



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I849469 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：111129529

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl. : H01J37/32 (2006.01)

C23C4/18 (2006.01)

B08B9/027 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/23

世界智慧財產權組織

PCT/JP2021/030850

(71)申請人：日商日立全球先端科技股份有限公司(日本) HITACHI HIGH-TECH CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：上田和浩 UEDA, KAZUHIRO (JP)；池永幸 IKENAGA, KAZUYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201817915A

TW 202116996A

CN 101218375A

JP 2009-174000A

US 2017/0029628A1

審查人員：王志成

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 30 頁

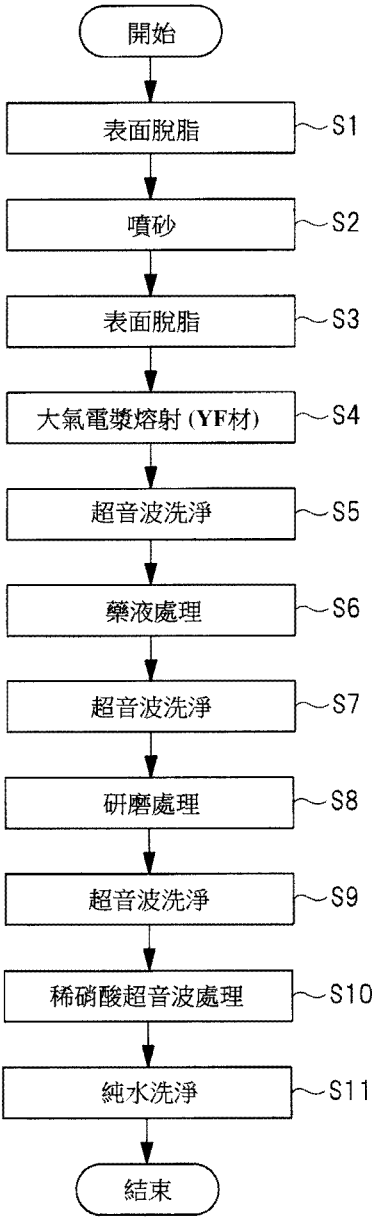
(54)名稱

電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法

(57)摘要

提供可靠性高的電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法。作為其手段，為一種電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，該電漿處理裝置用保護皮膜係被形成在配置於電漿處理裝置之處理室內部的基材之表面，且包含對電漿具有耐性的材料，該電漿處理裝置係使用形成在處理室內之電漿而對被載置於配置在真空容器內部之該處理室內的處理對象之晶圓進行處理，該電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，具有：(a)準備在表面具備包含鈮之皮膜的基材的工程；和(b)藉由將基材浸漬於稀硝酸液，對皮膜進行超音波照射而進行洗淨的工程，在(b)工程中，在洗淨中檢測鈮的溶出速度，開始超音波照射後的鈮之溶出速度，依序經過第 1 減少、第 1 增加、第 2 減少之後，於第 2 增加發生之前停止洗淨。

指定代表圖：



【圖 3】

I849469

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法

【中文】

提供可靠性高的電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法。作為其手段，為一種電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，該電漿處理裝置用保護皮膜係被形成在配置於電漿處理裝置之處理室內部的基材之表面，且包含對電漿具有耐性的材料，該電漿處理裝置係使用形成在處理室內之電漿而對被載置於配置在真空容器內部之該處理室內的處理對象之晶圓進行處理，該電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，具有：(a)準備在表面具備包含鉕之皮膜的基材的工程；和(b)藉由將基材浸漬於稀硝酸液，對皮膜進行超音波照射而進行洗淨的工程，在(b)工程中，在洗淨中檢測鉕的溶出速度，開始超音波照射後的鉕之溶出速度，依序經過第1減少、第1增加、第2減少之後，於第2增加發生之前停止洗淨。

【指定代表圖】圖 3

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法。

【先前技術】

【0002】在電子裝置或磁性記憶體之製造中，微細加工適用電漿蝕刻。因進行電漿蝕刻的電漿處理裝置之處理室內壁，於蝕刻製程時被曝露於高頻電漿和蝕刻氣體，故在內壁表面形成耐電漿性優的皮膜並予以保護。

【0003】在專利文獻1(日本特開2009-176787號公報)，記載著以 Al_2O_3 、YAG、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 或 YF_3 中之任一種類或2種類以上構成電漿蝕刻裝置之接地部皮膜材料。再者，在專利文獻2(日本特開2017-31457號公報)，記載著於將表面被製膜溶射皮膜之基材浸漬於有機酸的洗淨方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2009-176787號公報

[專利文獻2]日本特開2017-31457號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】因具有耐電漿性的上述皮膜要求將表面粗度(Ra)及氣孔率抑制成較低，故於皮膜形成後進行研磨其表面等的後處理。但是，藉由後處理，釋放由於壁厚薄的區域或靜電吸附的內壁材等原因引起的表面附著物異物，依此使得蝕刻對象容易附著異物。因此，需要降低後處理後之異物發生的洗淨方法。

【0006】本發明之目的在於提供可靠性高之電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法。

【0007】其他之目的和新穎之特徵從本說明書之記載及附件圖面明顯可知。

[用以解決課題之手段]

【0008】在本案所揭示的實施型態中，若簡單說明代表性的概要，則如下述般。

【0009】代表性的實施型態所致的電漿處理裝置保護皮膜之洗淨方法，該電漿處理裝置用保護皮膜係被形成在配置於電漿處理裝置之處理室內部的基材之表面，且包含對電漿具有耐性的材料，該電漿處理裝置係使用形成在處理室內之電漿而對被載置於配置在真空容器內部之該處理室內的處理對象之晶圓進行處理，該電漿處理裝置用保護

皮膜之洗淨方法，具有：(a)準備在表面具備包含鈮之皮膜的基材的工程；和(b)藉由將基材浸漬於稀硝酸液，對皮膜進行超音波照射而進行洗淨的工程，在(b)工程中，在洗淨中檢測鈮的溶出速度，開始超音波照射後的鈮之溶出速度，依序經過第1減少、第1增加、第2減少之後，於第2增加發生之前停止洗淨。

[發明之效果]

【0010】若藉由代表性的實施型態時，能夠提供可靠性高的電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]為示意性地表示本發明之實施型態所涉及之電漿處理裝置之構成之概略的縱剖面圖。

