの各々は、流量制御器群 41 の対応の流量制御器及びバルブ群 42 の対応の開閉バルブを介して、ガス供給管 38 に接続されている。

[0049] プラズマ処理装置 1 では、チャンバ本体 12 の内壁面及び支持部 13 の外周に沿って、シールド 46 が着脱自在に設けられている。シールド 46 は、チャンバ本体 12 に反応副生物が付着することを防止する。シールド 46 は、例えば、アルミニウムから形成された母材の表面に耐腐食性を有する膜を

形成することにより構成される。耐腐食性を有する膜は、酸化イットリウムなどのセラミックから形成され得る。

[0050] 支持部13とチャンバ本体12の側壁との間には、バッフルプレート48が設けられている。バッフルプレート48は、例えば、アルミニウムから形成された部材の表面に耐腐食性を有する膜（酸化イットリウムなどの膜）を形成することにより構成される。バッフルプレート48には、複数の貫通孔が形成されている。バッフルプレート48の下方、且つ、チャンバ本体12の底部には、排気口12eが設けられている。排気口12eには、排気管52を介して排気装置50が接続されている。排気装置50は、圧力調整弁及びターボ分子ポンプなどの真空ポンプを含む。

[0051] プラズマ処理装置1は、高周波電源62及びバイアス電源64を備えている。高周波電源62は、高周波電力HFを発生する電源である。高周波電力HFは、プラズマの生成に適した第1の周波数を有する。第1の周波数は、例えば27MHz～100MHzの範囲内の周波数である。高周波電源62は、整合器66及び電極プレート16を介して下部電極18に接続されている。整合器66は、高周波電源62の負荷側（下部電極18側）のインピーダンスを高周波電源62の出力インピーダンスに整合させるための回路を有する。なお、高周波電源62は、整合器66を介して、上部電極30に接続されていてもよい。高周波電源62は、一例のプラズマ生成部を構成している。

[0052] バイアス電源64は、電気バイアスを発生する電源である。バイアス電源64は、下部電極18に電氣的に接続されている。電気バイアスは、第2の周波数を有する。第2の周波数は、第1の周波数よりも低い。第2の周波数は、例えば400kHz～13.56MHzの範囲内の周波数である。電気バイアスは、高周波電力HFと共に用いられる場合には、基板Wにイオンを引き込むために基板支持器14（一例では、下部電極18）に与えられる。電気バイアスが下部電極18に与えられると、基板支持器14上に載置された基板Wの電位は、第2の周波数で規定される周期内で変動する。

[0053] 一実施形態において、電気バイアスは、第2の周波数を有する高周波電力L Fであってもよい。高周波電力L Fは、高周波電力H Fと共に用いられる場合には、基板Wにイオンを引き込むための高周波バイアス電力として用いられる。高周波電力L Fを発生するように構成されたバイアス電源6 4は、整合器6 8及び電極プレート1 6を介して下部電極1 8に接続される。整合器6 8は、バイアス電源6 4の負荷側（下部電極1 8側）のインピーダンスをバイアス電源6 4の出力インピーダンスに整合させるための回路を有する。

[0054] なお、高周波電力H Fを用いずに、高周波電力L Fを用いて、即ち、単一の高周波電力のみを用いてプラズマを生成してもよい。この場合には、高周波電力L Fの周波数は、1 3. 5 6 MHzよりも大きな周波数、例えば4 0 MHzであってもよい。また、この場合には、プラズマ処理装置1は、高周波電源6 2及び整合器6 6を備えなくてもよい。この場合には、バイアス電源6 4は一例のプラズマ生成部を構成する。

[0055] 別の実施形態において、電気バイアスは、直流電圧のパルス波であってもよい。直流電圧のパルス波は、周期的に発生されて、下部電極1 8に与えられる。直流電圧のパルス波の周期は、第2の周波数で規定される。直流電圧のパルス波の周期は、二つの期間を含む。二つの期間のうち一方の期間における直流電圧は、負極性の直流電圧である。二つの期間のうち一方の期間における直流電圧のレベル（即ち、絶対値）は、二つの期間のうち他方の期間における直流電圧のレベル（即ち、絶対値）よりも高い。他方の期間における直流電圧は、負極性、正極性の何れであってもよい。他方の期間における負極性の直流電圧のレベルは、ゼロよりも大きくてもよく、ゼロであってもよい。この実施形態において、バイアス電源6 4は、ローパスフィルタ及び電極プレート1 6を介して下部電極1 8に接続される。なお、電気バイアスとして用いられるパルス波は、直流以外の波形を有するパルス状の電圧を含んでいてもよい。

[0056] 一実施形態において、バイアス電源6 4は、電気バイアスの連続波を下部

電極 18 に与えてもよい。即ち、バイアス電源 64 は、電気バイアスを連続的に下部電極 18 に与えてもよい。電気バイアスの連続波は、方法 MT の工程 STP 又は工程 ST2 及び工程 ST3 が実行されている期間において、下部電極 18 に与えられ得る。

[0057] 別の実施形態において、バイアス電源 64 は、電気バイアスのパルス波を下部電極 18 に与えてもよい。電気バイアスのパルス波は、周期的に下部電極 18 に与えられ得る。電気バイアスのパルス波の周期は、第 3 の周波数で規定される。第 3 の周波数は、第 2 の周波数よりも低い。第 3 の周波数は、例えば 1 Hz 以上、200 kHz 以下である。他の例では、第 3 の周波数は、5 Hz 以上、100 kHz 以下であってもよい。

[0058] 電気バイアスのパルス波の周期は、二つの期間、即ち H 期間及び L 期間を含む。H 期間における電気バイアスのレベル（即ち、電気バイアスのパルスのレベル）は、L 期間における電気バイアスのレベルよりも高い。即ち、電気バイアスのレベルが増減されることにより、電気バイアスのパルス波が下部電極 18 に与えられてもよい。L 期間における電気バイアスのレベルは、ゼロよりも大きくてもよい。或いは、L 期間における電気バイアスのレベルは、ゼロであってもよい。即ち、電気バイアスのパルス波は、電気バイアスの下部電極 18 への供給と供給停止とを交互に切り替えることにより、下部電極 18 に与えられてもよい。ここで、電気バイアスが高周波電力 LF である場合には、電気バイアスのレベルは、高周波電力 LF の電力レベルである。電気バイアスが高周波電力 LF である場合には、電気バイアスのパルスにおける高周波電力 LF のレベルは、2 kW 以上であってもよい。電気バイアスが負極性の直流電圧のパルス波である場合には、電気バイアスのレベルは、負極性の直流電圧の絶対値の実効値である。電気バイアスのパルス波のデューティ比、即ち、電気バイアスのパルス波の周期において H 期間が占める割合は、例えば 1 % 以上、80 % 以下である。別の例では、電気バイアスのパルス波のデューティ比は 5 % 以上 50 % 以下であってもよい。或いは、電気バイアスのパルス波のデューティ比は、50 % 以上、99 % 以下であっても

よい。電気バイアスのパルス波は、方法MTの工程ST2及び工程ST3を実行するために、下部電極18に与えられ得る。

[0059] 一実施形態において、高周波電源62は、高周波電力HFの連続波を供給してもよい。即ち、高周波電源62は、高周波電力HFを連続的に供給してもよい。高周波電力HFの連続波は、方法MTの工程STP又は工程ST2及び工程ST3が実行されている期間において、供給され得る。

[0060] 別の実施形態において、高周波電源62は、高周波電力HFのパルス波を供給してもよい。高周波電力HFのパルス波は、周期的に供給され得る。高周波電力HFのパルス波の周期は、第4の周波数で規定される。第4の周波数は、第2の周波数よりも低い。一実施形態において、第4の周波数は、第3の周波数と同じである。高周波電力HFのパルス波の周期は、二つの期間、即ちH期間及びL期間を含む。H期間における高周波電力HFの電力レベルは、二つの期間のうちL期間における高周波電力HFの電力レベルよりも高い。L期間における高周波電力HFの電力レベルは、ゼロよりも大きくてもよく、ゼロであってもよい。

[0061] なお、高周波電力HFのパルス波の周期は、電気バイアスのパルス波の周期と同期していてもよい。高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間と同期していてもよい。或いは、高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間と同期していなくてもよい。高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間の時間長は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間の時間長と同一であってもよく、異なってもよい。

[0062] プラズマ処理装置1においてプラズマ処理が行われる場合には、ガスがガス供給部から内部空間10sに供給される。また、高周波電力HF及び／又は電気バイアスが供給されることにより、上部電極30と下部電極18との間で高周波電界が生成される。生成された高周波電界が内部空間10sの中のガスからプラズマを生成する。

[0063] プラズマ処理装置1は、制御部80を更に備え得る。制御部80は、プロ

セッサ、メモリなどの記憶部、入力装置、表示装置、信号の入出力インターフェイス等を備えるコンピュータであり得る。制御部80は、プラズマ処理装置1の各部を制御する。制御部80では、入力装置を用いて、オペレータがプラズマ処理装置1を管理するためにコマンドの入力操作等を行うことができる。また、制御部80では、表示装置により、プラズマ処理装置1の稼働状況を可視化して表示することができる。さらに、記憶部には、制御プログラム及びレシピデータが格納されている。制御プログラムは、プラズマ処理装置1で各種処理を実行するために、プロセッサによって実行される。プロセッサは、制御プログラムを実行し、レシピデータに従ってプラズマ処理装置1の各部を制御する。

[0064] 再び図1を参照する。以下、方法MTについて、それがプラズマ処理装置1を用いて図2に示す基板Wに適用される場合を例にとって、説明する。プラズマ処理装置1が用いられる場合には、制御部80によるプラズマ処理装置1の各部の制御により、プラズマ処理装置1において方法MTが実行され得る。以下の説明においては、方法MTの実行のための制御部80によるプラズマ処理装置1の各部の制御についても説明する。

[0065] 以下の説明では、図1に加えて、図4の(a)、図4の(b)、及び図5を参照する。図4の(a)は、図1に示すエッチング方法が適用された一例の基板の部分拡大断面図であり、図4の(b)は、リンを含まない処理ガスから形成されたプラズマによってエッチングされた一例の基板の部分拡大断面図である。図5は、一つの例示的实施形態に係るエッチング方法に関する一例のタイミングチャートである。図5において、横軸は時間を示している。図5において、縦軸は、高周波電力HFの電力レベル、電気バイアスのレベル、及び処理ガスの供給状態を示している。高周波電力HFの「L」レベルは、高周波電力HFが供給されていないか、又は、高周波電力HFの電力レベルが、「H」で示す電力レベルよりも低いことを示している。電気バイアスの「L」レベルは、電気バイアスが下部電極18に与えられていないか、又は、電気バイアスのレベルが、「H」で示すレベルよりも低いことを示

している。また、処理ガスの供給状態の「ON」は、処理ガスがチャンバ10内に供給されていることを示しており、処理ガスの供給状態の「OFF」は、チャンバ10内への処理ガスの供給が停止されていることを示している。

