



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I745590 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：107116658 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : H01L21/3065(2006.01) H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/16 日本 2017-097569

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司(日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

法商液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE,  
SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE (FR)

法國

奧爾良大學(法國) UNIVERSITE D'ORLEANS (FR)

法國

法國國家科學研究中心(法國) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (FR)

法國

(72)發明人：田原慈 TAHARA, SHIGERU (JP)；占部繼一郎 URABE, KEIICHIRO (JP)；沈鵬  
SHEN, PENG (CN)；杜薩拉特 克里斬均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)；德  
馬尼佛 珍法蘭西司 DE MARNEFFE, JEAN-FRANCOIS (FR)；杜莎 雷米  
DUSSART, REMI (FR)；堤洛雪 湯瑪士 TILLOCHER, THOMAS (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2016-184725A

JP 2016-207768A

審查人員：林弘恩

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：13 共 46 頁

(54)名稱

蝕刻多孔質膜之方法

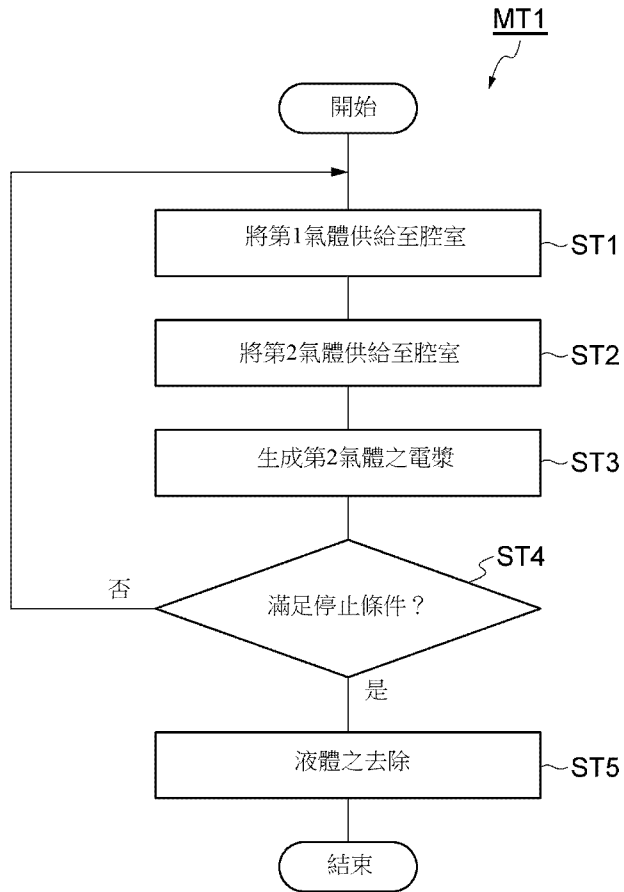
(57)摘要

一實施形態之方法包括如下步驟：(i)對腔室供給第 1 氣體，第 1 氣體為全氟四乙二醇二甲醚氣體；及(ii)與供給第 1 氣體之步驟同時地、或於供給第 1 氣體之步驟後，為了蝕刻多孔質膜而生成該多孔質膜之蝕刻用之第 2 氣體之電漿。腔室內之第 1 氣體之分壓、或對腔室僅供給第 1 氣體時之腔室內之第 1 氣體之壓力於供給第 1 氣體之步驟之執行中之被加工物之溫度下，高於在多孔質膜內產生第 1 氣體之毛細凝結之臨界壓力，且低於第 1 氣體之飽和蒸氣壓。

指定代表圖：

符號簡單說明：

MT1 . . . 方法



【圖1】



I745590

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

蝕刻多孔質膜之方法

## 【中文】

一實施形態之方法包括如下步驟：(i)對腔室供給第1氣體，第1氣體為全氟四乙二醇二甲醚氣體；及(ii)與供給第1氣體之步驟同時地、或於供給第1氣體之步驟後，為了蝕刻多孔質膜而生成該多孔質膜之蝕刻用之第2氣體之電漿。腔室內之第1氣體之分壓、或對腔室僅供給第1氣體時之腔室內之第1氣體之壓力於供給第1氣體之步驟之執行中之被加工物之溫度下，高於在多孔質膜內產生第1氣體之毛細凝結之臨界壓力，且低於第1氣體之飽和蒸氣壓。

## 【指定代表圖】

圖1

## 【代表圖之符號簡單說明】

MT1 方法

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

蝕刻多孔質膜之方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明之實施形態係關於一種蝕刻多孔質膜之方法。

### 【先前技術】

【0002】 半導體器件等電子器件有時使用多孔質膜。作為多孔質膜，例如使用SiOCH膜等以低介電常數材料形成之膜。於此種電子器件之製造中，進行如下處理：將藉由微影而形成為光阻之微細圖案視需要藉由電漿蝕刻而轉印至TiN膜、SiO<sub>2</sub>膜、或Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜等膜，藉此形成硬質遮罩，藉由電漿蝕刻而將該圖案轉印至多孔質膜。

【0003】 於多孔質膜之電漿蝕刻中，藉由在電漿處理裝置之腔室內使蝕刻用氣體激發而生成自由基，但自由基可能會侵入至多孔質膜之細孔內而對多孔質膜造成損傷。因此，需要抑制自由基向多孔質膜內侵入之技術。

【0004】 於專利文獻1中記載有一種抑制自由基向多孔質膜內侵入的技術。專利文獻1所記載之技術中，C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>氣體、C<sub>7</sub>F<sub>8</sub>氣體等氟碳氣體、碳化氫氣體、或含氧碳化氫氣體藉由毛細凝結而於多孔質膜內液化，成為液體。藉由以此種方式生成之液體，能抑制電漿蝕刻時自由基向多孔質膜內侵入。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2016-207768號公報

**【發明內容】****[發明所欲解決之問題]**

**【0006】** 於上述液體在多孔質膜內維持之時間較短之情形時，無法使電漿蝕刻之時間充分長。因此，於液體在多孔質膜內維持之時間較短之情形時，必須多次反覆執行供給於多孔質膜內產生毛細凝結之氣體與短時間之電漿蝕刻。就結果而言，多孔質膜之蝕刻之產能降低。基於該背景，要求增加於多孔質膜內因毛細凝結而生成之液體維持之時間。

**[解決問題之技術手段]**

**【0007】** 於一態樣中，提供一種蝕刻多孔質膜之方法。該方法係於將被加工物載置於被設置在電漿處理裝置之腔室內之載台上之狀態下執行。被加工物具有多孔質膜及遮罩。遮罩係設置於多孔質膜上，提供使該多孔質膜部分地露出之開口。該方法包括如下步驟：**(i)**對腔室供給第1氣體，第1氣體為包含全氟四乙二醇二甲醚( $C_{10}F_{22}O_5$ )之氣體；及**(ii)**與供給第1氣體之步驟同時地、或於供給第1氣體之步驟後，為了蝕刻多孔質膜，而生成該多孔質膜之蝕刻用之第2氣體之電漿。腔室內之第1氣體之分壓、或對腔室僅供給第1氣體時之腔室內之第1氣體之壓力於供給第1氣體之步驟之執行中之被加工物之溫度下，高於在多孔質膜內產生第1氣體之毛細凝結之臨界壓力，且低於第1氣體之飽和蒸氣壓。

**【0008】** 當第1氣體、即全氟四乙二醇二甲醚氣體於多孔質膜內凝結而成為液體時，該液體相對較長時間地維持於多孔質膜內。因此，根據該方法，多孔質膜之蝕刻之產能得到改善。又，全氟四乙二醇二甲醚為包含相對較多氧原子之分子，因此雖然於蝕刻中產生含氧之片段，但抑制產生氧原子單體(氧自由基)。因此，即便不供給大量氧氣等，亦可減少因蝕刻

而產生之含有碳之反應產物之量。因而，抑制多孔質膜之損傷。

**【0009】** 於一實施形態之供給第1氣體之步驟中，亦可將包含第1氣體與第2氣體之混合氣體供給至腔室，且於生成第2氣體之電漿之步驟中，於腔室內生成上述混合氣體之電漿。即，亦可於同時供給第1氣體與第2氣體之狀態下，生成包含第1氣體與第2氣體之混合氣體之電漿。於一實施形態中，於供給第1氣體之步驟與生成第2氣體之電漿之步驟中，被加工物之溫度可設定為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度，第1氣體之分壓可設定為 $0.4\text{ Pa}(3\text{ mTorr})$ 以上，且腔室內之氣體之全壓可設定為 $3.333\text{ Pa}(25\text{ mTorr})$ 以下。於一實施形態中，於生成第2氣體之電漿之步驟中，亦可交替地增減用以生成電漿之第1高頻及用以將離子引入至被加工物之第2高頻中至少一者之功率。例如，亦可交替地切換第1高頻及第2高頻中至少一者之接通(ON)與斷開(OFF)。

**【0010】** 於一實施形態中，交替地執行供給第1氣體之步驟與生成第2氣體之電漿之步驟。該實施形態之方法進而包括如下步驟：於供給第1氣體之步驟與生成第2氣體之電漿之步驟之間，未生成電漿，而對腔室供給第2氣體。於一實施形態中，於供給第1氣體之步驟與生成第2氣體之電漿之步驟中，被加工物之溫度係設定為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度，於供給第1氣體之步驟中，腔室內之第1氣體之分壓、或對腔室僅供給第1氣體時之腔室內之該第1氣體之壓力係設定為 $0.4\text{ Pa}(3\text{ mTorr})$ 以上。

**【0011】** 於一實施形態中，方法於多孔質膜之蝕刻後，進而包括去除由第1氣體所生成之多孔質膜內之液體之步驟；於該步驟中，以於經抽真空之環境下該液體之壓力低於臨界壓力之方式加熱被加工物。

**【0012】** 於一實施形態中，多孔質膜可為包含矽、氧、碳、及氫之

低介電常數膜。於一實施形態中，第2氣體可包含三氟化氮(NF<sub>3</sub>)氣體。

[發明之效果]

【0013】如以上說明，於多孔質膜之蝕刻中，可使該多孔質膜內液體維持之時間增大。

【圖式簡單說明】

【0014】圖1係表示一實施形態之蝕刻多孔質膜之方法之流程圖。

圖2係被加工物之一例之局部放大剖視圖。

圖3係表示包含電漿處理裝置之一實施形態之處理系統之圖。

圖4係概略性地表示一實施形態之電漿處理裝置之圖。

圖5係與圖1所示之方法相關聯之時序圖。

圖6係圖1所示之方法之執行中所獲得之被加工物之局部放大剖視圖。

圖7係圖1所示之方法之執行中所獲得之被加工物之局部放大剖視圖。

圖8係藉由執行圖1所示之方法所獲得之被加工物之局部放大剖視圖。

圖9係表示另一實施形態之蝕刻多孔質膜之方法之流程圖。

圖10係與圖9所示之方法相關聯之時序圖。

圖11係表示多孔質膜之折射率之經時變化之曲線圖。

圖12係表示於第2實驗及第3實驗中所測定之尺寸之圖。

圖13係表示多孔質膜之溫度與該多孔質膜之折射率之關係之曲線圖。

**【實施方式】**

**【0015】** 以下，參照圖式對各種實施形態詳細地進行說明。再者，於各圖式中對同一或相當部分標註同一符號。

**【0016】** 圖1係表示一實施形態之蝕刻多孔質膜之方法之流程圖。圖1所示之方法MT1係一面藉由基於第1氣體所產生之液體保護被加工物之多孔質膜、一面該蝕刻多孔質膜之方法。圖2係被加工物之一例之局部放大剖視圖。如圖2所示，被加工物W具備基底層UL、多孔質膜PL、及遮罩MK。被加工物W例如為大致圓盤形狀。

**【0017】** 多孔質膜PL係設置於基底層UL上。於多孔質膜PL形成有多個細孔。細孔可具有數nm、例如1 nm~2 nm之平均寬度。再者，平均寬度係指各細孔之最大寬度之平均值。多孔質膜PL係由低介電常數材料構成之膜。多孔質膜PL為低介電常數膜，例如可為包含矽、氧、碳、及氫之膜，即SiOCH膜。多孔質膜PL可藉由化學氣相沈積法或旋轉成膜法等成膜法形成。

**【0018】** 遮罩MK係設置於多孔質膜PL上。遮罩MK於一例中可包含第1層L1及第2層L2。第1層L1例如為氧化矽膜，第2層L2例如為TiN膜。遮罩MK提供開口。即，於遮罩MK，形成有應轉印至多孔質膜PL之圖案。遮罩MK可藉由使用微影技術、及電漿蝕刻而形成。

