

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-24139

(P2019-24139A)

(43) 公開日 平成31年2月14日(2019.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 1 O 5 A	5 F 0 0 4
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 21/90 N	5 F 0 3 3
HO 1 L 23/532 (2006.01)		

審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2018-219148 (P2018-219148)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番1号
(22) 出願日	平成30年11月22日 (2018.11.22)	(71) 出願人	591036572 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ プール・レテュード・エ・レクスプロワタ シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ ード フランス国、75007 パリ、カイ・ド ルセイ 75
(62) 分割の表示	特願2017-97569 (P2017-97569) の分割	(71) 出願人	591060898 アイメック I M E C ベルギー、ペー-3001ルーヴァン、カ ペルドリーフ75番
原出願日	平成29年5月16日 (2017.5.16)		最終頁に続く

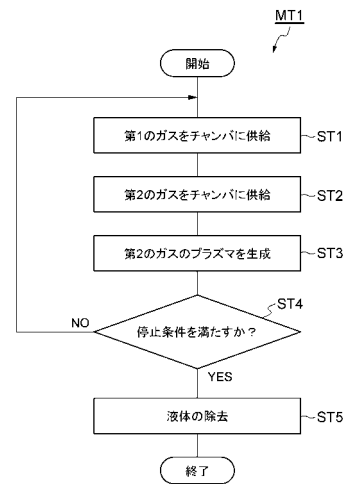
(54) 【発明の名称】 多孔質膜をエッチングする方法

(57) 【要約】

【課題】 多孔質膜のエッチングにおいて、当該多孔質膜内で液体が維持される時間を増大させることを可能とする。

【解決手段】 一実施形態の方法は、(i) チャンバに第1のガスを供給する工程であり、第1のガスはC_xF_yO_zの組成を有する分子からなるガスである、該工程と、(ii) 第1のガスを供給する工程と同時に、又は、第1のガスを供給する工程の後に、多孔質膜をエッチングするために、当該多孔質膜のエッチング用の第2のガスのプラズマを生成する工程と、を含む。チャンバ内における第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンバに供給されるときにチャンバ内における第1のガスの圧力は、第1のガスを供給する工程の実行中の被加工物の温度において、多孔質膜内で第1のガスの毛管凝縮が発生する臨界圧力よりも高く、第1のガスの飽和蒸気圧よりも低い。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質膜をエッチングする方法であって、該方法は、前記多孔質膜、及び、該多孔質膜上に設けられており該多孔質膜を部分的に露出させる開口を提供するマスクを有する被加工物が、プラズマ処理装置のチャンバ内に設けられたステージ上に載置された状態で実行され、

前記チャンバに第 1 のガスを供給する工程であり、該第 1 のガスは $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスであり、ここで、 x は $6 < x < 22$ を満たす整数であり、 y は 1 以上の整数であり、 z は 0 以上の整数である、該工程と、

第 1 のガスを供給する前記工程と同時に、又は、第 1 のガスを供給する前記工程の後に、前記多孔質膜をエッチングするために、該多孔質膜のエッチング用の第 2 のガスのプラズマを生成する工程と、

を含み、

前記チャンバ内における前記第 1 のガスの分圧、又は、前記第 1 のガスのみが前記チャンバに供給されるときの前記チャンバ内における該第 1 のガスの圧力は、第 1 のガスを供給する前記工程の実行中の前記被加工物の温度において、前記多孔質膜内で該第 1 のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力よりも高く、該第 1 のガスの飽和蒸気圧よりも低い、方法。

【請求項 2】

前記第 1 のガスは、 P_c / P_s が 0.05 以下であることを満たすガスであり、ここで、 P_s は前記第 1 のガスの飽和蒸気圧であり、 P_c は前記多孔質膜内で前記第 1 のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなる前記ガスは、 $8 < x < 12$ 、及び、 $0 < z < 10$ を更に満たす、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなる前記ガスは、 $4 < z < 6$ 、及び、 $2 < x - 2 < y < 2x + 2$ を更に満たす、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなる前記ガスは、 $y = 2x + 2$ を更に満たす、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなる前記ガスから生成される液体の前記多孔質膜に対する接触角が 5° 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 7】

第 1 のガスを供給する前記工程では、前記第 1 のガスと前記第 2 のガスを含む混合ガスが前記チャンバに供給され、

第 2 のガスのプラズマを生成する前記工程では、前記チャンバ内で前記混合ガスのプラズマが生成される、

請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

第 1 のガスを供給する前記工程と第 2 のガスのプラズマを生成する前記工程において、前記被加工物の温度が -50 以上 -30 以下の温度に設定され、前記第 1 のガスの分圧が 0.4 Pa 以上に設定され、且つ、前記チャンバ内のガスの全圧が 3.333 Pa 以下に設定される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

第 2 のガスのプラズマを生成する前記工程において、前記プラズマの生成のための第 1 の高周波及び前記被加工物にイオンを引き込むための第 2 の高周波のうち少なくとも一方のパワーが交互に増減される、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

第1のガスを供給する前記工程と第2のガスのプラズマを生成する前記工程とが交互に実行され、

第1のガスを供給する前記工程と第2のガスのプラズマを生成する前記工程との間にプラズマを生成せずに前記チャンバに前記第2のガスを供給する工程を更に含む、請求項1～6の何れか一項に記載の方法。

【請求項11】

第1のガスを供給する前記工程と第2のガスのプラズマを生成する前記工程において、前記被加工物の温度が -50 以上 -30 以下の温度に設定され、

第1のガスを供給する前記工程において、前記チャンバ内における前記第1のガスの分圧、又は、前記第1のガスのみが前記チャンバに供給されるときの前記チャンバ内における該第1のガスの圧力が 0.4 Pa 以上に設定される、請求項10に記載の方法。

10

【請求項12】

前記多孔質膜のエッチング後に、前記第1のガスから生成された前記多孔質膜内の液体を除去する工程を更に含む、

液体を除去する前記工程では、真空引きされた環境下で該液体の圧力が前記臨界圧力よりも低くなるように前記被加工物が加熱される、請求項1～11の何れか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記 $C_xF_yO_z$ の組成を有する分子からなる前記ガスの、 25 での飽和蒸気圧が 133.3 Pa 以上である、請求項12に記載の方法。

20

【請求項14】

前記多孔質膜は、シリコン、酸素、炭素、及び、水素を含む低誘電率膜である、請求項1～13の何れか一項に記載の方法。

【請求項15】

前記第2のガスは、フッ素含有ガスを含む、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記フッ素含有ガスは、 NF_3 ガス、 SiF_4 ガス、及び CF_4 ガスのうち少なくとも一つを含む、請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は、多孔質膜をエッチングする方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスといった電子デバイスには、多孔質膜が用いられることがある。多孔質膜としては、例えば、 $SiOCH$ 膜といった低誘電率材料から形成された膜が用いられる。このような電子デバイスの製造においては、リソグラフィによってフォトレジストに形成された微細パターンを、必要に応じてプラズマエッチングによって TiN 膜、 SiO_2 膜、又は、 Si_3N_4 膜といった膜に転写することによりハードマスクを形成し、当該パターンをプラズマエッチングによって多孔質膜に転写する処理が行われる。

40

【0003】

多孔質膜のプラズマエッチングでは、プラズマ処理装置のチャンバ内でエッチング用のガスを励起させることによってラジカルが生成されるが、ラジカルは多孔質膜の細孔内に侵入して多孔質膜にダメージを与え得る。したがって、多孔質膜内へのラジカルの侵入を抑制する技術が必要である。

【0004】

多孔質膜内へのラジカルの侵入を抑制する一つの技術が特許文献1に記載されている。特許文献1に記載された技術では、 C_6F_6 ガス、 C_7F_8 ガスといったフルオロカーボンガス、炭化水素ガス、又は、酸素含有炭化水素ガスが、毛管凝縮によって多孔質膜内に

50

において液化して、液体となる。このように生成された液体により、プラズマエッチング時の多孔質膜内へのラジカルの侵入が抑制される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2016-207768号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述した液体が多孔質膜内で維持される時間が短い場合には、プラズマエッチングの時間を十分に長くとることができない。したがって、液体が多孔質膜内で維持される時間が短い場合には、多孔質膜内でその毛管凝縮が生じるガスの供給と短時間のプラズマエッチングとの多数の繰り返しを実行する必要がある。結果的に、多孔質膜のエッチングのスループットが低下する。かかる背景から、多孔質膜内で毛管凝縮により生成された液体が維持される時間を増大させることが求められる。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

一態様においては、多孔質膜をエッチングする方法が提供される。この方法は、被加工物が、プラズマ処理装置のチャンバ内に設けられたステージ上に載置された状態で実行される。被加工物は、多孔質膜及びマスクを有する。マスクは、多孔質膜上に設けられており、当該多孔質膜を部分的に露出させる開口を提供する。この方法は、(i)チャンバに第1のガスを供給する工程であり、第1のガスは $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスであり、ここで、 x は $6 - x \leq 22$ を満たす整数であり、 y は1以上の整数であり、 z は0以上の整数である、該工程と、(ii)第1のガスを供給する工程と同時に、又は、第1のガスを供給する工程の後に、多孔質膜をエッチングするために、該多孔質膜のエッチング用の第2のガスのプラズマを生成する工程と、を含む。チャンバ内における第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンバに供給されるときにチャンバ内における第1のガスの圧力は、第1のガスを供給する工程の実行中の被加工物の温度において、多孔質膜内で第1のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力よりも高く、第1のガスの飽和蒸気圧よりも低い。

20

30

【0008】

一実施形態においては、第1のガスは、 P_c / P_s が0.05以下であることを満たすガスであってもよい。ここで、 P_s は第1のガスの飽和蒸気圧であり、 P_c は多孔質膜内で第1のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力である。

