

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/311 (2006.01)

G03F 7/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610151458.2

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100485883C

[22] 申请日 2006.9.8

[21] 申请号 200610151458.2

[30] 优先权

[32] 2005.9.9 [33] JP [31] 2005-262713

[73] 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田原慈 星直嗣

[56] 参考文献

US2002/0081855A1 2002.6.27

US2003/0040192A1 2003.2.27

CN1647257A 2005.7.27

WO2005/017983A2 2005.2.24

US2005/0103441A1 2002.5.19

审查员 蒋显辉

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

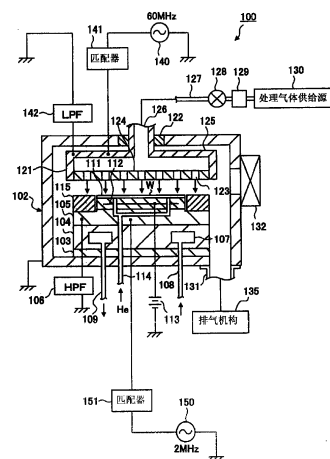
权利要求书 4 页 说明书 32 页 附图 11 页

[54] 发明名称

等离子体灰化方法

[57] 摘要

本发明提供一种等离子体灰化方法，将对在被处理体上形成的低介电常数膜 (Low - k 膜) 或底膜的损伤抑制为低于现有技术。该等离子体灰化方法包括：第一灰化工序，向处理室 (102) 内供给至少包含 CO₂ 气体的反应生成物除去处理气体，向上部电极 (121) 施加高频电力，产生反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向下部电极施加高频电力的状态下，除去附着在处理室内壁上的反应生成物；和第二灰化工序，向处理室内供给灰化处理气体，向上部电极施加高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向下部电极施加高频电力的状态下，除去抗蚀剂膜。



1. 一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对处理室内的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在所述处理室内除去所述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：

第一灰化工序，向所述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，施加等离子体发生用高频电力，产生所述反应生成物除去处理气体的等离子体，在不施加偏压发生用高频电力的状态下，除去附着在所述处理室内壁上的反应生成物；和

第二灰化工序，向所述处理室内供给灰化处理气体，施加等离子体发生用高频电力，产生所述灰化处理气体的等离子体，在施加偏压发生用高频电力的状态下，除去所述抗蚀剂膜。

2. 根据权利要求1所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述反应生成物除去处理气体是 CO_2 气体。

3. 根据权利要求1所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述反应生成物除去处理气体包含 CO_2 气体和惰性气体。

4. 根据权利要求1所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第一灰化工序中的所述处理室内的压力为 30mTorr 以下。

5. 根据权利要求1所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述灰化处理气体包括 O_2 气体和 CO_2 气体的任何一种或者两种的气体。

6. 根据权利要求1所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述低介电常数膜是多孔类的 Low-k 膜。

7. 一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对与配置在处理室内的第一电极相对配置的第二电极上的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在所述处理室内除去所述

抗蚀剂膜，其特征在于，包括：

第一灰化工序，向所述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，向所述第一电极施加高频电力，产生所述反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向所述第二电极施加高频电力的状态下，除去附着在所述处理室内壁上的反应生成物；和

第二灰化工序，向所述处理室内供给灰化处理气体，向所述第一电极施加高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向所述第二电极施加高频电力的状态下，除去所述抗蚀剂膜。

8. 根据权利要求 7 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：

在所述第二灰化工序中，向所述第一电极施加的高频电力的频率，与向所述第二电极施加的高频电力的频率相同，该频率为 13MHz 以上 40MHz 以下。

9. 根据权利要求 7 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：

在所述第二灰化工序中，向所述第一电极施加的高频电力的频率为 27MHz 以上，向所述第二电极施加的高频电力的频率为 13MHz 以上 40MHz 以下。

10. 根据权利要求 7 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：

所述第二灰化工序中的所述处理室内的压力为 400mTorr 以下。

11. 一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对与配置在处理室内的第一电极相对配置的第二电极上的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在所述处理室内除去所述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：

第一灰化工序，向所述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，向所述第一电极施加高频电力，产生所述反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向所述第二电极施加高频电力的状态下，除去附着在所述处理室内壁上的反应生成物；和

第二灰化工序，向所述处理室内供给灰化处理气体，不向所述第

一电极施加高频电力，向所述第二电极施加高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向所述第二电极施加高频电力的状态下，除去所述抗蚀剂膜。

12. 根据权利要求 11 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
在所述第二灰化工序中，向所述第二电极施加的高频电力的频率为 13MHz 以上 40MHz 以下。

13. 根据权利要求 11 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第二灰化工序中的所述处理室内的压力为 400mTorr 以下。

14. 一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对配置在处理室内、构成为能够重叠施加第一高频电力和频率比该第一高频电力低的第二高频电力的电极上的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在所述处理室内除去所述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：

第一灰化工序，向所述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，向所述电极施加所述第一高频电力，产生所述反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向所述电极施加第二高频电力的状态下，除去附着在所述处理室内壁上的反应生成物；和

第二灰化工序，向所述处理室内供给灰化处理气体，向所述电极施加第一高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向所述电极施加第二高频电力的状态下，除去所述抗蚀剂膜。

15. 根据权利要求 14 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第一灰化工序中的所述第一高频电力的频率为 13MHz 以上。

16. 根据权利要求 14 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第一灰化工序中的所述第一高频电力的频率为 27MHz 以上。

17. 根据权利要求 14 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第二灰化工序中的所述第一高频电力的频率为 13MHz 以上

100MHz 以下。

18. 根据权利要求 17 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第二灰化工序中的所述第二高频电力为 0W。

19. 根据权利要求 14 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
在所述第二灰化工序中，所述第一高频电力的频率为 40MHz 以上，
所述第二高频电力的频率为 13MHz 以下。

20. 一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对
与配置在处理室内的第一电极相对配置的第二电极上的被处理体，实
施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在所述处理室内除去所述
抗蚀剂膜，其特征在于，包括：

第一灰化工序，向所述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生
成物除去处理气体，向所述第二电极施加等离子体发生用高频电力，
产生所述反应生成物除去处理气体的等离子体，除去附着在所述处理
室内壁上的反应生成物；和

第二灰化工序，向所述处理室内供给灰化处理气体，向所述第二
电极施加等离子体发生用高频电力，产生所述灰化处理气体的等离子
体，除去所述抗蚀剂膜。

21. 根据权利要求 7、11 和 20 中任一项所述的等离子体灰化方法，
其特征在于：

在所述第一灰化工序和所述第二灰化工序中，分别调整所述第一
电极与所述第二电极之间的电极间隔。

22. 根据权利要求 21 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第一灰化工序中的所述电极间隔调整为 30mm~60mm。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的等离子体灰化方法，其特征在于：
所述第一灰化工序中的所述电极间隔小于所述第二灰化工序中的
所述电极间隔。

等离子体灰化方法

技术领域

本发明涉及一种除去被处理体上的抗蚀剂膜的等离子体灰化方法。

背景技术

例如，在半导体制造工序中，以图案化有槽（trench）或孔（hole）的抗蚀剂膜作为掩模，使用规定的处理气体对被处理体例如半导体晶片（以下也称为“晶片”）的表面进行蚀刻处理之后，进行灰化处理以除去剩余的抗蚀剂膜。

这样的灰化处理，已知有使用例如 O_2 （氧）气体、CO 气体、 CO_2 气体等处理气体将抗蚀剂膜灰化除去的方法（等离子体灰化方法）（参照专利文献 1、2）。具体地说，例如在加热处理室内的晶片的同时，向该处理室内导入 O_2 气体以产生等离子体，由此，利用在 O_2 气体等离子体化时产生的 O（氧）自由基（radical）等活性种，灰化除去抗蚀剂膜。

这样，由于灰化处理在蚀刻处理后进行，所以，如果能够在相同的处理室内连续地进行蚀刻处理和灰化处理，则例如可省略将晶片移到其它处理室的时间，能够缩短整体的处理时间等，优点非常明显。

但是，如果在蚀刻处理中使用例如含氟的处理气体（例如 CF 类聚合物）作为处理气体，则在处理室的内壁上有可能堆积氟聚合物（例如 CF 类聚合物）等反应生成物。如果在该状态下连续进行灰化处理，则堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物会再次离解，发生晶片上的膜被蚀刻的现象（存储效应（memory effect）），所以，结果有可能对在晶片上形成的半导体装置的性能带来不良影响。这样的现象不仅在使用 O_2 气体作为进行灰化时的处理气体的情况下发生，而且在使用 CO_2 气体或 CO 气体的情况下也发生。

另一方面，为了抑制发生这样的存储效应，有将灰化处理分为 2

个步骤进行的方法（例如参照专利文献 3）。在这样的灰化处理中，首先，在第一步骤中，不向晶片施加偏压，向处理室内导入 O_2 气体作为反应生成物除去处理气体，产生氧等离子体，由此，将堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物除去。接着，在第二步骤中，向晶片施加偏压，向处理室内导入灰化处理气体，除去晶片上的抗蚀剂膜。利用这样的 2 个步骤除去抗蚀剂膜的处理，被称为混合灰化（Hybrid Ashing）。

【专利文献 1】特开 2003-59911 号公报

【专利文献 2】特开 2001-189302 号公报

【专利文献 3】特开平 11-145111 号公报

【专利文献 4】特开 2005-101289 号公报

但是，在抗蚀剂膜的底层上形成有包含低介电常数膜（以下也称为“Low-k 膜”）的层的情况下，如果在该 Low-k 膜露出的状态下单纯地进行混合灰化，则有可能对 Low-k 膜造成损伤。具体地说，例如，在第一步骤中，除去堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物时，由于在处理室内产生的 O（氧）自由基等的影响，该氟的一部分再次离解，进入 Low-k 膜或该 Low-k 膜的底膜中，有可能 Low-k 膜或底膜被蚀刻，有可能 Low-k 膜中含有的 C（碳原子）脱离、膜质变质、介电常数上升。

这一点，通过将第一步骤的处理条件最优化以减少处理室内的 O（氧）自由基密度，也能够抑制对 Low-k 膜或底膜的损伤（参照专利文献 4），但是，进一步抑制对 Low-k 膜或底膜的损伤是有限度的。

发明内容

因此，本发明鉴于这样的问题而做出，其目的在于，提供一种等离子体灰化方法，能够将对在被处理体上形成的低介电常数膜（Low-k 膜）或底膜所造成的损伤抑制为低于现有技术。

为了解决上述问题，根据本发明的第一方面，提供一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对处理室内的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在上述处理室内除去上述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：第一灰化工序，向上述处理室内供

给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，施加等离子体发生用高频电力，产生反应生成物除去处理气体的等离子体，除去附着在上述处理室内壁上的反应生成物；和第二灰化工序，向上述处理室内供给灰化处理气体，施加等离子体发生用高频电力，产生上述灰化处理气体的等离子体，除去上述抗蚀剂膜。

在这种情况下，上述反应生成物除去处理气体可以是 CO_2 气体的单一气体，也可以是包含 CO_2 气体和惰性气体的混合气体。另外，上述第一灰化工序中的处理室内的压力优选为 30mTorr 以下。而且，上述灰化处理气体例如包含 O_2 气体和 CO_2 气体的任何一种或者两种的气体。另外，优选：上述第一灰化工序，在不施加偏压发生用高频电力的状态下进行；上述第二灰化工序，在施加偏压发生用高频电力的状态下进行。此外，上述低介电常数膜例如为多孔（porous）类的 Low-k 膜。

本发明人着眼于包含 CO_2 气体的处理气体与包含 O_2 气体的处理气体相比，对在被处理体上形成的低介电常数膜或底膜所造成的损伤非常小，并且发现，即使利用这样的 CO_2 气体，也能够充分地除去附着在处理室内壁上的反应生成物，将包含该 CO_2 气体的处理气体作为第一灰化工序的生成物除去处理气体应用。由此，与在第一灰化工序中使用包含 O_2 气体的处理气体的情况相比，能够大幅度地降低第一灰化工序中对被处理体的低介电常数膜或底膜所造成的损伤。另外，由于利用第一灰化工序从处理室的内壁上除去反应生成物，所以，在接下来的第二灰化工序中，不会发生反应生成物再离解而对被处理体的低介电常数膜或底膜造成损伤。

为了解决上述问题，根据本发明的第二方面，提供一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对与配置在处理室内的第一电极相对配置的第二电极上的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在上述处理室内除去上述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：第一灰化工序，向上述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，向上述第一电极施加高频电力，产生反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向上述第二电极施加高频电力的状态下，除去附着在上述处理室内壁上的反应生成物；和第二灰化

工序，向上述处理室内供给灰化处理气体，向上述第一电极施加高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向上述第二电极施加高频电力的状态下，除去上述抗蚀剂膜。由此，在第一电极和第二电极相对配置的处理室内运行第一灰化工序、第二灰化工序的情况下，也能够大幅度地降低对被处理体的低介电常数膜或底膜的损伤。

另外，优选：在上述第二灰化工序中，向上述第一电极施加的高频电力的频率，与向上述第二电极施加的高频电力的频率相同，该频率为 13MHz 以上 40MHz 以下。另外，更优选：在上述第二灰化工序中，向上述第一电极施加的高频电力的频率为 27MHz 以上，向上述第二电极施加的高频电力的频率为 13MHz 以上 40MHz 以下。而且，上述第二灰化工序中的上述处理室内的压力优选为 400mTorr 以下。由此，由于能够将高频电力的频率、处理室内的压力设定在最合适的范围，所以，在第一灰化工序、第二灰化工序中，能够进一步降低对在被处理体上形成的低介电常数膜或底膜的损伤，在第二灰化工序中能够更高速地进行灰化。

