

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6225005号
(P6225005)

(45) 発行日 平成29年11月1日 (2017. 11. 1)

(24) 登録日 平成29年10月13日 (2017. 10. 13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/302 (2006. 01)
C 2 3 C 16/27 (2006. 01)
B 8 1 C 99/00 (2010. 01)
B 8 1 C 1/00 (2006. 01)
C 2 3 C 14/06 (2006. 01)

H O 1 L 21/302 2 O 1 A
C 2 3 C 16/27
B 8 1 C 99/00
B 8 1 C 1/00
C 2 3 C 14/06 F

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-250558 (P2013-250558)
 (22) 出願日 平成25年12月3日 (2013. 12. 3)
 (65) 公開番号 特開2015-109316 (P2015-109316A)
 (43) 公開日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
 審査請求日 平成28年9月21日 (2016. 9. 21)

(73) 特許権者 511265154
 S P Pテクノロジー株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号経団
 連会館15階
 (74) 代理人 100125450
 弁理士 河野 広明
 (72) 発明者 村上 彰一
 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 S P Pテ
 クノロジー株式会社内

審査官 齊田 寛史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C V D法又はP V D法によって第1層の一部を覆うように形成されたアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の第2層と、前記一部と異なる領域の第1層とが、フッ化水素の蒸気に曝露されたときに、

前記一部と異なる領域の第1層のエッチング速度が、前記一部の第1層のエッチング速度よりも800倍以上速い、

積層膜。

【請求項2】

前記第2層の厚みが、50nm以上100nm以下である、
 請求項1に記載の積層膜。

【請求項3】

前記第1層の一部が、S O I基板における埋め込み酸化シリコン層である、
 請求項1又は請求項2に記載の積層膜。

【請求項4】

C V D法又はP V D法によって第1層の一部を覆うようにアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の第2層を形成する有機物層形成工程と、

前記第2層と前記一部と異なる領域の第1層とをフッ化水素の蒸気に曝露する曝露工程と、を含み、

前記曝露工程において、前記一部と異なる領域の第1層のエッチング速度が、前記一部の第1層のエッチング速度よりも800倍以上速い、
積層膜の製造方法。

【請求項5】

前記第2層の厚みが、50nm以上100nm以下である、
請求項4に記載の積層膜の製造方法。

【請求項6】

前記第1層が、SOI基板における埋め込み酸化シリコン層である、
請求項4又は請求項5に記載の積層膜の製造方法。

【請求項7】

前記第1層が形成された被処理体が載置されたステージに対して50W以上1000W以下の電力を印加することにより、前記第2層が形成される、
請求項4乃至請求項6のいずれか1項に記載の積層膜の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層膜及びその製造方法、特に、有機物層と被保護層との積層膜及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

微小構造体の代表例であるMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 又はNEMS (Nano Electro Mechanical Systems) においては、形成された酸化シリコン層の一部を犠牲層として利用することにより、母材の特殊な形状 (可動部分など) を実現している。MEMSないしNEMSにおける微細化が日進月歩で進められていく中で、膜質の向上とともに成形性及び制御性の高い膜の形成を実現することは、微細化技術の発展には欠かせない。

【0003】

これまで、多くの成膜技術、及びその膜の加工技術が開示されてきた。例えば、電極層である銅 (Cu) が、電極層上に積層されるLow-k膜に拡散するのを防止するために、アモルファスカarbon膜が形成される技術が開示されている (特許文献1)。

30

【0004】

また、過去には、半導体およびMEMSデバイスの製造中に保護層として用いる1つの方法が提案されている (特許文献2)。特許文献2において提案される組成物は、溶媒系中に分散または溶解したシクロオレフィン共重合体を含有し、酸エッチングおよびその他の処理および取扱い中に、基板を保護する層を形成するために用いられることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献1】特開2008-182174号公報

【特許文献2】特表2012-524405号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のとおり、MEMSないしNEMSにおける各種デバイスの開発においては、薄膜の形成技術、及びそのパターンの加工を含めた制御性の向上が強く望まれる。

【0007】

特に、MEMSないしNEMSに代表される微小構造体においては、液体を用いた犠牲層のエッチング手段を採用すると、特にその犠牲層が薄い場合に、その液体の表面張力に

50

よってその犠牲層領域を挟んだ構造部分を離間させておくことができず、接した状態で留まってしまうという問題も生じ得る。従って、そのような問題を生じさせないためにも、ガスやプラズマによるエッチング手段を採用する必要性が生じる。