**【0019】** 於方法MT1中，於在電漿處理裝置之腔室內收容有被加工物W之狀態下，進行多孔質膜之蝕刻。圖3係表示包含電漿處理裝置之一實施形態之處理系統之圖。圖3所示之處理系統1可於方法MT1之實施中使用。處理系統1包含台2a~2d、容器4a~4d、承載器模組LM、對準機AN、加載互鎖真空模組LL1、LL2、製程模組PM1~PM6、搬送模組



TF、及控制部MC。再者，處理系統1中之台之個數、容器之個數、加載互鎖真空模組之個數可為一以上之任意個數。又，製程模組之個數可為二以上之任意個數。

【0020】台2a~2d係沿承載器模組LM之一緣排列。容器4a~4d分別搭載於台2a~2d上。容器4a~4d之各者例如為被稱為FOUP(Front Opening Unified Pod，前開式晶圓盒)之容器。容器4a~4d之各者係以於其內部收容被加工物W之方式構成。

【0021】承載器模組LM提供腔室。藉由承載器模組LM所提供之腔室之壓力設定為大氣壓。於承載器模組LM之腔室內，設置有搬送裝置TU1。搬送裝置TU1例如為多關節機器人，由控制部MC控制。搬送裝置TU1係以於容器4a~4d之各者與對準機AN之間、對準機AN與加載互鎖真空模組LL1~LL2之各者之間、加載互鎖真空模組LL1~LL2之各者與容器4a~4d之各者之間搬送被加工物W之方式構成。對準機AN係連接於承載器模組LM。對準機AN係以進行被加工物W之位置之調整(位置之校準)之方式構成。

【0022】加載互鎖真空模組LL1及加載互鎖真空模組LL2之各者係設置於承載器模組LM與搬送模組TF之間。加載互鎖真空模組LL1及加載互鎖真空模組LL2之各者提供預備減壓室。

【0023】搬送模組TF係經由閘閥而連接於加載互鎖真空模組LL1及加載互鎖真空模組LL2。搬送模組TF提供可減壓之搬送腔室TC。於搬送腔室TC內，設置有搬送裝置TU2。搬送裝置TU2例如為多關節機器人，由控制部MC控制。搬送裝置TU2係以於加載互鎖真空模組LL1~LL2之各者與製程模組PM1~PM6之各者之間、及製程模組PM1~PM6中任意兩個

製程模組之間搬送被加工物W之方式構成。

【0024】製程模組PM1～PM6之各者為以進行專用基板處理之方式構成之處理裝置。製程模組PM1～PM6之各者提供腔室。製程模組PM1～PM6之各者之腔室經由閘閥而連接於搬送模組TF之腔室。製程模組PM1～PM6中之一個製程模組為電漿處理裝置。製程模組PM1～PM6中之另一個製程模組為加熱處理裝置。再者，於以下之說明中，製程模組PM5為加熱處理裝置。加熱處理裝置係以如下方式構成：於如下所述多孔質膜PL被進行蝕刻後，於其腔室PC內加熱被加工物W，藉此使多孔質膜PL內之液體氣化，並排出自該液體生成之氣體。

【0025】控制部MC可為具備處理器、記憶體等記憶裝置、顯示器等顯示裝置、鍵盤、滑鼠等輸入輸出裝置、控制信號之輸入輸出介面、及通信裝置等的電腦裝置。於記憶裝置中，記憶有控制程式及製程配方資料。處理器藉由依照控制程式及製程配方資料動作，對處理系統1之各部送出控制信號，從而控制處理系統1之各部。

【0026】圖4係概略性地表示一實施形態之電漿處理裝置之圖。於圖4中，以將一部分破斷之狀態表示一實施形態之電漿處理裝置。圖4所示之電漿處理裝置10可用作處理系統1之製程模組。電漿處理裝置10為電容耦合型電漿蝕刻裝置。

【0027】電漿處理裝置10具備腔室本體12。腔室本體12具有大致圓筒形狀。腔室本體12提供其內部空間作為腔室12c。於腔室本體12之內壁面，形成有具有耐電漿性之覆膜。該覆膜可為耐酸鋁膜、或由氧化釷所形成之膜。腔室本體12接地。於腔室本體12之側壁形成有開口12g。於自腔室本體12之外部向腔室12c搬入被加工物W時、及自腔室12c向腔室本體

12之外部搬出被加工物W時，被加工物W通過開口12g。於腔室本體12之側壁，為了開口12g之開閉而安裝有閘閥14。

【0028】於腔室本體12之底部上設置有支持部15。支持部15具有大致圓筒形狀。支持部15例如由絕緣材料構成。支持部15於腔室12c內自腔室本體12之底部向上方延伸。於腔室12c內設置有載台16。載台16係由支持部15支持。

【0029】載台16係以保持載置於其上之被加工物W之方式構成。載台16具有下部電極18及靜電吸盤20。下部電極18包含第1極板18a及第2極板18b。第1極板18a及第2極板18b例如由鋁等金屬構成，具有大致圓盤形狀。第2極板18b係設置於第1極板18a上，且電性連接於第1極板18a。

【0030】靜電吸盤20係設置於第2極板18b上。靜電吸盤20具有絕緣層、及設置於該絕緣層內之膜狀之電極。於靜電吸盤20之電極，經由開關23而電性連接有直流電源22。自直流電源22對靜電吸盤20之電極施加直流電壓。當靜電吸盤20之電極被施加直流電壓時，靜電吸盤20產生靜電引力，將被加工物W吸引至該靜電吸盤20，從而保持該被加工物W。再者，亦可將加熱器內置於靜電吸盤20內，亦可於該加熱器連接有設置於腔室本體12之外部之加熱器電源。

【0031】於第2極板18b之周緣部上設置有聚焦環24。聚焦環24為大致環狀之板。聚焦環24係以包圍被加工物W之邊緣及靜電吸盤20之方式配置。聚焦環24係為了提昇蝕刻之均勻性而設置。聚焦環24例如可由矽、石英等材料形成。

【0032】於第2極板18b之內部設置有流路18f。自設置於腔室本體12之外部之冷卻單元經由配管26a而對流路18f供給冷媒。供給至流路18f之

冷媒經由配管26b而返回冷卻單元。即，於流路18f與冷卻單元之間循環冷媒。藉由控制該冷媒之溫度，而調整載台16(或靜電吸盤20)之溫度及被加工物W之溫度。再者，作為冷媒，使用可將被加工物W之溫度設定為-60℃以上之溫度、例如-50℃以上且-30℃以下之溫度的通常之冷媒。作為此種冷媒，例如可例示Galden(註冊商標)。

【0033】於電漿處理裝置10設置有氣體供給管線28。氣體供給管線28將來自傳熱氣體供給機構之傳熱氣體、例如He氣體供給至靜電吸盤20之上表面與被加工物W之背面之間。

【0034】電漿處理裝置10進而具備上部電極30。上部電極30係設置於載台16之上方。上部電極30經由構件32而被支持於腔室本體12之上部。上部電極30可包含電極板34及支持體36。電極板34之下表面面向腔室12c。於電極板34設置有複數個氣體噴出孔34a。該電極板34可由矽或氧化矽等材料形成。

【0035】支持體36將電極板34裝卸自如地支持，且係由鋁等導電性材料所形成。於支持體36之內部，設置有氣體擴散室36a。連通於氣體噴出孔34a之複數個氣體通流孔36b自氣體擴散室36a向下方延伸。於支持體36，形成有向氣體擴散室36a導引氣體之氣體導入口36c。於氣體導入口36c，連接有氣體供給管38。

【0036】於氣體供給管38，經由閥群42及流量控制器群44而連接有氣體源群40。氣體源群40包含複數個氣體來源。複數個氣體來源包含第1氣體之來源、及第2氣體之一個以上之來源。第1氣體為於多孔質膜PL內產生毛細凝結之氣體。第2氣體為多孔質膜PL之蝕刻用之氣體。複數個氣體源亦可包含該等氣體以外之氣體之來源。

【0037】 閥群42包含複數個閥，流量控制器群44包含質量流量控制器或壓力控制式之流量控制器等複數個流量控制器。氣體源群40之複數個氣體源分別經由閥群42之對應之閥及流量控制器群44之對應之流量控制器而連接於氣體供給管38。

【0038】 於支持部15與腔室本體12之側壁之間設置有擋板構件48。擋板構件48例如為板狀之構件，可藉由在鋁製之母材之表面被覆 $Y_2O_3$ 等陶瓷形成。於擋板構件48，形成有貫通該擋板構件48之複數個孔。於擋板構件48之下方，在腔室本體12之底部，經由排氣管52而連接有排氣裝置50。排氣裝置50具有壓力調整閥等壓力控制器、及渦輪分子泵等真空泵，可將腔室12c減壓為所期望之壓力。

【0039】 電漿處理裝置10進而具備第1高頻電源62及第2高頻電源64。第1高頻電源62為產生電漿生成用第1高頻(高頻電能)之電源。第1高頻例如具有27~100 MHz之範圍內之頻率。第1高頻電源62經由整合器63而連接於上部電極30。整合器63具有用以整合第1高頻電源62之輸出阻抗與負載側(上部電極30側)之阻抗之電路。再者，第1高頻電源62亦可經由整合器63而連接於下部電極18。

【0040】 第2高頻電源64為產生用以將離子引入至被加工物W之第2高頻(高頻電能)之電源。第2高頻例如具有400 kHz~13.56 MHz之範圍內之頻率。第2高頻電源64經由整合器65而連接於下部電極18。整合器65具有用以整合第2高頻電源64之輸出阻抗與負載側(下部電極18側)之阻抗之電路。

【0041】 以下，就使用具有電漿處理裝置10作為一個製程模組之處理系統1而對被加工物W應用方法MT1之情形，對方法MT1進行說明。然

而，方法MT1可使用任意電漿處理裝置或任意處理系統來執行。又，方法MT1可應用於具有多孔質膜之任意被加工物。

【0042】於以下之說明中，除參照圖1外，亦參照圖5～圖8。圖5係與圖1所示之方法相關聯之時序圖。於圖5中，橫軸表示時間。於圖5中之關於第1氣體之供給之時序圖中，高位準(圖中「H」所示之位準)表示正在對腔室12c供給第1氣體，低位準(圖中「L」所示之位準)表示未對腔室12c供給第1氣體。又，於圖5中之關於第2氣體之供給之時序圖中，高位準(圖中「H」所示之位準)表示正在對腔室12c供給第2氣體，低位準(圖中「L」所示之位準)表示未對腔室12c供給第2氣體。又，圖5中之關於高頻之供給之時序圖中，高位準(圖中「H」所示之位準)表示正在供給第1高頻及第2高頻，低位準(圖中「L」所示之位準)表示已停止第1高頻及第2高頻之供給。圖6及圖7係圖1所示之方法之執行中所獲得之被加工物之局部放大剖視圖。圖8係藉由執行圖1所示之方法所獲得之被加工物之局部放大剖視圖。

【0043】方法MT1之步驟ST1～步驟ST3係於被加工物W在電漿處理裝置10之腔室12c內載置於載台16上之狀態下執行。於方法MT1之步驟ST1中，將第1氣體供給至腔室12c。第1氣體係於多孔質膜PL內產生毛細凝結之氣體。於一實施形態中，第1氣體係包含全氟四乙二醇二甲醚之氣體(以下，有時稱為「全氟四乙二醇二甲醚氣體」)。於步驟ST1中，亦可與第1氣體一起將稀有氣體等惰性氣體供給至腔室12c。稀有氣體可為He氣體、Ne氣體、Ar氣體、Kr氣體等任意稀有氣體。如圖5所示，於步驟ST1中，停止第1高頻及第2高頻之供給。即，於步驟ST1中，於腔室12c內不生成電漿。

【0044】於步驟ST1中，腔室12c中之第1氣體之分壓、或對腔室12c僅供給第1氣體時之腔室12c中之第1氣體之壓力於步驟ST1之執行中之被加工物W之溫度下，高於在多孔質膜PL內產生第1氣體之毛細凝結之臨界壓力，且低於第1氣體之飽和蒸氣壓。再者，若腔室12c中之第1氣體之分壓、或對腔室12c僅供給第1氣體時之腔室12c中之第1氣體之壓力為臨界壓力以上，則於多孔質膜PL內產生第1氣體之毛細凝結。