为了解决上述问题，根据本发明的第三方面，提供一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对与配置在处理室内的第一电极相对配置的第二电极上的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在上述处理室内除去上述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：第一灰化工序，向上述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，向上述第一电极施加高频电力，产生反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向上述第二电极施加高频电力的状态下，除去附着在上述处理室内壁上的反应生成物；和第二灰化工序，向上述处理室内供给灰化处理气体，不向上述第一电极施加高频电力，向上述第二电极施加高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向上述第二电极施加高频电力的状态下，除去上述抗蚀剂膜。

这样，也可以在第二灰化工序中不向第一电极施加高频电力，向第二电极施加高频电力，产生灰化处理气体的等离子体。由此，能够将灰化处理气体的等离子体聚集在被处理体的正上方，所以，能够增加灰化所需要的离子的产生量，能够更高速地进行抗蚀剂膜的灰化。

在这种情况下，在上述第二灰化工序中，向上述第二电极施加的

高频电力的频率优选为 13MHz 以上 40MHz 以下。另外，第二灰化工序中的上述处理室内的压力优选为 400mTorr 以下。

为了解决上述问题，根据本发明的第四方面，提供一种等离子体灰化方法，使用图案化的抗蚀剂膜作为掩模，对配置在处理室内、构成为能够重叠施加第一高频电力和频率比该第一高频电力低的第二高频电力的电极上的被处理体，实施蚀刻低介电常数膜的一部分的处理之后，在上述处理室内除去上述抗蚀剂膜，其特征在于，包括：第一灰化工序，向上述处理室内供给至少包含 CO_2 气体的反应生成物除去处理气体，向上述电极施加上述第一高频电力，产生反应生成物除去处理气体的等离子体，在不向上述电极施加第二高频电力的状态下，除去附着在上述处理室内壁上的反应生成物；和第二灰化工序，向上述处理室内供给灰化处理气体，向上述电极施加第一高频电力，产生灰化处理气体的等离子体，在向上述电极施加第二高频电力的状态下，除去上述抗蚀剂膜。由此，在具有重叠施加第一高频电力和频率比该第一高频电力低的第二高频电力的电极的处理室内运行第一灰化工序、第二灰化工序的情况下，也能够大幅度地降低对在被处理体上形成的低介电常数膜或底膜的损伤。

另外，上述第一灰化工序中的上述第一高频电力的频率优选为 13MHz 以上。在这种情况下，上述第一灰化工序中的上述第一高频电力的频率优选为 27MHz 以上。另外，上述第二灰化工序中的上述第一高频电力的频率优选为 13MHz 以上 100MHz 以下。在这种情况下，上述第二高频电力可以为 0W。另外，优选：在上述第二灰化工序中，上述第一高频电力的频率为 40MHz 以上，上述第二高频电力的频率为 13MHz 以下。由此，由于能够将高频电力的频率、处理室内压力设定在最合适的范围，所以，能够进一步降低第一灰化工序、第二灰化工序中对在被处理体上形成的低介电常数膜或底膜的损伤，在第二灰化工序中，能够更高速地进行灰化。

此外，在本说明书中，1Torr 是 $(101325/760)$ Pa，1mTorr 是 $(10^{-3} \times 101325/760)$ Pa，1sccm 是 $(10^{-6}/60)$ m^3/sec 。

如以上说明那样，根据本发明，能够提供一种能够将对在被处理体上形成的低介电常数膜（Low-k 膜）或底膜所造成的损伤抑制为低

于现有技术的等离子体灰化方法。

附图说明

图 1 是本发明的第一实施方式的等离子体处理装置的概略结构图。

图 2 是表示利用图 1 所示的等离子体处理装置进行蚀刻处理和灰化处理的晶片的膜结构的概略截面图。

图 3 是表示对图 2 所示的晶片进行蚀刻处理后的膜结构的概略截面图。

图 4 是表示对图 3 所示的晶片进行灰化处理后的膜结构的概略截面图。

图 5 是表示利用膜减少量来间接地测定第一灰化工序的反应生成物的除去量的结果的图。

图 6 是表示测定第一灰化工序后的处理室内的等离子体发光光谱的结果的图。

图 7 是判定第一灰化工序对 Low-k 膜的损伤程度的方法的说明图。

图 8 是表示第一灰化工序中使用的处理气体种类和 CD 偏移量的关系的图。

图 9 是表示第一灰化工序的处理室内压力和 CD 偏移量的关系的图。

图 10 是表示第一灰化工序的上部电力和 CD 偏移量的关系的图。

图 11 是表示第一灰化工序的电极间隔和 CD 偏移量的关系的图。

图 12 是表示第一灰化工序的处理气体流量和 CD 偏移量的关系的图。

图 13 是判断第二灰化工序对 Low-k 膜的损伤程度的方法的说明图。

图 14 是表示第二灰化工序的处理室内压力和 CD 偏移量的关系的图。

图 15 是表示本发明的第二实施方式的等离子体处理装置的构成例的截面图。

符号说明

100	等离子体处理装置
102	处理室
103	绝缘板
104	基座支撑台
105	基座（下部电极）
107	温度调节介质室
108	导入管
109	排出管
111	静电吸盘
112	电极
113	直流电源
114	气体通路
115	聚焦环
121	上部电极
122	绝缘材料
123	喷出孔
124	电极板
125	电极支撑体
126	气体导入口
127	气体供给管
128	阀门
129	质量流量控制器
130	处理气体供给源
131	排气管
132	闸阀
135	排气机构
200	晶片
202	光致抗蚀剂膜
204	防止反射膜
206	保护膜
208	低介电常数膜

210	槽
300	等离子体处理装置
302	处理室
306	下部电极
308	上部电极
309	气体喷出口
312	电力供给装置
330	磁铁
332	气体导入口
336	排气管
W	晶片

具体实施方式

下面，参照附图，详细地说明本发明的优选实施方式。在本说明书和附图中，对于具有实质上相同的功能结构的结构要素，赋予相同的符号，省略重复说明。

（第一实施方式的等离子体处理装置的构成例）

首先，参照附图，说明本发明的第一实施方式的等离子体处理装置的构成例。图1表示第一实施方式的等离子体处理装置100的概略结构。等离子体处理装置100是具有上部电极作为第一电极、同时具有下部电极作为与该第一电极相对配置的第二电极的所谓平行平板型的等离子体处理装置。

如图1所示，等离子体处理装置100具有由处理容器构成的处理室102，该处理容器由例如表面经过阳极氧化处理（氧化铝膜处理）的铝制成且成形为圆筒形状，该处理室102被接地。在处理室102内的底部，隔着陶瓷等绝缘板103，设置有助于载置被处理体例如半导体晶片（以下也称为“晶片”）W的大致圆柱状的基座支撑台104。在该基座支撑台104上，设置有构成下部电极的基座105。高通滤波器（HPF）106与该基座105连接。

在基座支撑台104的内部设置有温度调节介质室107。于是，温度调节介质（例如制冷剂）经过导入管108导入温度调节介质室107，进

行循环，从排出管 109 排出。通过这样的温度调节介质的循环，能够将基座 105 调整到期望的温度。

基座 105 的上侧中央部被成形为凸状的圆板状。在基座 105 上，设置有与晶片 W 大致相同形状的静电吸盘 111。静电吸盘 111 是在绝缘材料之间插入有电极 112 的结构。从与电极 112 连接的直流电源 113 对静电吸盘 111 施加例如 1.5kV 的直流电压。由此，晶片 W 被静电吸盘 111 静电吸附。

而且，在绝缘板 103、基座支撑台 104、基座 105 和静电吸盘 111 中，形成有用于向晶片 W 的背面供给传热介质（例如 He 气体等背面气体（backside gas））的气体通路 114。通过该传热介质，在基座 105 和晶片 W 之间进行热传递，将晶片 W 维持在规定的温度。

在基座 105 的上端周边部，以包围被载置在静电吸盘 111 上的晶片 W 的方式，配置有环状的聚焦环（focus ring）115。该聚焦环 115 由陶瓷或石英等绝缘性材料、或者导电性材料构成。通过配置聚焦环 115，蚀刻的均匀性提高。

另外，在基座 105 的上方，与该基座 105 大致平行地相对地设置有上部电极 121。该上部电极 121 通过绝缘材料 122 被支撑在处理室 102 的内部。上部电极 121 由构成与基座 105 的相对面的具有多个喷出孔 123 的电极板 124、和支撑该电极板 124 的电极支撑体 125 构成。电极板 124 由绝缘性材料或导电性材料形成。在本实施方式中，使用硅作为电极板 124 的构成材料。电极支撑体 125 例如由经过表面氧化铝膜处理的铝等导电性材料构成。此外，基座 105 和上部电极 121 的间隔能够调节。

在上部电极 121 的电极支撑体 125 的中央，设置有气体导入口 126。气体供给管 127 与该气体导入口 126 连接。处理气体供给源 130 通过阀门 128 和质量流量控制器 129 与该气体供给管 127 连接。

从处理气体供给源 130 供给例如用于等离子体蚀刻的蚀刻气体、用于灰化的后述的反应生成物除去气体和灰化气体等作为处理气体。在图 1 中，仅表示了 1 个由气体供给管 127、阀门 128、质量流量控制器 129 和处理气体供给源 130 等构成的处理气体供给系统，但是，等离子体处理装置 100 具有多个处理气体供给系统。例如， CF_4 、 O_2 、 N_2 、

CHF₃、CO₂、Ar、He 和 Xe 等处理气体分别独立地进行流量控制，并供给处理室 102 内。

排气管 131 与处理室 102 的底部连接，排气机构 135 与该排气管 131 连接。排气机构 135 具有涡轮分子泵等真空泵，将处理室 102 内调整到规定的减压气氛。另外，在处理室 102 的侧壁上设置有闸阀 132。通过打开该闸阀 132，能够向处理室 102 内搬入晶片 W 和从处理室 102 内搬出晶片 W。

第一高频电源 140 与上部电极 121 连接，在其供电线上插入有第一匹配器 141。另外，低通滤波器（LPF）142 与上部电极 121 连接。该第一高频电源 140 能够输出具有 50~150MHz 范围的频率的第一高频电力（等离子体发生用高频电力）。通过向上部电极 121 施加这样高频率的第一高频电力，能够在处理室 102 内形成处于理想的离解状态且高密度的等离子体，能够进行低压条件下的等离子体处理。第一高频电源 140 的第一高频电力的频率优选为 50~80MHz，典型地，使用图示的 60MHz 或者其附近的频率。

第二高频电源 150 与作为下部电极的基座 105 连接，在其供电线上插入有第二匹配器 151。该第二高频电源 150 能够输出具有几百 kHz~ 十几 MHz 范围的频率的第二高频电力（偏压发生用高频电力）。通过向基座 105 施加这样范围的频率的第二高频电力，能够不对晶片 W 造成损伤地施加适当的离子作用。第二高频电源 150 的第二高频电力的频率，典型地使用图示的 2MHz、3.2MHz、或 13.56MHz 等。在本实施方式中为 2MHz。

而且，第二高频电力通常作为偏压发生用高频电力使用，但是，在不施加第一高频电力而施加第二高频电力的情况下，也可以将第二高频电力用作为等离子体发生用高频电力。由此，能够使灰化处理气体的等离子体聚集在晶片正上方，所以，能够增加后述的灰化所需要的离子的产生量，能够更高速地进行抗蚀剂膜的灰化。

（晶片的膜结构的具体例子）

接着，参照图 2 说明利用图 1 所示的等离子体处理装置 100 进行蚀刻处理和灰化处理的晶片的膜结构的具体例子。

如图 2 所示，晶片 200 具有低介电常数膜（以下称为“Low-k 膜”）

208、保护膜 206、防止反射膜 (BARC: Bottom Anti-Reflective Coat) 204、和光致抗蚀剂膜 202 依次叠层的膜结构。此外, 在低介电常数膜 208 的下部, 除了由例如 SiCN 膜、SiC 膜等 SiC 材料构成的蚀刻停止膜之外, 也可以在构成晶片 200 主体的硅基板上形成例如 Cu (铜) 配线层等金属层、各种半导体层。

作为构成 Low-k 膜 208 的低介电常数材料, 例如使用多孔类 Low-k 膜 (多孔质 Low-k 膜)。为了应付与半导体集成电路的设计标准 (design rule) 的缩小相伴的配线延迟的问题等, 采用多孔类 Low-k 膜等多孔质结构作为层间绝缘膜。由此, 能够实现层间绝缘膜的进一步低介电常数化。

作为这样的多孔类 Low-k 膜, 有将 HSQ (Hydrogen-Silses-Quioxane)、MSQ (Methyl-hydrogen-Silses-Quioxane) 等具有硅氧烷结构的涂布类膜多孔质化后的膜、和将 SiOCH 膜等 CVD 膜多孔质化后的膜等。其中, SiOCH 膜也表述为 SiOC 膜, 通常包含 Si、O、C 和 H 作为构成元素。作为本实施方式中的 Low-k 膜 208, 使用由相对介电常数 $K=2.5$ 的 SiOCH 膜构成的多孔类 Low-k 膜, 其膜厚为 480nm。

上述那样的多孔质结构的涂布类膜例如像下面这样形成。即, 将包含绝缘膜构成材料的前体 (precursor) 和模板 (template) 的溶液旋涂到基板上之后, 利用热处理进行多孔质化而形成。另外, 多孔质结构的 CVD 膜通过适当地选择成膜气体等条件来形成。

