

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95121889

※申請日期：95.6.19

※IPC 分類：C23C 16/513, 16/54

C25D 11/02

G02F 1/33

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬構件之保護膜構造及利用此保護膜構造之金屬構件與利用此保護膜構造之半導體或平面顯示器製造裝置

PROTECTION FILM STRUCTURE FOR A METAL MEMBER, METAL PARTS USING THE PROTECTION FILM STRUCTURE, AND SEMICONDUCTOR OF FLAT DISPLAY PRODUCTION APPARATUS USING THE PROTECTION FILM STRUCTURE

二、申請人：(共 3 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 國立大學法人 東北大學 / TOHOKU UNIVERSITY
2. 三菱化學股份有限公司 / MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
3. 日本陶瓷科技股份有限公司 / NIHON CERATEC CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 吉本 高志 / YOSHIMOTO, TAKASHI
2. 富澤 龍一 / TOMIZAWA, RYUICHI
3. 武井 明 / TAKEI, AKIRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國宮城縣仙台市青葉區片平二丁目 1 番 1 號
1- 1, Katahira 2-chome, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi, Japan
2. 日本國東京都港區芝五丁目 33 番 8 號
33-8, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan
3. 日本國宮城縣仙台市泉區明通 3 丁目 5 番
5, Ake-Dori 3-chome, Izumi-ku, Sendai-shi, Miyagi, Japan

國 籍：(中文/英文) 1.~3. 日本/JP

三、發明人：(共 8 人)

1.姓 名：(中文/英文) 大見 忠弘 / OHMI, TADAHIRO

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

2.姓 名：(中文/英文) 白井 泰雪 / SHIRAI, YASUYUKI

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

3.姓 名：(中文/英文) 森永 均 / MORINAGA, HITOSHI

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

4.姓 名：(中文/英文) 河瀬 康弘 / KAWASE, YASUHIRO

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

5.姓 名：(中文/英文) 北野 真史 / KITANO, MASAFUMI

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

6.姓 名：(中文/英文) 水谷 文一 / MIZUTANI, FUMIKAZU

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

7.姓 名：(中文/英文) 石川 誠 / ISHIKAWA, MAKOTO

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

8.姓 名：(中文/英文) 岸 幸男 / KISHI, YUKIO

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

受理國家(地區)：日本 JP

申請日期：2005 年 6 月 17 日

申請案號：特願 2005-178611

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在半導體或平面顯示器的製造領域中所使用，關於以電漿處理所進行的化學氣相沉積（CVD）或反應性離子蝕刻（RIE）等的基板處理裝置。特別是有關於一種處理裝置，在製造過程中，於處理室(process chamber)內壁等，與製程流體相接觸的區域中形成一薄膜，此薄膜可抑制因為反應合成物沉積、腐蝕而產生的金屬污染等，及適用於蝕刻處理；以及使用於此等處理裝置之保護膜構造。

【先前技術】

習知的半導體生產技術，都是以少樣多量生產方式為主，例如可以生產 DRAM 等的記憶體為代表。以數千億日元的龐大投資，其規模係每個月處理基板的產量可高達數萬片。然而，在資訊家電用的系統 LSI，這類生命週期產量非常少的產品，卻無法達到規模經濟。因此，對於上述的此等產品，業界也希望能夠獲得高額的利潤，因此針對建構階段投資型小規模半導體生產方式的需求，也愈來愈強烈。由於目前的半導體製造裝置僅有單一功能，因此如果要少型號大量生產的話，勢必會造成設置的機台數增加，以及投資金額暴增的問題，從而完全無法建構小規模的生產線。因此，目前的困難即在於若不能以單一的基板處理裝置進行複數個製程處理的話，就不容易實現小規模的生產線。

此外，另外一種愈來愈常見的做法是，為了在 300 mm ϕ 或公尺角的大口徑基板的平面上，進行均等的 CVD 製程處理，因此藉由在處理室內，於基板的正上方設置具有氣體噴出口的噴灑頭 (shower head)，用以促使氣體可在基板表面更為平均地進行擴散，此種例子也不斷增加。此外，藉由以金屬材料製造噴灑頭的方式，可將噴灑頭自身作為接地(ground)面，使其向處理基板側產生自偏壓(self bias)，進行 RIE。藉由此種設置金屬材質的噴灑頭之方式，

即可製造出以一台處理腔室就可處理複數個製程的裝置。

在同一基板處理室中，依序切換不同的氣體種類，進行不同的製程處理時，包含氣體供應噴灑頭在內，構成腔室內的材料乃係重要的要素之一。為了要將 CVD 或 RIE、氧化、氮化等的製程整合在一個基板處理室進行，因此，在每個製程階段，使腔室回復到初始狀態的清潔(cleaning)步驟就顯得相當重要。就清潔氣體而言，無論是電漿清潔或是無電漿清潔，都是以使用氟系的氣體為主。此時，在製造上較佳的方法是使製程的處理室或排氣系統等，維持在 250~500°C 的溫度狀態下進行。然而，在此等溫度之下所構成的金屬材料，無法避免地會產生腐蝕的情況，而腐蝕則係造成在處理基板表面產生金屬污染的原因。此外，因為在 RIE 中不但會使用氟素氣體作為蝕刻氣體，在金屬材料的加工中也會使用氟素氣體，所以在 RIE 裝置中的 Al 合金或是不鏽鋼這種金屬材料的表面處理，就變成了不可或缺的步驟。例如，就 Al 合金的情況而言，傳統上係使用酸性的化學生成液進行陽極氧化，比較常見的方法係採用形成數十 μm ，且為多孔狀 (Porous) 的厚鋁氧化皮膜之氧化鋁膜(Alumite)處理。然而，因為此氧化鋁膜皮膜係多孔狀結構，所以其有效表面積非常大，從而會產生大量的水分以及有機物釋放氣體，造成製程的過程中發生污染(contamination)，以及在維修之後，啟動真空裝置的時候，真空度無法有效提昇等結果，導致停工時間(down time)長期化的問題。

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明之目的，在於提供一種保護表面的皮膜構造，其具有優秀的抗腐蝕性，對於在半導體或平面顯示器的製造領域中，可抑制：(1)在上述製造領域中所用的，使用電漿製程的基板處理裝置時，反應合成物堆積在該基板處理裝置的內壁等，與由於內壁等的腐蝕所造成的金屬污染；以及(2)由於釋放氣體所造成的製程

偏移等現象。

本發明之另一目的，在於提供一種可進行複數種製程的製造裝置，係關於用在半導體或平面顯示器的製造領域中、藉由電漿製程的基板處理裝置，可抑制：(1)反應合成物堆積在處理裝置的內壁等；(2)由於內壁等的腐蝕所造成的金屬污染；以及(3)由於釋放氣體所造成的製程偏移等現象。

解決課題之手段

根據本發明，可得到一種金屬構件的保護膜構造，此種金屬構件的保護膜構造係用於半導體等的製造裝置，其具備第1皮膜層，具有由基材金屬直接氧化而形成之氧化物皮膜；以及第2皮膜層，使用與第1皮膜層不同的材料所構成。

該基材金屬的表面較佳為在形成第1皮膜層之前先進行噴砂(blast)處理。

該第1皮膜層係藉由金屬的熱氧化而形成之氧化物皮膜。

此外，該第1皮膜層，亦可係由 pH4~pH10 的有機化學生成液所構成的電解質溶液，進行陽極氧化後而形成的氧化物皮膜。

除此之外，該第1皮膜層，亦可係以 pH 4~pH10 的無機化學生成液所構成的電解質溶液，進行陽極氧化而形成的氧化物皮膜。

該第1皮膜層較佳的情況為膜的厚度在 10nm 以上，在 1 微米 (Micron, μm) 以下。

該第2皮膜層係由以電漿噴鍍法 (plasma spraying) 所形成的氧化鋁、氧化鈮、氧化鎂，以及此等之混晶 (mixed-crystal) 中之任一個所構成的皮膜；該第2皮膜層較佳的情況為膜厚 200 μm 左右。

