

明 細 書

発明の名称：デポジション膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明はデポジション膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の製造プロセスにおいては、エッチング装置を用いてガスをプラズマ化してプラズマを発生させ、半導体基板に対してエッチングとデポジションを行う場合がある。エッチング、デポジションの反応に寄与するプラズマの活性種（ラジカル）は、バイアスパワーが印加された対向電極の間に生じる電位差によって、上記対向電極間に形成された電界の方向に引き付けられる性質を有している。この性質は異方性と呼ばれている。

エッチング装置を用いてデポジションを行うと、半導体基板上に形成されているパターンの頭頂面及び側壁面、並びに、半導体基板の表面のうちパターンが形成されていない部分にデポジションが堆積して、パターンの表面及び半導体基板の表面を覆うデポジション膜が形成される。例えば特許文献1～3には、パターンが形成された半導体基板上にデポジション膜を形成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報 2009年第290079号

特許文献2：日本国特許公開公報 2010年第153702号

特許文献3：日本国特許公開公報 2012年第231162号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記電界の方向に平行をなすパターンの側壁面に対してデポジションを十分に堆積させることは、上記の異方性によって難しいため、上記電界の方向に垂直をなすパターンの頭頂面及び半導体基板の表面を覆う

デポジション膜に比べてパターンの側壁面を覆うデポジション膜の方が膜厚が小さくなる傾向があった。そのため、特許文献1～3に開示の技術では、デポジション膜の膜厚を均一にすることは困難であった。

[0005] 一般的に、デポジション膜は、膜厚が均一であることが好ましいとされている。膜厚が均一なデポジション膜を形成することが可能な方法でデポジション膜の形成を行えば、デポジション膜の膜厚の制御性が向上することに加えて、デポジション膜の膜厚のバラツキを抑制することができる。

本発明は、膜厚の均一性を向上させたデポジション膜を形成することが可能なデポジション膜の形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[10]の通りである。

[1] パターンが形成された基板上にデポジション膜を形成する方法であって、

電極の上に前記基板を載置して、前記電極にバイアスパワーを印加するか又は印加せず、デポジションガスをプラズマ化して得られたプラズマを用いて前記基板上にデポジション膜を形成するデポジション工程を備え、

前記パターンを構成する材料が、炭素含有材料、ケイ素含有材料、及び金属含有材料のうちの少なくとも一種であり、

前記デポジションガスが、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ前記炭素原子の数が2個又は3個である不飽和化合物である不飽和ハロンを含有し、

前記バイアスパワーを印加する場合は、前記電極に印加する前記バイアスパワーのパワー密度が $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 超過 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であるデポジション膜の形成方法。

[0007] [2] 前記不飽和ハロンの前記炭素原子の数が2個である[1]に記載のデポジション膜の形成方法。

[3] 前記不飽和ハロンが化学式 $\text{C}_2\text{H}_x\text{BrF}_{(3-x)}$ で表される不飽和化合物

であり、前記化学式中の x は0、1、又は2である〔1〕又は〔2〕に記載のデポジション膜の形成方法。

[0008] 〔4〕 前記デポジションガスが不活性ガスをさらに含有する〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のデポジション膜の形成方法。

〔5〕 前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、及びキセノンのうちの少なくとも一種である〔4〕に記載のデポジション膜の形成方法。

〔6〕 前記デポジションガスが、フルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、及び水素ガスから選ばれる少なくとも一種をさらに含有する〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のデポジション膜の形成方法。

[0009] 〔7〕 前記フルオロカーボンが、四フッ化炭素、ヘキサフルオロー1，3－ブタジエン、オクタフルオロシクロブタン、及びオクタフルオロシクロペンテンのうちの少なくとも一種である〔6〕に記載のデポジション膜の形成方法。

〔8〕 前記ハイドロフルオロカーボンが、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、及びフルオロメタンのうちの少なくとも一種である〔6〕に記載のデポジション膜の形成方法。

[0010] 〔9〕 前記デポジション膜は、前記パターンの頭頂面上に形成された部分である頭頂部と、前記パターンの側壁面上に形成された部分である側壁部と、前記基板の表面のうち前記パターンが形成されていない部分に形成された部分である底部と、を有し、前記側壁部の膜厚に対する前記頭頂部の膜厚の比、及び、前記側壁部の膜厚に対する前記底部の膜厚の比が、いずれも0.7以上1.6以下である〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載のデポジション膜の形成方法。

[0011] 〔10〕 前記デポジション膜は、前記パターンの側壁面上に形成された部分である側壁部を有し、前記側壁部の少なくとも一部分は、隣接し相対する前記パターンの側壁面同士の間隙を埋めるように形成されている〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載のデポジション膜の形成方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、膜厚の均一性を向上させたデポジション膜を形成することが可能である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係るデポジション膜の形成方法の一実施形態を説明するプラズマエッチング装置の一例の概略図である。

[図2]デポジション膜が形成された基板の一例を説明する模式的断面図である。

[図3]隣接し相対するパターンの側壁面同士の間隙を側壁部が埋めるようにデポジション膜が形成された基板の一例を説明する模式的断面図である。

[図4]デポジション膜の埋め込み部の上面に凹みが存在する例を説明する模式的断面図である。

[図5]図4の基板をエッチング処理した後の状態を説明する模式的断面図である。

[図6]元のパターンと埋め込み部とをエッチングマスクとするダブルパターニングで図4の基板をエッチングした後の状態を説明する模式的断面図である。

[図7]埋め込み部の上面に形成された凹みの深さについて説明する模式的断面図である。

[図8]深掘リエッチングが施される基板の一例を説明する模式的断面図である。

[図9]第1のエッチング工程が施された基板の模式的断面図である。

[図10]第1のデポジション工程が施された基板の模式的断面図である。

[図11]第2のエッチング工程が施された基板の模式的断面図である。

[図12]第2のデポジション工程が施された基板の模式的断面図である。

[図13]深掘リエッチングにより形成された凹部のボーイング部とボーイング量を説明する基板の模式的断面図である。

[図14]凹部の内部に装入された配線材料に隙間が生じている状態を説明する

基板の模式的断面図である。

[図15]研磨工程により配線材料が研磨された状態を説明する基板の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0015] 本実施形態に係るデポジション膜の形成方法は、パターンが形成された基板上にデポジション膜を形成する方法であって、電極の上に基板を載置して、電極にバイアスパワーを印加するか又は印加せず、デポジションガスをプラズマ化して得られたプラズマを用いて基板上にデポジション膜を形成するデポジション工程を備える。そして、パターンを構成する材料は、炭素含有材料、ケイ素含有材料、及び金属含有材料のうちの少なくとも一種である。また、デポジションガスは不飽和ハロンを含有する。この不飽和ハロンは、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ炭素原子の数が2個又は3個である不飽和化合物である。さらに、バイアスパワーを印加する場合は、電極に印加するバイアスパワーのパワー密度は、 $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 超過 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下である。

なお、不飽和ハロンとは、不飽和炭化水素の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン化不飽和炭化水素のうち、水素原子を置換するハロゲン原子の一部又は全部が臭素原子であるものを指す。