【0008】

例えば、上述の各絶縁層のうち、酸化シリコン層をガスによってエッチングする場合、フッ化水素の蒸気が利用される。従来、エッチング対象とは異なる領域の該絶縁層をフッ化水素の蒸気に曝露することを防ぐために、フッ化水素の蒸気に対する透過性が低い保護材料としてアモルファスシリコン（ $a-Si$ ）層又はタングステンシサイド（ WSi ）層又は酸化アルミ（ Al_2O_3 ）等の無機材料が採用されてきた。しかしながら、酸化シリコン層をガスによってエッチングした後に前述の無機材料を除去する場合、一般的に採用されている構造体の母材であるシリコンとのエッチング速度の選択比が十分に得られないため、その無機材料を除去することが実質的に不可能であった。

10

【0009】

一方、保護材料として有機材料を採用することは、その後の酸素プラズマを用いた処理によって容易に除去できるため好ましい。しかしながら、例えば、公知のレジスト膜を保護材料として採用した場合、仮に数 μm の厚みのレジスト層であれば、フッ化水素の蒸気がそのレジスト層を透過することになるため、保護材料としての機能を果たさないことになる。他方、 $100\mu m$ 以上（例えば、 $200\mu m$ ）の厚みのレジスト膜を被保護層上に形成したとしても、長時間のフッ化水素の蒸気による曝露に対する遮蔽効果は備えない。従って、公知のレジスト層は、被保護層に対する十分な遮蔽効果を奏し難い。上述の特許文献1に記載された発明においては、アモルファスカーボン膜がバリア層として銅の拡散を防止するために設けられたものであるため、そもそも該アモルファスカーボン膜の除去に関する思想は全く示唆ないし開示されていない。加えて、フッ化水素の蒸気への耐性又は遮蔽性があると言われている上述の特許文献2に記載のレジストであっても、長時間におけるフッ化水素の蒸気への耐性又は遮蔽性については、未だ確認されていない。特に、MEMS（又はNEMS）分野においては、1時間以上の処理時間を要することが一般的であるため、長時間の処理に耐えうる有機材料としての保護材料は、産業界において強く要望されているところである。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、フッ化水素の蒸気への遮蔽効果を備える、被保護層を覆う保護材料の除去の容易性の実現に大きく貢献するものである。

30

【0011】

本願発明者は、上述の保護材料が、その役割を終えた後に従来よりも容易に除去し得るものであれば、被保護層の加工後の処理の迅速性を実現しうると考え、鋭意研究と分析に取り組んだ。その結果、本願発明者は、被保護層上に、有機物層であるアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の層を積層させることにより、被保護層へのフッ化水素の蒸気の遮蔽効果を発揮する保護材料を実現するとともに、その後の酸素プラズマを用いた処理による容易な該保護材料の除去を実現しうることを知見した。本発明の積層膜及びその製造方法は、上述の視点に基づいて創出された。

40

【0012】

本発明の1つの積層膜は、CVD法又はPVD法によって第1層の一部を覆うように形成されたアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の第2層を備えている。また、この積層膜においては、前述の第2層と前述の一部と異なる領域の第1層とが、フッ化水素の蒸気に曝露されたときに、その一部と異なる領域の第1層のエッチング速度が、その一部の第1層のエッチング速度よりも80倍以上速い。

【0013】

この積層膜によれば、アモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群

50

から選択される少なくとも1種の有機物層である第2層が覆っている被保護層としての第1層と、フッ化水素の蒸気に曝露される第1層とのエッチング速度の差が十分に確保できる。その結果、第2層に覆われた被保護層としての第1層の損傷（エッチング）を確度高く防止ないし抑制した上で、フッ化水素の蒸気に曝露される第1層の確度高いエッチングを実現することができる。さらに、被保護層を覆っているのが該第2層を構成する有機物層であることから、第1層の一部のエッチングが終了した後に該第2層を除去する際に、液体による処理を要することなく、例えば酸素プラズマによる処理という、容易、迅速、かつ低コストな手段によって該第2層を除去することが可能となる。加えて、この積層膜によれば、該酸素プラズマによる処理による処理を行う際に、一般的に採用されている構造体の母材であるシリコン又はその構造体の部材の一つとなり得る窒化シリコンとのエッチング速度の差（選択比）を十分に得ることができる。

10

【0014】

また、本発明の1つの積層膜の製造方法は、CVD法又はPVD法によって第1層の一部を覆うようにアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の第2層を形成する有機物層形成工程（第2層形成工程）と、その第2層とその一部と異なる領域の第1層とをフッ化水素の蒸気に曝露する曝露工程と、を含んでいる。加えて、この積層膜の製造方法においては、前述の曝露工程において、前述の一部と異なる領域の第1層のエッチング速度が、その一部の第1層のエッチング速度よりも800倍以上速い。

