



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월22일
(11) 등록번호 10-2424480
(24) 등록일자 2022년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/0203 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0046073
(22) 출원일자 2016년04월15일
심사청구일자 2020년02월14일
(65) 공개번호 10-2016-0124678
(43) 공개일자 2016년10월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-085878 2015년04월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009106893 A*
US20130119014 A1*
WO2002049089 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도쿄엘렉트론가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 3반 1고
(72) 발명자
다하라 시게루
일본 미야기켄 구로카와군 다이와쵸 테크노 힐스
1 도쿄엘렉트론미야기가부시키키가이샤 내
니시무라 에이이치
일본 미야기켄 구로카와군 다이와쵸 테크노 힐스
1 도쿄엘렉트론미야기가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 구분재

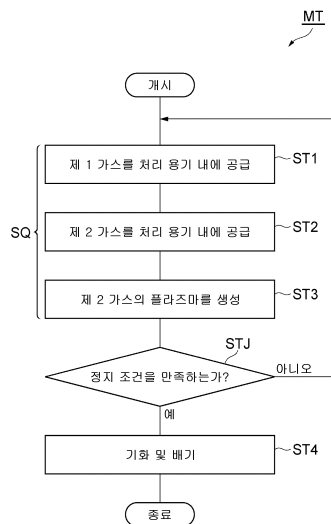
(54) 발명의 명칭 다공질막을 에칭하는 방법

(57) 요약

[과제] 다공질막의 에칭 방법을 제공한다.

[해결 수단] 일 실시 형태의 방법은, 다공질막을 갖는 피처리체가 수용된 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 제 1 가스를 공급하는 공정과, 처리 용기 내에 있어 다공질막의 에칭용의 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 공정을 포함한다. 제 1 가스는, 처리 용기 내에서 그 위에 피처리체가 탑재되어 있는 스테이지의 온도에 있어 133.3 파스칼 이하의 포화 증기압을 갖는 처리 가스로 이루어지거나, 또는, 해당 처리 가스를 포함한다. 또, 제 1 가스를 공급하는 공정에서는, 플라즈마는 생성되지 않고, 처리 용기 내에 공급되는 처리 가스의 분압은 포화 증기압의 20% 이상의 분압으로 설정된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02203 (2013.01)

H01L 21/31116 (2013.01)

H05H 1/46 (2013.01)

(72) 발명자

마클라노브 미카일

벨기에 3001 루벤 카펠드리프 75 페이턴트 디파트
먼트 아이엠이씨 브이지더블유 내

장 리평

벨기에 3001 루벤 카펠드리프 75 페이턴트 디파트
먼트 아이엠이씨 브이지더블유 내

장-프랑소와 드 마르네프

벨기에 3001 루벤 카펠드리프 75 페이턴트 디파트
먼트 아이엠이씨 브이지더블유 내

명세서

청구범위

청구항 1

세공을 포함하는 다공질막을 에칭하는 방법으로서,

상기 다공질막을 갖는 피처리체가 수용된 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 제 1 가스를 공급하는 공정과,

상기 처리 용기 내에서 상기 다공질막의 에칭용의 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 공정

을 포함하되,

상기 제 1 가스는, 상기 처리 용기 내에서 그 위에 상기 피처리체가 탑재되어 있는 스테이지의 온도에 있어서 133.3 파스칼 이하의 포화 증기압을 갖는 처리 가스를 포함하고,

상기 제 1 가스를 공급하는 상기 공정에서는, 플라즈마는 생성되지 않고, 상기 처리 용기 내에 공급되는 상기 처리 가스의 분압은 상기 포화 증기압의 20% 이상이어서, 상기 처리 가스가 상기 세공에 침입하고 모관 응축에 의해 상기 세공 내에서 액화되며,

상기 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 상기 공정에서, 상기 다공질막은 상기 세공이 상기 액화된 처리 가스로 충전된 상태에서 에칭되는

다공질막의 에칭 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 가스를 공급하는 상기 공정, 및 상기 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 상기 공정을 포함하는 시퀀스가 반복 실행되는 다공질막의 에칭 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 가스를 공급하는 상기 공정과 상기 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 상기 공정의 사이에, 플라즈마를 생성하지 않고, 상기 처리 용기 내에 상기 제 2 가스를 공급하는 공정을 더 포함하는 다공질막의 에칭 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 가스를 공급하는 상기 공정에 있어서의 상기 처리 용기 내의 공간의 압력은 133.3 파스칼 이하인 다공질막의 에칭 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 상기 공정에 있어서의 상기 처리 용기 내의 공간의 압력은 40 파스칼 이하인 다공질막의 에칭 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 처리 가스는 플루오르 카본 가스를 포함하는 다공질막의 에칭 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 처리 가스는 C_7F_8 가스 및 C_6F_6 가스 중 적어도 하나를 포함하고,
상기 제 1 가스를 공급하는 상기 공정에서 상기 처리 용기 내에 공급되는 상기 처리 가스의 분압은 상기 포화 증기압의 100% 이하인
다공질막의 에칭 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 처리 가스는 탄화 수소 가스 또는 산소 함유 탄화 수소 가스인 다공질막의 에칭 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 처리 가스에 포함되는 분자 중의 탄소 원자의 원자수에 대해서 상기 분자 중의 산소 원자의 원자수가 1/2 이하인 다공질막의 에칭 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 처리 가스를 토대로 하는 상기 다공질막 중의 액체를 기화시켜 기체를 생성하고, 상기 기체를 배기하는 공정을 더 포함하는 다공질막의 에칭 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 가스를 공급하는 상기 공정에서, 상기 처리 용기 내에 공급되는 상기 처리 가스의 분압은 상기 포화 증기압의 100% 이하이고, 상기 처리 용기 내에서 그 위에 상기 피처리체가 탑재되어 있는 상기 스테이지의 온도는 $-50^{\circ}C$ 이상이고,
상기 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 상기 공정에서, 각각의 상기 세공의 최대폭의 평균치는 1 nm 내지 2 nm 의 범위에 있는 다공질막의 에칭 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시 형태는 다공질막을 에칭하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스라고 하는 전자 디바이스에는, 다공질막이 이용되는 경우가 있다. 다공질막으로서, 예를 들면, SiOC막이라고 하는 저유전율 재료로 구성된 막이 이용된다. 이러한 전자 디바이스의 제조에 있어서는, 리소그래피에 의해 포토레지스트에 형성된 미세 패턴을, 플라즈마 에칭에 의해 필요에 따라 TiN막, SiO₂막, 또는 Si₃N₄막과 같은 하드 마스크에 전사하고, 계속해서 해당 패턴을 다공질막에 전사하는 처리가 행해진다.

[0003] 다공질막의 플라즈마 에칭에서는, 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에서 에칭용의 가스를 여기시킴으로써 래디컬이 생성되지만, 래디컬은 다공질막의 세공(pore) 내로 침입하여 다공질막에ダメージ를 줄 수 있다. 이 때문에, 래디컬로부터 다공질막을 보호하는 몇개의 기술이 제안되고 있다.

[0004] 예를 들면, 비특허문헌 1에는, 다공질막을 극저온 하에서 에칭함으로써, 반응 생성물을 다공질막 중에서 응축시키는 기술이 기재되어 있다. 이 기술로는, 다공질막 중에서 응축한 반응 생성물에 의해, 해당 다공질막 중으로의 래디컬의 침입이 억제되고 있다. 이러한 반응 생성물의 응축을 위해서, 다공질막의 에칭시의 온도는 -70℃ 이하로 설정된다.

[0005] 또, 비특허문헌 2에는, PMMA(Poly Methyl MethAcrylate 수지)를 다공질막 중에 침투시켜, 해당 PMMA에 의해 다공질막 중으로의 래디컬의 침입을 억제하는 기술이 기재되어 있다. 이 기술로는, 다공질막의 에칭의 종료후, 수소 gas와 헬륨 gas의 혼합 gas를 이용하는 플라즈마 처리, 또는 레이저 어닐링이라고 하는 후처리에 의해 PMMA가 제거된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Liping Zhang 외, "Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organosilica Ultralow-k Film", ECS Solid State Lett. 2013 volume 2, issue 2, N5-N7

(비특허문헌 0002) Markus H. Heyne 외, "Quantitative characterization of pore stuffing and unstuffing for postporosity plasma protection of low-k materials", Journal of Vacuum Science&Technology B32, 062202(2014)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 비특허문헌 1에 기재된 기술과 같이 극저온에서 에칭에는, 통상의 냉매를 이용하는 냉각 기구를 갖는 플라즈마 처리 장치를 이용할 수 없고, 예를 들면, 액체 질소 등을 이용하는 냉각 기구를 갖는 플라즈마 처리 장치가 필요하게 된다. 따라서, 이러한 극저온의 에칭으로는, 런닝 코스트(running cost)가 높아진다. 또, 비특허문헌 2에 기재된 기술에서는, PMMA를 다공질막 중에 침투시키기 위한 공정이 필요하게 되고, 또한 전용의 처리 장치가 필요하다. 또, 비특허문헌 2에 기재된 기술에서는, PMMA의 제거를 위한 후처리에 의해, 다공질막에ダメージ가 가해진다.

[0008] 따라서, 다공질막의ダメージ를 억제 가능한 개선된 다공질막의 에칭 방법이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0009] 1 형태에서는, 다공질막을 에칭하는 방법이 제공된다. 이 방법은, (a) 다공질막을 갖는 피처리체가 수용된 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 제 1 가스를 공급하는 공정(이하, 「봉공(封孔)(seal aperture) 공정」이라고 한다)과, (b) 처리 용기 내에 있어서 다공질막의 에칭용의 제 2 가스의 플라즈마를 생성하는 공정(이하, 「에칭 공정」이라고 한다)을 포함한다. 제 1 가스는, 처리 용기 내에서 그 위에 피처리체가 탑재되어 있는 스테이지의 온도에 대해 133.3 파스칼 이하의 포화 증기압을 갖는 처리 gas로 이루어지거나, 또는, 상기 처리 gas를 포함한다. 또, 봉공 공정에서는, 플라즈마는 생성되지 않고, 처리 용기 내에 공급되는 처리 gas의 분압은

포화 증기압의 20% 이상이다. 일 실시 형태에서는, 봉공 공정에 있어서의 처리 용기 내의 공간의 압력은 133.3 파스칼(1 Torr) 이하의 압력으로 설정된다. 또, 일 실시 형태에서는, 에칭 공정에 있어서의 처리 용기 내의 공간의 압력은 40 파스칼(300 mTorr) 이하의 압력으로 설정된다. 또, 에칭 공정에 있어서의 처리 용기 내의 공간의 압력은 13.33 파스칼(100 mTorr) 이하로 설정되어도 좋다.

