

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96108643

※申請日期：96年03月13日

※IPC分類：H01L 21/3065 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 電漿處理裝置及電漿處理方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京威力科創股份有限公司
(英) TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中) 1. 佐藤潔

(英) 1. SATO, KIYOSHI

地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號

(英) 3-6, Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8481 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 小林義之
(英) KOBAYASHI, YOSHIYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/03/20 ; 2006-076195 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96108643

※申請日期：96年03月13日

※IPC分類：H01L 21/3065 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 電漿處理裝置及電漿處理方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京威力科創股份有限公司
(英) TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中) 1. 佐藤潔

(英) 1. SATO, KIYOSHI

地 址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號

(英) 3-6, Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8481 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 小林義之
(英) KOBAYASHI, YOSHIYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/03/20 ; 2006-076195 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於使用於半導體加工技術之領域的電漿處理裝置及電漿處理方法。尤指關於在由鹵素氣體、非活性氣體、氧或氫等的氛圍、或含氟及氟化合物的氣體（以下稱為「含 F 氣體」）與碳氫化合物氣體（以下稱為「含 CH 氣體」）的氛圍等所構成的環境；亦或在此等氛圍交互地反覆形成的環境下，用以對半導體元件等進行電漿蝕刻加工等的電漿處理裝置及電漿處理方法。

【先前技術】

半導體或液晶之領域中所使用的器件（device）在進行加工時，多是利用腐蝕性高之鹵素系腐蝕氣體的電漿能量。例如，在作為半導體加工裝置之一的電漿蝕刻處理（加工）裝置中，係於氟系或氯系之腐蝕性強的氣體氛圍、或此等氣體與非活性氣體的混合氣體氛圍中使電漿產生，利用此時所激發之離子或電子的強烈反應性，藉以將半導體元件蝕刻加工。

在此種加工技術的情況下，反應容器壁面的至少一部分、或配設於其內部的構件或零件類（承受器、靜電夾、電極等），很容易受到電漿能量所致的酸蝕（erosion）作用，因此，使用耐電漿酸蝕性優良的材料是很重要的。針對此種要求，以往是使用耐蝕性佳的金屬（包括合金）、石英、氧化鋁等的無機材料等。例如，日本特開平 10-

(2)

4083 號公報中，有揭示將此等材料利用 PVD 法或 CVD 法被覆在上述反應容器內構件的表面上、或形成由週期表 IIIa 族元素之氧化物等所構成的緻密質皮膜、或被覆 Y_2O_3 單晶的技術。又，日本特開 2001-164354 號公報或日本特開 2003-264169 號公報中，有揭示將屬於週期表 IIIa 族之元素的氧化物之 Y_2O_3 ，利用熔射法被覆於構件表面，藉以提升耐電漿酸蝕性的技術。

然而，被覆週期表 IIIa 族元素之金屬氧化物等之日本特開平 10-4083 號公報所揭示的技術，雖可顯示比較良好的耐電漿酸蝕性，然而，實際的情況是，在更加嚴酷的腐蝕性氛圍氣體中，於近年來要求高精度之加工與環境之清淨度的半導體加工技術的領域，並無法成為充分的對策。

又，日本特開 2001-164354 號公報及日本特開 2003-264169 號公報中所揭示之被覆有 Y_2O_3 熔射皮膜的構件，對於耐電漿酸蝕性的改善雖有所幫助，但是，最近之半導體構件的加工除了更高輸出的電漿蝕刻作用外，在加工氛圍處於將腐蝕性強的氟系氣體與碳氫化合物系氣體交互地反覆使用之極嚴酷的條件下，所以，期望更進一步的改善。

尤其是將含 F 氣體與含 CH 氣體交互地反覆使用時，在含 F 氣體氛圍中，藉由鹵素特有的強腐蝕反應，會引起蒸氣壓較高之氟化物的生成，另一方面，在含 CH 氣體氛圍下，會有促進含 F 氣體中所生成之氟化物的分解、或皮

(3)

膜成分的一部分變成碳化物而進一步提高對氟化物化之反應的作用。而且，在電漿環境下，會助長此等的反應，所以會變成非常嚴酷的腐蝕環境。尤其，以高電漿輸出進行蝕刻時，電漿與電漿處理容器（處理室）之內壁的電位差會變大，被覆於內壁面的 Y_2O_3 熔射皮膜會被腐蝕。因此，在此種環境下所生成的腐蝕生成物之粒子，會落下附著在半導體製品的積體電路表面，此乃成為裝置損傷的原因。