[0016] 上記のような方法でデポジション膜を形成すれば、パターンが形成された基板上に膜厚の均一性を向上させたデポジション膜を形成することが可能である。すなわち、デポジション膜は、パターンの頭頂面（基板の表面と略平行な面）上に形成された部分である頭頂部と、パターンの側壁面（基板の表面と略垂直をなす面）上に形成された部分である側壁部と、基板の表面のうちパターンが形成されていない部分に形成された部分である底部と、を有す

るが、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法であれば、頭頂部と側壁部と底部とが均一な厚さのデポジション膜を形成することができる。

[0017] 例えば、側壁部の膜厚に対する頭頂部の膜厚の比が0.3以上3.5以下であり、側壁部の膜厚に対する底部の膜厚の比が0.3以上2.8以下であるデポジション膜を形成することが可能である。上記の膜厚の比が1に近いほど、デポジション膜の膜厚が均一である（デポジション膜の膜厚の均一性が高い）ことを意味する。

[0018] 側壁部の膜厚に対する頭頂部の膜厚の比は、0.3以上3.5以下であることが好ましく、0.6以上3.2以下であることがより好ましく、1.0以上3.0以下であることがさらに好ましく、0.7以上1.6以下であることが特に好ましい。

また、側壁部の膜厚に対する底部の膜厚の比は、0.3以上2.8以下であることが好ましく、0.6以上2.7以下であることがより好ましく、0.7以上2.5以下であることがさらに好ましく、0.7以上1.6以下であることがより一層好ましく、0.8以上1.6以下であることが特に好ましい。

[0019] なお、デポジション膜は、側壁部の少なくとも一部分が、隣接し相対するパターンの側壁面同士の間隙を埋めるように形成されている膜であってもよい。すなわち、デポジション膜の側壁部については、隣接し相対するパターンの側壁面同士の間隙に充填するように形成してもよい。

[0020] 本実施形態に係るデポジション膜の形成方法は、半導体素子の製造に利用することができる。半導体素子の製造プロセスにおいて形成されたデポジション膜は、最後には除去されるものであるが、所望するエッチング加工を行うためのマスクのような役割を有している。デポジション膜の膜厚が均一であれば、そのマスクの働きのバラツキを小さくすることができるので、エッチング加工の精度が向上する。

[0021] また、デポジション膜は、従来は化学気相成長法（CVD）で形成されることが多かったが、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法であれば、

エッチング装置を用いてデポジション膜を形成することができるので、半導体素子の製造工程を削減することが可能であり、生産性を向上させることができる。さらに、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法であれば、エッチング装置を用いても、パターンをエッチングすることなく、デポジション膜を形成することができる。よって、基板上に形成されたパターン形状が崩れにくい。

[0022] なお、本発明におけるデポジション膜を構成する主成分は、フルオロカーボンやフルオロカーボンの重合物である。このフルオロカーボン及びフルオロカーボンの重合物は、デポジションガス中の不飽和ハロンをプラズマ化して得られたデポジション性ラジカルによって生成したものである。

[0023] 以下、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法について、図面を参照しながらさらに詳細に説明する。

<基板>

本実施形態に係るデポジション膜の形成方法によってデポジション膜を形成する基板の種類は特に限定されるものではないが、例えば、シリコン基板等の半導体基板が挙げられる。

[0024] <パターン>

パターンとは、フォトリソグラフィー、ナノインプリント等の回路形成技術やプラズマエッチングを用いて作製されたマスクを用いて形成されるものである。パターンを構成する材料は、炭素含有材料、ケイ素含有材料、及び金属含有材料のうちの少なくとも一種である。パターンを構成する材料は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 炭素含有材料とは、炭素原子を有する化合物を意味し、その例としては、アモルファスカーボン（C）、フォトレジストが挙げられる。

フォトレジストは、溶解性をはじめとする物性が光や電子線などによって変化する感光性の組成物のことを意味する。例えば、g線用、h線用、i線用、KrF用、ArF用、F2用、EUV用などのフォトレジストが挙げられる。フォトレジストの組成は、半導体製造工程で一般的に使用されるもの

であれば特に限定されるものではないが、例えば、鎖状オレフィン、環状オレフィン、（メタ）アクリロイル基含有化合物、エポキシ基含有化合物、シロキサン、及び多官能アルコール（例えばグリコール）から選ばれる少なくとも一種のモノマーから合成されるポリマーを含有する組成物が挙げられる。なお、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方の基を意味する。

[0026] ケイ素含有材料とは、ケイ素原子を有する化合物又はシリコン単体を意味し、ケイ素原子を有する化合物の例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のケイ素化合物が挙げられる。

酸化ケイ素とは、ケイ素及び酸素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては二酸化ケイ素（ SiO_2 ）を挙げることができる。酸化ケイ素の純度は特に限定されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

[0027] 窒化ケイ素とは、ケイ素及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としては Si_3N_4 を挙げることができる。窒化ケイ素の純度は特に限定されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

金属含有材料とは、金属原子若しくは金属イオンを有する化合物、金属単体、又は合金を意味し、金属原子若しくは金属イオンを有する化合物の例としては、金属酸化物が挙げられる。金属の例としては、ハフニウム、タンゲステン、アルミニウム、ジルコニウム、コバルト、スズ、ルテニウム、ニッケルが挙げられる。

[0028] 図2の例に示すように、基板21上に形成されるパターン22の断面は、通常は略矩形であり、基板21の表面と略平行な頭頂面31と基板21の表面と略垂直をなす側壁面32を有しているので、頭頂面31上と側壁面32上にデポジション膜40が形成される。また、基板21の表面には、パターン22が形成されていない部分が存在するので、この部分上にもデポジション膜40が形成される。

[0029] 本実施形態においては、基板 2 1 上に形成されたデポジション膜 4 0のうち、パターン 2 2 の頭頂面 3 1 上に形成された部分を頭頂部 4 1 とし、パターン 2 2 の側壁面 3 2 上に形成された部分を側壁部 4 2 とし、基板 2 1 の表面のうちパターン 2 2 が形成されていない部分 3 3 に形成された部分を底部 4 3 とする。

[0030] <デポジションガス>

本実施形態に係るデポジション膜の形成方法においては、不飽和ハロンを含有するガスをデポジションガスとして使用する。この不飽和ハロンは、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ炭素原子の数が 2 個又は 3 個である不飽和化合物である。

[0031] デポジション膜の形成過程においては、デポジションガスをプラズマ化してプラズマを発生させ、デポジションの反応に寄与するプラズマの活性種（デポジション性ラジカル）によってデポジション膜を形成するが、不飽和ハロンが臭素原子を有するので、デポジション性ラジカルから炭化臭素化合物が生成する。

[0032] デポジションガスとしてフルオロカーボンガスを用いた場合は、デポジション性ラジカルから炭化フッ素化合物が生成するが、炭化臭素化合物と炭化フッ素化合物を比較すると、炭化臭素化合物の方が沸点がより低くデポジションが堆積しやすい。よって、デポジションガスとしてフルオロカーボンガスを用いた場合と比べると、パターンの側壁面へのデポジションの堆積量が多くなる。