【0009】

一実施形態において、 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスは、 $8 - x \leq 12$ 、及び、 $0 \leq z \leq 10$ を更に満たしてもよい。

【0010】

一実施形態において、 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスは、 $4 - z \leq 6$ 、及び、 $2x - 2 \leq y \leq 2x + 2$ を更に満たしてもよい。

40

【0011】

一実施形態において、 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスは、 $y = 2x + 2$ を更に満たしてもよい。

【0012】

一実施形態において、 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスから生成される液体の多孔質膜に対する接触角が 5° 以下であってもよい。

【0013】

一実施形態の第1のガスを供給する工程では、第1のガスと第2のガスを含む混合ガスがチャンバに供給され、第2のガスのプラズマを生成する工程では、チャンバ内で上記混合ガスのプラズマが生成されてもよい。

50

【 0 0 1 4 】

一実施形態では、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程において、被加工物の温度が - 5 0 以上 - 3 0 以下の温度に設定され、第1のガスの分圧が 0 . 4 P a 以上に設定され、且つ、チャンパ内のガスの全圧が 3 . 3 3 3 P a 以下に設定される。

【 0 0 1 5 】

一実施形態では、第2のガスのプラズマを生成する工程において、プラズマの生成のための第1の高周波及び被加工物にイオンを引き込むための第2の高周波のうち少なくとも一方のパワーが交互に増減されてもよい。

【 0 0 1 6 】

一実施形態においては、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程とが交互に実行される。この実施形態の方法は、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程との間にプラズマを生成せずにチャンパに第2のガスを供給する工程を更に含む。

【 0 0 1 7 】

一実施形態では、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程において、被加工物の温度が - 5 0 以上 - 3 0 以下の温度に設定され、第1のガスを供給する工程において、チャンパ内における第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンパに供給されるときにチャンパ内における第1のガスの圧力が 0 . 4 P a 以上に設定される。

【 0 0 1 8 】

一実施形態において、方法は、多孔質膜のエッチング後に、第1のガスから生成された多孔質膜内の液体を除去する工程を更に含み、液体を除去する工程では、真空引きされた環境下で該液体の圧力が臨界圧力よりも低くなるように被加工物が加熱される。

【 0 0 1 9 】

一実施形態では、 $C_x F_y O_z$ の組成を有する分子からなるガスの、25 での飽和蒸気圧が 1 3 3 . 3 P a 以上であってもよい。

【 0 0 2 0 】

一実施形態では、多孔質膜は、シリコン、酸素、炭素、及び、水素を含む低誘電率膜であってもよい。

【 0 0 2 1 】

一実施形態では、第2のガスは、フッ素含有ガスを含んでいてもよい。

【 0 0 2 2 】

一実施形態では、フッ素含有ガスは、 $N F_3$ ガス、 $S i F_4$ ガス、及び $C F_4$ ガスのうち少なくとも一つを含んでいてもよい。

【 0 0 2 3 】

別の態様においては、多孔質膜をエッチングする方法が提供される。この方法は、被加工物がプラズマ処理装置のチャンパ内に設けられたステージ上に載置された状態で実行される。被加工物は、多孔質膜及びマスクを有する。マスクは、多孔質膜上に設けられており、当該多孔質膜を部分的に露出させる開口を提供する。この方法は、(i) チャンパに第1のガスを供給する工程であり、第1のガスはパーフルオロテトラグリム ($C_{10} F_{20} O_5$) からなるガスである、該工程と、(i i) 第1のガスを供給する工程と同時に、又は、第1のガスを供給する工程の後に、多孔質膜をエッチングするために、当該多孔質膜のエッチング用の第2のガスのプラズマを生成する工程と、を含む。チャンパ内における第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンパに供給されるときにチャンパ内における第1のガスの圧力は、第1のガスを供給する工程の実行中の被加工物の温度において、多孔質膜内で第1のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力よりも高く、第1のガスの飽和蒸気圧よりも低い。

【 0 0 2 4 】

第1のガス、即ち、パーフルオロテトラグリムガスが多孔質膜内において凝縮し、液体

10

20

30

40

50

になると、当該液体は比較的長時間、多孔質膜内において維持される。したがって、この方法によれば、多孔質膜のエッチングのスループットが改善される。また、パーフルオロテトラグリムは、比較的多数の酸素原子を含む分子であるので、エッチング中に、酸素を含むフラグメントを発生させるが、酸素原子単体（酸素ラジカル）の発生は抑制される。したがって、エッチングによって発生する炭素を含有する反応生成物の量を、多量の酸素ガス等を供給することなく、減少させることが可能である。故に、多孔質膜のダメージが抑制される。

【0025】

一実施形態の第1のガスを供給する工程では、第1のガスと第2のガスを含む混合ガスがチャンバに供給され、第2のガスのプラズマを生成する工程では、チャンバ内で上記混合ガスのプラズマが生成されてもよい。即ち、第1のガスと第2のガスが同時に供給されている状態で、第1のガスと第2のガスを含む混合ガスのプラズマが生成されてもよい。一実施形態では、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程において、被加工物の温度が -50 以上 -30 以下の温度に設定され、第1のガスの分圧が 0.4 Pa (3 Torr)以上に設定され、且つ、チャンバ内のガスの全圧が 3.333 Pa (25 Torr)以下に設定され得る。一実施形態では、第2のガスのプラズマを生成する工程において、プラズマの生成のための第1の高周波及び被加工物にイオンを引き込むための第2の高周波のうち少なくとも一方のパワーが交互に増減されてもよい。例えば、第1の高周波及び第2の高周波のうち少なくとも一方のONとOFFが交互に切り替えられてもよい。

10

20

【0026】

一実施形態では、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程とが交互に実行される。この実施形態の方法は、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程との間にプラズマを生成せずにチャンバに第2のガスを供給する工程を更に含む。一実施形態では、第1のガスを供給する工程と第2のガスのプラズマを生成する工程において、被加工物の温度が -50 以上 -30 以下の温度に設定され、第1のガスを供給する工程において、チャンバ内における第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンバに供給されるときにチャンバ内における該第1のガスの圧力が 0.4 Pa (3 Torr)以上に設定される。

【0027】

一実施形態において、方法は、多孔質膜のエッチング後に、第1のガスから生成された多孔質膜内の液体を除去する工程を更に含み、当該工程では、真空引きされた環境下で当該液体の圧力が臨界圧力よりも低くなるように被加工物が加熱される。

30

【0028】

一実施形態において、多孔質膜は、シリコン、酸素、炭素、及び、水素を含む低誘電率膜であり得る。一実施形態において、第2のガスは、三フッ化窒素 (NF_3) ガスを含み得る。

【発明の効果】

【0029】

以上説明したように、多孔質膜のエッチングにおいて、当該多孔質膜内で液体が維持される時間を増大させることが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】一実施形態に係る多孔質膜をエッチングする方法を示す流れ図である。

【図2】被加工物の一例の一部拡大断面図である。

【図3】プラズマ処理装置を備える一実施形態の処理システムを示す図である。

【図4】一実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5】図1に示す方法に関連するタイミングチャートである。

【図6】図1に示す方法の実行中に得られる被加工物の一部拡大断面図である。

【図7】図1に示す方法の実行中に得られる被加工物の一部拡大断面図である。

50

【図 8】図 1 に示す方法の実行によって得られる被加工物の一部拡大断面図である。

【図 9】別の実施形態に係る多孔質膜をエッチングする方法を示す流れ図である。

【図 10】図 9 に示す方法に関連するタイミングチャートである。

【図 11】多孔質膜の屈折率の経時変化を示すグラフである。

【図 12】第 2 の実験及び第 3 の実験において測定した寸法を示す図である。

【図 13】多孔質膜の温度と当該多孔質膜の屈折率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、図面を参照して種々の実施形態について詳細に説明する。なお、各図面において同一又は相当の部分に対しては同一の符号を附すこととする。

10

【0032】

図 1 は、一実施形態に係る多孔質膜をエッチングする方法を示す流れ図である。図 1 に示す方法 M T 1 は、第 1 のガスに基づく液体により被加工物の多孔質膜を保護しつつ、当該多孔質膜をエッチングする方法である。図 2 は、被加工物の一例の一部拡大断面図である。図 2 に示すように、被加工物 W は、下地層 U L、多孔質膜 P L、及び、マスク M K を備えている。被加工物 W は、例えば略円盤形状を有し得る。

【0033】

多孔質膜 P L は、下地層 U L 上に設けられている。多孔質膜 P L には、多数の細孔が形成されている。細孔は、数 nm、例えば 1 nm ~ 2 nm の平均の幅を有し得る。なお、平均の幅とは、各細孔の最大幅の平均値である。多孔質膜 P L は、低誘電率材料から構成された膜である。多孔質膜 P L は、低誘電率膜であり、例えば、シリコン、酸素、炭素、及び、水素を含む膜、即ち S i O C H 膜であり得る。多孔質膜 P L は、化学気相成長法又はスピン成膜法といった成膜法によって形成され得る。

20

【0034】

マスク M K は、多孔質膜 P L 上に設けられている。マスク M K は、一例では、第 1 層 L 1 及び第 2 層 L 2 を含み得る。第 1 層 L 1 は、例えばシリコン酸化膜であり、第 2 層 L 2 は、例えば T i N 膜である。マスク M K は、開口を提供している。即ち、マスク M K には、多孔質膜 P L に転写すべきパターンが形成されている。マスク M K は、リソグラフィ技術、及びプラズマエッチングを用いることにより形成され得る。