另外, 多孔类 Low-k 膜将绝缘膜进行多孔质化, 所以与其它膜的密合性和膜强度等有可能降低。因此, 在使用多孔类 Low-k 膜作为 Low-k 膜 208 的情况下, 在其上部形成保护膜 206。作为保护膜 206, 例如有 SiCN 膜、SiO₂ 膜等。作为本实施方式中的保护膜 206, 使用 SiCN 膜, 其膜厚为 120nm。此外, 作为在晶片上形成的 Low-k 膜, 可举出多孔类 Low-k 膜为例, 但是不限于此。

构成光致抗蚀剂膜 202 的抗蚀剂材料, 例如是对 KrF 光 (波长 248nm) 感光的类型的材料, 其膜厚为 410nm。于是, 预先在光刻工序中按照线宽和线间宽度的比率为 1:2 将线宽为 200nm 的所谓线和间隔 (line-and-space) (槽 (trench)) 图案化。

在利用 KrF 光将光致抗蚀剂膜 202 曝光时, 防止反射膜 204 起到

抑制来自底层的反射光的功能。由此，能够进行更微细的图案化。此外，本实施方式中的防止反射膜 204 的膜厚是 60nm。

（对晶片进行的处理的具体例子）

在此，对使用图 1 所示的等离子体处理装置 100 对图 2 所示的晶片 200 进行的处理的具体例子进行说明。首先，将图 2 所示的晶片 200 搬入图 1 所示的等离子体处理装置 100 的处理室 102 中，对晶片 200 进行等离子体蚀刻处理。由此，防止反射膜 204、保护膜 206、Low-k 膜 208 被蚀刻，形成槽 210（参照图 3）。例如槽 210 的线宽和线间宽度的比率是 1:2，线宽是 200nm。接着，在相同的处理室 102 内对晶片 200 进行本发明的等离子体灰化处理。由此，除去抗蚀剂膜 202 和防止反射膜 204（参照图 4）。

在此，对上述等离子体蚀刻处理的具体例子进行说明。在此，例如通过依次运行第一~第三蚀刻工序，进行等离子体蚀刻处理。首先，在第一蚀刻工序中，使用图案化的光致抗蚀剂膜 202 作为掩模，进行防止反射膜 204 的蚀刻。作为进行该第一蚀刻工序时的处理条件，例如将处理室 102 内的压力调整为 50mTorr，将向上部电极 121 施加的高频电力设为 1000W，将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 100W。另外，使用 CF_4 作为处理气体，将其流量设为 100sccm。另外，将晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心（center）部为 10Torr、边缘（edge）部为 35Torr。将第一蚀刻工序的处理时间设为例如 60sec。

接着，在第二蚀刻工序中，使用图案化的光致抗蚀剂膜 202 作为掩模，进行保护膜 206 的蚀刻。作为进行该第二蚀刻工序时的处理条件，例如将处理室 102 内的压力调整为 50mTorr，将向上部电极 121 施加的高频电力设为 500W，将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 500W。另外，使用 C_4F_8 、Ar、 N_2 的混合气体作为处理气体，将各气体的流量比（ C_4F_8 的气体流量/Ar 的气体流量/ N_2 的气体流量）设为 5sccm/100sccm/100sccm。另外，将晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 35Torr。将第二蚀刻工序的处理时间设为例如 60sec。

接着，在第三蚀刻工序中，进行 Low-k 膜 208 的蚀刻。作为进行

该第三蚀刻工序时的处理条件，例如将处理室 102 内的压力调整为 75mTorr，将向上部电极 121 施加的高频电力设为 1000W，将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 300W。另外，使用 CF_4 、Ar 的混合气体作为处理气体，将各气体的流量比（ CF_4 的气体流量/Ar 的气体流量）设为 100sccm/100sccm。另外，将晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 35Torr。将第三蚀刻工序的处理时间设为例如 70sec。

通过由这样的第一~第三蚀刻工序进行的等离子体蚀刻处理，例如如图 3 所示，在 Low-k 膜 208 上形成槽 210。该槽 210 的线宽和线间宽度的比率例如为 1:2，线宽例如为 200nm。接着这样的等离子体蚀刻处理，在同一处理室 102 内，对晶片 200 进行以除去光致抗蚀剂膜 202 为目的的等离子体灰化处理。

但是，进行上述那样的等离子体蚀刻处理时，处理气体中包含的 F（氟）附着在处理室 102 的内壁上，逐渐地堆积成为氟聚合物。从该状态进行仅以除去光致抗蚀剂膜 202 为目的的等离子体灰化处理时，堆积在处理室 102 内壁上的氟聚合物会再次离解，对 Low-k 膜 208 进行蚀刻，槽的宽度和深度改变。

因此，在本实施方式的等离子体灰化处理中，主要分为下面两个工序来实施：将堆积在处理室 102 的内壁上的氟聚合物（例如 CF 类氟聚合物）等反应生成物除去的第一灰化工序；和除去光致抗蚀剂膜 202 的第二灰化工序。首先，通过实施第一灰化工序，将堆积在处理室 102 的内壁上的氟聚合物除去。由此，在接下来的第二灰化工序中，就不会发生氟聚合物再次离解而蚀刻 Low-k 膜 208。

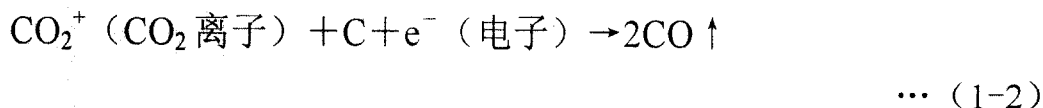
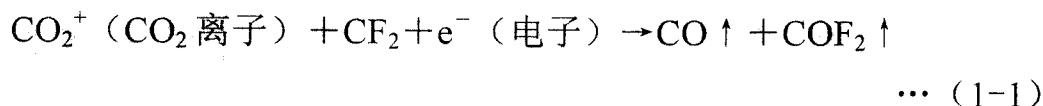
但是，在这样的等离子体灰化处理的第一灰化工序中，如果使用以往那样的以 O_2 气体为主体的处理气体作为反应生成物除去处理气体，则 Low-k 膜和该 Low-k 膜的底膜（例如蚀刻停止膜）容易受到损伤。例如在除去附着在处理室 102 的内壁上的氟聚合物时，氟的一部分由于在处理室 102 内产生的 O 自由基而再次离解并进入 Low-k 膜或底膜中，有可能或者削减 Low-k 膜或底膜，或者 Low-k 膜的膜质恶化而介电常数上升。另外，在第一灰化工序中，由于使用含有 O_2 的等离子体，Low-k 膜中含有的 C（碳原子）会因在处理室 102 内产生的 O

自由基而脱离等，Low-k 膜变质，结果有可能导致 Low-k 膜的介电常数（k 值）上升。

在这种情况下，通过将第一灰化工序的处理条件最优化以减小处理室 102 内的 O（氧）自由基密度，也能够抑制对 Low-k 膜或底膜的损伤，但是，进一步抑制对 Low-k 膜或底膜的损伤是有限度的。

因此，本发明人对第一灰化工序中使用的反应生成物除去处理气体进行重新研究而反复试验时，发现：即使在第一灰化工序中使用以 CO₂ 为主体的处理气体作为反应生成物除去处理气体，也能够与以 O₂ 为主体的处理气体同样地，充分除去堆积（沉积）在处理室 102 的内壁上的氟聚合物等反应生成物。

据推测：例如，将以 CO₂ 为主体的处理气体等离子体化时，会产生 CO₂⁺（CO₂ 离子），该 CO₂ 离子由于等离子体电位和处理室 102 内壁的电位差而被加速，与内壁碰撞，在内壁表面上分散，例如根据下述化学式（1-1）、（1-2）等的化学反应，气化为 CO 气体和 COF₂ 气体，从而将堆积在处理室 102 内壁上的氟聚合物（例如 CF 类氟聚合物）除去。



进一步可知：在第一灰化处理中，使用以 CO₂ 为主体的处理气体的情况，与使用以 O₂ 为主体的处理气体的情况相比，对 Low-k 膜或底膜的损伤的抑制效果较大。据推测这是因为：使用以 CO₂ 为主体的处理气体的情况与使用以 O₂ 为主体的处理气体的情况相比，难以产生 O 自由基，而且 CO₂ 非常稳定，其本身不具有使 C（碳原子）从 Low-k 膜等脱离的能力，所以，Low-k 膜或底膜难以受到损伤。

因此，本发明的等离子体灰化处理方法，在第一灰化工序中，使用以 CO₂ 气体为主体的处理气体作为反应生成物除去气体。由此，能够将对 Low-k 膜或底膜的损伤（例如对 Low-k 膜等的蚀刻、Low-k 膜的膜质的恶化等）抑制为低于现有技术。另外，通过进行第一灰化工序将堆积在处理室 102 的内壁上的氟聚合物等堆积物除去，在接着

进行的第二灰化工序中也使用以 CO_2 气体为主体的处理气体作为灰化处理气体，由此，能够可靠地发挥抑制对 Low-k 膜或底膜的损伤的效果。

而且，通过将第一灰化工序和第二灰化工序的处理条件中的其它参数最优化，能够进一步抑制对 Low-k 膜或蚀刻停止膜的损伤，结果，能够将 Low-k 膜 208 的膜质保持为更好的状态。

在此，表示出这样的等离子体灰化处理中适用的处理条件的一个例子。首先，作为进行等离子体灰化处理的第一灰化工序时的处理条件，例如将处理室 102 内的压力调整为 20mTorr、将上部电极 121 和基座 105 的间隔调整为 35mm、将向上部电极 121 施加的高频电力（例如频率 60MHz）设为 300W、将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 0W（即不向基座 105 施加高频电力）。另外，使用 CO_2 气体作为处理气体，将 CO_2 的气体流量设为 750sccm。而且，将晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心部为 15Torr、边缘部为 40Torr。另外，对于处理室 102 内的设定温度，将上部电极设为 60℃、将侧壁部设为 60℃、将下部电极设为 0℃。

作为进行第二灰化工序时的处理条件，例如将处理室 102 内的压力调整为 200mTorr、将上部电极 121 和基座 105 的间隔调整为 50mm、将向上部电极 121 施加的高频电力设为 0W（即不向上部电极 121 施加高频电力）、将向基座（下部电极）105 施加的高频电力（例如频率 2MHz）设为 300W。另外，使用 CO_2 气体作为处理气体，将其流量设为 700sccm。而且，将晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 35Torr。另外，对于处理室 102 内的设定温度，将上部电极设为 60℃、将侧壁部设为 50℃、将下部电极设为 40℃。

（关于第一灰化工序的反应生成物除去效果的实验）

在此，对在实际中通过使用以 CO_2 为主体的处理气体进行第一灰化工序，是否能够除去堆积在处理室 102 内壁上的氟聚合物等反应生成物的实验结果进行说明。在此，作为比较例，使用以 O_2 为主体的处理气体对第一灰化工序也进行同样的实验。该实验中，使用在晶片整个面上形成 SiO_2 膜的样品（以下称为“ SiO_2 覆盖样品（blanket sample）”），通过测定 SiO_2 的膜减少量，间接地测定堆积在处理室内壁

上的氟聚合物等反应生成物的除去量。即，利用：堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物由第一灰化工序除去的量越多， SiO_2 覆盖样品的 SiO_2 膜的膜减少量越少。

具体地说，首先，对作为模拟（dummy）基板而准备的硅基板，以与上述相同的处理条进行上述第一~第三蚀刻工序的等离子体蚀刻处理，由此，使氟聚合物等反应生成物堆积在处理室 102 的内壁上。接着，进行用于除去堆积在处理室 102 的内壁上的氟聚合物等反应生成物的第一灰化工序。

在第一灰化工序结束后，取出硅基板，作为代替，将预先已测定 SiO_2 膜厚的 SiO_2 覆盖样品搬入处理室 102 之后，将处理室 102 内的压力设为 15mTorr，将向上部电极 121 施加的高频电力（例如频率 60MHz）设为 300W，将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 400W，以 300sccm 的流量向处理室 102 内供给 O_2 气体，仅进行 60sec 时间的加工处理，测定 SiO_2 膜的膜减少量。

该实验的第一灰化工序中使用以 O_2 为主体的处理气体的情况下的处理条件如下。即，将处理室 102 内的压力调整为 20mTorr，将上部电极 121 和基座 105 的间隔调整为 35mm，将向上部电极 121 施加的高频电力（例如频率 60MHz）设为 300W，将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 0W（即不向基座 105 施加高频电力）。另外，使用 Ar 和 O_2 的混合气体作为处理气体，将各气体的流量比（Ar 的气体流量/ O_2 的气体流量）设为 550sccm/200sccm。而且，将 SiO_2 覆盖样品的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心部为 15Torr、边缘部为 40Torr。另外，对于处理室 102 内的设定温度，将上部电极设为 60℃、将侧壁部设为 60℃、将下部电极设为 0℃。

该实验的第一灰化工序中，使用以 CO_2 为主体的处理气体的情况下的处理条件为：将上述的使用以 O_2 为主体的处理气体的情况下的处理条件的处理气体，改变为 CO_2 气体单体，将 CO_2 气体的流量比设为 750sccm。

将这样得到的膜减少量的测定结果示于图 5。在图 5 中，圆圈表示的绘图（plot）是在第一灰化工序中使用 Ar 和 O_2 的混合气体作为处理气体的情况下的膜减少量，四角形表示的绘图是使用 CO_2 气体单体作

为处理气体的情况下的膜减少量。在该实验中，利用各处理气体仅运行 0sec（第一灰化工序前）、30sec、60sec 的各时间的第一灰化工序，测定膜减少量并绘图。例如运行 60sec 的第一灰化工序的情况下的膜减少量，利用 Ar 和 O₂ 的混合气体作为处理气体时为 30.3 埃，利用 CO₂ 气体单体作为处理气体时为 32.6 埃。