[0010] 일 형태에 따른 방법에서는, 다공질막의 세공을 봉공하기 위해서, 스테이지 온도에 대해 133.3 파스칼 이하의 포화 증기압을 갖는 처리 가스가 이용되고, 해당 처리 가스가 포화 증기압의 20% 이상의 분압으로 처리 용기 내에 공급된다. 이러한 분압의 처리 가스를 이용한 봉공 공정에서는, 모관 응축에 의해 다공질막의 세공 내에서 처리 가스가 액화되어, 세공 내의 액체가 에칭 공정에서 생성되는 래디컬이 다공질막의 세공에 침입하는 것을 억제한다. 또, 이 액화는, 극저온은 아니고, 통상의 플라즈마 처리 장치의 냉각 기구에 의해 달성할 수 있는 온도, 예를 들면 -50℃ 정도, 또는 -50℃ 이상의 온도에서 실현될 수 있다. 또한, 처리 가스의 액화에 의해 생성된 액체는, 예를 들면, 피처리체의 온도를 상온(常溫)으로 설정함으로써 기화하기 때문에, 용이하게 제거될 수 있다. 따라서, 극저온으로 피처리체의 온도를 조정하는 냉각 기구를 이용하지 않고 에칭용의 래디컬로부터 다공질막을 보호하는 것이 가능해지고, 또한, 다공질막의 데미지를 억제하는 것이 가능해진다.

[0011] 일 실시 형태에서는, 봉공 공정, 및 에칭 공정을 포함하는 시퀀스가 반복 실행될 수 있다. 봉공 공정에 의해 다공질막의 세공 내에 도입된 액체는 에칭 공정 중에 기화될 수 있다. 이 실시 형태에 따르면, 액체에 의한 다공질막의 보호가 지속되는 시간 길이로 에칭 공정이 실행되고, 다시 봉공 공정 및 에칭 공정이 실행된다. 이것에 의해, 다공질막의 데미지를 억제하면서, 에칭량을 확보하는 것이 가능해진다.

[0012] 일 실시 형태의 방법은, 봉공 공정과 에칭 공정의 사이에 있어서, 플라즈마를 생성하지 않고, 처리 용기 내에 제 2 가스를 공급하는 공정(이하, 「가스 치환 공정」이라고 한다)을 더 포함한다. 이 실시 형태에 따르면, 처리 용기 내의 가스가, 가스 치환 공정에 의해 제 1 가스로부터 제 2 가스로 치환된 후에, 플라즈마가 생성된다. 따라서, 불필요한 활성종의 발생이 억제된다.

[0013] 일 실시 형태에서는, 봉공 공정에 이용되는 처리 가스는 플루오르 카본 가스이어도 좋다. 또, 일 실시 형태에서는, 플루오르 카본 가스는 C_xF_y 가스 및 C_nF_m 가스 중 적어도 하나를 포함하고, 봉공 공정에 있어서 처리 용기 내에 공급되는 처리 가스의 분압은 포화 증기압의 100% 이하의 분압으로 설정될 수 있다.

[0014] 일 실시 형태에서는, 봉공 공정에 이용되는 처리 가스는 탄화 수소 가스이어도 좋다. 또, 일 실시 형태에서는, 처리 가스는 산소 함유 탄화 수소 가스이어도 좋다. 이들 실시 형태의 처리 가스도 봉공 공정에 이용하는 것이 가능하다. 또, 일 실시 형태에서는, 처리 가스에 포함되는 분자 중의 탄소 원자의 원자수에 대해서 해당 분자 중의 산소 원자의 원자수가 1/2 이하이어도 좋다. 이러한 처리 가스에 의하면, 산소에 의한 다공질막의 데미지를 억제하면서, 다공질막의 세공 내에서 처리 가스를 액화시키는 것이 가능해진다.

[0015] 일 실시 형태에 있어서, 방법은, 처리 가스에 근거하는 다공질막 중의 액체를 기화시켜 기체를 생성하고, 해당 기체를 배기하는 공정(이하, 「제거 공정」이라고 한다)을 더 포함하고 있어도 좋다. 제거 공정에서는, 봉공 공정 및 에칭 공정에 이용되는 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에서 다공질막을 갖는 피처리체의 온도가 상온(예를 들면, 20℃) 이상의 온도로 설정된다. 혹은, 제거 공정에서는, 봉공 공정 및 에칭 공정에 이용되는 플라즈마 처리 장치와 진공 반송계를 통해서 접속된 전용의 장치 내에서, 다공질막을 갖는 피처리체의 온도가 상온(예를 들면, 20℃) 이상의 온도로 설정된다.

발명의 효과

[0016] 이상 설명한 바와 같이, 개선된 다공질막의 에칭 방법이 제공되어, 극저온으로 피처리체의 온도를 조정하는 냉각 기구를 이용하지 않고 에칭용의 래디컬로부터 다공질막을 보호하는 것이 가능해지고, 또한, 다공질막의 데미지를 억제하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 실시 형태에 따른 다공질막을 에칭하는 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 피처리체의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 3은 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 장치를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 4는 도 1에 나타내는 방법에 따른 일례의 타이밍 차트이다.

도 5는 도 1에 나타내는 방법의 각 공정의 실행 후의 피처리체 상태를 나타내는 단면도이다.
 도 6은 도 1에 나타내는 방법의 각 공정의 실행 후의 피처리체 상태를 나타내는 단면도이다.
 도 7은 도 1에 나타내는 방법의 각 공정의 실행 후의 피처리체 상태를 나타내는 단면도이다.
 도 8은 도 1에 나타내는 방법의 각 공정의 실행 후의 피처리체 상태를 나타내는 단면도이다.
 도 9는 도 1에 나타내는 방법의 각 공정의 실행 후의 피처리체 상태를 나타내는 단면도이다.
 도 10은 여러 플루오르 카본 가스의 포화 증기압과 스테이지(PD)의 온도의 관계를 나타내는 그래프이다.
 도 11은 다른 처리 가스의 포화 증기압과 스테이지(PD)의 온도의 관계를 나타내는 그래프이다.
 도 12는 실험예 1에서 구한 굴절률을 나타내는 그래프이다.
 도 13은 실험예 2의 처리 후의 다공질막, 실험예 3의 처리 후의 다공질막, 및 비교 실험예 1의 처리 후의 다공질막의 FTIR의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 도면을 참조하여 여러 실시 형태에 대해 상세하게 설명한다. 또, 각 도면에 있어서 동일 또는 해당의 부분에 대해서는 동일한 부호를 부여하는 것으로 한다.
- [0019] 도 1은 일 실시 형태에 따른 다공질막을 에칭하는 방법을 나타내는 흐름도이다. 도 1에 나타내는 방법 MT는 피처리체의 다공질막을 에칭하는 방법이다. 도 2는 피처리체의 일례를 나타내는 단면도이다. 도 2에 나타내는 피처리체(이하, 「웨이퍼(W)」라고 한다)는, 기판(SB), 다공질막(PL), 및 마스크(MK)를 구비하고 있다. 다공질막(PL)은 기판(SB) 상에 설치되어 있다. 다공질막(PL)에는 다수의 세공이 형성되어 있다. 세공은, 수 nm, 예를 들면, 1nm ~ 2nm 평균의 폭을 가질 수 있다. 또, 평균의 폭이란, 각 세공의 최대폭의 평균치이다. 또, 다공질막은, SiOC막이라고 하는 저유전율 재료로 구성된 막이다. 다공질막(PL)은, 예를 들면, CVD법 또는 스팀 성장법이라고 하는 성장법에 의해 형성될 수 있다.
- [0020] 마스크(MK)는 다공질막(PL) 상에 설치되어 있다. 마스크(MK)는, 일례에서는, 제 1 층(L1) 및 제 2 층(L2)을 포함할 수 있다. 제 1 층(L1)은, 예를 들면, 실리콘 산화막이며, 제 2 층(L2)은 TiN막일 수 있다. 마스크(MK)에는, 다공질막(PL)에 전사해야 할 패턴이 형성되어 있다. 예를 들면, 마스크(MK)에는, 개구를 갖는 패턴이 형성되어 있다. 이러한 마스크(MK)는, 리소그래피 기술 및 플라즈마 에칭을 이용함으로써 형성할 수 있다. 또, 플라즈마 에칭에 대해서는, 방법 MT의 일련의 공정에 있어서, 플라즈마 처리 장치(10)를 이용하여 실행할 수 있다.
- [0021] 방법 MT에서는, 공정 ST1의 실행에 앞서, 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 웨이퍼(W)가 수용된다. 도 3은 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 장치를 개략적으로 나타내는 도면이다. 도 3에는, 방법 MT의 실시예에 이용하는 것이 가능한 일례의 플라즈마 처리 장치의 종단면에 있어서의 구조가 개략적으로 도시되어 있다. 도 3에 나타내는 플라즈마 처리 장치(10)는 용량 결합형 플라즈마 에칭 장치이며, 대략 원통형의 처리 용기(12)를 구비하고 있다. 처리 용기(12)의 내벽면은, 예를 들면, 양극 산화 처리된 알루미늄으로 구성되어 있다. 이 처리 용기(12)는 보안 접지되어 있다.
- [0022] 처리 용기(12)의 바닥부 상에는, 대략 원통형의 지지부(14)가 설치되어 있다. 지지부(14)는, 예를 들면, 절연 재료로 구성되어 있다. 지지부(14)는, 처리 용기(12) 내에 있어서, 처리 용기(12)의 바닥부로부터 연직 방향으로 연장하고 있다. 또, 처리 용기(12) 내에는, 스테이지(PD)가 설치되어 있다. 스테이지(PD)는 지지부(14)에 의해 지지되어 있다.
- [0023] 이 스테이지(PD) 상에는, 플라즈마 처리 장치(10)의 처리 용기(12) 내에 수용된 웨이퍼(W)가 탑재되고, 스테이지(PD)는 해당 웨이퍼(W)를 유지한다. 스테이지(PD)는, 하부 전극(LE) 및 정전 척(ESC)을 가지고 있다. 하부 전극(LE)은, 제 1 플레이트(18a) 및 제 2 플레이트(18b)를 포함하고 있다. 제 1 플레이트(18a) 및 제 2 플레이트(18b)는, 예를 들면 알루미늄이라고 하는 금속으로 구성되어 있고, 대략 원반 형상을 이루고 있다. 제 2 플레이트(18b)는, 제 1 플레이트(18a) 상에 설치되어 있고, 제 1 플레이트(18a)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0024] 제 2 플레이트(18b) 상에는, 정전 척(ESC)이 설치되어 있다. 정전 척(ESC)은, 도전막인 전극을 한 쌍의 절연층 또는 절연 시트 사이에 배치한 구조를 갖고 있다. 정전 척(ESC)의 전극에는, 직류 전원(22)이 스위치(23)를 통해서 전기적으로 접속되어 있다. 이 정전 척(ESC)은, 직류 전원(22)으로부터의 직류 전압에 의해 생긴 쿨롱력

등의 정전력에 의해 웨이퍼(W)를 흡착한다. 이것에 의해, 정전 척(ESC)은, 웨이퍼(W)를 유지할 수 있다. 또, 정전 척(ESC) 내에는, 히터가 내장되어 있어도 좋고, 해당 히터에는, 처리 용기(12)의 외부에 설치된 히터 전원이 접속되어 있어도 좋다.