[0066] 図1に示すように、方法MTは、工程ST1で開始する。工程ST1では、基板Wがチャンバ10内に準備される。基板Wは、チャンバ10内において静電チャック20上に載置されて、静電チャック20によって保持される。なお、基板Wは300mmの直径を有し得る。

[0067] 方法MTでは、次いで、工程STPが実行される。工程STPでは、基板Wに対するプラズマ処理が実行される。工程STPでは、チャンバ10内で処理ガスからプラズマが生成される。方法MTは、工程ST2を含む。工程ST2は、工程STPの実行中に行われる。方法MTは、工程ST3を更に含み得る。工程ST3は、工程STPの実行中に行われる。工程ST2と工程ST3は、同時に発生してもよく、或いは、互いから独立して行われてもよい。

[0068] 工程ST2では、シリコン含有膜SFが、工程STPにおいてチャンバ10内で処理ガスから生成されたプラズマからの化学種により、エッチングされる。工程ST3では、保護膜PFが、工程STPにおいてチャンバ10内で処理ガスから生成されたプラズマからの化学種により、基板W上に形成される。保護膜PFは、シリコン含有膜SFに形成された開口を画成する側壁面上に形成される。

[0069] 工程STPで用いられる処理ガスは、ハロゲン元素及びリンを含む。処理ガスに含まれるハロゲン元素は、フッ素であり得る。処理ガスは、少なくとも一つのハロゲン含有分子を含み得る。処理ガスは、少なくとも一つのハロゲン含有分子として、フルオロカーボン又はハイドロフルオロカーボンの少なくとも一つを含み得る。フルオロカーボンは、例えば CF_4 、 C_3F_8 、 C_4F_6 、又は C_4F_8 の少なくとも一つである。ハイドロフルオロカーボンは、例えば CH_2F_2 、 CHF_3 、又は CH_3F の少なくとも一つである。ハイドロフ

ルオロカーボン、二つ以上の炭素を含んでいてもよい。ハイドロフルオロカーボンは、例えば、三つの炭素、又は四つの炭素を含んでいてもよい。

[0070] 処理ガスは、少なくとも一つのリン含有分子を含み得る。リン含有分子は、十酸化四リン (P_4O_{10})、八酸化四リン (P_4O_8)、六酸化四リン (P_4O_6) のような酸化物であってもよい。十酸化四リンは、五酸化二リン (P_2O_5) と呼ばれることがある。リン含有分子は、三フッ化リン (PF_3)、五フッ化リン (PF_5)、三塩化リン (PCl_3)、五塩化リン (PCl_5)、三臭化リン (PBr_3)、五臭化リン (PBr_5)、ヨウ化リン (PI_3) のようなハロゲン化物であってもよい。即ち、リンを含む分子は、ハロゲン元素としてフッ素を含んでいてもよい。或いは、リンを含む分子は、ハロゲン元素としてフッ素以外のハロゲン元素を含んでいてもよい。リン含有分子は、フッ化ホスホリル (POF_3)、塩化ホスホリル ($POCl_3$)、臭化ホスホリル ($POBr_3$) のようなハロゲン化ホスホリルであってもよい。リン含有分子は、ホスフィン (PH_3)、リン化カルシウム (Ca_3P_2 等)、リン酸 (H_3PO_4)、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、ヘキサフルオロリン酸 (HPF_6) 等であってもよい。リン含有分子は、フルオロホスフィン類 (H_xPF_y) であってもよい。ここで、 x と y の和は、3 又は 5 である。フルオロホスフィン類としては、 HPF_2 、 H_2PF_3 が例示される。処理ガスは、少なくとも一つのリン含有分子として、上記のリン含有分子のうち一つ以上のリン含有分子を含み得る。例えば、処理ガスは、少なくとも一つのリン含有分子として、 PF_3 、 PCl_3 、 PF_5 、 PCl_5 、 $POCl_3$ 、 PH_3 、 PBr_3 、又は PBr_5 の少なくとも一つを含み得る。なお、処理ガスに含まれる各リン含有分子は、それが液体又は固体である場合には、加熱等によって気化されてチャンバ 10 内に供給され得る。

[0071] 工程 STP で用いられる処理ガスは、炭素及び水素を更に含んでいてもよい。処理ガスは、水素を含む分子として、 H_2 、フッ化水素 (HF)、炭化水素 (C_xH_y)、ハイドロフルオロカーボン (CH_xF_y)、又は NH_3 の少なくとも一つを含んでいてもよい。炭化水素は、例えば CH_4 又は C_3H_6 である。

ここで、 x 及び y の各々は自然数である。処理ガスは、炭素を含む分子として、フルオロカーボン又は炭化水素（例えば CH_4 ）を含んでいてもよい。処理ガスは、酸素を更に含んでいてもよい。処理ガスは、例えば O_2 を含んでいてもよい。或いは、処理ガスは、酸素を含んでいなくてもよい。

[0072] 一実施形態において、処理ガスは、リン含有ガス、フッ素含有ガス、及び水素含有ガスを含む。水素含有ガスは、フッ化水素（ HF ）、 H_2 、アンモニア（ NH_3 ）、及び炭化水素からなる群から選択される少なくとも一つを含有する。リン含有ガスは、上述したリン含有分子のうち少なくとも一つを含む。フッ素含有ガスは、フルオロカーボンガス及び炭素を含有しないフッ素含有ガスからなる群から選択される少なくとも一つのガスを含む。フルオロカーボンガスは、上述したフルオロカーボンを含有するガスである。炭素を含有しないフッ素含有ガスは、例えば三フッ化窒素ガス（ NF_3 ガス）又は六フッ化硫黄ガス（ SF_6 ガス）である。また、処理ガスは、ハイドロフルオロカーボンガスを更に含んでいてもよい。ハイドロフルオロカーボンガスは、上述したハイドロフルオロカーボンのガスである。また、処理ガスは、フッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガスを更に含んでいてもよい。ハロゲン含有ガスは、例えば Cl_2 ガス及び／又は HBr ガスである。

[0073] 一例の処理ガスは、リン含有ガス、フルオロカーボンガス、水素含有ガス、及び酸素含有ガス（例えば O_2 ガス）を含むか、実質的にこれらからなる。別の一例の処理ガスは、リン含有ガス、炭素を含有しないフッ素含有ガス、フルオロカーボンガス、水素含有ガス、ハイドロフルオロカーボンガス、及びフッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガスを含むか、実質的にこれらからなる。

[0074] 別の実施形態において、処理ガスは、上述のリン含有ガス、上述のフッ素含有ガス、上述のハイドロフルオロカーボンガス、及び上述のフッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガスを含むか、実質的にこれらからなる。

[0075] 一実施形態において、処理ガスは、第1のガス及び第2のガスを含み得る

。第1のガスは、リンを含有しないガスである。即ち、第1のガスは、処理ガスに含まれるリン含有ガス以外の全てのガスである。第1のガスは、ハロゲン元素を含み得る。第1のガスは、上述した少なくとも一つのハロゲン含有分子のガスを含み得る。第1のガスは、炭素及び水素を更に含んでもよい。第1のガスは、上述した水素を含む分子のガス及び／又は炭素を含む分子のガスを更に含んでもよい。第1のガスは、酸素を更に含んでもよい。第1のガスは、 O_2 ガスを含んでもよい。或いは、第1のガスは、酸素を含んでいなくてもよい。第2のガスは、リンを含有するガスである。即ち、第2のガスは、上述のリン含有ガスである。第2のガスは、上述した少なくとも一つのリン含有分子のガスを含んでもよい。

[0076] 工程STPで用いられる処理ガスにおいて、第1のガスの流量に対する第2のガスの流量の比である流量比は、0より大きく、0.5以下に設定されてもよい。流量比は、0.075以上、0.3以下に設定されてもよい。流量比は、0.1以上、0.25以下に設定されてもよい。

[0077] 図5に示すように、工程STPでは、チャンバ10内に処理ガスが供給される。工程STPでは、チャンバ10内のガスの圧力が指定された圧力に設定される。工程STPでは、チャンバ10内のガスの圧力は、5 mTorr (0.65 Pa) 以上、100 mTorr (13.3 Pa) 以下の圧力に設定され得る。また、工程STPでは、チャンバ10内で処理ガスからプラズマを生成するために、高周波電力HFが供給される。図5において実線で示すように、工程STPでは、高周波電力HFの連続波が供給されてもよい。工程STPでは、高周波電力HFの代わりに高周波電力LFが用いられてもよい。工程STPでは、高周波電力HF及び電気バイアスの双方が供給されてもよい。図5において実線で示すように、工程STPでは、電気バイアスの連続波が下部電極18に与えられてもよい。高周波電力HFの電力レベルは、2 kW以上、10 kW以下のレベルに設定され得る。電気バイアスとして高周波電力LFが用いられる場合には、高周波電力LFの電力レベルは、2 kW以上のレベルに設定され得る。高周波電力LFの電力レベルは、10

k W以上のレベルに設定されてもよい。

- [0078] 工程STPの実行のために、制御部80は、処理ガスをチャンバ10内に供給するようにガス供給部を制御する。また、制御部80は、チャンバ10内でのガスの圧力を指定された圧力に設定するように排気装置50を制御する。また、制御部80は、高周波電力HF、高周波電力LF、又は高周波電力HF及び電気バイアスを供給するように高周波電源62及びバイアス電源64を制御する。
- [0079] 工程ST2の実行のために、制御部80は、処理ガスをチャンバ10内に供給するようにガス供給部を制御する。また、制御部80は、チャンバ10内でのガスの圧力を指定された圧力に設定するように排気装置50を制御する。また、制御部80は、高周波電力HF、高周波電力LF、又は高周波電力HF及び電気バイアスを供給するように高周波電源62及びバイアス電源64を制御する。
- [0080] 一実施形態の方法MTにおいて、工程ST2（又は工程STP）の開始時の基板Wの温度は、0℃以下の温度に設定されてもよい。このような温度に基板Wの温度が設定されると、工程ST2におけるシリコン含有膜SFのエッチングレートが高くなる。工程ST2の開始時の基板Wの温度を設定するために、制御部80はチラーユニットを制御し得る。なお、工程ST2（又は工程STP）の実行中の基板Wの温度は、200℃以下の温度であってもよい。工程ST2（又は工程STP）の実行中の基板Wの温度が、200℃以下の温度であれば、シリコン含有膜SFに形成される開口の底部にまで、エッチャントであるリン化学種が十分に供給され得る。
- [0081] 反応速度が温度と共に増加することを規定するアレニウスの速度則によれば、低温（例えば、0℃以下）では、サイドエッチ量が減少する。低温では、保護膜（P-O）の揮発性（材料の揮発する傾向の尺度）が減少する。上述したように、低い揮発性（化学的に強固）のため、側壁が横方向にエッチングされることを防止する保護膜の有効性は、低温において増す。さらに、高アスペクトエッチングのために、イオンエネルギーがより高くなる傾向が