此外，图 5 中上侧的虚线是 SiO₂ 覆盖样品的 SiO₂ 膜的膜厚的初始值，即第一灰化工序前的膜厚（51.2 埃）。图 5 中下侧的虚线，是在没有进行等离子体蚀刻处理的清洁的处理室 102 中，使用 Ar 和 O₂ 的混合气体作为处理气体，仅进行例如 1 分钟的第一灰化工序的情况下的膜厚（27.0 埃）。因此，图 5 中上侧的虚线（51.2 埃）相当于将堆积在处理室的内壁上的氟聚合物等反应生成物除去前的膜厚，图 5 的下侧的虚线（27.0 埃）相当于将堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物完全除去后的膜厚。

根据图 5 所示的实验结果可知，使用 Ar/O₂ 的混合气体的情况和使用 CO₂ 气体单体的情况，膜减少量大致相同，所以，即使是使用 CO₂ 气体单体的处理气体，也能够与使用 Ar 和 O₂ 的混合气体的处理气体同样地除去堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物。

接着，说明在使用以 CO₂ 为主体的处理气体进行第一灰化工序后，测定处理室内的等离子体发光光谱的结果。在此，在图 5 所示的实验中，对利用使用 CO₂ 气体单体的处理气体仅运行 60sec 的第一灰化工序后的 SiO₂ 覆盖样品，当测定其 SiO₂ 膜的膜减少量时，测定产生 O₂ 等离子体时的处理室内的等离子体发光光谱，将结果示于图 6。

另外，作为比较例，对在处理室的内壁上不堆积氟聚合物等反应生成物的清洁的处理室内产生 O₂ 等离子体的情况，测定该处理室内的等离子体发光光谱，将结果重叠表示在图 6 中。即，在图 6 中，粗线表示的图是清洁的处理室的等离子体发光光谱，细线表示的图是在等离子体蚀刻处理后进行第一灰化处理后的处理室的等离子体发光光谱。

图 6 的纵轴为发光强度，横轴为波长。波长范围为 500nm~800nm。此外，等离子体发光光谱使用分光器测定。

根据图 6 所示的实验结果，在进行等离子体蚀刻处理后使用 CO₂

气体单体的处理气体进行第一灰化工序后的处理室，与在处理室内壁上不堆积氟聚合物等反应生成物的清洁的处理室的情况为大致相同的等离子体发光光谱，所以可知，通过使用以 CO_2 气体为主体的处理气体进行第一灰化工序，由于等离子体蚀刻处理而堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物被可靠地除去。而且，在处理室内也不残留其它元素，成为与清洁的处理室相同的状态。

（关于第一灰化工序的对 Low-k 膜的损伤的抑制效果的实验）

接着，说明对第一灰化工序的对 Low-k 膜的损伤的抑制效果进行的实验的结果。在此，对使用本实施方式的等离子体处理装置 100 进行上述等离子体蚀刻处理后的图 3 所示的晶片 200，实施第一灰化工序，测定对 Low-k 膜损伤的程度。

在本实验中，将作为样品的晶片 200 浸入氢氟酸（HF）液中，以此时的 Low-k 膜的浸蚀量为基准，来判定第一灰化工序对 Low-k 膜造成的损伤的程度。该判定方法利用了这样的性质：膜质良好的 Low-k 膜不溶于氢氟酸，而 C（碳原子）离解等组成变化后的 Low-k 膜溶解于氟酸。以下，参照图 7，对该判定方法进行详细地说明。

对图 2 所示的晶片 200 进行等离子体蚀刻处理时，如图 3 所示在晶片 200 的 Low-k 膜 208 上形成槽 210。接着，对图 3 所示的晶片 200 进行第一灰化工序。在该第一灰化工序中，光致抗蚀剂膜 202 未被除去，所以作为晶片 200 的膜结构，仍然与图 3 相同。将该第一灰化工序后的晶片 200 示于图 7（a）。

但是，将图 7（a）所示的第一灰化工序后的晶片 200 浸入氢氟酸液中时，在 Low-k 膜 208 的露出壁由于第一灰化工序而受到损伤的情况下，如图 7（b）所示，Low-k 膜 208 的露出壁溶解。

该溶解损失量 Δd 与 C（碳原子）等离解从而组成变化的 Low-k 膜 208 的范围对应，溶解损失量 Δd 越大，第一灰化处理对 Low-k 膜 208 造成的损伤越大。此外，如图 7 所示，溶解损失量 Δd 表现为槽的槽宽（或者孔的开口径）的变化（CD（Critical Dimensions：临界尺寸）偏移）。因此，在第一灰化工序的实验中，将溶解损失量 Δd 设为浸入氢氟酸液前的 Low-k 膜 208 的槽的槽宽（或者孔径） d_0 与浸入氢氟酸液后的 Low-k 膜 208 的槽的槽宽（或者孔径） d_1 的差（ $\Delta d = d_1 - d_0$ ）。

于是,将该溶解损失量 Δd 作为 CD 偏移量来判定 Low-k 膜的损伤程度。

对利用这样的 Low-k 膜损伤的判定方法,测定在第一灰化工序中使用以 CO_2 为主体的处理气体的情况下的 Low-k 膜的损伤 (CD 偏移量) 的结果进行说明。在此,作为比较例,也对等离子体蚀刻处理后第一灰化工序前的 CD 偏移量、和在第一灰化工序中使用以 O_2 为主体的处理气体的情况下的 CD 偏移量进行测定。

另外,在第一灰化工序中使用以 O_2 为主体的处理气体的情况下的处理条件如下。即,将处理室 102 内的压力设为 20mTorr,将向上部电极 121 施加的高频电力 (例如频率 60MHz) 设为 300W,将向基座 (下部电极) 105 施加的高频电力设为 0W (即不向基座 105 施加高频电力)。另外,使用 Ar 和 O_2 的混合气体作为处理气体,将各气体的流量比 (Ar 的气体流量/ O_2 的气体流量) 设为 550sccm/200sccm。而且,将第一灰化工序的处理时间设为 30sec。

另外,在第一灰化工序中使用以 CO_2 为主体的处理气体的情况下的处理条件为:将上述的使用以 O_2 气体为主体的处理气体的情况下的处理条件的处理气体改变为 CO_2 气体单体,将 CO_2 气体的流量设为 750sccm。而且,将第一灰化工序的处理时间设为 45sec。

将这样得到的 CD 偏移量的测定结果示于图 8。在图 8 中,将表示 Low-k 膜的损伤程度的 CD 偏移量用条形图表示。根据该图 8 所示的测定结果,以 CO_2 气体单体作为处理气体的第一灰化工序后的 CD 偏移量,降低到以 Ar 和 O_2 的混合气体作为处理气体的第一灰化工序后的 CD 偏移量的大致 50%。因此可知:使用 CO_2 气体单体作为处理气体的情况,与使用 Ar 和 O_2 的混合气体作为处理气体的情况相比,对 Low-k 膜损伤的抑制效果较大。

而且可知:以 CO_2 气体单体作为处理气体的第一灰化工序后的 CD 偏移量,与第一灰化工序前的 CD 偏移量大致相同,所以,在运行以 CO_2 气体单体作为处理气体的第一灰化工序的情况下,能够除去堆积在处理室内壁上的氟聚合物等反应生成物,而几乎不对 Low-k 膜造成损伤。

(关于第一灰化工序的其它参数的实验)

接着,一边改变灰化处理条件的各种参数,一边参照对图 3 所示

的等离子体蚀刻处理后的晶片 200 实施第一灰化工序的实验结果，对能够提高对 Low-k 膜 208 的损伤的降低效果的最佳处理条件进行说明。在该实验中，对处理室内压力、向上部电极施加的高频电力（上部电力）、上部电极 121 和基座（下部电极）105 的电极间隔、 $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{Ar})$ 流量比（%），分别设定 3 个等级，利用这些等级的组合，形成下述表 1 所示的灰化处理条件（NO1~NO9），利用各灰化处理条件（NO1~NO9）来运行第一灰化工序。

此外，对于晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力，中心部固定为 10Torr、边缘部固定为 35Torr，并且，对于处理室 102 内的设定温度，将上部电极固定为 60℃、将侧壁部固定为 50℃、将下部电极固定为 40℃。

【表 1】

	压力 (mTorr)	上部电力 (W)	电极间隔 (mm)	$\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{Ar})$ 流量比 (%)	第一灰化工序 处理时间(sec)	CD 偏移量 Δd (nm)
NO1	30	400	30	50	34.8	18.7
NO2	30	800	45	75	22.8	19.0
NO3	30	1200	60	100	16.0	15.3
NO4	20	400	45	100	42.0	27.0
NO5	20	800	60	50	27.6	21.9
NO6	20	1200	30	75	21.2	16.3
NO7	10	400	60	75	48.0	24.8
NO8	10	800	30	100	27.6	17.0
NO9	10	1200	45	50	26.0	16.0

对由这样的第一灰化工序的实验得到的结果进行说明。首先，将处理室内压力与 CD 偏移量的关系示于图 9。具体地说，图 9 是将在上述表 1 中处理室内压力的等级为 30mTorr、20mTorr、10mTorr 时的 CD 偏移量绘制成折线的图。即，在图 9 中，绘制了处理室内压力的各等级的 CD 偏移量的平均值。根据该图 9 的实验结果，在处理室内压力为 10 mTorr~30mTorr 的范围，CD 偏移量几乎相同，而且得到了能够将 CD 偏移量抑制为大致 20nm 以下的良好结果。因此，处理室内压力优选为 30 mTorr 以下。

接着，将向上部电极施加的高频电力（上部电力）与 CD 偏移量的关系示于图 10。具体地说，图 10 是将上述表 1 中的上部电力的等级为 400W、800W、1200W 时的 CD 偏移量绘制成折线的图。即，在图 10 中，绘制了上部电力的各个等级的 CD 偏移量的平均值。根据该图

10 的实验结果, 可知: 在上部电力为 400W~1200W 的范围, 具有上部电力越大, CD 偏移量越减少一些的趋势。而且得到了能够将 CD 偏移量抑制为大致 20nm 左右的良好结果。

关于该上部电力(等离子体发生用高频电力)及其频率, 只要是至少能够进行等离子体点火的程度就足够了。与此相对, 关于第一灰化处理中向下部电极施加的高频电力(偏压发生用高频电力), 优选不施加(为 0W)。

接着, 将上部电极和下部电极的电极间隔与 CD 偏移量的关系示于图 11。具体地说, 图 11 是将上述表 1 中的电极间隔的等级为 30mm、45mm、60mm 时的 CD 偏移量绘制成折线的图。即, 在图 11 中, 绘制了电极间隔的各个等级的 CD 偏移量的平均值。根据该图 11 的实验结果, 可知: 在电极间隔为 30mm~60mm 的范围, 具有电极间隔越变小, CD 偏移量越减少一些的趋势。而且得到了能够将 CD 偏移量抑制为大致 20nm 以下的良好结果。

接着, 将 $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{Ar})$ 流量比(%)与 CD 偏移量的关系示于图 12。具体地说, 图 12 是将上述表 1 中的 $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{Ar})$ 流量比(%)的等级为 50%、75%、100%时的 CD 偏移量绘制成折线的图。即, 在图 12 中, 绘制了 $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{Ar})$ 流量比(%)的各个等级的 CD 偏移量的平均值。根据该图 12 的实验结果, 可知: 在 $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{Ar})$ 流量比(%)为 50%~100%的范围, CD 偏移量几乎相同, 而且得到了能够将 CD 偏移量抑制为大致 20nm 以下的良好结果。另外, 根据该实验, 可知: 例如在第一灰化工序中, 不仅在使用 CO_2 气体单体的处理气体的情况下, 而且在使用 CO_2 和 Ar 的混合气体的情况下也能够与 CO_2 气体单体的情况同样地抑制 CD 偏移量。

(第二灰化工序的实验)

接着, 一边改变各种参数一边参照对图 3 所示的晶片 200 进行第二灰化工序后的实验结果, 说明用于将 Low-k 膜 208 的膜质保持为良好状态的最佳(或者最佳范围)的处理条件。此外, 不限于以下的特别记载, 用于发现第二灰化工序的最佳处理条件的实验, 在处理室 102 的内壁上没有堆积氟聚合物等反应生成物的、所谓的清洁的处理室 102 内, 放置形成有槽的晶片 200 来进行。这是为了使实验结果中不包含

第一灰化工序的影响。

在本实验中,与上述的第一灰化工序的实验的情况相同,将作为样品的晶片浸入氢氟酸(HF)液中,以此时的Low-k膜的浸蚀量为基准,来判定等离子体灰化处理对Low-k膜造成的损伤的程度。下面,参照图13对该判定方法进行详细说明。

对图3所示的晶片200进行第二灰化工序时,光致抗蚀剂膜202由该第二灰化工序除去,所以,作为晶片200的膜结构,成为如图4所示的一样。将该第二灰化工序后的晶片200示于图13(a)。

将图13(a)所示的第二灰化工序后的晶片200浸入氢氟酸液中时,在第二灰化处理中Low-k膜208受到损伤的情况下,如图13(b)所示,Low-k膜208的露出侧壁会溶解。