該第2皮膜層亦可為由 NiP 電鍍、Ni 電鍍、Cr 電鍍中至少一者所構成的皮膜。

此外，該第2皮膜層亦可使用採用氟樹脂塗覆法所形成的氟樹脂皮膜。

根據本發明，可得到一種半導體或平面顯示器製造裝置用氣體供應噴灑頭，其特徵在於使用具上述特徵之保護膜構造。

又，根據本發明，可得到半導體或平面顯示器製造裝置用金屬構件，其特徵在於使用具上述特徵之保護膜構造。

又，根據本發明，可得到半導體或平面顯示器製造裝置，其特徵在於使用具上述特徵之保護膜構造。較佳的情況是具備該特徵之保護膜構造，係使用於半導體或平面顯示器製造裝置的處理室內壁。

更具體而言，設於處理室內的氣體供應用下段噴淋板(shower plate)（亦稱為噴灑頭）以及處理室的內表面等處，其所使用的金屬材料之表面，具備作為底層的第1皮膜層，其具有由基材直接氧化而形成的，膜厚在 1μ 以下之氧化物皮膜；並形成第2皮膜層，由氧化鋁、氧化鈮、氧化鎂，以及此等之混晶中之任一個所構成，膜厚在 $200\mu\text{m}$ 左右的皮膜層。藉由此等之結構，使第2層保護膜具備抗腐蝕性，可抵抗離子或自由基(Radical)的照射。藉由將分子或離子在第2層保護膜中擴散的方式，可使第1層之皮膜具備保護層的效果，避免其腐蝕基材金屬表面。並減少各金屬構件，處理室的內表面所產生之金屬污染，擴散到基板的現象。從而可以解決在第1層保護膜與第2層保護膜之間，由於接觸面的腐蝕而導致第2層電漿噴鍍保護膜剝落的問題。

根據本發明，可於半導體或平面顯示器製造裝置的處理室的內表面，形成一層具優秀抗腐蝕性的表面保護皮膜，並可抑制由基板處理室對基板表面的金屬污染，以及排氣泵、排氣系統配管、與排氣閥的腐蝕而導致的停機，機台作動率的減低。

此外，本發明尚可抑制由於製程氣體的解離，而導致反應合成物堆積在半導體或平面顯示器製造裝置的處理室內壁。而且更可以抑制當事先用比室溫度高的溫度進行加熱製造裝置時，副反應合成物堆積在內表面的情況。

如上所述，本發明亦包括一種階段投資型的半導體或平面顯示器的製造方式，實現了可在一個基板處理室內共有數種製程的技術。

【實施方式】

實施發明之最佳形態

以下將參照圖式詳細說明依據本發明的較佳實施形態。

圖 1 係顯示本發明之保護膜構造，其構造係由第 1 皮膜層 2 與第 2 皮膜層 3 所構成。其中，第 1 皮膜層 2 在基材金屬 1 的表面，具有以使基材直接氧化的方式形成的氧化物皮膜；而第 2 皮膜層 3 係形成於第 1 皮膜層 2 之上，且使用與第 1 皮膜層 2 不同的材料。在此，所謂不同的材料除了指氧化鋁與氧化鈮等不同的化合物之外，尚包含將作為基材金屬的鋁直接氧化之後而得到的氧化鋁膜，與由氧化鋁顆粒經由噴鍍而得到氧化鋁膜等，來源不同的材料。

以下就針對關於將此保護膜之構造，適用在微電漿處理裝置的情況，予以具體的說明。

圖 2 係顯示依據本發明的半導體或平面顯示器製造裝置之微波電漿處理裝置 10 之結構圖。

在該圖中，製造裝置的處理室，係可處理 CVD 或 RIE、氧化、氮化等複數個製程之微波激發電漿製程用腔室。在處理用腔室（真空容器）11 內配置有：上段噴淋板 14，同樣具有氣體噴出口的陶瓷製上段氣體供應口；以及下段噴淋板（處理氣體供應構造）31，來自下段的氣體供應口，為金屬製的格子狀圓盤。此處理裝置的詳細結構如後述。

當下段處理氣體供應構造 31 係 Al 合金時，基於使其作為構造物用 Al 合金，必須具有機械強度的觀點而言，較佳的情況是使用添加 1~4.5% Mg 的材料。甚至為了避免在熱施壓時強度降低的疑慮，使用添加 0.1~0.5% Zr 的材料更佳。

就以鋁合金為主成分之金屬的情況而言，在 pH4~10 的化學生成液中會陽極氧化，並可得到金屬氧化物膜。較佳的情況係化學生成液是從硼酸、磷酸與有機羧酸，以及從此等之氣所構成的群組中所選取出來，至少包含其中之一。此外，較佳的情況係化

學生成液含有非水溶液。另外，最好在陽極氧化之後，再以 100℃ 以上進行加熱處理。例如可在 100℃ 以上的加熱爐中進行退火處理。

具體而言，在 Al 合金性晶格狀圓盤 31 中，其接觸氣體表面的第 1 皮膜層，係厚度為 500nm 的無缺點氧化鋁皮膜，且由酸鹼值被控制在 pH7 的有機系列化學生成液所構成的電解質溶液進行陽極氧化而形成。

此外，較佳的情況是使無缺點的氧化鋁皮膜，在氧化性氣體環境中，以比室溫更高的溫度進行熱處理，更佳的情況是在 100℃ 以上的氧化性氣體環境中進行熱處理。

從表面所釋放出來的水分量，經由 APIMS 分析裝置進行測定時，將溫度從室溫開始提昇，然後保持在 300℃ 兩個小時。此時，從表面脫離的總水份量為 $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下，釋放的有機物分子的質量數為 200 以下。

在本發明中，較佳的情況係使用鋁合金作為本處理室的材質，但是亦可使用不鏽鋼。就不鏽鋼而言，可使用沃斯田鐵 (austenite) 系列、肥粒鐵 (ferrite)、沃斯田·肥粒鐵系列，以及麻田散鐵 (martensite) 系列不鏽鋼。例如：沃斯田鐵系列 SUS304、SUS304L、SUS310S、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS317L 等較佳。此外，就使用不鏽鋼而言，可以藉由如日本專利特開平 7-233476、特開平 11-302824 號等公報中所記載的氧化環境氣體中進行熱處理，以形成氧化性鈍態膜 (passive state film)。例如就氧化鋁的形成條件而言，係使含有鋁的不鏽鋼接觸含有氧氣或水分的氧化性氣體，以形成氧化鋁鈍態膜。

就氧氣的濃度而言，可以係 0.5ppm~100ppm，更佳的情況是 1 ppm~50ppm；此外，水分的濃度可以係 0.2ppm~50ppm，更佳的情況是 0.5ppm~10ppm。除此之外，亦可使用在氧化性氣體中，含有氫的氧化混合氣體。氧化處理溫度為 700℃~1200℃，更佳為 800℃~1100℃，氧化處理為 30 分鐘~3 小時。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種可進行複數個製程之多功能製造裝置系統，以及使用於此種多功能製造裝置系統之保護皮膜構造，可抑制：反應合成物堆積在半導體或平面顯示器製造裝置的處理室內壁等；由於內壁等的腐蝕所造成的金屬污染；以及由於釋放氣體所造成的製程偏移等現象。

在金屬材料之表面，具備作為底層的第 1 皮膜層，其具有由基材直接氧化而形成的，膜厚在 $1\ \mu\text{m}$ 以下之氧化物皮膜；並形成第 2 皮膜層，膜厚在 $200\ \mu\text{m}$ 左右。藉由此等之結構，使第 2 層保護膜具備抗腐蝕性，可抵抗離子或自由基（Radical）的照射。藉由將分子或離子在第 2 層保護膜中擴散的方式，可使第 1 層之皮膜具備保護層的效果，避免其腐蝕基材金屬表面。並減少各金屬構件，處理室的內表面所產生之金屬污染，擴散到基板的現象。從而可以抑制基材與第 2 層的保護膜介面之腐蝕，而導致第 2 層保護膜剝落的問題。