[圖2]為示意性地表示構成圖1所示的接地電極之零件的構成之概略的斜視圖。

[圖3]為說明本發明之實施型態所涉及之電漿處理裝置用保護皮膜之形成工程及洗淨工程的流程圖。

[圖4]為表示本發明之實施型態所涉及之電漿處理裝置用保護皮膜之表面附近的放大剖面圖。

[圖5]為表示在電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨工程中之溶出速度和時間之關係的曲線圖。

[圖6]為表示在以往技術1、2或本實施例之情況的各

者中，進行電漿蝕刻之情況的異物物體的個數。

【實施方式】

【0012】以下，根據圖面詳細說明本發明之實施型態。另外，在用以說明實施型態之全圖中，原則上對具有相同機能的構件標示相同符號，省略其重複說明。再者，在實施型態中，除了特別需要之時外，原則上不重複相同或相似之部分的說明。

【0013】

<改善空間之詳細>

在電子裝置等之製造工程中，有適用電漿蝕刻之情況。因被使用於電漿蝕刻之電漿處理裝置之處理室，被配置在真空容器內部，故由鋁、不鏽鋼等之金屬構成。因電漿處理裝置之處理室內壁，於蝕刻製程時被曝露於高頻電漿和蝕刻氣體，故在內壁表面形成耐電漿性優的皮膜並予以保護。作為如此的保護皮膜，可考慮使用氧化釔製的皮膜。

【0014】在處理室內的異物發生，引起由於異物附著於蝕刻對象所導致的製造不良，成為良率下降之原因。因此，抑制在處理室的異物發生為重要。在處理室內之異物發生與內壁材之結晶尺寸或相比率有關。

【0015】包含氧化釔以作為材料的上述皮膜係使用例如大氣電漿熔射法等而被製膜。在大氣電漿熔射法中，將10~60 μm 尺寸之原料粉隨著輸送氣體導入至電漿火焰對基

材表面，噴射成為熔融、半熔融狀態的原料粒子並使附著而形成膜。另一方面，該電漿熔射法有表面凹凸大，或在膜之內部形成多數氣孔，進入至該些氣體內部的粒子與膜本身或其他構件產生反應，成為產生使膜消耗或腐蝕之原因的課題。

【0016】因此，針對上述皮膜，要求將表面粗度(Ra)及氣孔率抑制成較低。於是，在皮膜形成後，進行研磨等所致的後處理。但是，有藉由該後處理，由於皮膜之壁厚薄的區域或靜電吸附於皮膜的內壁材等原因引起的表面附著異物，在電漿蝕刻裝置之運轉初期被釋放之情況。因此，需要降低後處理後之異物發生的洗淨方法，和後處理良否之檢查方法。

【0017】大氣電漿熔射法係在製膜時捲入空氣，或發生極冷所致的破裂的製膜方法。因此，在皮膜之表面，包含由於該些原因引起的表面凹凸及被埋入的氣孔(空隙)。即是，在皮膜之表面產生密接性比周圍更弱的部分。再者，當以減少凹凸為目的而進行上述研磨處理時，有被埋入的氣孔開口而產生壁厚薄的部分之情況，或由於靜電在表面再次附著以研磨被除去的皮膜材之情況。因此，皮膜成為容易發生由於該些原因引起的初期異物之表面狀態。

【0018】再者，作為後處理良否之檢查方法之一個，有對構成處理室之內壁的構件之表面的皮膜，檢測該膜之形成後或後處理後之該皮膜的氣孔率、表面粗度(Ra)、結晶子的尺寸、相比率等的值，將該些與事先設定的規格之

容許範圍進行比較且評估的方法。

【0019】但是，上述檢查方法係於形成皮膜後，針對其氣孔率、表面粗度(Ra~算術平均粗度)、結晶子尺寸、相比率等之膜的特性，不與特定容許範圍進行比較且評估，例如該構件之檢查僅有外觀的檢查。再者，被形成在構成內壁之構件之表面的皮膜，在配置有構件各者之處，是否具有期望的特性及性能(氣孔率、表面粗度、殘留應力、結晶子尺寸、相比率等)未判明。因此，在僅進行上述檢查中，難以提高洗淨工程的可靠性。

【0020】再者，作為調查後處理之良否的其他檢查方法，有從處理室之內部的構件切出一部分進行檢查的方法。但是，在該檢查方法中，需要於從構件切斷進行檢查之對象之構件之一部分之後，洗淨該部分等的作業。因此，成為檢查之對象的部分之皮膜，將不再與相同種類之其他構件以相同的過程被形成者。並且，在切斷的工程中，在成為檢查對象的皮膜之表面，發生異物，有檢查之精度受損之虞。

【0021】再者，作為調查後處理之良否的其他檢查方法，有在藉由熔射在某種類之複數構件之表面形成皮膜之情況，以任意一個構件和其他構件盡可能地形成具有相同性能或形狀等特性之皮膜之方式，切出構件之一部分而使用於檢查，或將製作複數個之製品的一個使用於檢查的方法。但是，在該檢查方法中，當構件之尺寸大時，構件之單價變貴，為了實施檢查，電漿處理裝置之製造成本增

大。

【0022】如上述般，在上述技術中，電漿處理裝置之可靠性或處理之良率受損，再者，成為製造之成本之增大的原因。

【0023】因此，針對電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨工程，有如藉由抑制包含該洗淨工程之後處理之異物發生來提升洗淨方法之可靠性般的改善空間。

【0024】

(實施型態)

使用圖1及圖2說明本發明之實施型態所涉及之電漿處理裝置之構成。圖1為示意性地表示本發明之實施型態所涉及之電漿處理裝置之構成之概略的縱剖面圖。本圖所示的電漿處理裝置係在真空容器內部之處理室內形成電漿，使用電漿對具有事先被形成在被配置於該處理室內之半導體晶圓等之試料之表面的光罩層，及其下方之處理對象的膜層的膜構造，進行蝕刻處理的電漿蝕刻裝置。

【0025】圖1所示之實施型態之電漿處理裝置100具有一部分擁有圓筒形的金屬製之真空容器1。再者，電漿處理裝置100具有電漿形成部，該電漿形成部具有被配置在真空容器1之上部且產生用以在真空容器1內部被減壓的空間形成電漿之電場或磁場之生成器，對內部空間供給產生的電場或磁場。再者，電漿處理裝置100具有排氣部，該排氣部具有被配置在真空容器1下部而與真空容器1連接，將真空容器1內部之空間予以排氣並減壓的真空泵。真空