【0035】

方法 M T 1 では、プラズマ処理装置のチャンバ内に被加工物 W が収容された状態で、多孔質膜のエッチングが行われる。図 3 は、プラズマ処理装置を備える一実施形態の処理システムを示す図である。図 3 に示す処理システム 1 は、方法 M T 1 の実施において使用され得る。処理システム 1 は、台 2 a ~ 2 d、容器 4 a ~ 4 d、ロードモジュール L M、アライナ A N、ロードロックモジュール L L 1、L L 2、プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6、搬送モジュール T F、及び、制御部 M C を備えている。なお、処理システム 1 における台の個数、容器の個数、ロードロックモジュールの個数は一以上の任意の個数であり得る。また、プロセスモジュールの個数は、二以上の任意の個数であり得る。

30

【0036】

台 2 a ~ 2 d は、ロードモジュール L M の一縁に沿って配列されている。容器 4 a ~ 4 d はそれぞれ、台 2 a ~ 2 d 上に搭載されている。容器 4 a ~ 4 d の各々は、例えば、F O U P (F r o n t O p e n i n g U n i f i e d P o d) と称される容器である。容器 4 a ~ 4 d の各々は、その内部に被加工物 W を収容するように構成されている。

40

【0037】

ロードモジュール L M は、チャンバを提供する。ロードモジュール L M によって提供されるチャンバの圧力は、大気圧に設定される。ロードモジュール L M のチャンバ内には、搬送装置 T U 1 が設けられている。搬送装置 T U 1 は、例えば、多関節ロボットであり、制御部 M C によって制御される。搬送装置 T U 1 は、容器 4 a ~ 4 d の各々とアライナ A N との間、アライナ A N とロードロックモジュール L L 1 ~ L L 2 の各々との間、ロードロックモジュール L L 1 ~ L L 2 の各々と容器 4 a ~ 4 d の各々との間で被加工物 W を搬

50

送するように構成されている。ライナ A N は、ロードモジュール L M に接続されている。ライナ A N は、被加工物 W の位置の調整（位置の較正）を行うように構成されている。

【 0 0 3 8 】

ロードロックモジュール L L 1 及びロードロックモジュール L L 2 の各々は、ロードモジュール L M と搬送モジュール T F との間に設けられている。ロードロックモジュール L L 1 及びロードロックモジュール L L 2 の各々は、予備減圧室を提供している。

【 0 0 3 9 】

搬送モジュール T F は、ロードロックモジュール L L 1 及びロードロックモジュール L L 2 にゲートバルブを介して接続されている。搬送モジュール T F は、減圧可能な搬送チャンバ T C を提供している。搬送チャンバ T C 内には、搬送装置 T U 2 が設けられている。搬送装置 T U 2 は、例えば、多関節ロボットであり、制御部 M C によって制御される。搬送装置 T U 2 は、ロードロックモジュール L L 1 ~ L L 2 の各々とプロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 の各々との間、及び、プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 のうち任意の二つのプロセスモジュールの間において、被加工物 W を搬送するように構成されている。

【 0 0 4 0 】

プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 の各々は、専用の基板処理を行うよう構成された処理装置である。プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 の各々はチャンバを提供している。プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 の各々のチャンバは、搬送モジュール T F のチャンバにゲートバルブを介して接続されている。プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 のうち一つのプロセスモジュールは、プラズマ処理装置である。プロセスモジュール P M 1 ~ P M 6 のうち別の一つのプロセスモジュールは、加熱処理装置である。なお、以下の説明では、プロセスモジュール P M 5 が加熱処理装置であるものとする。加熱処理装置は、後述するように多孔質膜 P L のエッチング後に、そのチャンバ P C 内において被加工物 W を加熱することにより多孔質膜 P L 内の液体を気化させて、当該液体から生成された気体を排気するよう構成されている。

【 0 0 4 1 】

制御部 M C は、プロセッサ、メモリといった記憶装置、ディスプレイといった表示装置、キーボード、マウスといった入出力装置、制御信号の入出力インターフェイス、及び、通信装置等を備えるコンピュータ装置であり得る。記憶装置には、制御プログラム及びレシビデータが記憶されている。プロセッサは、制御プログラム及びレシビデータに従って動作して、処理システム 1 の各部に対して制御信号を送出することにより、処理システム 1 の各部を制御する。

【 0 0 4 2 】

図 4 は、一実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 には、一実施形態に係るプラズマ処理装置が、その一部が破断された状態で、示されている。図 4 に示すプラズマ処理装置 1 0 は、処理システム 1 のプロセスモジュールとして用いることが可能である。プラズマ処理装置 1 0 は、容量結合型プラズマエッチング装置である。

【 0 0 4 3 】

プラズマ処理装置 1 0 は、チャンバ本体 1 2 を備えている。チャンバ本体 1 2 は、略円筒形状を有する。チャンバ本体 1 2 は、その内部空間をチャンバ 1 2 c として提供している。チャンバ本体 1 2 の内壁面には、耐プラズマ性を有する被膜が形成されている。この被膜は、アルマイト膜、又は、酸化イットリウムから形成された膜であり得る。チャンバ本体 1 2 は、接地されている。チャンバ本体 1 2 の側壁には、開口 1 2 g が形成されている。チャンバ本体 1 2 の外部からチャンバ 1 2 c への被加工物 W の搬入時、及び、チャンバ 1 2 c からチャンバ本体 1 2 の外部への被加工物 W の搬出時に、被加工物 W は開口 1 2 g を通過する。チャンバ本体 1 2 の側壁には、開口 1 2 g の開閉のために、ゲートバルブ 1 4 が取り付けられている。

【 0 0 4 4 】

チャンバ本体 1 2 の底部上には、支持部 1 5 が設けられている。支持部 1 5 は、略円筒

10

20

30

40

50

形状を有している。支持部 15 は、例えば、絶縁材料から構成されている。支持部 15 は、チャンバ 12 c 内において、チャンバ本体 12 の底部から上方に延在している。チャンバ 12 c 内には、ステージ 16 が設けられている。ステージ 16 は、支持部 15 によって支持されている。

【0045】

ステージ 16 は、その上に載置された被加工物 W を保持するように構成されている。ステージ 16 は、下部電極 18 及び静電チャック 20 を有している。下部電極 18 は、第 1 プレート 18 a 及び第 2 プレート 18 b を含んでいる。第 1 プレート 18 a 及び第 2 プレート 18 b は、例えばアルミニウムといった金属から構成されており、略円盤形状を有している。第 2 プレート 18 b は、第 1 プレート 18 a 上に設けられており、第 1 プレート 18 a に電氣的に接続されている。

10

【0046】

静電チャック 20 は、第 2 プレート 18 b 上に設けられている。静電チャック 20 は、絶縁層、及び、当該絶縁層内に設けられた膜状の電極を有している。静電チャック 20 の電極には、直流電源 22 がスイッチ 23 を介して電氣的に接続されている。静電チャック 20 の電極には、直流電源 22 から直流電圧が印加される。静電チャック 20 の電極に直流電圧が印加されると、静電チャック 20 は、静電引力を発生して、被加工物 W を当該静電チャック 20 に引き付けて、当該被加工物 W を保持する。なお、静電チャック 20 内には、ヒータが内蔵されていてもよく、当該ヒータには、チャンバ本体 12 の外部に設けられたヒータ電源が接続されていてもよい。

20

【0047】

第 2 プレート 18 b の周縁部上には、フォーカスリング 24 が設けられる。フォーカスリング 24 は、略環状の板である。フォーカスリング 24 は、被加工物 W のエッジ及び静電チャック 20 を囲むように配置される。フォーカスリング 24 は、エッチングの均一性を向上させるために設けられている。フォーカスリング 24 は、例えば、シリコン、石英といった材料から形成され得る。

【0048】

第 2 プレート 18 b の内部には、流路 18 f が設けられている。流路 18 f には、チャンバ本体 12 の外部に設けられているチラーユニットから、配管 26 a を介して冷媒が供給される。流路 18 f に供給された冷媒は、配管 26 b を介してチラーユニットに戻される。即ち、流路 18 f とチラーユニットとの間では、冷媒が循環される。この冷媒の温度を制御することにより、ステージ 16 (又は静電チャック 20) の温度及び被加工物 W の温度が調整される。なお、冷媒としては、被加工物 W の温度を -60 以上の温度、例えば -50 以上 -30 以下の温度に設定し得る一般的な冷媒が用いられる。このような冷媒としては、例えばガルデン (登録商標) が例示される。

30

【0049】

プラズマ処理装置 10 には、ガス供給ライン 28 が設けられている。ガス供給ライン 28 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 の上面と被加工物 W の裏面との間に供給する。

【0050】

プラズマ処理装置 10 は、上部電極 30 を更に備えている。上部電極 30 は、ステージ 16 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。上部電極 30 は、電極板 34 及び支持体 36 を含み得る。電極板 34 の下面は、チャンバ 12 c に面している。電極板 34 には、複数のガス吐出孔 34 a が設けられている。この電極板 34 は、シリコン又は酸化シリコンといった材料から形成され得る。

40

【0051】

支持体 36 は、電極板 34 を着脱自在に支持するものであり、アルミニウムといった導電性材料から形成されている。支持体 36 の内部には、ガス拡散室 36 a が設けられている。ガス拡散室 36 a からは、ガス吐出孔 34 a に連通する複数のガス通流孔 36 b が下

50

方に延びている。支持体 36 には、ガス拡散室 36 a にガスを導くガス導入口 36 c が形成されている。ガス導入口 36 c には、ガス供給管 38 が接続されている。

【0052】

ガス供給管 38 には、バルブ群 42 及び流量制御器群 44 を介して、ガスソース群 40 が接続されている。ガスソース群 40 は、複数のガスソースを含んでいる。複数のガスソースは、第 1 のガスのソース、及び、第 2 のガスの一以上のソースを含んでいる。第 1 のガスは、多孔質膜 PL 内においてその毛管凝縮が生じるガスである。第 2 のガスは、多孔質膜 PL のエッチング用のガスである。複数のガスソースは、これらのガス以外のガスのソースを含んでいてもよい。