あり、したがって、本発明者は、保護膜の有効性を高めるためにより低くあるべきエッチング温度の利益を認識している。故に、本開示においては、（基板Wの温度を低くするように制御することで達成される）より低い揮発性を有する保護膜は、側壁のエッチング（ボーイング）を抑制することに役立つので、より望ましい。

[0082] 一実施形態において、方法MTは、工程STTを更に含んでもよい。工程STTは、工程ST2（又は工程STP）の前に実行される。基板Wの温度は、工程STTにおいて、0℃以下の温度に設定される。工程ST2の開始時の基板Wの温度は、工程STTにおいて設定される。工程STTにおいて基板Wの温度を設定するために、制御部80は、チラーユニットを制御し得る。

[0083] 工程ST2では、シリコン含有膜SFが、処理ガスから生成されたプラズマからのハロゲン化学種により、エッチングされる。一実施形態では、シリコン含有膜SFの全領域のうちマスクMKから露出されている部分がエッチングされる（図4の（a）を参照）。

[0084] 処理ガスが、リン含有分子として、 PF_3 のようにリンとハロゲン元素を含有する分子を含んでいる場合には、かかる分子に由来するハロゲン化学種は、シリコン含有膜SFのエッチングに寄与する。したがって、 PF_3 のようにリンとハロゲン元素を含有するリン含有分子は、工程ST2においては、シリコン含有膜SFのエッチングレートを高める。

[0085] 工程ST3では、保護膜PFが、工程ST2のエッチングによってシリコン含有膜SFに形成された開口を画成する側壁面上に形成される（図4の（a）を参照）。保護膜PFは、工程STPにおいてチャンバ10内で処理ガスから生成されたプラズマからの化学種により形成される。工程ST3は、工程ST2と同時に進行し得る。図4の（a）に示すように、一実施形態において、保護膜PFは、その厚さがシリコン含有膜SFに形成された開口の深さ方向に沿って減少するように形成されてもよい。

[0086] 保護膜PFは、シリコン及び工程STPで用いられる処理ガスに含まれる

リンを含む。一実施形態では、保護膜PFは、処理ガスに含まれる炭素及び／又は水素を更に含んでいてもよい。一実施形態では、保護膜PFは、処理ガスに含まれるか又はシリコン含有膜SFに含まれる酸素を更に含んでいてもよい。一実施形態では、保護膜PFは、リンと酸素の結合を含んでいてもよい。

[0087] 図6の(a)及び図6の(b)はそれぞれ、工程STPにおいてシリコン酸化膜、シリコン窒化膜をエッチングした実験例において形成された保護膜PFに対するXPS分析の結果を示す図である。図6の(a)及び図6の(b)の各々は、P2pスペクトルを示している。実験例の工程STPの条件を以下に示す。

<工程STPの条件>

チャンバ10内のガスの圧力：100mTorr (13.33Pa)

処理ガス：50sccmのPF₃ガス及び150sccmのArガス

高周波電力HF（連続波）：40MHz、4500W

高周波電力LF（連続波）：400kHz、7000W

基板の温度（エッチング開始前の基板支持器の温度）：-70℃

工程STPの実行期間の時間長：30秒

[0088] 工程STPにおいてシリコン酸化膜をエッチングした実験例によれば、保護膜PFのXPS分析の結果、図6の(a)に示すように、Si-Oの結合ピークとP-Oの結合ピークが観察された。また、工程STPにおいてシリコン窒化膜をエッチングした実験例によれば、保護膜PFのXPS分析の結果、図6の(b)に示すように、Si-Pの結合ピークとP-Nの結合ピークが観察された。

[0089] 一実施形態において、上述した処理ガスのプラズマは、フッ化水素から生成されたプラズマを含む。一実施形態において、処理ガスから生成されたプラズマに含まれる化学種のうちフッ化水素が最も多くてもよい。リン含有ガス（上述のリン含有分子を含むガス）から生成されるリン化学種が基板Wの表面に存在する状態では、フッ化水素、即ちエッチャントの基板Wへの吸着

が促進される。即ち、リン含有ガスから生成されるリン化学種が基板Wの表面に存在する状態では、開口（凹部）の底へのエッチャントの供給が促進されて、シリコン含有膜SFのエッチングレートが高められる。

[0090] また、処理ガスにリンが含まれなければ、図4の（b）に示すように、シリコン含有膜SFは、横方向にもエッチングされる。その結果、シリコン含有膜SFに形成される開口の幅が一部で広くなる。例えば、シリコン含有膜SFに形成される開口の幅はマスクMKの近傍で部分的に広くなる。

[0091] 一方、方法MTでは、保護膜PFが、エッチングによってシリコン含有膜SFに形成された開口を画成する側壁面上に形成される。この保護膜PFにより側壁面が保護されつつ、シリコン含有膜SFがエッチングされる。したがって、方法MTによれば、シリコン含有膜SFのプラズマエッチングにおいて、横方向のエッチングを抑制することが可能となる。

[0092] 一実施形態においては、工程STPが継続されている期間、即ち工程STPにおいて処理ガスからプラズマが生成されている期間中に、工程ST2と工程ST3を各々が含む一つ以上のサイクルが順に実行されてもよい。工程STPにおいては、二つ以上のサイクルが順に実行されてもよい。

[0093] 一実施形態では、図5において破線で示すように、上述した電気バイアスのパルス波が、工程STPにおいてバイアス電源64から下部電極18に与えられてもよい。即ち、処理ガスから生成されたプラズマがチャンバ10内に存在するときに、電気バイアスのパルス波が、バイアス電源64から下部電極18に与えられてもよい。この実施形態においては、工程ST2のシリコン含有膜SFのエッチングは、主に、電気バイアスのパルス波の周期内のH期間において生じる。また、工程ST3の保護膜PFの形成は、主に、電気バイアスのパルス波の周期内のL期間において生じる。

[0094] なお、電気バイアスが高周波電力LFである場合には、電気バイアスのパルス波の周期内のH期間において、高周波電力LFの電力レベルは、2kW以上のレベルに設定され得る。電気バイアスのパルス波の周期内のH期間において、高周波電力LFの電力レベルは、10kW以上のレベルに設定され

てもよい。

[0095] 一実施形態では、図5において破線で示すように、上述した高周波電力HFのパルス波が、工程STEPにおいて供給されてもよい。高周波電力HFのパルス波の周期内のH期間において、高周波電力HFの電力レベルは、1kW以上、10kW以下のレベルに設定され得る。図5に示すように、高周波電力HFのパルス波の周期は、電気バイアスのパルス波の周期と同期していてもよい。図5に示すように、高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間と同期していてもよい。或いは、高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間と同期していなくてもよい。高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間の時間長は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間の時間長と同一であってもよく、異なってもよい。

[0096] 図7は、一つの例示的实施形態に係るエッチング方法に関する別の例のタイミングチャートである。図7において、横軸は時間を示している。図7において、縦軸は、高周波電力HFの電力レベル、電気バイアスのレベル、第1のガスの供給状態、及び第2のガスの供給状態を示している。高周波電力HFの「L」レベルは、高周波電力HFが供給されていないか、又は、高周波電力HFの電力レベルが、「H」で示す電力レベルよりも低いことを示している。電気バイアスの「L」レベルは、電気バイアスが下部電極18に与えられないか、又は、電気バイアスのレベルが、「H」で示すレベルよりも低いことを示している。また、第1のガスの供給状態の「ON」は、第1のガスがチャンバ10内に供給されていることを示しており、第1のガスの供給状態の「OFF」は、チャンバ10内への第1のガスの供給が停止されていることを示している。また、第2のガスの供給状態の「ON」は、第2のガスがチャンバ10内に供給されていることを示しており、第2のガスの供給状態の「OFF」は、チャンバ10内への第2のガスの供給が停止されていることを示している。

- [0097] 図7に示すように、工程STPにおいては、第1のガスと第2のガスは、互いに交互にチャンバ10内に供給されてもよい。工程ST2のシリコン含有膜SFのエッチングは、主に、第1のガスがチャンバ10内に供給される期間において生じる。また、工程ST3の保護膜PFの形成は、主に、第2のガスがチャンバ10内に供給される期間において生じる。
- [0098] 図7において実線で示すように、工程STPにおいて、高周波電力HFの連続波が供給されてもよい。或いは、図5に示した高周波電力HFのパルス波と同じように、工程STPにおいて、高周波電力HFのパルス波が供給されてもよい。高周波電力HFのパルス波は、図7において破線で示されている。高周波電力HFのパルス波の周期内のH期間は、第1のガスがチャンバ10内に供給される期間と同期するか又は部分的に重複する。また、高周波電力HFのパルス波の周期内のL期間は、第2のガスがチャンバ10内に供給される期間と同期するか又は部分的に重複する。
- [0099] また、図7において実線で示すように、工程STPにおいて、電気バイアスの連続波が下部電極18に与えられてもよい。或いは、図5に示した電気バイアスのパルス波と同じように、工程STPにおいて、電気バイアスのパルス波が下部電極18に与えられてもよい。電気バイアスのパルス波は、図7において破線で示されている。電気バイアスのパルス波の周期内のH期間は、第1のガスがチャンバ10内に供給される期間と同期するか、部分的に重複する。また、電気バイアスのパルス波の周期内のL期間は、第2のガスがチャンバ10内に供給される期間と同期するか、部分的に重複する。
- [0100] エッチング中にバイアス用の電力をパルス化することにより得られる効果は、主に堆積にあるのではなく、また、主にエッチングにあるのでもなく、エッチングのフェーズと堆積のフェーズの分岐が生み出されることにある。また、バイアス電力が下部電極に供給されているときに、エッチングが主に生じる。他方、バイアス電力が下部電極に供給されていないときに、堆積が主に生じる。パルス化されたバイアス電力を与えることによって、交互のエッチングのフェーズ及び堆積のフェーズが実現される。エッチングのフェー

ズでは、保護膜が形成されて凹部（開口）の側壁がサイドエッチから保護された後に、エッチングが生じる。したがって、保護膜の形成（堆積）とこれに続くエッチングの連続するフェーズにより、側壁のボーイングを抑制し、一方で凹部（開口）の深さを増加させることを継続する制御されたエッチングがもたらされる。また、パルスのデューティーサイクル（（バイアスのオン時間）／（バイアスのオン時間＋バイアスのオフ時間））を変化させることにより、エッチングのフェーズと堆積のフェーズとの間でのバランスを制御するメカニズムが提供される。より長いバイアスのオフ時間は、より厚い保護膜の形成を支援して、サイドエッチからの更なる保護をもたらす。より長いバイアスのオン時間は、エッチングレートを増加させて、所定のエッチング深さに到達するのに必要な時間を制御する。

[0101] 以下、方法MTの評価のために行った第1の実験について説明する。第1の実験では、複数のサンプル基板を準備した。複数のサンプル基板の各々は、シリコン酸化膜及び当該シリコン酸化膜上に設けられたマスクを有していた。マスクは、アモルファスカーボン膜から形成されたマスクであった。第1の実験では、複数のサンプル基板に方法MTの工程STPを適用した。複数のサンプル基板それぞれに対して用いた処理ガスは、互いに異なる流量の PF_3 ガスを含んでいた。工程STPにおける他の条件を以下に示す。なお、 PF_3 ガスの流量はそれぞれ、 0 sccm 、 15 sccm 、 30 sccm 、 50 sccm 、及び 100 sccm であった。即ち、第1の実験において、第1のガスの流量に対する第2のガスの流量の比である流量比はそれぞれ、 0 、 0.075 、 0.15 、 0.25 、 0.5 であった。