六、英文發明摘要：

On a surface of a metal material, a first coating layer is formed as an underlying layer. The first coating layer comprises an oxide film having a thickness of $1\ \mu\text{m}$ or less and formed by direct oxidization of the metal material. Further, a second coating layer of $200\ \mu\text{m}$ or less is formed. With this structure, the second coating layer has corrosion resistance against irradiation of ions and radicals. The first coating layer serves to protect the surface of the metal material from corrosion due to diffusion of molecules and ions in the second coating layer, thereby preventing a substrate from metal contamination derived from each metal member and an inner surface of a process chamber. The second coating layer is prevented from separation due to decrease in contacting force of the second coating layer resulting from corrosion

at an interface between the metal material and the second coating layer.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

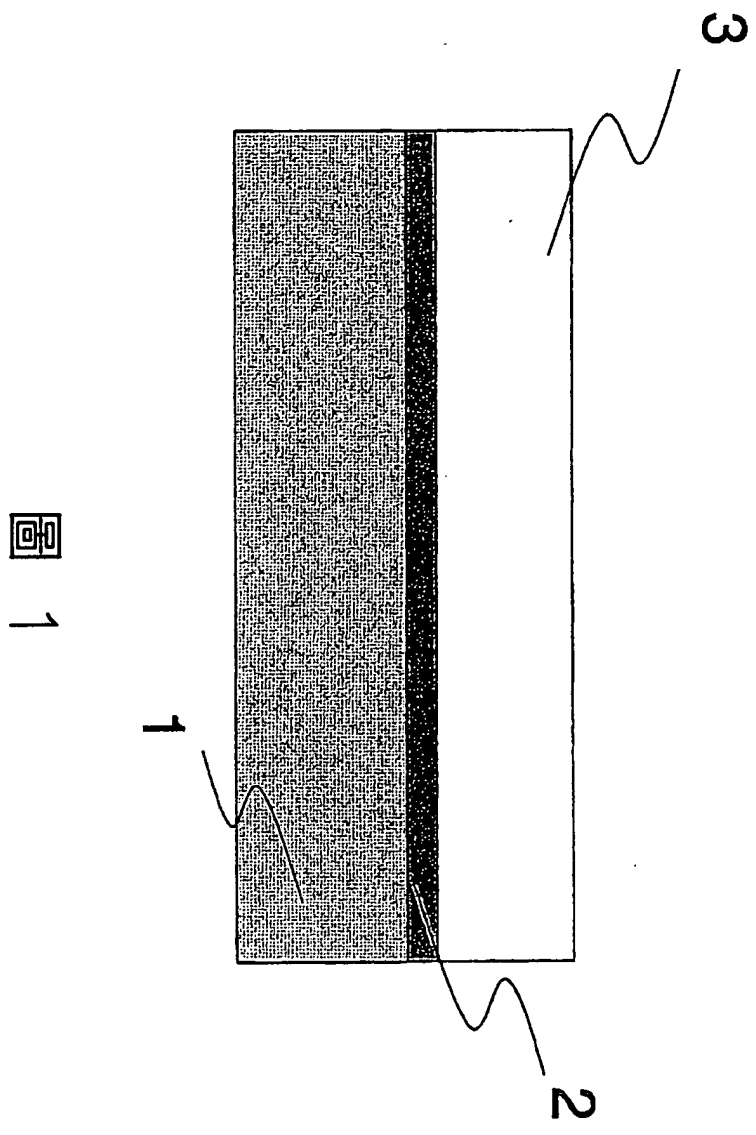
1～基材金屬

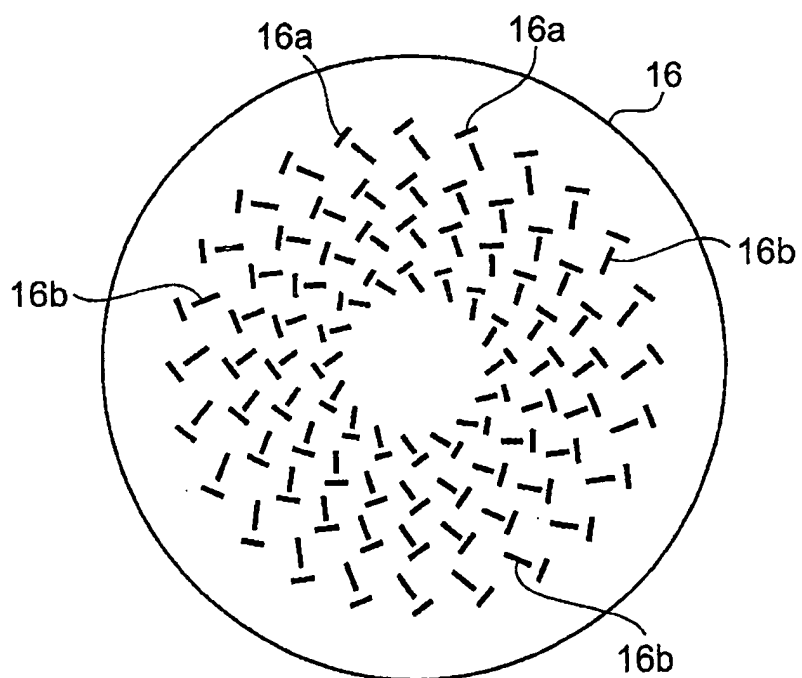
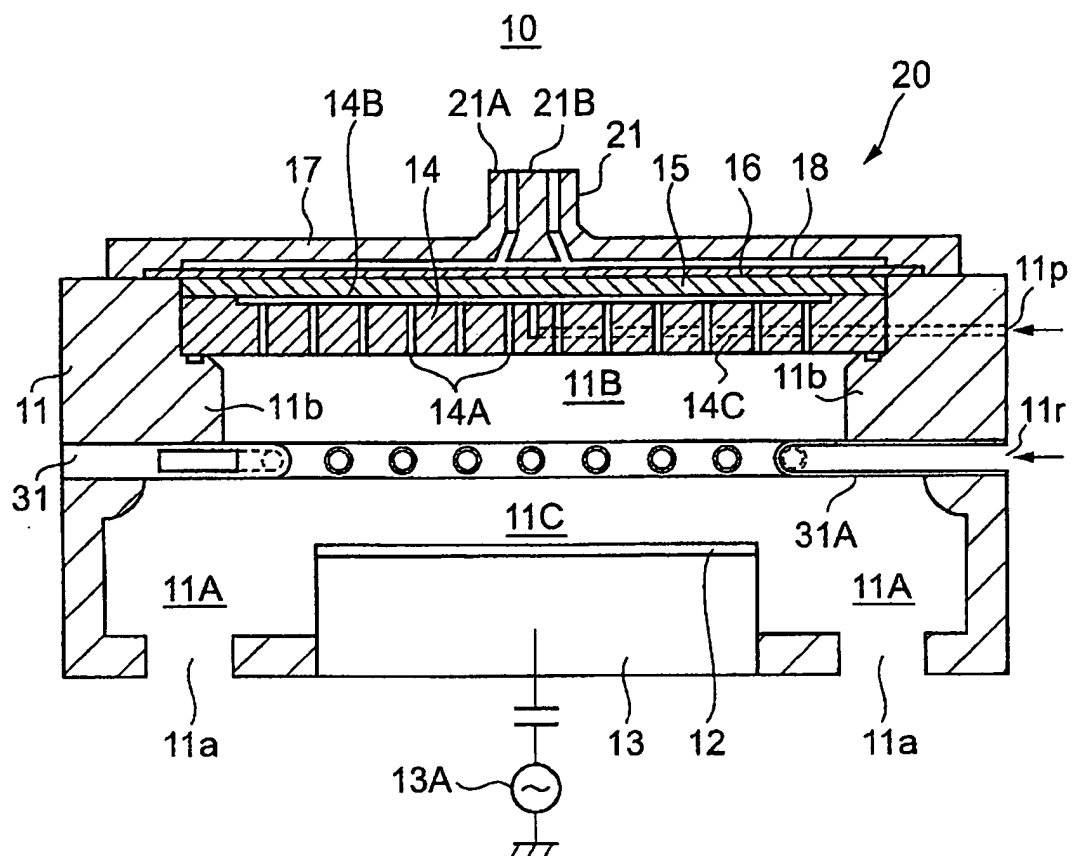
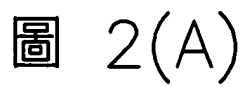
2～第1皮膜層

