



등록특허 10-2709625



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월26일
(11) 등록번호 10-2709625
(24) 등록일자 2024년09월20일

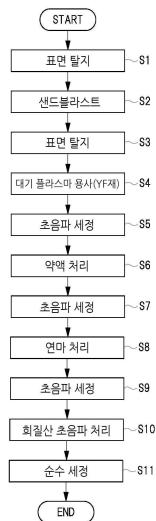
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 37/32 (2006.01) *B08B 3/12* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H01J 37/32862 (2013.01)
B08B 3/12 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-7029775
(22) 출원일자(국제) 2021년08월23일
심사청구일자 2022년08월29일
(85) 번역문제출일자 2022년08월29일
(65) 공개번호 10-2023-0031187
(43) 공개일자 2023년03월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/030850
(87) 국제공개번호 WO 2023/026331
국제공개일자 2023년03월02일
(56) 선행기술조사문현
KR1020180123166 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이병수

(54) 발명의 명칭 **플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법****(57) 요 약**

신뢰성이 높은 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법을 제공한다. 그 수단으로서, 진공 용기 내부에 배치된 처리실 내에 재치된 처리 대상의 웨이퍼를 당해 처리실 내에 형성한 플라스마를 사용해서 처리하는 플라스마 처리 장치의 처리실 내부에 배치된 기재의 표면에 형성되고, 플라스마에 대한 내성을 갖는 재료를 포함하는 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법으로서, (a) 표면에 이트륨을 포함하는 피막을 구비한 기재를 준비하는 공정, (b) 기재를 회절산액에 침지하고, 피막에 대해 초음파 조사를 행함으로써 세정을 행하는 공정을 갖고, (b) 공정에서는, 세정 중에 이트륨의 용출 속도를 검출하고, 초음파 조사를 개시하고 나서의 이트륨의 용출 속도가, 순서대로 제1 감소, 제1 증가, 제2 감소를 거친 후이며, 제2 증가가 일어나기 전에 세정을 정지한다.

대 표 도 - 도3

(52) CPC특허분류

H01J 37/32495 (2013.01)

H01J 2237/334 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009174000 A

JP2017031457 A

WO2007007782 A1

JP2019519091 A

명세서

청구범위

청구항 1

진공 용기 내부에 배치된 처리실 내에 채치(載置)된 처리 대상의 웨이퍼를 당해 처리실 내에 형성한 플라스마를 사용해서 처리하는 플라스마 처리 장치의 처리실 내부에 배치된 기재의 표면에 형성되고, 상기 플라스마에 대한 내성을 갖는 재료를 포함하는 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법으로서,

- (a) 표면에 이트륨을 포함하는 플라스마 처리 장치용 보호 피막을 구비한 상기 기재를 준비하는 공정,
- (b) 상기 기재를 희(希)질산액에 침지하고, 상기 플라스마 처리 장치용 보호 피막에 대해 초음파 조사를 행함으로써 세정을 행하는 공정

을 갖고,

상기 (b) 공정에서는, 상기 초음파 조사를 개시하고 나서의 이트륨의 용출 속도가, 순서대로 제1 감소, 제1 증가, 제2 감소를 거친 후이며, 제2 증가가 일어나기 전에 세정을 정지하는, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 희질산액의 희질산 농도는, 0.05mol/리터 이하인, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 희질산액의 희질산 농도는, 0.001mol/리터 이상인, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 희질산액의 희질산 농도는, 0.001mol/리터 이상, 0.05mol/리터 이하인, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 공정에서는, 상기 초음파 조사를 개시하고 나서 60분 경과 전에 세정을 정지하는, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (b) 공정에서는, 상기 초음파 조사를 개시하고 나서 10분 경과 후에 세정을 정지하는, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 전자 디바이스나 자기 메모리의 제조에 있어서, 미세 가공에는, 플라스마 에칭이 적용되고 있다. 플라스마 에칭을 행하는 플라스마 처리 장치의 처리실 내벽은 에칭 프로세스 시에 고주파 플라스마와 에칭 가스에 노출되기 때문에, 표면은 내플라스마성이 우수한 피막을 형성하여 보호하고 있다.
- [0003] 특허문헌 1(일本国 특개2009-176787호 공보)에는, 플라스마 에칭 장치의 어스부 피막 재료를, Al_2O_3 , YAG , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 또는 YF_3 의 어느 한 종류, 또는 2종류 이상으로 구성하는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2(일本国 특개2017-31457호 공보)에는, 표면에 용사 피막이 제막(製膜)된 기재를 유기산에 침지하는 세정 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본국 특개2009-176787호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 특개2017-31457호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 내플라스마성을 갖는 상기 피막은, 표면 거칠기(Ra) 및 기공률(氣孔率)을 낮게 억제하는 것이 요구되고 있기 때문에, 피막 형성 후에 그 표면을 연마하는 등의 후처리가 행해진다. 그러나, 후처리에 의해, 두께가 얇은 영역 또는 정전기 흡착한 내벽재 등을 원인으로 하는 표면 부착 이물의 방출에 의해, 에칭 대상에 이물이 부착하기 쉬워진다. 그 때문에, 후처리 후의 이물 발생을 낮게 하는 세정 방법이 필요해지고 있다.
- [0006] 본 발명의 목적은, 신뢰성이 높은 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0007] 그 외의 목적과 신규한 특징은, 본 명세서의 기술 및 첨부 도면으로부터 명확해질 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본원에 있어서 개시되는 실시형태 중, 대표적인 것의 개요를 간단히 설명하면, 다음과 같다.
- [0009] 대표적인 실시형태에 따른 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법은, 진공 용기 내부에 배치된 처리실 내에 재치된 처리 대상의 웨이퍼를 당해 처리실 내에 형성한 플라스마를 사용해서 처리하는 플라스마 처리 장치의 처리실 내부에 배치된 기재의 표면에 형성되고, 플라스마에 대한 내성을 갖는 재료를 포함하는 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법으로서, (a) 표면에 이트륨을 포함하는 피막을 구비한 기재를 준비하는 공정, (b) 기재를 희(希)질산액에 침지하고, 피막에 대해 초음파 조사를 행함으로써 세정을 행하는 공정을 갖고, (b) 공정에서는, 세정 중에 이트륨의 용출 속도를 검출하고, 초음파 조사를 개시하고 나서의 이트륨의 용출 속도가, 순서대로 제1 감소, 제1 증가, 제2 감소를 거친 후이며, 제2 증가가 일어나기 전에 세정을 정지하는 것이다.

발명의 효과

- [0010] 대표적인 실시형태에 따르면, 신뢰성이 높은 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법을 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 플라스마 처리 장치의 구성의 개략을 모식적으로 나타내는 종단면도.
 도 2는 도 1에 나타내는 어스 전극을 구성하는 부품의 구성의 개략을 모식적으로 나타내는 사시도.
 도 3은 본 발명의 실시형태에 따른 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 형성 공정 및 세정 공정을 설명하는 플로우.

도 4는 본 발명의 실시형태에 따른 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 표면 균방을 나타내는 확대 단면도.

도 5는 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 공정에 있어서의 용출 속도와 시간의 관계를 나타내는 그래프.

도 6은 종래기술 1, 2 또는 본 실시예의 경우의 각각에 있어서, 플라스마 에칭을 행했을 경우의 이물물의 개수를 나타내는 표.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

이하, 본 발명의 실시형태를 도면에 의거하여 상세히 설명한다. 또한, 실시형태를 설명하기 위한 전체 도면에 있어서, 동일한 기능을 갖는 부재에는 동일한 부호를 부여하고, 그 반복 설명은 생략한다. 또한, 실시형태에서는, 특별히 필요했을 때를 제외하고, 동일 또는 마찬가지인 부분의 설명을 원칙적으로 반복하지 않는다.