【0015】

20

この積層膜の製造方法によれば、上述の有機物層形成工程において形成されるアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の有機物層である第2層によって、該第2層に覆われる被保護層としての第1層と、フッ化水素の蒸気に曝露される第1層とのエッチング速度の差が十分に確保できる。その結果、上述の曝露工程においては、第2層に覆われた被保護層としての第1層の損傷（エッチング）を確度高く防止ないし抑制した上で、フッ化水素の蒸気に曝露される第1層の確度高いエッチングを実現することができる。さらに、第1層を覆っているのが該第2層を構成する有機物層であることから、前述の曝露工程後に該第2層を除去する際に、液体による処理を要することなく、例えば酸素プラズマによる処理という、容易、迅速、かつ低コストな手段によって該第2層を除去することが可能となる。加えて、この積層膜の製造方法によれば、該酸素プラズマによる処理による処理を行う際に、一般的に採用されている構造体の母材であるシリコン又はその構造体の部材の一つとなり得る窒化シリコンとのエッチング速度の差（選択比）を十分に得ることができる。

30

【0016】

なお、本願における第1層は、上述の有機物層によってフッ化水素の蒸気の曝露から保護しようとする層であればよいため、その層の材料ないし機能に限定されない。また、本願の第1層は単層のみならず複数層も含む。

【発明の効果】

【0017】

本発明の1つの積層膜によれば、アモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の有機物層が覆っている被保護層と、フッ化水素の蒸気に曝露される層とのエッチング速度の差が十分に確保できる。その結果、被保護層の損傷を確度高く防止ないし抑制した上で、フッ化水素の蒸気に曝露される層の確度高いエッチングを実現することができる。さらに、被保護層を覆う有機物層は、例えば酸素プラズマによる処理という、容易、迅速、かつ低コストな手段によって該第2層を除去することが可能となる。

40

【0018】

また、本発明の1つの積層膜の製造方法によれば、また、上述の有機物層形成工程において形成される有機物層が覆っている被保護層と、フッ化水素の蒸気に曝露される層とのエッチング速度の差が十分に確保できる。その結果、上述の曝露工程においては、被保護

50

層の損傷を確度高く防止ないし抑制した上で、フッ化水素の蒸気に曝露される層の確度高いエッチングを実現することができる。さらに、被保護層を覆う有機物層は、例えば酸素プラズマによる処理という、容易、迅速、かつ低コストな手段によって該第2層を除去することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の1つの実施形態における積層膜の製造装置の構成を示す一部断面図である。

【図2】本発明の1つの実施形態における、被保護層としての第1層上の有機物層である第2層の厚みが約70nmの積層膜(a)と、該第2層の厚みが約500nmの積層膜(b)とを示す断面SEM写真である。

10

【図3】本発明の1つの実施形態における積層膜の構造の一例を示す断面構成図である。

【図4】本発明の1つの実施形態における積層膜の構造の一例を示す断面構成図である。

【図5】本発明の1つの実施形態における積層膜の構造の一例を示す断面構成図である。

【図6】本発明の1つの実施形態における、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に3時間曝露後の、被保護層としての第1層上の有機物層である第2層の厚みが約70nmの積層膜(a)と、該第2層の厚みが約500nmの積層膜(b)とを示す断面SEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

20

つぎに、本発明の実施形態を、添付する図面に基づいて詳細に述べる。尚、この説明に際し、全図にわたり、共通する部分には共通する参照符号を付す。また、図中、本実施形態の要素は必ずしもスケール通りに示していない。また、以下の各種ガスの流量は、標準状態の流量を示す。

【0021】

<第1の実施形態>

図1は、本実施形態の積層膜の製造装置100の構成を示す一部断面図である。本図面は概略図であるため、公知のガス供給機構の一部や排気機構の一部を含む周辺装置は省略されている。

【0022】

30

図示しない基板搬送チャンバーによって搬送された被処理体（本願においては、「シリコン基板」）10は、チャンバー40の中央付近に設けられたステージ41に載置される。被処理体10及びチャンバー40内は、チャンバー40の外壁に備え付けられたヒーター44a、44bにより加熱される。チャンバー40には、メタン(CH₄)ガスのガスポンプ42aがガス流量調整器43aを介して接続されており、希ガス（代表的には、アルゴン(Ar)ガス)のガスポンプ42bがガス流量調整器43bを介して接続されている。