容器1係其外側之側壁與另外的真空容器1，且作為處理對象之試料的晶圓在被減壓之內部的搬運用之空間被搬運的搬運容器連結。在真空容器1之側壁，具備在水平方向貫通該側壁而連通真空容器1內部和外部的通路，且晶圓通過內側而被搬運的閘門。被構成在包圍該閘門之外側之開口部之外圍的真空容器1之側壁之處，連結搬運容器而真空容器1之內部的空間和搬運容器內部之空間能夠連通。

【0026】真空容器1具有作為在內部配置處理對象之試料且形成有電漿之空間的處理室7。處理室7具有放電部，該放電部係被配置在上部，具有圓筒形，形成電漿15，在與放電部連通之下部的空間內，配置作為具有圓筒形之試料台的平台6。在平台6具有作為載置成為被處理基板之晶圓4之面的圓形上面。再者，平台6係在其內部配置加熱晶圓4之加熱器和在內部流通冷卻的冷媒的冷媒流路，並且具備用以對平台6之圓形上面和被載置於該上面之晶圓4之背面之間供給氦(He)氣作為傳熱氣體的管路。

【0027】而且，在平台6之內部，配置金屬製的電極，對該電極供給在使用電漿15之晶圓4之處理中用以在晶圓4上形成電位之高頻電力的高頻電源14經由阻抗匹配器13而被電性連接。依據在電漿15之形成中藉由高頻電力被形成在晶圓4上的偏壓電位和電漿之電位差，晶圓4內部之離子等帶電粒子被引誘至晶圓4之表面而促進蝕刻處理。

【0028】晶圓4係被載置於配置在搬運容器內部之搬

運用之空間內的機械臂等的搬運裝置(無圖示)之臂部之前端部而被搬運至處理室7之後，被載置於平台6上。被載置於平台6之晶圓4係藉由靜電吸附用之電極被施加直流電壓而產生的靜電力，被吸附且保持於介電體製之皮膜上面。

【0029】在包圍真空容器1之放電部的圓筒形之側壁構件之上端部之上方，具有圓板形狀之噴淋板2及窗構件3夾著環狀的構件被載置。窗構件3係與放電部外周之側壁構件41一起構成真空容器1。在窗構件3之外周緣部之下面和側壁構件之上端部上面和被配置在該些之間的環狀構件彼此之間，夾著O型環等之密封構件而連接該些構件，真空容器1內部之處理室7和外部之大氣壓之氛圍之間被氣密區隔。

【0030】窗構件3係如後述般，以由用以形成電漿15的微波之電場穿透的陶瓷(在本實施型態中為石英)構成的圓板狀之構件，在其下方隔著特定大小的間隙8，配置在中央具備複數貫通孔9的噴淋板2。噴淋板2係面對處理室7之內部而構成其頂面，流量以氣體流量控制手段(無圖示)被調節成特定值之處理氣體被導入至間隙8內部，於在間隙8內擴散之後，通過貫通孔而從上方被導入至處理室7內部。另外，處理氣體係被配置在連接於環狀構件之處理氣體供給配管50上的閥體51開啟而被導入至間隙8。

【0031】再者，在真空容器1之底部，具備連通處理室7內部和外部，在處理室7內部之電漿15或晶圓4之處理中被生成的生成物、處理氣體之粒子被排出的通路。該通

路之處理室7內側之圓形之開口係作為排氣口在被配置於上方之平台6的正下方，被配置在中心軸彼此從上方觀看可以視為相同的位置。在真空容器1之底面，被配置在構成排氣部之真空泵的渦輪分子泵12及渦輪分子泵12之下游側的乾式泵11連結。而且，渦輪分子泵12之入口係以排氣口和排氣配管連接。

【0032】在連結渦輪分子泵12和乾式泵11之間的排氣配管上，配置閥體18，在閥體18和乾式泵11之間之排氣配管之處，連接有被連接於真空容器1之底面且與處理室7之底部連通的另外的排氣配管10。該另外的排氣配管10係被連接成在其途中分歧成兩個管路之後再次合流成一個，在分歧部之各者上配置閥體17、19。閥體17和閥體19之中，閥體17係用於以乾式泵11使處理室7從大氣壓緩慢地排氣成真空之緩慢排氣用的閥體，閥體19係用於以乾式泵11高速排氣的主排氣用之閥體。

【0033】在處理室7具備用以檢測其內部之壓力的壓力感測器75。在本實施型態之排氣口之上方且與平台6之底面之間的處理室7之下部之空間，配置在該空間內於上下方向移動而將排氣口予以開關，同時使排氣口之開口面積增減，調節排氣之流量或其速度的具有圓板形狀的壓力調整板16。處理室7內之壓力係藉由通過噴淋板2之作為貫通孔的氣體導入口而被導入至處理室7內之處理氣體或其他氣體，與來自排氣口之排氣的流量或速度之平衡而增減。例如，氣體以流量或速度被設為因應晶圓4之處理條

件的特定值，從噴淋板2被導入至處理室7內，壓力調整板16調整上下方向之位置，依此排氣之流量或速度被調節，以實現因應該處理之條件的處理室7之壓力。

【0034】在真空容器1上部之處理室7之包圍放電部外周的金屬製之側壁及窗構件3之上方和外周側之處，配置電漿形成部。電漿形成部具有輸出用以形成電漿15之微波之電場的磁控振盪器20，和用以使微波傳播至處理室7的波導管21。波導管21具有在水平方向(在圖上為左右方向)延伸且某面具有矩形或方形的方形部，和被連接於方形部之一端部且在上下方向延伸的圓筒形狀的圓形部，在方形部之另一端部配置有磁控振盪器20。

【0035】圓形部之下端與被配置在窗構件3之上方，且具有可以視為與大於圓形部之直徑的窗構件3相同之程度的近似大小之直徑的圓筒形之空洞部之上端連接。而且，在空洞部之上方和其外周側及包圍放電部之真空容器1之側壁之外周側，處理室7之包圍放電部之處，具備作為被供給直流電力且發生磁場之手段的環狀之螺線管線圈22、23。