该溶解损失量 Δd 与C(碳原子)等离解从而组成变化的Low-k膜208的范围对应,与第一灰化工序的情况相同,溶解损失量 Δd 越大,等离子体灰化处理对Low-k膜208造成的损伤就越大。此外,如图13所示,溶解损失量 Δd 表现为槽的槽宽(或者孔的开口径)的变化(CD偏移)。实际上,槽(或者孔)的CD偏移在深度方向上有可能不同。因此,在第二灰化工序的实验中,测定浸入氢氟酸液后的Low-k膜208的上部槽宽(或者上部孔径) d_{1t} 、底部槽宽(或者底部孔径) d_{1b} 、和槽深度(或者孔深度) d_{1h} ,分别求出它们的溶解损失量 Δd 。具体地说,如果将浸入氢氟酸液前的Low-k膜208的槽宽(或者孔径)设为 d_{0t} 、将槽深度(或者孔深度)设为 d_{0h} ,则上部槽宽(或者上部孔径)、底部槽宽(或者底部孔径)、槽深度(或者孔深度)的溶解损失量、即CD偏移量 Δd_{1t} 、 Δd_{1b} 、 Δd_{1h} 分别为: $\Delta d_{1t}=d_{1t}-d_{0t}$ 、 $\Delta d_{1b}=d_{1b}-d_{0t}$ 、 $\Delta d_{1h}=d_{1h}-d_{0h}$ 。例如,将这些CD偏移量 Δd_{1t} 、 Δd_{1b} 、 Δd_{1h} 的平均值 Δd_1 判定作为Low-k膜的损伤程度。

(第二灰化工序的处理室内压力依赖性)

使用上述的判定方法,对关于第二灰化工序的处理室内压力依赖性的实验结果进行说明。在此,对使用本实施方式的等离子体处理装置100进行了上述等离子体蚀刻处理的图4所示的晶片200,改变处理室内压力来实施第二灰化工序,测定对Low-k膜造成的损伤程度(CD偏移量)和灰化速率(ashing rate)。

在该实验中,对将处理室内压力设为低压力 15mTorr 的情况、和设为高压力 200mTorr 的情况,进行第二灰化工序,测定 Low-k 膜 208 的 CD 偏移量 (Δd_{lt} 、 Δd_{lb} 、 Δd_{lh}) 和灰化速率 (AR)。将该实验结果示于下述表 2。

关于将处理室内压力设为高压力 200mTorr 进行第二灰化工序时的其它处理条件,如以下所述。即,将上部电极 121 和基座(下部电极) 105 的间隔调整为 55mm,将向上部电极 121 施加的高频电力设为 0W (即不向上部电极 121 施加高频电力),将向基座(下部电极) 105 施加的高频电力(例如频率 2MHz)设为 300W。另外,使用 CO₂ 作为处理气体,将其流量设为 700sccm。而且,将晶片 200 的背面冷却气体(背面气体)的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 35Torr。另外,关于处理室 102 内的设定温度,将上部电极设为 60℃、将侧壁部设为 50℃、将下部电极设为 40℃。将该第二灰化工序的处理时间设为 44sec。

另外,关于将处理室内压力设为低压力 15mTorr 进行第二灰化工序时的其它处理条件,如以下所述。即,将上部电极 121 和基座(下部电极) 105 的间隔调整为 55mm,将向上部电极 121 施加的高频电力(频率 60MHz)设为 500W,将向基座(下部电极) 105 施加的高频电力(频率 2MHz)设为 100W。另外,使用 CO₂ 气体作为处理气体,将其流量设为 300sccm。进一步,将晶片 200 的背面冷却气体(背面气体)的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 35Torr。另外,关于处理室 102 内的设定温度,将上部电极设为 60℃、将侧壁部设为 50℃、将下部电极设为 40℃。将该第二灰化工序的处理时间设为 66sec。

【表 2】

	处理室内压力(mTorr)			
	15		200	
	中心部	边缘部	中心部	边缘部
Δd_{lt}	20	18	9	12
Δd_{lb}	15	14	8	12
Δd_{lh}	6	7	4	13
Δd_l (平均值)	13.6	13	7	12.3
灰化时间(sec)	66		44	
AR(nm/min)	303.7		322.1	

根据上述表 2 所示的实验结果可知,在处理室内压力为 200mTorr

以下的范围, 处理室内压力高的, CD 偏移量变小, 对 Low-k 膜 208 造成的损伤也减少。另外, 处理室内压力为 200mTorr 的情况不言而喻, 即使将处理室内压力降低到 15mTorr 左右, CD 偏移量也成为优于现有技术的较低值。另外, 根据上述表 2 所示的实验结果可知, 处理室内压力高的, 灰化速率 (AR) 也变大, 能够以更高速率进行灰化。因此, 第二灰化工序的处理室内压力优选较高的。

另外, 对于由具有比晶片 200 的 Low-k 膜更低的介电常数值值的 Low-k 膜构成的其它样品(是具有由 SiC 膜构成的蚀刻停止膜、由 MSQ 膜构成的多孔类 Low-k 膜、SiO₂ 膜等硬掩模依次叠层的膜结构的晶片, 在多孔类 Low-k 膜上形成有槽), 与上述同样地改变处理室内压力实施第二灰化工序, 测定 CD 偏移量。但是, 此时的 CD 偏移量是使用具有蚀刻停止膜的样品求出的, 所以, 其作为第一灰化工序的实验中定义的槽宽(或者孔径)的变化量。将该结果示于图 14。在该实验中, 对于处理室内压力超过 200mTorr 的范围, 也实施第二灰化工序, 测定 CD 偏移量。

根据图 14 所示的实验结果可知, 处理室内压力直到 200mTorr 左右, 处理室内压力高的, CD 偏移量变小, 所以与表 2 所示的情况具有相同的趋势。但是, 可知: 如果处理室内压力超过 200mTorr, 则 CD 偏移量逐渐变大, 在 400mTorr 以上, CD 偏移量具有急剧变大的趋势。因此, 如上所述第二灰化工序的处理室内压力优选较高的, 但从抑制对 Low-k 膜 208 造成的损伤的效果的观点考虑, 处理室内压力优选小于 400 mTorr。

(第二灰化工序的第二高频电力的频率依赖性)

接着, 对在第二灰化工序中向基座(下部电极) 105 施加的第二高频电力的频率依赖性的实验结果进行说明。在此, 使用本实施方式的等离子体处理装置 100, 对与晶片 200 相同的样品, 再次改变第二高频电力的频率来实施第二灰化工序, 测定对 Low-k 膜造成的损伤的程度 (CD 偏移量) 和灰化速率。

在该实验中, 在将第二高频电力的频率设为 2MHz 的情况下、和设为 13.56Hz 的情况下, 进行第二灰化工序, 测定 Low-k 膜 208 的 CD 偏移量 (Δd_{1c} 、 Δd_{1b} 、 Δd_{1h}) 和灰化速率 (AR)。将该实验结果示于下

述表 3。

此外，关于将第二高频电力的频率设为 2MHz 进行第二灰化工序时的其它处理条件，如以下所述。即，将上部电极 121 和基座（下部电极）105 的间隔调整为 55mm，将向上部电极 121 施加的高频电力设为 0W（即不向上部电极 121 施加高频电力），将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 300W。另外，使用 CO₂ 气体作为处理气体，将其流量设为 700sccm。进一步，将晶片 200 的背面冷却气体（背面气体）的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 35Torr。另外，关于处理室 102 内的设定温度，将上部电极设为 60℃、将侧壁部设为 50℃、将下部电极设为 40℃。将该第二灰化工序的处理时间设为 44sec。该情况下的第二高频电力（2MHz、300W）的交流成分的波峰（peak）到波峰的一个周期的电压 V_{pp} 是 1300V。该 V_{pp} 与在处理室内激发的等离子体的状态、例如等离子体密度的变化相应地变化，所以能够作为等离子体状态的指标。

另外，关于将第二高频电力的频率设为 13.56MHz 进行第二灰化工序时的其它处理条件，将向基座（下部电极）105 施加的高频电力设为 1100W，将第二灰化工序的处理时间设为 21sec。除此以外的处理条件，与上述的将第二高频电力的频率设为 2MHz 的情况相同，所以省略其说明。该情况下的第二高频电力（13.56MHz、1100W）的交流成分的波峰（peak）到波峰的一个周期的电压 V_{pp} 是 1200V，与上述的将第二高频电力的频率设为 2MHz 的情况大致相同。

【表 3】

	第二高频电力的频率(MHz)			
	2		13.56	
	中心部	边缘部	中心部	边缘部
Δ d _{lt}	9	12	10	12
Δ d _{lb}	8	12	7	10
Δ d _{lh}	4	13	0	8
Δ d _l (平均值)	7	12.3	5.7	10
灰化时间(sec)	44		21	

根据上述表 3 所示的实验结果可知，在第二高频电力的频率为 13.56MHz 以下的范围，第二高频电力的频率高的，CD 偏移量减小少

许，对 Low-k 膜 208 造成的损伤也减小一些。另外，在第二高频电力的频率为 13.56MHz 以下的范围，在第二高频电力的频率是 13.56MHz 的情况下不言而喻，即使将频率降低到 2MHz 左右，CD 偏移量也为优于现有技术的较低值。另外，根据上述表 3 所示的实验结果可知，第二高频电力的频率高的，灰化时间变短，能够以更高速率进行灰化。因此，第二灰化工序的第二高频电力的频率优选较高的。

这样，据推测：第二高频电力的频率较高的能够以更高速率进行灰化，是因为频率越高，能够利用更多的离子（CO₂⁺等）进行灰化。即，频率越变高，等离子体密度也越高，所以，电流容易流动，电压值下降。因此，为了使电压值不下降，需要提高第二高频电力（功率）。在上述的具体例子中，将第二高频电力从 300W 提高到 1100W。该第二高频电力较大的，由等离子体产生的离子（CO₂⁺等）也增加，所以，能够利用更多的离子进行灰化。

这样，越提高第二高频电力的频率，越需要加大第二高频电力，越加大第二高频电力，越能更高速地进行灰化。此外，关于能够将该第二高频电力的大小加大到何种程度，依赖于等离子体处理装置的性能等，所以，作为现在实用的第二高频电力的频率，更优选为 13MHz~40MHz。

在本实施方式中，对使用 CO₂ 气体作为第二灰化工序的处理气体的情况进行了说明，但不限于此，也可以使用 O₂ 气体，另外，也可以使用 CO₂ 和 O₂ 的混合气体。

（等离子体灰化处理的优选处理条件）

基于以上的实验结果，将使用第一实施方式的等离子体处理装置 100 进行的等离子体灰化处理的最佳处理条件示于下述表 4 中。

【表 4】

	第一灰化工序	第二灰化工序
处理室内压力(mTorr)	30 以下	小于 400
处理气体	CO ₂ 或 CO ₂ 和 Ar 的混合气体	O ₂ 或 CO ₂ 或 O ₂ 和 CO ₂ 的混合气体
第一高频电力(上部电力)	频率任意	0W (或 27MHz 以上且低电力)
第二高频电力(下部电力)	0W	频率任意 (优选 13~40MHz)

如上述表4所示,在第一灰化工序中,处理室内压力优选为30mTorr以下。反应生成物除去处理气体优选为 CO_2 ,但也可以使用 CO_2 和Ar的混合气体。关于第一灰化工序的第一高频电力,只要是至少等离子体能够点火的电力就足够,该情况下的频率可以任意地设定。与此相对,第二高频电力优选为0W(不向下部电极施加)。

另外,在第二灰化工序中,处理室内压力优选为小于400mTorr。灰化处理气体可以使用 O_2 或 CO_2 或者它们的混合气体的任何一种。关于第二灰化工序的第一高频电力,最优选为0W(不向上部电极施加),如果施加第一高频电力,优选为尽可能低的电力且频率为27MHz以上。与此相对,第二高频电力的频率优选为13~40MHz,第二高频电力优选根据频率来决定。

通过在这样的处理条件下进行等离子体灰化处理,能够将对在晶片上形成的Low-k膜或底膜造成的损伤抑制为低于现有技术。特别地,第一灰化工序抑制对Low-k膜造成的损伤的效果较大。另外,在第二灰化工序中能够以更高速率进行灰化。

(第二实施方式的等离子体处理装置的构成例)

下面,参照附图,说明本发明的第二实施方式的等离子体处理装置的构成例。图15表示第二实施方式的等离子体处理装置300的概略结构。图15所示的等离子体处理装置300是如下类型的等离子体处理装置:向兼作载置台的一个电极(下部电极),重叠施加具有例如40MHz的较高频率的第一高频电力(等离子体发生用高频电力)和具有例如3.2MHz的较低频率的第二高频电力(偏压发生用高频电力)。这样类型的等离子体处理装置300,也能够适用本发明的等离子体灰化方法。

如图15所示,等离子体处理装置300具有由例如被接地且气密的处理容器304构成的处理室302。在处理室302内,能够上下移动地配置有兼作载置晶片W的载置台的导电性的下部电极306。下部电极306通过温度调节机构(未图示)被维持为规定温度,从传热气体供给机构(未图示)以规定的压力向晶片W和下部电极306之间供给传热气体。在与下部电极306的载置面相对的位置,形成有上部电极308。

另外,在处理室302的上部,形成有与气体供给源(未图示)连接的气体导入口332,以向处理室302内导入规定的处理气体。被导入

到处理室 302 内的处理气体，从在上部电极 308 上形成有多个的气体喷出口 309 导入到晶片 W 上。例如 CF_4 气体、 CHF_3 气体、 C_4F_8 气体、 O_2 气体、He 气体、Ar 气体、 N_2 气体、以及它们的混合气体可作为处理气体被导入到处理室 302 内。

在处理室 302 的下部设置有与排气阀和排气机构（未图示）连接的排气管 336。处理室 302 内通过该排气管 336 被抽真空，并被保持在规定的真空度、例如 50mTorr。另外，在处理室 302 的侧面，设置有磁铁 330，利用该磁铁 330，在处理室 302 的内壁附近形成用于将等离子体关在其中的磁场（多极磁场）。该磁场的强度是可变的。