3～第2皮膜層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

圖式





乾燥特性
載運氣體：氮氣 1.2L/分鐘, RTx10h, RT->200Cx3h, 200Cx2h

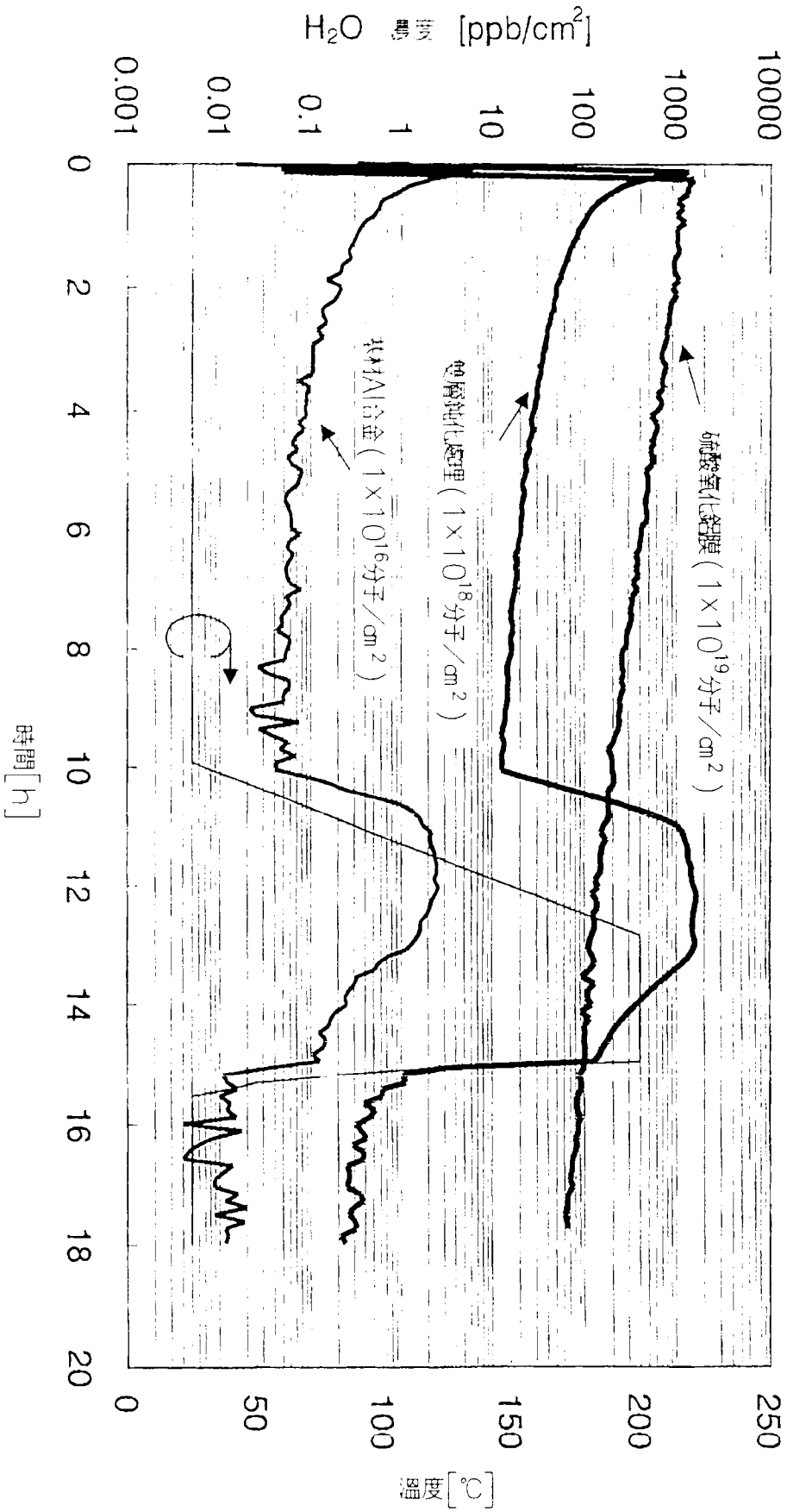
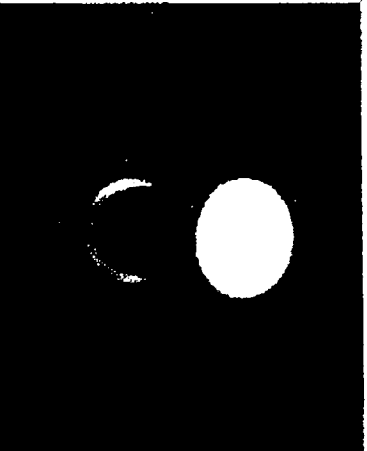
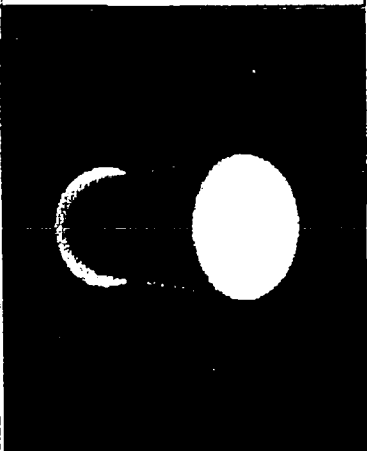
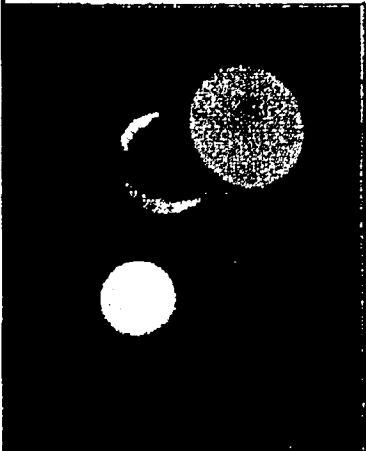
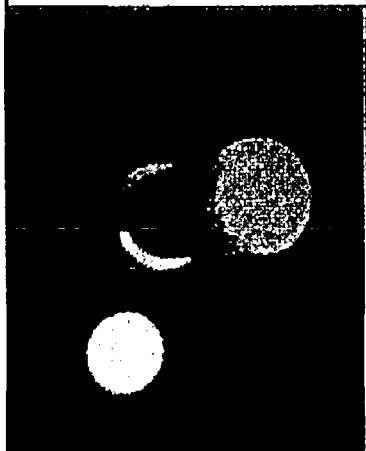


圖 4

圖式

圖式

噴鍍膜			
Al_2O_3		Y_2O_3	
無剝離		無剝離	
剝離		剝離	

測試條件：100%Cl₂ 氣體 (3.5kgf/cm²) , 100°C×24小時

圖 6

圖式

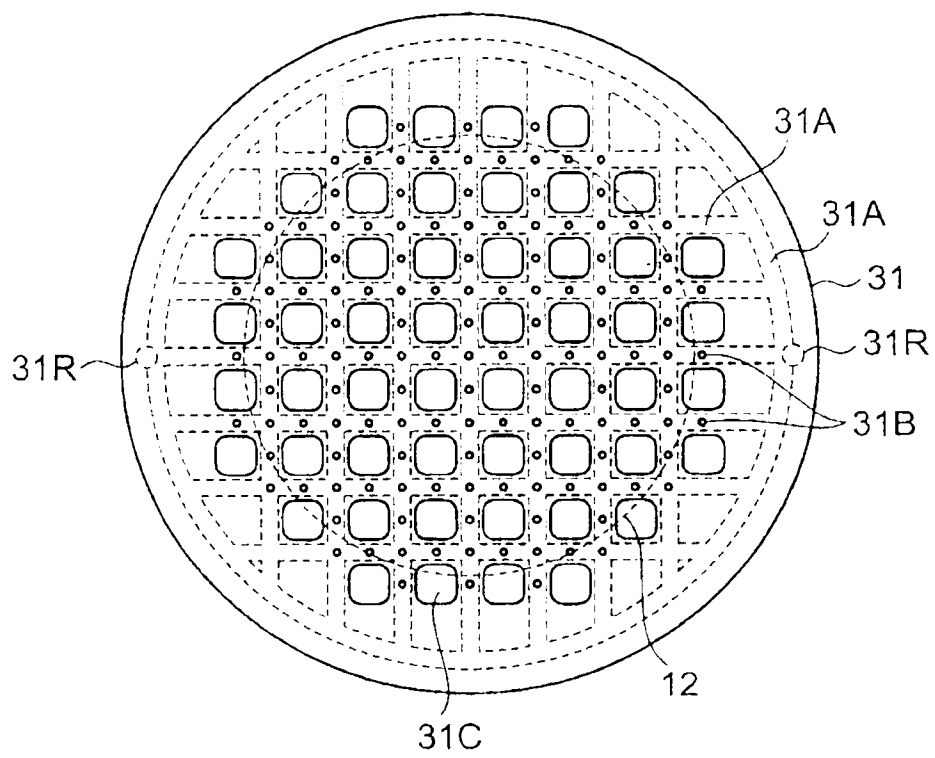


圖 7

at an interface between the metal material and the second coating layer.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1～基材金屬