【0036】雖然處理室7之側壁構件41之內側之壁面為被曝露於被形成在放電部內的電漿15之面，但是為了使電漿15之電位穩定，必須在處理室7內具有作為接地發揮功能的零件。在本實施型態中，在放電部內，於平台6之上方包圍平台6上面而配置有作為接地發揮功能的環狀接地電極40。接地電極40係以不鏽鋼合金或鋁合金等的金屬製

之構件為母材而被構成。因接地電極40被曝露於電漿15，故受到電漿15內之反應性或腐蝕性高的粒子之相互作用，有生成的生成物所致的腐蝕、成為金屬汙染或異物之發生源之虞。

【0037】因此，為了抑制如此的問題，如在圖1之左下部分放大表示的剖面圖中示意性表示般，在本實施型態之接地電極40之表面，覆蓋接地電極40之表面而配置由耐電漿性高的材料構成的皮膜42。藉由皮膜42覆蓋該表面，接地電極40可以邊維持作為接地的功能，邊抑制由於電漿對接地電極40的腐蝕等的損傷。另外，即使皮膜42為疊層膜亦可。

【0038】另一方面，本實施型態之真空容器1之包圍放電部的側壁構件41，雖然係由不鏽鋼合金或鋁合金等之金屬製之基材構成，但是不具有作為接地的功能。為了抑制由於側壁構件41被曝露於電漿15，發生腐蝕或金屬汙染、異物之情形，在側壁構件41之內側表面，被施予鈍化處理、熔射、PVD或CVD等之表面處理。再者，因防止側壁構件41之基材直接被曝露於電漿15之情形，故即使形成下述般的陶瓷製之零件亦可。即是在具有圓筒形狀之側壁構件41之內側側壁面和處理室7之放電部之間，以沿著內側側壁面而對電漿15覆蓋該內側壁面之方式，配置具有環狀或圓筒形狀之例如氧化鈮或石英等的陶瓷製之零件亦可。藉由側壁構件41和電漿15之間的該零件，側壁構件41和電漿15之接觸被阻礙，電漿15所致的被表面處理的側壁

構件41之消耗被抑制。

【0039】圖2為示意性地表示構成圖1所示的接地電極之零件的構成之概略的斜視圖。在圖2中，表示從斜下側之處朝上側觀看圖1所示之環狀或圓筒形狀的接地電極40之情況的圖。

【0040】如本圖所示般，接地電極40具備整體擁有特定厚度的圓筒形，具有繞著上下方向之中心軸各具有相同值之內徑的內側側壁和外側側壁。而且，接地電極40具備從圓筒形之主側壁部分和主側壁部分之上端進一步被配置在上方之環形狀之電極部，電極部之外周壁面被設為從上下方向之中心軸起的半徑位置小於下方之主側壁部分。在圓筒形之主側壁部分之上下方向之中段部分，配置構成閘極49之貫通孔之矩形狀之開口部43。

【0041】在接地電極40被安裝於處理室7內部之狀態，接地電極40被配置在內側側壁和處理室7之間。接地電極40具有下部相對於電漿15覆蓋在平台6之外周側並將此予以包圍的真空容器1之側壁構件41之內側壁面，上部被配置在包圍放電部之側壁構件41之內側而相對於電漿15僅覆蓋該側壁構件41之內側壁面的上下方向之長度。藉由該形狀，保護側壁構件41避免受到電漿15之相互作用。

【0042】

<電漿處理裝置用保護皮膜之形成方法及洗淨方法>

接著，關於本實施型態，使用圖3~圖5，針對從皮膜(熔射皮膜)之形成到進行皮膜形成後之後處理的工程予以

說明。

【0043】在圖3之流程中，表示進行保護電漿處理裝置用之接地電極的耐電漿性之皮膜的形成工程(以往技術1)，和於該皮膜之形成後進行的第1後處理(以往技術2)，和第2後處理(本實施型態之實施例)的程序。

【0044】在此，首先，準備接地電極，進行接地電極之表面的脫脂處理(步驟S1)。在此所準備，進行脫脂處理的接地電極係被組裝於圖1之電漿處理裝置100之前之單體的電極。

【0045】接著，對接地電極之表面，進行噴砂處理作為皮膜形成之前處理(步驟S2)。在此，對接地電極，進行研磨材(粒子)之噴吹。依此，藉由進行接地電極之表面的清淨化及粗面化，提升之後形成的皮膜之密接性。接著，進行接地電極之表面的脫脂處理(步驟S3)。

【0046】接著，在接地電極之表面，藉由大氣電漿熔射(APS：Atmospheric Plasma Spraying)法形成皮膜(步驟S4)。在此，形成由 YF_3 (氟化鈮)構成的皮膜。皮膜之材料即使其他使用YOF(氟氧化鈮)、 Y_2O_3 (氧化鈮)YAG (Yttrium Aluminum Garnet)亦可。大氣電漿熔射法係在被設為大氣壓的氛圍中，在對象物之表面藉由熔射形成皮膜之方法，以在大氣中形成的電漿使原料粉熔融而將熔融或半熔融狀態之原料噴吹至對象物表面並予以疊層，形成皮膜。將至此的步驟S1~S4之工程設為以往技術1。

【0047】接著，將形成有皮膜之接地電極浸漬於純水

中，進行超音波洗淨(步驟S5)。接著，對接地電極，進行藥液處理(步驟S6)，之後，再次將接地電極浸漬於純水中而進行超音波洗淨(步驟S7)。接著，對接地電極，進行研磨處理(步驟S8)，之後，再次將接地電極浸漬於純水中而進行超音波洗淨(步驟S9)。將至此的步驟S5~S9之工程(第1後處理)設為以往技術2。

【0048】接著，將具備有皮膜之接地電極浸漬於稀硝酸中，對此進行超音波照射(步驟S10)。接著，進行接地電極進行純水洗淨(步驟S11)。將至此的步驟S10、S11之工程(第2後處理)設為本實施型態之實施例。藉由上述，結束皮膜之形成和後處理(第1後處理及第2後處理)。之後，接地電極40被組裝於圖1所示之電漿處理裝置100。

【0049】在本實施型態中，除了以往進行的皮膜形成工程(步驟S1~S4)及第1後處理(步驟S5~S9)外，以在以下說明的條件進行稀硝酸中之超音波洗淨(步驟S10)為主要特徵。即是，本實施型態係於藉由在稀硝酸中進行超音波照射的洗淨，利用酸溶解和超音波振動除去與周圍之結合較弱之部分的事項，具有主要的特徵。