[0013]

<개선의 여지의 상세>

[0014]

전자 디바이스 등의 제조 공정에서는, 플라스마 에칭이 적용될 경우가 있다. 플라스마 에칭에 사용되는 플라스마 처리 장치의 처리실은, 전공 용기 내부에 배치되기 때문에, 알루미늄, 스테인리스 등의 금속으로 구성되어 있다. 플라스마 처리 장치의 처리실 내벽은 에칭 프로세스 시에 고주파 플라스마와 에칭 가스에 노출되기 때문에, 내벽 표면에는 내플라스마성이 우수한 피막을 형성하여 보호한다. 이러한 보호 피막으로서는, 산화이트륨 계의 피막이 사용되는 것을 생각할 수 있다.

[0015]

처리실에서의 이물 발생은, 에칭 대상에의 이물 부착에 기인한 제조 불량을 일으켜, 수율의 저하의 원인으로 된다. 이 때문에, 처리실에서의 이물 발생을 억제하는 것이 중요하다. 처리실 내에 있어서의 이물 발생은, 내벽 재의 결정 사이즈나 상(相) 비율과 상관이 있다.

[0016]

산화이트륨을 재료로서 포함하는 상기 피막은, 예를 들면 대기 플라스마 용사법 등을 사용해서 제막된다. 대기 플라스마 용사법에서는, 10~60 μm 사이즈의 원료분(原料粉)을 수송 가스와 함께 플라스마 염(炎)에 도입하고, 용융, 반응용 상태로 된 원료 입자를 기재 표면에 분사해서 부착시켜 막을 형성한다. 한편, 이 플라스마 용사법은, 표면 요철이 큰 것, 또는 막의 내부에 다수의 기공이 형성되고, 이를 기공 내부에 진입한 입자가 막자체 또는 다른 부재와 반응을 생기(生起)해서, 막을 소모 또는 부식을 생기시키는 원인으로 되는 것 등의 과제가 있다.

[0017]

이 때문에, 상기 피막에 대해서는, 표면 거칠기(Ra) 및 기공률을 낮게 억제하는 것이 요구되고 있다. 그래서, 피막 형성 후에는, 연마 등에 의한 후처리가 행해진다. 그러나, 이 후처리에 의해, 피막의 두께가 얇은 영역 또는 피막에 정전기 흡착한 내벽재 등을 원인으로 하는 표면 부착 이물이 플라스마 에칭 장치의 가동 초기에 방출될 경우가 있다. 그 때문에, 후처리 후의 이물 발생을 낮게 하는 세정 방법과, 후처리의 양부(良否)의 검사 방법이 필요해지고 있다.

[0018]

대기 플라스마 용사법은, 제막 시에 공기를 끌어넣거나, 급랭에 의한 깨짐이 발생하는 제막 방법이다. 이 때문에, 피막의 표면은, 이를 원인으로 하는 표면 요철 및 파묻힌 기공(空氣)을 포함하고 있다. 즉, 피막의 표면에는 주위보다 밀착성이 약한 부분이 생긴다. 또한, 요철 저감을 목적으로 해서 상기 연마 처리를 행하면, 파묻힌 기공이 개구해서 두께가 얇은 부분이 생기는 경우, 또는, 연마로 제거된 피막재가 정전기로 표면에 재부착하는 경우가 있다. 그 때문에 피막은, 이를 원인으로 하는 초기 이물이 발생하기 쉬운 표면 상태로 되어 있다.

[0019]

또한, 후처리의 양부의 검사 방법의 하나로서는, 처리실의 내벽을 구성하는 부재의 표면의 피막에 대해서는, 그 막의 형성 후 혹은 후처리 후의 당해 피막의 기공률, 표면 거칠기(Ra), 결정자의 사이즈, 상 비율 등의 값을 검출하고, 이를 미리 정해진 사양의 허용 범위와 비교해서 평가하는 방법이 있다.

[0020]

그러나, 상기 검사 방법은, 피막을 형성 후에 그 기공률, 표면 거칠기(Ra~산술평균 거칠기), 결정자 사이즈, 상 비율 등의 막의 특성에 대해 소정의 허용 범위와 비교하여 평가하는 것은 행해지지 않고, 예를 들면, 당해 부재의 검사는 외관의 검사에만 머무른다. 또한, 내벽을 구성하는 부재의 표면에 형성된 피막이 부재 개개의 배치된 개소에 있어서, 소기의 특성 및 성능(기공률, 표면 거칠기, 잔류 응력, 결정자 사이즈, 상 비율 등)을 갖고 있는지의 여부는 판명하지 않는다. 그 때문에, 상기 검사를 행하는 것만으로는, 세정 공정의 신뢰성을 높이는 것은 곤란하다.

[0021]

또한, 후처리의 양부를 조사하는 다른 검사 방법으로서는, 처리실의 내부의 부재로부터 그 일부를 잘라내서 검사를 행하는 방법이 있다. 그러나, 이 검사 방법에서는, 검사를 행하는 대상의 부재의 일 부분을 부재로부터 절단한 후에 당해 부분을 세정하는 등의 작업이 필요해진다. 이 때문에, 검사의 대상으로 되는 부분의 피막은,

동일한 종류의 다른 부재의 것과는 동일한 과정에서 형성된 것이 아니게 된다. 또한, 절단하는 공정에 있어서 검사의 대상으로 되는 피막의 표면에 이물이 발생하여, 검사의 정밀도가 손실될 우려가 있다.

[0022] 또한, 후처리의 양부를 조사하는 다른 검사 방법으로서는, 어떤 종류의 부재 복수의 표면에 용사에 의해 피막이 형성될 경우에, 임의의 1개의 부재와 다른 부재에서 가능한 한 동일한 성능 또는 형상 등 특성을 가진 피막이 형성되도록, 부재의 일부를 잘라내서 검사에 사용하거나, 복수 개 제작하는 제품의 1개를 검사에 사용하는 방법이 있다. 그러나, 이 검사 방법에서는, 부재의 치수가 크면, 부재의 단자가 커져, 검사의 실시를 위해 플라스마 처리 장치의 제조 비용이 증대한다.

[0023] 이상과 같이, 상기 기술에서는, 플라스마 처리 장치의 신뢰성이나 처리의 수율이 손상되어 있고, 또한, 제조의 비용의 증대의 원인으로 되고 있었다.

[0024] 이 때문에, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 공정에 대해서는, 당해 세정 공정을 포함하는 후처리 후의 이물 발생을 억제하는 것에 의한 세정 방법의 신뢰성의 향상이라는 개선의 여지가 있다.

[0025] (실시형태)

[0026] 본 발명의 실시형태에 따른 플라스마 처리 장치의 구성을, 도 1 및 도 2를 사용해서 설명한다. 도 1은, 본 발명의 실시형태에 따른 플라스마 처리 장치의 구성의 개략을 모식적으로 나타내는 종단면도이다. 본 도면에 나타내는 플라스마 처리 장치는, 진공 용기 내부의 처리실 내에 플라스마를 형성하고 당해 처리실 내에 배치된 반도체 웨이퍼 등의 시료의 표면에 미리 형성된 마스크층 및 그 하방의 처리 대상의 막층을 갖는 막 구조를 플라스마를 사용해서 에칭 처리하는 플라스마 에칭 장치이다.