2～第1皮膜層

3～第2皮膜層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

藉由電漿噴鍍的方式，在本第 1 皮膜層上，再形成第 2 皮膜層，由厚度為 200 μm 的氧化鈮所形成。

就氧化鈮皮膜而言，為了能夠使電漿噴鍍的時候，其鈮粉末原料能夠充分溶解，因此採用在電漿噴鍍裝置中，將原料的投入位置設定為對電漿產生部供應的型態，使原料的溶解能夠更為充分。除此之外，藉由將添加了氧氣的稀有氣體作為電漿氣體使用，可藉由輸出效率提高，進一步提高原料溶解度，進而提升緊密度。此外，也藉由使鈮粉末原料的粒度均等化、以及提昇溶解度的方式，減少鈮噴鍍膜的空隙。另一方面，提高鈮粉末原料的純度，亦可使膜中所含的雜質大幅減少。經過這樣處理的結果，鈮噴鍍膜的密合度，會提升成原來的電漿噴鍍膜的 2 倍以上。將本電漿噴鍍鈮膜，噴鍍於處理用腔室（真空容器）11 內的處理室內壁等，Al 合金性晶格狀圓盤 31 的第 1 皮膜的上層。

基於抑制反應合成物堆積量效果的觀點來看，本半導體・平面顯示器製造裝置系統的裝置內表面溫度，如果事先加溫到室溫以上的話，其效果會較佳，更佳的狀況是設為 150 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 。如果本第 1 皮膜層及第 2 皮膜層都在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度時，就不會像習知技術一樣，在形成膜厚為數十 μm 的多孔質的氧化鋁膜皮膜時，所見的鈍態膜之表面破裂。因此，也不會產生從裂痕(crack)部分產生腐蝕的情形。

此外，在製程被限定的情況中，第 2 層的鈍態膜係從 NiP 電鍍、Ni 電鍍、Cr 電鍍中至少一者所構成的表面處理亦可。或者第 2 層的鈍態膜係從 PTFE(聚四氟乙烯樹脂)、PFA(全氟烷氧基樹脂)、FEP(四氟乙烯-六氟丙烯共聚物)、ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚物)等氟樹脂塗覆皮膜中至少一者所構成的表面處理亦可。

實施例

以下說明本發明之實施例。在以下所說明的實施例中，僅係舉例說明，本發明並不限定於該等構成。

此外，於以下的實施例及比較例之分析條件如下所述。

(分析條件 1) 掃描型電子顯微鏡 (以下簡稱為「SEM 分析」)

裝置：日本電子製 JE6700

(分析條件 2) 傅立葉轉換紅外線分光分析 (以下簡稱為「FT-IR 分析」)

裝置：DIGITAL LABORATORY, INC. 公司

(分析條件 3) 大氣壓力離子化質量分析 (以下簡稱為「APIMS 分析」)

裝置：瑞薩 (Renesas) 東日本公司製 UG-302P

在本實施例中，鋁可使用 JIS 規格 A5052 材；酒石酸(tartaric acid)以及乙二醇(Ethylene glycol)，可採用和光純藥工業股份有限公司製造的特級試劑；氨水則使用三菱化學股份有限公司生產的 EL 藥品等級。

陽極氧化則使用吉時利(Keithley)公司製的電源電錶(Source Meter) 2400 系列，將純白金板作為陰極，化學生成液溫度設定為 23℃。在陽極氧化後，於石英管的紅外線加熱爐 (以下簡稱為「IR 爐」)中，以氮／氧=80／20(vol 比)之比例所組成的氣體，以 5L/min 的流速使其流動，並以此設定的溫度進行 1 小時的退火 (anneal) 處理。

使 1.8 克的酒石酸溶解於 39.5 克的水之後，加入 158 克的乙二醇(EG)攪拌混合。然後，一邊攪拌此溶液，一邊添加 29% 的氨水，直到溶液的 pH 值達到 7.1 為止，以這種方式調製化學生成液。在此化學生成液中將 20×8×1 mm 的 A5052 鋁試樣片，以 1mA/cm² 的定流 (constant current) 合成，直到合成電壓成為 50V 為止。在到達 50V 之後，以定 (電) 壓 (constant voltage) 進行陽極氧化，並維持 30 分鐘。在反應後，以純水充分清洗，再以室溫使其乾燥。將得到的附陽極氧化膜之鋁試樣片放置在 IR 爐中，以 300℃ 退火處理 1 小時之後，在開放的環境中，放置於室溫下 48 小時。

就氧化鈮皮膜而言，為了能夠使電漿噴鍍的時候，鈮粉末原

料能夠充分溶解，因此在電漿噴鍍裝置中，將原料的投入位置設定為對電漿產生部供應的型態，以使原料的溶解能夠更為充分。除此之外，藉由添加了 10% 氧氣的氬氣作為電漿氣體使用，可在輸出 60kW 時形成鉍噴鍍膜。原料鉍粉末使用顆粒大小為 10 μ m 的規格。藉由此方式，使溶解度提高，以減低鉍噴鍍膜之空隙。除此之外，可提升鉍粉末原料的純度，使膜中所含有的雜質元素減低到數 ppm 的水準。如此一來，鉍噴鍍膜的緊密度的值可達到 14MPa，是傳統電漿噴鍍膜的兩倍以上。然後，再將本電漿噴鍍鉍保護膜，噴鍍到前述以陽極氧化而形成的無缺點之氧化鋁保護膜之第 1 皮膜上層。

(對特性的評價 1——在電漿照射後的表面評價)

將包含：以如上所述的方式所製造而得，用來作為底層，具有以有機系列化學生成液進行陽極氧化，而形成之膜厚度在 1 μ 以下的無缺點之氧化鋁皮膜的第 1 皮膜層；以及以電漿噴鍍形成氧化鉍的第 2 皮膜層之試樣片，設置在以微波激發的高密度電漿腔室內，並以 NF₃：Ar=1：1 的分壓比，在試樣溫度 300℃，腔室內壓力 50mTorr 的條件下，進行一小時的電漿照射。

圖 3 係顯示在電漿照射前後，試樣表面的 SEM 觀察影像圖。可知其表面狀態並無變化，係屬非常穩定之皮膜。

對目前的量產機型而言，大多有如下的要求：亦即可在將非晶矽與 (Amorphous silicone) 與矽氧化膜、矽氮化膜等膜以 300℃ 的溫度成膜之後，在進行腔室清潔時，可無需降低基板平台的溫度就進行清潔。在氧化鋁膜等習知的表面處理中，如果在清潔的時候未降低溫度的話，就有可能由於腐蝕，而導致無法避免金屬污染的結果產生。然而，在本發明之雙層鈍化皮膜中，可得到下列結果，也就是即使在以微波激發高密度電漿裝置中，施加如腔室內的溫度之處，也無上述的疑慮。

(對特性的評價 2——脫水量的評價)

將以如上所述的方式所製造而得，包含：用來作為底層，具

有以有機系化學生成液進行陽極氧化，而形成之膜厚度在 1μ 以下的無缺點之氧化鋁皮膜的第 1 皮膜層；以及以電漿噴鍍形成氧化鈮的第 2 皮膜層之試樣片，測量其脫水量。