<工程STPの条件>

チャンバ10内のガスの圧力： 25 mTorr (3.3 Pa)

処理ガス： 50 sccm の CH_4 ガス、 100 sccm の CF_4 ガス、 50 sccm の O_2 ガス

高周波電力HF（連続波）： 40 MHz 、 4500 W

高周波電力LF（連続波）： 400 kHz 、 7000 W

サンプル基板の温度（エッチング開始前の基板支持器の温度）： -30°C

工程STPの実行期間の時間長：600秒

[0102] 第1の実験では、複数のサンプル基板の各々について、シリコン酸化膜に形成された開口の最大幅、シリコン酸化膜のエッチングレート、及び選択比を求めた。選択比は、シリコン酸化膜のエッチングレートをマスクのエッチングレートで除した値である。そして、工程STPで用いた処理ガス中の PF_3 ガスの流量とシリコン酸化膜のエッチングレートとの関係を求めた。また、工程STPで用いた処理ガス中の PF_3 ガスの流量とシリコン酸化膜に形成された開口の最大幅との関係を求めた。また、工程STPで用いた処理ガス中の PF_3 ガスの流量と選択比との関係を求めた。処理ガス中の PF_3 ガスの流量とシリコン酸化膜のエッチングレートとの関係を図8に示す。また、処理ガス中の PF_3 ガスの流量とシリコン酸化膜に形成された開口の最大幅との関係を図9に示す。また、処理ガス中の PF_3 ガスの流量と選択比との関係を図10に示す。

[0103] 図8及び図10に示すように、処理ガスがリンを含む場合、即ち、流量比が0よりも大きい場合に、シリコン酸化膜のエッチングレート及び選択比が高くなることが確認された。また、図10に示すように、処理ガス中の PF_3 ガスの流量が15 sccm以上、60 sccm又は50 sccm以下である場合、相当に高い選択比が得られることが確認された。即ち、即ち流量比が0.075以上、0.3又は0.25以下である場合に、相当に高い選択比が得られることが確認された。また、図8に示すように、処理ガス中の PF_3 ガスの流量が20 sccm以上である場合、即ち、流量比が0.1以上である場合に、 PF_3 を添加しない場合に比べ、エッチングレートが1.5倍程度になることが確認された。

[0104] また、図9に示すように、処理ガスがリンを含む場合に、シリコン酸化膜の開口の最大幅が小さくなること、即ち、シリコン酸化膜の開口の幅が一部で広がることを抑制することが可能であることが確認された。特に、処理ガス中の PF_3 ガスの流量が50 sccm以上である場合に、シリコン酸化膜

の開口の幅が一部で広くなることがより顕著に抑制され得ることが確認された。

[0105] また、図9において、横軸は、 PF_3 ガスの流量を示しており、縦軸は、エッチング凹部（開口）の最大幅を示している。エッチャントであるフッ素の量は、 PF_3 ガスの流量の増加につれて増加し、エッチャントの増加は、エッチングレートの増加をもたらしている（図8参照）。 PF_3 ガスの流量の増加につれて、垂直方向のエッチングレートが増加している。しかしながら、 PF_3 ガスの流量が増加しても、凹部（開口）の最大幅は、 15 sccm （7.5%）の流量までは（僅かに小さくはなるものの）略一定である。 15 sccm （7.5%）を越える流量では、凹部（開口）の最大幅は、減少している。したがって、エッチング中のリン含有ガスの使用により、効果的にサイドエッチ（ボーイング）が抑制される。

[0106] P-O 結合を含む保護膜に関しては、 P-O 結合を有する保護膜は、低い揮発性を有する（即ち、化学的に強固である）。本発明者が認識しているように、 P-O 結合を有する保護膜の存在は、シリコン含有膜における凹部の側壁を比較的低いエネルギーを有するイオンによる浸食から保護することに有効である。他方、凹部（開口）の底に入射するイオンは、高いエネルギーを有しており、したがって、保護膜が凹部の底に形成されていても凹部の底を除去する（エッチングする）。故に、 P-O 結合の保護膜は、望まれない側壁のエッチングに対する選択的な保護機能を有する。これは、 P-O 結合の保護膜は、側壁に対して浅い角度で衝突する低いエネルギーのイオンによって除去されることを回避するに足るよう、十分に化学的に強固であるからである。一方で、直接的な衝撃により凹部の底に衝突する高いエネルギーのイオンは、凹部の底で P-O 結合の保護膜をエッチングして除去するよう、十分に高いエネルギーを有するからである。ひいては、これにより、側壁のボーイングの抑制と共に高いアスペクト比のエッチングが可能となる。

[0107] 以下、方法MTの評価のために行った第2の実験について説明する。第2の実験では、複数のサンプル基板を準備した。複数のサンプル基板の各々は

、シリコン含有膜及び当該シリコン含有膜上に設けられたマスクを有していた。シリコン含有膜は、複数のシリコン酸化膜と複数のシリコン窒化膜の交互の積層膜であった。マスクは、アモルファスカーボン膜から形成されたマスクであった。第2の実験では、複数のサンプル基板に方法MTの工程STPを適用した。複数のサンプル基板それぞれに対して用いた処理ガスは、互いに異なる流量の PF_3 ガスを含んでいた。工程STPにおける他の条件を以下に示す。なお、 PF_3 ガスの流量はそれぞれ、0 sccm、5 sccm、20 sccm、及び30 sccmであった。

<工程STPの条件>

チャンバ10内のガスの圧力：25 mTorr (3.3 Pa)

処理ガス：フッ素含有ガス、ハイドロフルオロカーボンガス、フッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガス、及び PF_3 ガスの混合ガス

高周波電力HF：40 MHz、5500 W

高周波電力LF：400 kHz、8400 W

サンプル基板の温度（エッチング開始前の基板支持器の温度）：-30℃

[0108] 第2の実験では、複数のサンプル基板の各々について、シリコン含有膜のエッチングレート、マスクのエッチングレート、及び選択比を求めた。選択比は、シリコン含有膜のエッチングレートをマスクのエッチングレートで除した値である。そして、第2の実験では、 PF_3 ガスの流量とシリコン含有膜のエッチングレート、マスクのエッチングレート、及び選択比の各々との関係を求めた。図11に、第2の実験で求めた PF_3 ガスの流量とシリコン含有膜のエッチングレート、マスクのエッチングレート、及び選択比の各々との関係を示す。図11に示すように、第2の実験の結果、処理ガスに添加された PF_3 ガスの流量が小さくても、シリコン含有膜のエッチングレートの増加が確認された。また、処理ガスに添加された PF_3 ガスの流量が小さくても、選択比の増加が確認された。

[0109] 以下、図12を参照して、別の例示的实施形態に係るエッチング方法について説明する。図12は、別の例示的实施形態に係るエッチング方法の流れ

図である。図12に示すエッチング方法（以下、「方法MT2」という）は、シリコン含有膜を有する基板に適用される。方法MT2が適用される基板は、例えば図2に示した基板Wであり、シリコン含有膜SFを有する。方法MT2では、シリコン含有膜SFがエッチングされる。方法MT2においてエッチングされるシリコン含有膜は、方法MTに関連して上述したシリコン含有膜SFである。方法MT2が適用される基板Wは、方法MTに関連して上述したように、マスクMK及び下地領域URを更に有していてもよい。

[0110] 方法MT2では、シリコン含有膜SFのエッチングのためにプラズマ処理装置が用いられる。方法MT2において用いられるプラズマ処理装置は、例えば上述したプラズマ処理装置1である。

[0111] 以下、方法MT2を、それがプラズマ処理装置1を用いて図2に示す基板Wに適用される場合を例にとって、説明する。プラズマ処理装置1が用いられる場合には、制御部80によるプラズマ処理装置1の各部の制御により、プラズマ処理装置1において方法MT2が実行され得る。以下の説明においては、方法MT2の実行のための制御部80によるプラズマ処理装置1の各部の制御についても説明する。

[0112] 以下の説明では、図12に加えて、図13、図14、及び図15を参照する。図13及び図14の各々は、図12に示すエッチング方法が適用された一例の基板の部分拡大断面図である。図15は、別の例示的实施形態に係るエッチング方法に関する一例のタイミングチャートである。図15において、横軸は時間を示している。図15において、縦軸は、図7における縦軸と同様に、高周波電力HFの電力レベル、電気バイアスのレベル、及び処理ガスの供給状態を示している。高周波電力HFの「L」レベルは、高周波電力HFが供給されていないか、又は、高周波電力HFの電力レベルが、「H」で示す電力レベルよりも低いことを示している。電気バイアスの「L」レベルは、電気バイアスが下部電極18に与えられていないか、又は、電気バイアスのレベルが、「H」で示すレベルよりも低いことを示している。また、処理ガスの供給状態の「ON」は、処理ガスがチャンバ10内に供給されて

いることを示しており、処理ガスの供給状態の「OFF」は、チャンバ10内への処理ガスの供給が停止されていることを示している。

[0113] 図12に示すように、方法MT2は、工程ST21で開始する。工程ST21では、基板Wが、方法MTの工程ST1と同様にチャンバ10内に準備される。

[0114] 方法MT2では、次いで、工程ST22が実行される。工程ST22では、シリコン含有膜SFが、チャンバ10内で処理ガスから生成されたプラズマからの化学種により、エッチングされる。

[0115] 工程ST22で用いられる処理ガスは、フッ化水素ガス、リン含有ガス、及び炭素含有ガスを含む。処理ガスは、希ガスを更に含んでもよい。処理ガスは、フッ素を含有しないハロゲン含有ガスを更に含んでもよい。フッ素を含有しないハロゲン含有ガスは、例えば Cl_2 、 HBr 、及び BCl_3 のうち少なくとも一つを含有する。処理ガスは、酸素含有ガスを更に含んでもよい。酸素含有ガスは、例えば O_2 を含有する。

[0116] 工程ST22で用いられる処理ガスにおいて、リン含有ガスは、方法MTに関連して上述したリン含有ガスである。工程ST22で用いられる処理ガスにおいて、炭素含有ガスは、炭化水素(C_xH_y)、ハイドロフルオロカーボン($\text{C}_s\text{H}_t\text{F}_u$)、及びフルオロカーボン(C_vF_w)のうち少なくとも一つを含む。ここで、 x 、 y 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w の各々は自然数である。炭化水素は、例えば、 CH_4 、 C_3H_6 等のうち少なくとも一つである。ハイドロフルオロカーボンは、例えば、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CH_3F 、 C_2HF_5 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 等のうちの少なくとも一つである。フルオロカーボンは、例えば、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_8 等のうちの少なくとも一つである。二つ以上の炭素原子を含む炭素含有ガスが用いられる場合には、マスクMK及びシリコン含有膜SFにおいて開口を画成する側壁面の保護効果がより大きくなり得る。

