



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106067410 A

(43) 申请公布日 2016. 11. 02

(21) 申请号 201610248184. 2

(22) 申请日 2016. 04. 20

(30) 优先权数据

2015-085878 2015. 04. 20 JP

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田原慈 西村荣一 M·巴克拉诺夫

L·张 J-F·德马尔内夫

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳 王磊

(51) Int. Cl.

H01J 37/32(2006. 01)

H01L 21/311(2006. 01)

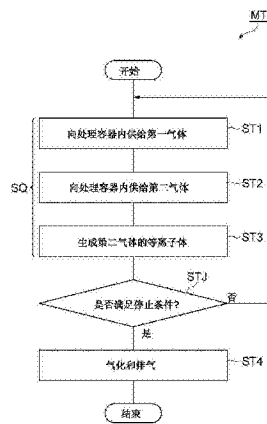
权利要求书1页 说明书11页 附图13页

(54) 发明名称

对多孔质膜进行蚀刻的方法

(57) 摘要

本发明提供一种多孔质膜的蚀刻方法。一个实施方式的方法包括：向收纳有具有多孔质膜的被处理物的等离子体处理装置的处理容器内供给第一气体的工序；和在处理容器内生成多孔质膜的蚀刻用的第二气体的等离子体的工序。第一气体由在处理容器内在其上载置有被处理物的载台的温度时具有 133. 3 帕斯卡以下的饱和蒸气压的处理气体组成或包含该处理气体。另外，在供给第一气体的工序中，不生成等离子体，供给至处理容器内的处理气体的分压设定为饱和蒸气压的 20% 以上的分压。



1. 一种对多孔质膜进行蚀刻的方法,其特征在于:
包括:向收纳有具有所述多孔质膜的被处理物的等离子体处理装置的处理容器内供给第一气体的工序;和
在所述处理容器内生成所述多孔质膜的蚀刻用的第二气体的等离子体的工序,
所述第一气体由在所述处理容器内在其上载置有所述被处理物的载台的温度时具有133.3帕斯卡以下的饱和蒸气压的处理气体组成或包含该处理气体,
供给所述第一气体的所述工序中,不生成等离子体,供给至所述处理容器内的所述处理气体的分压为所述饱和蒸气压的20%以上。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:
重复实施包括供给所述第一气体的所述工序和生成所述第二气体的等离子体的所述工序的动作顺序。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于:
在供给所述第一气体的所述工序与生成所述第二气体的等离子体的所述工序之间,还包括不生成等离子体、向所述处理容器内供给所述第二气体的工序。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于:
供给所述第一气体的所述工序中的所述处理容器内的空间的压力为133.3帕斯卡以下。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的方法,其特征在于:
生成所述第二气体的等离子体的所述工序中的所述处理容器内的空间的压力为40帕斯卡以下。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的方法,其特征在于:
所述处理气体包含碳氟化合物气体。
7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于:
所述碳氟化合物气体包括 C_7F_8 气体和 C_6F_6 气体中的至少一种,
供给所述第一气体的所述工序中,供给至所述处理容器内的所述处理气体的分压为所述饱和蒸气压的100%以下。
8. 如权利要求1~5中任一项所述的方法,其特征在于:
所述处理气体为烃气体或含氧烃气体。
9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于:
所述处理气体中所含的分子中的氧原子的原子数相对于该分子中的碳原子的原子数为1/2以下。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的方法,其特征在于:
还包括使来源于所述处理气体的所述多孔质膜中的液体气化生成气体,对该气体进行排气的工序。

对多孔质膜进行蚀刻的方法

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及对多孔质膜进行蚀刻的方法。

背景技术

[0002] 半导体设备这样的电子设备中,有时使用多孔质膜。作为多孔质膜,例如,可以使用SiOC膜这样的由低介电常数材料构成的膜。在这样的电子设备的制造中,进行如下处理:将通过光刻法在光致抗蚀剂形成的细微图案通过等离子体蚀刻根据需要转印到TiN膜、SiO₂膜或Si₃N₄膜这样的硬掩模上,接着将该图案转印到多孔质膜。

[0003] 多孔质膜的等离子体蚀刻中,通过在等离子体处理装置的处理容器内使蚀刻用的气体激发,生成自由基,但自由基侵入多孔质膜的细孔(微孔)内会对多孔质膜带来损伤。因此,提出了保护多孔质膜不受自由基损伤的几种技术方案。

[0004] 例如,在非专利文献1中,记载了通过对多孔质膜在极低温下进行蚀刻,使反应产物在多孔质膜中冷凝的技术。在该技术中,利用在多孔质膜中冷凝的反应产物,抑制自由基侵入该多孔质膜中。为了使这样的反应产物冷凝,将多孔质膜的蚀刻时的温度设定在-70℃以下。

[0005] 另外,在非专利文献2中,记载了使PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯树脂)浸透在多孔质膜中,利用该PMMA抑制自由基向多孔质膜中侵入的技术。该技术中,在多孔质膜的蚀刻结束之后,通过利用氢气和氦气的混合气体的等离子体处理、或激光退火这样的后处理除去PMMA。

[0006] 现有技术文献

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献1:Liping Zhang等、Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organosilic a Ultralow-k Film,ECS Solid State Lett.2013volume 2,issue 2,N5-N7

[0009] 非专利文献2:Markus H.Heyne等、Quantitative characterization of pore stuffing and unstuffing for postporosity plasma protection of low-k materials、Journal of Vacuum Science&Technology B32,0622 02(2014)

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在如非专利文献1所述的技术的极低温下的蚀刻中,无法使用具有利用通常的制冷剂的冷却单元的等离子体处理装置,例如,需要具有利用液氮等的冷却单元的等离子体处理装置。因此,在这样极低温的蚀刻中,运行成本变高。另外,在如非专利文献2所述的技术中,需要用于使PMMA浸透到多孔质膜中的工序,且需要专用的处理装置。另外,在非专利文献2所述的技术中,由于用于除去PMMA的后处理,对多孔质膜造成损伤。

[0012] 因此,需要能够抑制多孔质膜的损伤的经改善的多孔质膜的蚀刻方法。

[0013] 用于解决课题的方案

[0014] 一个方案中,提供一种对多孔质膜进行蚀刻的方法。该方法包括(a)向容纳有具有

多孔质膜的被处理物的等离子体处理装置的处理容器内供给第一气体的工序(以下,称为“封孔工序”)和(b)在处理容器内生成多孔质膜的蚀刻用的第二气体的等离子体的工序(以下,称为“蚀刻工序”)。第一气体由在处理容器内在其上载置有被处理物的载台的温度时具有133.3帕斯卡以下的饱和蒸气压的处理气体组成或包含该处理气体。另外,封孔工序中,不生成等离子体,供给至处理容器内的处理气体的分压为饱和蒸气压的20%以上。一个实施方式中,封孔工序中的处理容器内的空间的压力设定为133.3帕斯卡(1Torr)以下的压力。另外,一个实施方式中,蚀刻工序中的处理容器内的空间的压力设定为40帕斯卡(300mTorr)以下的压力。此外,蚀刻工序中的处理容器内的空间的压力也可以设定为13.33帕斯卡(100mTorr)以下。

[0015] 一个方案涉及的方法中,为了对多孔质膜的细孔进行封孔,使用在载台温度具有133.3帕斯卡以下的饱和蒸气压的处理气体,该处理气体以饱和蒸气压的20%以上的分压供给到处理容器内。使用这样的分压的处理气体的封孔工序中,由于毛细管冷凝,在多孔质膜的细孔内,处理气体液化,细孔内的液体抑制在蚀刻工序中生成的自由基侵入多孔质膜的细孔。另外,该液化不需要极低温,能够在通过通常的等离子体处理装置的冷却单元能够实现温度例如-50℃左右、或-50℃以上的温度下实现。另外,通过处理气体的液化生成的液体,例如,由于通过将被处理物的温度设定为常温而气化,所以能够容易地除去。因此,能够不使用将被处理物的温度调整为极低温的冷却单元,保护多孔质膜不受蚀刻用的自由基损伤,并且,能够抑制多孔质膜的损伤。

[0016] 一个实施方式中,能够重复实施包括封孔工序和蚀刻工序的动作顺序。通过封孔工序导入多孔质膜的细孔内的液体,可以在蚀刻工序中气化。采用该实施方式,以利用液体保护多孔质膜持续的时间长度实施蚀刻工序,再实施封孔工序和蚀刻工序。由此,能够抑制多孔质膜的损伤,并且能够确保蚀刻量。

[0017] 一个实施方式的方法在封孔工序与蚀刻工序之间还包括不生成等离子体而向处理容器内供给第二气体的工序(以下,称为“气体置换工序”)。采用该实施方式,处理容器内的气体通过气体置换工序从第一气体置换为第二气体之后,生成等离子体。因此,可以抑制不需要的活性种的产生。

[0018] 一个实施方式中,封孔工序中所使用的处理气体可以为碳氟化合物气体。另外,一个实施方式中,碳氟化合物气体包括 C_7F_8 气体和 C_6F_6 气体中的至少一种,在封孔工序中供给至处理容器内的处理气体的分压可以设定为饱和蒸气压的100%以下的分压。

[0019] 一个实施方式中,封孔工序中所使用的处理气体可以为烃气体。另外,一个实施方式中,处理气体可以为含氧烃气体。这些实施方式的处理气体也能够用于封孔工序。另外,一个实施方式中,处理气体中所含的分子中的氧原子的原子数相对于该分子中的碳原子的原子数可以为1/2以下。采用这样的处理气体,能够抑制由氧引起的多孔质膜的损伤,并且能够使处理气体在多孔质膜的细孔内液化。

[0020] 一个实施方式中,方法还可以包括使来源于处理气体的多孔质膜中的液体气化生成气体,对该气体进行排气的工序(以下,称为“除去工序”)。除去工序中,在封孔工序和蚀刻工序中所使用的等离子体处理装置的处理容器内,将具有多孔质膜的被处理物的温度设定为常温(例如,20℃)以上的温度。或者,除去工序中,在经由真空搬运系统与封孔工序和蚀刻工序中所使用的等离子体处理装置连接的专用的装置内,将具有多孔质膜的被处理物

的温度设定为常温(例如,20℃)以上的温度。

[0021] 发明的效果

[0022] 如以上所说明的那样,提供经改善的多孔质膜的蚀刻方法,能够不使用将被处理物的温度调整为极低温的冷却单元,保护多孔质膜不受蚀刻用的自由基损伤,并且,能够抑制多孔质膜的损伤。