【0050】如圖4所示般，在結束第1後處理之後(緊接著步驟S9之後)，皮膜42之表面成為具有凹凸、氣孔及表面附著異物之狀態。作為表面附著異物，具體而言，在皮膜42之表面，具有與皮膜42之間藉由水吸附的水吸附物43a。再者，作為表面附著異物，有對皮膜42之表面靜電吸附的靜電吸附物43b。再者，作為表面附著異物，有藉

由皮膜42之表面的凹凸，被應力固定的應力固定物43c。該些表面附著異物大多為在第1後處理之研磨工程等中從皮膜42分離的異物，該些材料與皮膜42之材料相同。

【0051】再者，雖然窄弱部42a為皮膜42之一部分，但是由於係厚度小的部分，故為與周圍之結合較弱的部分。由於窄弱部42a折斷或熔解，發生表面異物。在本實施型態之稀硝酸中的超音波洗淨(步驟S10)，係藉由除去該些表面附著異物和窄弱部42a，防止於後處理之後，由於皮膜之表面狀態發生異物之情形。

【0052】但是，當長時間進行在稀硝酸中之超音波洗淨時，在開始洗淨時，未露出於表面之內部的氣孔42c，藉由該洗淨被開口，表面積增加。即是，在皮膜42之表面附近的皮膜42內，形成多數氣孔42c。在特別接近於皮膜42之表面的氣孔42c和該表面之間，存在皮膜42之一部分且厚度小的薄部42b。當如此之薄部42b藉由長時間之稀硝酸超音波洗淨溶解時，形成有薄部42b之處成為開口部，氣孔42c被釋放。其結果，皮膜42之表面積增加。

【0053】針對稀硝酸超音波洗淨之時間和鈮之溶出速度，於圖5表示。在此所指的溶出速度係該時間之前的測量點(標記)至該時間為止溶出的鈮之每單位時間的溶出量(重量)。在圖5所示之圖形之中，本實施型態之實施例為黑色四角之描點構成的圖形，在此關於該圖形，進行說明。另外，圖5所示的各圖形為每特定時間對複數描點進行平均化後的曲線。

【0054】如圖5所示般，當開始稀硝酸超音波洗淨時，首先，就以第1型態1A而言，鈇之溶出速度大幅度地減少。在該第1型態1A中，圖4所示的水吸附物43a和靜電吸附物43b從皮膜42之表面溶出、分離，藉由該些除去，鈇之溶出速度大幅度地減少。

【0055】從稀硝酸超音洗淨之開始起10分鐘前後之第2型態1B中，減少的鈇之溶出速度暫時增加，之後減少。在第2型態1B中，圖4所示之剩下的靜電吸附物43b，和應力固定物43c被溶出、分離。並且，在第2型態1B中，窄弱部42a溶出，隨此，被連接於窄弱部42a之前端部從皮膜42分離而溶出。因此，在第2型態1B中，減少的鈇之溶出速度暫時增加。之後，藉由表面附著異物及窄弱部42a之溶出等所致的減少，溶出速度減少。

【0056】在此，當進一步持續稀硝酸超音波洗淨時，從稀硝酸超音波洗淨之開啟起經過60分鐘的時候，進入至鈇之溶出速度大幅度增加的第3型態1C。在第3型態1C中，比起剛剛之前，鈇之溶出速度增加至1.5倍以上。此係起因於圖4所示之薄部42b溶出而氣孔42c被釋放而導致皮膜42之表面積增加。如此一來，在皮膜42之表面積增加的狀態，進行步驟S11之純水洗淨，組裝於電漿處理裝置之接地電極處於異物容易從皮膜42被釋放的狀態。即是，被認為係當不規定進行稀硝酸超音波洗淨的時間而長時間進行稀硝酸超音波洗淨時，儘管已進行後處理，都無法有效果地抑制異物之發生。因此，稀硝酸超音波洗淨必須在

第3型態1C中之溶出速度增加開始之前停止。

【0057】於是，作為本實施型態之主要特徵，在步驟S10中之稀硝酸超音波洗淨中工程中，將作為洗淨對象的接地電極浸漬於稀硝酸液，開始超音波照射，鈮之溶出速度(溶出量)減少(第1型態1A)之後，再次增加再次減少(第2型態1B)之後，再次增加(第3型態1C)發生之前，停止洗淨。換言之，在該洗淨工程中，在洗淨中檢測鈮的溶出速度，開始超音波照射後的鈮之溶出速度，依序經過第1減少、第1增加、第2減少之後，於第2增加發生之前停止洗淨。例如，在本實施型態中，從開始超音波照射起經過10分鐘或20分鐘後，直至經過60分鐘，停止洗淨。

【0058】依此，可以除去在皮膜製膜後之後處理中發生的內壁材表面之異物源，並且，在抑制氣孔42c之露出後的狀態，結束後處理。即是，因可以防止皮膜42之表面積過度增加，故於將接地電極組裝於電漿處理裝置之後，可以抑制起因於皮膜42之表面狀態的異物發生。其結果，可以提高電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法的可靠性。

【0059】再者，藉由求出第1型態1A和第2型態1B之各者的鈮之溶出速度(溶出量)，設為附著異物指標，可以作為洗淨的檢查指標而予以利用。即是，該些溶出速度成為洗淨是否在期望的時序結束，或應結束洗淨的時序為何時的判定基準。依此，可以管理皮膜42之品質。藉由使用進行如此之洗淨的接地電極，可以抑制電漿處理裝置之處理室內之異物的發生，可以提升晶圓之處理的良率。藉由

上述，可以消除上述改善的空間。

【0060】在此，針對在上述稀硝酸超音波洗淨使用的稀硝酸之濃度予以說明。在圖5中，本實施型態之實施例係藉由黑色四角的描點而表示。在此，稀硝酸之濃度設定為中程度(0.001mol/公升以上、0.05mol/公升以下)。再者，由黑色圓圈的描點構成的圖形係稀硝酸之濃度被設定為比0.05mol/公升高比較例的圖形。再者，由黑色三角的描點構成的圖形係稀硝酸之濃度被設定為比0.001mol/公升低的比較例的圖形。再者，由白色圓圈的描點構成的圖形係將對象物浸漬於純水非稀硝酸而進行超音波洗淨之情況的比較例的圖形。