【0045】於步驟ST1中，被加工物W之溫度係設定為低於常溫(25°C)且可藉由上述冷媒設定之下限溫度、例如-60°C以上的溫度。於一實施形態之步驟ST1中，被加工物W之溫度係設定為-50°C以上且-30°C以下之溫度，例如-40°C。被加工物W之溫度係藉由供給至載台16之冷媒而調整。被加工物W之溫度可為與載台16之溫度大致相同之溫度。於一實施形態之步驟ST1中，於被加工物W之設定溫度為-40°C之情形時，腔室12c中之第1氣體之分壓、或對腔室12c僅供給第1氣體時之腔室12c中之第1氣體之壓力係設定為3 mTorr(0.4 Pa)以上且10 mTorr(1.333 Pa)以下之壓力。於一實施形態之步驟ST1中，腔室12c內之氣體之全壓例如設定為11 mTorr(1.47 Pa)以上且23 mTorr(3.07 Pa)以下之壓力。

【0046】於步驟ST1中，於多孔質膜PL內產生第1氣體之毛細凝結，第1氣體於多孔質膜PL內液化。其結果為，如圖6所示，於多孔質膜PL內形成區域SR。於區域SR內，多孔質膜PL之細孔被自第1氣體生成之液體填充。

【0047】如圖1所示，於方法MT1中，繼而執行步驟ST2。於步驟ST2中，對腔室12c供給第2氣體。即，於步驟ST2中，將腔室12c內之氣體自第1氣體置換為第2氣體。第2氣體包含含氟氣體。第2氣體中所包含

之含氟氣體可為NF<sub>3</sub>氣體(三氟化氮氣體)、SiF<sub>4</sub>氣體、CF<sub>4</sub>氣體等氣體、或其等之中兩種以上之混合氣體。第2氣體亦可進而包含稀有氣體等惰性氣體。稀有氣體可為He氣體、Ne氣體、Ar氣體、Kr氣體等任意稀有氣體。第2氣體亦可進而包含O<sub>2</sub>氣體等含氧氣體。

**【0048】** 如圖5所示，於步驟ST2中，停止第1高頻及第2高頻之供給。即，於步驟ST2中，不生成電漿。於步驟ST2中，腔室12c之壓力係設定為特定壓力。該特定壓力為與步驟ST3之執行中之腔室12c之壓力相同之壓力。又，於步驟ST2中，被加工物W之溫度係設定為與步驟ST3之執行中之被加工物W之溫度相同之溫度，例如-50℃以上且-30℃以下之溫度。被加工物W之溫度係藉由供給至載台16之冷媒而調整。被加工物W之溫度可為與載台16之溫度大致相同之溫度。

**【0049】** 於方法MT1中，繼而執行步驟ST3。於步驟ST3中，於腔室12c內生成第2氣體之電漿。如圖5所示，於步驟ST3中，接續於步驟ST2，將第2氣體供給至腔室12c。又，於步驟ST3中，對上部電極30供給第1高頻，對下部電極18供給第2高頻。再者，於步驟ST3中，亦可不供給第2高頻。

**【0050】** 於步驟ST3中，腔室12c之壓力係設定為特定壓力。該特定壓力例如為300 mTorr(40 Pa)以下之壓力。該特定壓力亦可為100 mTorr(13.33 Pa)以下之壓力。於步驟ST3中，被加工物W之溫度例如設定為-50℃以上且-30℃以下之溫度。被加工物W之溫度係藉由供給至載台16之冷媒而調整。於步驟ST3中會產生自電漿向被加工物W之熱輸入，因此被加工物W之溫度略高於載台16之溫度。

**【0051】** 於步驟ST3中，藉由活性種、例如自由基而蝕刻多孔質膜



PL。藉此，如圖7所示，多孔質膜PL於自遮罩MK露出之部分被蝕刻。如圖7所示，於步驟ST3中，多孔質膜PL於區域SR內自其表面被蝕刻。

【0052】於方法MT1中，於接下來之步驟ST4中，判定是否滿足停止條件。停止條件係當包含步驟ST1～步驟ST3之程序之執行次數達到特定次數時判斷為滿足條件。若於步驟ST4中判定為未滿足停止條件，則再次執行步驟ST1。即，於方法MT1中，交替地反覆進行步驟ST1及步驟ST3。另一方面，若於步驟ST4中判定為已滿足停止條件，則結束包含步驟ST1～步驟ST3之程序之執行。其後，將被加工物W經由搬送模組TF而自電漿處理裝置10搬送至加熱處理裝置。

【0053】於方法MT1中，繼而執行步驟ST5。於步驟ST5中，去除多孔質膜PL內之基於第1氣體所產生之液體。於步驟ST5中，以於經抽真空之環境下液體之壓力低於臨界壓力之方式，藉由加熱處理裝置而加熱被加工物W。於步驟ST5中，被加工物之溫度係設定為常溫(25℃)以上之溫度。於步驟ST5中，藉由被加工物W之加熱而使殘留於多孔質膜PL內之液體氣化，自該液體所生成之氣體被排出。當步驟ST5之執行結束時，如圖8所示，被加工物W成為多孔質膜PL被蝕刻至基底層UL之表面之狀態。

【0054】此處，對將自第1氣體所生成之液體填充至多孔質膜PL所需之時間 $T_1$ 進行考察。以液體填充多孔質膜PL所需之每單位面積之莫耳數 $M_A$ 係以下述式(1)表示。於式(1)中， $T_{PL}$ 為多孔質膜PL之膜厚， $\rho_{pore}$ 為每單位面積之多孔質膜PL之孔隙率， $V_m$ 為自第1氣體形成之液體之莫耳體積。

$$\begin{aligned} & \text{[數1]} \\ & M_A = \frac{T_{PL} \times \rho_{pore}}{V_m} \quad \dots(1) \end{aligned}$$

又，每單位時間入射至平面之氣體分子之莫耳數 $M_B$ 係以下述式(2)表示。於式(2)中， $P_1$ 為腔室內之第1氣體之分壓、或對腔室僅供給第1氣體之情形時之第1氣體之壓力。於式(2)中， $m$ 為第1氣體之分子之質量， $k_B$ 為玻耳茲曼常數， $T_{gas}$ 為第1氣體之溫度， $N_A$ 為亞佛加厥數。

[數2]

$$M_B = \frac{P_1}{\sqrt{2\pi m k_B T_{gas}}} \div N_A \quad \dots(2)$$

時間 $T_1$ 係藉由以液體填充多孔質膜PL所需之每單位面積之莫耳數 $M_A$ 除以每單位時間入射至平面之氣體分子之莫耳數 $M_B$ 而獲得，因此以下述式(3)表示。

[數3]

$$T_1 = M_A \div M_B = \frac{T_{PL} \times \rho_{pore}}{V_m} \div \left( \frac{P_1}{\sqrt{2\pi m k_B T_{gas}}} \div N_A \right) \quad \dots(3)$$

若第1氣體為全氟四乙二醇二甲醚氣體， $T_{PL}$ 、 $\rho_{pore}$ 、 $P_1$ 、 $T_{gas}$ 分別為100 nm、0.4、2 mTorr、20°C，則時間 $T_1$ 成為400毫秒。因此，於一例中，步驟ST1之執行時間可設定為400毫秒以上。又，步驟ST2之執行時間與步驟ST3之執行時間之和係以不超過自第1氣體所生成之液體於多孔質膜PL內維持之時間之方式設定。

**【0055】** 如上所述，於方法MT1中，第1氣體、即全氟四乙二醇二甲醚氣體係於步驟ST1中使用。該第1氣體之飽和蒸氣壓相對於在多孔質膜PL內產生該第1氣體之毛細凝結之臨界壓力相當大。即，第1氣體之飽和蒸氣壓與在多孔質膜PL內產生該第1氣體之毛細凝結之臨界壓力之間之差相當大。因此，當第1氣體於多孔質膜PL內凝結而成為液體時，於上述步驟ST2及步驟ST3之載台16之溫度、以及腔室12c內之氣體之壓力下，該液體於多孔質膜PL內維持相對較長時間。因此，於方法MT1中，可確保步

驟ST2及步驟ST3之執行時間較長。其結果為，根據方法MT1，多孔質膜PL之蝕刻之產能得到改善。又，全氟四乙二醇二甲醚為包含相對較多氧原子之分子，因此雖然於蝕刻中產生含氧之片段，但抑制產生氧原子單體(氧自由基)。因此，可在不供給大量氧氣等的情況下，使因蝕刻而產生之含有碳之反應產物之量減少。因此，抑制多孔質膜PL之損傷。又，由於反應產物之量減少，故而提高藉由蝕刻而形成於多孔質膜PL之開口之垂直性。

【0056】以下，對另一實施形態之蝕刻多孔質膜之方法進行說明。圖9係表示另一實施形態之蝕刻多孔質膜之方法之流程圖。圖9所示之方法MT2與方法MT1同樣地，為了一面藉由自第1氣體所生成之液體保護多孔質膜PL、一面蝕刻該多孔質膜PL而執行。以下，就使用具有電漿處理裝置10作為一個製程模組之處理系統1而對被加工物W應用方法MT2之情形，對方法MT2進行說明。然而，方法MT2可使用任意電漿處理裝置或任意處理系統來執行。又，方法MT2可應用於具有多孔質膜之任意被加工物。

【0057】於以下之說明中，除參照圖9外，還參照圖10。圖10係與圖9所示之方法相關聯之時序圖。於圖10中，橫軸表示時間。圖10中之關於第1氣體之供給之時序圖中，高位準(圖中「H」所示之位準)表示正在對腔室12c供給第1氣體，低位準(圖中「L」所示之位準)表示未對腔室12c供給第1氣體。又，圖10中之關於第2氣體之供給之時序圖中，高位準(圖中「H」所示之位準)表示正在對腔室12c供給第2氣體，低位準(圖中「L」所示之位準)表示未對腔室12c供給第2氣體。又，圖10中之關於高頻之供給之時序圖中，高位準(圖中「H」所示之位準)表示正在供給第1高頻及第

2高頻以生成電漿及引入離子，低位準(圖中「L」所示之位準)表示已停止第1高頻及第2高頻之供給。

**【0058】** 方法MT2之步驟ST11及步驟ST12係於被加工物W在電漿處理裝置10之腔室12c內載置於載台16上之狀態下執行。於方法MT2之步驟ST11中，將第1氣體供給至腔室12c。第1氣體為與方法MT1所使用之第1氣體相同之氣體。於步驟ST11中，除供給第1氣體外，亦將第2氣體供給至腔室12c。第2氣體為與方法MT2所使用之第2氣體相同之氣體。即，於步驟ST11中，將包含第1氣體與第2氣體之混合氣體供給至腔室12c。如圖10所示，於步驟ST11之開始時點至步驟ST12之開始時點之間之期間，停止第1高頻及第2高頻之供給。即，於步驟ST11之開始時點至步驟ST12之開始時點之間之期間，未生成電漿。

**【0059】** 於接下來之於步驟ST12中，為了蝕刻多孔質膜PL，而於腔室12c內生成包含第1氣體及第2氣體之混合氣體之電漿。如圖10所示，步驟ST12係於步驟ST11之開始時點與結束時點之間之時點開始。即，自步驟ST11之開始時點與結束時點之間之時點開始第1高頻及第2高頻之供給，且該第1高頻及第2高頻之供給持續至步驟ST11及步驟ST12共同之結束時點。

**【0060】** 於一實施形態之步驟ST12中，交替地增減第1高頻及第2高頻之至少一者之功率。例如，於步驟ST12中，交替地切換第1高頻及第2高頻之至少一者之接通與斷開。於第1高頻為接通之情形時，對上部電極30(或下部電極18)供給第1高頻，於第1高頻為斷開之情形時，停止第1高頻對上部電極30(或下部電極18)之供給。又，於第2高頻為接通之情形時，對下部電極18供給第2高頻，於第2高頻為斷開之情形時，停止第2高

頻對下部電極18之供給。以下，有時將交替地增減功率之高頻、及交替地切換接通/斷開之高頻稱為「脈波」。

【0061】於步驟ST11及步驟ST12中，被加工物W之溫度係設定為 $-60^{\circ}\text{C}$ 以上且低於常溫( $25^{\circ}\text{C}$ )之溫度。例如，於步驟ST11及步驟ST12中，被加工物W之溫度係設定為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度。被加工物W之溫度係藉由供給至載台16之冷媒而調整。又，於步驟ST11及步驟ST12中，腔室12c內之第1氣體之分壓係設定為 $0.4\text{ Pa}$ ( $3\text{ mTorr}$ )以上，且腔室12c內之氣體之全壓係設定為 $3.333\text{ Pa}$ ( $25\text{ mTorr}$ )以下。