附图说明

[0023] 图1是表示一个实施方式的对多孔质膜进行蚀刻的方法的流程图。

[0024] 图2是表示被处理物的一例的剖面图。

[0025] 图3是示意表示一个实施方式的等离子体处理装置的图。

[0026] 图4是图1所示的方法相关的一例的时序图。

[0027] 图5是表示实施图1所示的方法的各工序后的被处理物的状态的剖面图。

[0028] 图6是表示实施图1所示的方法的各工序后的被处理物的状态的剖面图。

[0029] 图7是表示实施图1所示的方法的各工序后的被处理物的状态的剖面图。

[0030] 图8是表示实施图1所示的方法的各工序后的被处理物的状态的剖面图。

[0031] 图9是表示实施图1所示的方法的各工序后的被处理物的状态的剖面图。

[0032] 图10是表示各种碳氟化合物气体的饱和蒸气压与载台PD的温度的关系的曲线图。

[0033] 图11是表示第2例的处理气体的饱和蒸气压与载台PD的温度的关系的曲线图。

[0034] 图12是表示实验例1中求得的折射率的曲线图。

[0035] 图13是表示实验例2的处理后的多孔质膜、实验例3的处理后的多孔质膜和比较实验例1的处理后的多孔质膜的FTIR的分析结果的曲线图。

[0036] 符号说明

[0037] 10…等离子体处理装置

[0038] 12…处理容器

[0039] 30…上部电极

[0040] 40…气体源群

[0041] 50…排气装置

[0042] 62…第一高频电源

[0043] 64…第二高频电源

[0044] PD…载台

[0045] ESC…静电卡盘

[0046] LE…下部电极

[0047] W…晶片

[0048] MK…掩模

[0049] PL…多孔质膜

[0050] SB…基板

具体实施方式

[0051] 以下,参照附图,对各种实施方式进行详细说明。此外,各附图中,对相同或相应的

部分标注相同符号。

[0052] 图1是表示一个实施方式的对多孔质膜进行蚀刻的方法的流程图。图1所示的方法MT是对被处理物的多孔质膜进行蚀刻的方法。图2是表示被处理物的一例的剖面图。图2所示的被处理物(以下,有时也称为“晶片W”)具备基板SB、多孔质膜PL和掩模MK。多孔质膜PL设置于基板SB上。在多孔质膜PL形成有大量细孔。细孔可以具有数nm、例如1nm~2nm的平均宽度。其中,平均宽度是指各细孔的最大宽度的平均值。另外,多孔质膜是SiOC膜这样的由低介电常数材料构成的膜。多孔质膜PL例如可以通过CVD法或旋涂成膜法这样的成膜法形成。

[0053] 掩模MK设置在多孔质膜PL上。掩模MK在一例中可以包括第1层L1和第2层L2。第1层L1例如为硅氧化膜,第2层L2为TiN膜。在掩模MK形成有要转印到多孔质膜PL的图案。例如,在掩模MK形成有具有开口的图案。这样的掩模MK能够通过使用光刻技术和等离子体蚀刻来形成。此外,关于等离子体蚀刻,在方法MT的一系列工序中,能够使用等离子体处理装置10实施。

[0054] 方法MT中,在实施工序ST1之前,在等离子体处理装置的处理容器内收纳晶片W。图3是示意表示一个实施方式的等离子体处理装置的图。图3中示意表示了能够用于实施方法MT的一例的等离子体处理装置的纵剖面的结构。图3所示的等离子体处理装置10为电容耦合型等离子体蚀刻装置,其具备大致圆筒状的处理容器12。处理容器12的内壁面例如由阳极氧化处理过的铝构成。该处理容器12安全接地。

[0055] 在处理容器12的底部上设置有大致圆筒状的支承部14。支承部14例如由绝缘材料构成。支承部14在处理容器12内从处理容器12的底部沿垂直方向延伸存在。另外,在处理容器12内,设置有载台PD。载台PD由支承部14支承。

[0056] 在该载台PD上,载置在等离子体处理装置10的处理容器12内收纳的晶片W,载台PD保持该晶片W。载台PD具有下部电极LE和静电卡盘ESC。下部电极LE包括第一板18a和第二板18b。第一板18a和第二板18b例如由铝这样的金属构成,形成为大致圆盘形状。第二板18b设置于第一板18a上,与第一板18a电连接。

[0057] 在第二板18b上,设置有静电卡盘ESC。静电卡盘ESC具有将作为导电膜的电极配置在一对绝缘层或绝缘片间的结构。直流电源22经由开关23与静电卡盘ESC的电极电连接。该静电卡盘ESC利用由来自直流电源22的直流电压产生的库仑力等静电力吸附晶片W。由此,静电卡盘ESC能够保持晶片W。此外,在静电卡盘ESC内可以内置有加热器,在该加热器可以连接有设置于处理容器12的外部的加热器电源。

[0058] 在第二板18b的周缘部上以围绕晶片W的边缘和静电卡盘ESC的方式配置有聚焦环FR。聚焦环FR是为了提高蚀刻的均匀性而设置的。聚焦环FR由根据蚀刻对象的膜的材料适当选择的材料构成,例如,可以由硅、石英这样的材料构成。

[0059] 在第二板18b的内部设置有制冷剂流路24。制冷剂流路24构成温度调控单元。从在处理容器12的外部设置的冷却单元经由配管26a对制冷剂流路24供给制冷剂。供给到制冷剂流路24的制冷剂经由配管26b返回冷却单元。这样,在制冷剂流路24与冷却单元之间循环制冷剂。通过控制该制冷剂的温度,控制由静电卡盘ESC所支承的晶片W的温度。此外,制冷剂可以使用能够将晶片W冷却到例如-50℃以上的温度的通常的制冷剂。作为这样的制冷剂,可以例示Galden(注册商标)。

[0060] 另外,在等离子体处理装置10设置有气体供给线路28。气体供给线路28将来自传热气体供给单元的传热气体、例如He气供给到静电卡盘ESC的上表面与晶片W的背面之间。

[0061] 另外,等离子体处理装置10具备上部电极30。上部电极30在载台PD的上方与该载台PD相对配置。下部电极LE和上部电极30相互大致平行地设置。在上部电极30与下部电极LE之间,提供用于对晶片W进行等离子体处理的处理空间S。

[0062] 上部电极30经由绝缘性屏蔽部件32被支承在处理容器12的上部。上部电极30可以包括电极板34和电极支承体36。电极板34面向处理空间S,在该电极板34设置多个排气孔34a。该电极板34由硅或氧化硅这样的材料构成。

[0063] 电极支承体36装卸自如地支承电极板34,例如可以由铝这样的导电性材料构成。该电极支承体36可以具有水冷结构。在电极支承体36的内部设置有气体扩散室36a。从该气体扩散室36a向下方延伸有与排气孔34a连通的多个气体流通孔36b。另外,在电极支承体36形成有对气体扩散室36a导入处理气体的气体导入口36c,在该气体导入口36c连接有气体供给管38。

[0064] 在气体供给管38,经由阀群42和流量控制器群44连接有气体源群40。气体源群40包括多个气体源。多个气体源包括供给第一气体的一个以上的气体源以及供给第二气体的一个以上的气体源。气体源群40的多个气体源还可以包括后述的方法MT的工序ST4中使用的气体、例如氩或氮气的气体源。

[0065] 第一气体包括在多孔质膜PL的细孔内液化的处理气体。对于该第一气体,与方法MT的详细内容一起在后面进行阐述。另外,第二气体是多孔质膜PL的蚀刻用的气体。第二气体例如可以为SiF₄气体、NF₃气体和Ar气体这样的稀有气体的混合气体、或者CF₄气体、O₂气体和Ar气体这样的稀有气体的混合气体。

[0066] 阀群42包括多个阀,流量控制器群44包括质量流量控制器这样的多个流量控制器。气体源群40的多个气体源分别经由阀群42的对应的阀和流量控制器群44的对应的流量控制器与气体供给管38连接。

[0067] 另外,等离子体处理装置10中,沿处理容器12的内壁装卸自如地设置有防沉积罩46。防沉积罩46也设置于支承部14的外周。防沉积罩46用于防止在处理容器12附着蚀刻副产物(沉积物),可以通过在铝材包覆Y₂O₃等陶瓷来构成。

[0068] 在处理容器12的底部侧且在支承部14与处理容器12的侧壁之间设置有排气板48。排气板48例如可以通过在铝材包覆Y₂O₃等陶瓷来构成。在该排气板48的下方且在处理容器12设置有排气口12e。在排气口12e经由排气管52连接有排气装置50。排气装置50具有涡轮分子泵等真空泵,能够将处理容器12内的空间减压至所期望的真空度。另外,在处理容器12的侧壁设置有晶片W的搬入搬出口12g,该搬入搬出口12g能够通过闸阀54开关。

[0069] 另外,等离子体处理装置10还具备第一高频电源62和第二高频电源64。第一高频电源62是产生等离子体生成用的高频电力的电源,例如产生27~100MHz的频率的高频电力。第一高频电源62经由匹配器66与上部电极30连接。匹配器66是用于使第一高频电源62的输出阻抗与负载侧(上部电极30侧)的输入阻抗相匹配的电路。此外,第一高频电源62可以经由匹配器66与下部电极LE连接。

[0070] 第二高频电源64是产生用于对晶片W引入离子的高频偏置电力的电源,例如产生400kHz~13.56MHz的范围内的频率的高频偏置电力。第二高频电源64经由匹配器68与下部

电极LE连接。匹配器68是用于使第二高频电源64的输出阻抗与负载侧(下部电极LE侧)的输入阻抗相匹配的电路。

[0071] 另外,一个实施方式中,等离子体处理装置10还可以具备控制部Cnt。该控制部Cnt是具备处理器、存储部、输入装置、显示装置等的计算机,控制等离子体处理装置10的各部。关于该控制部Cnt,操作员能够利用输入装置,进行用于管理等离子体处理装置10的指令的输入操作等,另外,通过显示装置,能够将等离子体处理装置10的运转状况可视化显示。另外,在控制部Cnt的存储部,存储有用于通过处理器控制在等离子体处理装置10实施的各种处理的控制程序、用于按照处理条件在等离子体处理装置10的各部实施处理的程序、即、处理菜单。

[0072] 再次参照图1,对方法MT进行详细说明。以下的说明中,除了图1以外,还参照图4~图9。图4是表示方法MT相关的一例的时序图。图5~图9是表示实施方法MT的各工序后的被处理物的状态的剖面图。此外,图4中,第一气体的供给为高水平(图中,记为“H”)表示向等离子体处理装置的处理容器内供给第一气体,第一气体的供给为低水平(图中,记为“L”)表示不向等离子体处理装置的处理容器内供给第一气体。另外,第二气体的供给为高水平(图中,记为“H”)表示向等离子体处理装置的处理容器内供给第二气体,第二气体的供给为低水平(图中,记为“L”)表示不向等离子体处理装置的处理容器内供给第二气体。另外,高频电力的供给为高水平(图中,记为“H”)表示供给来自第一高频电源62的高频电力,生成等离子体,高频电力的供给为低水平(图中,记为“L”)表示不供给来自第一高频电源62的高频电力,不生成等离子体。

[0073] 方法MT中,首先,实施工序ST1。工序ST1中,以在载台PD上载置有晶片W的状态,向处理容器12内供给第一气体。图4中,表示第一气体从时刻t1到时刻t2之间向处理容器12内供给。另外,工序ST1中,通过排气装置50将处理容器12内的压力设定为规定的压力。另外,工序ST1中,载台PD的温度设定为-50℃以上的温度。该工序ST1中,如图4所示,不供给来自第一高频电源62的高频电力。因此,工序ST1中,不生成等离子体。