【0023】

また、高周波電源46aは、シャワーヘッドガス導入部45に高周波電力を印加することにより、シャワーヘッドガス導入部45から吐出した上記ガスをプラズマ化する。生成されたプラズマは、必要に応じて高周波電源46bにより高周波電力が印加されたステージ41上に載置された被処理体10（より具体的には、被処理体10上に形成された被保護層としての第1層20上）に到達する。本実施形態においては、第1層20の一例である酸化シリコン層上に、有機物層である第2層（以下、単に「第2層」という）30の一例であるアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の層の形成工程が行われる。その結果、第1層20と第2層30とからなる積層膜90が形成される。

40

【0024】

シャワーヘッドガス導入部45は、リング状のシール材Sによってチャンバー40とは電氣的に絶縁されている。また、ステージ41もリング状のシール材Sによってチャンバ

50

ー４０とは電氣的に絶縁されている。また、このチャンバー４０内を減圧し、かつプロセス後に生成されるガスを排気するため、チャンバー４０には真空ポンプ４７が排気流量調整器４８を介して接続されている。さらに、このチャンバー４０からの排気流量は排気流量調整器４８により変更される。上述のガス流量調整器４３ａ、４３ｂ、ヒーター４４ａ、４４ｂ、第１高周波電源４６ａ、第２高周波電源４６ｂ及び排気流量調整器４８は、制御部４９により制御される。

【００２５】

ところで、本実施形態における積層膜の製造装置１００に備えられている制御部４９は、コンピュータ６０に接続されている。コンピュータ６０は、上述のプロセスを実行するための積層膜の製造プログラムにより、上述のプロセスを監視し、又は統合的に制御する。なお、本実施形態では、その製造プログラムがコンピュータ６０内のハードディスクドライブ、又はコンピュータ６０に設けられた光ディスクドライブ等に挿入される光ディスク等の公知の記録媒体に保存されているが、この製造プログラムの保存先はこれに限定されない。例えば、この製造プログラムの一部又は全部は、本実施形態におけるプロセスチャンバーに備えられている制御部４９内に保存されていてもよい。また、この製造プログラムは、ローカルエリアネットワークやインターネット回線等の公知の技術を介して上述の各プロセスを監視し、又は制御することもできる。

【００２６】

次に、本実施形態における積層膜の製造装置１００のチャンバー４０におけるプロセスについて説明する。

【００２７】

<有機物層の形成工程>

本実施形態では、上述のとおり、第１層２０の一例である酸化シリコン層上に、第２層３０の一例であるアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも１種の層を形成する工程が行われる。なお、本実施形態においては、第１層２０としての酸化シリコン層は、公知の方法（例えば、プラズマＣＶＤ法）によって形成され得る。

【００２８】

加熱された被処理体１０及び被処理体１０上の第１層２０が、チャンバー４０を用いてメタンガスから形成されるプラズマに曝露される。具体的には、チャンバー４０内の圧力が５０Ｐａとなるまで、１００ｓｃｃｍのメタンガスがチャンバー４０に供給される。また、ステージ４１の温度が３５０℃になるまでヒーター４４ｂが加熱される。その後、シャワーヘッドガス導入部４５には、５０Ｗの高周波電力（本実施形態の出力周波数は１３．５６ＭＨｚ）が印加され、ステージ４１には、４００Ｗの高周波電力（本実施形態の出力周波数は３８０ｋＨｚ）が印加される。本実施形態では、上記のプラズマ条件による第２層３０の形成工程が２分～２０分間行われることにより、約５０ｎｍ～約５００ｎｍ厚の第２層３０が形成される。その結果、第１層２０と第２層３０との積層膜９０が形成される。図２は、本実施形態における、第１層２０上の第２層３０の厚みが約７０ｎｍの積層膜（ａ）と、該第２層３０の厚みが約５００ｎｍの積層膜（ｂ）とを示す断面ＳＥＭ写真である。

【００２９】

なお、本実施形態の第２層３０は有機物層であり、具体的にはカーボン層である。さらに具体的には、この第２層３０は、アモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも１種の層である。従って、本実施形態の第２層３０は、少なくともアモルファスカーボン層又はダイヤモンドライクカーボン層を含むカーボン層であり、アモルファスカーボン層又はダイヤモンドライクカーボン層のいずれか一方に限定されるものではない。

【００３０】

また、本実施形態の第１層２０は酸化シリコン層であったが、この第１層２０は酸化シリコン層に限定されない。例えば、フッ化水素蒸気に対する耐性の無い、酸窒化シリコン

10

20

30

40

50

層又は窒化シリコン層を含む絶縁層、チタン及び窒化チタンを含む導電性を備える層、並びに樹脂層を含む有機膜層の群から選択される少なくとも１種も、本実施形態の第１層２０に含まれ得る。