[0027] 도 1에 나타내는 실시형태의 플라스마 처리 장치(100)는, 일부가 원통형을 갖는 금속제의 진공 용기(1)를 갖고 있다. 또한, 플라스마 처리 장치(100)는, 진공 용기(1)의 상부에 배치되고 진공 용기(1) 내부의 감압된 공간에 플라스마를 형성하기 위한 전계 또는 자계를 생기하는 생성기를 갖고 생기된 전계 또는 자계를 내부 공간에 공급하는 플라스마 형성부를 갖고 있다. 또한, 플라스마 처리 장치(100)는, 진공 용기(1) 하부에 배치되고 진공 용기(1)와 접속되어 진공 용기(1) 내부의 공간을 배기해서 감압하는 진공 펌프를 갖는 배기부를 갖고 있다. 진공 용기(1)는, 그 외측의 측벽이 다른 진공 용기(1)로서 처리 대상의 시료인 웨이퍼가 감압된 내부의 반송용의 공간에서 반송되는 반송 용기와 연결된다. 진공 용기(1)의 측벽에는 당해 측벽을 수평 방향으로 관통해서 진공 용기(1) 내부와 외부를 연통하는 통로로서 웨이퍼가 내측을 통해 반송되는 게이트가 구비되어 있다. 당해 게이트의 외측의 개구부의 외주를 둘러싸는 진공 용기(1)의 측벽의 개소에 있어서, 반송 용기가 연결되어 진공 용기(1)의 내부의 공간과 반송 용기 내부의 공간이 연통 가능하게 구성된다.

[0028] 진공 용기(1)는 내부에 처리 대상의 시료가 배치되고 플라스마가 형성되는 공간인 처리실(7)을 갖고 있다. 처리실(7)은 상부에 배치되며 원통형을 갖고 플라스마(15)가 형성되는 방전부를 갖고, 방전부와 연통된 하부의 공간 내에는 원통형을 가진 시료대인 스테이지(6)가 배치되어 있다. 스테이지(6)에는, 피처리 기판으로 되는 웨이퍼(4)가 재치되는 면인 원형의 상면을 갖고 있다. 또한, 스테이지(6)는, 그 내부에 웨이퍼(4)를 가열하는 히터와 냉각하는 냉매가 내부를 통류하는 냉매 유로가 배치됨과 아울러, 스테이지(6)의 원형의 상면과 당해 상면에 놓인 웨이퍼(4)의 이면 사이에 전열(傳熱) 가스인 헬륨(He) 가스를 공급하기 위한 관로를 구비하고 있다.

[0029] 또한, 스테이지(6)의 내부에는 금속제의 전극이 배치되고, 플라스마(15)를 사용한 웨이퍼(4)의 처리 중에 웨이퍼(4) 상에 전위를 형성하기 위한 고주파 전력을 당해 전극에 공급하는 고주파 전원(14)이 임피던스 정합기(13)를 통해 전기적으로 접속되어 있다. 플라스마(15)의 형성 중에 고주파 전력에 의해 웨이퍼(4) 상에 형성되는 바이어스 전위와 플라스마와의 전위차에 의해 웨이퍼(4)의 표면에 웨이퍼(4) 내부의 이온 등 하전 입자가 유인되어 에칭 처리가 촉진된다.

[0030] 웨이퍼(4)는 반송 용기 내부의 반송용의 공간 내에 배치된 로봇 아암 등의 반송 장치(도시하지 않음)의 아암의 선단부에 놓여 처리실(7)에 반송된 후, 스테이지(6) 상에 재치된다. 스테이지(6)에 재치된 웨이퍼(4)는, 정전 흡착용의 전극에 직류 전압이 인가됨에 의해 생기된 정전기력에 의해 유전체제의 피막 상면에 흡착되어 유지된다.

[0031] 진공 용기(1)의 방전부를 둘러싸는 원통형의 측벽 부재의 상단부의 상방에는, 원판 형상을 가진 샤워 플레이트(2) 및 창 부재(3)가 링 형상의 부재를 사이에 두고 놓여 있다. 창 부재(3)는 방전부 외주의 측벽 부재(41)와 함께 진공 용기(1)를 구성한다. 창 부재(3)의 외주연부(外周緣部)의 하면과 측벽 부재의 상단부 상면과 이들 간에 배치된 링 형상 부재끼리 사이에는, 0링 등의 시일 부재가 끼워져 이들 부재가 접속되어, 진공 용기(1) 내

부의 처리실(7)과 외부의 대기압의 사이가 기밀하게 구획된다.

[0032] 창 부재(3)는, 후술하는 바와 같이, 플라스마(15)를 형성하기 위한 마이크로파의 전계가 투과하는 세라믹스(분실시형태에서는 석영)로 구성된 원판상의 부재이고, 그 하방에는 소정의 크기의 간극(8)을 두고, 복수의 관통구멍(9)이 중앙부에 구비된 샤큐 플레이트(2)가 배치되어 있다. 샤큐 플레이트(2)는 처리실(7)의 내부에 면해서 그 천정면을 구성하고, 가스 유량 제어 수단(도시하지 않음)에서 유량이 소정의 값으로 조절된 처리 가스가 간극(8) 내부에 도입되고, 간극(8) 내에서 확산한 후 관통 구멍을 통해서 처리실(7) 내부에 상방으로부터 도입된다. 또한, 처리 가스는, 링 형상 부재에 접속된 처리 가스 공급 배관(50) 상에 배치된 밸브(51)가 열리고 간극(8)에 도입된다.

[0033] 또한, 진공 용기(1)의 바닥부에는 처리실(7) 내부와 외부를 연통해서, 처리실(7) 내부의 플라스마(15)나 웨이퍼(4)의 처리 중에 생성된 생성물, 처리 가스의 입자가 배출되는 통로가 구비되어 있다. 당해 통로의 처리실(7) 내측의 원형의 개구는 배기구로서 상방에 배치된 스테이지(6)의 바로 하방에서 중심축끼리가 상방에서 볼 때 동일하다고 간주할 수 있는 위치에 배치되어 있다. 진공 용기(1)의 바닥면에는, 배기부의 진공 펌프를 구성하는 터보 분자 펌프(12) 및 터보 분자 펌프(12)의 하류 측에 배치된 드라이 펌프(11)가 연결되어 있다. 또한, 터보 분자 펌프(12)의 입구는 배기구와 배기 배관으로 접속되어 있다.

[0034] 터보 분자 펌프(12)와 드라이 펌프(11) 사이를 연결하는 배기 배관 상에는 밸브(18)가 배치되고, 밸브(18)와 드라이 펌프(11) 사이의 배기 배관의 개소에는, 진공 용기(1)의 바닥면에 접속되어 처리실(7)의 바닥부와 연통된 다른 배기 배관(10)이 접속되어 있다. 이 다른 배기 배관(10)은 그 도중에 2개의 관로로 분기한 후 재차 하나로 합류하도록 접속되고, 분기부의 각각 상에는 밸브(17, 19)가 배치되어 있다. 밸브(17)와 밸브(19) 중, 밸브(17)는, 처리실(7)을 대기압으로부터 진공으로 드라이 펌프(11)에 의해 천천히 배기하기 위한 슬로우 배기용의 밸브이고, 밸브(19)는, 드라이 펌프(11)에 의해 고속으로 배기하기 위한 메인 배기용의 밸브이다.