[0117] 一実施形態では、工程ST22で用いられる処理ガスにおいて、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、及び炭素含有ガスの流量のうち、フッ

化水素ガスの流量が最も大きくてもよい。工程S T 2 2 で用いられる処理ガスが希ガスを含む場合には、希ガスを除く処理ガスにおける全てのガスそれぞれの流量のうち、フッ化水素ガスの流量が最も大きくてもよい。処理ガスが希ガスを含まない場合には処理ガスの流量に対して、処理ガスが希ガスを含む場合には希ガスを除く処理ガスの流量に対して、フッ化水素ガスの流量の割合は、50%以上、99%未満であってもよい。また、処理ガスが希ガスを含まない場合には処理ガスの流量に対して、処理ガスが希ガスを含む場合には希ガスを除く処理ガスの流量に対して、リン含有ガスの流量の割合は、1%以上、20%以下であってもよい。また、処理ガスにおいて、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、及び炭素含有ガスの流量の合計におけるリン含有ガスの流量の割合は、2%以上であってもよい。また、処理ガスが希ガスを含まない場合には処理ガスの流量に対して、処理ガスが希ガスを含む場合には希ガスを除く処理ガスの流量に対して、炭素含有ガスの流量の割合は、0%より大きく、20%以下であってもよい。

[0118] 一実施形態では、工程S T 2 2 で用いられる処理ガスにおいて、フッ化水素ガスの流量、リン含有ガスの流量、炭素含有ガス、及びハロゲン含有ガスの流量の合計におけるハロゲン含有ガスの流量の割合は、0%よりも大きく、10%以下であってもよい。

[0119] 工程S T 2 2 の実行のために、制御部80は、処理ガスをチャンバ10内に供給するようにガス供給部を制御する。また、制御部80は、チャンバ10内でのガスの圧力を指定された圧力に設定するように排気装置50を制御する。また、制御部80は、処理ガスからプラズマを生成するようにプラズマ生成部を制御する。プラズマ処理装置1では、制御部80は、高周波電力HF、高周波電力LF、又は高周波電力HF及び電気バイアスを供給するように高周波電源62及びバイアス電源64を制御する。

[0120] 一実施形態では、工程S T 2 2 における基板支持器14（特に静電チャック20）の温度は、0℃以下又は−40℃以下の温度に設定されてもよい。このような温度に基板Wの温度が設定されると、工程S T 2 2 におけるシリ

コン含有膜S Fのエッチングレートが高くなる。工程S T 2 2において基板支持器1 4の温度を設定するために、制御部8 0はチラーユニットを制御し得る。

[0121] 工程S T 2 2では、図1 3及び図1 4に示すように、処理ガスから生成されたプラズマからのハロゲン化学種によりシリコン含有膜S Fがエッチングされる。ハロゲン化学種は、フッ化水素ガスから生成されたフッ素化学種を含む。フッ化水素は小さい分子量の分子であり、それから生成される化学種のマスクMKに対するスパッタ効果は小さいので、マスクMKのエッチングが抑制される。したがって、フッ化水素ガスから生成されるプラズマは、マスクMKのエッチングを抑制しつつ、シリコン含有膜S Fをエッチングし得る。また、フッ化水素ガスから生成されるプラズマは、シリコン含有膜S Fのエッチングレートを高め得る。また、炭素含有ガスから生成される化学種は、マスクMKを保護する。炭素含有ガスに含まれる分子における炭素原子の数が大きいほど、マスクMKの保護効果は高くなる。また、リン含有ガスから生成されるプラズマは、マスクMKのエッチングを抑制し得る。さらに、リン含有ガスから生成されるリン化学種が基板Wの表面に存在する状態では、フッ化水素から生成される化学種、即ちエッチャントの基板Wへの吸着が促進される。即ち、リン含有ガスから生成されるリン化学種が基板Wの表面に存在する状態では、開口（凹部）の底へのエッチャントの供給が促進されて、シリコン含有膜S Fのエッチングレートが高められる。したがって、方法M T 2によれば、シリコン含有膜S Fのプラズマエッチングにおいてエッチングレート及びエッチング選択性を高めることが可能となる。また、処理ガスに含まれるリン含有ガスが上述のハロゲン元素を含む場合、及び／又は、処理ガスが上述のハロゲン含有ガスを含む場合には、シリコン含有膜S Fのエッチングレートが更に高められる。なお、フッ化水素ガスの代わりに、水素含有ガスとフッ素含有ガスがリン含有ガスと共に用いられても、フッ化水素ガスにより発揮される効果と同様の効果が発揮され得る。水素含有ガスは、例えばH₂ガス及び／又はハイドロフルオロカーボンガスである。フッ

素含有ガスは例えばフルオロカーボンガスである。

- [0122] また、工程S T 2 2では、リン化学種（イオン及び／又はラジカル）が、リン含有ガスから生成されたプラズマから基板Wに供給される。リン化学種は、図1 3に示すように、リンを含む保護膜P Fを基板Wの表面上に形成してもよい。保護膜P Fは、処理ガスに含まれる炭素及び／又は水素を更に含んでいてもよい。一実施形態では、保護膜P Fは、処理ガスに含まれるか又はシリコン含有膜S Fに含まれる酸素を更に含んでいてもよい。一実施形態では、保護膜P Fは、リンと酸素の結合を含んでいてもよい。
- [0123] 保護膜P Fの形成に代えて、又は、保護膜P Fの形成に加えて、リン化学種は、シリコン含有膜S Fにおいて開口を画成する側壁面においてシリコン含有膜S Fに含まれる元素とリンの結合を形成してもよい。シリコン含有膜S Fがシリコン酸化膜を含む場合には、リン化学種は、リンと酸素の結合をシリコン含有膜S Fの側壁面において形成する。リンは、図1 4において「P」を囲む円で示されている。工程S T 2 2では、シリコン含有膜S Fの側壁面がリン化学種により不活性化（又は不動態化）される。即ち、シリコン含有膜S Fの側壁面のパッシベーションが行われる。
- [0124] したがって、方法M T 2によれば、シリコン含有膜S Fの側壁面がエッチングされてシリコン含有膜S Fの開口が横方向において広がることが抑制される。
- [0125] なお、マスクM Kが炭素を含有する場合には、リン化学種は、マスクM Kの表面に炭素とリンの結合を形成し得る。炭素とリンの結合は、マスクM Kにおける炭素間結合よりも高い結合エネルギーを有する。したがって、方法M T 2によれば、シリコン含有膜S Fのプラズマエッチングにおいて、マスクM Kが保護される。
- [0126] 図1 5に示すように、工程S T 2 2では、高周波電力H Fの連続波又はパルス波が、図7を参照して説明した工程S T Pにおける高周波電力H Fの連続波又はパルス波と同様に、供給されてもよい。また、工程S T 2 2では、電気バイアスの連続波又はパルス波が、図7を参照して説明した工程S T P

における電気バイアスの連続波又はパルス波と同様に、供給されてもよい。

[0127] 即ち、一実施形態では、図15において破線で示すように、上述した電気バイアスのパルス波が、工程ST22においてバイアス電源64から下部電極18に与えられてもよい。換言すると、処理ガスから生成されたプラズマがチャンバ10内に存在するときに、電気バイアスのパルス波が、バイアス電源64から下部電極18に与えられてもよい。この実施形態においては、工程ST22のシリコン含有膜SFのエッチングは、主に、電気バイアスのパルス波の周期内のH期間において生じる。また、工程ST22の保護膜PFの形成及び／又はパッシベーション処理、主に、電気バイアスのパルス波の周期内のL期間において生じる。

[0128] 一実施形態では、図15において破線で示すように、上述した高周波電力HFのパルス波が、工程ST22において供給されてもよい。図15に示すように、高周波電力HFのパルス波の周期は、電気バイアスのパルス波の周期と同期していてもよい。図15に示すように、高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間と同期していてもよい。或いは、高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間と同期していなくてもよい。高周波電力HFのパルス波の周期におけるH期間の時間長は、電気バイアスのパルス波の周期におけるH期間の時間長と同一であってもよく、異なってもよい。

[0129] 以下、方法MT2の評価のために行った種々の実験について説明する。以下に説明する実験は、本開示を限定するものではない。

[0130] (第3～第6の実験)

[0131] 第3～第6の実験では、図2に示した基板Wと同一の構造を有する複数のサンプル基板を準備した。複数のサンプル基板の各々は、シリコン含有膜及び当該シリコン含有膜上に設けられたマスクを有していた。シリコン含有膜は、交互に積層された複数のシリコン酸化膜と複数のシリコン窒化膜を有する多層膜であった。マスクは、アモルファスカーボン膜から形成されたマス

クであった。第3～第6の実験の各々では、プラズマ処理装置1を用いて処理ガスからプラズマを生成してサンプル基板のシリコン含有膜をエッチングした。第3の実験で用いた処理ガスは、 H_2 ガス、ハイドロフルオロカーボンガス、フルオロカーボンガス、フッ素含有ガス、及びハロゲン含有ガスを含んでいた。第4の実験で用いた処理ガスは、第3の実験の処理ガスに加えて、 PF_3 ガスを含んでいた。第5の実験で用いた処理ガスは、フッ化水素ガス、フルオロカーボンガス、及び酸素ガスを含んでいた。第6の実験で用いた処理ガスは、フッ化水素ガス、フルオロカーボンガス、及び PF_3 ガスを含んでいた。第3～第6の実験の各々の他の条件を以下に示す。

＜第3～第6の実験の各々の他の条件＞

チャンバ10内のガスの圧力：27 mTorr (3.6 Pa)

高周波電力HF（連続波）：40 MHz、4400 W

高周波電力LF（連続波）：400 kHz、6000 W

基板支持器14の温度：-40℃

[0132] 第3～第6の実験の各々では、シリコン含有膜のエッチングの結果から、シリコン含有膜のエッチングレート、選択比、及びシリコン含有膜に形成された開口の最大幅（ボーイングCD）を求めた。選択比は、シリコン含有膜のエッチングレートをマスクのエッチングレートで除した値である。第3～第6の実験におけるシリコン含有膜のエッチングレートはそれぞれ、310 nm/分、336 nm/分、296 nm/分、597 nm/分であった。また、第3～第6の実験における選択比はそれぞれ、3.24、4.1、6.52、7.94であった。また、第3～第6の実験におけるボーイングCDはそれぞれ、106 nm、104 nm、128 nm、104 nmであった。第3～第6の実験の結果から、第4の実験及び第6の実験では、第3の実験及び第5の実験に比べて高いエッチングレートと高い選択比の双方が得られ、且つ、小さいボーイングCDが得られることが確認された。特に第6の実験では、第3の実験に比べて2倍程度のエッチングレートが得られていた。したがって、シリコン含有膜のプラズマエッチングにおいてフッ化水素ガス