【0062】如圖9所示，於方法MT2中，接續於步驟ST12，執行步驟ST5。方法MT2中之步驟ST5為與方法MT1中之步驟ST5相同之步驟。

【0063】根據該方法MT2，與方法MT1同樣地，第1氣體於多孔質膜PL內液化，於多孔質膜PL內生成液體。所生成之液體於多孔質膜PL內維持相對較長時間。又，於方法MT2中，於步驟ST12之執行中、即電漿蝕刻之執行中亦對腔室12c供給第1氣體，因此於步驟ST12之執行中補充保護多孔質膜PL之液體。根據該方法MT2，可抑制多孔質膜PL之損傷，且改善多孔質膜PL之蝕刻之產能。又，提高藉由蝕刻而形成於多孔質膜PL之開口之垂直性。

【0064】又，於一實施形態之步驟ST12中，使第1高頻及第2高頻之至少一者之功率交替地增減。藉此，減少形成於多孔質膜PL之開口之上端附近之附著物(含有碳之反應產物)之量。其結果為，進一步提高藉由蝕刻而形成於多孔質膜PL之開口之垂直性。

【0065】以下，對於就自全氟四乙二醇二甲醚氣體所生成之液體於多孔質膜內維持之時間進行調查的第1實驗進行說明。於第1實驗中，於腔

室12c內之載台16上載置具有多孔質膜之被加工物，將被加工物之溫度設定為各種溫度。然後，對腔室12c供給全氟四乙二醇二甲醚氣體與SF<sub>6</sub>氣體之混合氣體。多孔質膜係比介電常數為2.2之SiOCH膜。又，混合氣體之壓力為22.5 mTorr(3 Pa)，全氟四乙二醇二甲醚氣體之分壓為2.65 mTorr(0.35 Pa)。於多孔質膜被自全氟四乙二醇二甲醚氣體所生成之液體填充後，於經抽真空之環境下配置被加工物，藉由橢圓偏光法而獲取各種溫度環境下之多孔質膜之折射率之經時變化。再者，多孔質膜之折射率隨著多孔質膜內之液體之量之減少而減少。

【0066】於圖11中表示第1實驗中所獲取之多孔質膜之折射率之經時變化。於圖11中，橫軸表示抽真空開始後之經過時間，縱軸表示多孔質膜之折射率。如圖11所示，於在抽真空開始後被加工物之溫度設定為-35℃以下之溫度之情形時，多孔質膜之折射率於數分鐘內維持為較高之值。即，於在抽真空開始後被加工物之溫度設定為-35℃以下之溫度之情形時，液體於多孔質膜內維持數分鐘。又，確認到於抽真空開始後被加工物之溫度設定為-30℃之情形時，多孔質膜內之液體亦維持十秒左右。因此，確認到於使用全氟四乙二醇二甲醚氣體作為第1氣體之情形時，於步驟ST2、步驟ST3、及步驟ST12中，藉由將被加工物W之溫度設定為-30℃以下之溫度或-35℃以下之溫度，而可於多孔質膜PL內長時間地維持液體。

【0067】以下，對為了評價方法MT2而進行之第2實驗進行說明。於第2實驗中，藉由使用具有電漿處理裝置10之處理系統1來執行方法MT2，而對具有圖2所示之構造之複數個被加工物之多孔質膜進行蝕刻。各多孔質膜係比介電常數為2.2之SiOCH膜，其膜厚為100 nm。複數個被

加工物之各者之遮罩之膜厚為20 nm，遮罩之圖案為具有22 nm之線部與22 nm之間隙之線與間隙圖案。於第2實驗中，對複數個被加工物之各者執行步驟ST11及步驟ST12時之第1氣體之分壓如以下之(2-1)~(2-3)所示互不相同。以下，表示第2實驗中之各條件。

**【0068】** <第2實驗中之步驟ST11及步驟ST12之條件>

混合氣體中之第1氣體：全氟四乙二醇二甲醚氣體

混合氣體中之第2氣體：NF<sub>3</sub>氣體

第1氣體之分壓

(2-1)：2.8 mTorr(0.37 Pa)，

(2-2)4.8 mTorr(0.64 Pa)，

(2-3)6.8 mTorr(0.91 Pa)

腔室12c內之氣體之全壓：23 mTorr(3.07 Pa)

被加工物之溫度：-40℃

步驟ST11之執行時間：170(秒)

步驟ST11之開始時點與步驟ST12之開始時點之時間差：60秒

步驟ST12中之第1高頻：27 MHz、100 W之連續波

步驟ST12中之第2高頻：400 kHz、50 W之連續波

步驟ST12之執行時間：110(秒)

<第2實驗中之步驟ST5之條件>

被加工物之溫度：60℃

處理時間：120秒

加熱處理裝置之腔室之壓力：抽真空之狀態，0.1 mTorr以下(0.013 Pa以下)

【0069】於第2實驗中，測定方法MT2剛執行後之各被加工物之多孔質膜PL之線之寬度CDI、與對方法MT2剛執行後之各被加工物實施氫氟酸處理後之多孔質膜PL之線之寬度CDF(參照圖12)，求出各被加工物之多孔質膜之寬度CDI與寬度CDF之差、即 $CDI - CDF$ 。於電漿蝕刻時因自由基而受到損傷之多孔質膜內之區域係藉由氫氟酸溶液而去除。因此， $CDI - CDF$ 可用作方法MT2中因電漿蝕刻造成之多孔質膜之損傷之標準。第2實驗之結果為，於第1氣體之分壓設定為上述(2-1)~(2-3)之情形時， $CDI - CDF$ 之值分別為5.3 nm、4.0 nm、4.0 nm。該等 $CDI - CDF$ 為非常小之值。因此，確認到，藉由方法MT2，可一面保護多孔質膜不受自由基損傷，一面蝕刻該多孔質膜。

【0070】以下，對為了評價方法MT2而進行之第3實驗進行說明。於第3實驗中，藉由使用具有電漿處理裝置10之處理系統1執行方法MT2，而對具有圖2所示之構造之複數個被加工物之多孔質膜進行蝕刻。各多孔質膜係比介電常數為2.2之SiOCH膜，其膜厚為100 nm。複數個被加工物之各者之遮罩之膜厚為20 nm，遮罩之圖案為具有22 nm之線部與22 nm之間隙之線與間隙圖案。於第3實驗中，對複數個被加工物之各者執行步驟ST12時之第2高頻之種類如以下之(3-1)~(3-4)所示互不相同。以下，表示第3實驗中之各條件。

【0071】 <第3實驗中之步驟ST11及步驟ST12之條件>

混合氣體中之第1氣體：全氟四乙二醇二甲醚氣體

混合氣體中之第2氣體： $NF_3$ 氣體

第1氣體之分壓：4.8 mTorr(0.64 Pa)

腔室12c內之氣體之全壓：23 mTorr(3.07 Pa)



被加工物之溫度：-40°C

步驟ST11之執行時間：260(秒)

步驟ST11之開始時點與步驟ST12之開始時點之時間差：60秒

步驟ST12中之第1高頻：27 MHz、30 W之連續波

步驟ST12中之第2高頻：400 kHz、100 W

(3-1)連續波

(3-2)脈波(100Hz之脈衝頻率，50%之工作比(on duty))

(3-3)脈波(100Hz之脈衝頻率，20%之工作比)

(3-4)脈波(100Hz之脈衝頻率，10%之工作比)

步驟ST12之執行時間：200(秒)

<第3實驗中之步驟ST5之條件>

被加工物之溫度：60°C

處理時間：120秒

加熱處理裝置之腔室之壓力：抽真空之狀態，0.1 mTorr以下(0.013 Pa以下)

【0072】於第3實驗中，測定形成於各多孔質膜PL之開口之上端附近之寬度CDS(參照圖12)。其結果為，於第2高頻之種類設定為上述(3-1)~(3-4)之情形時，CDS之值分別為22.48 nm、26.45 nm、27.78 nm、27.76 nm。根據該第3實驗，確認到於第2高頻為脈波之情形時，形成於多孔質膜PL之開口之上端附近之寬度變大。因此，確認到於第2高頻為脈波之情形時，形成於多孔質膜PL之開口之上端附近的反應產物之量減少。

【0073】對各種實施形態進行了說明，但並不限定於上述實施形態

而可構成各種變化態樣。例如，可用於方法MT1及方法MT2之執行之電漿處理裝置並不限定於電容耦合型之電漿處理裝置。於方法MT1及方法MT2之執行中，可使用感應耦合型之電漿處理裝置、為了生成電漿而使用微波等表面波之電漿處理裝置等任意類型之電漿處理裝置。

【0074】又，於上述實施形態中，第1氣體為全氟四乙二醇二甲醚氣體。然而，第1氣體亦可為全氟四乙二醇二甲醚氣體以外之氣體。以下，提供關於希望用作第1氣體之氣體滿足之若干條件之說明。於該說明之前，首先，對藉由實驗所得之各種數值進行說明。

【0075】於實驗中，獲得 $C_6F_6$ 氣體、 $C_7F_8$ 氣體、 $C_{10}F_{22}O_5$ 氣體(全氟四乙二醇二甲醚氣體)、及 $C_9F_{20}$ 氣體之各者於多孔質膜內產生毛細凝結之臨界溫度及臨界壓力。於該實驗中，一面將該等氣體之各者供給至多孔質膜，一面藉由橢圓偏光法而獲得多孔質膜之溫度與該多孔質膜之折射率之關係。作為多孔質膜，使用比介電常數為2.2之SiOCH膜。於實驗中，將 $C_6F_6$ 氣體及 $C_7F_8$ 氣體之各者之壓力設定為7.5 mTorr(1 Pa)，將 $C_{10}F_{22}O_5$ 氣體及 $C_9F_{20}$ 氣體之各者之壓力設定為3 mTorr(4 Pa)。將藉由實驗所得之多孔質膜之溫度與該多孔質膜之折射率之關係表示於圖13。於實驗中，對於各氣體，將所設定之壓力用作臨界壓力，根據圖13所示之曲線圖，求出與多孔質膜之折射率急遽地變化之區間之折射率之中央值相對應的多孔質膜之溫度作為臨界溫度。

【0076】又，求出 $C_6F_6$ 氣體、 $C_7F_8$ 氣體、 $C_{10}F_{22}O_5$ 氣體、及 $C_9F_{20}$ 氣體之各者於常溫(25°C)相對於平面之接觸角。進而，於多孔質膜內使 $C_6F_6$ 氣體、 $C_7F_8$ 氣體、 $C_{10}F_{22}O_5$ 氣體、及 $C_9F_{20}$ 氣體之各者產生毛細凝結，根據使用橢圓偏光法所測定之多孔質膜之折射率，求出經抽真空之環境下多

孔質膜內液體維持之時間(以下稱為「維持時間」)。

【0077】對於各氣體，將毛細凝結產生之臨界溫度及臨界壓力 $P_c$ 、該臨界溫度下之飽和蒸氣壓 $P_s$ 、 $P_c/P_s$ 、常溫下之接觸角、分子量、及維持時間表示於表1。

[表1]

|                                  | C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> F <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> F <sub>22</sub> O <sub>5</sub> | C <sub>9</sub> F <sub>20</sub> |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|
| 毛細凝結產生之臨界溫度(°C)                  | -63                           | -77                           | -10  | -35                            |
| 毛細凝結產生之臨界壓力 $P_c$ (mTorr)        | 7.5                           | 7.5                           | 3  | 3                              |
| 毛細凝結產生之臨界溫度下之飽和蒸氣壓 $P_s$ (mTorr) | 150                           | 3.6                           | 300  | 300                            |
| $P_c/P_s$                        | 0.05                          | 2.08                          | 0.01   | 0.01                           |
| 常溫(25°C)下之接觸角(°)                 | 8                             | 12                            | <5   | <5                             |
| 分子量                              | 186                           | 205                           | 618  | 488                            |
| 維持時間                             | ~數秒                           | —                             | 數分鐘以上  | 數分鐘以上                          |

【0078】以下，參照表1，對希望用作第1氣體之氣體滿足之若干個條件進行說明。

【0079】第1條件係用作第1氣體之氣體為包含具有C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>之組成之分子之氣體的條件。此處，x、y為1以上之整數，z為0以上之整數。

【0080】第2條件係用作第1氣體之氣體之毛細凝結於-60°C以上之溫度下產生的條件。若滿足第2條件，則可使用相對低價之通常之冷媒作為對載台16供給之冷媒。

【0081】第3條件係用作第1氣體之氣體之常溫(25°C)下之飽和蒸氣壓為1 Torr(133.3 Pa)以上的條件。若滿足第3條件，則可使多孔質膜內之液體於常溫以上之溫度下氣化並將其排出。

【0082】第4條件係用作第1氣體之氣體之上述飽和蒸氣壓 $P_s$ 與臨界壓力 $P_c$ 之差較大，即 $P_c/P_s$ 較小的條件。例如若氣體之 $P_c/P_s$ 為0.05以下或0.01以下，則該氣體可滿足第4條件。