[0035] 처리실(7)에는, 그 내부의 압력을 검출하기 위한 압력 센서(75)가 구비되어 있다. 본 실시형태의 배기구의 상방이며 스테이지(6)의 바닥면 사이의 처리실(7)의 하부의 공간에는, 이 공간 내에서 상하 방향으로 이동해서 배기구를 개폐함과 함께 배기구의 개구 면적을 증감시켜 배기의 유량 또는 그 속도를 조절하는 원판 형상을 가진 압력 조정판(16)이 배치되어 있다. 처리실(7) 내의 압력은, 샤큐 플레이트(2)의 관통 구멍인 가스 도입구를 통해서 처리실(7) 내에 도입되는 처리 가스 혹은 다른 가스와 배기구로부터의 배기의 유량 또는 속도의 밸런스에 의해 증감된다. 예를 들면, 처리실(7) 내에 샤큐 플레이트(2)로부터 가스가 유량 또는 속도를 웨이퍼(4)의 처리의 조건에 따른 소정의 값으로 되어 도입되면서, 압력 조정판(16)이 상하 방향의 위치가 조정됨으로써 당해 처리의 조건에 따른 처리실(7)의 압력이 실현되도록 배기의 유량 또는 속도가 조절된다.

[0036] 진공 용기(1) 상부의 처리실(7)의 방전부 외주를 둘러싸는 금속제의 측벽 및 창 부재(3)의 상방과 외주 측의 개소에는 플라스마 형성부가 배치되어 있다. 플라스마 형성부는, 플라스마(15)를 형성하기 위한 마이크로파의 전계를 출력하는 마그네트론 발진기(20)와, 마이크로파를 처리실(7)까지 전파시키기 위한 도파관(21)을 갖고 있다. 도파관(21)은, 수평 방향(도면상 좌우 방향)으로 연장해서 단면이 직사각형 또는 방형(方形)을 가진 방형부와, 방형부의 일단부에 접속되어 상하 방향으로 연장하는 원통 형상을 가진 원형부를 갖고, 방형부의 타단부에는 마그네트론 발진기(20)가 배치되어 있다.

[0037] 원형부의 하단은, 창 부재(3)의 상방에 배치되고 원형부의 직경보다 큰 창 부재(3)와 동일하다고 간주할 수 있는 정도의 근사한 크기의 직경을 가진 원통형의 공동부의 상단과 접속되어 있다. 또한, 공동부의 상방과 그 외주 측 및 방전부를 둘러싸는 진공 용기(1)의 측벽의 외주 측에서 처리실(7)의 방전부를 둘러싸는 개소에는, 직류 전력이 공급되어 자계를 발생하는 수단인 링 형상의 솔레노이드 코일(22, 23)이 구비되어 있다.

[0038] 처리실(7)의 측벽 부재(41)의 내측의 벽면은 방전부 내에 형성되는 플라스마(15)에 노출되는 면이지만, 플라스마(15)의 전위를 안정시키기 위해 처리실(7) 내에 어스로서 기능하는 부품을 가질 필요가 있다. 본 실시형태에서는, 방전부 내에 어스로서 기능하는 링 형상의 어스 전극(40)이 스테이지(6)의 상방에서 스테이지(6) 상면을 둘러싸고 배치되어 있다. 어스 전극(40)은, 스테인리스 합금 또는 알루미늄 합금 등의 금속제의 부재를 모재로 해서 구성되어 있다. 어스 전극(40)은, 플라스마(15)에 노출되기 때문에, 플라스마(15) 내의 반응성 또는 부식성이 높은 입자와의 상호 작용을 받아, 생성한 생성물에 의한 부식, 금속 오염 또는 이물의 발생원으로 될 우려가 높다.

[0039] 그 때문에, 이러한 문제를 억제하기 위해, 도 1의 좌하(左下) 부분에 확대하여 나타나는 단면도에 모식적으로 나타나는 바와 같이, 본 실시형태의 어스 전극(40)의 표면에는 내플라스마성이 높은 재료로 이루어지는 피막

(42)이, 어스 전극(40)의 표면을 덮어 배치되어 있다. 피막(42)이 당해 표면을 덮는 것에 의해, 어스 전극(40)은, 어스로서 기능을 유지하면서 플라스마에 의한 어스 전극(40)에의 부식 등의 대미지를 억제할 수 있다. 또한, 피막(42)은 적층막이여도 된다.

[0040] 한편, 본 실시형태의 진공 용기(1)의 방전부를 둘러싸는 측벽 부재(41)는, 스테인리스 합금 또는 알루미늄 합금 등의 금속제의 기재로 구성되어 있지만, 어스로서의 기능을 갖지 않는다. 측벽 부재(41)가 플라스마(15)에 노출됨에 의해 부식이나 금속 오염, 이물이 발생하는 것을 억제하기 위해, 측벽 부재(41)의 내측 표면에는 부동태화 처리, 용사, PVD 또는 CVD 등의 표면 처리가 실시되어 있다. 또한, 측벽 부재(41)의 기재가 직접 플라스마(15)에 노출되는 것을 방지하기 위해, 이하와 같은 세라믹스제의 부품이 형성되어 있어도 된다. 즉, 원통 형상을 가진 측벽 부재(41)의 내측 측벽면과 처리실(7)의 방전부 사이에, 링 형상 또는 원통 형상을 가진 예를 들면 산화이트륨이나 석영 등의 세라믹스제의 부품이, 내측 측벽면을 따라 당해 내측 벽면을 플라스마(15)에 대해 덮도록 배치되어 있어도 된다. 측벽 부재(41)와 플라스마(15) 사이의 당해 부품에 의해, 측벽 부재(41)와 플라스마(15)의 접촉이 저해되어, 플라스마(15)에 의한 표면 처리된 측벽 부재(41)의 소모가 억제된다.

[0041] 도 2는, 도 1에 나타내는 어스 전극을 구성하는 부품의 구성의 개략을 모식적으로 나타내는 사시도이다. 도 2에서는, 도 1에 나타내는 링 형상 혹은 원통 형상을 갖는 어스 전극(40)을 비스듬히 하측의 개소로부터 상측을 향해 봤을 경우의 도면을 나타내고 있다.

[0042] 본 도면에 나타내는 바와 같이, 어스 전극(40)은 전체가 소정의 두께를 가진 원통형을 구비하고, 상하 방향의 중심축 둘레에 각각 동일한 깊이의 내경을 갖는 내측 측벽과 외측 측벽을 갖고 있다. 또한, 어스 전극(40)은 원통형의 주(主)측벽 부분과 주측벽 부분의 상단으로부터 더 상방에 배치된 링 형상의 전극부를 구비하고 있고, 전극부의 외주 벽면은 상하 방향의 중심축으로부터의 반경 위치가 하방의 주측벽 부분보다 작게 되어 있다. 원통형의 주측벽 부분의 상하 방향의 중단 부분에는, 게이트(49)를 구성하는 관통 구멍의 직사각형 형상의 개구부(43)가 배치되어 있다.

[0043] 어스 전극(40)이 처리실(7) 내부에 부착된 상태에서, 어스 전극(40)은, 내측 측벽과 처리실(7) 사이에 배치된다. 어스 전극(40)은, 하부가 스테이지(6)의 외주 측에서 이것을 둘러싸는 진공 용기(1)의 측벽 부재(41)의 내측 벽면을 플라스마(15)에 대해 덮고, 상부가 방전부를 둘러싸는 측벽 부재(41)의 내측에 배치되어 당해 측벽 부재(41)의 내측 벽면을 플라스마(15)에 대해 덮은 만큼의 상하 방향의 길이를 갖고 있다. 이 형상에 의해, 측벽 부재(41)를 플라스마(15)의 상호 작용으로부터 보호한다.