【００３１】

また、本実施形態の積層膜９０は、第１層２０の全表面上に第２層３０が形成されているが、本実施形態の積層膜９０はそのような態様に限定されない。例えば、図３に示すような、公知の手段によって比較的容易に形成されるパターンが形成された第２層３０を第１層２０上に備える積層膜９０であっても、本実施形態の効果が奏され得る。この積層膜９０がフッ化水素の蒸気に曝露されると、第２層３０に覆われていない第１層２０はフッ化水素の蒸気によってエッチングされることになる。本実施形態においては、第１層２０の一部が第２層３０に覆われているため、積層膜９０がフッ化水素の蒸気に曝露される場合、第２層３０に覆われる第１層２０と、フッ化水素の蒸気に曝露される第１層２０とのエッチング速度の差が十分に確保できる。

10

【００３２】

より具体的には、本実施形態における第２層３０の形成条件において、フッ化水素の蒸気に曝露される第１層２０のエッチング速度が、第２層３０に覆われる第１層２０のエッチング速度の８００倍以上であることが分かった。また、第２層３０と第１層２０との密着性も良好であることが分かった。その結果、有機物層に覆われた被保護層の損傷（エッチング）を防止ないし抑制した上で、フッ化水素の蒸気に曝露される被保護層の確度高いエッチングを実現することができる。上述のエッチング速度の差が得られることにより、例えば、フッ化水素の蒸気によって等方的にエッチングされる酸化シリコン層が第１層２０であっても、ほとんど第２層３０によって覆われている第１層２０への侵食なしに、エッチングされ得る点は特筆に価する。

20

【００３３】

また、図４は、埋め込み酸化シリコン層としての第１層２１を備えるＳＯＩ基板において本実施形態の積層膜９０が活用される例を示している。この態様においては、被処理体１０と活性層１１との間に形成されている埋め込み酸化シリコン層としての第１層２１がいわゆる犠牲層である。また、埋め込み酸化シリコン層としての第１層２１がフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に曝露されることによってエッチングされる。一方、被処理体１０の背面側に形成されている被保護層としての第１層２０である酸化シリコン層は、第２層３０によって覆われている。その結果、第１層２０と第２層３０とにより形成された積層膜９０がフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に被処理体１０の両面で曝露されたとしても、第２層３０のフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気への耐性によって第１層２０が保護されることになる。ここで、エッチング対象となる埋め込み酸化シリコン層（第１層）２１上にフッ化水素の蒸気を吸着させるための補助剤として、エタノールの蒸気及び／又は水蒸気が添加される場合がある。また、エタノールの蒸気及び／又は水蒸気は、第２層３０に対して化学変化等の影響を与えない材料として採用されている。本実施形態においては、積層膜９０はフッ化水素の蒸気とともに、エタノールの蒸気にも曝露される。エタノールの蒸気は埋め込み酸化シリコン層としての第１層２１のエッチングには寄与しないが、埋め込み酸化シリコン層が除去された後の被処理体１０と活性層１１とを離間させた状態を保つことに寄与する。エタノールの蒸気を導入する他の実施態様においても、エタノールの蒸気は同様の効果を奏しうる。

30

40

【００３４】

ここで、図４に示す態様において、仮に液体によるエッチング手段を採用して埋め込み酸化シリコン層２１を除去すると、その液体の表面張力によってその埋め込み酸化シリコン層２１領域を挟んだ活性層１１と被処理体１０とが接した状態で留まってしまうという問題が生じ得る。しかしながら、本実施形態において説明したように、液体ではなく、蒸気（ガス）を用いた埋め込み酸化シリコン層２１のエッチングが行われると、前述のような問題は生じ難い。この効果によって、特にＭＥＭＳ又はＮＥＭＳの分野における各種デバイス（各種のセンサー又は分析装置等）の更なる微細化の促進、及び歩留まりの向上を

50

確度高く実現することができる。なお、本実施形態のように、特に第1層20, 21の一部である裏面側の酸化シリコン層(図4における第1層20)が第2層30によって保護されることも採用し得る一態様である。

【0035】

また、図5は、埋め込み酸化シリコン層21を備えるSOI基板において本実施形態の積層膜90が活用されるもう一つの例を示している。図4に示す態様と同様に、被処理体10と活性層11との間に形成されている埋め込み酸化シリコン層としての第1層21がいわゆる犠牲層である。また、埋め込み酸化シリコン層としての第1層21がフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に曝露されることによってエッチングされる。一方、この態様においては、第2層30が覆っている被保護層としての第1層50が、活性層11上に配置された電極15を覆う窒化シリコン層である。その結果、第1層50と第2層30とにより形成された積層膜90がフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に曝露されたとしても、第2層30のフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気への耐性によって第1層50が保護されることになる。