[0074] 第一气体由可以在多孔质膜PL的细孔内液化的处理气体构成或包含该处理气体。该处理气体为在载台PD的温度、例如-50℃以上的温度时具有1Torr、即133.3帕斯卡(Pa)以下的饱和蒸气压的气体。第一气体向处理容器12内供给,使得处理气体的分压成为20%以上的分压。

[0075] 工序ST1中,构成第一气体的处理气体通过毛细管冷凝在多孔质膜PL的细孔内液化。毛细管冷凝是指在毛细管中在低于气体的饱和蒸气压的压力时该气体发生冷凝、即液化的现象。通过该毛细管冷凝,处理气体的分压即使为饱和蒸气压以下的分压,侵入多孔质膜PL的细孔内的该处理气体也会在该细孔内液化,形成液体。实施这样的工序ST1时,如图5所示,在多孔质膜PL内,形成由来源于处理气体的液体填充细孔得到的区域SR。该区域SR遍及从多孔质膜PL的表面至某个深度为止的范围。通过形成这样的区域SR,即,通过多孔质膜PL的细孔被液体填充,可抑制由后述的工序ST3生成的自由基侵入多孔质膜PL的细孔。其结果,可抑制多孔质膜PL的损伤。此外,对于处理气体的种类和工序ST1中的各种条件的详细内容,在后面进行阐述。

[0076] 方法MT中,在工序ST1结束时停止第一气体向处理容器12内的供给,接着,一个实施方式中,实施工序ST2。工序ST2中,对处理容器12内供给第二气体。第二气体例如包括

SiF₄气体、NF₃气体和Ar气体这样的稀有气体的混合气体、或者CF₄气体、O₂气体和Ar气体这样的稀有气体的混合气体,也可以为在接下来的工序ST3的蚀刻工艺中使用的气体。图4中,表示第一气体的供给在工序ST1结束时的时刻t₂停止,向处理容器12内供给第二气体从时刻t₂开始,在时刻t₂开始的工序ST2持续至时刻t₃。另外,如图4所示,在工序ST2的实施期间中,不从第一高频电源62供给高频电力。因此,工序ST2中,不生成等离子体。

[0077] 工序ST2中,通过排气装置50将处理容器12内的压力设定为规定的压力。该规定的压力为与实施工序ST3时的处理容器12内的压力相同的压力。另外,工序ST2中,载台PD的温度、即晶片W的温度设定为与实施工序ST3的载台PD的温度相同的温度,例如,-50℃以上的温度。

[0078] 该工序ST2中,处理容器12内的气体以不生成等离子体的状态从第一气体置换为第二气体。因此,可抑制不需要的活性种、即、来自第一气体的活性种的产生。

[0079] 接下来的工序ST3中,生成第二气体的等离子体。为此,工序ST3中,维持向处理容器12内供给第二气体的状态,从第一高频电源62供给高频电力。图4中,表示在工序ST3的实施期间、即、从时刻t₃至时刻t₄之间供给来自第一高频电源62的高频电力。另外,工序ST3中,通过排气装置50将处理容器12内的压力设定为规定的压力。该规定的压力例如为300mTorr(40Pa)以下的压力。另外,该规定的压力也可以为100mTorr(13.33Pa)以下的压力。另外,工序ST3中,载台PD的温度设定为例如-50℃以上的温度。进而,工序ST3中,也可以向下部电极LE供给来自第二高频电源64的高频偏置电力。

[0080] 该工序ST3中,利用活性种、例如自由基来蚀刻多孔质膜PL。由此,如图6所示,多孔质膜PL在从掩模MK露出的部分被蚀刻。如图6所示,在工序ST3中多孔质膜PL被蚀刻的区域为相对于该多孔质膜PL的表面比区域SR浅的区域。即,如图6所示,在实施工序ST3后,残留有距多孔质膜PL的表面一定量(量X)的区域SR。

[0081] 如果上述的工序ST2和ST3的实施时间长度变长,则由于第二气体的供给,存在于处理室内部的第一气体的处理气体的分压成为饱和蒸气压以下。因此,侵入多孔质膜PL的细孔内并液化的处理气体再次气化,排出到细孔外部。即,多孔质膜PL的细孔内的液体气化,多孔质膜PL形成为自由基能够侵入该细孔内的状态。因此,一个实施方式中,重复实施包括工序ST1、工序ST2和工序ST3的动作顺序SQ。即,通过实施工序ST1,如图7所示,在从多孔质膜PL的表面至某个深度的范围中,再次形成区域SR。接着,通过实施工序ST2,处理容器12内的气体从第一气体置换为第二气体。接着,通过实施工序ST3,如图8所示,多孔质膜PL再次被蚀刻。由此,能够在通过液体对多孔质膜PL的保护效果变弱之前,再次实施动作顺序SQ,能够实现保护多孔质膜PL不受自由基损伤,并且能够确保多孔质膜PL的蚀刻量。

[0082] 一个实施方式的方法MT中,工序STJ中,判断是否满足停止条件。在动作顺序SQ的实施次数达到规定次数时,判定为满足停止条件。工序STJ中,判定为不满足停止条件时,再次实施动作顺序SQ。另一方面,在工序STJ中,判定为满足停止条件时,结束动作顺序SQ的实施,移至工序ST4。

[0083] 工序ST4中,进行使多孔质膜PL的细孔内的液体气化生成气体,对该气体进行排气的处理。一个实施方式的工序ST4中,能够在等离子体处理装置10中实施。该实施方式中,载台PD的温度设定为能够使细孔内的液体气化的温度。例如,载台PD的温度设定为常温(例如,20℃)以上的温度。另外,工序ST4中,向处理容器12内供给氩气,通过排气装置50将处理

容器12内的压力设定为规定的压力,例如,0.1Torr(13.33Pa)。这样的工序ST4中,多孔质膜PL的细孔内的液体气化形成气体,该气体通过排气装置50从处理容器12内的空间排出。由此,除去多孔质膜PL的细孔内的液体。

[0084] 在另一个实施方式的工序ST4中,在经由真空搬运系统与等离子体处理装置10连接的其它处理装置内,晶片W置于能够使细孔内的液体气化的温度环境下。

[0085] 通过实施这样的方法MT,如图9所示,能够抑制多孔质膜PL的损伤并且将掩模MK的图案转印到多孔质膜PL。另外,根据方法MT能够用单一的等离子体处理装置10实施工序ST1、工序ST2和工序ST3。另外,一个实施方式中,除了工序ST1、工序ST2和工序ST3以外,也可以利用单一的等离子体处理装置10实施工序ST4。

[0086] 以下,对工序ST1中所使用的处理气体和工序ST1的各种条件进行说明。

[0087] 第1例的处理气体为碳氟化合物气体。图10是表示各种碳氟化合物气体的饱和蒸气压与载台PD的温度的关系的曲线图。图10的曲线图的横轴的“1000/温度”表示1000除以载台PD的温度得到的值,纵轴表示 \log_{10} (饱和蒸气压(mTorr))。图10中所示的点(plot)为表示各种碳氟化合物气体的饱和蒸气压与载台PD的温度的关系的实测值。如图10所示,在该图的曲线图中,表示各碳氟化合物气体的饱和蒸气压与载台PD的温度的关系的多个实测值大致位于直线上。

[0088] 这里,已知饱和蒸气压根据下式(1)的被称为安托万蒸气压经验式的实验式良好地近似。式(1)中,A、B、C是根据物质确定的常数,T为绝对温度,p为饱和蒸气压。

$$[0089] \quad \log_{10} p = A - \frac{B}{T + C} \quad \dots (1)$$

[0090] 由式(1)的安托万蒸气压经验式规定的饱和蒸气压p与绝对温度T的关系在图10所示的曲线图中为直线关系(此外,常数C的值不为零时,仅仅是图10所示的直线在横向移动,饱和蒸气压p与绝对温度T的关系存在直线关系这一点是不会改变的)。因此,图10所示的关于各碳氟化合物气体的多个实测值的关系与由安托万蒸气压经验式规定的直线关系一致。因此,通过使用从实测值外延的直线,能够定量预测没有实测值的温度区域的饱和蒸气压。

[0091] 从图10所示的实测值或根据实测值外延的直线可知,C₇F₈气体和C₆F₆气体在等离子体处理装置10中能够实现的-50℃以上的温度时具有1Torr以下的饱和蒸气压。因此,作为第1例的处理气体,能够使用C₇F₈气体和C₆F₆气体。但是,第1例的处理气体不限于C₇F₈气体和C₆F₆气体,能够使用在载台温度具有1Torr以下的饱和蒸气压的任意的碳氟化合物气体作为第1例的处理气体。

[0092] 第2例的处理气体为烃气体即C_xH_y气体或者含氧烃气体即C_xH_yO_z气体。这里,X、Y和Z为1以上的整数。作为第2例的处理气体,可以例示苯(C₆H₆)、正丁醇(CH₃(CH₂)₂CH₂OH)、2-丁氧基乙醇(CH₃(CH₂)₃OCH₂CH₂OH)、2-乙氧基乙醇(C₂H₅OCH₂CH₂OH)、环己烷(C₆H₁₂)、二噁烷(OCH₂CH₂OCH₂CH₂)、乙醇(C₂H₅OH)、乙酸乙酯(CH₃CO₂C₂H₅)、乙苯(C₂H₅C₆H₅)、乙基环己烷(C₆H₁₁C₂H₅)、甲乙酮(C₂H₅COCH₃)、正辛烷(CH₃(CH₂)₆CH₃)、1-丙醇(CH₃CH₂CH₂OH)、2-丙醇((CH₃)₂CHOH)、甲苯(C₆H₅CH₃)。

[0093] 图11是表示第2例的处理气体的饱和蒸气压与载台PD的温度的关系的曲线图。图11中,表示第2例的处理气体中的甲醇、乙醇、2-丙醇的饱和蒸气压(纵轴,单位为Torr)与载台PD的温度(横轴,单位为℃)的关系。如图11所示,第2例的处理气体也在等离子体处理装

置10能够实现的 -50°C 以上的温度时具有1Torr以下的饱和蒸气压。

[0094] 第2例的处理气体可以为该处理气体中所含的分子中的氧原子的原子数相对于该分子中的碳原子的原子数为 $1/2$ 以下的处理气体。作为这样的第2例的处理气体,能够使用上述例示的气体中甲醇以外的气体。采用这样的原子数比的处理气体,能够抑制由氧引起的多孔质膜PL的损伤。

[0095] 一个实施方式的工序ST1中,向处理容器12内供给第一气体,使得处理气体的分压在载台PD的温度时为该处理气体的饱和蒸气压的20%以上、100%以下的分压。另外,工序ST1中,处理容器12内的空间的压力设定为1Torr、即133.3帕斯卡(Pa)以下的压力。此外,工序ST1中的处理气体的分压、载台PD的温度和处理容器12内的空间的压力根据处理气体的种类,从上述的数值范围中设定为适于以液体充满多孔质膜PL的细孔的值。通过这样的工序ST1,处理气体从多孔质膜PL的表面侵入该多孔质膜PL的细孔内,侵入细孔内的处理气体通过毛细管冷凝在该细孔内液化,形成液体。