【0083】再者， $P_c/P_s$ 理論上由以下之式(4)、即克耳文(Kelvin)公式

第 24 頁(發明說明書)

表示。於式(4)中， $V_m$ 為多孔質膜內之液體之莫耳體積， $\gamma$ 為該液體之表面張力， $R$ 為氣體常數， $T$ 為多孔質膜之絕對溫度， $r$ 為多孔質膜內之孔隙之半徑， $\theta$ 為液體與多孔質膜之接觸角。

$$\text{[數4]} \quad \ln\left(\frac{P_c}{P_s}\right) = -\frac{2V_m\gamma\cos\theta}{RT r} \quad \dots(4)$$

**【0084】** 如參照式(4)及表1明顯可知， $P_c/P_s$ 與接觸角 $\theta$ 相關。如表1所示，自全氟四乙二醇二甲醚氣體、即 $C_{10}F_{22}O_5$ 氣體生成之液體之接觸角 $\theta$ 為 $5^\circ$ 以下。因此，自用作第1氣體之氣體生成之液體相對於多孔質膜之接觸角為 $5^\circ$ 以下的條件可設定為第5條件。

**【0085】** 第6條件係用作第1氣體之氣體之分子中氧原子數相對於碳原子數之比率為0.5以上的條件。若滿足第6條件，則抑制多孔質膜之損傷，且使因蝕刻產生之含有碳之反應產物之量減少。

**【0086】** 第7條件係自用作第1氣體之氣體生成之液體於多孔質膜內維持之時間較長的條件。多孔質膜內之液體之揮發速度 $f_e$ 係藉由以下之式(5)表示。於式(5)中， $P_v$ 為產生氣體之毛細凝結之臨界壓力， $m$ 為構成氣體之分子之分子量， $k$ 為玻耳茲曼常數， $T$ 為多孔質膜之絕對溫度。

$$\text{[數5]} \quad f_e = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad \dots(5)$$

如根據式(5)可理解，構成氣體之分子之分子量越大，則多孔質膜內之液體之揮發速度 $f_e$ 越小。即，構成氣體之分子之分子量越大，則自該氣體生成之液體於多孔質膜內維持越長時間。自第1氣體生成之液體之維持時間必須大於基於 $C_6F_6$ 氣體產生之液體之維持時間。因此，第7條件可為構成用作第1氣體之氣體之分子之分子量大於 $C_6F_6$ 之分子量、即186的條

件。又，基於 $C_9F_{20}$ 氣體產生之液體會於多孔質膜內維持數分鐘以上，因此，第7條件亦可為構成用作第1氣體之氣體之分子之分子量為488以上的條件。

【0087】用作第1氣體之氣體係自包含具有 $C_xF_yO_z$ 之組成之分子之氣體中選擇滿足上述第1～第7條件之氣體。該組成滿足 $6 \leq x \leq 22$ ，更理想為滿足 $8 \leq x \leq 12$ 、及 $0 \leq z \leq 10$ ，更理想為滿足 $4 \leq z \leq 6$ 、及 $2x-2 \leq y \leq 2x+2$ ，更理想為滿足 $y = 2x + 2$ 。

【符號說明】

【0088】

|     |        |
|-----|--------|
| 1   | 處理系統   |
| 2a  | 台      |
| 2b  | 台      |
| 2c  | 台      |
| 2d  | 台      |
| 4a  | 容器     |
| 4b  | 容器     |
| 4c  | 容器     |
| 4d  | 容器     |
| 10  | 電漿處理裝置 |
| 12  | 腔室本體   |
| 12c | 腔室     |
| 12g | 開口     |
| 14  | 閘閥     |

|     |        |
|-----|--------|
| 15  | 支持部    |
| 16  | 載台     |
| 18  | 下部電極   |
| 18a | 第1極板   |
| 18b | 第2極板   |
| 18f | 流路     |
| 20  | 靜電吸盤   |
| 22  | 直流電源   |
| 23  | 開關     |
| 24  | 聚焦環    |
| 26a | 配管     |
| 26b | 配管     |
| 28  | 氣體供給管線 |
| 30  | 上部電極   |
| 32  | 構件     |
| 34  | 電極板    |
| 34a | 氣體噴出孔  |
| 36  | 支持體    |
| 36a | 氣體擴散室  |
| 36b | 氣體通流孔  |
| 36c | 氣體導入口  |
| 38  | 氣體供給管  |
| 40  | 氣體源群   |

|     |          |
|-----|----------|
| 42  | 閥群       |
| 44  | 流量控制器群   |
| 48  | 擋板構件     |
| 50  | 排氣裝置     |
| 52  | 排氣管      |
| 62  | 第1高頻電源   |
| 63  | 整合器      |
| 64  | 第2高頻電源   |
| 65  | 整合器      |
| AN  | 對準機      |
| CDI | 寬度       |
| CDF | 寬度       |
| CDS | 寬度       |
| LM  | 承載器模組    |
| LL1 | 加載互鎖真空模組 |
| LL2 | 加載互鎖真空模組 |
| MC  | 控制部      |
| MK  | 遮罩       |
| MT1 | 方法       |
| MT2 | 方法       |
| PM1 | 製程模組     |
| PM2 | 製程模組     |
| PM3 | 製程模組     |

|     |      |
|-----|------|
| PM4 | 製程模組 |
| PM5 | 製程模組 |
| PM6 | 製程模組 |
| PC  | 腔室   |
| PL  | 多孔質膜 |
| SR  | 區域   |
| TC  | 搬送腔室 |
| TF  | 搬送模組 |
| TU1 | 搬送裝置 |
| TU2 | 搬送裝置 |
| UL  | 基底層  |
| W   | 被加工物 |



## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種蝕刻多孔質膜之方法，該方法係於將被加工物載置於被設置在電漿處理裝置之腔室內之載台上之狀態下執行，該被加工物具有上述多孔質膜、及設置於該多孔質膜上且提供使該多孔質膜部分地露出之開口之遮罩；且

上述方法包括如下步驟：

對上述腔室供給第1氣體，該第1氣體為包含全氟四乙二醇二甲醚之氣體；及

與供給第1氣體之上述步驟同時地、或於供給第1氣體之上述步驟後，為了蝕刻上述多孔質膜，而生成該多孔質膜之蝕刻用之第2氣體之電漿；且

上述腔室內之上述第1氣體之分壓、或對上述腔室僅供給上述第1氣體時之上述腔室內之該第1氣體之壓力於供給第1氣體之上述步驟之執行中之上述被加工物之溫度下，高於上述多孔質膜內產生該第1氣體之毛細凝結之臨界壓力，且低於該第1氣體之飽和蒸氣壓。

### 【第2項】

如請求項1之蝕刻多孔質膜之方法，其中

於供給第1氣體之上述步驟中，將包含上述第1氣體與上述第2氣體之混合氣體供給至上述腔室，且

於生成第2氣體之電漿之上述步驟中，於上述腔室內生成上述混合氣體之電漿。

### 【第3項】

如請求項2之蝕刻多孔質膜之方法，其中於供給第1氣體之上述步驟與生成第2氣體之電漿之上述步驟中，上述被加工物之溫度係設定為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度，上述第1氣體之分壓係設定為 $0.4\text{ Pa}$ 以上，且上述腔室內之氣體之全壓係設定為 $3.333\text{ Pa}$ 以下。

#### 【第4項】

如請求項2之蝕刻多孔質膜之方法，其中於生成第2氣體之電漿之上述步驟中，交替地增減用以生成上述電漿之第1高頻及用以將離子引入至上述被加工物之第2高頻中至少一者之功率。

#### 【第5項】

如請求項3之蝕刻多孔質膜之方法，其中於生成第2氣體之電漿之上述步驟中，交替地增減用以生成上述電漿之第1高頻及用以將離子引入至上述被加工物之第2高頻中至少一者之功率。

#### 【第6項】

如請求項1之蝕刻多孔質膜之方法，其

交替地執行供給第1氣體之上述步驟與生成第2氣體之電漿之上述步驟，且進而包括如下步驟：

於供給第1氣體之上述步驟與生成第2氣體之電漿之上述步驟之間，未生成電漿，而對上述腔室供給上述第2氣體。

#### 【第7項】

如請求項6之蝕刻多孔質膜之方法，其中

於供給第1氣體之上述步驟與生成第2氣體之電漿之上述步驟中，上述被加工物之溫度係設定為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度，且