[0044] <플라스마 처리 장치용 보호 피막의 형성 방법 및 세정 방법>

[0045] 다음으로, 본 실시형태에 관한 것이고, 피막(용사 피막)의 형성으로부터, 피막 형성 후의 후처리를 행하는 공정에 대해, 도 3~도 5를 사용해서 설명한다.

[0046] 도 3의 플로우에서는, 플라스마 처리 장치용의 어스 전극을 보호하는 내플라스마성의 피막의 형성 공정(종래기술 1)과, 당해 피막의 형성 후에 행하는 제1 후처리(종래기술 2)와, 제2 후처리(본 실시형태의 실시예)를 행하는 수순을 나타내는 것이다.

[0047] 여기에서는, 우선, 어스 전극을 준비하고, 어스 전극의 표면의 탈지 처리를 행한다(스텝 S1). 여기에서 준비하고, 탈지 처리하는 어스 전극은, 도 1의 플라스마 처리 장치(100)에 통합되기 전의 단체(單體)의 전극이다.

[0048] 다음으로, 어스 전극의 표면에 대해, 피막 형성의 전처리로서 샌드블라스트 처리를 행한다(스텝 S2). 여기에서는, 어스 전극에 대해 연마재(입자)의 분사를 행한다. 이에 의해, 어스 전극의 표면의 청정화 및 조면화를 행함으로써, 후에 형성하는 피막의 밀착성을 향상시킨다. 다음으로, 어스 전극의 표면의 탈지 처리를 행한다(스텝 S3).

[0049] 다음으로, 어스 전극의 표면에, 대기 플라스마 용사(APS : Atmospheric Plasma Spraying)법에 의해 피막을 형성한다(스텝 S4). 여기에서는, YF₃(불화이트륨)으로 이루어지는 피막을 형성한다. 피막의 재료는, 그 외에, YOF(옥시불화이트륨), Y₂O₃(옥시이트륨) 또는 YAG(Yttrium Aluminum Garnet)를 사용해도 된다. 대기 플라스마 용사법은 대기압으로 된 분위기 중에 있어서 피막을 대상물의 표면에 용사에 의해 형성하는 방법이고, 대기 중에 형성한 플라스마에 의해 원료분을 용융시켜서 용융 또는 반용융 상태의 원료를 대상물 표면에 분사해서 적층시켜 피막을 형성한다. 지금까지의 스텝 S1~S4의 공정을, 종래기술 1로 한다.

[0050] 다음으로, 피막이 형성된 어스 전극을 순수 중에 침지하고, 초음파 세정을 행한다(스텝 S5). 다음으로, 어스 전극에 대해 약액 처리를 행하고(스텝 S6), 그 후, 재차 어스 전극을 순수 중에 침지해서 초음파 세정을 행한다

(스텝 S7). 다음으로, 어스 전극에 대해 연마 처리를 행하고(스텝 S8), 그 후, 재차 어스 전극을 순수 중에 침지해서 초음파 세정을 행한다(스텝 S9). 지금까지의 스텝 S5~S9의 공정(제1 후처리)을, 종래기술 2로 한다.

[0051] 다음으로, 피막을 구비한 어스 전극을 희질산 중에 침지하고, 이에 대해 초음파 조사를 행한다(스텝 S10). 다음으로, 어스 전극에 대해 순수 세정을 행한다(스텝 S11). 지금까지의 스텝 S10, S11의 공정(제2 후처리)을, 본 실시형태의 실시예로 한다. 이상에 의해, 피막의 형성과 후처리(제1 후처리 및 제2 후처리)를 종료한다. 이 후, 어스 전극(40)은, 도 1에 나타내는 플라스마 처리 장치(100)에 통합된다.

[0052] 본 실시형태에서는, 종래 행하고 있던 피막 형성 공정(스텝 S1~S4) 및 제1 후처리(스텝 S5~S9)에 더해, 희질산 중에 있어서의 초음파 세정(스텝 S10)을, 이하에 설명하는 조건에서 행하는 것을 주된 특징으로 하는 것이다. 즉, 본 실시형태는, 희질산 중에서 초음파 조사를 행하는 세정에 의해, 주위와의 결합이 약한 부분을 산용해와 초음파 진동에 의해 제거하는 것에 주된 특징이 있다.

[0053] 도 4에 나타내는 바와 같이, 제1 후처리를 끝낸 후(스텝 S9의 직후)에 있어서, 피막(42)의 표면은, 요철, 기공 및 표면 부착 이물을 갖는 상태로 되어 있다. 표면 부착 이물로서는, 구체적으로는, 피막(42)의 표면에 있어서, 피막(42)과의 사이에 물에 의해 흡착하고 있는 물 흡착물(43a)이 있다. 또한, 표면 부착 이물로서는, 피막(42)의 표면에 대해 정전 흡착하고 있는 정전 흡착물(43b)이 있다. 또한, 표면 부착 이물로서는, 피막(42)의 표면의 요철에 의해 응력 고정된 응력 고정물(43c)이 있다. 이들 표면 부착 이물의 대부분은, 제1 후처리의 연마 공정 등에서 피막(42)으로부터 분리한 이물이고, 그들 재료는 피막(42)의 재료와 동일하다.

[0054] 또한, 협약부(狹弱部)(42a)는, 피막(42)의 일부이지만, 두께가 작은 부분이기 때문에 주위와의 결합이 약한 부분이다. 협약부(42a)가 부러져 용해함으로써, 표면 이물이 발생한다. 본 실시형태의 희질산 중에서의 초음파 세정(스텝 S10)은, 이들 표면 부착 이물과 협약부(42a)를 제거함으로써, 후처리의 후에 피막의 표면 상태에 기인해서 이물이 발생하는 것을 막는 것이다.

[0055] 그러나, 희질산 중에서의 초음파 세정을 장시간 행하면, 세정 개시 시에는 표면에 노출하고 있지 않은 내부의 기공(42c)이, 당해 세정에 의해 개구되어, 표면적이 증가한다. 즉, 피막(42)의 표면 근방의 피막(42) 내에는, 기공(42c)이 다수 형성되어 있다. 피막(42)의 표면에 특히 가까운 기공(42c)과 당해 표면 사이에는, 피막(42)의 일부로서 두께의 작은 박부(薄部)(42b)가 존재한다. 이러한 박부(42b)가 장시간의 희질산 초음파 세정에 의해 용해하면, 박부(42b)가 형성되어 있던 개소가 개구부로 되어, 기공(42c)이 해방된다. 그 결과, 피막(42)의 표면적이 증가한다.

[0056] 희질산 초음파 세정의 시간과 이트륨의 용출 속도에 대해, 도 5에 나타낸다. 여기에서 말하는 용출 속도는, 해당 시간 전의 측정점(마커)으로부터 해당 시간까지 용출한 이트륨의 단위시간당 용출량(무게)이다. 도 5에 나타내는 그래프 중, 본 실시형태의 실시예는, 검은 사각의 플롯으로 이루어지는 그래프이고, 여기에서는 당해 그 그래프에 관해 설명한다. 또한, 도 5에 나타내는 각 그래프는, 복수의 플롯을 소정의 시간마다 평균화한 것이다.

[0057] 도 5에 나타내는 바와 같이, 희질산 초음파 세정을 개시하면, 우선, 제1 국면(1A)으로서, 이트륨의 용출 속도가 크게 감소한다. 이 제1 국면(1A)에서는, 도 4에 나타내는 물 흡착물(43a)과 정전 흡착물(43b)이 피막(42)의 표면으로부터 용출, 분리되므로, 그들의 제거에 의해 이트륨의 용출 속도가 크게 감소하고 있다.