圖 4 係以 APIMS 測定脫水量之後所得之資料。為了比較起見，此圖亦顯示以硫酸化學生成液進行陽極氧化的多孔質之氧化鋁膜樣本之脫水量。橫軸表示 APIMS 的測量時間，縱軸之第 1 軸表示每單位面積的水分釋放量；第 2 軸則係測量時的溫度。

當樣本的溫度在室溫的狀態下被放置 10 個小時之後，再以每分鐘 1°C 的速率加熱到 200°C ，使其維持兩個小時之後再降低溫度。由於從多孔質的氧化鋁膜表面的脫水量，會在室溫中 APIMS 的測量值上限附近游移，因此樣本不會升溫。加總在室內溫度下所釋放出來的水分量之後，可知道在氧化鋁膜的表面，會大量釋放出 1×10^{19} 分子/ cm^2 之水分。相對於此，本發明之雙層構造電漿噴鍍樣本，係以 200°C 之溫度施加兩小時，其所釋放出的水分量為 1×10^{18} 分子/ cm^2 。相較之下可知本發明的水分釋放量，比前述的樣本少了一個位數(差 10 倍)，因此可知其具備較優秀的枯水特性。在減壓下的製程中，在腔室內的釋放水分量的大小，對於製程的結果會帶來很大的影響。此外，由於在剛進行完腔室保養之後剛開始運轉時，會產生釋放氣體，也會造成停工期(downtime)長，對於生產效率帶來負面的影響。在釋水量多的表面，此種問題可說是無法避免的，在處理大面積基板的裝置更是如此。然而在本發明的雙層構造鈍化皮膜中，以微波激發高密度電漿裝置中，施加如腔室內的溫度之處，則可避免此種問題之產生。

(對特性的評價 3——加熱後破損程度的評價)

將以如上所述的方式所製造而得，包含：用來作為底層，具有以有機系列化學生成液進行陽極氧化而形成，膜厚在 1μ 以下的無缺點之氧化鋁皮膜的第 1 皮膜層；以及以電漿噴鍍形成氧化鈮的第 2 皮膜層之試樣片，評估對其施加溫度時的破損程度。圖 5 即顯示出比較的結果資料。同時，為了作對照起見，在此亦實驗

了以硫酸氧化鋁膜處理樣本的破損特性作為比較對照試樣。並一併顯示在施加 300℃ 的溫度時，其表面狀態。

由上述測試結果，可知硫酸氧化鋁膜層會產生破損。相對於此，本發明之雙層鈍化皮膜即使在 300℃ 施加時，噴鍍膜等也完全沒有破損的痕跡。在硫酸氧化鋁膜中，鹵素氣體會自此等破損之部分侵入，而成為引發腐蝕的主要原因。然而，實驗結果可確認得知，在本發明的雙層構造鈍化皮膜中，以微波激發高密度電漿裝置的腔室內的溫度施加之處，則完全沒有此等疑慮之產生。

（對特性的評價 4——暴露於氯氣中對緊密附著性的評價）

將以如上所述的方式所製造而得，包含：用來作為底層，具有以有機系列化學生成液進行陽極氧化而形成，膜厚在 1μ 以下的無缺點之氧化鋁皮膜的第 1 皮膜層；以及以電漿噴鍍形成氧化鉍的第 2 皮膜層之試樣片，藉由將其暴露在氯氣之中而進行密合度的評價。表 1 即顯示評估試樣片暴露在氯氣時，其密合度與破損特性之資料。

〔表 1〕

基材：A6061		密合度 [※] /MPa	
噴鍍膜	陽極氧化	暴露前	暴露後
Y ₂ O ₃	有	14	12
	無	14	(剝離)
Al ₂ O ₃	有	14	10
	無	20	(剝離)

※以日本 JIS H 8666 為依據

本密合度係根據 JIS H8666 規格為依據。此外，將藉由在純粹的 Al 合金表面上，以電漿噴鍍的方式，由氧化鋁、氧化鉍所構成的皮膜層而形成的試樣片，作為比較試劑。並調查其暴露在氯氣中的密合度。其暴露在氯氣中的條件是 100%Cl₂，0.3MPa 密封，100℃×24 小時。

圖 6 係顯示本發明之電漿噴鍍膜暴露於氯氣之後的狀態。

經此可知，相對於將無缺點之氧化鋁皮膜形成作為底層的試劑中，未見電漿噴鍍膜剝離之現象，在純粹的 Al 表面進行電漿噴鍍的樣本中，電漿噴鍍皮膜則自基材剝離。

其次，關於密合度，雖然形成無缺點的陽極氧化皮膜之氧化釷、氧化鋁陽極氧化膜，與期初的密合度相較下，會減低 1~2 成左右，但是仍然能夠維持住在實際運用上不致於產生問題的密合度。此種電漿噴鍍膜的剝離，會引發由於雜質附著在基板上而產生的產能低落之嚴重問題。然而，在本發明的雙層構造鈍態膜中，在微波激發高密度電漿中，在能夠施加如同腔室內的溫度之處，則完全沒有此種疑慮。

其次，參照圖 2，說明適用本發明之保護皮膜構造之微波電漿處理裝置 10。微波電漿處理裝置係如在日本專利特開 2002-299331 號公報中所揭露者，本發明係於該等處理裝置上，再使用本發明之保護皮膜構造。

參照圖 2(A)，微波電漿處理裝置 10 包含：處理容器 (process chamber) 11，以及固定台 13，設置於處理容器 11 內，以靜電夾頭(chuck) 固定住被處理基板 12，更佳的方式係採用以熱均壓法 (Hot isostatic pressing, HIP) 形成的 AlN 或 Al_2O_3 所構成。將在處理容器 11 內，圍繞固定台 13 的空間 11A，以距離相等間隔的方式，也就是相對於固定台 13 上的被處理基板 12，以大致軸對稱的關係，至少在兩個地方，更佳在三個地方，形成排氣口 11a。而處理容器 11 係經由排氣口(port)11a，藉由不等節距 (pitch)、不等傾角的螺旋泵 (screw pump)，進行排氣與減壓。

就處理容器 11 而言，最好係由以 Al 為主要成分的 Al 合金所構成。至於其內壁則形成有無缺點的氧化鋁皮膜，作為第 1 皮膜層，且此第 1 皮膜層係由有機化學生成液所成的電解質溶液進行陽極氧化而成。此外，在氧化鋁皮膜的表面，則形成有氧化釷膜作為第 2 皮膜層，且係由電漿噴鍍法所形成。此外，在處理容器

11 的內壁中，與被處理基板 12 相對應的部分，形成有碟片狀的噴淋板 14，係作為內壁的一部分。且此噴淋板 14 係由以 HIP 方法所形成之緻密的 Al_2O_3 所構成，並形成有複數個噴嘴開口部 14A。

在噴淋板 14 上，經由相同的 HIP 處理而形成，由緻密的 Al_2O_3 所構成的護蓋板 15，係以密封環(seal ring)的方式設置。噴淋板 14 中與護蓋板 15 相接觸的一側，形成有電漿通路 14B，分別與噴嘴開口部 14A 連通。此外，電漿通路 14B 係形成於噴淋板 14 的內部，且與其他電漿氣體流路 14C 相連通。且電漿氣體流路 14C 係與形成於處理容器 11 的外壁之電漿氣體入口 11p 相連通。

噴淋板 14 係由形成於處理容器 11 的內壁之突出部 11b 所固定支持的。在突出部 11b 中，支持噴淋板 14 的部分係形成為具有圓弧形，這是為了要抑制異常放電的情況產生。

此外，當供應到電漿氣體入口 11p 的 Ar 或 Kr 等的電漿氣體依序流經過噴淋板 14 內部的流路 14C 及 14B 之後，會經由開口部 14A 相同地供應到噴淋板 14 正下方的空間 11B 中。

輻射線狹縫天線(Radial line slot antenna)20 係設置成：在護蓋板 15 上，設置有：碟狀的狹縫(slot)板 16，與護蓋板 15 緊密結合，其形成有複數個如圖 2(B)所示的狹縫 16a；碟狀的天線本體 17，用以固定支持狹縫板 16；相位延滯板 18，由被夾持在狹縫板 16 與天線本體 17 之間的 Al_2O_3 、 SiO_2 、或 Si_3N_4 的低耗損介電體材料所構成。