[0033] 不飽和ハロンの種類は、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ炭素原子の数が 2 個又は 3 個である不飽和化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、化学式 $C_2H_xBrF_{(3-x)}$ で表され、該化学式中の x が 0、1、又は 2 である不飽和ハロンや、化学式 $C_3H_yBrF_{(5-y)}$ で表され、該化学式中の y が 0 以上 4 以下の整数である不飽和ハロンが挙げられる。

[0034] 化学式 $C_2H_xBrF_{(3-x)}$ で表され、該化学式中の x が 0、1、又は 2 である

不飽和ハロンの例としては、ブロモトリフルオロエチレン (C_2BrF_3)、(E)-1-ブromo-2-フルオロエチレン (C_2H_2BrF)、1-ブromo-1-フルオロエチレン (C_2H_2BrF) が挙げられる。

[0035] 化学式 $C_3H_yBrF_{(5-y)}$ で表され、該化学式中の y が 0 以上 4 以下の整数である不飽和ハロンの例としては、2-ブromoペンタフルオロプロペン (C_3BrF_5)、ブromoフルオロシクロプロペン (C_3H_2BrF)、3-ブromo-2-フルオロプロペン (C_3H_4BrF)、3-ブromo-3,3-ジフルオロプロペン ($C_3H_3BrF_2$)、2-ブromo-3,3,3-トリフルオロプロペン ($C_3H_2BrF_3$)、1-ブromo-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (C_3HBrF_4) が挙げられる。

[0036] これらの不飽和ハロンの中でも、炭素原子の数が 2 個である不飽和ハロンがより好ましく、化学式 $C_2H_xBrF_{(3-x)}$ で表され、該化学式中の x が 0、1、又は 2 である不飽和ハロンがさらに好ましい。

不飽和ハロンは、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0037] デポジションガスは、不飽和ハロンのみで形成されているガスでもよいが、不飽和ハロンと不活性ガスとを含有する混合ガスであってもよい。

不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス (N_2)、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、及びキセノン (Xe) が挙げられる。これら不活性ガスは、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0038] また、デポジションガスは、フルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、及び水素ガス (H_2) から選ばれる少なくとも一種（以下、「添加剤ガス」と記すこともある。）をさらに含有する混合ガスであってもよい。すなわち、デポジションガスは、不飽和ハロンと添加剤ガスを含有する混合ガスであってもよいし、不飽和ハロンと不活性ガスと添加剤ガスを含有する混合ガスであってもよい。デポジションガスが添加剤ガスを含有していれば、デポジション膜の形状をより良好にすることができる。添加剤ガスは、1 種を単

独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。添加剤ガスの添加量は、不飽和ハロンに対して0体積%以上200体積%以下であることが好ましく、50体積%以上100体積%以下であることがより好ましい。

[0039] フルオロカーボンの例としては、四フッ化炭素 (CF_4)、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン (C_4F_6)、オクタフルオロシクロブタン (C_4F_8)、及びオクタフルオロシクロペンテン (C_5F_8) が挙げられる。

ハイドロフルオロカーボンの例としては、トリフルオロメタン (CHF_3)、ジフルオロメタン (CH_2F_2)、及びフルオロメタン (CHF_3) が挙げられる。

[0040] デポジションガス中の不飽和ハロンの濃度は特に限定されるものではなく、0体積%超過100体積%以下とすることができる。ただし、パターンがエッチングされ難くするとともに、デポジション性ラジカルをより多く生成させるためには、デポジションガス中の不飽和ハロンの濃度は3体積%以上70体積%以下とすることが好ましい。また、デポジション膜の膜厚の調整を容易にするためには、デポジションガス中の不飽和ハロンの濃度は5体積%以上15体積%以下とすることがより好ましい。

[0041] <デポジション工程>

本実施形態に係るデポジション膜の形成方法におけるデポジション工程は、エッチング装置等を用いて、デポジションガスをプラズマ化してプラズマを発生させることによって実施される。デポジションガスをプラズマ化するプラズマ源の種類は特に限定されるものではなく、市販されているプラズマ発生装置を用いればよい。例えば、誘導結合プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma)、容量結合プラズマ (CCP: Capacitively Coupled Plasma) 等の高周波放電プラズマが挙げられる。

[0042] なお、後に詳述する図1のプラズマエッチング装置は、ICPをプラズマ源とするプラズマエッチング装置である。

また、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法においては、プラズマ

発生室と基板を設置するチャンバーとを分けて、チャンバー外のプラズマ発生室でプラズマを発生させてもよい（すなわち、遠隔プラズマを用いてもよい）。

[0043] デポジション工程を実施する際には、例えば、プラズマエッチング装置のチャンバー内に設置された少なくとも1つの電極のうち第1の電極（例えば下部電極）の上に、パターンが形成された基板を載置し、チャンバー内にデポジションガスを導入する。そして、デポジションガスをプラズマ化してプラズマを発生させるとともに、第1の電極に特定のパワー密度以下（パワー密度 0 W/cm^2 を含む）のバイアスパワーを印加すると、基板上にデポジション膜が形成される。なお、プラズマ発生装置がICP又はCCPである場合は、第1の電極はICP、CCPの下部電極である。また、プラズマ発生装置がCCPである場合は、第1の電極に対向する第2の電極を備え、第2の電極はCCPの上部電極である。

[0044] 本実施形態に係るデポジション膜の形成方法におけるデポジションガスの使用量、例えば、プラズマエッチング装置においてデポジション工程が行われるチャンバーへのデポジションガスの総流量は、チャンバーの内容積、排気能力、及びプロセス圧力等に応じて調整するとよい。

[0045] [デポジション工程の条件]

本実施形態に係るデポジション膜の形成方法におけるデポジション工程の圧力条件は特に限定されるものではないが、基板の表面に均一な膜厚のデポジション膜を形成するという観点から、 0.2 Pa 以上 133.3 Pa 以下であることが好ましく、 1 Pa 以上 13.3 Pa 以下であることがより好ましく、 1 Pa 以上 10 Pa 以下であることがさらに好ましく、 1 Pa 以上 5 Pa 以下であることが特に好ましい。

圧力が高いとデポジション膜の底部の膜厚が不十分となりやすいが、上記の範囲内であれば、十分な膜厚の底部が得られやすく、また、頭頂部及び底部と同程度の膜厚の側壁部が得られやすい。

[0046] プラズマエッチング装置においては、例えばRF（radio frequency）コイ

ルに高周波のソースパワーを印加して電界及び磁界を形成することにより、デポジションガスをプラズマ化してプラズマを発生させることができる。ソースパワーの大きさは特に限定されるものではないが、0W超過3000W以下とすることが好ましく、100W以上1500W以下とすることがより好ましく、200W以上1000W以下とすることがさらに好ましい。ソースパワーの大きさが上記の数値範囲内であれば、パターンのエッチングを抑制しつつ均一な膜厚のデポジション膜を十分な速度で形成することができる。