- [0025] 제 2 플레이트(18b)의 주연부 상에는, 웨이퍼(W)의 에지 및 정전 척(ESC)을 둘러싸도록 포커스 링(FR)이 배치되어 있다. 포커스 링(FR)은, 에칭의 균일성을 향상시키기 위해 설치되어 있다. 포커스 링(FR)은, 에칭 대상의 막의 재료에 의해 적절히 선택되는 재료로 구성되어 있고, 예를 들면, 실리콘, 석영이라고 하는 재료로 구성될 수 있다.
- [0026] 제 2 플레이트(18b)의 내부에는, 냉매 유로(24)가 설치되어 있다. 냉매 유로(24)는, 온도 조절 기구를 구성하고 있다. 냉매 유로(24)에는, 처리 용기(12)의 외부에 설치된 칠러 유닛으로부터 배관(26a)을 거쳐서 냉매가 공급된다. 냉매 유로(24)에 공급된 냉매는 배관(26b)을 거쳐서 칠러 유닛으로 되돌아온다. 이와 같이, 냉매 유로(24)와 칠러 유닛의 사이에서, 냉매가 순환된다. 이 냉매의 온도를 제어함으로써, 정전 척(ESC)에 의해 지지된 웨이퍼(W)의 온도가 제어된다. 또, 냉매에는, 예를 들면 -50℃ 이상의 온도로 웨이퍼(W)를 냉각할 수 있는 일반적인 냉매가 이용된다. 이러한 냉매로서는, 가르덴(등록상표)이 예시된다.
- [0027] 또, 플라즈마 처리 장치(10)에는, 가스 공급 라인(28)이 설치되어 있다. 가스 공급 라인(28)은, 전열가스 공급 기구로부터의 전열가스, 예를 들면 He 가스를, 정전 척(ESC)의 표면과 웨이퍼(W)의 이면의 사이에 공급한다.
- [0028] 또, 플라즈마 처리 장치(10)는 상부 전극(30)을 구비하고 있다. 상부 전극(30)은, 스테이지(PD)의 윗쪽에 있어서, 해당 스테이지(PD)와 대향 배치되어 있다. 하부 전극(LE)과 상부 전극(30)은, 서로 대략 평행하게 설치되어 있다. 상부 전극(30)과 하부 전극(LE)의 사이에는, 웨이퍼(W)에 플라즈마 처리를 행하기 위한 처리 공간 S가 제공되어 있다.
- [0029] 상부 전극(30)은, 절연성 차폐 부재(32)를 사이에 두고, 처리 용기(12)의 상부에 지지되어 있다. 상부 전극(30)은, 전극판(34) 및 전극 지지체(36)를 포함할 수 있다. 전극판(34)은 처리 공간 S에 면하고 있고, 해당 전극판(34)에는 복수의 가스 토출 구멍(34a)이 설치되어 있다. 이 전극판(34)은, 실리콘 또는 산화 실리콘이라고 하는 재료로 구성되어 있다.
- [0030] 전극 지지체(36)는, 전극판(34)을 착탈가능하게 지지하는 것이며, 예를 들면 알루미늄이라고 하는 도전성 재료로 구성될 수 있다. 이 전극 지지체(36)는 수냉 구조를 가질 수 있다. 전극 지지체(36)의 내부에는, 가스 확산실(36a)이 설치되어 있다. 이 가스 확산실(36a)로부터는, 가스 토출 구멍(34a)에 연통하는 복수의 가스 통류 구멍(36b)이 아래쪽으로 연장되어 있다. 또, 전극 지지체(36)에는, 가스 확산실(36a)에 처리 가스를 유도하는 가스 도입구(36c)가 형성되어 있고, 이 가스 도입구(36c)에는, 가스 공급관(38)이 접속되어 있다.
- [0031] 가스 공급관(38)에는, 밸브군(VG)(42) 및 유량 제어기군(FCG)(44)을 통해서, 가스 소스군(GSG)(40)이 접속되어 있다. 가스 소스군(40)은 복수의 가스 소스를 포함하고 있다. 복수의 가스 소스는, 제 1 가스를 공급하는 1 이상의 가스 소스, 및 제 2 가스를 공급하는 1 이상의 가스 소스를 포함하고 있다. 가스 소스군(40)의 복수의 가스 소스는, 또, 후술하는 방법 MT의 공정 ST4에서 이용되는 가스, 예를 들면, 아르곤 또는 질소 가스의 가스 소스를 포함할 수 있다.
- [0032] 제 1 가스는, 다공질막(PL)의 세공 내에서 액화되는 처리 가스를 포함한다. 이 제 1 가스에 대해서는, 방법 MT의 상세와 함께 후술한다. 또, 제 2 가스는 다공질막(PL)의 에칭용의 가스이다. 제 2 가스는, 예를 들면, SiF₄ 가스, NF₃ 가스, 및 Ar 가스라고 하는 회가스의 혼합 가스, 혹은, CF₄ 가스, O₂ 가스, 및 Ar 가스라고 하는 회가스의 혼합 가스일 수 있다.
- [0033] 밸브군(42)은 복수의 밸브를 포함하고 있고, 유량 제어기군(44)은 매스 플로우 콘트롤러라고 하는 복수의 유량 제어기를 포함하고 있다. 가스 소스군(40)의 복수의 가스 소스는 각각, 밸브군(42)의 대응의 밸브 및 유량 제어기군(44)의 대응의 유량 제어기를 통해서, 가스 공급관(38)에 접속되어 있다.
- [0034] 또, 플라즈마 처리 장치(10)에서는, 처리 용기(12)의 내벽을 따라 디포짓 실드(deposit shield)(46)가 착탈가능하게 설치되어 있다. 디포짓 실드(46)는 지지부(14)의 외주에도 설치되어 있다. 디포짓 실드(46)는 처리 용기(12)에 에칭 부산물(디포짓)이 부착하는 것을 방지하는 것이며, 알루미늄재에 Y₂O₃ 등의 세라믹스를 피복함으로써 구성될 수 있다.
- [0035] 처리 용기(12)의 바닥부 측, 또한, 지지부(14)와 처리 용기(12)의 측벽의 사이에는 배기 플레이트(48)가 설치되

어 있다. 배기 플레이트(48)는, 예를 들면, 알루미늄제에 Y_2O_3 등의 세라믹스를 피복함으로써 구성될 수 있다. 이 배기 플레이트(48)의 아래쪽, 또한, 처리 용기(12)에는, 배기구(12e)가 설치되어 있다. 배기구(12e)에는, 배기관(52)을 통해서 배기 장치(ED)(50)가 접속되어 있다. 배기 장치(50)는, 터보 분자 펌프 등의 진공 펌프를 가지고 있고, 처리 용기(12) 내의 공간을 소망의 진공도까지 감압할 수 있다. 또, 처리 용기(12)의 측벽에는 웨이퍼(W)의 반입출구(12g)가 설치되어 있고, 이 반입출구(12g)는 게이트 밸브(54)에 의해 개폐 가능하게 되어 있다.

[0036] 또, 플라즈마 처리 장치(10)는, 제 1 고주파 전원(62) 및 제 2 고주파 전원(64)을 더 구비하고 있다. 제 1 고주파 전원(62)은, 플라즈마 생성용의 고주파 전력을 발생하는 전원이며, 예를 들면, 27~100 MHz의 주파수의 고주파 전력을 발생한다. 제 1 고주파 전원(62)은, 정합기(MB)(66)를 통해서 상부 전극(30)에 접속되어 있다. 정합기(66)는, 제 1 고주파 전원(62)의 출력 임피던스와 부하측(상부 전극(30) 측)의 입력 임피던스를 정합시키기 위한 회로이다. 또, 제 1 고주파 전원(62)은 정합기(66)를 통해서 하부 전극(LE)에 접속되어 있어도 좋다.

[0037] 제 2 고주파 전원(64)은, 웨이퍼(W)에 이온을 유도하기 위한 고주파 바이어스 전력을 발생하는 전원이며, 예를 들면, 400 kHz~13.56 MHz의 범위 내의 주파수의 고주파 바이어스 전력을 발생한다. 제 2 고주파 전원(64)은, 정합기(MB)(68)를 통해서 하부 전극(LE)에 접속되어 있다. 정합기(68)는, 제 2 고주파 전원(64)의 출력 임피던스와 부하측(하부 전극(LE) 측)의 입력 임피던스를 정합시키기 위한 회로이다.

[0038] 또, 일 실시 형태에 있어서는, 플라즈마 처리 장치(10)는 제어부(Cnt)를 더 구비할 수 있다. 이 제어부(Cnt)는, 프로세서, 기억부, 입력 장치, 표시 장치 등을 구비하는 컴퓨터이며, 플라즈마 처리 장치(10)의 각 부를 제어한다. 이 제어부(Cnt)에서는, 입력 장치를 이용하여, 오퍼레이터가 플라즈마 처리 장치(10)를 관리하기 위해서 커맨드의 입력 조작 등을 실시할 수 있고, 또, 표시 장치에 의해, 플라즈마 처리 장치(10)의 가동 상황을 가시화해서 표시할 수 있다. 또한, 제어부(Cnt)의 기억부에는, 플라즈마 처리 장치(10)에서 실행되는 각종 처리를 프로세서에 의해 제어하기 위한 제어 프로그램이나, 처리 조건에 따라 플라즈마 처리 장치(10)의 각 부로 하여금 처리를 실행하게 하기 위한 프로그램, 즉, 처리 레시피가 저장된다.