【0053】

バルブ群 42 は複数のバルブを含んでおり、流量制御器群 44 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といった複数の流量制御器を含んでいる。ガスソース群 40 の複数のガスソースはそれぞれ、バルブ群 42 の対応のバルブ及び流量制御器群 44 の対応の流量制御器を介して、ガス供給管 38 に接続されている。

【0054】

支持部 15 とチャンパ本体 12 の側壁との間にはバッフル部材 48 が設けられている。バッフル部材 48 は、例えば、板状の部材であり、アルミニウム製の母材の表面に Y_2O_3 等のセラミックスを被覆することにより形成され得る。バッフル部材 48 には、当該バッフル部材 48 を貫通する複数の孔が形成されている。バッフル部材 48 の下方において、チャンパ本体 12 の底部には、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、圧力調整弁といった圧力制御器、及び、ターボ分子ポンプといった真空ポンプを有しており、チャンパ 12 c を所望の圧力に減圧することができる。

【0055】

プラズマ処理装置 10 は、第 1 の高周波電源 62 及び第 2 の高周波電源 64 を更に備えている。第 1 の高周波電源 62 は、プラズマ生成用の第 1 の高周波（高周波電気エネルギー）を発生する電源である。第 1 の高周波は、例えば 27 ~ 100 MHz の範囲内の周波数を有する。第 1 の高周波電源 62 は、整合器 63 を介して上部電極 30 に接続されている。整合器 63 は、第 1 の高周波電源 62 の出力インピーダンスと負荷側（上部電極 30 側）のインピーダンスを整合させるための回路を有している。なお、第 1 の高周波電源 62 は、整合器 63 を介して下部電極 18 に接続されていてもよい。

【0056】

第 2 の高周波電源 64 は、被加工物 W にイオンを引き込むための第 2 の高周波（高周波電気エネルギー）を発生する電源である。第 2 の高周波は、例えば 400 kHz ~ 13.56 MHz の範囲内の周波数を有する。第 2 の高周波電源 64 は、整合器 65 を介して下部電極 18 に接続されている。整合器 65 は、第 2 の高周波電源 64 の出力インピーダンスと負荷側（下部電極 18 側）のインピーダンスを整合させるための回路を有している。

【0057】

以下、プラズマ処理装置 10 を一つのプロセスモジュールとして有する処理システム 1 を用いて、被加工物 W に方法 MT 1 が適用される場合に関連して、方法 MT 1 を説明する。しかしながら、方法 MT 1 は、任意のプラズマ処理装置又は任意の処理システムを用いて実行することができる。また、方法 MT 1 は、多孔質膜を有する任意の被加工物に適用され得る。

【0058】

以下の説明では、図 1 に加えて、図 5 ~ 図 8 を参照する。図 5 は、図 1 に示す方法に関連する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 内の第 1 のガスの供給に関するタイミングチャートにおいて、高レベル（図中「H」で示すレベル）はチャンパ 12 c に第 1 のガスが供給されていることを示しており、低レベル（図中「L」で示すレベル）はチャンパ 12 c に第 1 のガスが供給されていないことを示している。また、図 5 内の第 2 のガスの供給に関するタイミングチャートにおいて、高レベル（図中「H」で示すレベル）はチャンパ 12 c に第 2 のガスが供給されていることを示して

10

20

30

40

50

おり、低レベル（図中「L」で示すレベル）はチャンバ12cに第2のガスが供給されていないことを示している。また、図5内の高周波の供給に関するタイミングチャートにおいて、高レベル（図中「H」で示すレベル）は、第1の高周波及び第2の高周波が供給されていることを示しており、低レベル（図中「L」で示すレベル）は、第1の高周波及び第2の高周波の供給が停止されていることを示している。図6及び図7は、図1に示す方法の実行中に得られる被加工物の一部拡大断面図である。図8は、図1に示す方法の実行によって得られる被加工物の一部拡大断面図である。

【0059】

方法MT1の工程ST1～工程ST3は、プラズマ処理装置10のチャンバ12c内で被加工物Wがステージ16上に載置された状態で実行される。方法MT1の工程ST1では、第1のガスがチャンバ12cに供給される。第1のガスは、多孔質膜PL内でその毛管凝縮が生じるガスである。第1のガスは、一実施形態では、パーフルオロテトラグリムからなるガス（以下、「パーフルオロテトラグリムガス」ということがある）である。工程ST1では、第1のガスと共に希ガスといった不活性ガスがチャンバ12cに供給されてもよい。希ガスは、Heガス、Neガス、Arガス、Krガスといった任意の希ガスであり得る。図5に示すように、工程ST1では、第1の高周波及び第2の高周波の供給は停止されている。即ち、工程ST1では、チャンバ12c内でプラズマは生成されない。

10

【0060】

工程ST1では、チャンバ12cにおける第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンバ12cに供給されるときにチャンバ12cにおける第1のガスの圧力は、工程ST1の実行中の被加工物Wの温度において、多孔質膜PL内で第1のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力よりも高く、且つ、第1のガスの飽和蒸気圧よりも低い。なお、チャンバ12cにおける第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンバ12cに供給されるときにチャンバ12cにおける第1のガスの圧力が臨界圧力以上であると、多孔質膜PL内で第1のガスの毛管凝縮が生じる。

20

【0061】

工程ST1において、被加工物Wの温度は、常温（25℃）よりも低く、上述した冷媒によって設定し得る下限温度、例えば-60℃以上の温度に設定される。一実施形態の工程ST1では、被加工物Wの温度は-50℃以上-30℃以下の温度、例えば-40℃に設定される。被加工物Wの温度は、ステージ16に供給される冷媒によって調整される。被加工物Wの温度は、ステージ16の温度と略同一の温度であり得る。一実施形態の工程ST1では、チャンバ12cにおける第1のガスの分圧、又は、第1のガスのみがチャンバ12cに供給されるときにチャンバ12cにおける第1のガスの圧力は、被加工物Wの設定温度が-40℃の場合には、3mTorr（0.4Pa）以上、10mTorr（1.333Pa）以下の圧力に設定される。一実施形態の工程ST1では、チャンバ12c内のガスの全圧は、例えば11mTorr（1.47Pa）以上、23mTorr（3.07Pa）以下の圧力に設定される。

30

【0062】

工程ST1では、多孔質膜PL内で第1のガスの毛管凝縮が生じ、第1のガスが多孔質膜PL内で液化する。その結果、図6に示すように、多孔質膜PL内には、領域SRが形成される。領域SR内において、多孔質膜PLの細孔は、第1のガスから生成された液体で充填されている。

40

【0063】

図1に示すように、方法MT1では、次いで、工程ST2が実行される。工程ST2では、チャンバ12cに第2のガスが供給される。即ち、工程ST2では、チャンバ12c内のガスが第1のガスから第2のガスに置換される。第2のガスは、フッ素含有ガスを含む。第2のガスに含まれるフッ素含有ガスは、NF₃ガス（三フッ化窒素ガス）、SiF₄ガス、CF₄ガスといったガス、又は、これらのうち二以上の混合ガスであり得る。第2のガスは、希ガスといった不活性ガスを更に含んでもよい。希ガスは、Heガス、Neガス、Arガス、Krガスといった任意の希ガスであり得る。第2のガスは、O₂ガ

50

スといった酸素含有ガスを更に含んでいてもよい。

【0064】

工程ST2では、図5に示すように、第1の高周波及び第2の高周波の供給は停止される。即ち、工程ST2では、プラズマは生成されない。工程ST2では、チャンバ12cの圧力が所定の圧力に設定される。この所定の圧力は、工程ST3の実行中のチャンバ12cの圧力と同様の圧力である。また、工程ST2では、被加工物Wの温度が、工程ST3の実行中の被加工物Wの温度と同様の温度、例えば、-50以上-30以下の温度に設定される。被加工物Wの温度は、ステージ16に供給される冷媒によって調整される。被加工物Wの温度は、ステージ16の温度と略同一の温度であり得る。

【0065】

方法MT1では、次いで、工程ST3が実行される。工程ST3では、チャンバ12c内で第2のガスのプラズマが生成される。図5に示すように、工程ST3では、工程ST2に引き続き、第2のガスがチャンバ12cに供給される。また、工程ST3では、第1の高周波が上部電極30に供給され、第2の高周波が下部電極18に供給される。なお、工程ST3において、第2の高周波は供給されなくてもよい。

【0066】

工程ST3では、チャンバ12cの圧力が所定の圧力に設定される。この所定の圧力は、例えば300mTorr(40Pa)以下の圧力である。この所定の圧力は、100mTorr(13.33Pa)以下の圧力であってもよい。工程ST3では、被加工物Wの温度が、例えば-50以上-30以下の温度に設定される。被加工物Wの温度は、ステージ16に供給される冷媒によって調整される。被加工物Wの温度は、工程ST3においてはプラズマから被加工物Wへの入熱が生じるので、ステージ16の温度よりも若干高くなる。

【0067】

工程ST3では、活性種、例えばラジカルによって多孔質膜PLがエッチングされる。これにより、図7に示すように、マスクMKから露出されている部分において多孔質膜PLがエッチングされる。図7に示すように、工程ST3では、領域SR内で、その表面から多孔質膜PLがエッチングされる。

【0068】

方法MT1では、続く工程ST4において、停止条件が満たされるか否かが判定される。停止条件は、工程ST1～工程ST3を含むシーケンスの実行回数が所定回数に達しているときに満たされるものと判断される。工程ST4において停止条件が満たされていないと判定されると、再び工程ST1が実行される。即ち、方法MT1では、工程ST1及び工程ST3が交互に繰り返される。一方、工程ST4において停止条件が満たされていると判定されると、工程ST1～工程ST3を含むシーケンスの実行が終了する。しかる後に、被加工物Wは、搬送モジュールTFを介してプラズマ処理装置10から加熱処理装置に搬送される。