【0061】如以純水進行的超音波洗淨(白色圓圈的圖形)所示般，就算不用稀硝酸，在第1型態1A中，溶出速度也會大幅地下降，因在第3型態1C中，由於物理破壞，使得氣孔42c露出，故釹之溶出速度增加。再者，在稀硝酸濃度高之情況(黑色圓圈的圖形)，因在本實施型態之實施例的第2型態1B中可以確認到的溶出速度增加，在接近於第1型態1A側的時序發生，故難以確認最初的溶出速度之增加。在此情況，成為難以進行如於最初的溶出速度增加後，再增加之前停止洗淨般的本實施型態之稀硝酸超音波洗淨。因此，為了分離第1型態1A和第2型態1B，稀硝酸濃度必須為0.05mol/公升以下。

【0062】再者，在稀硝酸濃度低之情況(黑色三角的圖形)之情況，於在本實施型態之實施例之第2型態1B確認

到的溶出速度增加產生之前，發生在第3型態1C的增加。即是，僅以超音波所致的物理破壞，到達至第3型態1C(照射上限)。因此，成為難以進行如於最初的溶出速度增加後，再增加之前停止洗淨般的本實施型態之稀硝酸超音波洗淨。而且，因在第2型態1B中之窄弱部42a及應力固定物43c無法除去，故無法進行充分的洗淨。因此，稀硝酸濃度必須設為0.001mol/公升以上。

【0063】在圖6之表中，表示本發明者們進行實驗的結果。在圖6之表中，表示在使用圖1所示的電漿處理裝置100而進行電漿蝕刻之情況，掉落於晶圓之表面的異物物體的個數。在以往技術1(無後處理)之情況，即是，在圖3之步驟S4中，結束接地電極及皮膜之準備工程，不進行第1後處理及第2後處理之情況，異物量超過100。再者，在進行第1後處理之以往技術2的情況，即是在圖3之步驟S9，結束後處理之情況，異物量為5.67。

【0064】對此，在接續於第1後處理而進行第2後處理的本實施型態之實施例之情況，即是在圖3之步驟S11結束後處理之情況，異物量為3.76。如此一來，在稀硝酸中開始照射超音波，鈮之溶出速度減少後，再次增加後再次減少之後，再次增加發生之前進停止洗淨的後處理的本實施型態中，可以有效果地除去異物源。

【0065】以上，雖然根據其實施型態具體性地說明本發明者們創作出的發明，但是本發明並不限定於上述實施型態，可以在不脫離該主旨之範圍下進行各種變更。

[產業上之利用可行性]

【0066】本發明可以廣泛地利用於電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法。

【符號說明】

【0067】

1:真空容器

4:晶圓

15:電漿

40:接地電極

41:側壁構件

42:皮膜

42a:窄弱部

42b:薄部

42c:氣孔

43a:水吸附物

43b:靜電吸附物

43c:應力固定物

100:電漿處理裝置

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，該電漿處理裝置用保護皮膜係被形成在配置於電漿處理裝置之處理室內部的基材之表面，且包含對上述電漿具有耐性的材料，該電漿處理裝置係使用形成在處理室內之電漿而對被載置於配置在真空容器內部之該處理室內的處理對象之晶圓進行處理，該電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，具有：

(a)準備在表面具備包含鈹之電漿處理裝置用保護皮膜的上述基材的工程；和

(b)藉由將上述基材浸漬於稀硝酸液，對上述電漿處理裝置用保護皮膜進行超音波照射而進行洗淨的工程，

在上述(b)工程中，開始上述超音波照射後的鈹之溶出速度，依序經過第1減少、第1增加、第2減少之後，於第2增加發生之前停止洗淨。

【請求項2】如請求項1之電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，其中

上述稀硝酸液之稀硝酸濃度為0.05mol/公升以下。

【請求項3】如請求項1之電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，其中

上述稀硝酸液之稀硝酸濃度為0.001mol/公升以上。

【請求項4】如請求項1之電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，其中

上述稀硝酸液之稀硝酸濃度為0.001mol/公升以上，

0.05mol/公升以下。

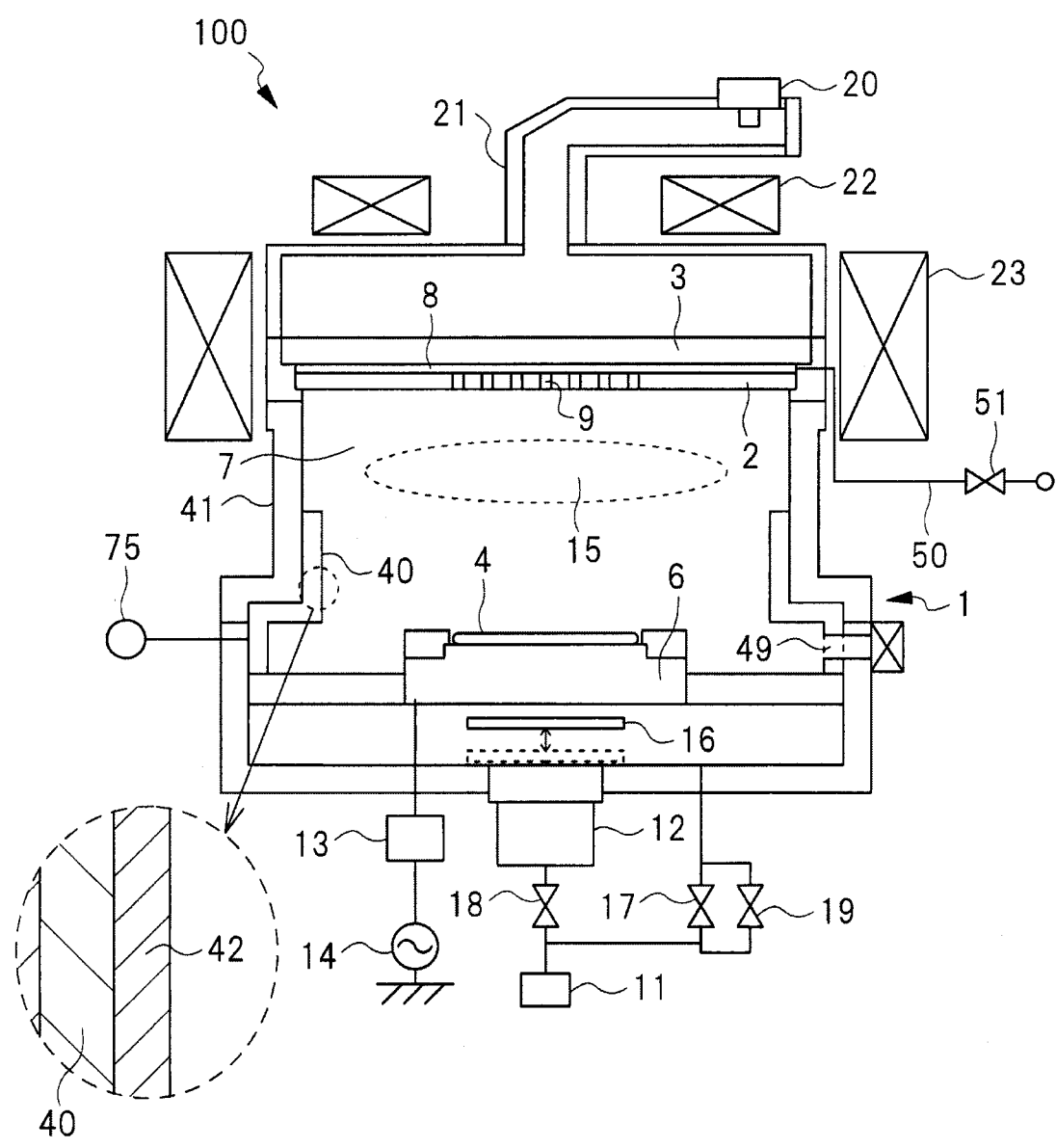
【請求項5】如請求項1之電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，其中