- [0047] プラズマ発生装置がCCPである場合のように第2の電極が存在する場合は、第2の電極に印加するパワーのパワー密度は、0W/cm²超過10W/cm²以下とすることが好ましく、0.3W/cm²以上5W/cm²以下とすることがより好ましく、0.6W/cm²以上3W/cm²以下とすることがさらに好ましい。なお、第2の電極に印加するパワーのパワー密度とは、第2の電極の電極面に印加される単位面積当たりのパワーである。
- [0048] 本実施形態に係るデポジション膜の形成方法におけるデポジション工程の温度条件は特に限定されるものではないが、デポジション膜の形成時の基板の温度は、-20℃以上250℃以下とすることが好ましく、-20℃以上100℃以下とすることがより好ましく、0℃以上70℃以下とすることがさらに好ましい。デポジション膜の形成時の基板の温度が上記の数値範囲内であれば、デポジション膜が剥離しにくい上、デポジション膜がエッチングされにくい。
- [0049] デポジション膜の形成時には、電極（第1の電極）に印加するバイアスパワーのパワー密度を、0W/cm²とするか、又は、0W/cm²超過0.5W/cm²以下とすることが必要がある。そして、デポジション膜の形成時にエッチングが進行することを抑制するためには、電極（第1の電極）に印加するバイアスパワーのパワー密度を0W/cm²超過0.3W/cm²以下とすることが好ましく、0W/cm²超過0.2W/cm²以下とすることがより好ましい。なお、電極（第1の電極）に印加するバイアスパワーのパワー密度とは、電

極（第１の電極）の電極面に印加される単位面積当たりのパワーである。

[0050] これらデポジション工程の条件、すなわち、ソースパワー、バイアスパワー、基板の温度、圧力、デポジションガス中の不飽和ハロンの濃度などを適宜設定してデポジション工程を実施し、デポジション膜を形成することにより、デポジション膜の膜厚の均一性をより高めることが可能である。

[0051] [エッチング装置]

以下に、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法を実施可能なプラズマエッチング装置の一例を、図１を参照しながら説明する。また、図１に示すプラズマエッチング装置を用いて、パターンが形成された基板の表面にデポジション膜を形成する方法の例について説明する。図１のプラズマエッチング装置は、ＩＣＰをプラズマ源とするプラズマエッチング装置である。まず、図１のプラズマエッチング装置について説明する。

[0052] 図１のプラズマエッチング装置は、内部でデポジション膜の形成が行われるチャンバー１と、デポジション膜を形成する基板２０をチャンバー１の内部に支持する対向電極の下部電極２（「第１の電極」に相当する）と、対向電極にバイアスパワーを印加するバイアスパワー用電源（図示せず）と、デポジションガスをプラズマ化するための電界及び磁界をチャンバー１の内部に形成するＲＦコイル１５と、ＲＦコイル１５に高周波のソースパワーを印加するソースパワー用電源（図示せず）と、チャンバー１の内部を減圧する真空ポンプ１３と、チャンバー１の内部の圧力を測定する圧力計１４と、プラズマの発生に伴い生じるプラズマ発光を取り込むセンサー１６と、センサー１６で取り込んだプラズマ発光（例えば紫外域から可視域までの波長の光）を分光してプラズマ発光の時間的变化をモニターする分光器１７と、を備えている。

[0053] 基板２０の一例を図２に示す。図２は、表面上にパターン２２が形成されたシリコン製の基板２１の模式的断面図である。このパターン２２は、炭素含有材料、ケイ素含有材料、及び金属含有材料のうちの少なくとも一種（例えば、フォトリソグ、酸化ケイ素、窒化ケイ素、金属酸化物など）で構成

されている。

- [0054] センサー 16 としては、例えば、CCD (Charge-Coupled Device) イメージセンサーを用いることができる。ただし、センサー 16 と分光器 17 を設ける代わりに、チャンバー 1 に覗き窓を設けて、その覗き窓からチャンバー 1 の内部を目視で観察し、プラズマ発光の時間的変化を確認してもよい。
- [0055] また、チャンバー 1 は、チャンバー 1 の内部にデポジションガスを供給するデポジションガス供給部を備えている。デポジションガス供給部は、不飽和ハロンガスを供給する不飽和ハロンガス供給部 3 と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部 4 と、不飽和ハロンガス供給部 3 とチャンバー 1 を接続するデポジションガス供給用配管 11 と、デポジションガス供給用配管 11 の中間部に不活性ガス供給部 4 を接続する不活性ガス供給用配管 12 と、を有している。
- [0056] そして、デポジションガスとして不飽和ハロンガスをチャンバー 1 に供給する場合には、不飽和ハロンガス供給部 3 からデポジションガス供給用配管 11 に不飽和ハロンガスを送り出すことにより、デポジションガス供給用配管 11 を介して不飽和ハロンガスがチャンバー 1 に供給されるようになっている。
- [0057] デポジションガスを供給する以前のチャンバー 1 内の圧力は、デポジションガスの供給圧力以下、又は、デポジションガスの供給圧力よりも低圧であれば特に限定されるものではないが、例えば、 10^{-5} Pa 以上 100 kPa 未満であることが好ましく、1 Pa 以上 80 kPa 以下であることがより好ましい。
- [0058] また、デポジションガスとして不飽和ハロンガスと不活性ガスの混合ガスを供給する場合には、不飽和ハロンガス供給部 3 からデポジションガス供給用配管 11 に不飽和ハロンガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部 4 からデポジションガス供給用配管 11 に不活性ガス供給用配管 12 を介して不活性ガスを送り出す。これにより、デポジションガス供給用配管 11 の中間部において不飽和ハロンガスと不活性ガスが混合されて混合ガスとなり、こ

の混合ガスがデポジションガス供給用配管 11 を介してチャンバー 1 に供給されるようになっている。

[0059] なお、デポジションガスとして不飽和ハロンガスと不活性ガスと上記添加剤ガスの混合ガスを供給する場合には、デポジションガス供給部の構成を、不飽和ハロンガス供給部 3、不活性ガス供給部 4、デポジションガス供給用配管 11、及び不活性ガス供給用配管 12 とともに添加剤ガス供給部及び添加剤ガス供給用配管を有する構成として、デポジションガスとして不飽和ハロンガスと不活性ガスの混合ガスを供給する場合と同様の操作を行えばよい。

[0060] このようなプラズマエッチング装置を用いてデポジション膜の形成を行う場合には、チャンバー 1 の内部に配された下部電極 2 の上に基板 20 を載置し、真空ポンプ 13 によりチャンバー 1 の内部の圧力を例えば 1 Pa 以上 10 Pa 以下に減圧した後に、デポジションガス供給部によりチャンバー 1 の内部にデポジションガスを供給する。下部電極 2 は、対向電極を構成する 2 つの電極のうち的一方である。