於供給第1氣體之上述步驟中，上述腔室內之上述第1氣體之分壓、

或對上述腔室僅供給上述第1氣體時之上述腔室內之該第1氣體之壓力係設定為0.4 Pa以上。

**【第8項】**

如請求項1至7中任一項之蝕刻多孔質膜之方法，其

於上述多孔質膜之蝕刻後，進而包括去除由上述第1氣體所生成之上述多孔質膜內之液體之步驟；且

於去除液體之上述步驟中，以於經抽真空之環境下該液體之壓力低於上述臨界壓力之方式加熱上述被加工物。

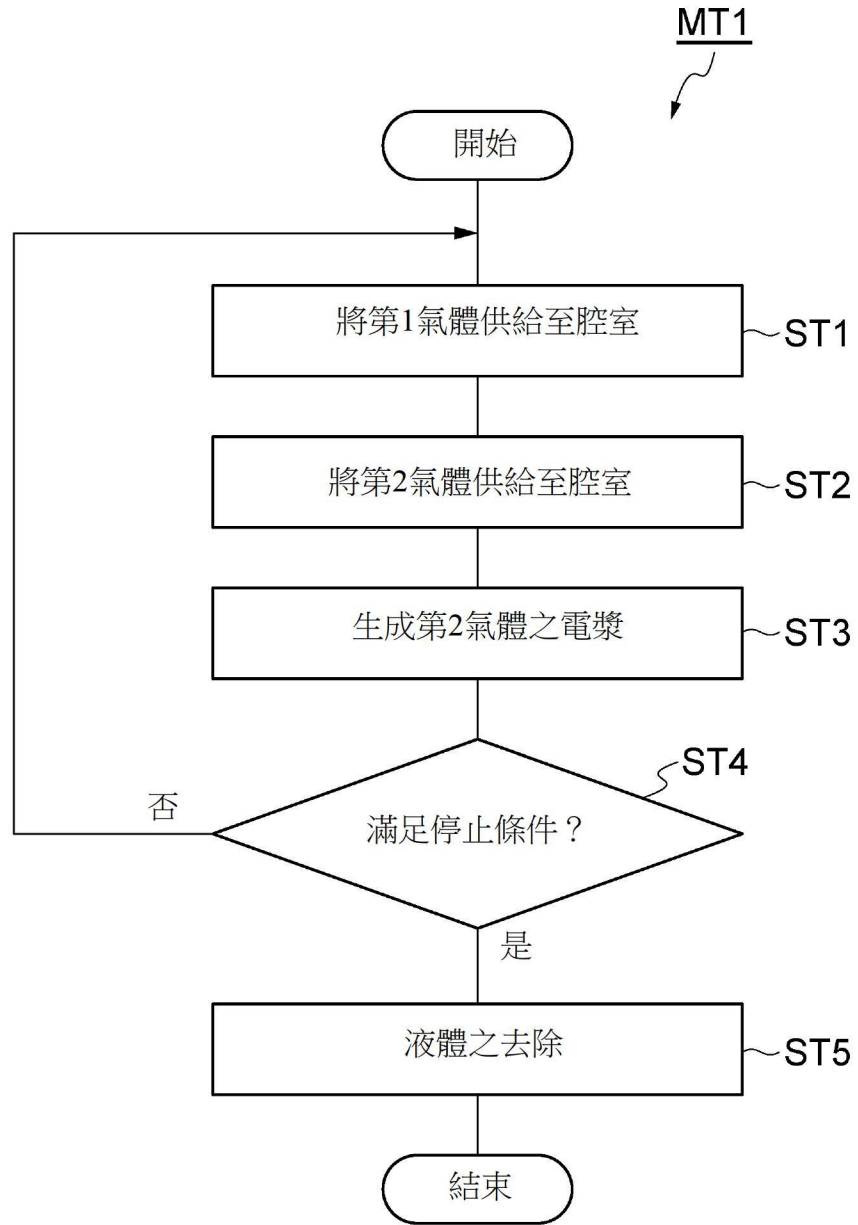
**【第9項】**

如請求項1至7中任一項之蝕刻多孔質膜之方法，其中上述多孔質膜為包含矽、氧、碳、及氫之低介電常數膜。