[0058] 희질산 초음파 세정의 개시로부터 10분 전후의 제2 국면(1B)에서는, 감소하고 있던 이트륨의 용출 속도가 일단 증가하고, 그 후 감소한다. 제2 국면(1B)에서는, 도 4에 나타내는 나머지의 정전 흡착물(43b)과, 응력 고정물(43c)이 용출, 분리된다. 또한, 제2 국면(1B)에서는, 협약부(42a)가 용출하고, 이에 수반해서 협약부(42a)에 접속되어 있던 선단부가 피막(42)으로부터 분리해서 용출한다. 이 때문에, 제2 국면(1B)에서는, 감소하고 있던 이트륨의 용출 속도가 일단 증가한다. 그 후는, 표면 부착 이물 및 협약부(42a)의 용출 등에 의한 감소에 의해, 용출 속도는 감소한다.

[0059] 여기에서, 더 희질산 초음파 세정을 계속하면, 희질산 초음파 세정의 개시로부터 60분을 경과한 무렵부터, 이트륨의 용출 속도가 크게 증가하는 제3 국면(1C)에 들어간다. 제3 국면(1C)에서는, 그 직전에 비해, 이트륨의 용출 속도가 1.5배 이상으로 증가한다. 이것은, 도 4에 나타내는 박부(42b)가 용출해서 기공(42c)이 해방됨으로써 피막(42)의 표면적이 증가하는 것에 기인하고 있다. 이와 같이 피막(42)의 표면적이 증가한 상태에서 스텝 S11의 순수 세정을 행하고, 플라스마 처리 장치에 통합한 어스 전극은, 피막(42)으로부터 이물이 방출되기 쉬운 상태에 있다. 즉, 희질산 초음파 세정을 행하는 시간을 규정하지 않고 장시간 희질산 초음파 세정을 행하면, 후처리를 행했음에도 불구하고, 이물의 발생을 효과적으로 억제할 수 없음을 생각할 수 있다. 따라서, 희질산 초음파 세정은, 제3 국면(1C)에 있어서의 용출 속도의 증가가 시작되기 전에 정지할 필요가 있다.

- [0060] 그래서, 본 실시형태의 형태의 주된 특징으로서, 스텝 S10에 있어서의 희질산 초음파 세정 공정에서는, 세정 대상인 어스 전극을 희질산액에 침지하고, 초음파 조사를 개시해서 이트륨의 용출 속도(용출량)가, 감소(제1 국면(1A))한 후, 재차 증가하고 재차 감소(제2 국면(1B))한 후, 재차 증가(제3 국면(1C))가 일어나기 전에, 세정을 정지한다. 환언하면, 당해 세정 공정에서는, 세정 중에 이트륨의 용출 속도를 검출하고, 초음파 조사를 개시하고 나서의 이트륨의 용출 속도가, 순서대로 제1 감소, 제1 증가, 제2 감소를 거친 후이며, 제2 증가가 일어나기 전에 세정을 정지한다. 예를 들면, 본 실시형태에서는, 초음파 조사를 개시하고 나서 10분 또는 20분 경과 후이며, 60분이 경과할 때까지 세정을 정지한다.
- [0061] 이에 의해, 피막 제막 후의 후처리에서 발생한 내벽재 표면의 이물원을 제거하고, 또한, 기공(42c)의 노출을 억제한 상태에서 후처리를 종료할 수 있다. 즉, 피막(42)의 표면적이 과잉되게 증가하는 것을 막기 위해, 어스 전극을 플라스마 처리 장치에 통합한 후에 피막(42)의 표면 상태에 기인하는 이물 발생을 억제할 수 있다. 이 결과, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법의 신뢰성을 높일 수 있다.
- [0062] 또한, 제1 국면(1A)과 제2 국면(1B)의 각각의 이트륨의 용출 속도(용출량)를 구하여, 부착 이물 지표로 함으로써, 세정의 검사 지표로서 이용할 수 있다. 즉, 그들 용출 속도는, 세정이 원하는 타이밍에 종료하고 있는지의 여부, 또는, 세정을 종료해야 할 타이밍이 언제인지의 판정 기준으로 된다. 이에 의해, 피막(42)의 품질을 관리할 수 있다. 이러한 세정을 행한 어스 전극을 사용함으로써, 플라스마 처리 장치의 처리실 내의 이물의 발생을 억제하고, 웨이퍼의 처리의 수율을 향상할 수 있다. 이상으로부터, 상기한 개선의 여지를 해소할 수 있다.
- [0063] 여기에서, 상술한 희질산 초음파 세정에서 사용하는 희질산의 농도에 대해 설명한다. 도 5에 있어서, 본 실시 형태의 실시예는, 검은 사각의 플롯에 의해 나타나 있다. 여기에서는, 희질산의 농도는 중간 정도($0.001\text{mol}/\text{리터}$ 이상, $0.05\text{mol}/\text{리터}$ 이하)로 설정되어 있다. 또한, 검은 동그라미의 플롯으로 이루어지는 그래프는, 희질산의 농도가 $0.05\text{mol}/\text{리터}$ 보다 높게 설정된 비교예의 그래프이다. 또한, 검은 삼각의 플롯으로 이루어지는 그래프는, 희질산의 농도가 $0.001\text{mol}/\text{리터}$ 보다 낮게 설정된 비교예의 그래프이다. 또한, 흰 동그라미의 플롯으로 이루어지는 그래프는, 희질산이 아닌 순수에 대상물을 침지해서 초음파 세정했을 경우의 비교예의 그래프이다.
- [0064] 순수에 의한 초음파 세정(흰 동그라미의 그래프)에서 나타내는 바와 같이, 희질산을 사용하지 않아도, 제1 국면(1A)에서는 용출 속도가 크게 저하하고, 제3 국면(1C)에서는 물리 파괴에 의해 기공(42c)은 노출하기 때문에, 이트륨의 용출 속도는 증가한다. 또한, 희질산 농도가 높은 경우(검은 동그라미의 그래프), 본 실시형태의 실시예의 제2 국면(1B)에서 확인할 수 있었던 용출 속도의 증가가, 제1 국면(1A) 측에 가까운 타이밍에 발생하기 때문에, 최초의 용출 속도의 증가를 확인하는 것이 곤란해진다. 그 경우, 최초의 용출 속도의 증가 후, 재증가 전에 세정을 정지한다는 본 실시형태의 희질산 초음파 세정을 행하는 것이 곤란해진다. 따라서, 제1 국면(1A)과 제2 국면(1B)을 분리하기 위해, 희질산 농도는 $0.05\text{mol}/\text{리터}$ 이하일 필요가 있다.
- [0065] 또한 희질산 농도가 낮은 경우(검은 삼각의 그래프), 본 실시형태의 실시예의 제2 국면(1B)에서 확인할 수 있었던 용출 속도의 증가가 생기기 전에, 제3 국면(1C)에서의 증가가 일어난다. 즉, 초음파에 의한 물리 파괴만으로 제3 국면(1C)(조사 상한)에 달한다. 이 때문에, 최초의 용출 속도의 증가 후, 재증가 전에 세정을 정지한다는 본 실시형태의 희질산 초음파 세정을 행하는 것이 곤란해진다. 또한, 제2 국면(1B)에 있어서의 협약부(42a) 및 응력 고정물(43c)의 제거를 할 수 없기 때문에, 충분한 세정을 행할 수 없다. 따라서, 희질산 농도는, $0.001\text{mol}/\text{리터}$ 이상으로 할 필요가 있다.
- [0066] 도 6의 표에, 본 발명자들이 행한 실험의 결과를 나타낸다. 도 6의 표에는, 도 1에 나타내는 플라스마 처리 장치(100)를 사용해서 플라스마 에칭을 행했을 경우에, 웨이퍼의 표면에 떨어지는 이물물의 개수를 나타내고 있다. 종래기술 1(후처리 없음)의 경우, 즉, 도 3의 스텝 S4에서 어스 전극 및 피막의 준비 공정을 종료하고, 제1 후처리 및 제2 후처리를 행하지 않는 경우에는, 이물량은 100을 초과 한다. 또한, 제1 후처리를 행하는 종래기술 2의 경우, 즉, 도 3의 스텝 S9에서 후처리를 종료할 경우에는, 이물량은 5.67이었다.
- [0067] 이에 대해, 제1 후처리에 이어서 제2 후처리를 행한 본 실시형태의 실시예의 경우, 즉, 도 3의 스텝 S11에서 후처리를 종료했을 경우에는, 이물량은 3.76이었다. 이와 같이, 희질산 중에서 초음파 조사를 개시하고, 이트륨의 용출 속도가, 감소한 후, 재차 증가하고 나서 재차 감소한 후, 재차 증가가 일어나기 전에 세정을 정지하는 후처리를 행하는 본 실시형태에서는, 이물원을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0068] 이상, 본 발명자들에 의해 이루어진 발명을 그 실시형태에 의거하여 구체적으로 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 여러가지 변경 가능하다.
- [0069] [산업상의 이용 가능성]