輻射線狹縫天線 20 係經由密封環安裝在處理容器 11 上。且輻射線狹縫天線 20 係經由同軸波導管 21 自外部的微波源（未圖示），接收頻率為 2.45GHz 或 8.3GHz 的微波。被供應的微波從狹縫板 16 上的狹縫 16a，16b，經由護蓋板 15 與噴淋板 14 放射到處理容器 11 內。而在噴淋板 14 正下方的空間 11B，從噴嘴開口部 14A 所供應的電漿氣體中，激發電漿。此時，護蓋板 15 與噴淋板 14 係由 Al_2O_3 所形成，可作為高效率的微波穿透窗口使用。

在同軸波導管 21A 之中，外側的波導管 21A 係連接到碟狀的

天線本體 17；中心導體 21B 則係經由形成於相位延滯板 18 的開口部，與狹縫板 16 相連接。因此供應到同軸波導管 21A 的微波，係在天線本體 17 與狹縫板 16 之間，一邊朝直徑方向進行，一邊自狹縫 16a、16b 放射。

參照圖 2(B)，狹縫 16a 係配置成同心圓形；而狹縫 16b 係分別與各個狹縫 16a 相對應，並與各狹縫 16a 彼此垂直，同時，狹縫 16b 亦係形成為同心圓形。狹縫 16a、16b 係在狹縫板 16 的半徑方向上，以與由相位延滯板 18 所壓縮的微波的波長相對應的間隔而形成。因此，微波係從狹縫板 16 以大致平面波的型態放射。此時，因為狹縫 16a 與狹縫 16b 係形成彼此相互呈垂直的關係，因此以此種型態放射的微波，會形成為包含兩個垂直相交的偏波成分之圓形極化波 (circularly polarized wave)。

此外，在圖 2(A)的微波電漿處理裝置 10 中，在處理容器 11 內，噴淋板 14 與固定台 13 上的被處理基板 12 之間，設置有下段噴淋板 (處理氣體供應構造) 31，其具備有柵欄狀的處理氣體通路 31A，用以從設置在處理容器 11 的外壁之處理氣體注入孔 11r 供應處理氣體，並從複數個處理氣體噴嘴開口部 31B (參照第 7 圖) 放出。在處理氣體供應構造 31 與被處理基板 12 之間的空間 11C，進行所希望的均等之基板處理。在此等的基板處理中，包含電漿氧化處理、電漿氮化處理、電漿氧氮化處理、電漿 CVD 處理等。此外，從處理氣體供應構造 31，將 C_4F_8 、 C_5F_8 、或 C_4F_6 等容易解離的氟碳氣體，以及 F 系列或是 Cl 系列等的蝕刻氣體供應到空間 11C。然後藉由從高頻電源 13A 對固定台 13 施加高頻電壓的方式，可對被處理基板 12 進行反應性離子蝕刻。

參照圖 7，下段噴淋板 (處理氣體供應構造) 31 與處理容器內壁相同，都是在以 Al 為主要成分的合金基材上，進行與上述相同的陽極氧化，並藉由此種方式形成氧化鋁保護膜，作為第 1 皮膜層。然後在其上方再形成氧化鈮膜，作為第 2 皮膜層。柵欄狀的處理氣體通路 31A，則是在處理氣體注入孔 11r 處，連接到處理

氣體注入口 31R。然後，從形成於下方的複數個處理氣體噴嘴開口部 31B，將處理氣體均勻地向空間 11C 釋放出。此外，在處理氣體供應構造 31 中，在相鄰的處理氣體通路 31A 之間，則形成有開口部 31C，用以使電漿或電漿中所含的處理氣體通過。

柵欄狀的處理氣體通路 31A 與處理氣體噴嘴開口部 31B，係設置成覆蓋比圖 7 中以虛線所示的被處理基板 12 稍微大一點的範圍。藉由將此種下段噴淋板（處理氣體供應構造）31 設置在噴淋板 14 與被處理基板 12 之間，可電漿激發處理氣體，藉由此種電漿激發的處理氣體，可進行均勻地處理。

在此種處理裝置中，此處理裝置的內壁與處理裝置內部的元件，可以係例如，在下段噴淋板上，對於以 Al 為主成分的 Al 合金基材使其直接氧化而形成氧化鋁的第 1 皮膜，以及在其上方更形成氧化鉍的第 2 皮膜，可避免從基板處理室內的金屬污染傳導到基板表面。

此外，藉由在處理裝置內的配管等，使用上述構造的保護皮膜，可抑制排氣泵、排氣系統配管、與排氣閥的腐蝕而導致的停機，機台作動率的減低等現象。除此之外，亦可抑制由於對半導體或平面顯示器製造裝置內的製程氣體的解離而造成反應合成物堆積的現象。此外，亦可抑制由於採用事先以比室溫更高的溫度對製造裝置加熱，而導致副反應合成物堆積在內表面的現象。從而可獲得一個以單一的基板處理室，即可實現一種共有數種不同製程之階段投資型的半導體或平面顯示器製造方式。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明之保護膜金屬材料的構造圖。

圖 2 係顯示使用本發明的保護膜金屬材料之半導體製造裝置之示意圖。

圖 3 係顯示本發明的保護膜金屬材料之 NF_3 電漿照射後的表面 SEM 觀察影像。

圖 4 係顯示本發明的保護膜金屬材料以 APIMS 測定之後的枯水特性圖。

圖 5 係顯示本發明的保護膜金屬材料在以 300°C 的溫度施加 12 小時之後，表面 SEM 之觀察影像。

圖 6 係顯示本發明之保護膜金屬材料暴露在氯氣之後的狀態。
圖 7 係顯示在圖 2 中所顯示的下段噴灑頭之平面圖。

【主要元件符號說明】

- 1～基材金屬
- 2～第 1 皮膜層
- 3～第 2 皮膜層
- 10～微波電漿處理裝置
- 11～處理用腔室（真空容器）
- 11A～空間
- 11a～排氣口
- 11B～空間
- 11b～突出部
- 11C～空間
- 11p～電漿氣體入口
- 11r～處理氣體注入孔
- 12～被處理基板
- 13～固定台
- 13A～高頻電源
- 14～噴淋板
- 14A～噴嘴開口部
- 14B～電漿通路
- 14C～電漿氣體流路
- 15～護蓋板
- 16～狹縫板

- 16a、16b～狹縫
- 17～天線本體
- 18～相位延滯板
- 20～輻射線狹縫天線
- 21～同軸波導管
- 21A～同軸波導管
- 21B～中心導體
- 31～下段噴淋板(處理氣體供應構造)
- 31A～柵欄狀的處理氣體通路
- 31B～處理氣體噴嘴開口部
- 31C～開口部
- 31R～處理氣體注入口

十、申請專利範圍：

1. 一種金屬構件之保護膜構造，係使用於半導體或平面顯示器的製造裝置，包含：

第 1 皮膜層，由無孔質之氧化鋁皮膜所構成，該氧化鋁皮膜係由鋁合金基材直接陽極氧化而形成，且膜厚在 10nm 以上 1 μ m 以下；以及第 2 皮膜層，由以電漿噴鍍法形成於該第 1 皮膜層上的氧化鈮皮膜所構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬構件之保護膜構造，其中，在形成該第 1 皮膜層之前，先對該鋁合金基材的表面施以噴砂處理。

3. 如申請專利範圍第 1 項之金屬構件之保護膜構造，其中，該無孔質之氧化鋁皮膜的層係由 pH4~pH10 之含有機物的化學生成液所構成的電解質溶液，將該鋁合金基材進行陽極氧化而形成的皮膜。

4. 如申請專利範圍第 1 項之金屬構件之保護膜構造，其中，該無孔質之氧化鋁皮膜的層係由 pH4~pH10 之含無機物的化學生成液所構成的電解質溶液，將該鋁合金基材進行陽極氧化而形成的皮膜。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之金屬構件之保護膜構造，其中，該第 2 皮膜層的膜厚為 200 μ m。