[0039] 다시 도 1을 참조하여, 방법 MT에 대해 상세하게 설명한다. 이하의 설명에서는, 도 1에 더하여, 도 4 ~ 도 9를 참조한다. 도 4는 방법 MT에 따른 일례의 타이밍 차트이다. 도 5 ~ 도 9는 방법 MT의 각 공정의 실행 후의 피처리체 상태를 나타내는 단면도이다. 또, 도 4에 있어서, 제 1 가스의 공급이 고레벨(도면 내, 「H」로 표기)인 것은, 제 1 가스가 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 공급되고 있음을 나타내고, 제 1 가스의 공급이 저레벨(도면 내, 「L」로 표기)인 것은, 제 1 가스가 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 공급되고 있지 않음을 나타내고 있다. 또, 제 2 가스의 공급이 고레벨(도면 내, 「H」로 표기)인 것은, 제 2 가스가 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 공급되고 있음을 나타내고, 제 2 가스의 공급이 저레벨(도면 내, 「L」로 표기)인 것은, 제 2 가스가 플라즈마 처리 장치의 처리 용기 내에 공급되어 있지 않음을 나타내고 있다. 또, 고주파 전력의 공급이 고레벨(도면 내, 「H」로 표기)인 것은, 제 1 고주파 전원(62)으로부터의 고주파 전력이 공급되어 플라즈마가 생성되고 있음을 나타내고, 고주파 전력의 공급이 저레벨(도면 내, 「L」로 표기)인 것은, 제 1 고주파 전원(62)으로부터의 고주파 전력이 공급되지 않아, 플라즈마가 생성되어 있지 않음을 나타내고 있다.

[0040] 방법 MT에서는, 우선, 공정 ST1가 실행된다. 공정 ST1에서는, 스테이지(PD) 상에 웨이퍼(W)가 탑재된 상태로, 처리 용기(12) 내에 제 1 가스가 공급된다. 도 4에서는, 제 1 가스가, 시각 t1부터 시각 t2의 동안에, 처리 용기(12) 내에 공급되는 것을 나타내고 있다. 또, 공정 ST1에서는, 배기 장치(50)에 의해 처리 용기(12) 내의 압력이 소정의 압력으로 설정된다. 또한, 공정 ST1에서는, 스테이지(PD)의 온도가 -50°C 이상의 온도로 설정된다. 이 공정 ST1에서는, 도 4에 나타내는 바와 같이, 제 1 고주파 전원(62)으로부터의 고주파 전력은 공급되지 않는다. 따라서, 공정 ST1에서는, 플라즈마는 생성되지 않는다.

[0041] 제 1 가스는, 다공질막(PL)의 세공 내에서 액화되는 처리 가스로 이루어지거나, 또는 해당 처리 가스를 포함한다. 이 처리 가스는, 스테이지(PD)의 온도, 예를 들면, -50°C 이상의 온도에서 1 Torr, 즉, 133.3 파스칼(Pa) 이하의 포화 증기압을 갖는 가스이다. 제 1 가스는, 처리 가스의 분압이 20% 이상의 분압으로 되도록 처리 용기(12) 내에 공급된다.

[0042] 공정 ST1에서는, 제 1 가스를 구성하는 처리 가스가, 모관 응축에 의해, 다공질막(PL)의 세공 내에서 액화된다. 모관 응축이란, 모관중에서는 가스의 포화 증기압보다 낮은 압력으로 해당 가스의 응축, 즉 액화가 생기는 현상이다. 이 모관 응축에 의해, 처리 가스의 분압이 포화 증기압 이하의 분압이어도, 다공질막(PL)의 세공 내에 침입한 해당 처리 가스가, 해당 세공 내에서 액화되어, 액체로 된다. 이러한 공정 ST1가 실행되면, 도 5에 나타내는 바와 같이, 다공질막(PL) 내에는, 처리 가스에 근거하는 액체에 의해 세공이 충전된 영역(SR)이 형성된

다. 이 영역(SR)은, 다공질막(PL)의 표면으로부터 어느 깊이까지의 범위에 이른다. 이러한 영역(SR)이 형성됨으로써, 즉, 다공질막(PL)의 세공이 액체에 의해 충전됨으로써, 후술하는 공정 ST3에 의해 생성되는 래디컬이, 다공질막(PL)의 세공에 침입하는 것이 억제된다. 그 결과, 다공질막(PL)의 데미지가 억제된다. 또, 처리 가스의 종류, 및 공정 ST1에 있어서의 각종 조건의 상세한 것에 대해서는 후술한다.

[0043] 방법 MT에서는, 공정 ST1의 종료시에 제 1 가스의 처리 용기(12) 내로의 공급이 정지되고, 이어서, 일 실시 형태에서는, 공정 ST2가 실행된다. 공정 ST2에서는, 처리 용기(12) 내로 제 2 가스가 공급된다. 제 2 가스는, 예를 들면, SiF₄ 가스, NF₃ 가스, 및 Ar 가스라고 하는 희가스의 혼합 가스, 혹은, CF₄ 가스, O₂가스, 및 Ar 가스라고 하는 희가스의 혼합 가스로 이루어지고, 계속되는 공정 ST3의 에칭 프로세스에서 이용되는 가스이기도 하다. 도 4에서는, 제 1 가스의 공급이 공정 ST1의 종료시의 시각 t2에서 정지되고, 처리 용기(12) 내로의 제 2 가스의 공급이 시각 t2부터 개시하고, 시각 t2에서 개시하는 공정 ST2가 시각 t3까지 계속하는 것이 나타나 있다. 또, 도 4에 나타내는 바와 같이, 공정 ST2의 실행 기간중, 제 1 고주파 전원(62)으로부터의 고주파 전력은 공급되지 않는다. 따라서, 공정 ST2에서는, 플라즈마는 생성되지 않는다.

[0044] 공정 ST2에서는, 배기 장치(50)에 의해 처리 용기(12) 내의 압력이 소정의 압력으로 설정된다. 이 소정의 압력은, 공정 ST3의 실행시의 처리 용기(12) 내의 압력과 마찬가지로 압력이다. 또, 공정 ST2에서는, 스테이지(PD)의 온도, 즉, 웨이퍼(W)의 온도가, 공정 ST3의 실행의 스테이지(PD)의 온도와 마찬가지로 온도, 예를 들면, -50℃ 이상의 온도로 설정된다.

[0045] 이 공정 ST2에서는, 처리 용기(12) 내의 가스가, 플라즈마를 생성하지 않는 상태로, 제 1 가스로부터 제 2 가스로 치환된다. 따라서, 불필요한 활성화중, 즉, 제 1 가스로 유래하는 활성화중의 발생이 억제된다.

[0046] 계속되는 공정 ST3에서는, 제 2 가스의 플라즈마가 생성된다. 이 때문에, 공정 ST3에서는, 처리 용기(12) 내로 제 2 가스가 공급된 상태가 유지되고, 제 1 고주파 전원(62)으로부터 고주파 전력이 공급된다. 도 4에서는, 공정 ST3의 실행 기간, 즉, 시각 t3부터 시각 t4까지의 동안에 제 1 고주파 전원(62)으로부터의 고주파 전력이 공급되는 것이 나타나 있다. 또, 공정 ST3에서는, 배기 장치(50)에 의해 처리 용기(12) 내의 압력이 소정의 압력으로 설정된다. 이 소정의 압력은, 예를 들면, 300 mTorr(40 Pa) 이하의 압력이다. 또, 이 소정의 압력은, 100 mTorr(13.33 Pa) 이하의 압력이어도 좋다. 또, 공정 ST3에서는, 스테이지(PD)의 온도가, 예를 들면, -50℃ 이상의 온도로 설정된다. 또한, 공정 ST3에서는, 제 2 고주파 전원(64)으로부터의 고주파 바이어스 전력이 하부 전극(LE)에 공급되어도 좋다.

[0047] 이 공정 ST3에서는, 활성화중, 예를 들면 래디컬에 의해 다공질막(PL)이 에칭된다. 이것에 의해, 도 6에 나타내는 바와 같이, 마스크(MK)로부터 노출되어 있는 부분에 있어서 다공질막(PL)이 에칭된다. 도 6에 나타내는 바와 같이, 공정 ST3에 있어서 다공질막(PL)이 에칭되는 영역은, 해당 다공질막(PL)의 표면에 대해서 영역(SR)보다 얇은 영역이다. 즉, 도 6에 나타내는 바와 같이, 공정 ST3의 실행 후에는, 다공질막(PL)의 표면으로부터 어느 양(양 X)의 영역(SR)이 남겨진다.

[0048] 상술한 공정 ST2 및 ST3의 실행 시간 길이가 길어지면, 제 2 가스의 공급에 의해, 처리실 내부에 존재하는 제 1 가스의 처리 가스의 분압이 포화 증기압 이하로 된다. 따라서, 다공질막(PL)의 세공 내에 침입하여 액화된 처리 가스가, 다시 기화되어, 세공 외부로 배출되게 된다. 즉, 다공질막(PL)의 세공 내의 액체가 기화되고, 다공질막(PL)은 해당 세공 내에 래디컬이 침입할 수 있는 상태로 된다. 이 때문에, 일 실시 형태에서는, 공정 ST1, 공정 ST2, 및 공정 ST3를 포함하는 시퀀스(SQ)가 반복 실행된다. 즉, 공정 ST1의 실행에 의해, 도 7에 나타내는 바와 같이, 다공질막(PL)의 표면으로부터 어느 깊이까지의 범위에 있어서 영역(SR)이 다시 형성된다. 이어서, 공정 ST2의 실행에 의해, 처리 용기(12) 내의 가스가 제 1 가스로부터 제 2 가스로 치환된다. 이어서, 공정 ST3의 실행에 의해, 도 8에 나타내는 바와 같이, 다공질막(PL)이 다시 에칭된다. 이것에 의해, 다공질막(PL)의 액체에 의한 보호의 효과가 약해지기 전에, 다시 시퀀스(SQ)를 실행할 수 있어, 래디컬로부터의 다공질막(PL)의 보호를 실현하고, 또한, 다공질막(PL)의 에칭량을 확보할 수 있다.

[0049] 일 실시 형태의 방법 MT에서는, 공정 STJ에 있어서, 정지 조건이 충족되는지 아닌지가 판정된다. 정지 조건은, 시퀀스(SQ)의 실행 회수가 소정 회수에 도달하는 경우에, 충족되는 것으로 판정된다. 공정 STJ에 있어서, 정지 조건이 충족되지 않는 것으로 판정되는 경우에는, 시퀀스(SQ)가 다시 실행된다. 한편, 공정 STJ에 있어서, 정지 조건이 충족된다고 판정되는 경우에는, 시퀀스(SQ)의 실행이 종료하고, 공정 ST4로 이행한다.