供给 2 个频率重叠电力的电力供给装置 312 与下部电极 306 连接。电力供给装置 312 由供给第一频率的第一高频电力的第一电力供给机构 314、和供给比第一频率低的第二频率的第二高频电力的第二高频电力供给机构 316 构成。

第一电力供给机构 314 具有从下部电极 306 侧依次连接的第一滤波器 318、第一匹配器 320、和第一电源 322。第一滤波器 318 防止第二频率的电力成分侵入到第一匹配器 320 侧。第一匹配器 320 匹配第一高频电力成分。第一频率例如为 100MHz。

第二电力供给机构 316 具有从下部电极 306 侧依次连接的第二滤波器 324、第二匹配器 326、和第二电源 328。第二滤波器 324 防止第一频率的电力成分侵入到第二匹配器 326 侧。第二匹配器 326 匹配第二高频电力成分，第二频率例如为 3.2MHz。

在上述这样构成的等离子体处理装置 300 中，由于电力供给装置 312 输出的 2 种高频电力、和磁铁 330 形成的水平磁场，导入处理室 302 内的处理气体变为等离子体状态，利用由于产生的自偏压而被加速的离子和自由基的能量，对晶片 W 进行蚀刻处理和灰化处理。

（对晶片实施处理的具体例）

以上那样构成的本实施方式的等离子体处理装置 300，与图 1 所示的第一实施方式的等离子体处理装置 100 同样地，对例如图 3 所示的晶片 200 进行蚀刻处理，并在同一处理室内连续进行灰化处理。

在此，对上述等离子体蚀刻处理的具体例进行说明。在此，例如通过依次运行第一~第三蚀刻工序，进行等离子体蚀刻处理。首先，在

第一蚀刻工序中，使用图案化的光致抗蚀剂膜 202 作为掩模，进行防止反射膜 204 的蚀刻。作为进行该第一蚀刻工序时的处理条件，例如将处理室 302 内的压力调整为 10mTorr，将从第一电源 322 向下部电极 306 施加的第一高频电力（例如 100MHz）设为 1500W，将从第二电源 328 向下部电极 306 施加的第二高频电力（例如 3.2MHz）设为 0W（即不施加第二高频电力）。另外，使用 CF_4 作为处理气体。

接着，在第二蚀刻工序中，使用图案化的光致抗蚀剂膜 202 作为掩模，进行保护膜 206 和 Low-k 膜 208 的蚀刻。作为进行该第二蚀刻工序时的处理条件，例如将处理室 302 内的压力调整为 50mTorr，将从第一电源 322 向下部电极 306 施加的第一高频电力（例如 100MHz）设为 2000W，将从第二电源 328 向下部电极 306 施加的第二高频电力（例如 3.2MHz）设为 200W。另外，使用 CF_4 、Ar 的混合气体作为处理气体。

通过实施以上的第一和第二蚀刻工序，例如如图 3 所示，在 Low-k 膜 208 上形成槽 210。接着这样的等离子体蚀刻处理，在同一处理室 302 内，对晶片 200 实施以除去光致抗蚀剂膜 202 为目的的等离子体灰化处理。

根据使用这样的等离子体处理装置 300 向下部电极重叠施加 2 种高频电力的等离子体处理方法，能够独立控制等离子体密度和偏压。而且，仅向下部电极施加高频电力，不需要向上部电极施加高频电力，所以具有装置构造不复杂的优点。

但是，利用这样的向下部电极重叠施加 2 种高频电力的等离子体处理方法，使用含 F（氟）的处理气体，以抗蚀剂膜作为掩模对 Low-k 膜进行蚀刻之后，在相同的处理室内，如果使用以 O_2 为主体的处理气体进行抗蚀剂膜的灰化，则即使将第二高频电力设为 0W，也会由第一高频电力产生偏压。在灰化中，上述的等离子体蚀刻处理中使用的氟残留在处理室内，氟由于偏压而向 Low-k 膜及其底膜方向加速，有可能削减 Low-k 膜或底膜。

这一点，根据本发明的等离子体灰化处理，在第一灰化工序中使用以 CO_2 为主体的处理气体除去残留在处理室内的氟之后，能够在第二灰化工序中除去抗蚀剂膜，所以，能够抑制对 Low-k 膜或底膜造成

的损伤。

(第一高频电力和第二高频电力)

另外, 在使用这样的向下部电极施加 2 种不同频率的电力的类型的等离子体处理装置 300, 进行等离子体灰化处理的情况下, 优选如下设定第一高频电力和第二高频电力。

首先, 优选将第一灰化工序的第一高频电力的频率设为即使处理室内压力为 30mTorr 以下的低压也能够进行等离子体点火的程度的频率。具体地说, 优选将频率设为 13MHz 以上。此外, 第一高频电力优选根据频率进行设定。另外, 第一灰化工序的第二高频电力优选为 0W。

另外, 第二灰化工序的第一高频电力的频率优选为 13MHz~40MHz。在这种情况下, 优选将第二高频电力设为 0W, 但也可以施加第二高频电力。在这种情况下, 将第一高频电力设为 13.56MHz、将第二高频电力设为 0W 时对 Low-k 膜 208 所造成的损伤, 与上述的等离子体处理装置 100 中将向下部电极施加的第二高频电力设为 13.56 MHz 的表 3 所示的实验结果相同。由此, 也能够将对 Low-k 膜 208 造成的损伤抑制为低于现有技术, 能够缩短灰化时间, 以更高速率进行灰化。

另外, 由于等离子体处理装置 300 中向下部电极施加第一高频电力, 所以可以将第二灰化工序的第一高频电力的频率设为 40MHz 以上。这是因为例如以下的理由。即, 在图 15 所示的等离子体处理装置 300 中, 由于向下部电极施加第一高频电力, 所以等离子体聚集在晶片的正上方, 因此, 与如图 1 所示的等离子体处理装置 100 那样向上部电极施加的情况相比, 离子增加数变多。

在这种情况下, 灰化主要由该离子进行, 但由于离子在晶片表面失去能量, 所以在晶片上形成的膜中, 难以受到灰化的影响。因此, 即使提高向下部电极施加的第一高频电力的频率从而提高第一高频电力的功率, Low-k 膜 208 也难以受到灰化的影响。

与此相对, 如果将向图 1 所示的等离子体处理装置 100 的上部电极 121 施加的第一高频电力的频率设为 40MHz 以上从而提高第一高频电力的功率, 那么对 Low-k 膜 208 造成的损伤就会变大。这是由于例如以下的理由。即, 由于向上部电极 121 施加第一高频电力以产生等

离子体，所以，在上部电极 121 附近等离子体稠密，在离开上部电极 121 的晶片附近等离子体稀薄。因此，在上部电极 121 附近容易产生自由基，但是由于自由基寿命较长，所以在晶片附近也变多。

利用自由基进行灰化的情况，与上述离子不同，不仅在晶片表面灰化，而且也灰化到膜中。这样，如果提高向上部电极施加的第一高频电力的功率，那么自由基变多，对 Low-k 膜 208 所造成的损伤就会变大。此外，可认为：在提高向下部电极施加的第一高频电力的功率的情况下，自由基也增加，灰化速率变大，灰化时间缩短，所以难以受到 Low-k 膜 208 受到损伤那样的影响。

此外，在将第二灰化工序的第一高频电力的频率设为 40MHz 以上的情况下，等离子体密度急剧上升，所以，为了增大离子能量，优选将第二高频电力的频率设定为 13MHz 以下来加速 (assist)。但是，根据第一高频电力的频率，也可以将第二高频电力的频率设为 0W。

在此，说明了将第一高频电力的频率设为 100MHz、将第二高频电力的频率设为 3.2MHz 来实施第二灰化工序的实验结果。在此，使用本实施方式的等离子体处理装置 300 对图 4 所示的晶片 200 实施上述第二灰化工序，测定对 Low-k 膜造成的损伤的程度 (CD 偏移量) 和灰化速率。将该实验结果示于下述表 5。

此外，关于该实验中进行第二灰化工序时的其它处理条件，如下所述。即，将处理室内压力设为 50mTorr，将向下部电极施加的第一高频电力设为 400W，将向下部电极施加的第二高频电力设为 300W。另外，使用 CO₂ 作为处理气体，将其流量设为 700sccm，将磁场强度设为 300G。而且，将晶片 200 的背面冷却气体 (背面气体) 的压力设为中心部为 10Torr、边缘部为 50Torr。另外，关于处理室 102 内的设定温度，将上部电极设为 50℃、将侧壁部设为 60℃、将下部电极设为 40℃。将该第二灰化工序的处理时间设为 44sec。

【表 5】

	第一高频电力（100MHz） 第二高频电力（3.2MHz）	
	中心部	边缘部
Δd_{lt}	17	12
Δd_{lb}	5	2
Δd_{lh}	0	0
Δd_l （平均值）	7.3	4.7
AR（nm/min）	370.6	

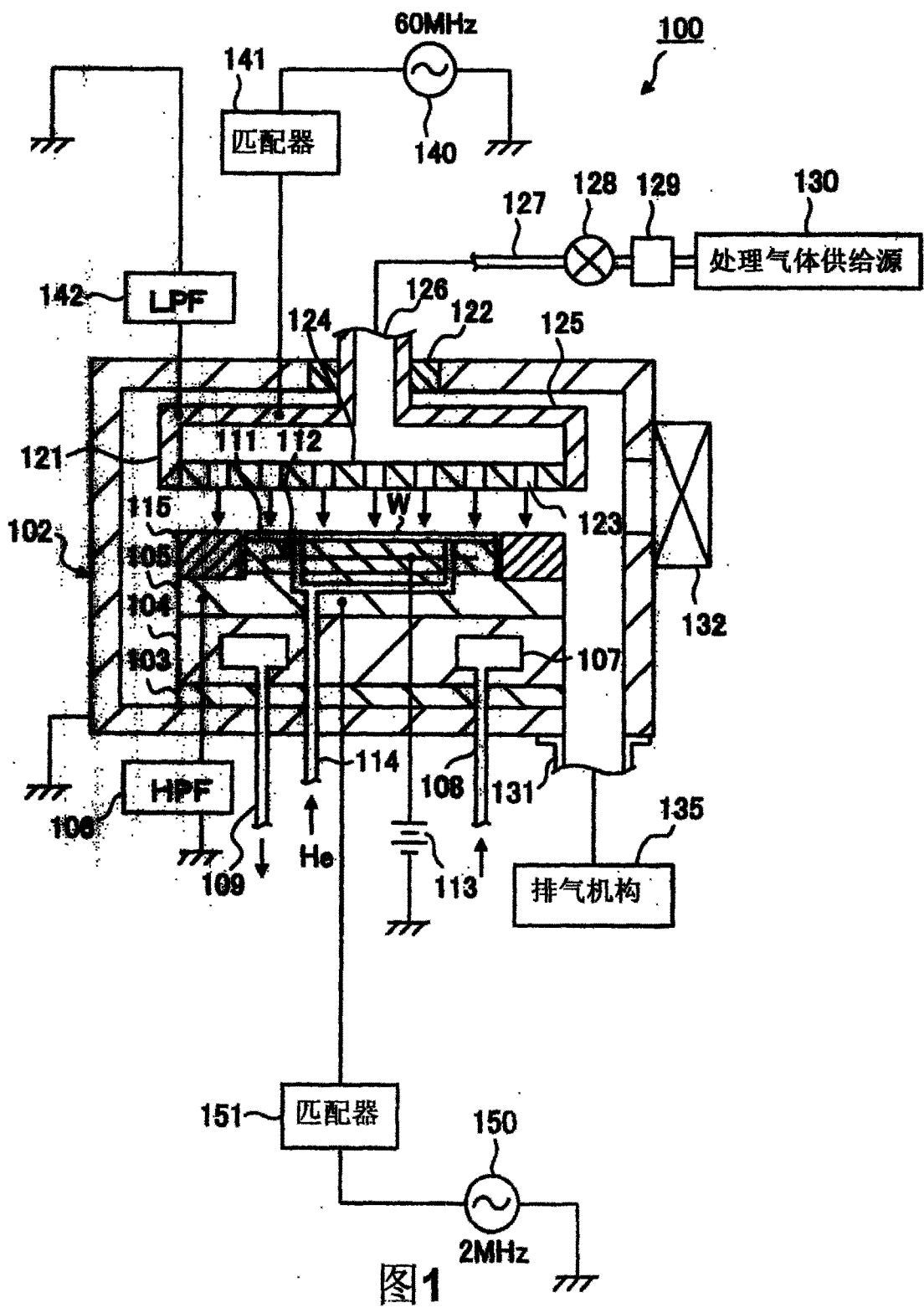
根据上述表 5 所示的实验结果可知：即使将第一高频电力提高为 100MHz，CD 偏移量也充分小，对 Low-k 膜 208 所造成的损伤也小。另外，根据上述表 5 所示的实验结果可知：灰化速率（AR）也变大，能够以更高速率进行灰化。因此，在等离子体处理装置 300 中，优选将第二灰化工序的第一高频电力的频率设为 40MHz 以上。

此外，关于在等离子体处理装置 300 中进行等离子体灰化处理时的除了第一高频电力和第二高频电力以外的处理条件，例如处理室内压力、处理气体等的最佳范围，与图 1 所示的等离子体处理装置 100 的情况下大致相同，所以省略说明。

以上，参照附图说明了本发明的优选实施方式，但不言而喻，本发明不限于这些例子。应当明白：本领域技术人员在权利要求书记载的范畴内，能够想到的各种变更例或修正例，都是显而易见的，这些当然也属于本发明的技术范围。