6. 一種金屬構件之保護膜構造，係使用於半導體或平面顯示器的製造裝置，包含：

第 1 皮膜層，由無孔質之氧化鋁皮膜所構成，該氧化鋁皮膜係由鋁合金基材直接陽極氧化而形成，且膜厚在 10nm 以上 1 μ m 以下；以及第 2 皮膜層，由以氟樹脂塗覆法形成於該第 1 皮膜層上的氟樹脂皮膜所構成。

7. 如申請專利範圍第 6 項之金屬構件之保護膜構造，其中，該第 2 皮膜層亦即氟樹脂皮膜係由 PFA(全氟烷氧基樹脂)皮膜所構成。

8. 一種半導體或平面顯示器製造裝置用氣體供應噴灑頭，其特徵在於使用如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之金屬構件之保護

膜構造。

9. 一種半導體或平面顯示器製造裝置用金屬零件，其特徵在於使用如申請專利範圍第1至7項中任一項之金屬構件之保護膜構造。

10. 一種半導體或平面顯示器製造裝置，其特徵在於使用如申請專利範圍第1至7項中任一項之金屬構件之保護膜構造。

11. 一種半導體或平面顯示器製造裝置，其特徵為在處理室內壁使用如申請專利範圍第1至7項中任一項之金屬構件之保護膜構造。

公告本

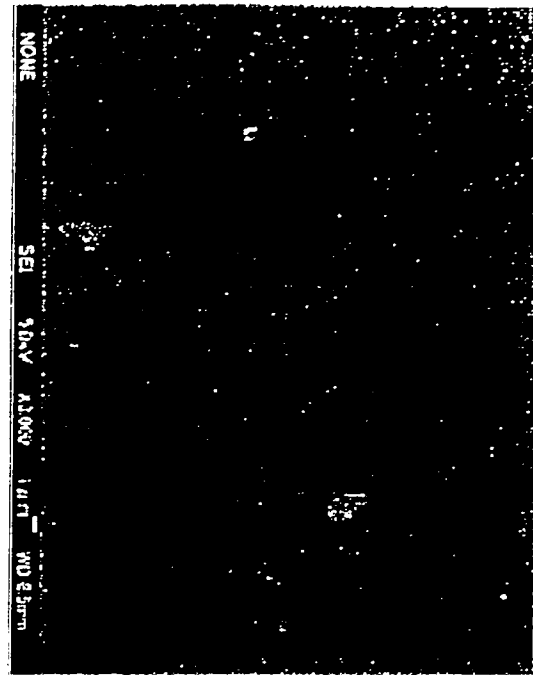
101年12月5日修正
劃線頁(本)

101 年 12 月 5 日修正替換頁
095121889 (無劃線)

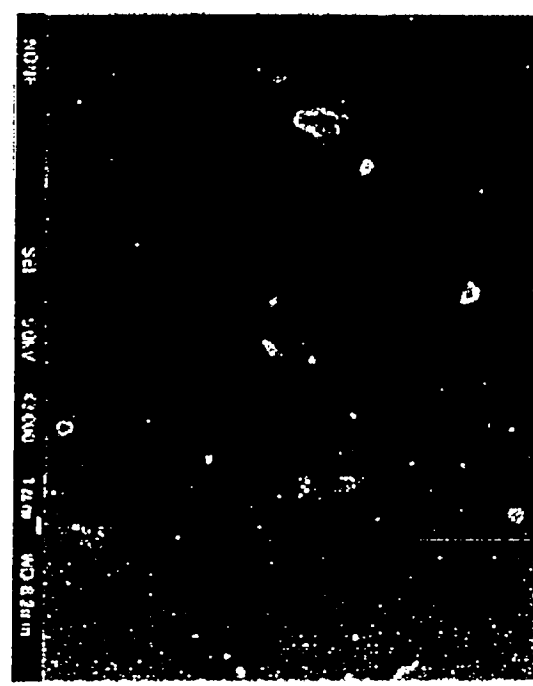
十一、圖式：

圖式

初開狀態之影像



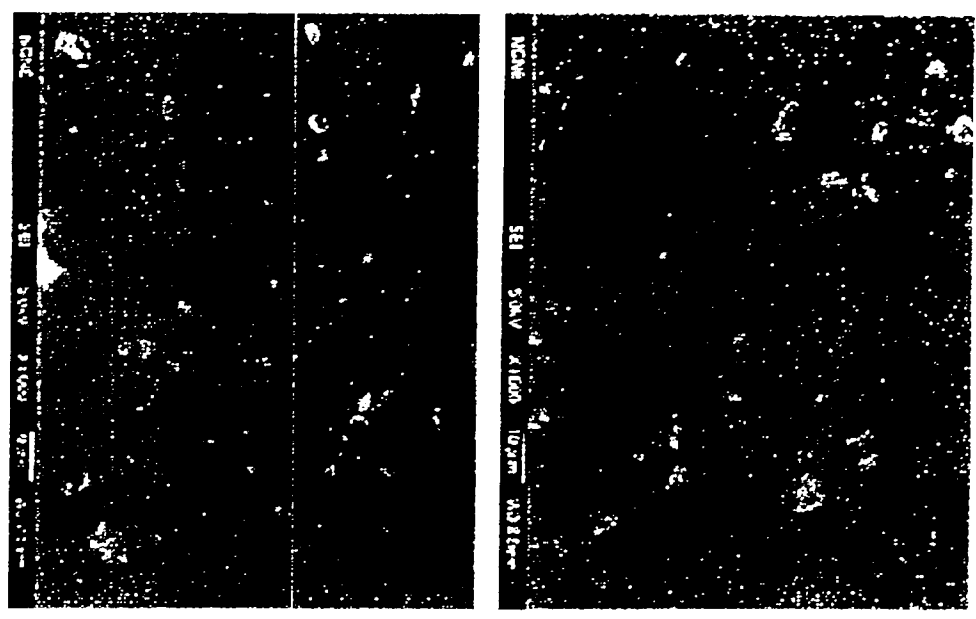
照射NT，電壓後之影像



回

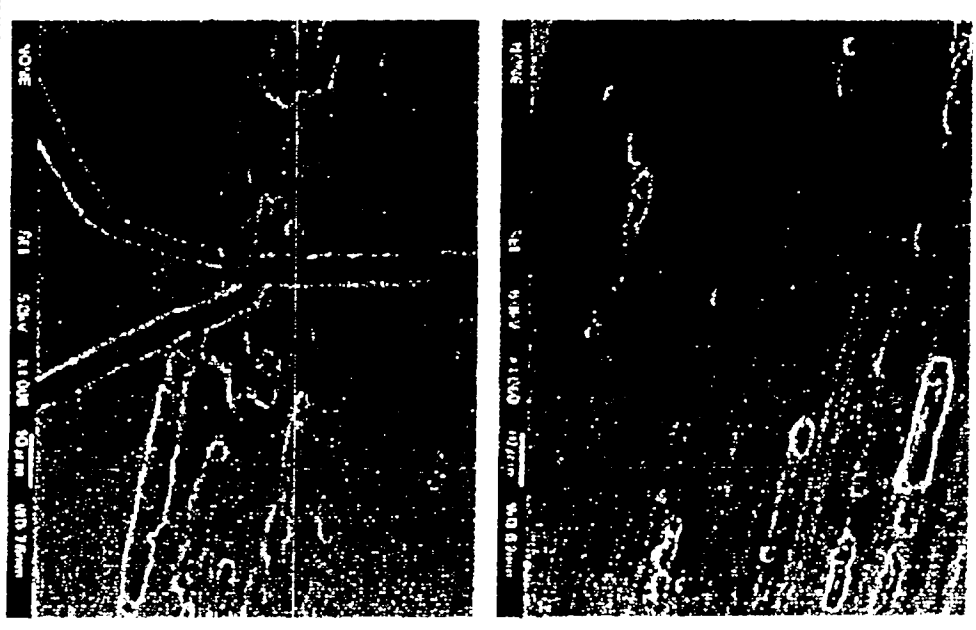
3

圖式



初期表面之原像

以300°C烘乾
12小時後之原像



乾燥後之原像

5