[0061] そして、RF コイル 15 に高周波（例えば 13.56 MHz）のソースパワーを印加すると、チャンバー 1 の内部に電界及び磁界が形成されることで電子が加速し、この加速した電子がデポジションガス中の不飽和ハロン分子と衝突して新たにイオンと電子が生成され、その結果放電が起こりプラズマが形成される。プラズマの発生は、センサー 16 及び分光器 17 を用いて確認することができる。

[0062] プラズマが発生すると、基板 20 の表面上にデポジション膜が形成される。図 2 を参照しながら詳述する。プラズマの活性種（デポジション性ラジカル）は、特定のパワー密度以下（パワー密度 0 W/cm^2 を含む）のバイアスパワーが印加された対向電極の間に生じる電位差によって、対向電極間に形成された電界の方向に引き付けられるので（すなわち異方性を有するので）、エッチング装置を用いてデポジション膜を形成すると、パターンの側壁面にはデポジションが堆積しにくく、膜厚の均一性を向上させたデポジション

膜を形成することは容易ではない。

- [0063] しかしながら、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法であれば、下部電極 2（第 1 の電極）に印加するバイアスパワーのパワー密度が、 0 W/cm^2 であるか、又は、 0 W/cm^2 超過 0.5 W/cm^2 以下であるので、異方向性が弱くなり、パターンの側壁面にもデポジションが堆積しやすい。よって、パターン 2 2 の頭頂面 3 1 及び側壁面 3 2、並びに、基板 2 1 の表面のうちパターン 2 2 が形成されていない部分 3 3 に、均一にデポジション膜 4 0 が形成される。
- [0064] すなわち、基板 2 1 上に形成されたデポジション膜 4 0 のうち、頭頂面 3 1 上に形成された部分である頭頂部 4 1 と、側壁面 3 2 上に形成された部分である側壁部 4 2 と、基板 2 1 の表面のうちパターン 2 2 が形成されていない部分 3 3 に形成された部分である底部 4 3 は、図 2 に示すように膜厚が均一になる。
- [0065] なお、前述したように、デポジション膜 4 0 は、側壁部 4 2 の少なくとも一部分が、隣接し相対するパターン 2 2、2 2 の側壁面 3 2、3 2 の間に形成された間隙 G を埋めるように形成されている膜であってもよい（図 3 を参照）。図 3 から分かるように、間隙 G にデポジション膜 4 0（側壁部 4 2）が充填されている。側壁部 4 2 のうち間隙 G を埋めるように形成されている部分においては、側壁部 4 2 と底部 4 3 が一体となっている場合がある。
- [0066] 隣接し相対するパターンの側壁面同士の間隙を側壁部が埋めるようにデポジション膜を形成する技術（以下、上記間隙を側壁部が埋めるようにデポジション膜を形成するプロセスを「埋め込み」、上記間隙を埋めるように形成された側壁部を「埋め込み部」と記すこともある。）の利用例として、半導体微細加工技術であるダブルパターニングが挙げられる。
- [0067] ダブルパターニングでは、埋め込み後にエッチング処理を行って、元のパターン 1 2 2（第 1 のパターン 1 2 2 A と第 2 のパターン 1 2 2 B からなる）の上に堆積したデポジション膜 1 4 0 を除去するが、埋め込み部の上面（基板の表面と略平行な面）に凹み 1 5 0 が存在すると（図 4 を参照）、エッ

チング処理後に埋め込み部の上面が第2のパターン122Bの上面よりも低くなってしまう(図5を参照)。

- [0068] ダブルパターンングでは、元のパターン122Aと、新たなパターンをなす埋め込み部とをエッチングマスクとして、元のパターン122Bと基板上の下層膜120をさらにエッチングするので(図6を参照)、埋め込み部の上面が第2のパターン122Bの上面よりも低いと、エッチングマスクの厚さにバラツキがあることになる。エッチングマスクの厚さにバラツキがあると、下層膜120のエッチング後の形状のバラツキの要因となるため、望ましくない。このような理由から、埋め込み部の上面には凹みが存在せず、埋め込み部(側壁部42)の上面は、図3に示すように平坦であることが好ましい。
- [0069] 側壁部が間隙を埋めるようにデポジション膜を形成する場合のデポジション工程の条件は、前述のデポジション工程の条件と同様であるが、バイアスパワーが強いほど埋め込み部の上面が平坦になりやすい傾向があるため、バイアスパワーのパワー密度は $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 超過 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $0.3\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。
- [0070] また、埋め込みが行われる間隙を形成するパターンに関しては、間隙の大きさ(幅)に対するパターンの高さの比(以下、「アスペクト比」と記す)が大きいと、パターンの側壁面にデポジションが堆積しにくくなり、デポジションが間隙を完全に埋めることが難しくなる。よって、アスペクト比は0超過15以下であることが好ましく、0.5以上5以下であることがより好ましく、1以上3以下であることがさらに好ましい。
- [0071] さらに、埋め込みのプロセス時間については、以下のとおりである。埋め込みが行われる間隙の大きさを $X\text{ (nm)}$ とし、側壁部のデポジション速度を $Y\text{ (nm/s)}$ とする。プロセス時間は、デポジションが間隙を完全に埋める程度の時間を最低でも必要とし、また、埋め込み部の上面が平坦になっ

た後のデポジションは不要である。よって、プロセス時間は、 $(X/2)/Y$ 秒以上 $6 \times (X/2)/Y$ 秒以下であることが好ましく、 $2 \times (X/2)/Y$ 秒以上 $5 \times (X/2)/Y$ 秒以下であることがより好ましく、 $3 \times (X/2)/Y$ 秒以上 $4 \times (X/2)/Y$ 秒以下であることがさらに好ましい。つまり、埋め込みのプロセス時間は、間隙を側壁部がちょうど埋めるのに要する時間の1倍以上6倍以下が好ましく、2倍以上5倍以下がより好ましく、3倍以上4倍以下がさらに好ましい。

[0072] さらに、埋め込み部の上面に形成される凹み50の深さ(凹み量)については、以下のとおりである。パターン22の高さHに対する凹み量Cの比を、凹み比と定義する(図7を参照)。凹み比は、0以上0.1以下であることが好ましく、0以上0.05以下であることがより好ましく、0以上0.01以下であることがさらに好ましい。

[0073] デポジション膜40は、デポジションガスである不飽和ハロンに由来するものである。例えば、不飽和ハロンが1-ブロモ-1-フルオロエチレンである場合は、1-ブロモ-1-フルオロエチレンがプラズマによって分解して CF_2 が生成し、この CF_2 からポリテトラフルオロエチレンが生成する。そして、生成したポリテトラフルオロエチレンが基板21上に堆積してデポジション膜40が形成される。

[0074] デポジションガスのチャンバー1への供給量や、デポジションガス(混合ガス)中の不飽和ハロンガスの濃度は、デポジションガス供給用配管11及び不活性ガス供給用配管12にそれぞれ設置されたマスフローコントローラー(図示せず)で不飽和ハロンガス及び不活性ガスの流量をそれぞれ制御することによって調整することができる。