【0069】

方法MT1では、次いで、工程ST5が実行される。工程ST5では、多孔質膜PL内の、第1のガスに基づく液体が除去される。工程ST5では、真空引きされた環境下で液体の圧力が臨界圧力よりも低くなるように、加熱処理装置により被加工物Wが加熱される。工程ST5では、被加工物の温度は常温(25)以上の温度に設定される。工程ST5では、被加工物Wの加熱により多孔質膜PL内に残留している液体が気化し、当該液体から生成された気体が排気される。工程ST5の実行が終了すると、被加工物Wは、図8に示すように、多孔質膜PLが下地層ULの表面までエッチングされた状態となる。

【0070】

ここで、多孔質膜PLを第1のガスから生成される液体で充填するのに要する時間 T_1 について考察する。多孔質膜PLを液体で充填するのに必要な単位面積当りのモル数 M_A は、下記の式(1)で表される。式(1)において、 T_{PL} は多孔質膜PLの膜厚であり、 p_{ore} は単位面積当りの多孔質膜PLの空孔率であり、 V_m は第1のガスから形成

10

20

30

40

50

される液体のモル体積である。

【数 1】

$$M_A = \frac{T_{PL} \times \rho_{pore}}{V_m} \quad \dots(1)$$

また、単位時間当りに平面に入射するガス分子のモル数 M_B は下記の式 (2) で表される。式 (2) において、 P_1 は、チャンバ内の第 1 のガスの分圧、又は、第 1 のガスのみがチャンバに供給される場合の第 1 のガスの圧力である。式 (2) において、 m は第 1 のガスの分子の質量であり、 k_B はボルツマン定数であり、 T_{gas} は第 1 のガスの温度であり、 N_A はアボガドロ数である。

10

【数 2】

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

時間 T_1 は、多孔質膜 PL を液体で充填するのに必要な単位面積当りのモル数 M_A を、単位時間当りに平面に入射するガス分子のモル数 M_B で除することにより得られるので、下記の式 (3) で表される。

20

【数 3】

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

第 1 のガスがパーフルオロテトラグリムガスであり、 T_{PL} 、 ρ_{pore} 、 P_1 、 T_{gas} がそれぞれ、100nm、0.4、2mTorr、20 であるものとする、時間 T_1 は 400 ミリ秒となる。故に、一例において、工程 ST1 の実行時間は 400 ミリ秒以上に設定され得る。また、工程 ST2 の実行時間と工程 ST3 の実行時間の和は、第 1 のガスから生成された液体が多孔質膜 PL 内で維持される時間を超えないように設定される。

30

【0071】

上述したように、方法 MT1 では、第 1 のガス、即ち、パーフルオロテトラグリムガスが工程 ST1 において用いられる。かかる第 1 のガスの飽和蒸気圧は、多孔質膜 PL 内で当該第 1 のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力に対して相当に大きい。即ち、第 1 のガスの飽和蒸気圧と多孔質膜 PL 内で当該第 1 のガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力との間の差は相当に大きい。したがって、第 1 のガスが多孔質膜 PL 内において凝縮し、液体になると、上述した工程 ST2 及び工程 ST3 のステージ 16 の温度、並びに、チャンバ 12c 内のガスの圧力の下では、当該液体は比較的長時間、多孔質膜 PL 内において維持される。故に、方法 MT1 では、工程 ST2 及び工程 ST3 の実行時間を長く確保することができる。その結果、方法 MT1 によれば、多孔質膜 PL のエッチングのスループットが改善される。また、パーフルオロテトラグリムは、比較的多数の酸素原子を含む分子であるので、エッチング中に、酸素を含むフラグメントを発生させるが、酸素原子単体（酸素ラジカル）の発生は抑制される。したがって、エッチングによって発生する炭素を含有する反応生成物の量を、多量の酸素ガス等を供給することなく、減少させることが可能である。故に、多孔質膜 PL のダメージが抑制される。また、反応生成物の量が減少されるので、エッチングによって多孔質膜 PL に形成される開口の垂直性が高められる。

40

【0072】

以下、別の実施形態に係る多孔質膜をエッチングする方法について説明する。図 9 は、別の実施形態に係る多孔質膜をエッチングする方法を示す流れ図である。図 9 に示す方法

50

MT2は、方法MT1と同様に、第1のガスから生成される液体により多孔質膜PLを保護しつつ、当該多孔質膜PLをエッチングするために実行される。以下、プラズマ処理装置10を一つのプロセスモジュールとして有する処理システム1を用いて、被加工物Wに方法MT2が適用される場合に関連して方法MT2を説明する。しかしながら、方法MT2は、任意のプラズマ処理装置又は任意の処理システムを用いて実行することができる。また、方法MT2は、多孔質膜を有する任意の被加工物に適用され得る。

【0073】

以下の説明では、図9に加えて、図10を参照する。図10は、図9に示す方法に関連するタイミングチャートである。図10において、横軸は時間を示している。図10内の第1のガスの供給に関するタイミングチャートにおいて、高レベル（図中「H」で示すレベル）はチャンバ12cに第1のガスが供給されていることを示しており、低レベル（図中「L」で示すレベル）はチャンバ12cに第1のガスが供給されていないことを示している。また、図10内の第2のガスの供給に関するタイミングチャートにおいて、高レベル（図中「H」で示すレベル）はチャンバ12cに第2のガスが供給されていることを示しており、低レベル（図中「L」で示すレベル）はチャンバ12cに第2のガスが供給されていないことを示している。また、図10内の高周波の供給に関するタイミングチャートにおいて、高レベル（図中「H」で示すレベル）は、プラズマの生成及びイオンの引き込みのために第1の高周波及び第2の高周波が供給されていることを示しており、低レベル（図中「L」で示すレベル）は、第1の高周波及び第2の高周波の供給が停止されていることを示している。

10

20

【0074】

方法MT2の工程ST11及び工程ST12は、プラズマ処理装置10のチャンバ12c内で被加工物Wがステージ16上に載置された状態で実行される。方法MT2の工程ST11では、第1のガスがチャンバ12cに供給される。第1のガスは、方法MT1で用いられる第1のガスと同様のガスである。工程ST11では、第1のガスに加えて第2のガスもチャンバ12cに供給される。第2のガスは、方法MT2で用いられる第2のガスと同様のガスである。即ち、工程ST11では、第1のガスと第2のガスを含む混合ガスが、チャンバ12cに供給される。図10に示すように、工程ST11の開始時点から工程ST12の開始時点までの間の期間では、第1の高周波及び第2の高周波の供給は停止されている。即ち、工程ST11の開始時点から工程ST12の開始時点までの間の期間では、プラズマは生成されない。

30

【0075】

続く工程ST12では、多孔質膜PLのエッチングのために、チャンバ12c内で第1のガス及び第2のガスを含む混合ガスのプラズマが生成される。図10に示すように、工程ST12は、工程ST11の開始時点と終了時点との間の時点で開始する。即ち、工程ST11の開始時点と終了時点との間の時点から第1の高周波及び第2の高周波の供給が開始され、当該第1の高周波及び第2の高周波の供給が工程ST11及び工程ST12の共通の終了時点まで継続する。

【0076】

一実施形態の工程ST12では、第1の高周波及び第2の高周波の少なくとも一方のパワーが交互に増減される。例えば、工程ST12において、第1の高周波及び第2の高周波の少なくとも一方のONとOFFが交互に切り替えられる。第1の高周波がONである場合には、第1の高周波が上部電極30（又は下部電極18）に供給され、第1の高周波がOFFである場合には、第1の高周波の上部電極30（又は下部電極18）への供給が停止される。また、第2の高周波がONである場合には、第2の高周波が下部電極18に供給され、第2の高周波がOFFである場合には、第2の高周波の下部電極18への供給が停止される。以下、そのパワーが交互に増減された高周波、及び、そのON/OFFが交互に切り替えられた高周波を、「パルス波」ということがある。

40

【0077】

工程ST11及び工程ST12では、被加工物Wの温度が、-60以上、且つ、常温

50

(25)よりも低い温度に設定される。例えば、工程ST11及び工程ST12において、被加工物Wの温度は、 -50 以上 -30 以下の温度に設定される。被加工物Wの温度は、ステージ16に供給される冷媒によって調整される。また、工程ST11及び工程ST12では、チャンバ12c内における第1のガスの分圧が 0.4 Pa (3 mTorr)以上に設定され、且つ、チャンバ12c内のガスの全圧が 3.333 Pa (25 mTorr)以下に設定される。

【0078】

図9に示すように、方法MT2では、工程ST12に続き、工程ST5が実行される。方法MT2における工程ST5は、方法MT1における工程ST5と同様の工程である。

【0079】

かかる方法MT2によれば、方法MT1と同様に、第1のガスが多孔質膜PL内において液化して、多孔質膜PL内で液体が生成される。生成された液体は、多孔質膜PL内で比較的長時間維持される。また、方法MT2では、工程ST12の実行中、即ち、プラズマエッチングの実行中にもチャンバ12cに第1のガスが供給されるので、多孔質膜PLを保護する液体が工程ST12の実行中に補充される。かかる方法MT2によれば、多孔質膜PLのダメージを抑制することができ、且つ、多孔質膜PLのエッチングのスループットが改善される。また、エッチングによって多孔質膜PLに形成される開口の垂直性が高められる。

【0080】

また、一実施形態の工程ST12では、第1の高周波及び第2の高周波の少なくとも一方のパワーが交互に増減される。これにより、多孔質膜PLに形成された開口の上端近傍における付着物(炭素含有の反応生成物)の量が低減される。その結果、エッチングによって多孔質膜PLに形成される開口の垂直性が更に高められる。