[0096] 另外,通过将工序ST1中的处理容器12内的空间的压力设定为1Torr以下的压力,工序ST3中的处理容器12内的空间的压力与工序ST1中的处理容器12内的空间的压力之差变小。因此,能够缩短从工序ST1过渡到工序ST3时从第一气体向第二气体的切换和压力的切换所需要的时间。即,能够缩短工序ST2所需要的时间。其结果,能够减少多孔质膜PL内的液体在工序ST2中气化的量。

[0097] 另外,工序ST1中使用第2例的处理气体这样的可燃性的气体作为处理气体时,需要通过将该处理气体用大量的 N_2 气这样的稀释气体稀释,将第一气体中的处理气体的浓度设定为爆炸极限浓度以下的浓度,确保安全。另外,工序ST1中采用高压条件时,在实施工序ST2时需要大量的第一气体的排气,因此,伴随此需要大量稀释气体的排气。但是,通过将工序ST1中的处理容器12内的空间的压力设定为1Torr以下的压力能够降低稀释气体的量,进而降低第一气体的总量。

[0098] 另一个实施方式中,第2例的处理气体在工序ST1中使用,向处理容器12内供给第一气体,使得处理气体的分压在载台PD的温度时成为比该处理气体的饱和蒸气压的100%大的分压。另外,该实施方式的工序ST1中,处理容器12内的空间的压力设定为50mTorr(6.666Pa)以下的压力。以这样的分压供给的处理气体不仅在多孔质膜PL的细孔内、而且在处理容器12内也能够液化。但是,处理容器12内的压力设定为50mTorr以下的低压,因此,工序ST1中存在于处理容器12内的处理气体的分子的数量本身少。因此,能够抑制通过处理气体液化生成的液体在多孔质膜PL的表面不均匀地附着形成微掩模的现象,并且,能够通过液体填充多孔质膜PL的细孔。

[0099] 以下,对用于评价方法MT而进行的实验例进行说明。此外,本发明不限于这些实施例。

[0100] (实验例1)

[0101] 实验例1中,准备通过旋涂成膜法制成的 SiO_2 膜(以下,称为“多孔质膜1”)和通过CVD法制成的 SiO_2 膜(以下,称为“多孔质膜2”)。然后,将处理容器12内的空间的压力作为可变参数,实施工序ST1。工序ST1中,作为第一气体使用由 C_6F_6 气体构成的气体。另外,将工序ST1中的第一气体的流量设定为30sccm,将载台PD的温度设定为 -50°C 。

[0102] 并且,实验例1中,分别求出实施工序ST1后的多孔质膜1和多孔质膜2的折射率。图

12中表示实验例1中求出的折射率。图12中,横轴表示实施工序ST1时的处理容器12内的空间的压力,纵轴表示折射率。多孔质膜的细孔被液体填充时的该多孔质膜的折射率比细孔不被液体填充时的多孔质膜的折射率增加,参照图12中所示的曲线图,可知,特别是多孔质膜1在压力为约6Pa以上时,折射率为高的值且饱和。该6Pa的压力是-50℃时C₆F₆气体的饱和蒸气压27Pa的约20%。因此,实验例1的结果确认了通过以20%以上的分压向处理容器内供给处理气体,能够在多孔质膜的细孔内使处理气体液化。

[0103] (实验例2和实验例3)

[0104] 实验例2和实验例3中,准备以旋涂成膜法制成的SiO₂膜、即多孔质膜。接着,以以下所示的条件实施方法MT。另外,在比较实验例1中,对与实验例2和实验例3相同的多孔质膜,仅应用与实验例2的工序ST3相同的工序。此外,就工序ST4的处理而言,将具有实施工序ST3后的多孔质膜的被处理物搬运到经由真空搬运体系与用于实施工序ST1~工序ST3的等离子体处理装置连接的其它工艺腔室,在该工艺腔室内实施。

[0105] <实验例2的条件>

- [0106] • 工序ST1的第一气体:C₆F₆气体(50sccm)
- [0107] • 工序ST1的处理容器12内的压力:0.1Torr(13.33Pa)
- [0108] • 工序ST1的载台PD的温度:-50℃
- [0109] • 工序ST1的处理时间:30秒
- [0110] • 工序ST2的第二气体:NF₃/SiF₄/Ar气体(100/120/30sccm)
- [0111] • 工序ST2的处理容器12内的压力:0.1Torr(13.33Pa)
- [0112] • 工序ST2的载台PD的温度:-50℃
- [0113] • 工序ST2的处理时间:10秒
- [0114] • 工序ST3的第二气体:NF₃/SiF₄/Ar气体(120/100/30sccm)
- [0115] • 工序ST3的处理容器12内的压力:0.1Torr(13.33Pa)
- [0116] • 工序ST3的载台PD的温度:-50℃
- [0117] • 工序ST3的高频电力:60MHz、100W
- [0118] • 工序ST3的高频偏置电力:0.4MHz、50W
- [0119] • 工序ST3的处理时间:3秒
- [0120] • 动作顺序SQ的实施次数:15次
- [0121] • 工序ST4的载台的温度:200℃
- [0122] • 工序ST4的处理时间:60秒

[0123] <实验例3的条件>

- [0124] • 工序ST1的第一气体:2-丙醇(50sccm)
- [0125] • 工序ST1的处理容器12内的压力:0.14Torr(18.67Pa)
- [0126] • 工序ST1的载台PD的温度:-20℃
- [0127] • 工序ST1的处理时间:30秒
- [0128] • 工序ST2的第二气体:NF₃/SiF₄/Ar气体(120/100/30sccm)
- [0129] • 工序ST2的处理容器12内的压力:0.1Torr(13.33Pa)
- [0130] • 工序ST2的载台PD的温度:-20℃
- [0131] • 工序ST2的处理时间:5秒

- [0132] • 工序ST3的第二气体: $\text{NF}_3/\text{SiF}_4/\text{Ar}$ 气体(120/100/30sccm)
- [0133] • 工序ST3的处理容器12内的压力: 0.1Torr(13.33Pa)
- [0134] • 工序ST3的载台PD的温度: -20°C
- [0135] • 工序ST3的高频电力: 60MHz、100W
- [0136] • 工序ST3的高频偏置电力: 0.4MHz、50W
- [0137] • 工序ST3的处理时间: 3秒
- [0138] • 动作顺序SQ的实施次数: 15次
- [0139] • 工序ST4的载台的温度: 200°C
- [0140] • 工序ST4的处理时间: 60秒

[0141] 实验例2和3中,使用FTIR(傅里叶变换红外分光光度计)分析实施方法MT后的多孔质膜。图13的(a)中,表示作为初期、即实验例2的处理前的多孔质膜、实验例2的处理后的多孔质膜和比较实验例1的处理后的多孔质膜的各个FTIR的分析结果的光谱。另外,图13的(b)中,表示作为初期、即实验例3的处理前的多孔质膜、和实验例3的处理后的多孔质膜的各个FTIR的分析结果的光谱。如图13的(a)所示,比较实验例1的处理后的多孔质膜的光谱与初期的多孔质膜的光谱明显不同。即确认了,不实施工序ST1而进行工序ST3的蚀刻,由此对多孔质膜造成损伤。另一方面,如图13的(a)所示,实验例2的处理后的多孔质膜的光谱与初期的多孔质膜的光谱为大致相同的光谱。另外,如图13的(b)所示,实验例3的处理后的多孔质膜的光谱与初期的多孔质膜的光谱为大致相同的光谱。因此,如实验例2和实验例3所示,确认了通过在工序ST1利用毛细管冷凝以液体填充多孔质膜的细孔,能够抑制由工序ST3的蚀刻引起的多孔质膜的损伤。

[0142] 以上,对各种实施方式进行了说明,但是,不受上述实施方式限定,能够构成各种变形方式。例如,在上述实施方式中,方法MT的实施中使用等离子体处理装置10,但方法MT也能够使用电感耦合型的等离子体处理装置、或通过微波这样的表面波生成等离子体的等离子体处理装置等任意的等离子体处理装置实施。