[0050] 공정 ST4에서는, 다공질막(PL)의 세공 내의 액체를 기화시켜 기체를 생성하고, 해당 기체를 배기하는 처리가 행해진다. 일 실시 형태의 공정 ST4에서는, 플라즈마 처리 장치(10)에 대해 실행할 수 있다. 이 실시

형태에서는, 스테이지(PD)의 온도가, 세공 내의 액체를 기화시킬 수 있는 온도로 설정된다. 예를 들면, 스테이지(PD)의 온도는, 상온(예를 들면, 20℃) 이상의 온도로 설정된다. 또, 공정 ST4에서는, 처리 용기(12) 내에 아르곤 가스가 공급되고, 배기 장치(50)에 의해 처리 용기(12) 내의 압력이 소정의 압력, 예를 들면, 0.1 Torr(13.33 Pa)로 설정된다. 이러한 공정 ST4에서는, 다공질막(PL)의 세공 내의 액체가 기화되어 기체로 되고, 해당 기체가 배기 장치(50)에 의해 처리 용기(12) 내의 공간으로부터 배기된다. 이것에 의해, 다공질막(PL)의 세공 내의 액체가 제거된다.

[0051] 다른 실시 형태의 공정 ST4에서는, 플라즈마 처리 장치(10)에 진공 반송계를 통해서 접속된 다른 처리 장치 내에 있어서, 웨이퍼(W)가 세공 내의 액체를 기화시킬 수 있는 온도 환경 하에 놓여진다.

[0052] 이러한 방법 MT의 실시에 의해, 도 9에 나타내는 바와 같이, 다공질막(PL)의 데미지를 억제하면서, 마스크(MK)의 패턴을 다공질막(PL)에 전사하는 것이 가능해진다. 또, 방법 MT에 의하면, 공정 ST1, 공정 ST2, 및 공정 ST3를 단일의 플라즈마 처리 장치(10)를 이용하여 실행하는 것이 가능하다. 또, 일 실시 형태에서는, 공정 ST1, 공정 ST2, 및 공정 ST3에 더하여, 공정 ST4도 단일의 플라즈마 처리 장치(10)를 이용하여 실행하는 것이 가능해진다.

[0053] 이하, 공정 ST1에서 이용되는 처리 가스, 및 공정 ST1의 각종 조건에 대해 설명한다.

[0054] 제 1 예의 처리 가스는 플루오르 카본 가스이다. 도 10은, 여러 플루오르 카본 가스의 포화 증기압과 스테이지(PD)의 온도의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 10의 그래프의 가로축의 「1000/온도」는, 스테이지(PD)의 온도에 의해 1000을 제거한 값을 나타내고 있고, 세로축은, \log_{10} (포화 증기압(mTorr))을 나타내고 있다. 도 10에 나타내는 플롯은, 여러 플루오르 카본 가스의 포화 증기압과 스테이지(PD)의 온도의 관계를 나타내는 실측치이다. 도 10에 나타내는 바와 같이, 동 도면의 그래프에 있어서 각 플루오르 카본 가스의 포화 증기압과 스테이지(PD)의 온도의 관계를 나타내는 복수의 실측치는, 대략 직선 위에 위치하고 있다.

[0055] 여기서, 포화 증기압은, 아래식(1)의 앙투안 식(Antoine equation)으로 불리는 실험식에 의해 양호하게 근사되는 것이 알려져 있다. 식(1)에 있어서, A, B, C는 물질에 의해 정해지는 정수, T는 절대 온도, p는 포화 증기압이다.

[0056] [수 1]

[0057]
$$\log_{10} p = A - \frac{B}{T + C} \quad \dots(1)$$

[0058] 식(1)의 앙투안 식에 의해 규정되는 포화 증기압 p와 절대 온도 T의 관계는, 도 10에 나타내는 그래프에서는 직선 관계이다(또, 정수 C의 값이 제로가 아닌 경우에는, 도 10에 나타내는 직선이 가로 방향으로 쉬프트한 것뿐이고, 포화 증기압 p와 절대 온도 T의 관계에 직선 관계가 존재하는 것에는 변동이 없다). 따라서, 도 10에 나타내는 각 플루오르 카본 가스에 관한 복수의 실측치의 관계는, 앙투안 식에 의해 규정되는 직선 관계와 일치하고 있다. 따라서, 실측치로부터 외삽한 직선을 이용함으로써, 실측치가 없는 온도 영역의 포화 증기압을 정량적으로 예측하는 것이 가능하다.

[0059] 도 10에 나타내는 실측치 또는 실측치에 근거해 외삽한 직선으로부터 알 수 있는 바와 같이, C₇F₈ 가스 및 C₆F₆ 가스는, 플라즈마 처리 장치(10)로 달성 할 수 있는 -50℃ 이상의 온도에서 1 Torr 이하의 포화 증기압을 갖는다. 따라서, 제 1 예의 처리 가스로서는, C₇F₈ 가스 및 C₆F₆ 가스를 이용할 수 있다. 그렇지만, 제 1 예의 처리 가스는, C₇F₈ 가스 및 C₆F₆ 가스로 한정되는 것이 아니라, 스테이지 온도에 대해 1 Torr 이하의 포화 증기압을 갖는 임의의 플루오르 카본 가스를 제 1 예의 처리 가스로서 이용할 수 있다.

[0060] 제 2 예의 처리 가스는, 탄화 수소 가스, 즉 C_XH_Y 가스, 또는, 산소 함유 탄화 수소 가스, 즉, C_XH_YO_Z 가스이다. 여기서, X, Y, 및 Z는 1 이상의 정수이다. 제 2 예의 처리 가스로서는, 벤젠(C₆H₆), n-부탄올(CH₃(CH₂)₂CH₂OH), 2-부톡시 에탄올(CH₃(CH₂)₃OCH₂CH₂OH), 2-에톡시 에탄올(C₂H₅OCH₂CH₂OH), 시클로 헥산(C₆H₁₂), 다이옥산(OCH₂CH₂OCH₂CH₂), 에탄올(C₂H₅OH), 아세트산 에틸(CH₃CO₂C₂H₅), 에틸 벤젠(C₂H₅C₆H₅), 에틸 시클로 헥산(C₆H₁₁C₂H₅), 메틸 에틸 케톤(C₂H₅COCH₃), n-옥탄(CH₃(CH₂)₆CH₃), 1-프로판올(CH₃CH₂CH₂OH), 2-프로판올((CH₃)₂CHOH), 톨루엔(C₆H₅CH₃)이 예시된다.

- [0061] 도 11은 제 2 예의 처리 가스의 포화 증기압과 스테이지(PD)의 온도의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 11에는, 제 2 예의 처리 가스 중, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올의 포화 증기압(세로축, 단위는 Torr)과 스테이지(PD)의 온도(가로축, 단위는 °C)의 관계가 나타나 있다. 도 11에 나타내는 바와 같이, 제 2 예의 처리 가스도, 플라즈마 처리 장치(10)로 달성할 수 있는 -50°C 이상의 온도에서 1 Torr 이하의 포화 증기압을 갖는다.
- [0062] 제 2 예의 처리 가스는, 해당 처리 가스에 포함되는 분자 중의 탄소 원자의 원자수에 대해서 해당 분자 중의 산소 원자의 원자수가 1/2 이하인 처리 가스이어도 좋다. 이러한 제 2 예의 처리 가스로서는, 위에 예시한 가스 중 메탄올 이외의 가스를 이용할 수 있다. 이러한 원자수 비율의 처리 가스에 의하면, 산소에 의한 다공질막(PL)의 데미지를 억제하는 것이 가능해진다.
- [0063] 일 실시 형태의 공정 ST1에서는, 제 1 가스는, 처리 가스의 분압이 스테이지(PD)의 온도에 있어서의 해당 처리 가스의 포화 증기압의 20% 이상, 100% 이하의 분압으로 되도록, 처리 용기(12) 내에 공급된다. 또, 공정 ST1에 있어서, 처리 용기(12) 내의 공간의 압력은 1 Torr, 즉, 133.3 파스칼(Pa) 이하의 압력으로 설정된다. 또, 공정 ST1에 있어서의 처리 가스의 분압, 스테이지(PD)의 온도, 및 처리 용기(12) 내의 공간의 압력은, 처리 가스의 종류에 따라, 상술한 수치 범위로부터 다공질막(PL)의 세공을 액체로 채우는데 적합한 값으로 설정된다. 이러한 공정 ST1에 의해, 처리 가스가 다공질막(PL)의 표면으로부터 해당 다공질막(PL)의 세공 내로 침입하고, 세공 내로 침입한 처리 가스가, 모관 응축에 의해 해당 세공 내에서 액화되어, 액체로 된다.
- [0064] 또, 공정 ST1에 있어서의 처리 용기(12) 내의 공간의 압력이 1 Torr 이하의 압력으로 설정됨으로써, 공정 ST3에 있어서의 처리 용기(12) 내의 공간의 압력과 공정 ST1에 있어서의 처리 용기(12) 내의 공간의 압력의 차가 작아진다. 따라서, 공정 ST1로부터 공정 ST3으로 천이할 때의 제 1 가스로부터 제 2 가스로의 전환 및, 압력의 전환에 필요한 시간을 단축하는 것이 가능해진다. 즉, 공정 ST2에 필요한 시간을 단축할 수 있다. 그 결과, 공정 ST2에 있어서 다공질막(PL) 내의 액체가 기화되는 양을 저감시킬 수가 있다.
- [0065] 또, 공정 ST1에 있어서 제 2 예의 처리 가스와 같은 가연성의 가스가 처리 가스로서 이용되는 경우에는, 해당 처리 가스를 대량의 N₂ 가스라고 하는 희석 가스에 의해 희석하여 제 1 가스에 있어서의 처리 가스의 농도를 폭발 한계 농도 이하의 농도로 설정하여, 안전 확보를 실시할 필요가 있다. 또, 공정 ST1에서 고압 조건을 이용하는 경우에는, 공정 ST2의 실행 시에 대량의 제 1 가스의 배기가 필요하게 되므로, 이것에 수반한 대량의 희석 가스의 배기가 필요하다. 그렇지만, 공정 ST1에 있어서의 처리 용기(12) 내의 공간의 압력이 1 Torr 이하의 압력으로 설정됨으로써, 희석 가스의 양, 더 나아가서 제 1 가스의 총량을 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0066] 다른 실시 형태에서는, 제 2 예의 처리 가스가 공정 ST1에서 이용되고, 제 1 가스는, 처리 가스의 분압이 스테이지(PD)의 온도에 있어서의 해당 처리 가스의 포화 증기압의 100% 보다 큰 분압으로 되도록, 처리 용기(12) 내에 공급된다. 또, 이 실시 형태의 공정 ST1에서는, 처리 용기(12) 내의 공간의 압력은 50 mTorr(6.666 Pa) 이하의 압력으로 설정된다. 이러한 분압으로 공급되는 처리 가스는, 다공질막(PL)의 세공 내 뿐만 아니라, 처리 용기(12) 내에 있어서도 액화 할 수 있다. 그렇지만, 처리 용기(12) 내의 압력이 50 mTorr 이하의 저압으로 설정되어 있으므로, 공정 ST1에 있어서 처리 용기(12) 내에 존재하는 처리 가스의 분자의 수 자체가 적다. 따라서, 처리 가스가 액화되는 것에 의해 생성되는 액체가 다공질막(PL)의 표면에 불균일하게 부착하여 마이크로 마스크로 되는 것을 억제하면서, 다공질막(PL)의 세공을 액체에 의해 충전하는 것이 가능해진다.
- [0067] 이하, 방법 MT의 평가를 위해서 행한 실험예에 대해 설명한다. 또, 본 발명은 이러한 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0068] (실험예 1)
- [0069] 실험예 1에서는, 스핀 성막법에 의해 형성한 SiOC막(이하, 「다공질막 1」이라고 한다), 및, CVD법에 의해 형성한 SiOC막(이하, 「다공질막 2」)을 준비했다. 그리고, 처리 용기(12) 내의 공간의 압력을 가변의 파라미터로 하여 공정 ST1을 실행했다. 공정 ST1에서는, 제 1 가스로서 C₆F₆ 가스로 이루어지는 가스를 이용했다. 또, 공정 ST1에 있어서의 제 1 가스의 유량을 30 sccm로 설정하고, 스테이지(PD)의 온도를 -50°C으로 설정했다.
- [0070] 그리고, 실험예 1에서는, 공정 ST1의 실행 후의 다공질막 1 및 다공질막 2의 각각의 굴절률을 구했다. 도 12에, 실험예 1에서 구한 굴절률을 나타낸다. 도 12에 있어서, 가로축은 공정 ST1의 실행시의 처리 용기(12) 내의 공간의 압력을 나타내고 있고, 세로축은 굴절률을 나타내고 있다. 다공질막의 세공이 액체로 충전되어 있을 때의 해당 다공질막의 굴절률은, 액체로 세공이 충전되어 있지 않을 때의 다공질막의 굴절률보다 증가하지만, 도 12에 나타내는 그래프를 참조하면, 특히 다공질막 1에서는, 압력이 약 6 Pa 이상이 되면, 굴절