【0081】

以下、パーフルオロテトラグリムガスから生成された液体が多孔質膜内で維持される時間について調査した第1の実験について説明する。第1の実験では、チャンバ12c内のステージ16上に多孔質膜を有する被加工物を載置し、被加工物の温度を様々な温度に設定した。そして、チャンバ12cにパーフルオロテトラグリムガスと SF_6 ガスの混合ガスを供給した。多孔質膜は、比誘電率が2.2の SiOCH 膜であった。また、混合ガスの圧力は 22.5 mTorr (3 Pa)であり、パーフルオロテトラグリムガスの分圧は 2.65 mTorr (0.35 Pa)であった。多孔質膜がパーフルオロテトラグリムガスから生成された液体により充填された後に、真空引きされた環境下に被加工物を配置し、種々の温度環境下での多孔質膜の屈折率の経時変化をエリブソメトリ法により取得した。なお、多孔質膜の屈折率は、多孔質膜内の液体の量の減少につれて、減少する。

【0082】

図11に、第1の実験において取得した多孔質膜の屈折率の経時変化を示す。図11において、横軸は真空引き開始後の経過時間を示しており、縦軸は多孔質膜の屈折率を示している。図11に示すように、真空引き開始後に被加工物の温度が -35 以下の温度に設定された場合には、多孔質膜の屈折率は、数分の間、高い値に維持されていた。即ち、真空引き開始後に被加工物の温度が -35 以下の温度に設定された場合には、多孔質膜内で液体が、数分の間、維持された。また、真空引き開始後に被加工物の温度が -30 に設定された場合であっても、多孔質膜内の液体は十秒程度維持されることが確認された。したがって、第1のガスとして、パーフルオロテトラグリムガスが用いられる場合には、工程ST2、工程ST3、及び、工程ST12において、被加工物Wの温度が -30 以下の温度又は -35 以下の温度に設定されることにより、多孔質膜PL内に液体を長時間維持可能であることが確認された。

【0083】

以下、方法MT2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、プラズマ処理装置10を有する処理システム1を用いて、方法MT2を実行することにより、図2に示した構造を有する複数の被加工物の多孔質膜のエッチングを行った。各多

10

20

30

40

50

孔質膜は、比誘電率が2.2のSiOCH膜であり、その膜厚は100nmであった。複数の被加工物の各々のマスクの膜厚は、20nmであり、マスクのパターンは22nmのライン部と22nmのスペースとを有するラインアンドスペースパターンであった。第2の実験において、複数の被加工物のそれぞれに対する工程ST11及び工程ST12の実行時の第1のガスの分圧は、以下の(2-1)~(2-3)に示すように、互いに異なっていた。以下、第2の実験における諸条件を示す。

【0084】

<第2の実験における工程ST11及び工程ST12の条件>

混合ガス中の第1のガス：パーフルオロテトラグリムガス

混合ガス中の第2のガス：NF₃ガス

第1のガスの分圧

(2-1)：2.8mTorr(0.37Pa)、

(2-2)4.8mTorr(0.64Pa)、

(2-3)6.8mTorr(0.91Pa)

チャンバ12c内のガスの全圧：23mTorr(3.07Pa)

被加工物の温度：-40

工程ST11の実行時間：170(秒)

工程ST11の開始時点と工程ST12の開始時点との時間差：60秒

工程ST12における第1の高周波：27MHz、100Wの連続波

工程ST12における第2の高周波：400kHz、50Wの連続波

工程ST12の実行時間：110(秒)

<第2の実験における工程ST5の条件>

被加工物の温度：60

処理時間：120秒

加熱処理装置のチャンバの圧力：真空引きされた状態、0.1mTorr以下(0.013Pa以下)

【0085】

第2の実験では、方法MT2の実行直後の各被加工物の多孔質膜PLのラインの幅CDIと、方法MT2の実行直後の各被加工物に対してフッ酸処理を施した後の多孔質膜PLのラインの幅CDFとを測定し(図12参照)、各被加工物の多孔質膜の幅CDIと幅CDFの差、即ちCDI-CDFを求めた。プラズマエッチング時にラジカルによってダメージを与えられた多孔質膜内の領域は、フッ酸溶液によって除去される。したがって、CDI-CDFは、方法MT2におけるプラズマエッチングによる多孔質膜のダメージの尺度として利用できる。第2の実験の結果、第1のガスの分圧が上述の(2-1)~(2-3)に設定された場合に、CDI-CDFの値はそれぞれ、5.3nm、4.0nm、4.0nmであった。これらのCDI-CDFは非常に小さい値である。したがって、方法MT2によって多孔質膜をラジカルから保護しつつ、当該多孔質膜をエッチングすることが可能であることが確認された。

【0086】

以下、方法MT2の評価のために行った第3の実験について説明する。第3の実験では、プラズマ処理装置10を有する処理システム1を用いて、方法MT2を実行することにより、図2に示した構造を有する複数の被加工物の多孔質膜のエッチングを行った。各多孔質膜は、比誘電率が2.2のSiOCH膜であり、その膜厚は100nmであった。複数の被加工物の各々のマスクの膜厚は、20nmであり、マスクのパターンは22nmのライン部と22nmのスペースとを有するラインアンドスペースパターンであった。第3の実験において、複数の被加工物のそれぞれに対する工程ST12の実行時の第2の高周波の種別は、以下の(3-1)~(3-4)に示すように、互いに異なっていた。以下、第3の実験における諸条件を示す。

【0087】

<第3の実験における工程ST11及び工程ST12の条件>

混合ガス中の第1のガス：パーフルオロテトラグリムガス

混合ガス中の第2のガス： NF_3 ガス

第1のガスの分圧：4.8 mTorr (0.64 Pa)

チャンバ12c内のガスの全圧：23 mTorr (3.07 Pa)

被加工物の温度：-40

工程ST11の実行時間：260 (秒)

工程ST11の開始時点と工程ST12の開始時点との時間差：60秒

工程ST12における第1の高周波：27 MHz、30 Wの連続波

工程ST12における第2の高周波：400 kHz、100 W

(3-1) 連続波

(3-2) パルス波 (100 Hz のパルス周波数、50% のON デューティ)

(3-3) パルス波 (100 Hz のパルス周波数、20% のON デューティ)

(3-4) パルス波 (100 Hz のパルス周波数、10% のON デューティ)

工程ST12の実行時間：200 (秒)

< 第3の実験における工程ST5の条件 >

被加工物の温度：60

処理時間：120秒

加熱処理装置のチャンバの圧力：真空引きされた状態、0.1 mTorr 以下 (0.013 Pa 以下)

【0088】

第3の実験では、各多孔質膜PLに形成された開口の上端近傍の幅CDS (図12参照) を測定した。その結果、第2の高周波の種別が上述の(3-1) ~ (3-4) に設定された場合に、CDSの値はそれぞれ、22.48 nm、26.45 nm、27.78 nm、27.76 nmであった。この第3の実験から、第2の高周波がパルス波である場合に、多孔質膜PLに形成された開口の上端近傍の幅が広がることが確認された。したがって、第2の高周波がパルス波である場合には、多孔質膜PLに形成された開口の上端近傍における反応生成物の量が低減されることが確認された。

【0089】

種々の実施形態について説明したが、上述した実施形態に限定されることなく種々の変形態様を構成可能である。例えば、方法MT1及び方法MT2の実行に用いることが可能なプラズマ処理装置は、容量結合型のプラズマ処理装置に限定されるものではない。方法MT1及び方法MT2の実行においては、誘導結合型のプラズマ処理装置、プラズマの生成のためにマイクロ波といった表面波を用いるプラズマ処理装置といった任意のタイプのプラズマ処理装置を用いることができる。

【0090】

また、上述した実施形態では、第1のガスはパーフルオロテトラグリムガスであった。しかしながら、第1のガスはパーフルオロテトラグリムガス以外のガスであってもよい。以下、第1のガスとして利用されるガスが満たすことが望ましい幾つかの条件についての説明を提供する。この説明に先立って、まず、実験によって得た各種の数値について説明する。

【0091】

実験では、 C_6F_6 ガス、 C_7F_8 ガス、 $\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{O}_5$ ガス (パーフルオロテトラグリムガス)、及び、 C_9F_{20} ガスの各々が多孔質膜内で毛管凝縮を生じる臨界温度及び臨界圧力を得た。この実験では、これらのガスの各々を多孔質膜に供給しつつ、多孔質膜の温度と当該多孔質膜の屈折率の関係をエリブソメトリ法により得た。多孔質膜としては、比誘電率が2.2のSiOCH膜を用いた。実験では、 C_6F_6 ガス及び C_7F_8 ガスの各々の圧力を7.5 mTorr (1 Pa) に設定し、 $\text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{O}_5$ ガス及び C_9F_{20} ガスの各々の圧力を3 mTorr (4 Pa) に設定した。実験によって得た多孔質膜の温度と当該多孔質膜の屈折率の関係を、図13に示す。実験では、各ガスについて、設定したその圧力を臨界圧力として用い、図13に示すグラフから、多孔質膜の屈折率が

10

20

30

40

50

急激に変化している区間の屈折率の中央値に対応する多孔質膜の温度を臨界温度として求めた。

【0092】

また、C₆F₆ガス、C₇F₈ガス、C₁₀F₂₀O₅ガス、及び、C₉F₂₀ガスの各々の常温(25)での平面に対する接触角を求めた。さらに、多孔質膜内でC₆F₆ガス、C₇F₈ガス、C₁₀F₂₀O₅ガス、及び、C₉F₂₀ガスの各々の毛管凝縮を生じさせて、真空引きされた環境下で多孔質膜内で液体が維持される時間(以下、「維持時間」という)を、エリブソメトリ法を用いて測定した多孔質膜の屈折率から求めた。