、炭素含有ガス、及びリン含有ガスを含む処理ガスを用いることにより、エッチングレート及びエッチング選択性を高めることが可能であることが確認された。また、シリコン含有膜のプラズマエッチングにおいてフッ化水素ガス、炭素含有ガス、及びリン含有ガスを含む処理ガスを用いることにより、シリコン含有膜の開口が横方向において広がることが抑制されることが確認された。

[0133] (第7の実験)

[0134] 第7の実験では、第3～第6の実験で準備した複数のサンプル基板と同じ複数のサンプル基板を準備した。第7の実験では、プラズマ処理装置1を用いて処理ガスからプラズマを生成して複数のサンプル基板のシリコン含有膜をエッチングした。第7の実験で用いた処理ガスは、フッ化水素ガス及びフルオロカーボンガスを含んでいた。第7の実験では、複数のサンプル基板に対して用いた処理ガスのそれぞれにおける PF_3 ガスの流量の割合は、互いに異なっていた。ここで、 PF_3 ガスの流量の割合は、処理ガスの流量に対する PF_3 ガスの流量の割合である。第7の実験における他の条件は、第3～第6の実験に関して上述した対応の条件と同一であった。

[0135] 第7の実験では、複数のサンプル基板の各々のシリコン含有膜のエッチングの結果から、シリコン含有膜のエッチングレートを求めた。そして、 PF_3 ガスの流量の割合とシリコン含有膜のエッチングレートとの関係を求めた。その結果を図16に示す。図16に示すように、処理ガスの流量に対する PF_3 ガスの流量の割合が2%以上（又は2.5%以上）であれば、高いエッチングレートが得られることが確認された。即ち、フッ化水素ガス、炭素含有ガス、及びリン含有ガスを含む処理ガスの流量に対してリン含有ガスの流量が2%以上（又は2.5%以上）であれば、高いエッチングレートが得られることが確認された。

[0136] (第8～第11の実験)

[0137] 第8実験及び第9の実験の各々では、各々がシリコン酸化膜を有する複数の基板を準備した。第8の実験及び第9の実験の各々では、プラズマ処理装

置 1 を用いて処理ガスからプラズマを生成して複数のサンプル基板のシリコン酸化膜をエッチングした。第 8 の実験及び第 9 の実験の各々において複数のサンプル基板のシリコン酸化膜をエッチングしたときの基板支持器 14 の温度は互いに異なっていた。第 10 の実験及び第 11 の実験の各々では、各々がシリコン窒化膜を有する複数の基板を準備した。第 10 の実験及び第 11 の実験の各々では、プラズマ処理装置 1 を用いて処理ガスからプラズマを生成して複数のサンプル基板のシリコン窒化膜をエッチングした。第 10 の実験及び第 11 の実験の各々において複数のサンプル基板のシリコン窒化膜をエッチングしたときの基板支持器 14 の温度は互いに異なっていた。第 8 ～第 11 の実験の各々で用いた処理ガスは、フッ化水素ガス及びフルオロカーボンガスを含んでいた。第 8 の実験及び第 10 の実験で用いた処理ガスの流量に対する PF_3 ガスの流量の割合は 2.5% であった。第 9 の実験及び第 11 の実験で用いた処理ガスは、 PF_3 ガスを含んでいなかった。第 8 ～第 11 の実験の各々の他の条件は、第 3 ～第 6 の実験に関して上述した対応の条件と同一であった。

[0138] 第 8 の実験及び第 9 の実験では、複数のサンプル基板の各々のシリコン酸化膜のエッチングの結果から、シリコン酸化膜のエッチングレートを求めた。第 10 の実験及び第 11 の実験では、複数のサンプル基板の各々のシリコン窒化膜のエッチングの結果から、シリコン窒化膜のエッチングレートを求めた。第 8 ～第 11 の実験において設定した基板支持器 14 の温度と得られたエッチングレートとの関係を、図 17 に示す。図 17 において、凡例 No. 8、No. 9、No. 10、No. 11 はそれぞれ、第 8 ～第 11 の実験の結果を指している。図 17 に示すように、 PF_3 ガスを処理ガスに含めた第 8 の実験では、シリコン酸化膜のエッチングレートが、 PF_3 ガスを含まない処理ガスを用いた第 9 の実験のシリコン酸化膜のエッチングレートに比して高くなることが確認された。また、第 8 の実験の結果から、 PF_3 ガスを含む処理ガスを用いる場合において基板支持器 14 の温度が 0°C 以下に設定されることにより、シリコン酸化膜のエッチングレートがより高くなることが確認

された。また、 PF_3 ガスを含む処理ガスを用いる場合において基板支持器 14 の温度が -40°C 以下に設定されることにより、シリコン酸化膜のエッチングレートが顕著に高くなることが確認された。

[0139] (第 12 の実験及び第 13 の実験)

[0140] 第 12 の実験では、プラズマ処理装置 1 を用い、フッ化水素ガス及びアルゴンガスの混合ガスである処理ガスからプラズマを生成して、シリコン酸化膜をエッチングした。第 13 の実験では、プラズマ処理装置 1 を用い、フッ化水素ガス、アルゴンガス、及び PF_3 ガスの混合ガスである処理ガスからプラズマを生成して、シリコン酸化膜をエッチングした。第 12 の実験及び第 13 の実験では、静電チャック 20 の温度を変更しながら、シリコン酸化膜をエッチングした。第 12 の実験及び第 13 の実験では、四重極型質量分析計を用いて、シリコン酸化膜のエッチング時の気相中のフッ化水素 (HF) の量と SiF_3 の量を測定した。図 18 の (a) 及び図 18 の (b) に第 12 の実験の結果及び第 13 の実験の結果を示す。図 18 の (a) は、第 12 の実験におけるシリコン酸化膜のエッチング時の静電チャック 20 の温度とフッ化水素 (HF) の量及び SiF_3 の量の各々との関係を示している。また、図 18 の (b) は、第 13 の実験におけるシリコン酸化膜のエッチング時の静電チャック 20 の温度とフッ化水素 (HF) の量及び SiF_3 の量の各々との関係を示している。

[0141] 図 18 の (a) に示すように、第 12 の実験では、静電チャック 20 の温度が約 -60°C 以下の温度である場合に、エッチャントであるフッ化水素 (HF) の量が減少し、シリコン酸化膜のエッチングにより生成される反応生成物である SiF_3 の量が増加していた。即ち、第 12 の実験では、静電チャック 20 の温度が約 -60°C 以下の温度である場合に、シリコン酸化膜のエッチングにおいて利用されるエッチャントの量が増加していた。一方、図 18 の (b) に示すように、第 13 の実験では、静電チャック 20 の温度が 20°C 以下の温度である場合に、フッ化水素 (HF) の量が減少し、 SiF_3 の量が増加していた。即ち、第 13 の実験では、静電チャック 20 の温度が 2

0℃以下の温度である場合に、シリコン酸化膜のエッチングにおいて利用されるエッチャントの量が増加していた。第13の実験で用いた処理ガスは PF_3 ガスを含んでいる点で、第12の実験で用いた処理ガス異なっている。したがって、第13の実験では、シリコン酸化膜のエッチング時に、シリコン酸化膜の表面にリン化学種が存在する状態が形成されていた。よって、リン化学種がシリコン酸化膜の表面に存在する状態では、静電チャック20の温度が20℃以下の比較的高い温度であっても、エッチャントのシリコン酸化膜への吸着が促進されていたことが理解できる。このことから、リン化学種が基板の表面に存在する状態では、開口（凹部）の底へのエッチャントの供給が促進されて、シリコン含有膜のエッチングレートが高められることが確認された。

[0142] 以下、方法MT及び方法MT2の評価のために行った第14～第16の実験について説明する。第14～第16の実験では、プラズマ処理装置1を用いて、互いに異なる処理ガスのプラズマを生成した。第14の実験で用いた処理ガスは、水素含有ガス、フッ素含有ガス、フッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガス、ハイドロフルオロカーボンガス、及びフルオロカーボンガス、及び炭化水素ガスを含んでいた。第15の実験で用いた処理ガスは、ハイドロフルオロカーボンガス、フッ素含有ガス、及びフッ素以外のハロゲン元素を含有するハロゲン含有ガスを含んでいた。第16の実験で用いた処理ガスは、フッ化水素ガス及びフルオロカーボンガスを含んでいた。第14～第16の実験の各々では、四重極型質量分析計を用いて、チャンバ10内の気相中のプラズマの化学種の量を測定した。その結果、第14～第16の実験の各々では、測定された化学種の量のうち最もその量が多い化学種は、フッ化水素であった。具体的には、第14～第16の実験において測定されたフッ化水素の量はそれぞれ、35.5%、45.5%、66.7%であった。このことから、処理ガスにフッ化水素が含まれる場合に、プラズマ中でのフッ化水素の量が最も多くなることが確認された。

[0143] 以上、種々の例示的実施形態について説明してきたが、上述した例示的実

施形態に限定されることなく、様々な追加、省略、置換、及び変更がなされてもよい。また、異なる実施形態における要素を組み合わせて他の実施形態を形成することが可能である。

[0144] 例えば、方法MT及び方法MT2の各々において用いられるプラズマ処理装置は、プラズマ処理装置1以外の容量結合型のプラズマ処理装置であってもよい。或いは、方法MT及び方法MT2の各々において用いられるプラズマ処理装置は、誘導結合型のプラズマ処理装置、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマ処理装置、又はマイクロ波といった表面波を用いてプラズマを生成するプラズマ処理装置等であってもよい。

[0145] また、プラズマ処理装置は、高周波電力LFを下部電極18に供給するバイアス電源64に加えて、負極性の直流電圧のパルスを断続的に又は周期的に下部電極18に印加するように構成された別のバイアス電源を備えていてもよい。

[0146] また、開示する実施形態は、以下の(A1)項～(A17)項、(B1)項～(B92)項、及び(C1)項～(C19)項の態様を更に含む。

[0147] (A1) . プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程であり、該基板はシリコン含有膜を含む、該工程と、

前記チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種により前記シリコン含有膜をエッチングする工程であり、前記処理ガスは、ハロゲン元素及びリンを含む、該工程と、
を含むエッチング方法。

(A2) . 前記エッチングによって形成された開口を画成する側壁面上に保護膜を形成する工程を更に含み、

前記保護膜は前記処理ガスに含まれるリンを含む、(A1)に記載のエッチング方法。

(A3) . エッチングする前記工程と保護膜を形成する前記工程が同時に発生する、(A2)に記載のエッチング方法。

(A4) . 前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 、 PCl_3

、 PF_5 、 PCl_5 、 POCl_3 、 PH_3 、 PBr_3 、又は PBr_5 の少なくとも一つを含む、(A1)～(A3)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A5)． 前記処理ガスは炭素及び水素を更に含む、(A1)～(A4)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A6)． 前記処理ガスは、前記水素を含む分子として、 H_2 、 HF 、 C_xH_y 、 CH_xF_y 、又は NH_3 の少なくとも一つを含み、ここで、 x 及び y の各々は自然数である、(A5)に記載のエッチング方法。