在上述(b)工程中，開始上述超音波照射後經過60分鐘前停止洗淨。

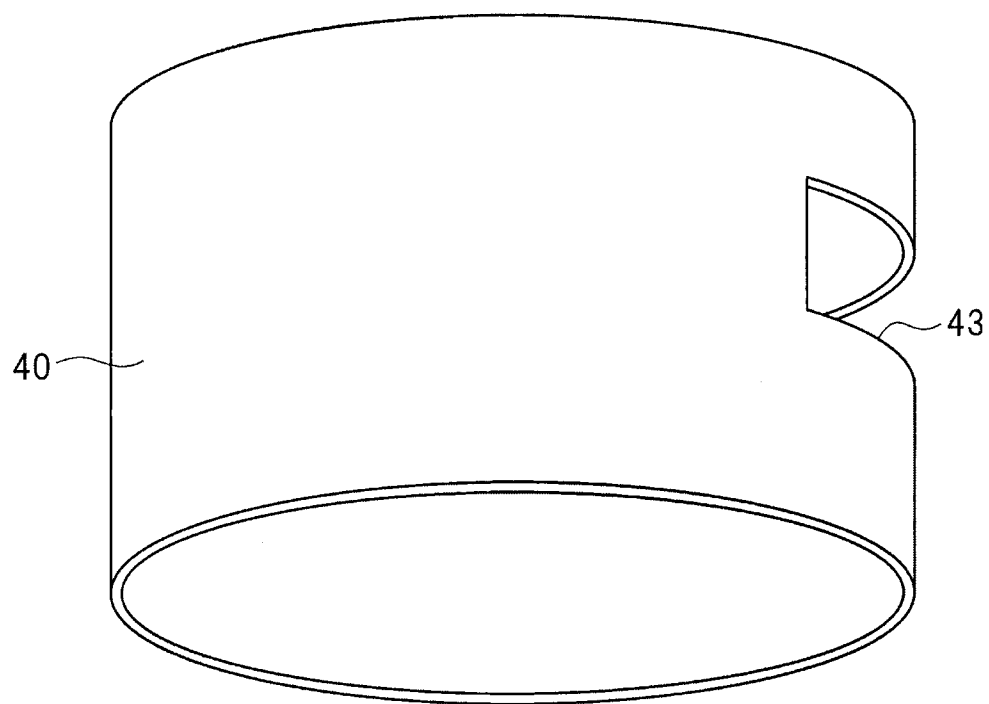
【請求項6】如請求項5之電漿處理裝置用保護皮膜之洗淨方法，其中

在上述(b)工程中，開始上述超音波照射後經過10分鐘後停止洗淨。

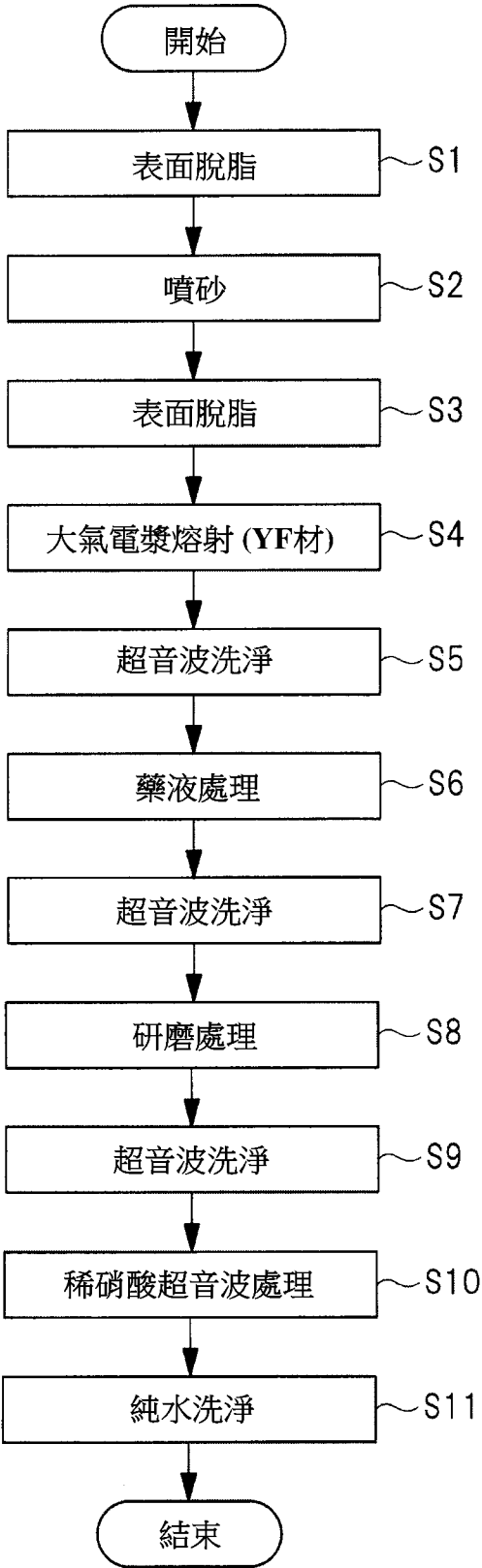
【發明圖式】