[0070] 본 발명은, 플라스마 처리 장치용 보호 피막의 세정 방법에 폭넓게 이용할 수 있다.

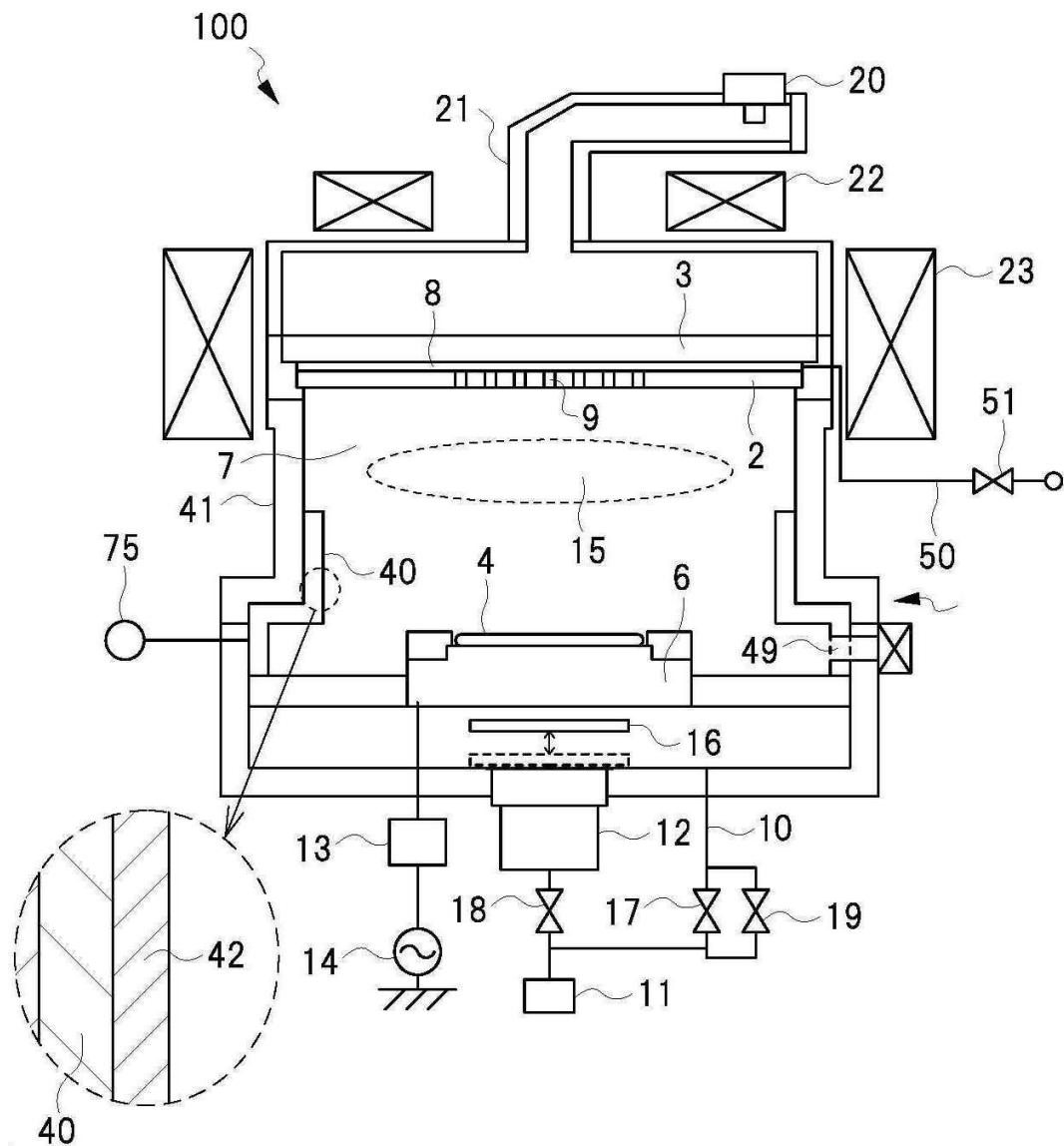
부호의 설명

[0071]

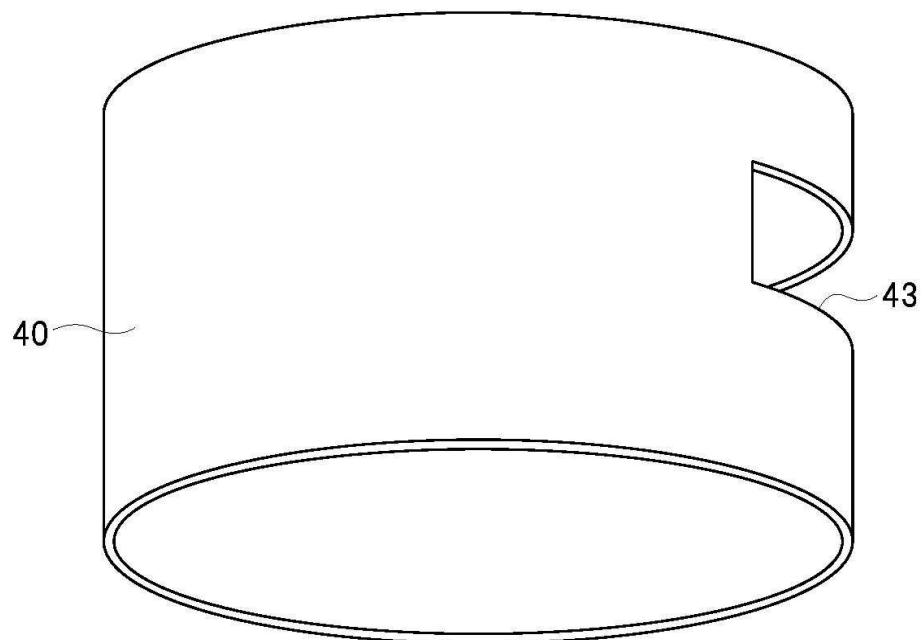
| | |
|----------------|------------|
| 1 진공 용기 | 4 웨이퍼 |
| 15 플라스마 | 40 어스 전극 |
| 41 측벽 부재 | 42 피막 |
| 42a 협약부 | 42b 박부 |
| 42c 기공 | 43a 물 흡착물 |
| 43b 정전 흡착물 | 43c 응력 고정물 |
| 100 플라스마 처리 장치 | |