10

【0036】

なお、上述の図4及図5の示す各態様のよう、被保護層としての第1層が、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に曝露される第1層と同一材料によって形成される必要はなく、同一階層に配置されている必要も無い。加えて、被保護層としての第1層が被処理体10の裏面側に配置されるとともに、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に曝露される第1層が被処理体10の表面側に配置されることも、本実施形態において採用し得る一態様である。

20

【0037】

上述のとおり、本実施形態の積層膜は、各種のデバイス又は該デバイスの一部を担う構造において適宜採用され得る。いずれの構造においても、第1層20, 50を保護する役割を終えた第2層30を、例えば酸素プラズマによる処理という、容易、迅速、かつ低コストな手段によって該有機物を除去することが可能となる。

【0038】

<第1の実施形態の変形例>

【0039】

なお、上述の第1の実施形態では、ステージ41の温度が350℃に設定されているが、ステージ41の温度はその温度に限定されない。例えば、ステージ41の温度が70℃以上であれば、処理時間又は形成される第2層30の厚みは異なるが、第1の実施形態の効果と同様の効果又はその一部の効果が奏され得る。但し、本願発明者は、これまでの研究と分析によって、ステージ41の温度が高いほど、第2層30のフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気への耐性が高まることを知見した。従って、確度高くフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気への耐性を高める観点から言えば、ステージ41の温度が200℃以上であることは、より好適な一態様である。また、ステージ41の温度の上限は特に限定しないが、高コスト及び長時間のプロセスを避ける観点から、ステージ41の温度は400℃以下に設定されることが好ましい。

30

【0040】

<第2の実施形態>

本実施形態の積層膜及びその製造方法は、第1の実施形態における第2層30の形成工程の一部の条件が異なる点を除き、第1の実施形態と同様である。従って、第1の実施形態と重複する説明は省略され得る。

40

【0041】

<有機物層の形成工程>

本実施形態においても、被保護層としての第1層20である酸化シリコン層上に、第2層30の一例であるアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の層を形成する工程が行われる。

【0042】

50

加熱された被処理体10及び被処理体10上の第1層20が、チャンバー40を用いてメタンガスから形成されるプラズマに曝露される。具体的には、チャンバー40内の圧力が50Paとなるまで、100sccmのメタンガス及び500sccmのアルゴンガスがチャンバー40に供給される。次に、ステージ41の温度が70℃になるまでヒーター44bが加熱される。その後、シャワーヘッドガス導入部45には、150Wの高周波電力（本実施形態の出力周波数は380kHz）が印加され、ステージ41には、高周波電力は印加されない。本実施形態では、上記のプラズマ条件による第2層30の形成工程が3分～30分間行われることにより、約50nm～約500nm厚の第2層30が形成される。その結果、第1層20と第2層30との積層膜が形成される。

【0043】

上述の各実施形態の積層膜のいずれにおいても、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気によるエッチング加工を終えた後に、酸素プラズマによる処理（いわゆるアッシング処理）を行うことにより、第2層30を除去することができた。

【0044】

<積層膜の評価>

本願発明者は、ガスの供給と排気が可能で密閉チャンバー内に配置された上述の各実施形態において形成された積層膜がフッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に所定時間曝したときの、第2層30及び被保護層としての第1層20の状態の変化を観察した。なお、この評価における第1層20は、公知の熱酸化法によって形成された酸化シリコン膜である。また、第2層30及び第1層20の厚みは、光干渉式膜厚測定装置によって測定した。

【0045】

具体的な曝露条件は、次のとおりである。まず、該チャンバー内に導入されたフッ化水素の蒸気の流量は700sccmであり、エタノールの蒸気265sccmであった。また、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気とともに、900sccmの流量の窒素（N₂）を導入した。また、該チャンバー内の圧力は約30kPaであった。なお、参考例として、これらの流量条件の各種ガスに曝された上述の熱酸化法による酸化シリコン膜のエッチング速度は、240nm/min.であることが確認された。また、第2層30及び第1層20の状態は、断面SEM写真の観察によって行われた。

【0046】

ステージ41の温度が350℃である第1の実施形態の積層膜については、第2層30の当初の厚みが約70nmであるか当初の約500nmであるかを問わず、上述の曝露条件下において、曝露開始から3時間経過後であっても実質的な厚みの減少が見られなかった。また、第2層30及び被保護層としての第1層20の損傷は見られなかった。図6は、第1の実施形態における、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に3時間曝露後の、被保護層上の有機物層の厚みが約70nmの積層膜（a）と、該第2層30の厚みが約500nmの積層膜（b）とを示す断面SEM写真である。なお、前述のとおり、第2層30の厚みが、50nm以上100nm以下であっても、上述の曝露条件下において、曝露開始から3時間経過後であっても実質的な厚みの減少が見られなかったことは、第2層30の形成時間及び製造コストの低減の観点から非常に好適な一態様である。