(A7)． 前記ハロゲン元素はフッ素である、(A1)～(A6)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A8)． 前記処理ガスは酸素を更に含む、(A1)～(A7)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A9)． 前記シリコン含有膜はシリコン含有誘電体膜である、(A1)～(A8)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A10)． 前記シリコン含有膜は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、又はシリコン膜の少なくとも一つの膜を含む、(A1)～(A9)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A11)． 前記シリコン含有膜は、互いに異なる膜種を有する二つ以上のシリコン含有膜を含む、(A1)～(A8)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A12)． 前記二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜を含む、(A11)に記載のエッチング方法。

(A13)． 前記二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜及びシリコン膜を含む、(A11)に記載のエッチング方法。

(A14)． 前記二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン膜を含む、(A11)に記載のエッチング方法。

(A15)． 前記基板は、前記シリコン含有膜上に設けられたマスクを更に有する、(A1)～(A14)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A16)． エッチングする前記工程の開始時において、前記基板の温度

が0℃以下の温度に設定される、(A1)～(A15)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(A17)．チャンバと、

前記チャンバ内において基板を支持するように構成された基板支持器と、
シリコン含有膜をエッチングするための処理ガスを前記チャンバ内に供給するように構成されたガス供給部であり、該処理ガスはハロゲン元素及びリンを含む、該ガス供給部と、

前記チャンバ内で前記処理ガスからプラズマを生成するために高周波電力を発生するように構成された高周波電源と、
を備えるプラズマ処理装置。

[0148] (B1)．プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程であり、
該基板はシリコン含有膜を含む、該工程と、

前記チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種により前記シリコン含有膜をエッチングする工程であり、前記処理ガスは、ハロゲン元素及びリンを含む、該工程と、
を含み、

前記処理ガスは、リンを含有しない第1のガス及びリンを含有する第2のガスを含み、

前記第1のガスの流量に対する前記第2のガスの流量の比である流量比は、0より大きく、0.5以下である、
エッチング方法。

(B2)．前記流量比は、0.075以上、0.3以下である、(B1)に記載のエッチング方法。

(B3)．前記流量比は、0.1以上、0.25以下である、(B1)に記載のエッチング方法。

(B4)．前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 を含む、(B1)～(B3)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B5)．前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 、 PCl_3

、 PF_5 、 PCl_5 、 POCl_3 、 PH_3 、 PBr_3 、又は PBr_5 の少なくとも一つを含む、(B 1)～(B 3)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6)． 前記処理ガスは炭素及び水素を更に含む、(B 1)～(B 5)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 7)． 前記処理ガスは、前記水素を含む分子として、 H_2 、 HF 、 C_xH_y 、 CH_xF_y 、又は NH_3 の少なくとも一つを含み、ここで、 x 及び y の各々は自然数である、(B 6)に記載のエッチング方法。

(B 8)． 前記ハロゲン元素はフッ素である、(B 1)～(B 7)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 9)． 前記処理ガスは、前記ハロゲン元素を含む分子としてフルオロカーボンを含む、(B 1)～(B 8)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 10)． 前記処理ガスは酸素を更に含む、(B 1)～(B 9)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 11)． 前記処理ガスは、酸素を含まない、(B 1)～(B 9)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 12)． エッチングする前記工程において、前記エッチングによって形成された開口を画成する側壁面上に保護膜が形成される、(B 1)～(B 11)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 13)． 前記保護膜は、リンと酸素との結合を含む、(B 12)に記載のエッチング方法。

(B 14)． 前記保護膜は、リンとシリコンとの結合を更に含む、(B 13)に記載のエッチング方法。

(B 15)． エッチングする前記工程の開始時において、前記基板の温度が 0°C 以下の温度に設定される、(B 1)～(B 14)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 16)． エッチングする前記工程において、前記基板を支持する基板支持器内の下部電極に 2 kW 以上の電力レベルを有する高周波バイアス電力

が供給される、(B 1) ~ (B 15) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 17) . 前記電力レベルは、10 kW以上である、(B 16) に記載のエッチング方法。

(B 18) . プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程であり、該基板はシリコン含有膜を含む、該工程と、

前記チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種により前記シリコン含有膜をエッチングする工程であり、前記処理ガスは、ハロゲン元素及びリンを含む、該工程と、

前記エッチングによって形成された開口を画成する側壁面上に前記処理ガスに含まれるリンと酸素の結合を含む保護膜を形成する工程と、を含む、エッチング方法。

(B 19) . エッチングする前記工程と保護膜を形成する前記工程が同時に発生する、(B 18) に記載のエッチング方法。

(B 20) . エッチングする前記工程と保護膜を形成する前記工程とが、互いから独立して行われる、(B 18) に記載のエッチング方法。

(B 21) . 前記保護膜の厚さは、前記開口の深さ方向に沿って減少する、(B 18) ~ (B 20) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 22) . エッチングする前記工程及び保護膜を形成する前記工程を実行するために、電気バイアスのパルス波が、前記基板を支持する基板支持器内の下部電極に与えられ、

前記電気バイアスは、高周波バイアス電力であるか負極性の直流電圧のパルス波である、

(B 18) ~ (B 21) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 23) . エッチングする前記工程において前記下部電極に与えられる前記高周波バイアス電力は、2 kW以上の電力レベルを有する、(B 22) に記載のエッチング方法。

(B 24) . 前記電力レベルは、10 kW以上である、(B 23) に記載

のエッチング方法。

(B 2 5) . 前記プラズマを生成するために高周波電力のパルス波が用いられる、(B 1 8) ~ (B 2 4) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 2 6) . 前記処理ガスは、リンを含有しない第 1 のガス及びリンを含有する第 2 のガスを含む、(B 1 8) ~ (B 2 5) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 2 7) . 前記第 1 のガスと前記第 2 のガスとが交互に前記チャンバに供給される、(B 2 6) に記載のエッチング方法。

(B 2 8) . 前記第 1 のガスの流量に対する前記第 2 のガスの流量の比である流量比は、0 より大きく、0. 5 以下である、(B 2 6) に記載のエッチング方法。

(B 2 9) . 前記流量比は、0. 0 7 5 以上、0. 3 以下である、(B 2 8) . に記載のエッチング方法。

(B 3 0) . 前記流量比は、0. 1 以上、0. 2 5 以下である、(B 2 8)) に記載のエッチング方法。

(B 3 1) . 前記保護膜は、リンとシリコンの結合を更に含む、(B 1 8)) ~ (B 3 0) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 2) . 前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 を含む、(B 1 8) ~ (B 3 1) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 3) . 前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 、 PCl_3 、 PF_5 、 PCl_5 、 POCl_3 、 PH_3 、 PBr_3 、又は PBr_5 の少なくとも一つを含む、(B 1 8) ~ (B 3 1) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 4) . 前記処理ガスは炭素及び水素を更に含む、(B 1 8) ~ (B 3 3) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 5) . 前記処理ガスは、前記水素を含む分子として、 H_2 、 HF 、 C_xH_y 、 CH_xF_y 、又は NH_3 の少なくとも一つを含み、ここで、 x 及び y の各々は自然数である、(B 3 4) に記載のエッチング方法。

(B 3 6) . 前記ハロゲン元素はフッ素である、(B 1 8) ~ (B 3 5) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 7) . 前記処理ガスは、前記ハロゲン元素を含む分子としてフルオロカーボンを含む、(B 1 8) ~ (B 3 6) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 8) . 前記酸素は、前記シリコン含有膜から与えられる、(B 1 8) ~ (B 3 7) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 3 9) . 前記処理ガスは、酸素を含まない、(B 3 8) に記載のエッチング方法。

(B 4 0) . 前記処理ガスは酸素を更に含む、(B 1 8) ~ (B 3 7) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 4 1) . エッチングする前記工程の開始時において、前記基板の温度が0℃以下の温度に設定される、(B 1 8) ~ (B 4 0) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 4 2) . プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程であり、該基板はシリコン含有膜を含む、該工程と、

前記チャンバ内でハロゲン元素及びリンを含む処理ガスからプラズマを生成する工程と、

前記チャンバ内に前記プラズマが存在するときに、前記基板を支持する基板支持器の下部電極に電気バイアスのパルス波を与える工程と、
を含み、

前記電気バイアスは、高周波バイアス電力であるか負極性の直流電圧のパルス波である、
エッチング方法。

(B 4 3) . 前記電気バイアスの前記下部電極への供給と供給停止が交互に切り替えられることにより、前記電気バイアスの前記パルス波が前記下部電極に与えられる、(B 4 2) に記載のエッチング方法。

(B 4 4) . 前記電気バイアスのレベルが増減されることにより、前記電

気バイアスの前記パルス波が前記下部電極に与えられる、(B 4 2)に記載のエッチング方法。

(B 4 5) . 前記電気バイアスの前記パルス波は、前記下部電極に周期的に与えられ、

前記電気バイアスの前記パルス波の周期は、二つの期間を含み、

前記二つの期間のうち一方の期間における前記電気バイアスの前記パルス波のレベルは、前記二つの期間のうち他方の期間における前記電気バイアスの前記パルス波のレベルよりも高く、

前記周期において前記一方の期間が占める割合であるデューティ比は、1 %以上、8 0 %以下である、

(B 4 2) ~ (B 4 4) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 4 6) . 前記周期を規定する周波数は、5 H z 以上、1 0 0 k H z 以下である、(B 4 5) に記載のエッチング方法。

(B 4 7) . 前記電気バイアスは、前記一方の期間において2 k W以上の電力レベルを有する、(B 4 5) 又は(B 4 6) に記載のエッチング方法。

(B 4 8) . 前記電力レベルは、1 0 k W以上である、(B 4 7) に記載のエッチング方法。

(B 4 9) . 前記処理ガスは、リンを含有しない第1のガス及びリンを含有する第2のガスを含む、(B 4 2) ~ (B 4 8) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 5 0) . 前記第1のガスと前記第2のガスとが交互に前記チャンバに供給される、(B 4 9) に記載のエッチング方法。

(B 5 1) . 前記第1のガスが供給される期間は、前記パルス波の周期において前記電気バイアスが前記下部電極に与えられている期間と少なくとも部分的に重複する、(B 5 0) に記載のエッチング方法。

(B 5 2) . 前記第1のガスの流量に対する前記第2のガスの流量の比である流量比は、0 より大きく、0 . 5 以下である、(B 4 9) に記載のエッチング方法。

(B 5 3) . 前記流量比は、0. 0 7 5 以上、0. 3 以下である、(B 5 2) に記載のエッチング方法。

(B 5 4) . 前記流量比は、0. 1 以上、0. 2 5 以下である、(B 5 2) に記載のエッチング方法。

(B 5 5) . 電気バイアスのパルス波を与える前記工程において、前記シリコン含有膜をエッチングし開口を形成する段階と、前記開口を画成する側壁面上に保護膜を形成する段階とが含まれ、開口を形成する前記段階と保護膜を形成する前記段階とが、互いから独立して行われる、(B 4 2) ~ (B 5 4) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 5 6) . 前記保護膜は、リンと酸素との結合を含む、(B 5 5) に記載のエッチング方法。