[0075] また、本実施形態に係るデポジション膜の形成方法は、以下に説明するような深掘リエッチングを行う際に使用することができる。深掘リエッチングの一例について、図8~12を参照しながら説明する。

深掘リエッチングによるエッチングの対象であるエッチング対象物(例えば酸化ケイ素)からなる膜23をシリコン基板等の基板21の上に成膜し、

その膜 2 3 の上に例えば炭素含有材料（例えばフォトレジスト）からなるパターン 2 2 を形成して、パターン 2 2 が形成された基板 2 1 を得る（図 8 を参照）。

[0076] このパターン 2 2 が形成された基板 2 1 に対して深掘リエッチングを行うが、まず第 1 のエッチング工程を行って膜 2 3 にパターン 2 2 を転写し、凹部 2 4 を形成する（図 9 を参照）。第 1 のエッチング工程に続いて、パターン 2 2 が形成された基板 2 1 に対して第 1 のデポジション工程を行って、パターン 2 2 の頭頂面上及び側壁面上と凹部 2 4 の側面上とにデポジション膜 4 0 を形成する（図 1 0 を参照）。第 1 のデポジション工程においては、例えばブロモトリフルオロエチレン等の不飽和ハロンを含有するデポジションガスを使用する。

[0077] 次に、第 1 のデポジション工程に続いて、パターン 2 2 が形成された基板 2 1 に対して第 2 のエッチング工程を行って、凹部 2 4 の深さをさらに大きくする（図 1 1 を参照）。このとき、凹部 2 4 が深掘りされるとともに、パターン 2 2 の頭頂面上及び側壁面上と凹部 2 4 の側面上とに形成されていたデポジション膜 4 0 が除去される。

[0078] 次に、第 2 のエッチング工程に続いて、パターン 2 2 が形成された基板 2 1 に対して第 2 のデポジション工程を行って、第 1 のデポジション工程と同様にして、パターン 2 2 の頭頂面上及び側壁面上と凹部 2 4 の側面上とにデポジション膜 4 0 を形成する（図 1 2 を参照）。

[0079] このように、エッチング工程とデポジション工程を交互に繰り返し行うことによって、深掘リエッチングを行うことが可能である。その際のエッチング工程においては、パターン 2 2 の頭頂面上に形成されているデポジション膜 4 0 によって、パターン 2 2 の厚さの減少が抑制される。また、凹部 2 4 の側面上に形成されているデポジション膜 4 0 によって、凹部 2 4 の側面がエッチングされて凹部 2 4 の径方向（すなわち、深さ方向に直交する方向）の大きさが拡大すること（ボーイング）が抑制される。そして、パターン 2 2 の厚さの減少や凹部 2 4 のボーイングが抑制されることから、この深掘り

エッチングによれば、一定の形状の凹部 2 4 が形成されやすい。

[0080] エッチング工程において生じるボーイングの量（以下、「ボーイング量」と記すこともある）は、小さいことが望ましく、 -30 nm 以上 30 nm 以下であることが好ましく、 -10 nm 以上 10 nm 以下であることがより好ましく、 -5 nm 以上 5 nm 以下であることがさらに好ましい。

[0081] ここで、ボーイング量とは、以下のとおりに定義されるものである。図 1 3 を参照しながら説明する。深掘りエッチングによるエッチングの対象であるエッチング対象物からなる膜 2 3 が基板 2 1 の上に積層されており、その膜 2 3 の上にパターン 2 2 が形成されている。そして、膜 2 3 には、エッチングによりパターン 2 2 が転写されてなる凹部 2 4 が形成されている。この凹部 2 4 は、膜 2 3 を厚さ方向に貫通する貫通孔である。この凹部 2 4 のトップ部 2 4 t の直径、すなわち、パターン 2 2 と膜 2 3 の境界部分の直径を D_t とし、凹部 2 4 のボーイング部 2 4 b の直径、すなわち、ボーイングが生じている凹部 2 4 の側面のうち、凹部 2 4 の径方向（凹部 2 4 の深さ方向に対して直交する方向）に最も大きくエッチングされた部分の直径を D_b とする。このとき、ボーイング部 2 4 b の直径 D_b からトップ部 2 4 t の直径 D_t を差し引いた値を、ボーイング量と定義する。

[0082] エッチングにより凹部 2 4 にボーイングが生じた場合は、以下のような不都合が生じるおそれがある。すなわち、エッチング後にパターン 2 2 を除去した後に、金属等の配線材料 2 5 を凹部 2 4 の内部に装入した際に、凹部 2 4 のボーイング部 2 4 b 等に、ボイド又はシームと呼ばれる隙間 2 6 が発生するおそれがある（図 1 4 を参照）。

[0083] 金属等の配線材料 2 5 を凹部 2 4 の内部に装入した後は、基板 2 1 は余分な配線材料 2 5 を研磨する研磨工程や洗浄工程に供されるが、凹部 2 4 内の配線材料 2 5 に隙間 2 6 が生じていると、研磨工程や、研磨工程後の洗浄工程において、研磨工程で使用される研磨剤や洗浄工程で使用される洗浄剤が隙間 2 6 内に残留し異物となりやすい（図 1 5 を参照）。このような異物は、ウエハの収率の低下や特性異常の発生の原因となる得るため、好ましく

ない。

実施例

[0084] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

(実施例 1)

図 1 のプラズマエッチング装置と略同様の構成を有するサムコ株式会社製の ICP エッチング装置 R I E - 2 0 0 i P を用いて、基板の表面に対するデポジション膜の形成を行った。

[0085] この基板は、図 2 の基板と略同様の構成を有している。すなわち、シリコン基板の上に、酸化ケイ素で構成されたライン状のパターンが形成されている。このパターンの断面形状は略矩形であり、その厚さ（高さ）は 3 0 0 n m である。この基板は、以下のようにして作製されたものである。

[0086] シリコン基板の上に膜厚 3 0 0 n m の酸化ケイ素膜を形成し、この酸化ケイ素膜の上に、幅 2 5 0 n m のラインアンドスペースでパターンニングされたレジストパターン（図示せず）を形成した。レジストパターンは、K r F レジストを用いてフォトリソグラフィーにより形成した。このレジストパターンをマスクとして用いて、プラズマエッチングにより酸化ケイ素膜をエッチングして、酸化ケイ素で構成されたライン状のパターンを形成した。その後、残留しているレジストパターンを酸素プラズマにより除去した。

[0087] エッチング装置のチャンバーの内部の体積は 4 6 0 0 0 c m³ であり、デポジションガスはブロモトリフルオロエチレンガスとアルゴンの混合ガスである。マスフローコントローラーによりブロモトリフルオロエチレンガスの流量を 1 0 s c c m、アルゴンの流量を 9 0 s c c m とすることにより、デポジションガス中のブロモトリフルオロエチレンガスの濃度を 2 0 体積％に調整した。ここで s c c m は、0℃、1 気圧の条件で規格化された 1 分間当たりの体積流量（c m³）である。