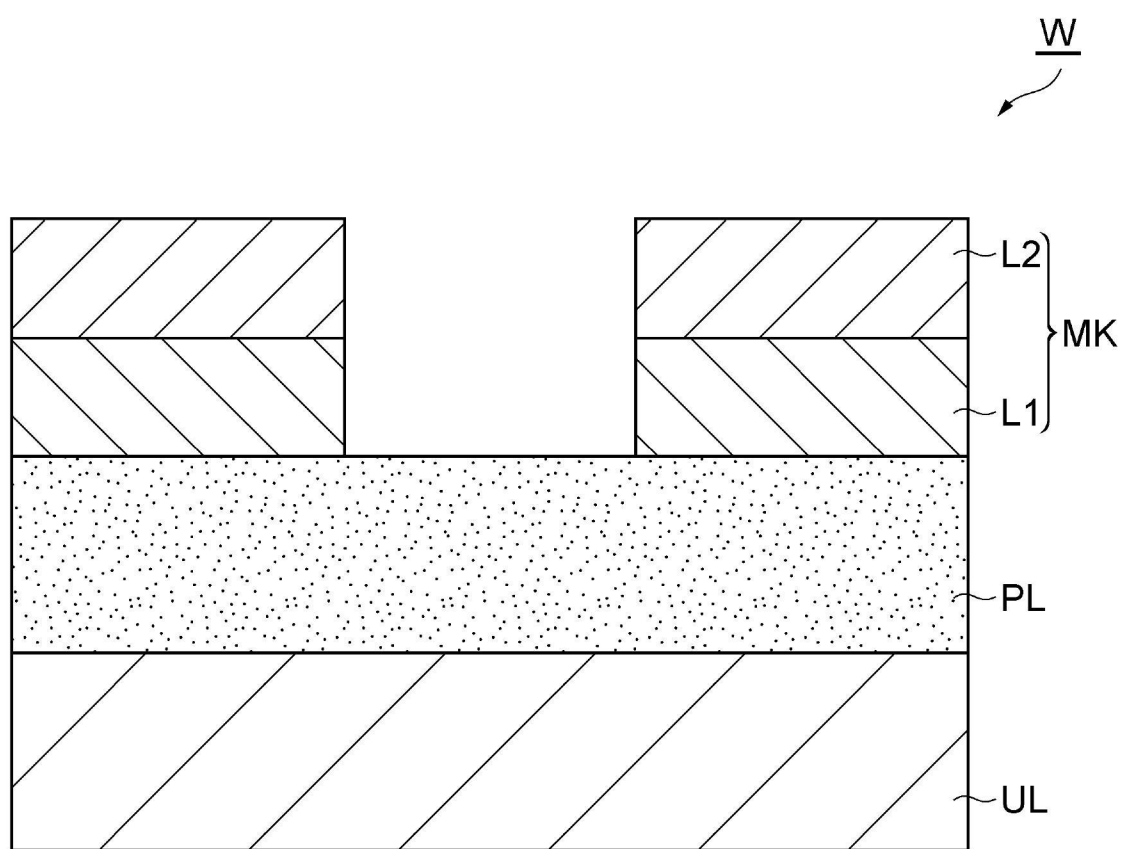
**【第10項】**

如請求項9之蝕刻多孔質膜之方法，其中上述第2氣體包含三氟化氮氣體。

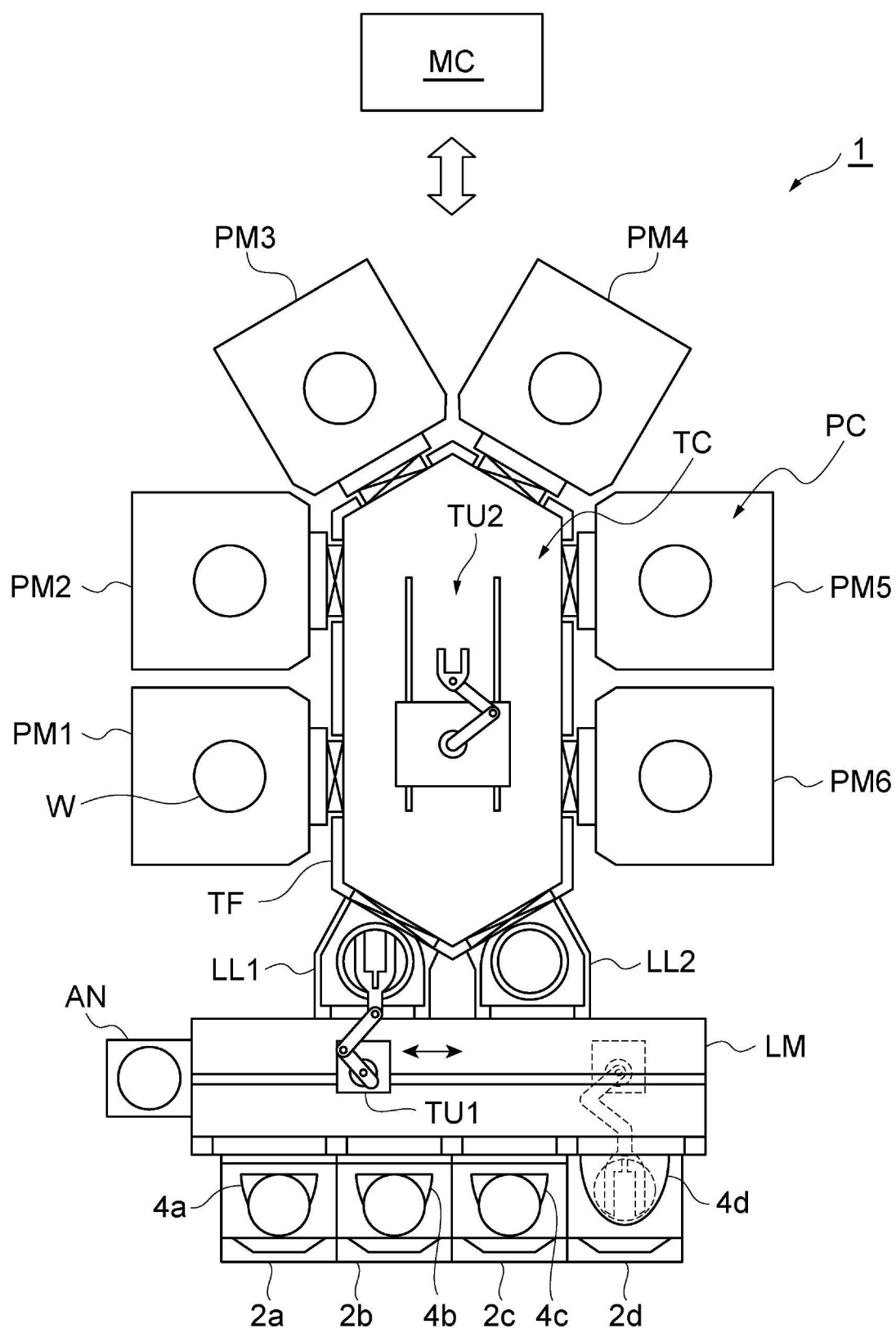
【發明圖式】



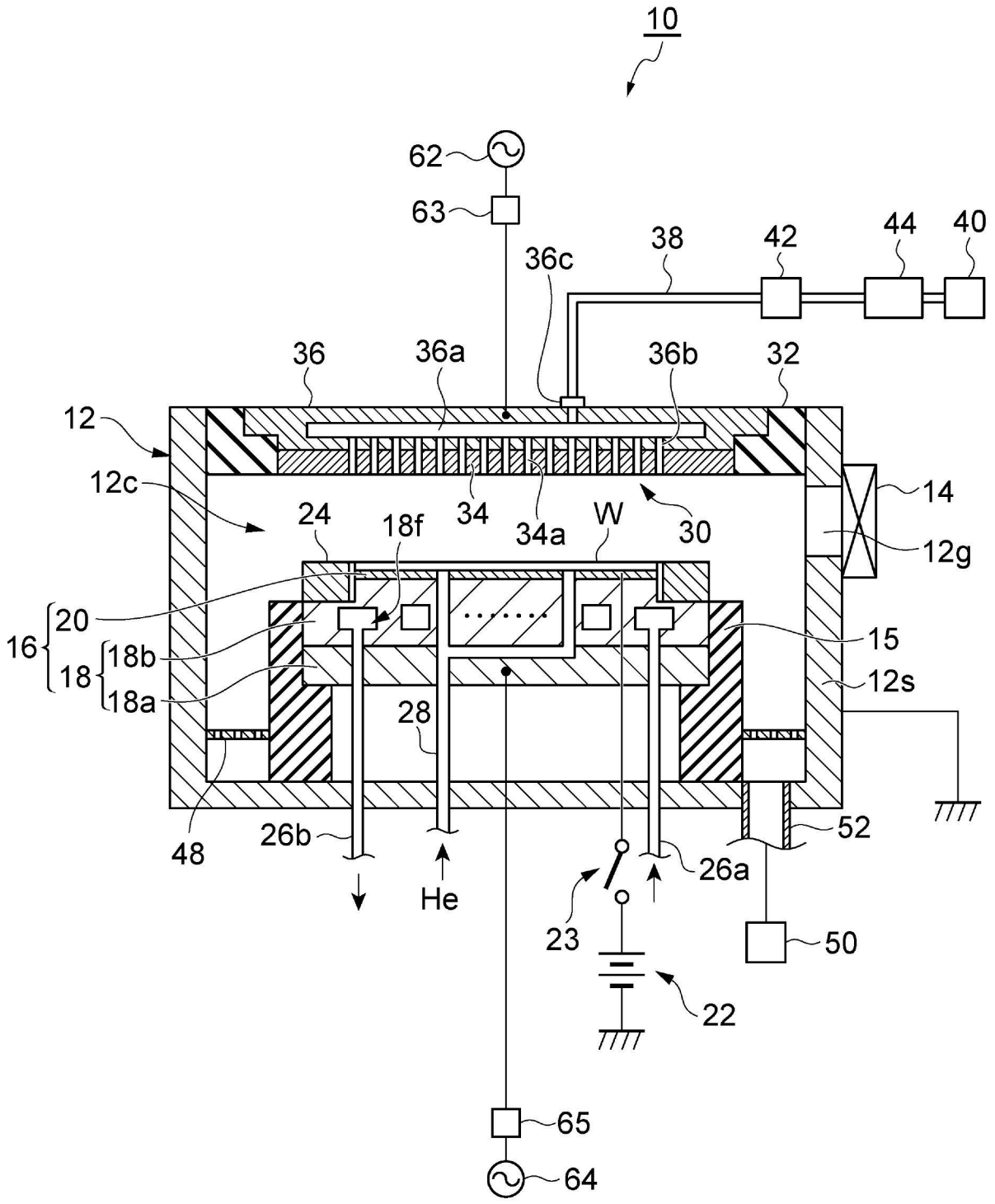
【圖1】



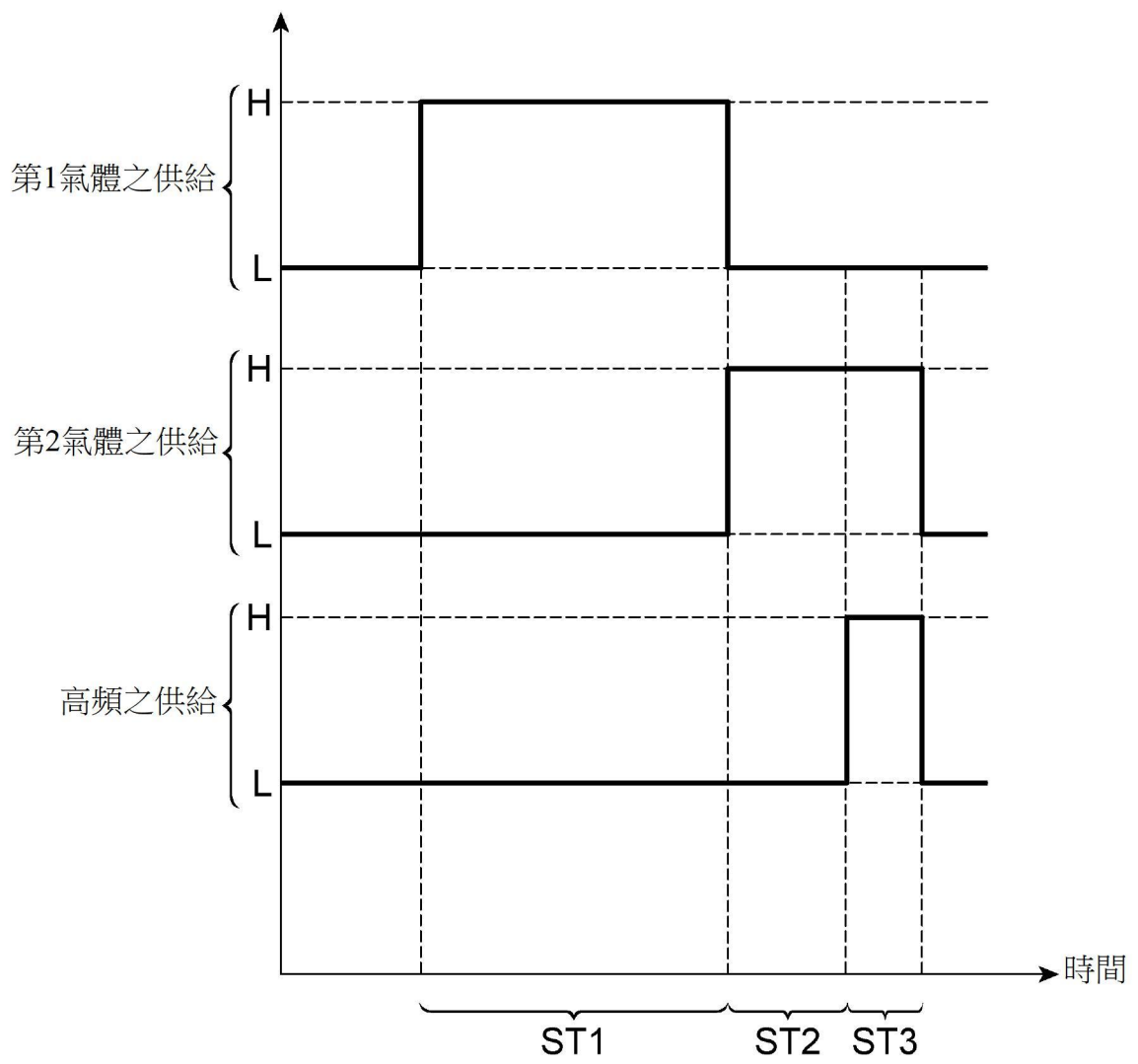
【圖2】



【圖3】

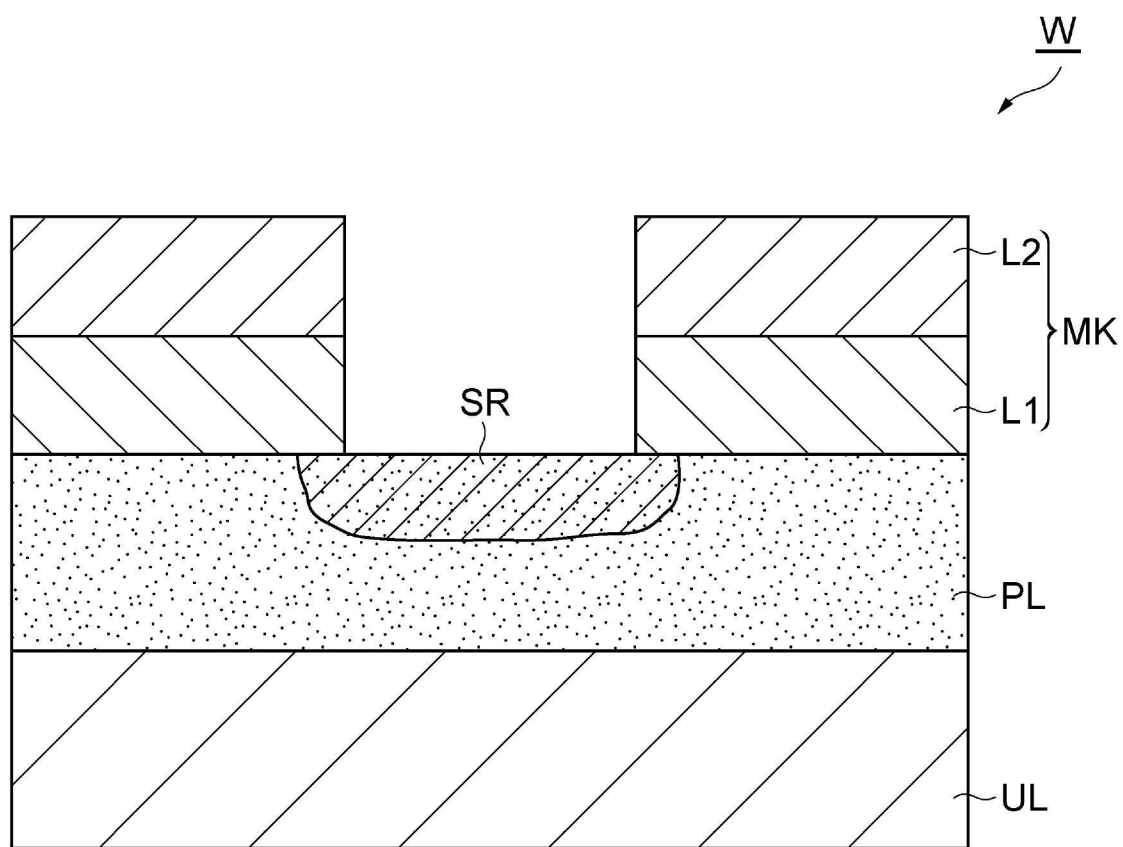


【圖4】

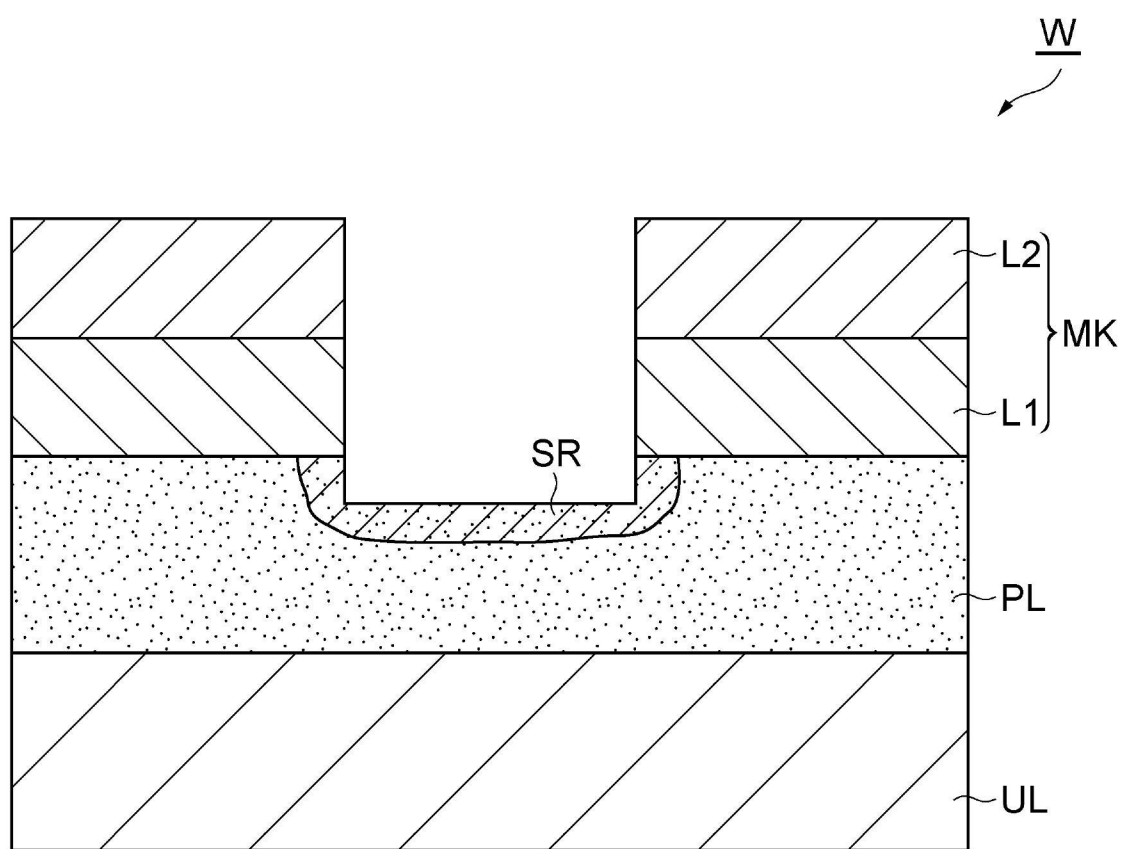