产业上的可利用性

本发明能够适用于除去被处理体上的抗蚀剂膜的等离子体灰化方法。



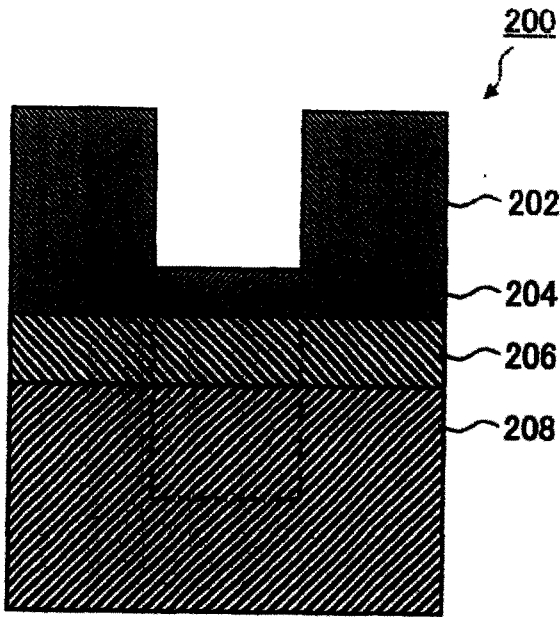


图2

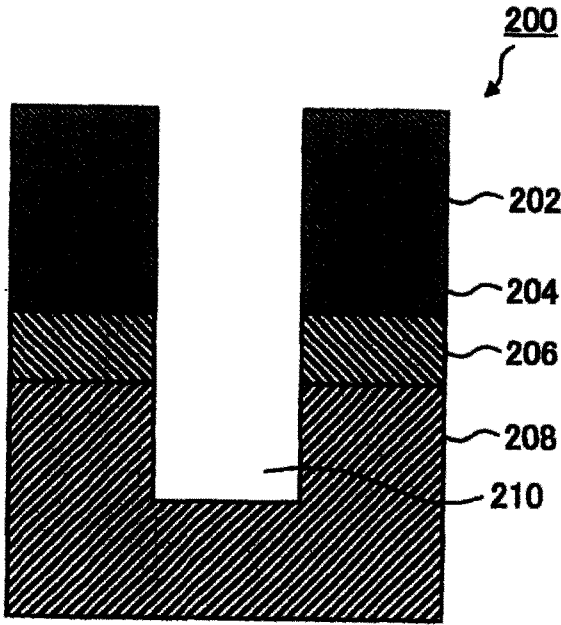


图3

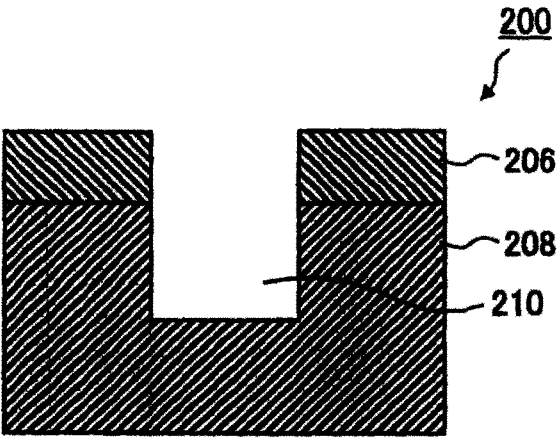


图4

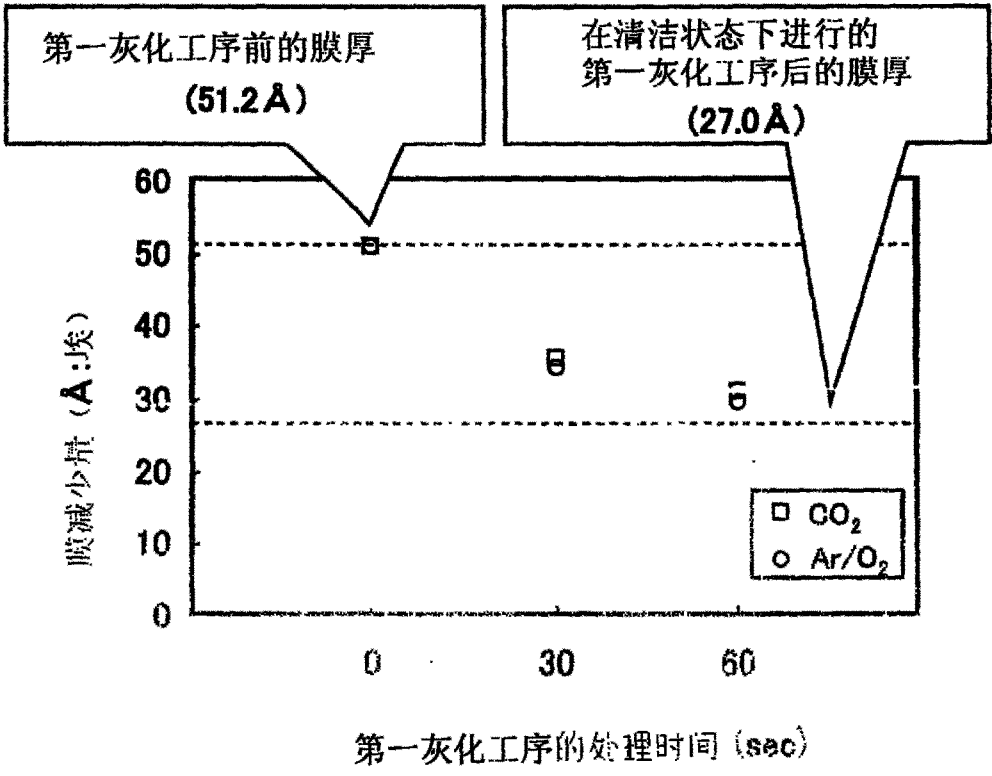


图5

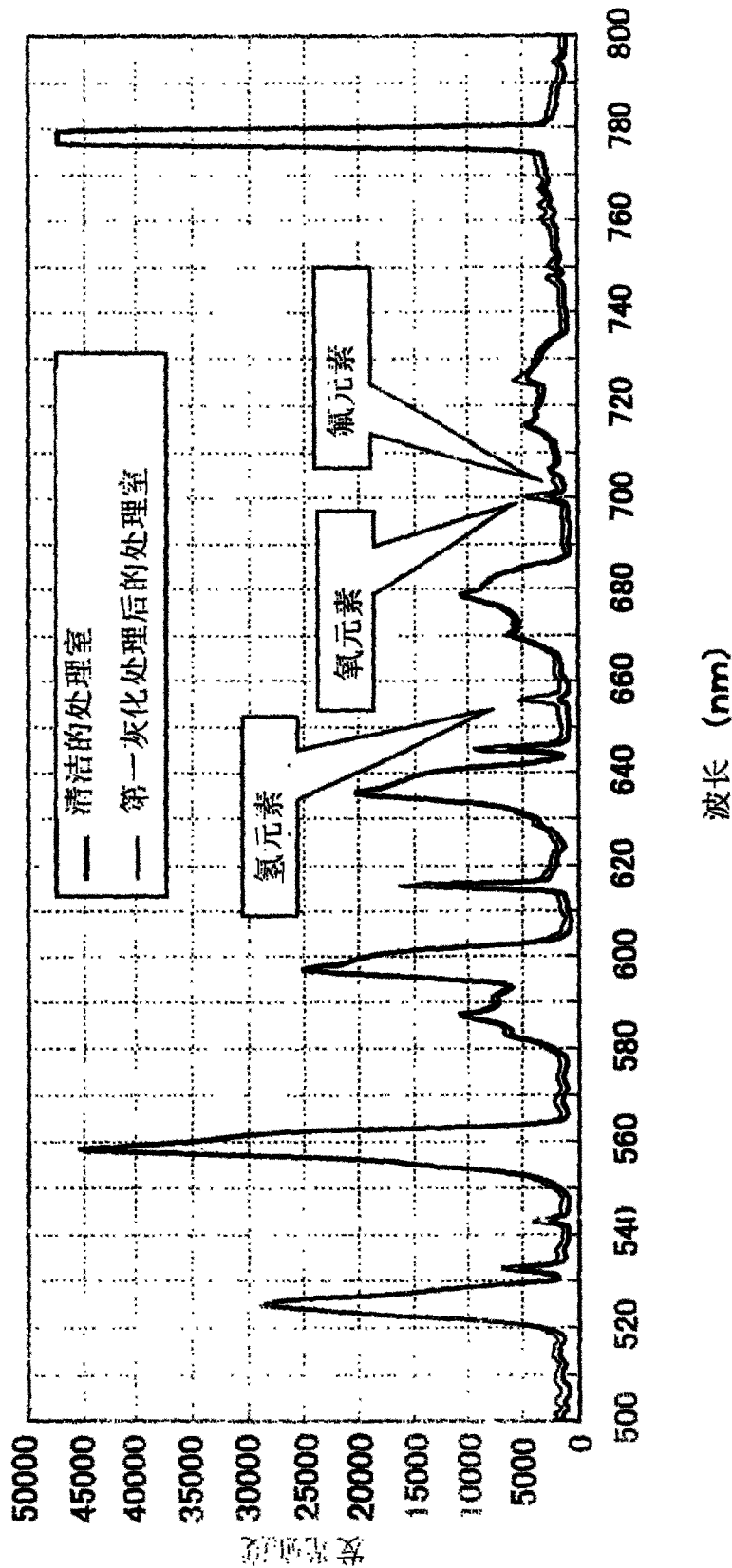


图6

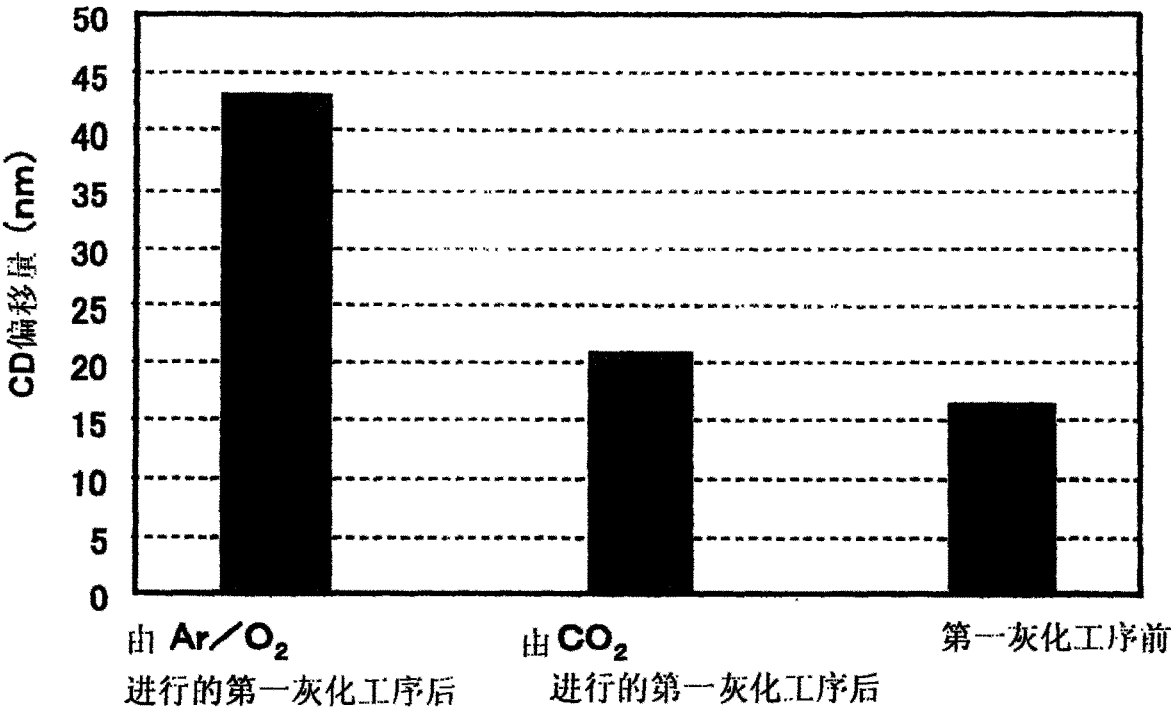


图8