[0088] 上記のようにして作製した基板を、チャンバーの内部に設置された下部電極の上に載置した。下部電極の電極面積は、3 2 4 c m² である。そして、チャンバーの内部のプロセス圧力を 3 P a、ソースパワーを 5 0 0 W、バイア

スパワーを50W、基板の温度を20℃とした上、ブロモトリフルオロエチレンガスの流量、アルゴンの流量、プロセス圧力、ソースパワー、及びバイアスパワーをそれぞれ常時モニターし、それぞれの設定値と実行値に差がないことを確認しながら、10分間デポジション膜の形成を行った。プラズマの発生は、センサー又は目視でプラズマ発光の時間的变化をモニターすることによって確認した。なお、上記の処理条件は、パターンがエッチングされないようにすることに留意して設定したものである。

[0089] デポジション膜の形成が終了したら、エッチング装置のチャンバーから基板を取り出し、取り出した基板を、ダイヤモンドカッターを用いて切断面が観察面になるように切り出し、縦5mm×横3mm程度のサイズの矩形の小片を作製した。株式会社日立ハイテク製の走査電子顕微鏡（SEM）を用いて倍率100000倍で小片を分析して、デポジション膜の膜厚を測定した。膜厚の測定は、デポジション膜の頭頂部、側壁部、及び底部について行った（図2を参照）。そして、側壁部の膜厚に対する頭頂部の膜厚の比、及び、側壁部の膜厚に対する底部の膜厚の比を、それぞれ算出した。結果を表1に示す。

[0090]

[表1]

	デポジションガス					基板の 温度 (°C)	チャンバー 内の圧力 (Pa)	ソースパワーの パワー密度 (W/cm ²)	ハイパワーの パワー密度 (W/cm ²)	デポジション 時間 (s)	デポジション膜の膜厚			膜厚の比 ^{*1)}	
	C ₂ BrF ₅ (sccm)	C ₂ H ₂ BrF (sccm)	C ₄ F ₆ (sccm)	OF ₄ (sccm)	Ar (sccm)						頭頂部 (nm)	側壁部 (nm)	底部 (nm)	頭頂部	底部
実施例1	10	—	—	—	90	20	3	1.54	0.15	600	66	44	56	1.5	1.3
実施例2	—	10	—	—	40	20	3	0.93	0.15	120	96	62	82	1.5	1.3
実施例3	—	10	—	—	40	20	3	0.93	0.46	120	72	67	51	1.1	0.8
実施例4	—	10	—	5	40	20	3	0.93	0.46	120	86	65	82	1.3	1.3
実施例5	—	50	—	—	—	20	3	0.93	0.15	120	97	74	68	1.3	0.9
実施例6	—	10	—	—	40	20	3	1.54	0.15	120	60	54	45	1.1	0.8
実施例7	—	10	—	—	40	20	1	0.93	0.15	120	86	66	59	1.3	0.9
実施例8	—	10	—	—	40	0	3	0.93	0.15	120	92	69	75	1.3	1.1
実施例9	—	5	—	—	20	20	3	0.93	0.15	120	28	29	22	1.0	0.8
実施例10	—	5	—	—	20	20	3	0.93	0.15	800	142	125	113	1.1	0.9
実施例11	10	—	—	—	40	20	3	0.93	0	120	135	45	116	3.0	2.5
実施例12	—	10	—	—	40	20	3	0.93	0	120	102	45	69	2.3	1.5
実施例13	—	5	—	—	45	20	3	0.93	0	120	60	25	37	2.4	1.5
実施例14	—	5	—	—	20	20	3	0.93	0	120	75	25	40	3.0	1.6
比較例1	—	—	10	—	40	20	3	0.93	0	120	110	23	70	4.7	3.0
比較例2	—	10	—	—	40	20	3	0.93	1.85	120	0	60	0	—	—
比較例3	10	—	—	—	90	20	2	1.54	0.82	600	0	71	0	—	—

* 1) 側壁部の膜厚を1とした場合の頭頂部、底部の膜厚の比である。

[0091] (実施例2～14及び比較例1～3)

デポジションガスの種類及び流量並びに各種処理条件を、表 1 に記載のとおりとした点以外は、実施例 1 と同様にしてデポジション膜の形成を行った。そして、実施例 1 と同様にしてデポジション膜の膜厚を測定し、膜厚の比を算出した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 のデポジションガスの欄に記載されている「 C_2H_2BrF 」は 1-ブロモ-1-フルオロエチレンであり、「 C_4F_6 」はヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンである。

[0092] 比較例 1 は、デポジションガスが不飽和ハロンを含有していない例であるが、パターンの頭頂面と側壁面との間の角部にデポジションが堆積しにくいいため、頭頂面上にデポジションが庇状に堆積するオーバーハングが生じた。また、デポジション膜の側壁部の膜厚が、頭頂部及び底部の膜厚と比較して小さかった。これは、エッチング装置を用いてデポジション膜を形成すると異方性が強くなるため、パターンの側壁面へのデポジションの堆積性が低くなることに起因している。

[0093] 比較例 2 は、実施例 2 に対してバイアスパワーが大きい例であるが、エッチングが進行してしまい、頭頂部の膜厚は薄く、底部に至っては、デポジション膜は堆積せずシリコン基板がエッチングされてしまった。

比較例 3 もバイアスパワーが大きい例であるが、比較例 2 と同様にエッチングが進行した。

[0094] これに対して実施例 1 ～ 9 は、パターンの頭頂面と側壁面との間の角部にも十分にデポジションが堆積しているため、頭頂面上にデポジションが庇状に堆積するオーバーハングは生じなかった。そして、側壁部の膜厚に対する頭頂部の膜厚の比、及び、側壁部の膜厚に対する底部の膜厚の比についても、1 に近い数値であり、比較例 1 ～ 3 に比べて頭頂部、側壁部、底部の厚さが均一なデポジション膜が形成されていることが分かる。

[0095] 実施例 10 は、実施例 9 に対してデポジション時間を長くして、隣接し相対するパターン間の側壁面に間に形成された間隙を側壁部が埋めるように、デポジション膜を形成した例である。実施例 10 のデポジション時間は、上記間隙を側壁部が埋めるのに要する時間の 1.5 倍とした。

[0096] 表1から、実施例10は、実施例1～9と同様に、比較例1～3に比べて頭頂部、側壁部、底部の厚さが均一なデポジション膜が形成されていることが分かる。なお、側壁部の厚さは、上記間隙の50%とした。また、底部の厚さは、上記間隙が側壁部で埋まっていない部分に形成された底部の厚さとした。

[0097] さらに、実施例10について、埋め込み部の上面に形成された凹みの凹み量を測定したところ、10nmであった。したがって、パターンの高さ(300nm)に対する凹み量の比である凹み比は0.03であるので、埋め込み部の上面が平坦であることが確認された。

[0098] 一方、バイアスパワーを印加しない(すなわち、バイアスパワーのパワー密度が $0\text{ W}/\text{cm}^2$ である)実施例11～14は、バイアスパワーのパワー密度が $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 超過 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下である実施例1～10よりも、側壁部の膜厚に対する頭頂部の膜厚の比、及び、側壁部の膜厚に対する底部の膜厚の比が若干大きかった。