【圖5】

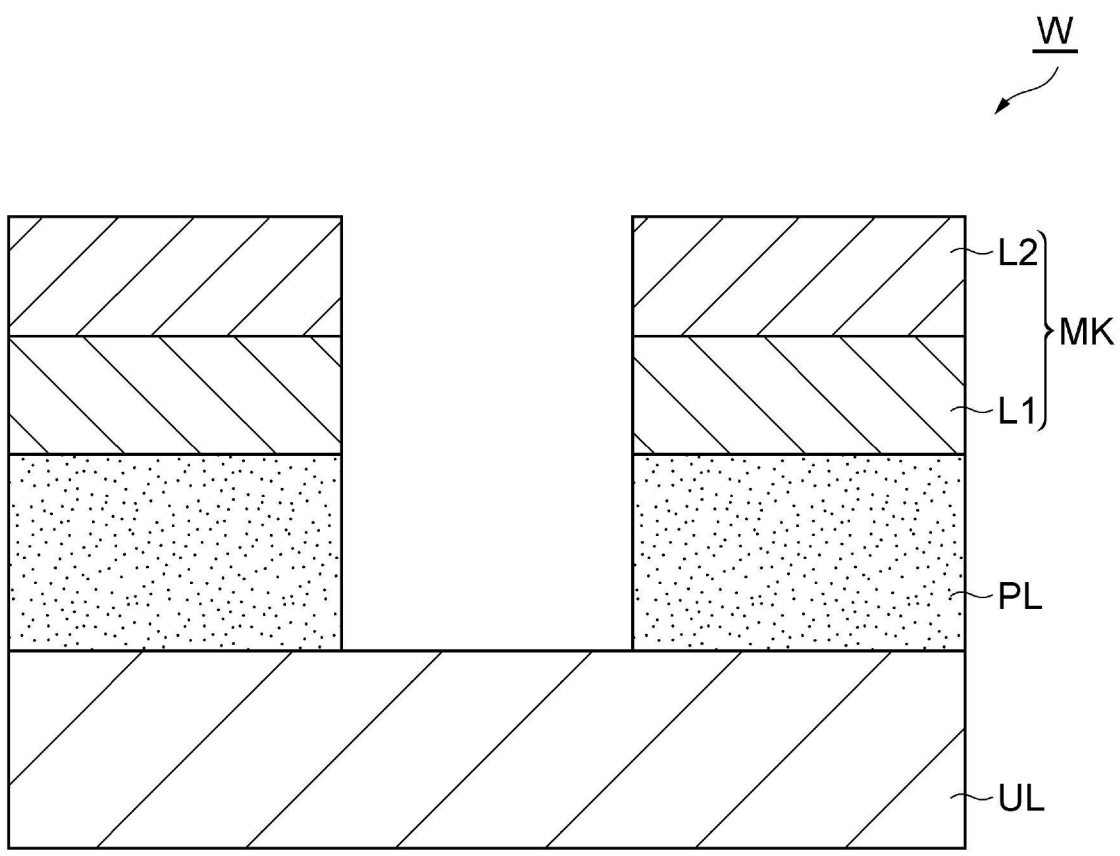




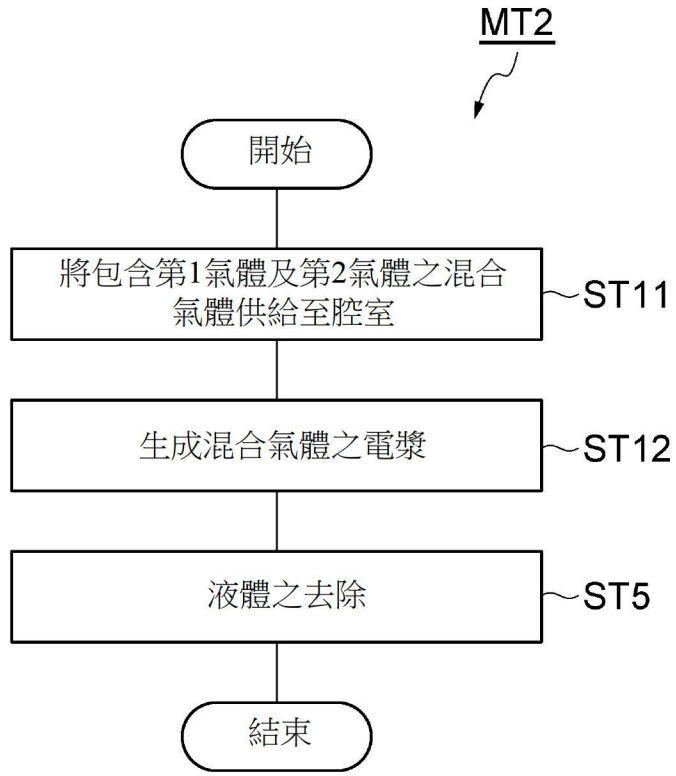
【圖6】



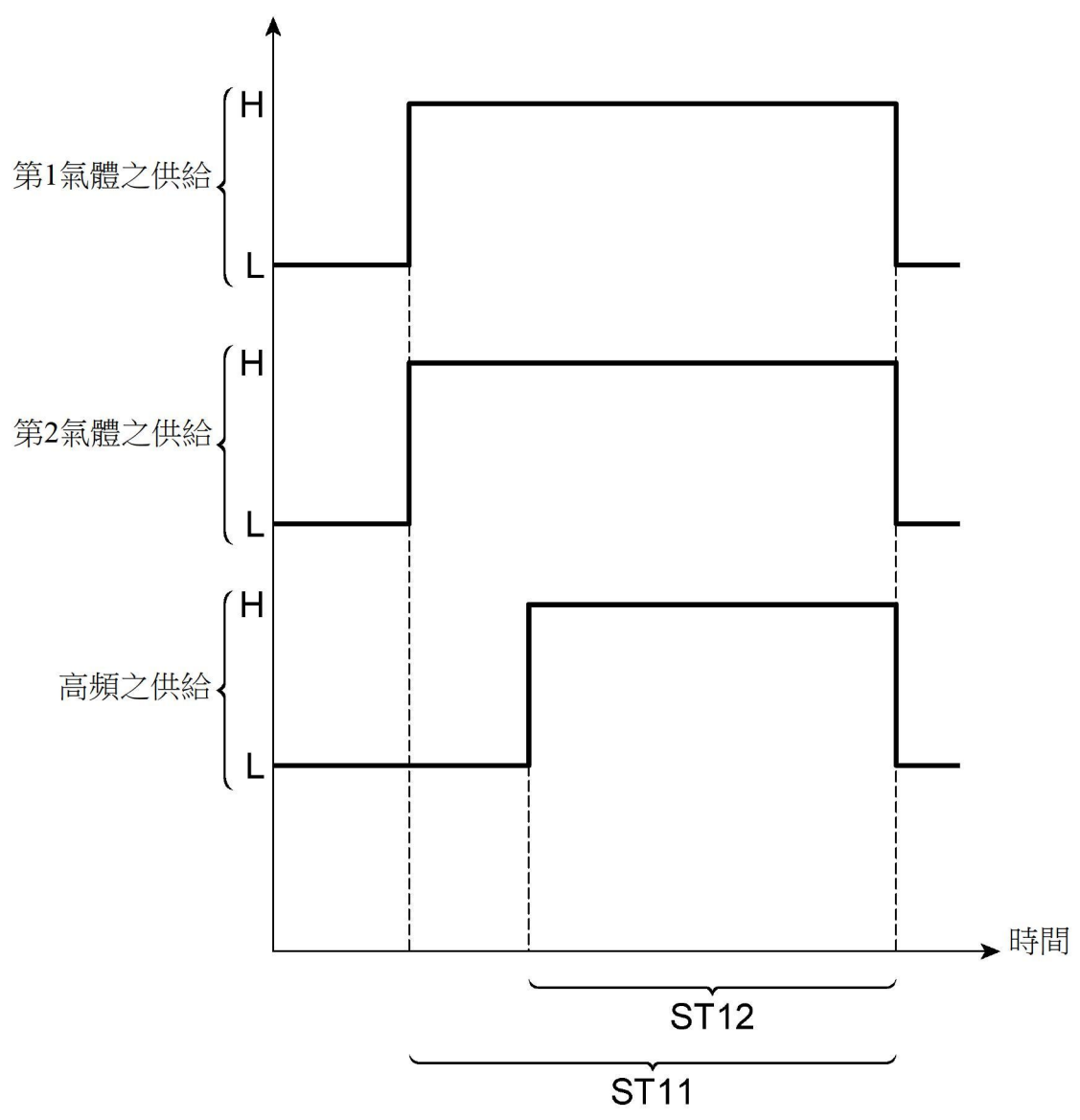
【圖7】



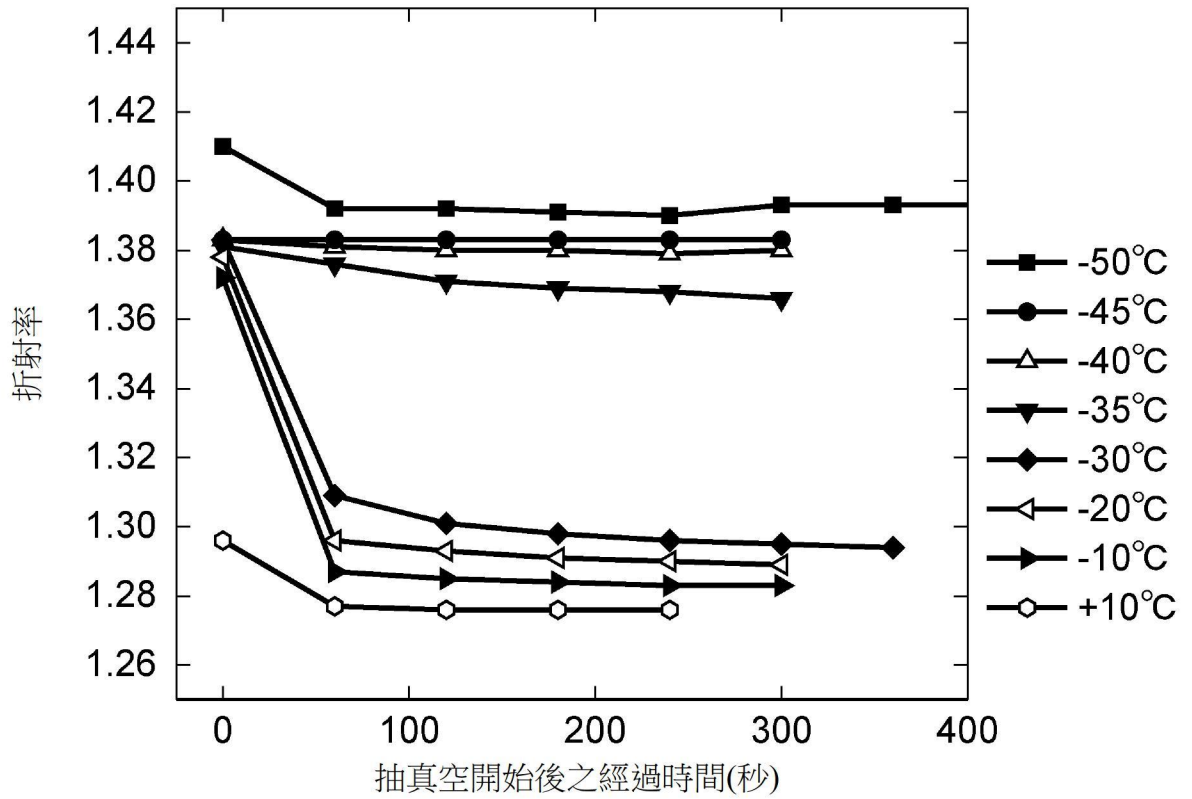
【圖8】



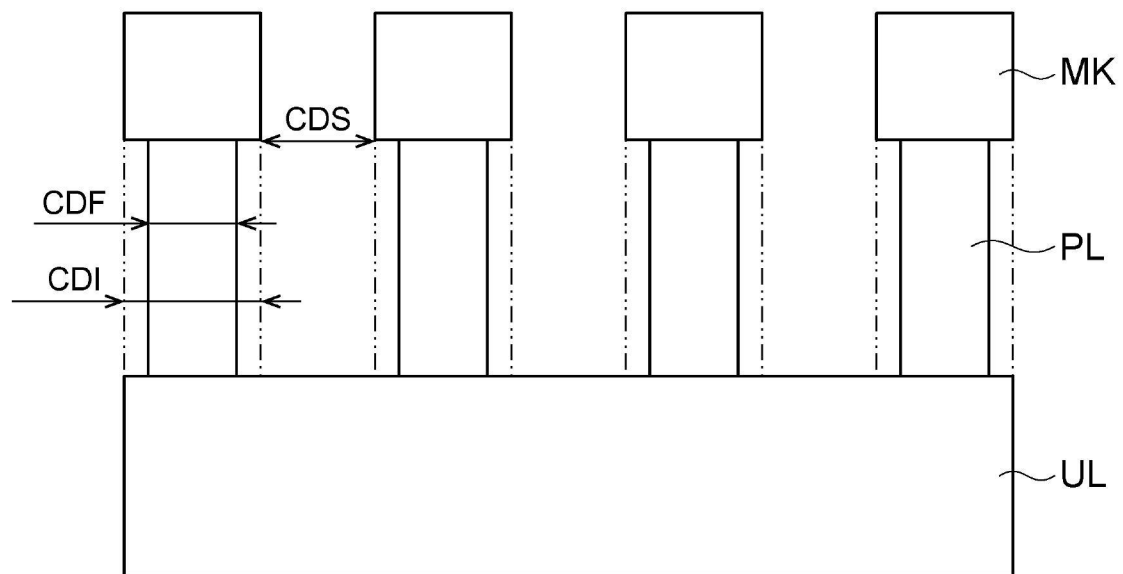
【圖9】



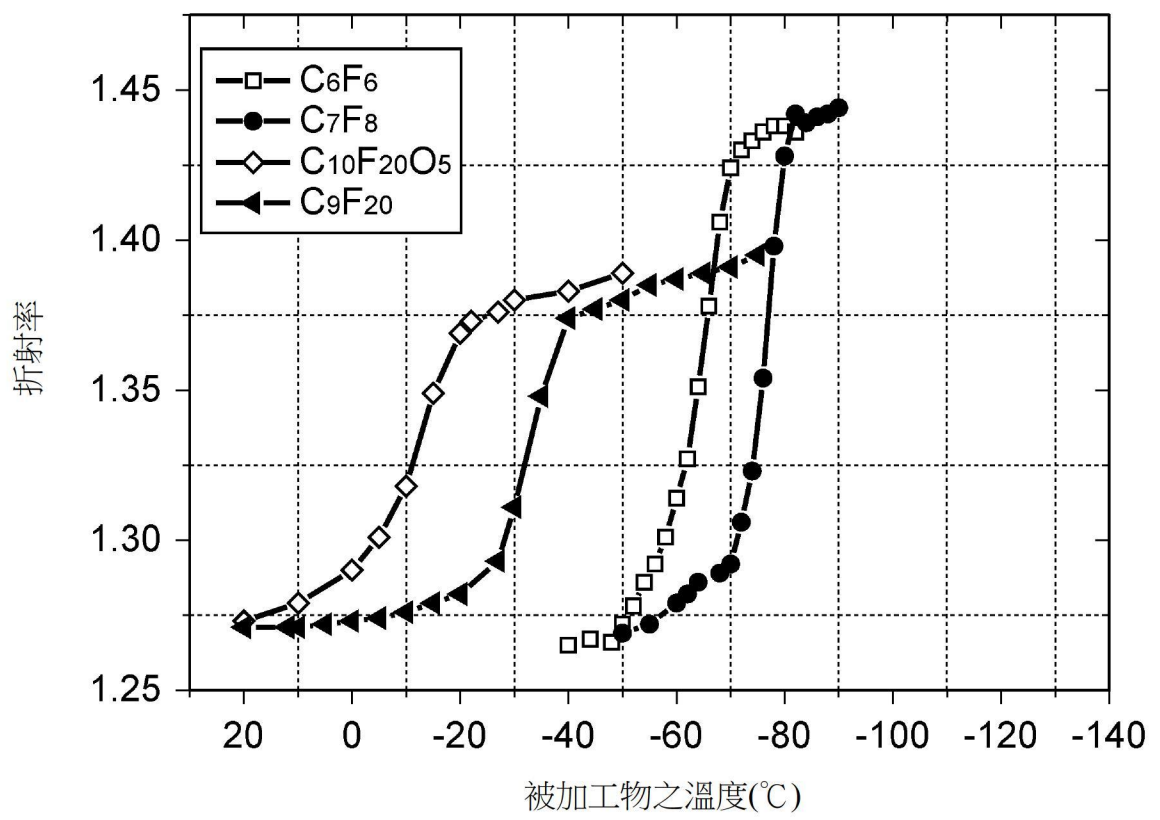
【圖10】



【圖11】



【圖12】



【圖13】