【0093】

各ガスについて、毛管凝縮が発生する臨界温度及び臨界圧力P_c、当該臨界温度での飽和蒸気圧P_s、P_c/P_s、常温での接触角、分子量、及び、維持時間を表1に示す。

【表1】

	C ₆ F ₆	C ₇ F ₈	C ₁₀ F ₂₀ O ₅	C ₉ F ₂₀
毛管凝縮が発生する臨界温度(°C)	-63	-77	-10	-35
毛管凝縮が発生する臨界圧力P _c (mTorr)	7.5	7.5	3	3
毛管凝縮が発生する臨界温度での飽和蒸気圧P _s (mTorr)	150	3.6	300	300
P _c /P _s	0.05	2.08	0.01	0.01
常温(25°C)での接触角(°)	8	12	<5	<5
分子量	186	205	618	488
維持時間	~数秒	--	数分以上	数分以上

【0094】

以下、表1を参照しつつ、第1のガスとして利用されるガスが満たことが望ましい幾つかの条件について説明する。

【0095】

第1の条件は、第1のガスとして利用されるガスはC_xF_yO_zの組成を有する分子からなるガスであるという条件である。ここで、x、yは1以上の整数であり、zは0以上の整数である。

【0096】

第2の条件は、第1のガスとして利用されるガスの毛管凝縮が-60以上の温度で生じるという条件である。第2の条件が満たされれば、ステージ16に供給される冷媒として、比較的安価な通常の冷媒を用いることができる。

【0097】

第3の条件は、第1のガスとして利用されるガスの常温(25)での飽和蒸気圧が1 Torr(133.3 Pa)以上であるという条件である。第3の条件が満たされれば、多孔質膜内の液体を、常温以上の温度で気化させて、排気することが可能となる。

【0098】

第4の条件は、第1のガスとして利用されるガスの上述の飽和蒸気圧P_sと臨界圧力P_cとの差が大きいこと、即ち、P_c/P_sが小さいという条件である。例えば、ガスのP_c/P_sが0.05以下又は0.01以下であれば、当該ガスは、第4の条件を満たし得る。

【0099】

なお、P_c/P_sは、理論的には以下の式(4)、即ちKelvin式で表される。式(4)において、V_mは多孔質膜内の液体のモル体積であり、γは当該液体の表面張力であり、Rは気体定数であり、Tは多孔質膜の絶対温度であり、rは多孔質膜内の空孔の半径であり、θは液体と多孔質膜の接触角である。

【数4】

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

10

20

30

40

50

【 0 1 0 0 】

式(4)及び表1を参照すれば明らかなように、 P_c / P_s は接触角と相関を有する。パーフルオロテトラグリムガス、即ち、 $C_{10}F_{20}O_5$ ガスから生成される液体の接触角は、表1に示すように、 5° 以下である。したがって、第1のガスとして利用されるガスから生成される液体の多孔質膜に対する接触角が 5° 以下であるという条件が第5の条件として設定され得る。

【 0 1 0 1 】

第6の条件は、第1のガスとして利用されるガスの分子中の炭素原子数に対する酸素原子数の比率が0.5以上であるという条件である。第6の条件が満たされれば、多孔質膜のダメージが抑制され、且つ、エッチングによって発生する炭素含有の反応生成物の量が減少される。

10

【 0 1 0 2 】

第7の条件は、第1のガスとして利用されるガスから生成される液体が多孔質膜内で維持される時間が長いという条件である。多孔質膜内の液体の揮発速度 f_e は、以下の式(5)によって表される。式(5)において、 P_v はガスの毛管凝縮が生じる臨界圧力であり、 m はガスを構成する分子の分子量であり、 k はボルツマン定数であり、 T は多孔質膜の絶対温度である。

【 数 5 】

$$f_e = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad \dots(5)$$

20

式(5)から理解できるように、多孔質膜内の液体の揮発速度 f_e は、ガスを構成する分子の分子量が大きいほど小さくなる。即ち、ガスを構成する分子の分子量が大きいほど、当該ガスから生成された液体は多孔質膜内で長時間維持される。第1のガスから生成される液体の維持時間は、 C_6F_6 ガスに基づく液体の維持時間よりも大きいことが必要である。したがって、第7の条件は、第1のガスとして利用されるガスを構成する分子の分子量が、 C_6F_6 の分子量、即ち186よりも大きいという条件であってもよい。また、 C_9F_{20} ガスに基づく液体は、数分以上、多孔質膜内で維持されるので、第7の条件は、第1のガスとして利用されるガスを構成する分子の分子量が、488以上であるという条件であってもよい。

30

【 0 1 0 3 】

第1のガスとして利用されるガスは、 $C_xF_yO_z$ の組成を有する分子からなるガスのうち、上述した第1～第7の条件を満たすガスから選択される。当該組成は、 $6 \leq x \leq 22$ を満たし、より望ましくは、 $8 \leq x \leq 12$ 、及び、 $0 \leq z \leq 10$ を満たし、より望ましくは、 $4 \leq z \leq 6$ 、及び、 $2x - 2 \leq y \leq 2x + 2$ を満たし、より望ましくは、 $y = 2x + 2$ を満たす。

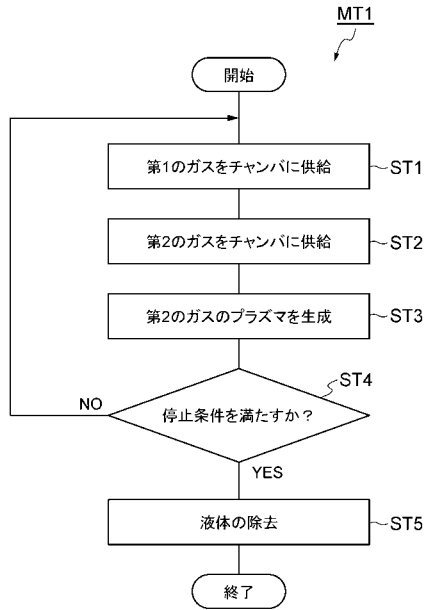
【 符号の説明 】

【 0 1 0 4 】

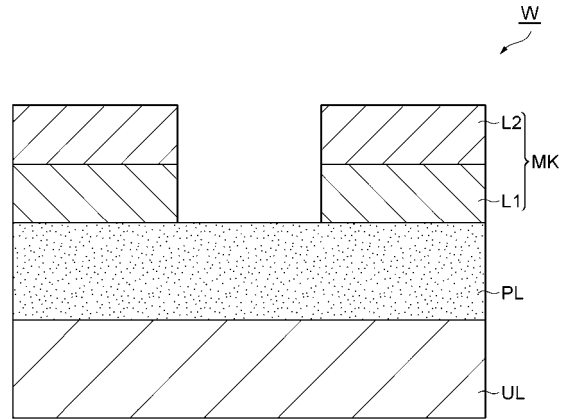
1 ... 処理システム、TF ... 搬送モジュール、10 ... プラズマ処理装置、12 ... チャンパ本体、12c ... チャンパ、16 ... ステージ、18 ... 下部電極、20 ... 静電チャック、50 ... 排気装置、62 ... 第1の高周波電源、64 ... 第2の高周波電源、W ... 被加工物、MK ... マスク、PL ... 多孔質膜、MT1, MT2 ... 方法。