【0047】

しかしながら、ステージ41の温度が70℃である第2の実施形態の積層膜については、第2層30の当初の厚みが約500nmの場合は、第1の実施形態の積層膜の結果と同様であったが、第2層30の当初の厚みが約70nmの場合は、第2層30が何らかの損傷を受けていることが確認された。また、第2層30の当初の厚みが約70nmの場合は、3時間の曝露後において、約50nmの厚みにまで減少していた。加えて、第2層30の当初の厚みが約70nmの場合は、被保護層としての第1層20の厚みが当初の1.124μmから1.072μmに減少していた。その結果、このときの被保護層としての第1層20のエッチング速度は、0.29nm/min.であることから、上述の参考例の熱酸化法による酸化シリコン膜のエッチング速度（240nm/min.）を踏まえれば

10

20

30

40

50

、第2層30に覆われないときの第1層20のエッチング速度は、第2層30に覆われている第1層20のそれよりも、少なくとも800倍以上速いことが分かる。

【0048】

従って、シャワーヘッドガス導入部45への高周波電力の印加とともに、ステージ41にも高周波電力を印加することは、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気への第2層30の耐性を高める観点から好適な一態様である。但し、上述のいずれの積層膜であっても、上述の曝露条件下における3時間の曝露への耐性を備えていることは特筆に価する。なお、本願発明者の研究と分析によれば、第2層30に覆われない第1層20のエッチング速度が、第2層30に覆われている第1層20のエッチング速度よりも、も800倍以上速ければ、第2層30に覆われた被保護層としての第1層20の損傷（エッチング）を防止ないし抑制した上で、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気に曝露される第1層20の確度高いエッチングを実現することができる。

10

【0049】

ところで、ステージ41に対する印加電力の値は特に限定されないが、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気への第2層30の耐性をより高める観点から言えば、被保護層としての第1層20が形成された被処理体10が載置されたステージに対して50W以上1000W以下の電力を印加することによって第2層30が形成されることが好ましい

【0050】

さらに、発明者が調査を行った結果、第1の実施形態の積層膜については、第2層30の当初の厚みが約70nmであるか当初の約500nmであるかを問わず、上述の曝露条件下において、曝露開始から24時間経過後であっても厚みの減少がほとんど見られなかった。また、被保護層としての第1層20の厚みの減少も皆無又は限定的であった。前述のとおり、24時間の曝露に対しても耐え得る第2層30が形成されていることは、フッ化水素の蒸気及びエタノールの蒸気によってエッチングすることが可能な第1層20のプロセス上、及び構造上の自由度を格段に高めることになる。

20

【0051】

<その他の実施形態>

ところで、上述の実施形態では、制御部49が排気流量調整器38等に直接接続されていたが、上述の各実施形態の態様は、そのような構成に限定されない。例えば、制御部49が、ローカルエリアネットワークやインターネット回線等の公知の技術を介して、いわば間接的に、排気流量調整器48等と接続されている態様も上述の各実施形態の他の採用し得る一態様に含まれ得る。

30

【0052】

また、上述の各実施形態においては、メタンガスを原料ガスとしてアモルファスカーボン層及びダイヤモンドライクカーボン層の群から選択される少なくとも1種の第2層が形成されているが、上述の各実施形態において用いられるガスはメタンガスに限定されない。例えば、アセチレンに代表されるハイドロカーボンガス、又はアセトンやキシレンに代表される炭素と水素のみで構成される有機溶媒をメタンガスの代わりに用いても上述の実施形態の効果と同等又は少なくとも一部の効果を得ることができる。

【0053】

また、上述の各実施形態においては、被処理体10はシリコン基板であったが、上述の各実施形態の被処理体はシリコン基板に限定されない。例えば、被処理体が、ガラス基板又はガラス基板と接合したシリコン基板であっても、上述の各実施形態の効果と同様の又は少なくとも一部の効果が奏され得る。

40

【0054】

さらに、上述の各実施形態においては、有機物層（第2層30）の形成においてプラズマCVD装置が用いられているが、上述の各実施形態において採用されるCVD装置は、プラズマCVD装置に限定されない。例えば、プラズマCVD装置の代わりに、熱CVD装置が採用された場合であっても、上述の各実施形態の効果と同等の効果を奏することができる。また、プラズマ生成手段として上述の実施形態では平行平板型（CCP；Capaci