(B 5 7) . 前記保護膜は、リンとシリコンの結合を更に含む、(B 5 6) に記載のエッチング方法。

(B 5 8) . 前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 を含む、(B 4 2) ~ (B 5 7) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 5 9) . 前記処理ガスは、前記リンを含む分子として、 PF_3 、 PCl_3 、 PF_5 、 PCl_5 、 $POCl_3$ 、 PH_3 、 PBr_3 、又は PBr_5 の少なくとも一つを含む、(B 4 2) ~ (B 5 7) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 0) . 前記処理ガスは炭素及び水素を更に含む、(B 4 2) ~ (B 5 9) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 1) . 前記処理ガスは、前記水素を含む分子として、 H_2 、 HF 、 C_xH_y 、 CH_xF_y 、 $C_xH_yF_z$ 、又は NH_3 の少なくとも一つを含み、ここで、 x 、 y 、及び z の各々は自然数である、(B 6 0) に記載のエッチング方法。

(B 6 2) . 前記ハロゲン元素はフッ素である、(B 4 2) ~ (B 6 1) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 3) . 前記処理ガスは、前記ハロゲン元素を含む分子としてフルオ

ロカーボンを含む、(B 4 2) ~ (B 6 2) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 4) . 前記処理ガスは酸素を更に含む、(B 4 2) ~ (B 6 3) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 5) . 前記処理ガスは、酸素を含まない、(B 4 2) ~ (B 6 3) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 6) . エッチングする前記工程の開始時において、前記基板の温度が 0℃以下の温度に設定される、(B 4 2) ~ (B 6 5) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 6 7) . プラズマ処理装置のチャンバ内に基板を準備する工程であり、該基板は互いに異なる膜種を有する二つ以上のシリコン含有膜を含む、該工程と、

前記基板を 0℃以下に設定する工程と、

前記チャンバ内で処理ガスから形成されたプラズマからの化学種により前記シリコン含有膜をエッチングする工程であり、前記処理ガスは PF_3 を含む、該工程と、を含むエッチング方法。

(B 6 8) . 前記シリコン含有膜は、シリコン酸化膜を含む、(B 6 7) に記載のエッチング方法。

(B 6 9) . 前記処理ガスは、リンを含有しない第 1 のガス及び PF_3 を含有する第 2 のガスを含む、(B 6 7) 又は (B 6 8) に記載のエッチング方法。

(B 7 0) . 前記第 1 のガスの流量に対する前記第 2 のガスの流量の比である流量比は、0 より大きく、0.5 以下である、(B 6 9) に記載のエッチング方法。

(B 7 1) . 前記流量比は、0.075 以上、0.3 以下である、(B 7 0) に記載のエッチング方法。

(B 7 2) . 前記流量比は、0.1 以上、0.25 以下である、(B 7 0

)に記載のエッチング方法。

(B 7 3) . 前記処理ガスは、フルオロカーボンを更に含む、(B 6 7) ~ (B 7 2)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 7 4) . 前記処理ガスは炭素及び水素を更に含む、(B 6 7) ~ (B 7 3)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 7 5) . 前記処理ガスは、前記水素を含む分子として、 H_2 、 HF 、 C_xH_y 、 CH_xF_y 、又は NH_3 の少なくとも一つを含み、ここで、 x 及び y の各々は自然数である、(B 7 4)に記載のエッチング方法。

(B 7 6) . 前記処理ガスは酸素を更に含む、(B 6 7) ~ (B 7 5)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 7 7) . 前記処理ガスは、酸素を含まない、(B 6 7) ~ (B 7 5)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 7 8) . エッチングする前記工程では、前記エッチングにより形成される開口を画成する側壁面上に保護膜が形成される、(B 6 7) ~ (B 7 7)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 7 9) . エッチングする前記工程は、前記シリコン含有膜をエッチングして開口を形成する段階と、前記開口を画成する側壁面上に保護膜を形成する段階と、を含み、

開口を形成する前記段階と保護膜を形成する前記段階とが、互いから独立して行われる、(B 6 7) ~ (B 7 7)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 8 0) . 前記保護膜は、リンと酸素との結合を含む、(B 7 8)又は(B 7 9)に記載のエッチング方法。

(B 8 1) . 前記保護膜は、リンとシリコンの結合を更に含む、(B 8 0)に記載のエッチング方法。

(B 8 2) . エッチングする前記工程において、前記基板を支持する基板支持器内の下部電極に2 kW以上の電力レベルを有する高周波バイアス電力が供給される、(B 6 7) ~ (B 8 1)の何れか一項に記載のエッチング方

法。

(B 8 3) . 前記電力レベルは、1 0 k W以上である、(B 8 2)に記載のエッチング方法。

(B 8 4) . エッチングする前記工程において、前記基板を支持する基板支持器内の下部電極に負極性の直流電圧のパルス波が供給される、(B 6 7) ~ (B 8 3)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 8 5) . 前記シリコン含有膜はシリコン含有誘電体膜である、(B 1) ~ (B 8 4)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 8 6) . 前記シリコン含有膜は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、又はシリコン膜の少なくとも一つの膜を含む、(B 1) ~ (B 8 5)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 8 7) . 前記シリコン含有膜は、互いに異なる膜種を有する二つ以上のシリコン含有膜を含む、(B 1) ~ (B 8 4)の何れか一項に記載のエッチング方法。

(B 8 8) . 前記二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜を含む、(B 8 7)に記載のエッチング方法。

(B 8 9) . 前記二つ以上のシリコン含有膜は、交互に積層された複数のシリコン酸化膜及び複数のシリコン窒化膜を含む、(B 8 7)に記載のエッチング方法。

(B 9 0) . 前記二つ以上のシリコン含有膜は、シリコン酸化膜及びシリコン膜を含む、(B 8 7)に記載のエッチング方法。

(B 9 1) . 前記二つ以上のシリコン含有膜は、交互に積層された複数のシリコン酸化膜及び複数のポリシリコン膜を含む、(B 8 7)に記載のエッチング方法。

(B 9 2) . 前記基板は、前記シリコン含有膜上に設けられたマスクを更に有する、(B 1) ~ (B 9 1)の何れか一項に記載のエッチング方法。

[0149] (C 1) . (a) シリコン含有膜及びマスクを有する基板をプラズマ処理装置のチャンバ内に準備する工程と、

(b) 前記チャンバ内で処理ガスからプラズマを生成して前記シリコン含有膜をエッチングする工程であり、該処理ガスは、フッ化水素ガス、リン含有ガス、及び炭素含有ガスを含む、該工程と、を含む、エッチング方法。

(C2) . 前記フッ化水素ガスの流量、前記リン含有ガスの流量、及び前記炭素含有ガスの流量のうち、前記フッ化水素ガスの流量が最も大きい、(C1) に記載のエッチング方法。

(C3) . 前記処理ガスは、希ガスを更に含み、前記希ガスを除く前記処理ガスにおける全てのガスそれぞれの流量のうち、前記フッ化水素ガスの流量が最も大きい、(C1) に記載のエッチング方法。

(C4) . 前記(b)において、前記基板を支持する基板支持器の温度が0℃以下の温度に設定される、(C1) ~ (C3) . の何れか一項に記載のエッチング方法。

(C5) . 前記(b)において、前記基板を支持する基板支持器の温度が-40℃以下の温度に設定される、(C4) に記載のエッチング方法。

(C6) . 前記リン含有ガスは、ハロゲン元素を含有する、(C1) ~ (C5) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(C7) . 前記ハロゲン元素は、フッ素以外のハロゲン元素である、(C6) に記載のエッチング方法。

(C8) . 前記フッ化水素ガスの流量、前記リン含有ガスの流量、及び前記炭素含有ガスの流量の合計における前記リン含有ガスの流量の割合は、2%以上である、(C1) ~ (C7) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(C9) . 前記処理ガスは、フッ素を含有しないハロゲン含有ガスを更に含む、(C1) ~ (C8) の何れか一項に記載のエッチング方法。

(C10) . 前記フッ化水素ガスの流量、前記リン含有ガスの流量、前記炭素含有ガス、及び前記ハロゲン含有ガスの流量の合計における前記ハロゲン含有ガスの流量の割合は、0%よりも大きく、10%以下である、(C9

）に記載のエッチング方法。

（C 1 1）． 前記シリコン含有膜はシリコン酸化膜を含む、（C 1）～（C 1 0）の何れか一項に記載のエッチング方法。

（C 1 2）． 前記シリコン含有膜はシリコン窒化膜を更に含む、（C 1 1）に記載のエッチング方法。

（C 1 3）． シリコン酸化膜のプラズマエッチング用の処理ガスであって、フッ化水素ガス、リン含有ガス、及び炭素含有ガスを含む、処理ガス。

（C 1 4）． 前記フッ化水素ガスの流量、前記リン含有ガスの流量、及び前記炭素含有ガスの流量のうち、前記フッ化水素ガスの流量が最も大きい、（C 1 3）に記載の処理ガス。

（C 1 5）． 前記処理ガスは、希ガスを更に含み、
前記希ガスを除く前記処理ガスにおける全てのガスそれぞれの流量のうち、前記フッ化水素ガスの流量が最も大きい、（C 1 3）に記載の処理ガス。

（C 1 6）． 前記リン含有ガスは、ハロゲン元素を含む、（C 1 3）～（C 1 5）の何れか一項に記載の処理ガス。

（C 1 7）． 前記ハロゲン元素は、フッ素以外のハロゲン元素である、（C 1 6）に記載の処理ガス。

（C 1 8）． 前記フッ化水素ガスの流量、前記リン含有ガスの流量、及び前記炭素含有ガスの流量の合計における前記リン含有ガスの流量の割合は、2 %以上である、（C 1 3）～（C 1 5）の何れか一項に記載の処理ガス。

（C 1 9）． チャンバと、

前記チャンバ内に設けられた基板支持器と、

フッ化水素ガス、リン含有ガス、及び炭素含有ガスを含む処理ガスを前記チャンバ内に供給するように構成されたガス供給部と、

前記処理ガスからプラズマを生成するように構成されたプラズマ生成部と

、

前記基板支持器によって支持された基板のシリコン含有膜をエッチングするために、前記チャンバ内に前記処理ガスを供給するよう前記ガス供給部を

制御し、且つ、前記チャンバ内の前記処理ガスからプラズマを生成するように前記プラズマ生成部を制御するように構成された制御部と、
を備えるプラズマ処理装置。

[0150] 以上の説明から、本開示の種々の実施形態は、説明の目的で本明細書で説明されており、本開示の範囲及び主旨から逸脱することなく種々の変更をなし得ることが、理解されるであろう。したがって、本明細書に開示した種々の実施形態は限定することを意図しておらず、真の範囲と主旨は、添付の特許請求の範囲によって示される。

符号の説明

[0151] 1…プラズマ処理装置、10…チャンバ、14…基板支持器、80…制御部、W…基板、SF…シリコン含有膜。