률이 높은 값으로 포화하고 있는 것을 알 수 있다. 이 6 Pa의 압력은, -50℃에서의 C₆F₆ 가스의 포화 증기압인 27 Pa의 약 20%이다. 따라서, 실험예 1의 결과, 20% 이상의 분압으로 처리 가스를 처리 용기 내에 공급함으로써, 다공질막의 세공 내에서 처리 가스를 액화시키는 것이 가능하다는 것이 확인되었다.

[0071] (실험예 2 및 실험예 3)

[0072] 실험예 2 및 실험예 3에서는, 스핀 성막법으로 형성한 SiOC막, 즉 다공질막을 준비했다. 그리고, 이하에 나타내는 조건으로 방법 MT를 실시했다. 또, 비교 실험예 1에 있어서, 실험예 2 및 실험예 3과 마찬가지로 다공질막에 대해서, 실험예 2의 공정 ST3와 마찬가지로의 공정만을 적용했다. 또, 공정 ST4의 처리는, 공정 ST3의 실행 후의 다공질막을 갖는 피처리체를, 공정 ST1 ~ 공정 ST3의 실행에 이용한 플라즈마 처리 장치와 진공 반송계를 통해서 접속된 다른 프로세스 챔버로 반송하여, 해당 프로세스 챔버에서 실행했다.

[0073] <실험예 2의 조건>

- [0074] · 공정 ST1의 제 1 가스 : C₆F₆ 가스(50 sccm)
- [0075] · 공정 ST1의 처리 용기(12) 내의 압력 : 0.1 Torr(13.33 Pa)
- [0076] · 공정 ST1의 스테이지(PD)의 온도 : -50℃
- [0077] · 공정 ST1의 처리 시간 : 30초
- [0078] · 공정 ST2의 제 2 가스 : NF₃/SiF₄/Ar 가스(100/120/30 sccm)
- [0079] · 공정 ST2의 처리 용기(12) 내의 압력 : 0.1 Torr(13.33 Pa)
- [0080] · 공정 ST2의 스테이지(PD)의 온도 : -50℃
- [0081] · 공정 ST2의 처리 시간 : 10초
- [0082] · 공정 ST3의 제 2 가스 : NF₃/SiF₄/Ar 가스(120/100/30 sccm)
- [0083] · 공정 ST3의 처리 용기(12) 내의 압력 : 0.1 Torr(13.33 Pa)
- [0084] · 공정 ST3의 스테이지(PD)의 온도 : -50℃
- [0085] · 공정 ST3의 고주파 전력 : 60 MHz, 100 W
- [0086] · 공정 ST3의 고주파 바이어스 전력 : 0.4 MHz, 50 W
- [0087] · 공정 ST3의 처리 시간 : 3초
- [0088] · 시퀀스(SQ)의 실행 회수 : 15회
- [0089] · 공정 ST4의 스테이지의 온도 : 200℃
- [0090] · 공정 ST4의 처리 시간 : 60초

[0091] <실험예 3의 조건>

- [0092] · 공정 ST1의 제 1 가스 : 2-프로판올(50 sccm)
- [0093] · 공정 ST1의 처리 용기(12) 내의 압력 : 0.14 Torr(18.67 Pa)
- [0094] · 공정 ST1의 스테이지(PD)의 온도 : -20℃
- [0095] · 공정 ST1의 처리 시간 : 30초
- [0096] · 공정 ST2의 제 2 가스 : NF₃/SiF₄/Ar 가스(120/100/30 sccm)
- [0097] · 공정 ST2의 처리 용기(12) 내의 압력 : 0.1 Torr(13.33 Pa)
- [0098] · 공정 ST2의 스테이지(PD)의 온도 : -20℃
- [0099] · 공정 ST2의 처리 시간 : 5초

- [0100] · 공정 ST3의 제 2 가스 : NF₃/SiF₄/Ar 가스(120/100/30 sccm)
- [0101] · 공정 ST3의 처리 용기(12) 내의 압력 : 0.1 Torr(13.33 Pa)
- [0102] · 공정 ST3의 스테이지(PD)의 온도 : -20℃
- [0103] · 공정 ST3의 고주파 전력 : 60 MHz, 100 W
- [0104] · 공정 ST3의 고주파 바이어스 전력 : 0.4 MHz, 50 W
- [0105] · 공정 ST3의 처리 시간 : 3초
- [0106] · 시퀀스(SQ)의 실행 회수 : 15회
- [0107] · 공정 ST4의 스테이지의 온도 : 200℃
- [0108] · 공정 ST4의 처리 시간 : 60초

[0109] 실험예 2 및 3에서는, 방법 MT의 실시 후의 다공질막을 FTIR(푸리에 변환 적외 분광 광도계)를 이용하여 분석했다. 도 13의 (a)에, 초기, 즉 실험예 2의 처리 전의 다공질막, 실험예 2의 처리 후의 다공질막, 및 비교 실험예 1의 처리 후의 다공질막의 각각의 FTIR의 분석 결과인 스펙트럼을 나타낸다. 또, 도 13의 (b)에, 초기, 즉 실험예 3의 처리 전의 다공질막, 및 실험예 3의 처리 후의 다공질막의 각각의 FTIR의 분석 결과인 스펙트럼을 나타낸다. 도 13의 (a)에 나타내는 바와 같이, 비교 실험예 1의 처리 후의 다공질막의 스펙트럼은, 초기의 다공질막의 스펙트럼과는 크게 차이가 났다. 즉, 공정 ST1를 실행하지 않고 공정 ST3의 에칭을 실시함으로써, 다공질막에 데미지가 가해지는 것이 확인되었다. 한편, 도 13의 (a)에 나타내는 바와 같이, 실험예 2의 처리 후의 다공질막의 스펙트럼은, 초기의 다공질막의 스펙트럼과 대략 동일한 스펙트럼으로 되어 있었다. 또, 도 13의 (b)에 나타내는 바와 같이, 실험예 3의 처리 후의 다공질막의 스펙트럼은, 초기의 다공질막의 스펙트럼과 대략 동일한 스펙트럼으로 되어 있었다. 따라서, 실험예 2 및 실험예 3과 같이, 공정 ST1에서 모관 응축을 이용하여 다공질막의 세공을 액체로 충전함으로써, 공정 ST3의 에칭으로 인한 다공질막의 데미지를 억제하는 것이 가능하다는 것이 확인되었다.

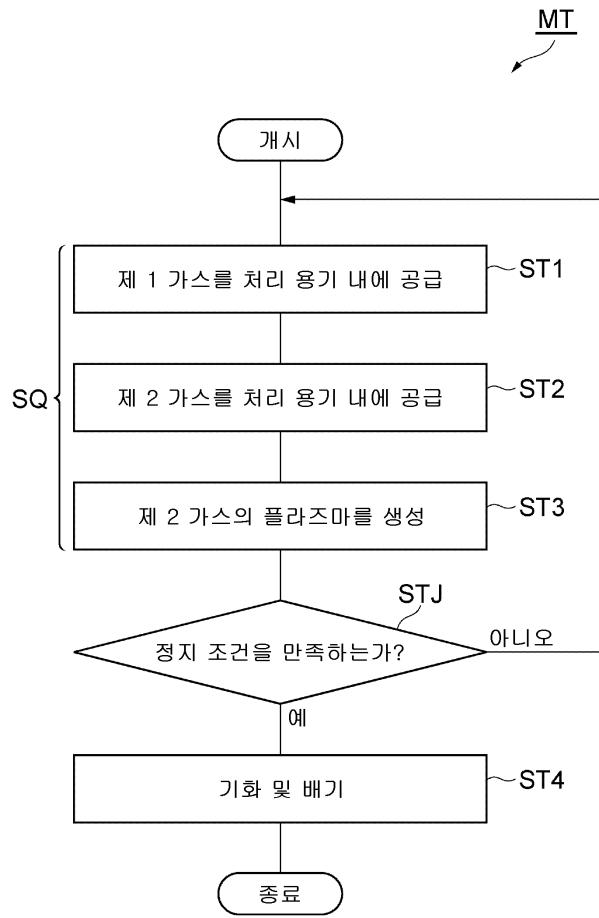
[0110] 이상, 여러 실시 형태에 대해 설명했지만, 상술한 실시 형태로 한정되지 않고 여러 변형 모양을 구성 가능하다. 예를 들면, 상술한 실시 형태에서는, 플라즈마 처리 장치(10)가 방법 MT의 실시에 이용되고 있지만, 방법 MT는, 유도 결합형의 플라즈마 처리 장치, 또는, 마이크로파라고 하는 표면파에 의해 플라즈마를 생성하는 플라즈마 처리 장치라고 하는 임의의 플라즈마 처리 장치를 이용하여 실시하는 것이 가능하다.