[0099] (実施例15及び参考例1)

実施例15は、前述した深掘りエッチングの実施例である。実施例15に用いた基板は、図9の基板と略同様の構成を有している。すなわち、シリコン基板の上に厚さ $2\mu\text{m}$ の酸化ケイ素膜が形成されており、酸化ケイ素膜の上にフォトレジストからなるパターンがさらに形成されている。このパターンは、パターンを厚さ方向に貫通する貫通孔(凹部)を有している。この貫通孔の直径は250nmである。

[0100] 上記基板に対して、エッチング工程及びデポジション工程を交互に繰り返す深掘りエッチングを行った。すなわち、第1のエッチング工程、第1のデポジション工程、第2のエッチング工程、第2のデポジション工程、及び第3のエッチング工程を、この記載順で行った。

[0101] 第1、第2、第3のエッチング工程において使用したエッチングガスは、オクタフルオロシクロブタンと酸素ガスとアルゴンの混合ガスである。また、第1、第2のデポジション工程において使用したデポジションガスは、ブ

ロモトリフルオロエチレンのガスである。以下に、上記各工程のエッチング条件及びデポジション条件を記す。下記のとおり、第1、第2、第3のエッチング工程のエッチング条件は全て同一である。また、下記のとおり、第1、第2のデポジション工程のデポジション条件は同一である。

[0102] [第1、第2、第3のエッチング工程]

プラズマ源 : 容量結合プラズマ

圧力 : 4 Pa

RFパワー (27 MHz) : 1.85 W/cm² (電極面積324 cm²当たりの値)

RFパワー (2 MHz) : 6.17 W/cm² (電極面積324 cm²当たりの値)

オクタフルオロシクロブタンの流量 : 20 sccm

酸素ガスの流量 : 10 sccm

アルゴンの流量 : 400 sccm

基板の温度 : 20°C

エッチング時間 : 120秒

[0103] [第1、第2のデポジション工程]

プラズマ源 : 誘導結合プラズマ

圧力 : 1 Pa

ソースパワー : 0.93 W/cm² (電極面積324 cm²当たりの値)

バイアスパワー : 0.03 W/cm² (電極面積324 cm²当たりの値)

ブロモトリフルオロエチレンの流量 : 20 sccm

基板の温度 : 40°C

デポジション時間 : 120秒

[0104] 深掘リエッチングによって実施例15の基板に形成された凹部のトップ部の直径とボーイング部の直径 (図13を参照) を、電子顕微鏡を用いて測定

した。その結果、凹部のトップ部の直径は222 nm、凹部のボーイング部の直径は222 nmであった。したがって、ボーイング量は0 nmであった。

[0105] 参考例1は、実施例15に用いたものと同様の基板に対して、実施例15で行った深掘りエッチングのうち、デポジション工程は行わず、エッチング工程のみを360秒間行ったものである。参考例1についても、実施例15の場合と同様に、エッチングによって基板に形成された凹部のトップ部の直径とボーイング部の直径を、電子顕微鏡を用いて測定した。その結果、凹部のトップ部の直径は220 nm、凹部のボーイング部の直径は255 nmであった。したがって、ボーイング量は35 nmであった。

実施例15と参考例1のボーイング量を比較すると、参考例1よりも実施例15の方がボーイング量は小さかった。これにより、実施例15のようにエッチング工程とデポジション工程を繰り返し行えば、ボーイング量を低減できることが確認できた。

符号の説明

- [0106]
- 1・・・チャンバー
 - 2・・・下部電極
 - 3・・・不飽和ハロゲンガス供給部
 - 4・・・不活性ガス供給部
 - 11・・・デポジションガス供給用配管
 - 12・・・不活性ガス供給用配管
 - 13・・・真空ポンプ
 - 14・・・圧力計
 - 15・・・RFコイル
 - 16・・・センサー
 - 17・・・分光器
 - 20・・・基板
 - 21・・・基板

- 2 2 . . . パターン
- 3 1 . . . 頭頂面
- 3 2 . . . 側壁面
- 3 3 . . . 基板の表面のうちパターンが形成されていない部分
- 4 0 . . . デポジション膜
- 4 1 . . . 頭頂部
- 4 2 . . . 側壁部
- 4 3 . . . 底部

請求の範囲

- [請求項1] パターンが形成された基板上にデポジション膜を形成する方法であって、
- 電極の上に前記基板を載置して、前記電極にバイアスパワーを印加するか又は印加せず、デポジションガスをプラズマ化して得られたプラズマを用いて前記基板上にデポジション膜を形成するデポジション工程を備え、
- 前記パターンを構成する材料が、炭素含有材料、ケイ素含有材料、及び金属含有材料のうちの少なくとも一種であり、
- 前記デポジションガスが、フッ素原子、臭素原子、及び炭素原子を分子内に有し且つ前記炭素原子の数が2個又は3個である不飽和化合物である不飽和ハロンを含有し、
- 前記バイアスパワーを印加する場合は、前記電極に印加する前記バイアスパワーのパワー密度が $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 超過 $0.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であるデポジション膜の形成方法。
- [請求項2] 前記不飽和ハロンの前記炭素原子の数が2個である請求項1に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項3] 前記不飽和ハロンが化学式 $\text{C}_2\text{H}_x\text{B r F}_{(3-x)}$ で表される不飽和化合物であり、前記化学式中の x は0、1、又は2である請求項1又は請求項2に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項4] 前記デポジションガスが不活性ガスをさらに含有する請求項1又は請求項2に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項5] 前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、及びキセノンのうちの少なくとも一種である請求項4に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項6] 前記デポジションガスが、フルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、及び水素ガスから選ばれる少なくとも一種をさらに含有する請求項1又は請求項2に記載のデポジション膜の形成方法。

- [請求項7] 前記フルオロカーボンが、四フッ化炭素、ヘキサフルオロー 1, 3-ブタジエン、オクタフルオロシクロブタン、及びオクタフルオロシクロペンテンのうちの少なくとも一種である請求項 6 に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項8] 前記ハイドロフルオロカーボンが、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、及びフルオロメタンのうちの少なくとも一種である請求項 6 に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項9] 前記デポジション膜は、前記パターンの頭頂面上に形成された部分である頭頂部と、前記パターンの側壁面上に形成された部分である側壁部と、前記基板の表面のうち前記パターンが形成されていない部分に形成された部分である底部と、を有し、前記側壁部の膜厚に対する前記頭頂部の膜厚の比、及び、前記側壁部の膜厚に対する前記底部の膜厚の比が、いずれも 0.7 以上 1.6 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載のデポジション膜の形成方法。
- [請求項10] 前記デポジション膜は、前記パターンの側壁面上に形成された部分である側壁部を有し、前記側壁部の少なくとも一部分は、隣接し相対する前記パターンの側壁面同士の間隙を埋めるように形成されている請求項 1 又は請求項 2 に記載のデポジション膜の形成方法。