40

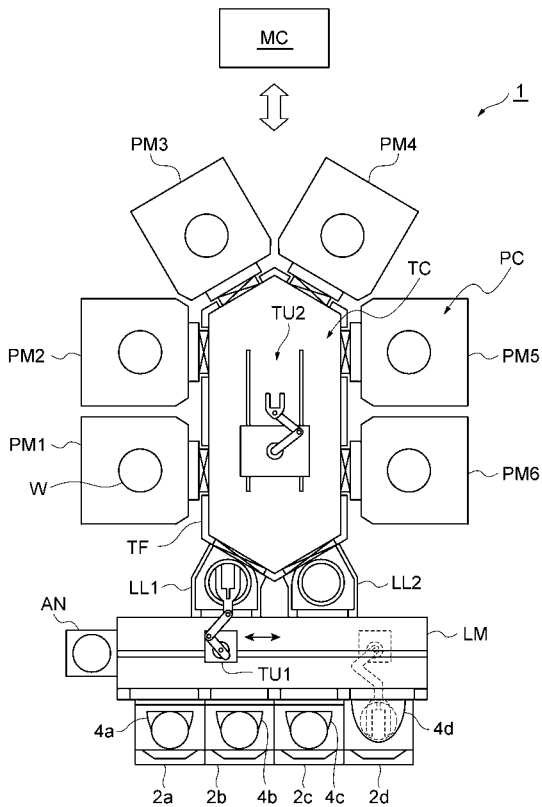
【 図 1 】



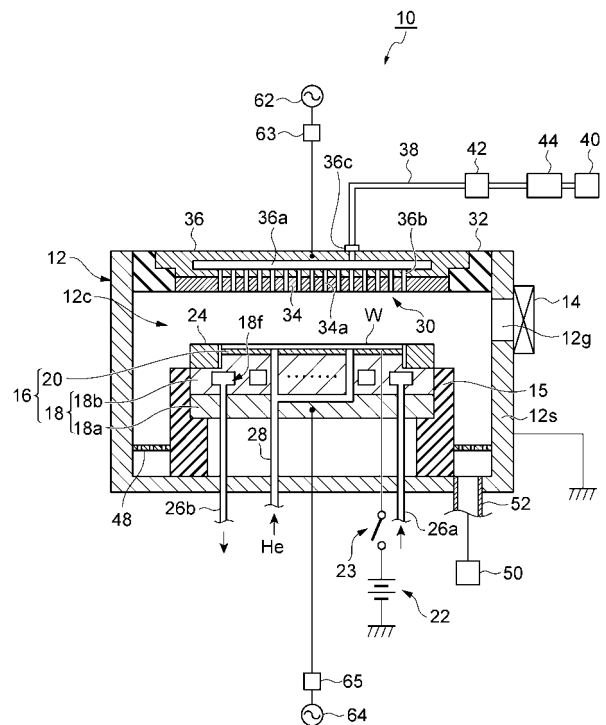
【 図 2 】



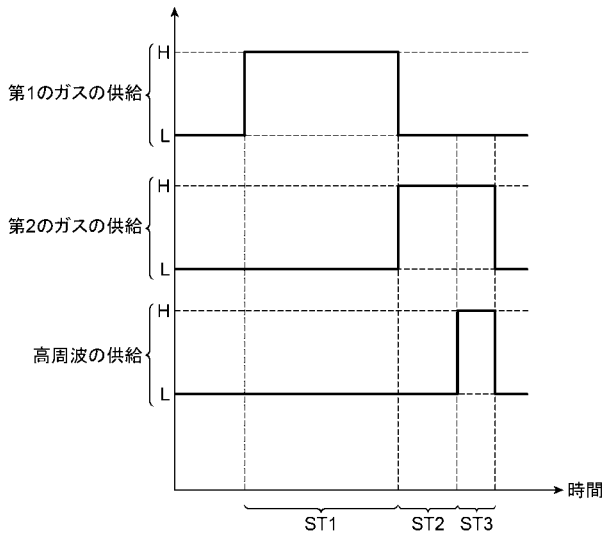
【 図 3 】



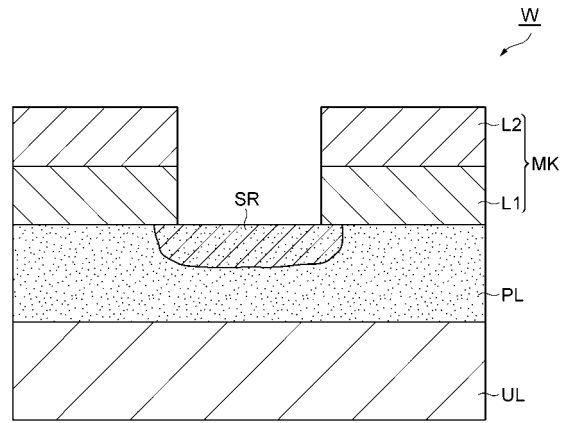
【 図 4 】



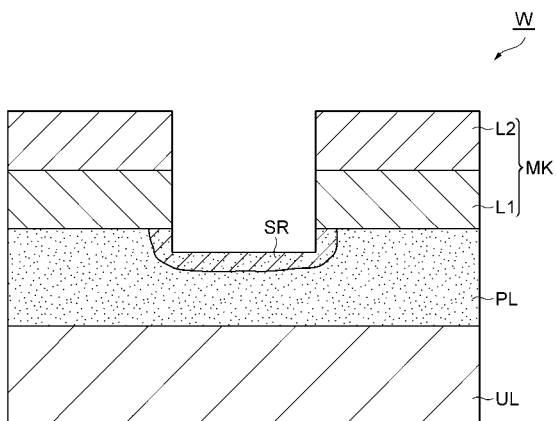
【 図 5 】



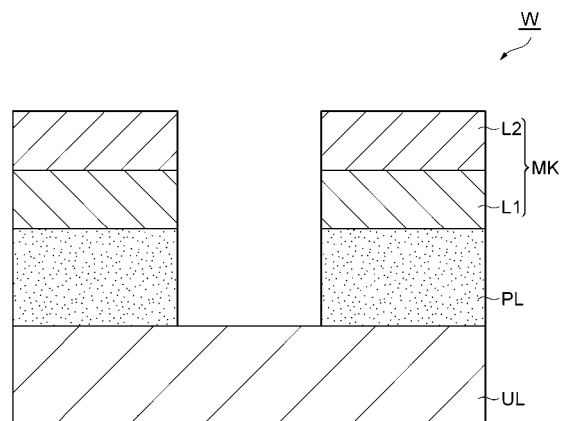
【 図 6 】



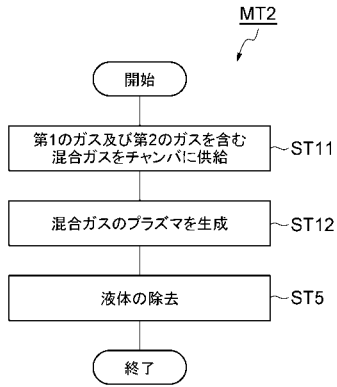
【 図 7 】



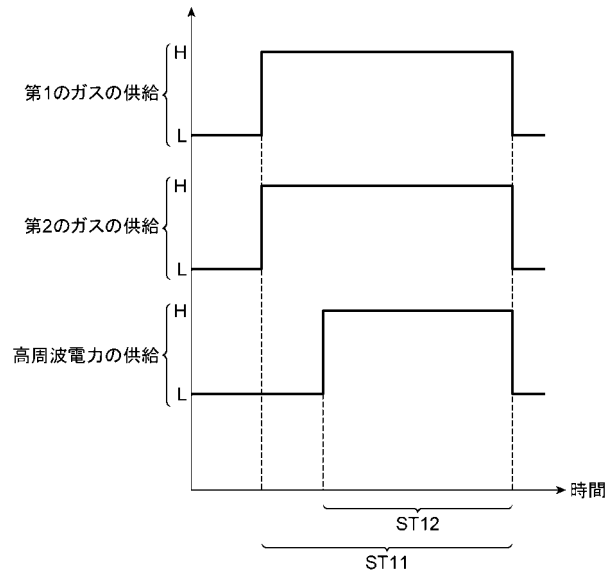
【 図 8 】



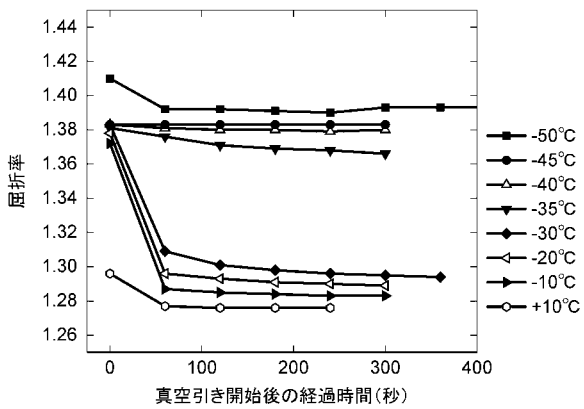
【 図 9 】



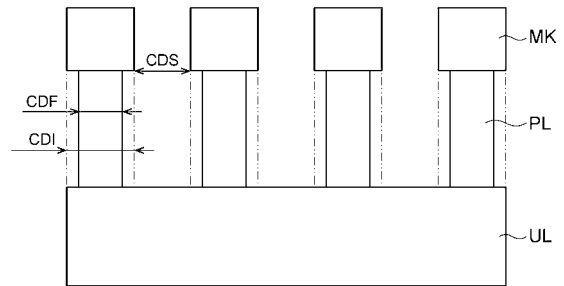
【 図 1 0 】



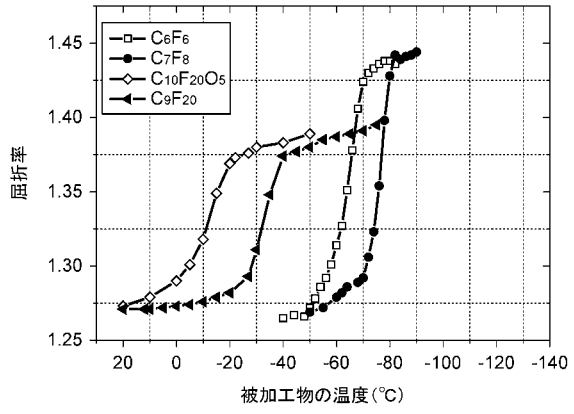
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

- (71)出願人 516017684
ユニバーシテ ド オルレアン
フランス国, エフ - 4 5 1 0 0 オルレアン, 6 アベニュー デュ パルク フローラル, シャ
トー ド ラ スルス
- (71)出願人 512211752
センター ナショナル デ ラ リシエルシェ サイエントフィック
フランス国, エフ 7 5 0 1 6 パリ, 3 ル ミシエル アンジェ
- (74)代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
- (74)代理人 100113435
弁理士 黒木 義樹
- (74)代理人 100122507
弁理士 柏岡 潤二
- (72)発明者 田原 慈
宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ1番 東京エレクトロン宮城株式会社内
- (72)発明者 占部 継一郎
茨城県つくば市和台28番 株式会社エア・リキード・ラボラトリーズ内
- (72)発明者 沈 鵬
茨城県つくば市和台28番 株式会社エア・リキード・ラボラトリーズ内
- (72)発明者 クリスチャン デュサラ
茨城県つくば市和台28番 株式会社エア・リキード・ラボラトリーズ内
- (72)発明者 ジャン フランソワ デ マルネッフェ
ベルギー3001ルーヴァン、カペルドリーフ75番 アイメック内
- (72)発明者 レミ デュサー
フランス45750サン プリヴェ サン メマン、サン メマン道路175
- (72)発明者 トマス ティロシェー
フランス45100オルレアン、アベニュー アラン サヴァリ通り11
- Fターム(参考) 5F004 AA06 BA09 BB13 BB22 BB23 BB25 BB26 BB28 CA01 CA02
CA06 CA08 DA00 DA01 DA17 DA22 DA23 DA26 DB00 DB03
EA28 EA30
5F033 QQ12 QQ15 QQ16 QQ21 QQ27 QQ28 QQ29 RR01 RR29 SS11
SS21 WW04 WW05 WW10 XX18