부호의 설명

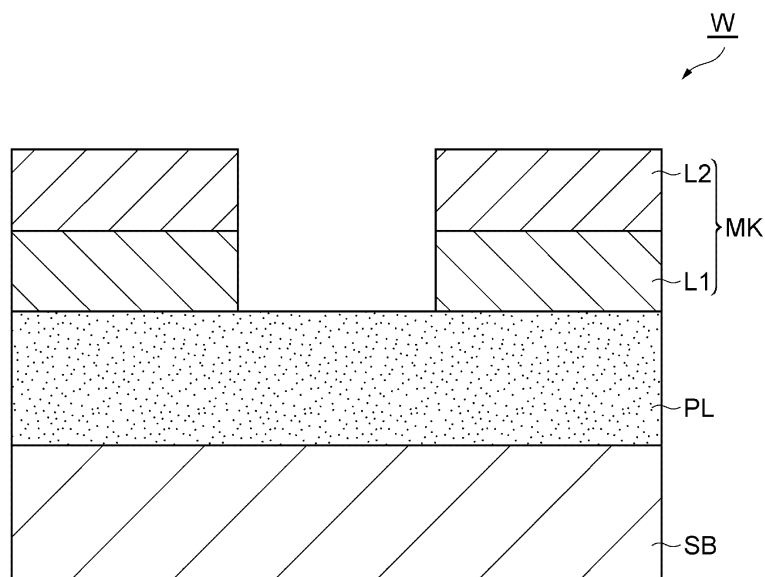
- | | |
|------------------------|-----------------|
| [0111] 10 : 플라즈마 처리 장치 | 12 : 처리 용기 |
| 30 : 상부 전극 | 40 : 가스 소스군 |
| 50 : 배기 장치 | 62 : 제 1 고주파 전원 |
| 64 : 제 2 고주파 전원 | PD : 스테이지 |
| SC : 정전 척 | LE : 하부 전극 |
| W : 웨이퍼 | MK : 마스크 |
| PL : 다공질막 | SB : 기관 |