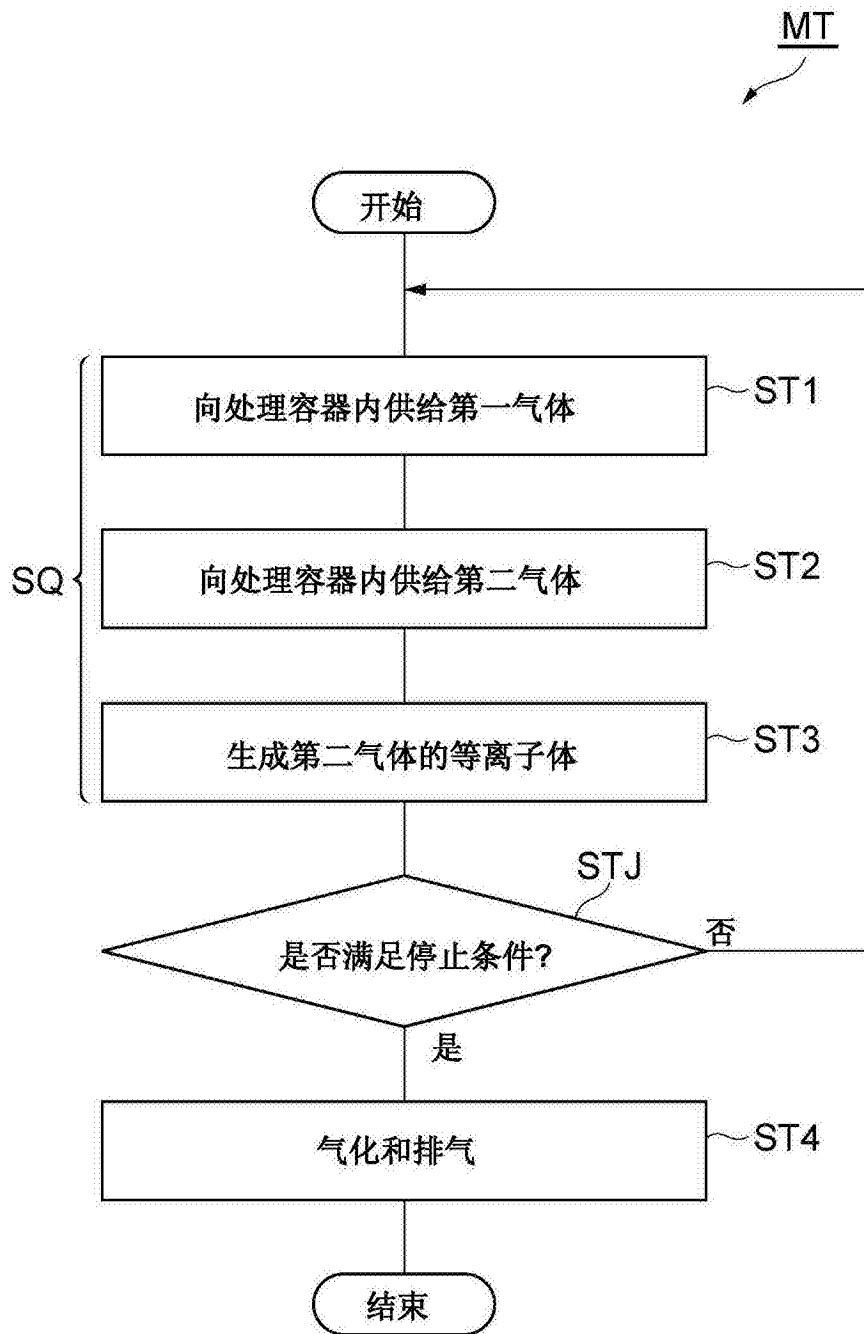


图1

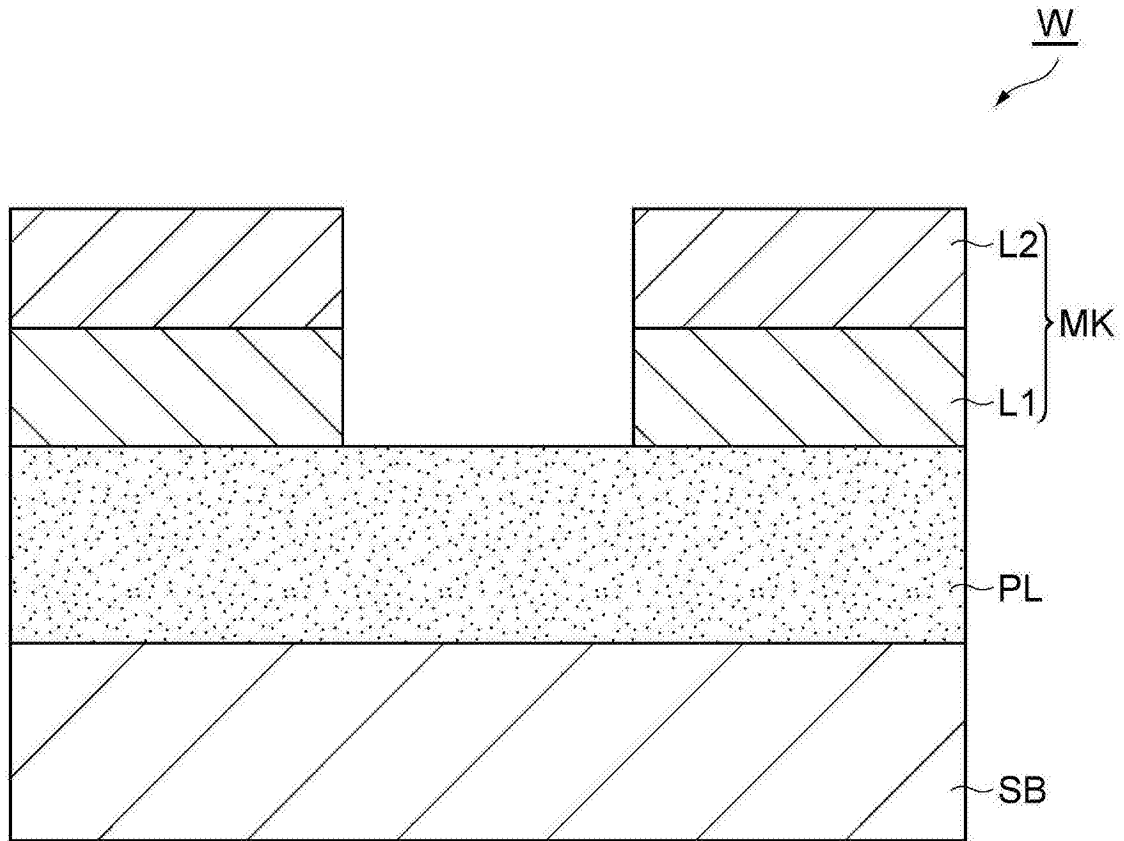


图2

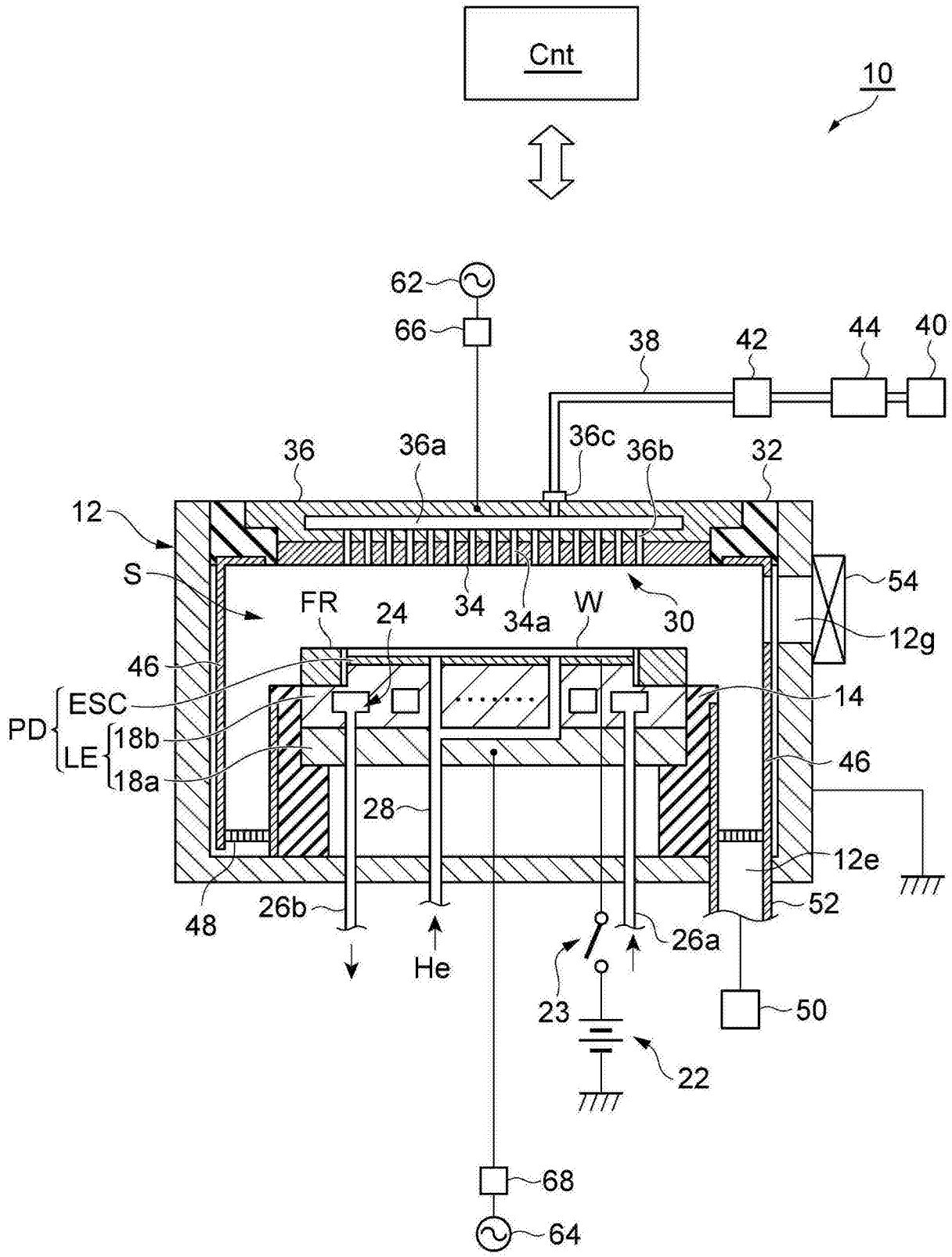


图3

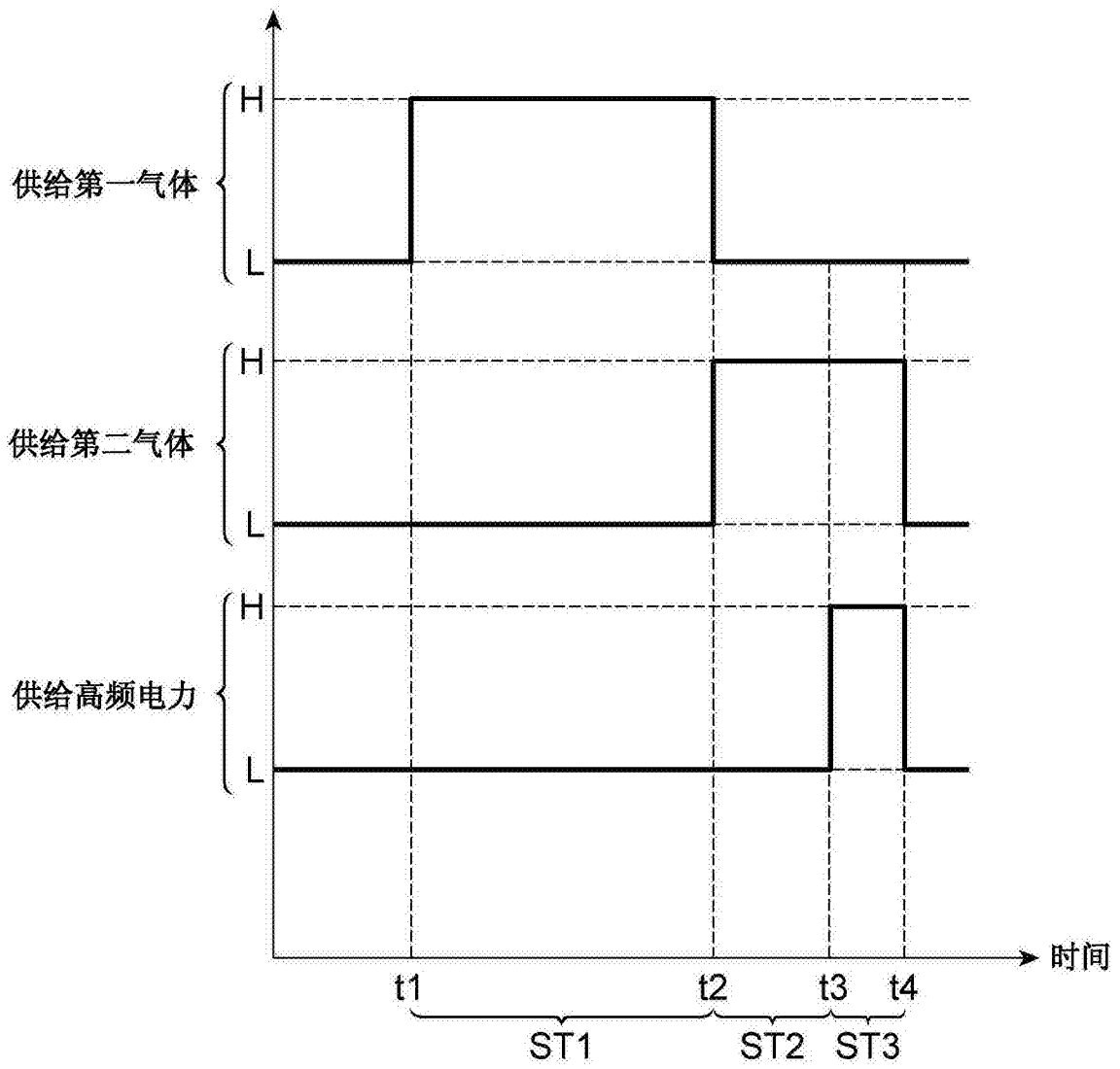