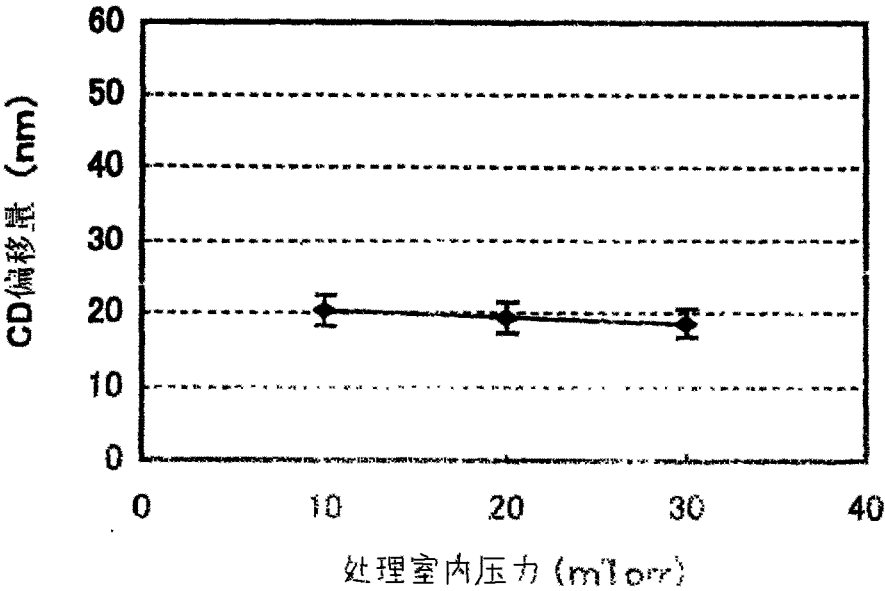


图9

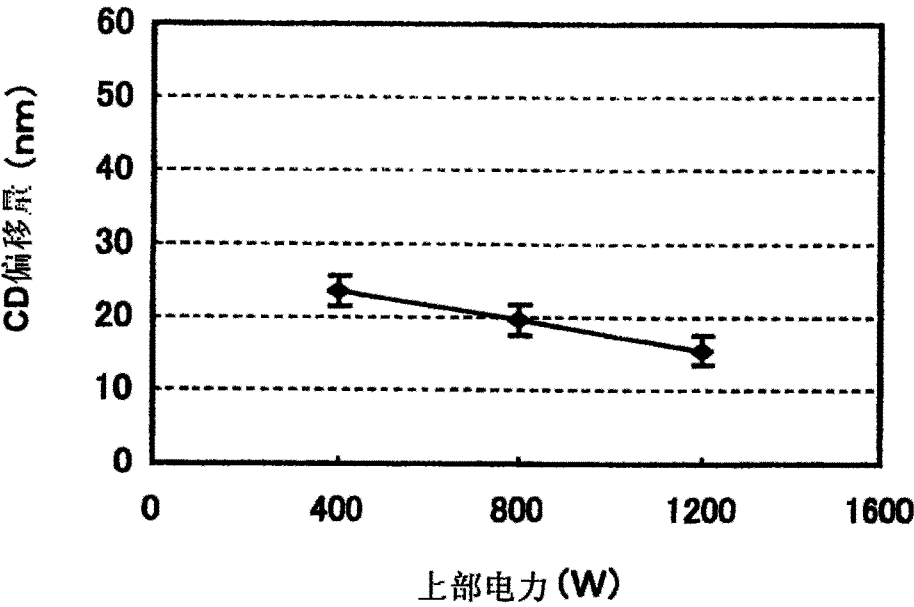


图10

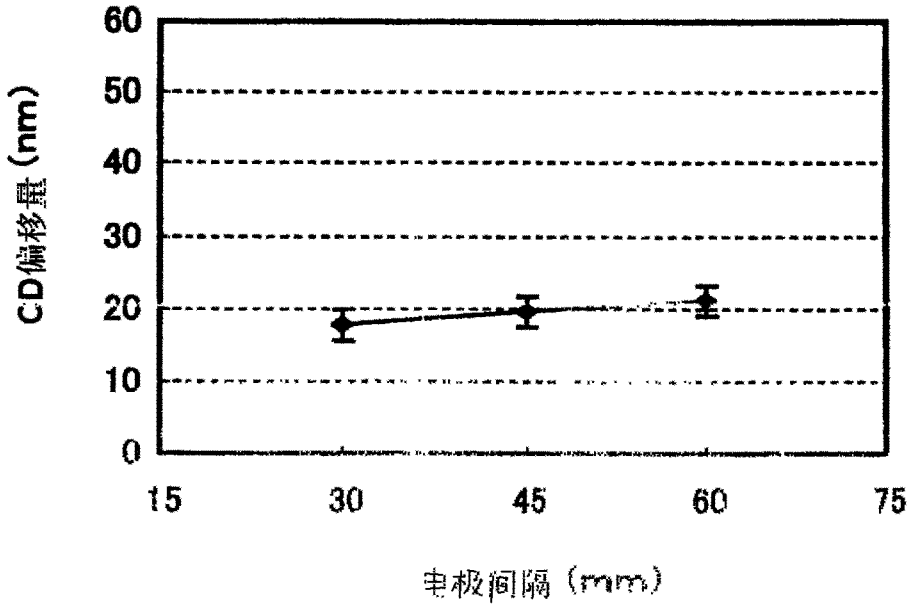


图11

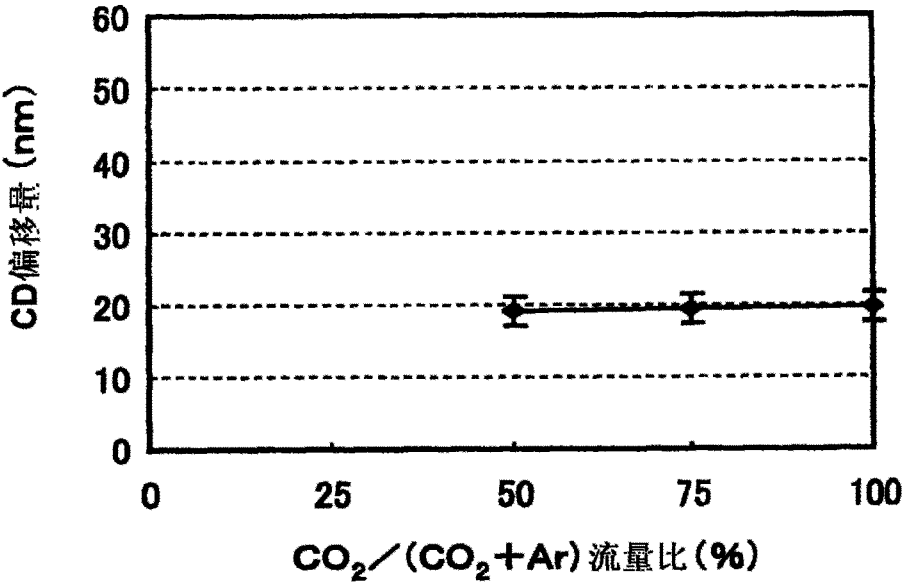


图12

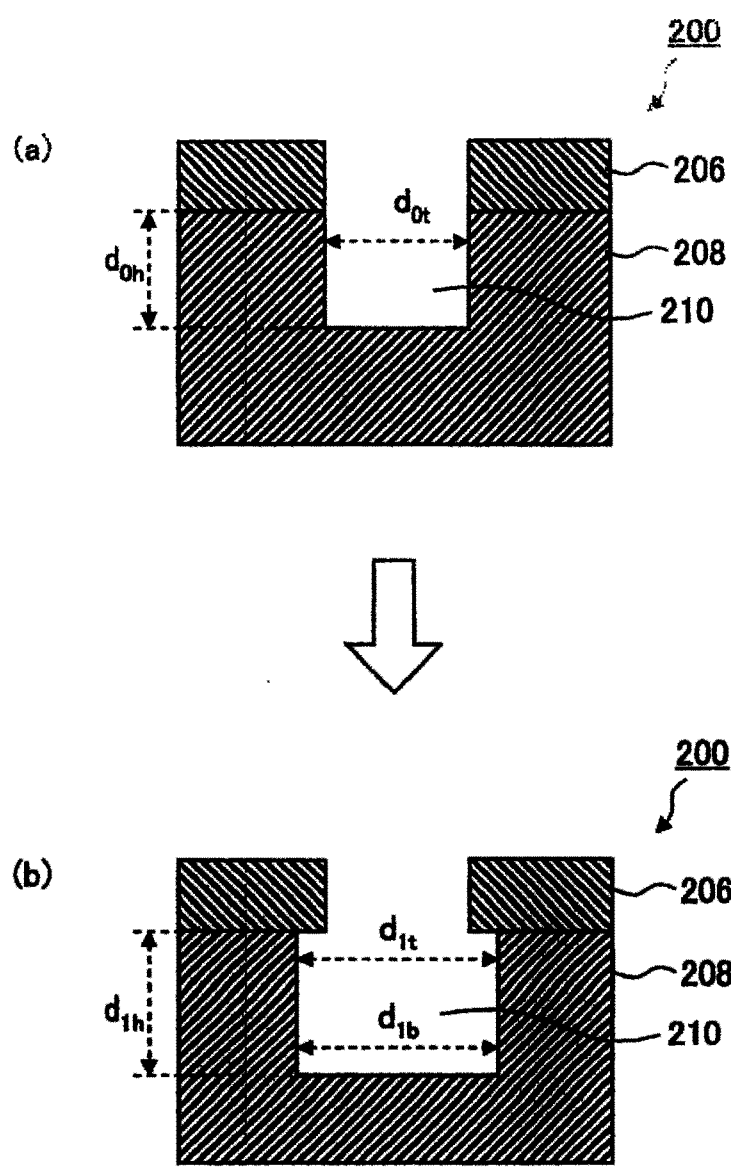


图13

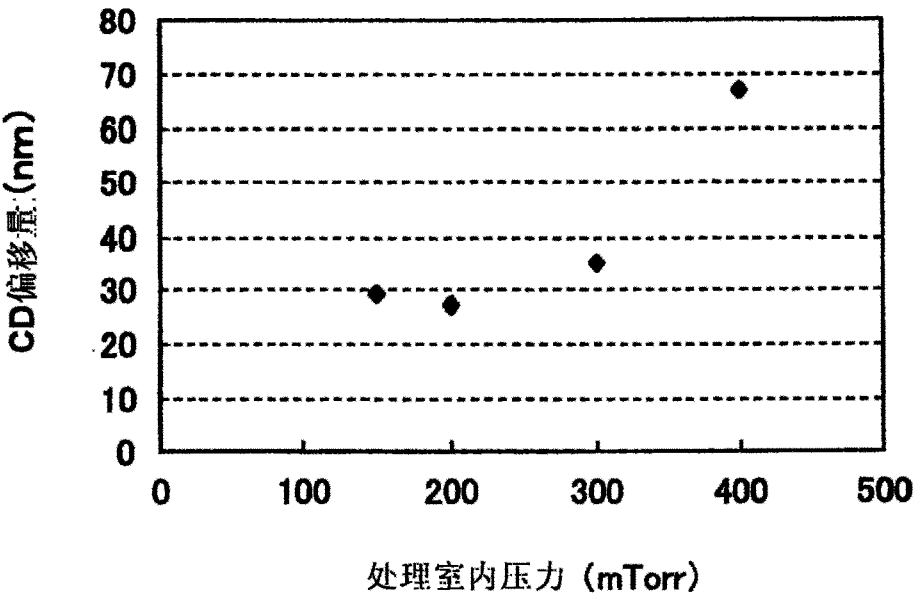


图14

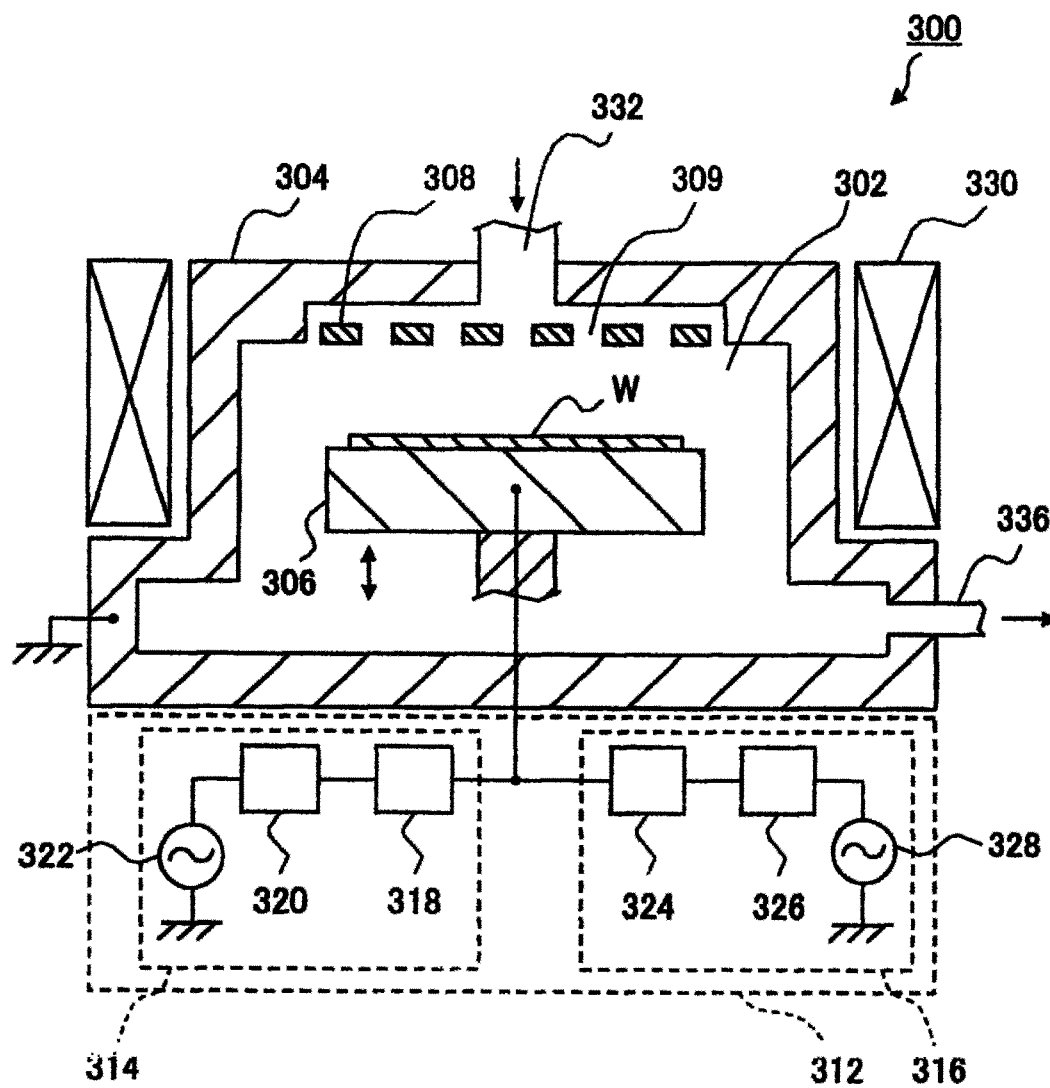


图 15