도면

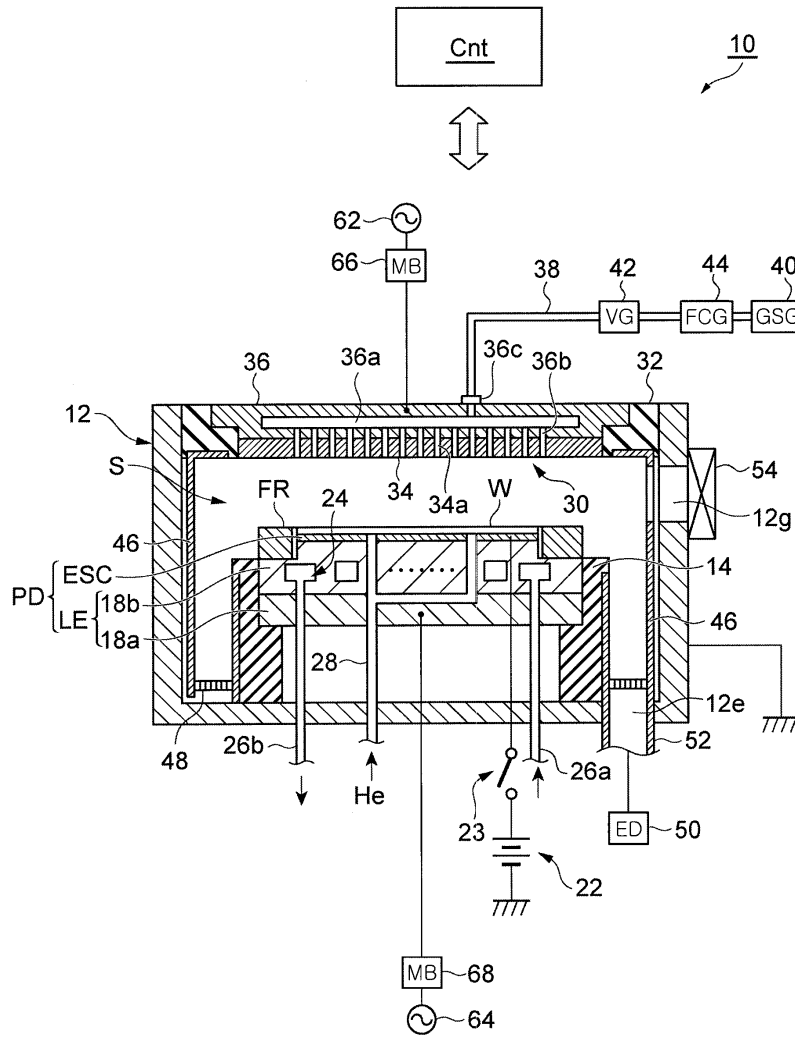
도면1



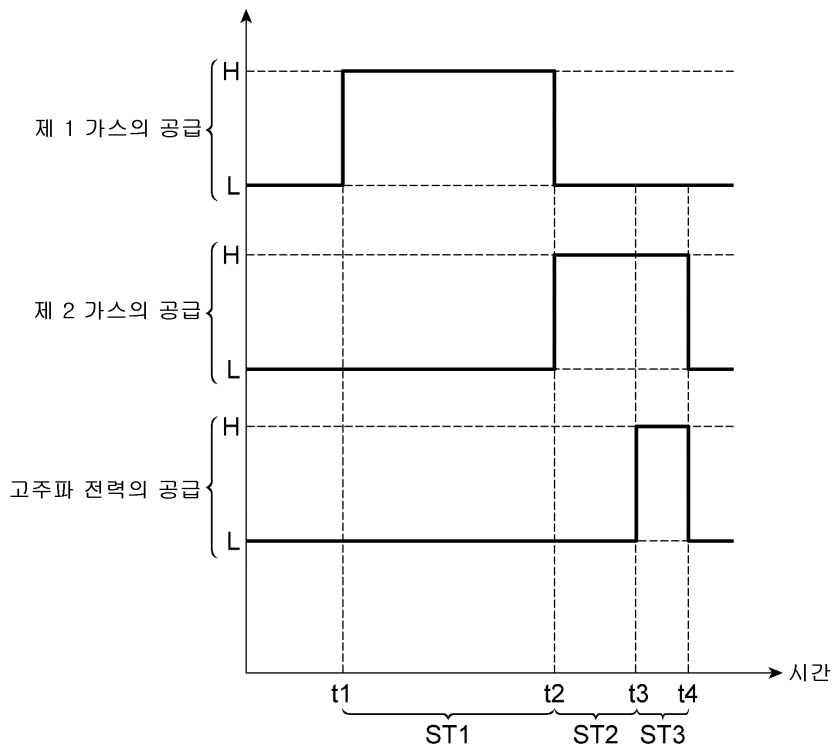
도면2



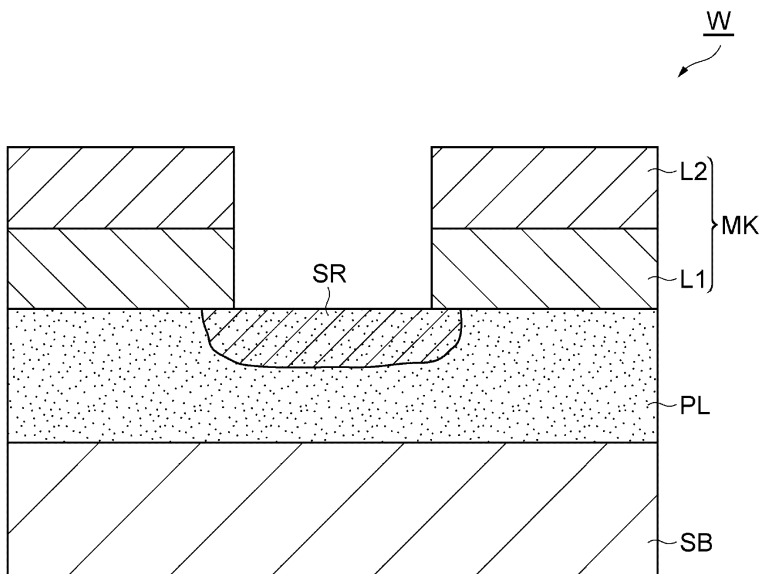
도면3



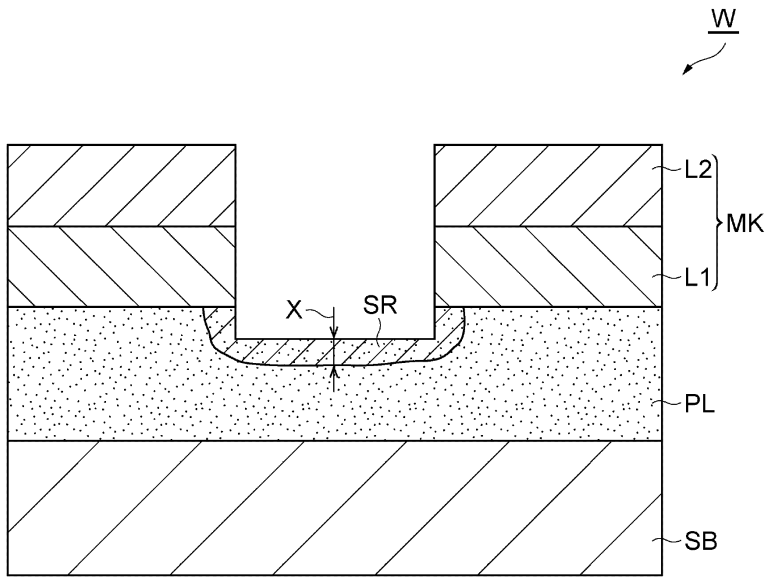
도면4



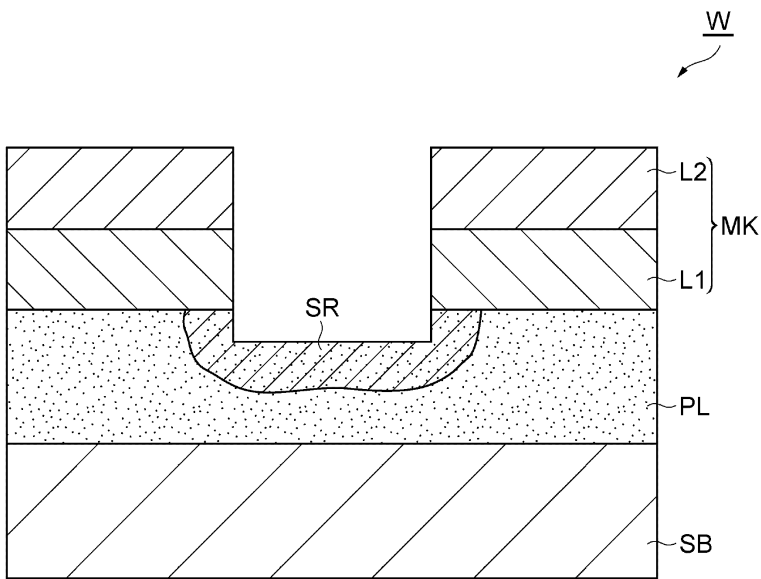
도면5



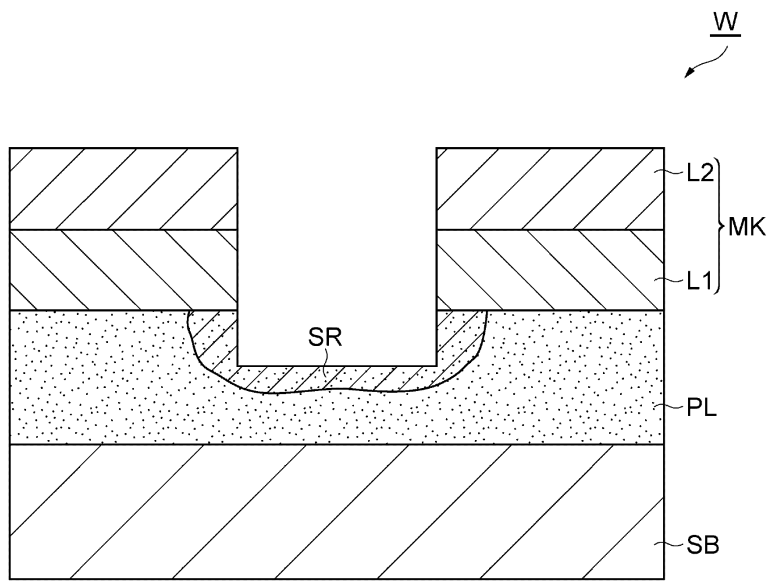
도면6



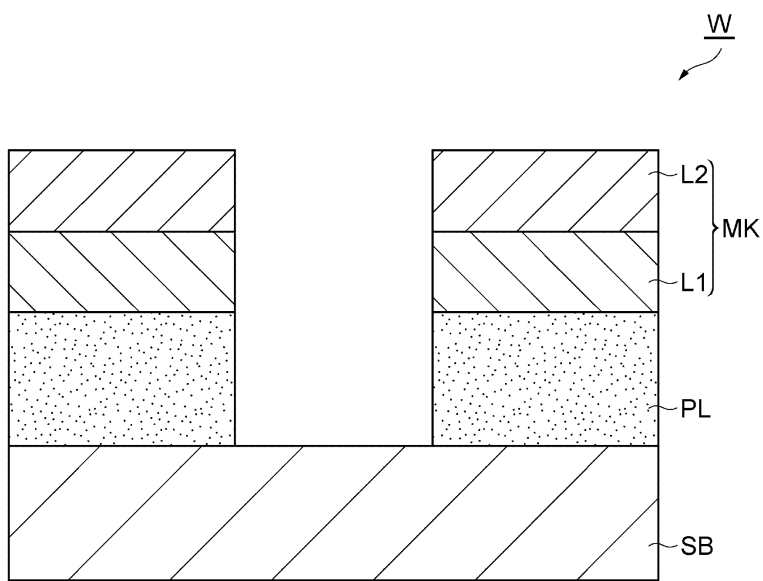
도면7



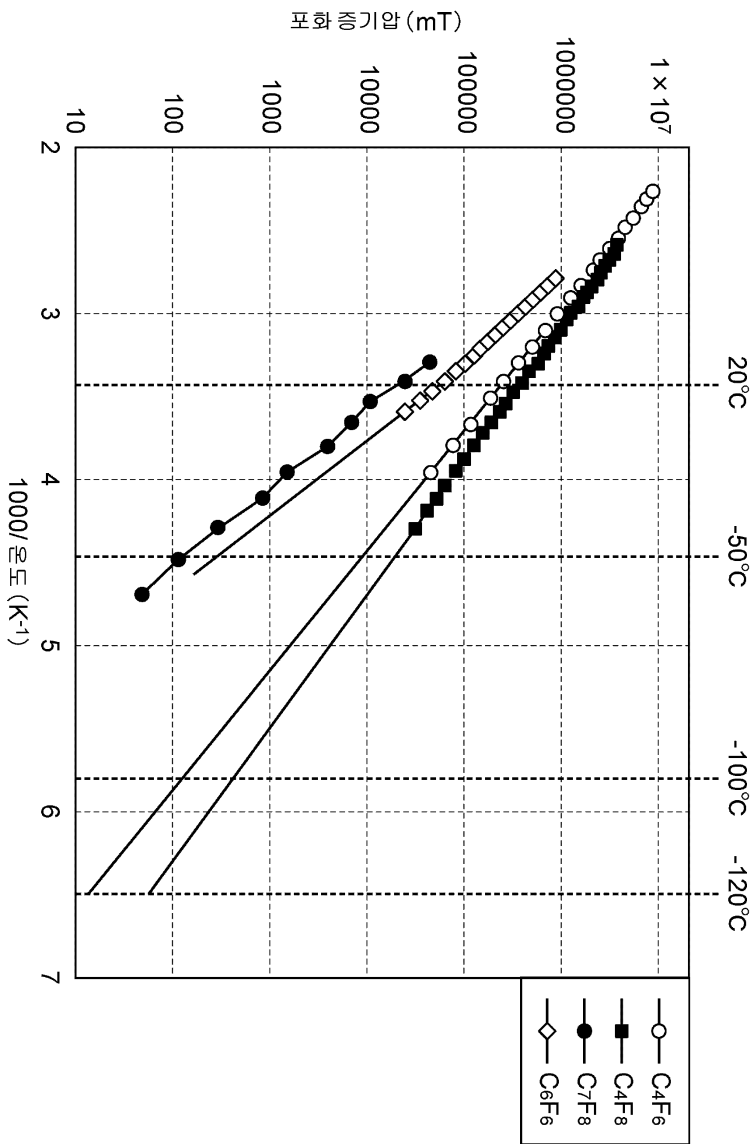
도면8



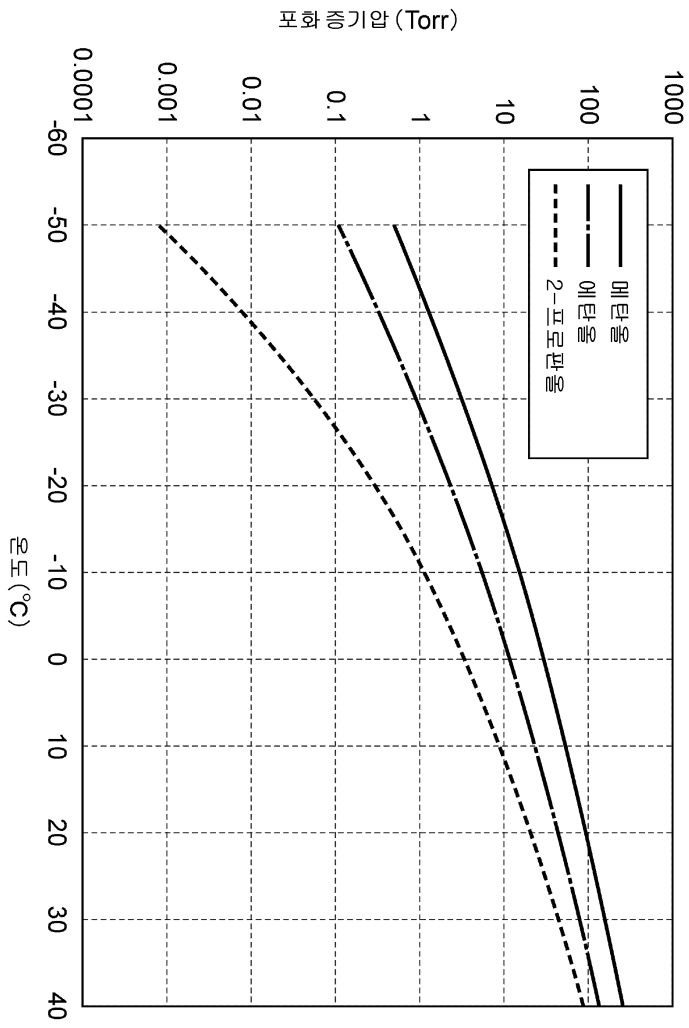
도면9



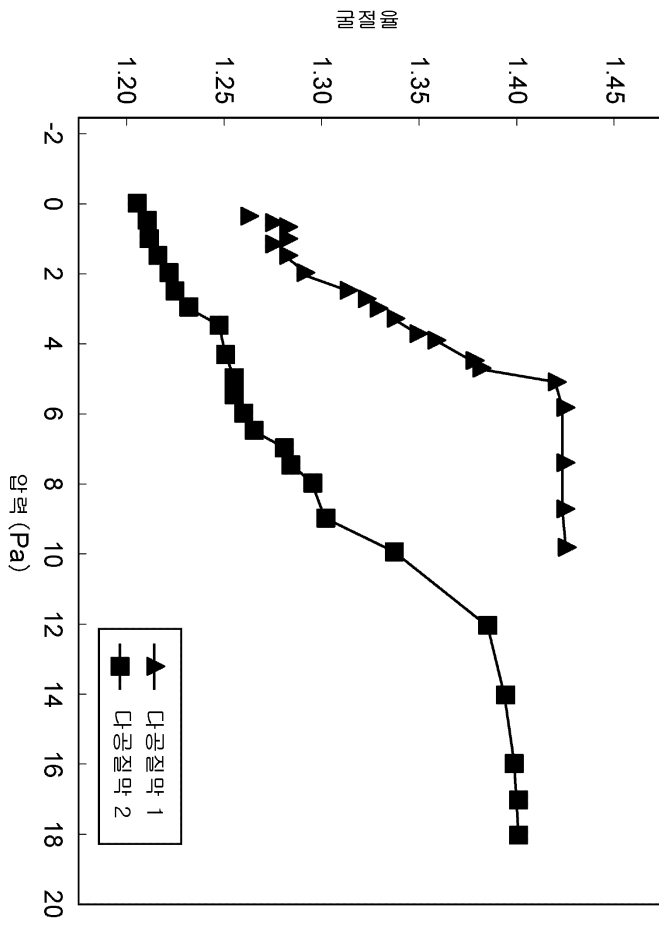
도면10



도면11



도면12



도면13