图4

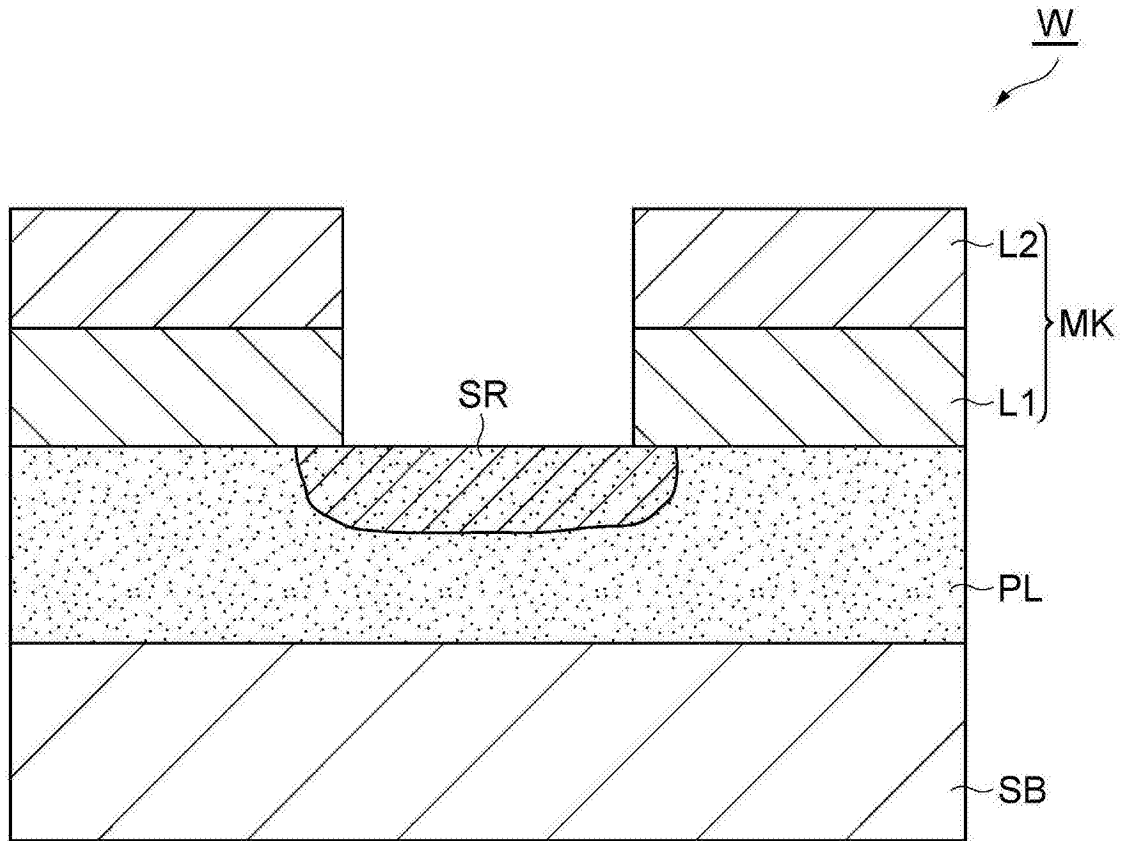


图5

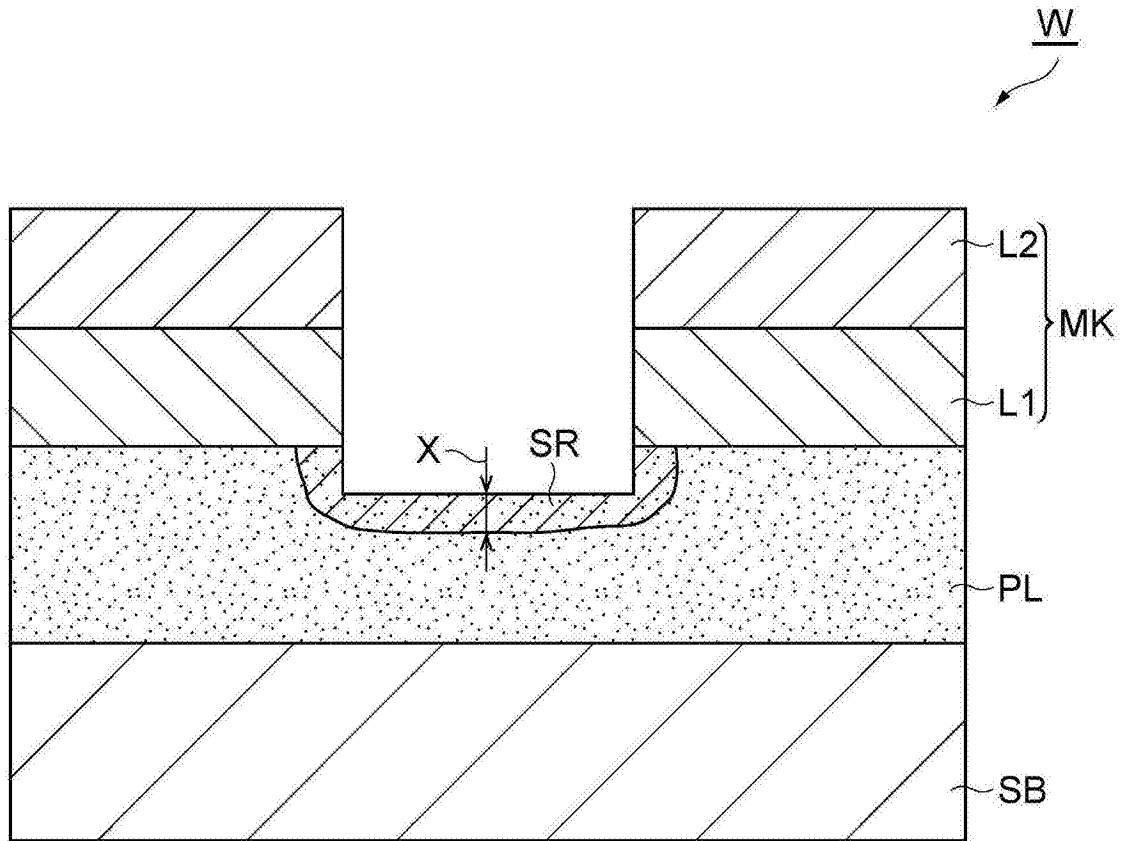


图6

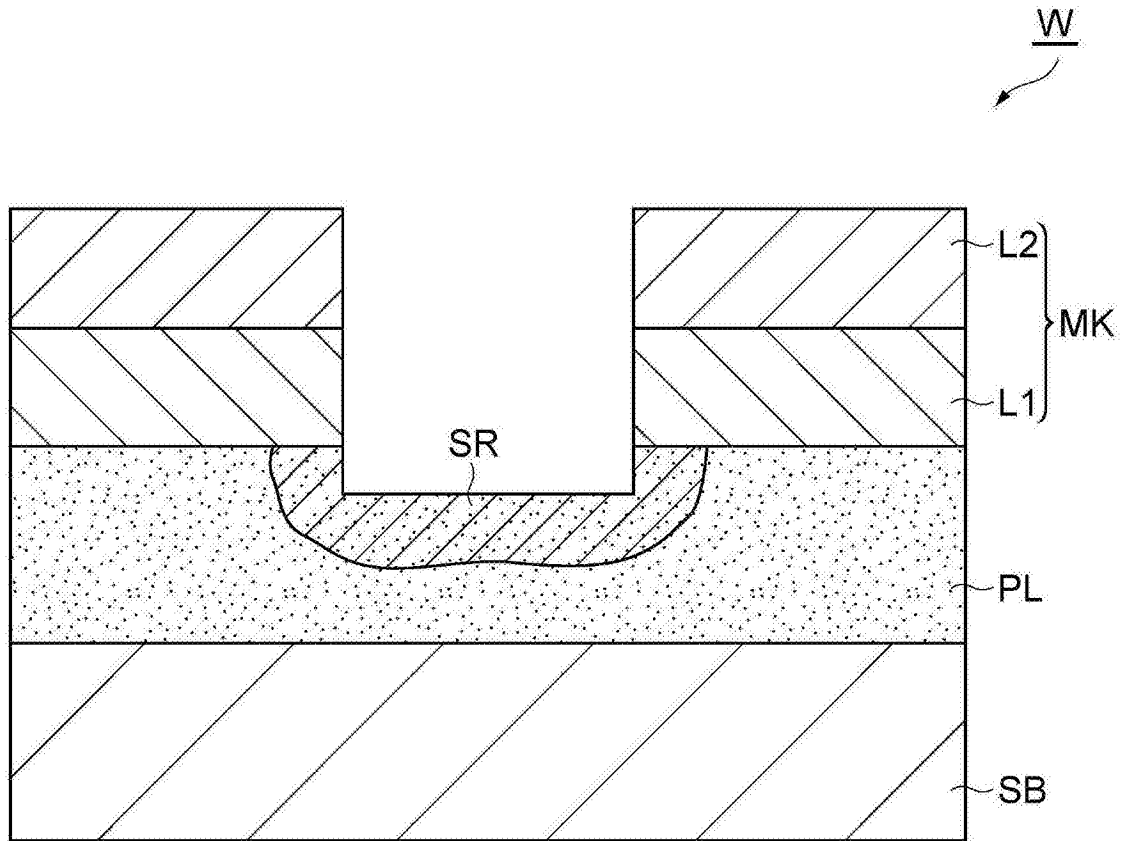