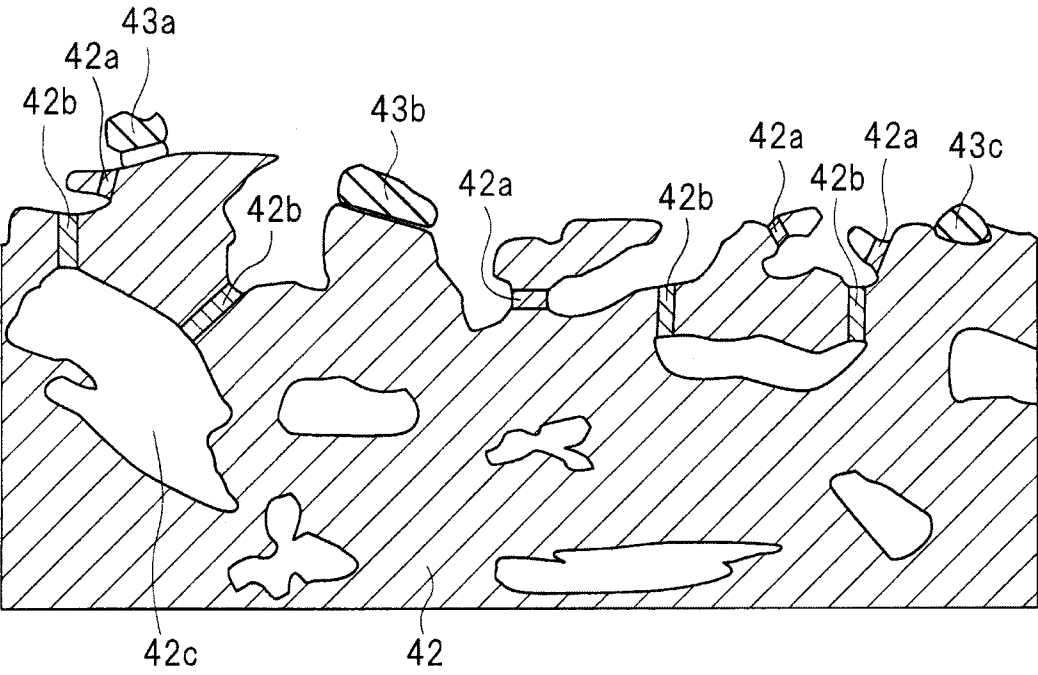
【圖 1】



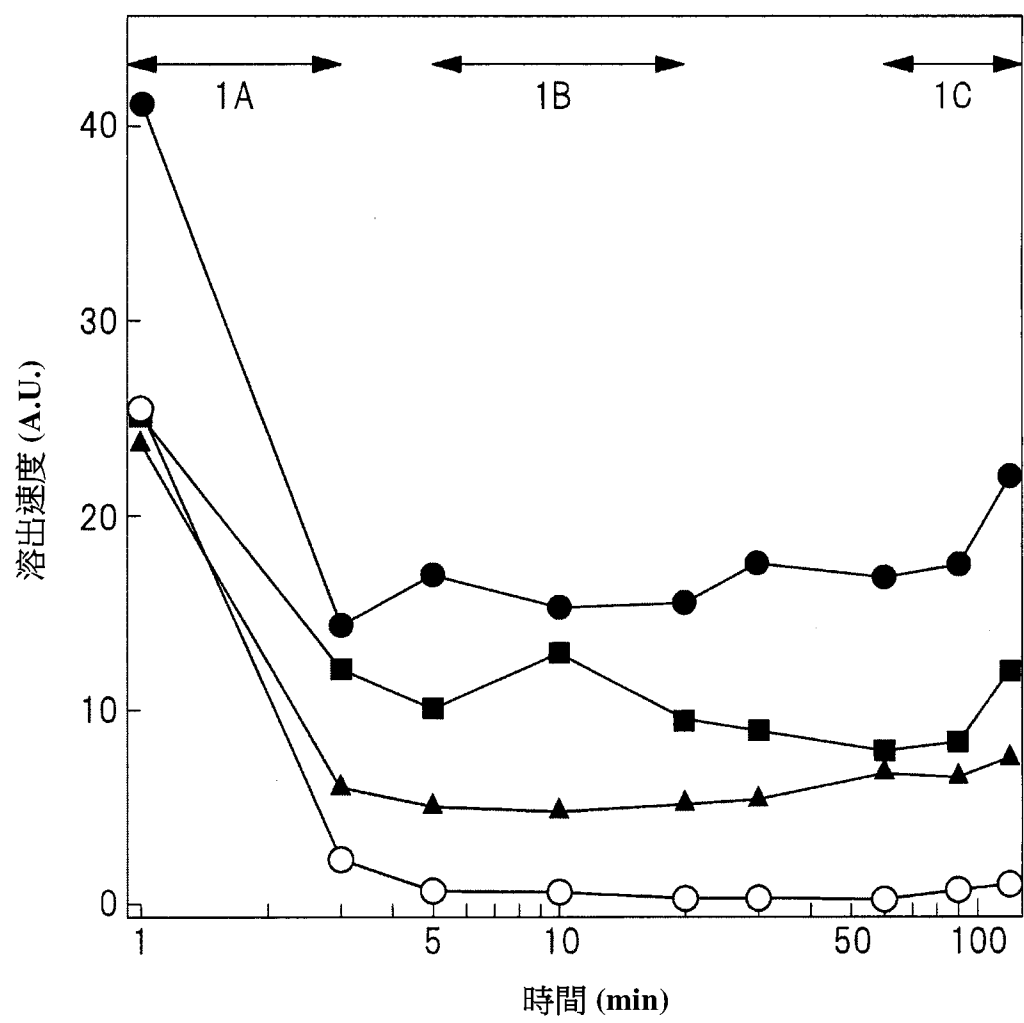
【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】

YF材皮膜形成後	異物量 (個)
以往技術1：無後處理	100+
以往技術2：有後處理	5.67
本實施例	3.76

【圖 6】