도면

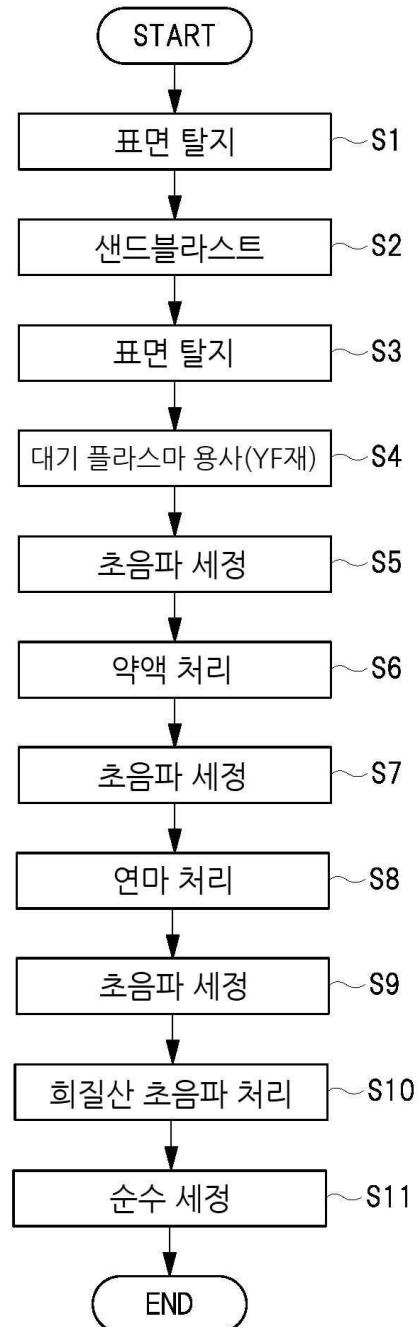
도면1



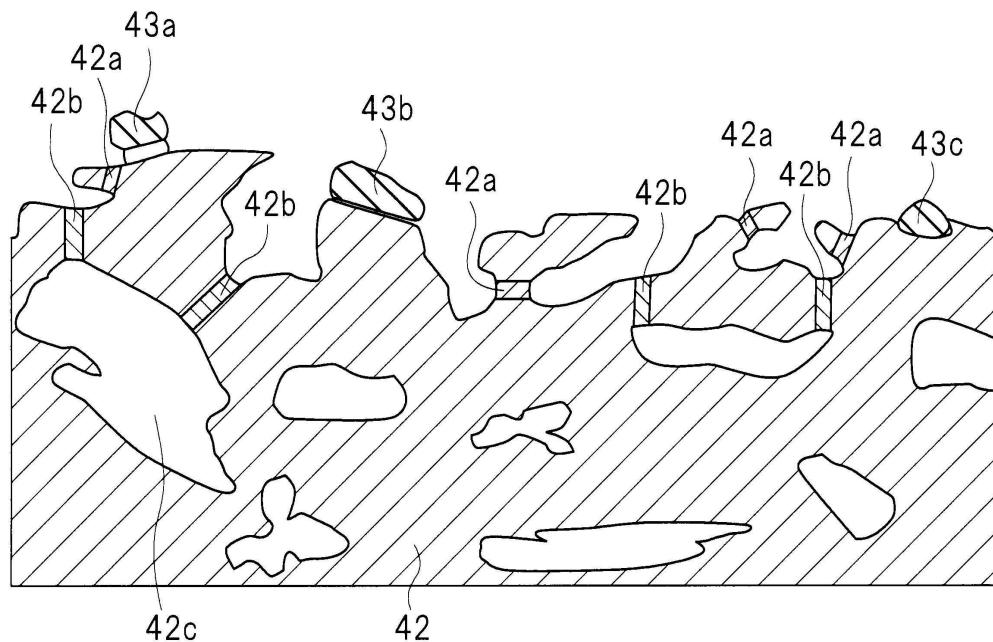
도면2



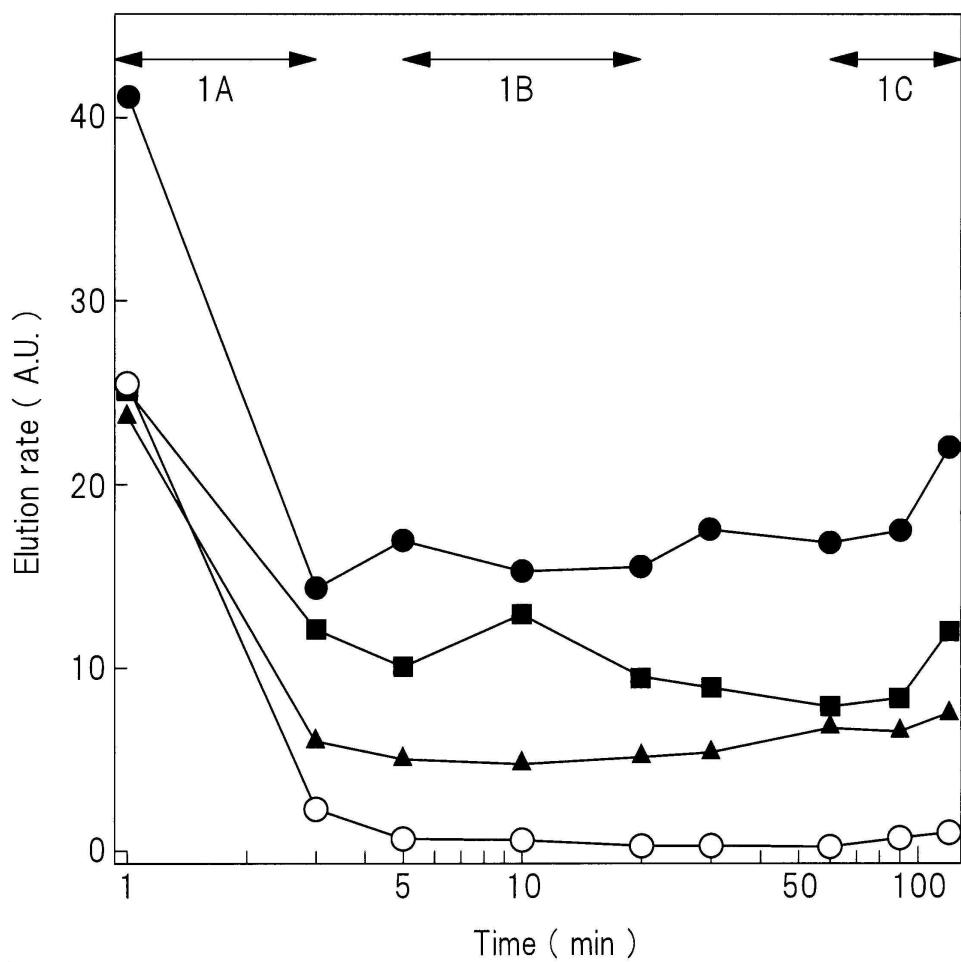
도면3



도면4



도면5



도면6

| YF재 피막 형성 후 | 이물량(개) |
|-----------------|--------|
| 종래기술 1 : 후처리 없음 | 100+ |
| 종래기술 2 : 후처리 있음 | 5.67 |
| 본 실시예 | 3.76 |