图7

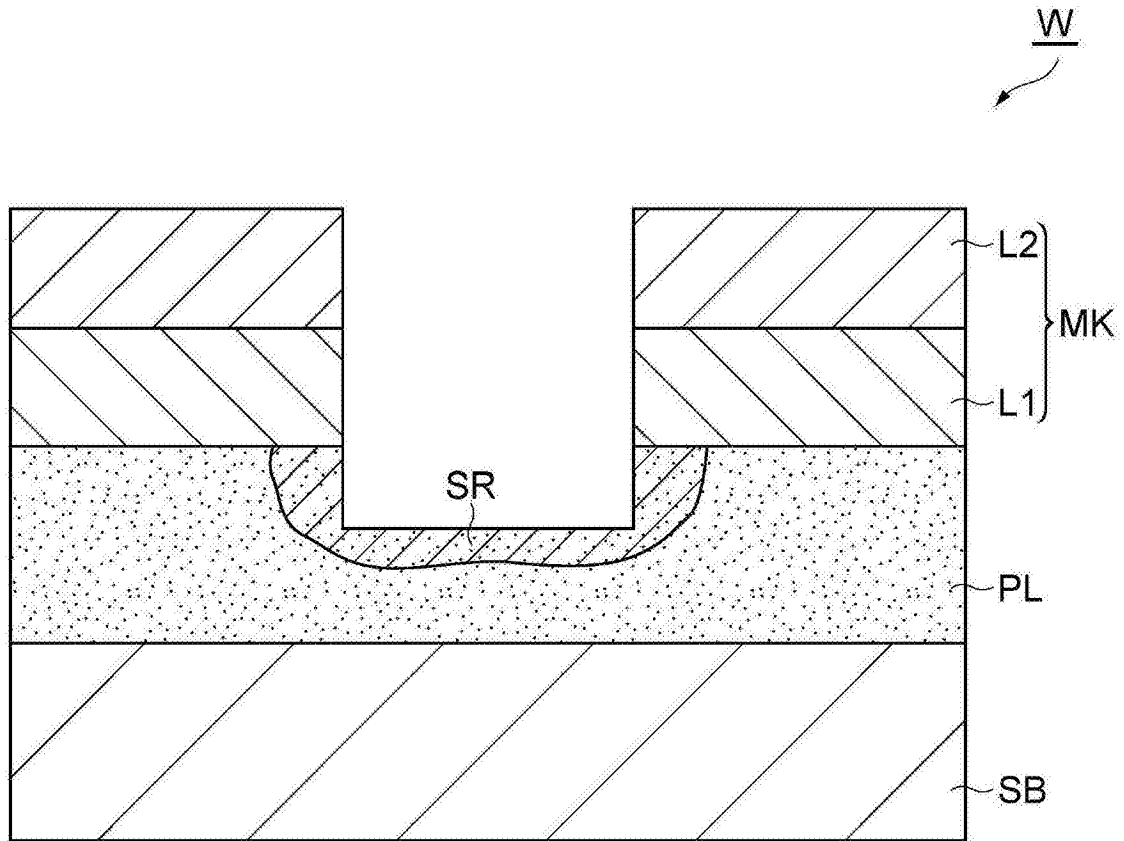


图8

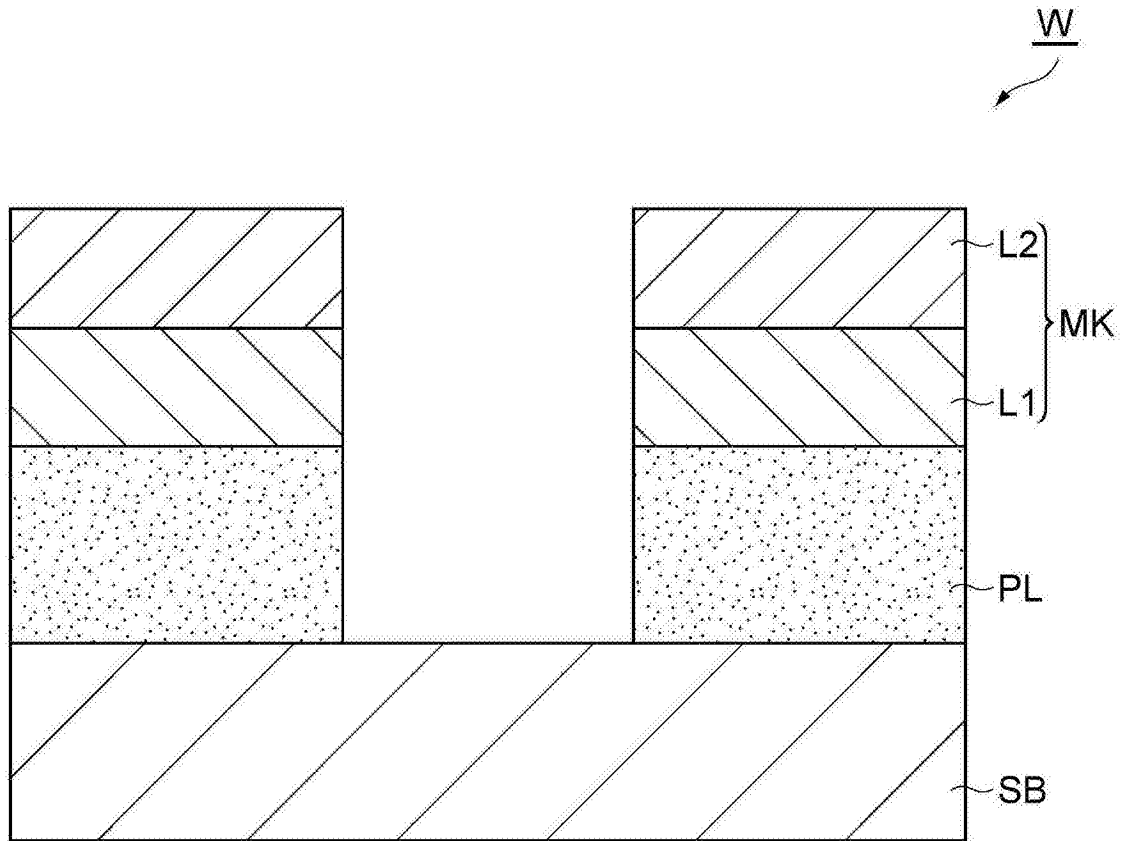


图9

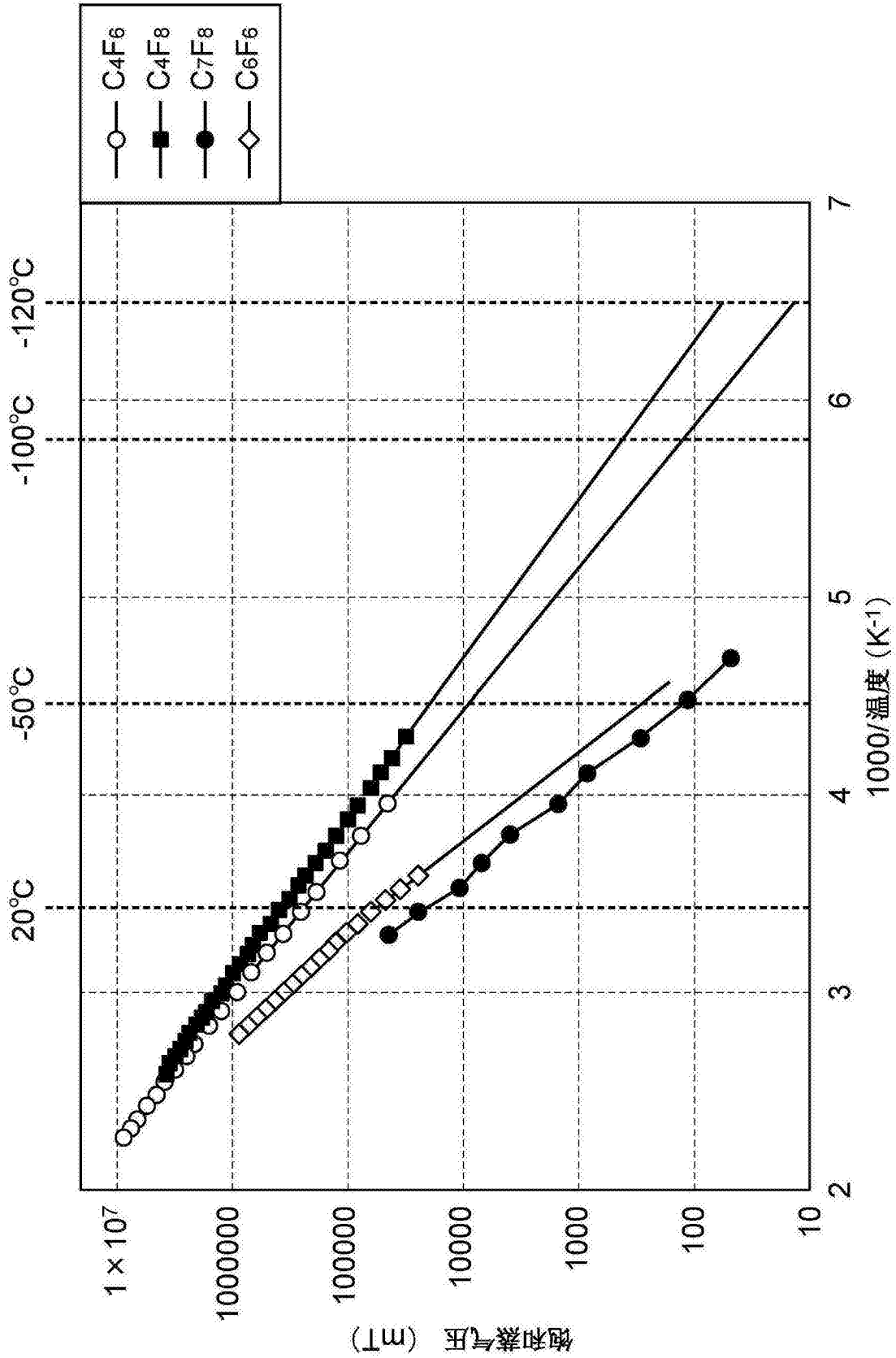


图10