50

tive-Coupled Plasma) を用いたが、上述の各実施形態はこれに限定されない。他の高密度プラズマ、例えば、I C P (Inductively-Coupled Plasma)、E C R (Electron-Cyclotron Resonance Plasma)、又は L P - C V D (Low Pressure CVD) を用いても、上述の実施形態の効果と同等又は少なくとも一部の効果を得ることができる。また、上述の実施形態においては C V D 法による有機物層の形成について説明されているが、上述の実施形態は C V D 法による形成に限定されない。例えば、P V D 法による該有機物層の形成であっても上述の実施形態の効果と同等又は少なくとも一部の効果を得ることができる。

【0055】

なお、上述の各実施形態の開示は、それらの実施形態の説明のために記載したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

10

【符号の説明】

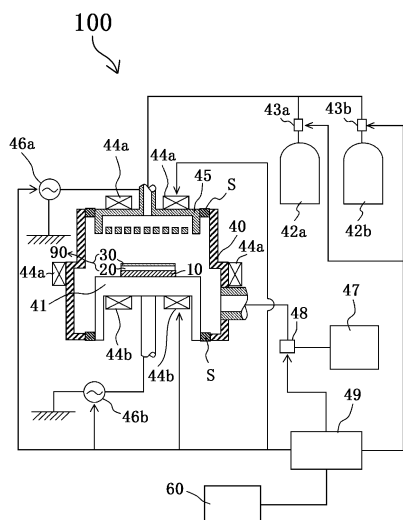
【0056】

10	被処理体
11	活性層
15	電極
20, 50	第1層
21	第1層（埋め込み酸化シリコン層）
30	第2層（有機物層）
41	ステージ
42a, 42b	ガスボンベ
43a, 43b	ガス流量調整器
40	チャンバー
46a	第1高周波電源
46b	第2高周波電源
47	真空ポンプ
48	排気流量調整器
49	制御部
44a, 44b	ヒーター
45	シャワーヘッドガス導入部
90	積層膜
100	積層膜の製造装置

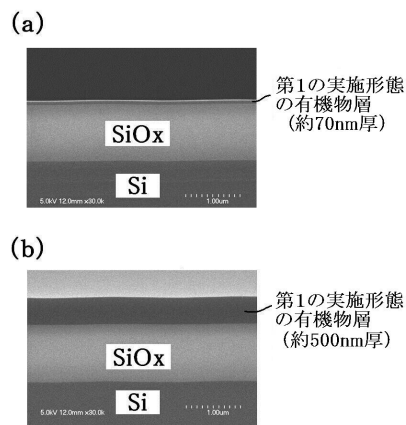
20

30

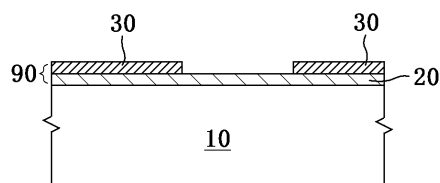
【図 1】



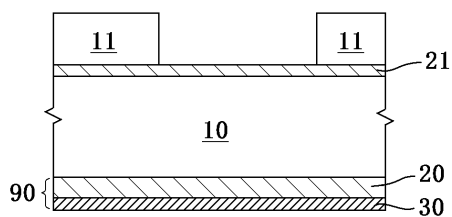
【図 2】



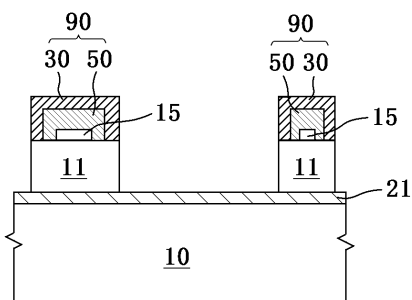
【図 3】



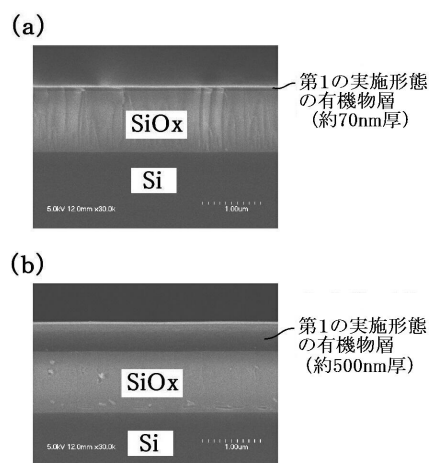
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-188365 (JP, A)
特開平09-097879 (JP, A)
特開2012-253122 (JP, A)
特開2009-170788 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01L | 21/302 |
| B81C | 1/00 |
| B81C | 99/00 |
| C23C | 14/06 |
| C23C | 16/27 |