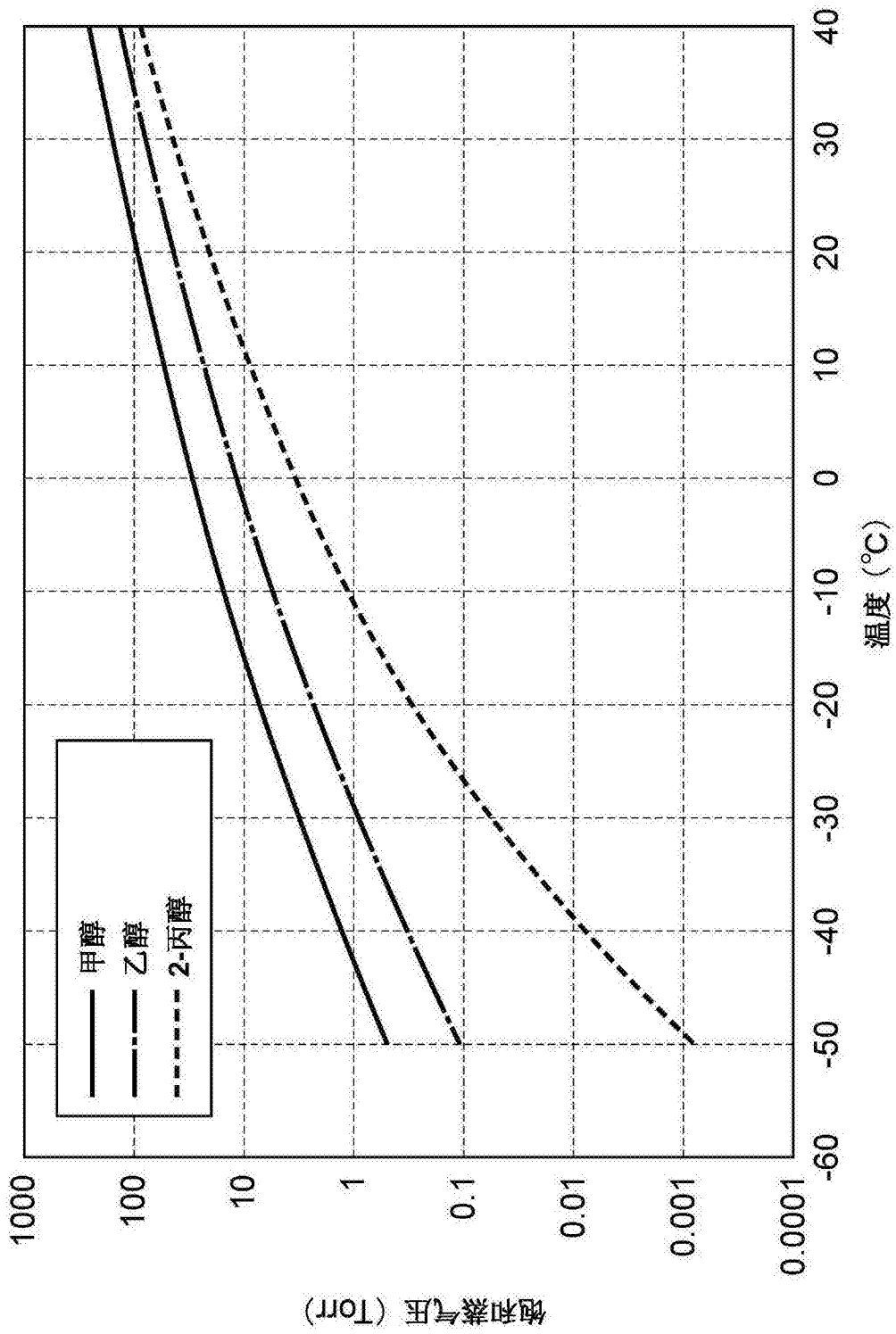


图11

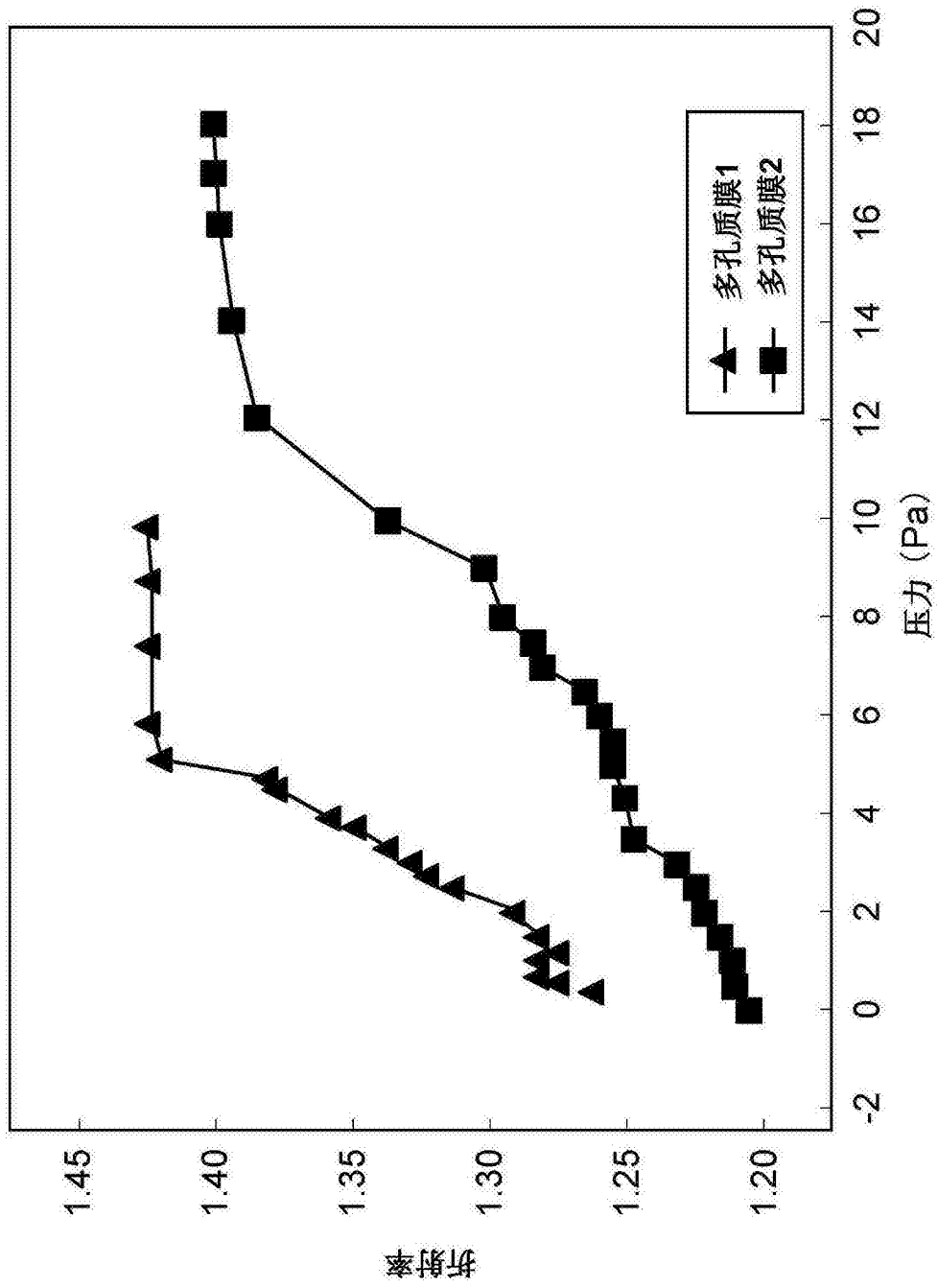


图12

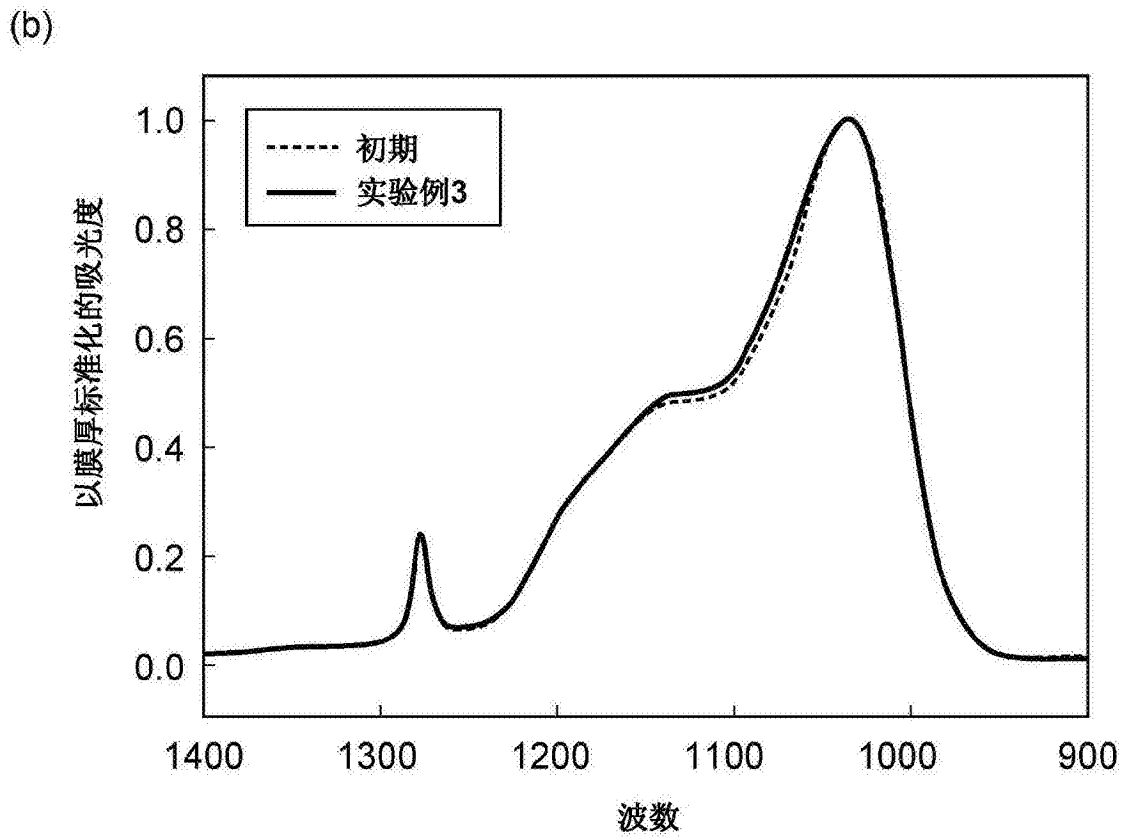
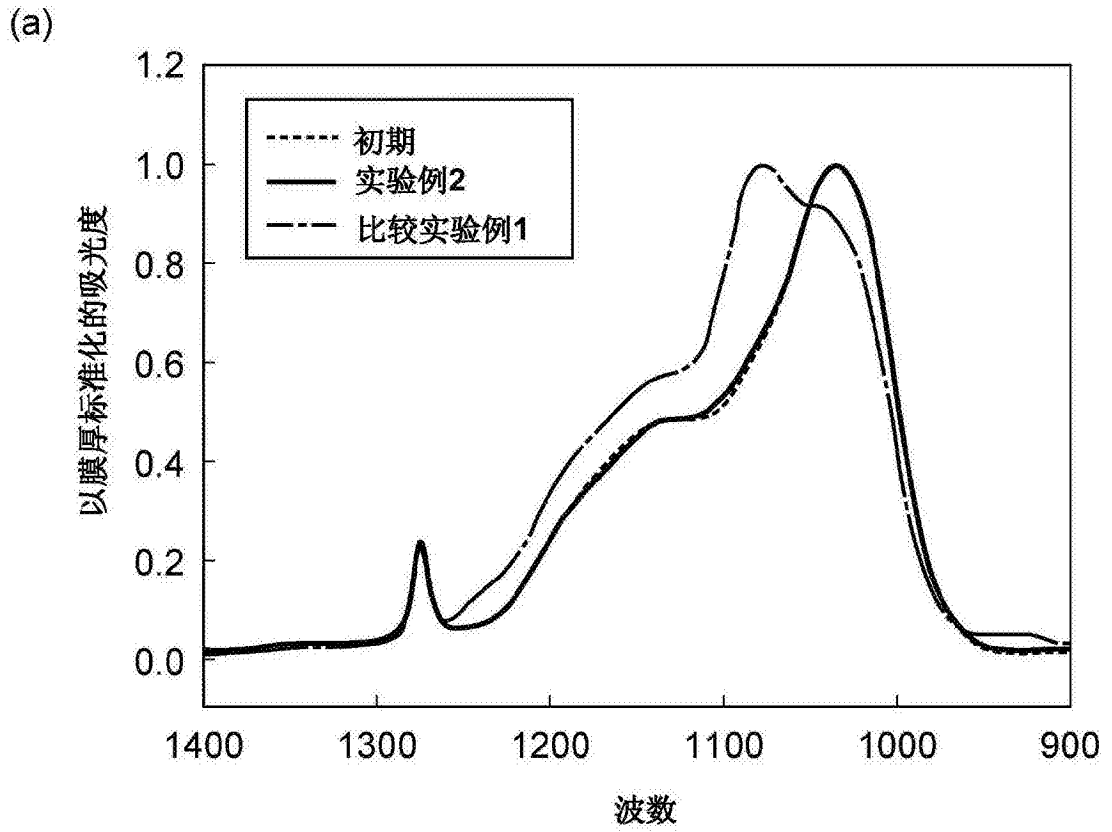


图13