【發明內容】

本發明的目的係在腐蝕性氣體氛圍中使曝露於電漿蝕刻加工時所使用之處理室本身之電漿氛圍的部位、構件與零件（以下簡單稱為「構件等」）的耐久性提升。

本發明的其他目的係在腐蝕性氣體氛圍中使形成於構件等的表面之皮膜的耐電漿酸蝕性提升。

本發明的另一其他目的係提案一種在高電漿輸出下也可防止腐蝕生成物之粒子的產生之電漿處理方法。

就實現上述目的的手段而言，本發明提案一種電漿處理裝置，其係由收容藉由蝕刻處理氣體電漿進行加工之被處理體的處理室；和曝露於該處理室本身之電漿生成氛圍的部位、配設於該處理室內的構件或零件所構成，並且，在上述部位、上述構件或上述零件之任一者之一個以上的表面，設置包含金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之該金屬氧化物之二次再結晶層的複合層所

(4)

成。

此種本發明的電漿處理裝置可採用下列的構成。

1.在上述多孔質層下，設置金屬・合金、陶瓷或金屬陶瓷（ceramal）所構成的底塗佈層（undercoat layer）。

2.上述蝕刻處理係藉由含氟氣體電漿之處理、含氟氣體與含碳氫化合物氣體之混合氣體電漿之處理、或將含氟氣體與含碳氫化合物氣體交互地反覆導入以進行處理的任一方式進行者。

3.上述含氟氣體係使用從 CF_4 、 C_4F_8 等的 C_xF_y 氣體、CHF 系氣體、HF 系氣體、SF 系氣體及此等的氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體。

4.上述含碳氫化合物氣體係使用從 CH_4 、 C_2H_2 等的 C_xH_y 氣體、 NH_3 等的含 H 氣體、以及 CH_4 與 O_2 、 CH_3F 與 O_2 、 CH_2F_2 與 O_2 等的 C_xH_y 氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體。

5.上述金屬氧化物係含 Sc、Y 及類鋁元素等的 IIIa 族元素之金屬氧化物。

6.上述二次再結晶層係使包含於多孔質層之一次變態的金屬氧化物，藉由高能量照射處理，進行二次變態而形成者。

7.上述二次再結晶層係包含斜方晶系之結晶的多孔質層，藉由高能量照射處理進行二次變態而成爲正方晶系之組織的層。

8.上述高能量照射處理係電子束照射處理或雷射光束

(5)

照射處理。

9.將曝露於上述處理室之電漿氛圍的部位、構件或零件的表面，與上述電漿的電位差設在 120V 以上、550V 以下。

10.上述電位差係藉由施加於設置於上述處理室內之被處理體的載置台的高頻電力控制。

此外，本發明係提案一種電漿處理方法，將收容於處理室內之被處理體的表面，藉由蝕刻處理氣體的電漿進行加工的電漿處理時，進行下列的步驟：首先，在曝露於上述處理室本身之電漿氛圍的部位、配設於該處理室內之構件或零件的表面，事先將包含金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之上述金屬氧化物之二次再結晶層的複合層加以被覆形成的步驟；和將包括含氟氣體的第 1 氣體導入該處理室內時，使該氣體激發而產生第 1 電漿以進行處理的步驟。

又，本發明係提案一種電漿處理方法，將收容於處理室內之被處理體的表面，藉由蝕刻處理氣體的電漿進行加工的電漿處理時，進行下列的步驟：首先，在曝露於上述處理室本身之電漿氛圍的部位、配設於該處理室內之構件或零件的表面，事先將包含金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之上述金屬氧化物的二次再結晶層的複合層加以被覆形成的步驟；和將包括含氟氣體的第 1 氣體導入該處理室內時，使之激發而產生第 1 電漿的步驟；和將包括碳氫化合物氣體的第 2 氣體導入該處理室內

(6)

時，使之激發而產生第 2 電漿以進行處理的步驟。

此外，本發明之上述電漿處理方法可採用下列的構成。

1.上述含氟氣體係使用從 CF_4 、 C_4F_8 等的 C_xF_y 氣體、 CHF 系氣體、 HF 系氣體、 SF 系氣體及此等的氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體。

2.上述含碳氫化合物氣體係使用從 CH_4 、 C_2H_2 等的 C_xH_y 氣體、 NH_3 等的含 H 氣體、以及 CH_4 與 O_2 、 CH_3F 與 O_2 、 CH_2F_2 與 O_2 等的 C_xH_y 氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上的氣體。

3.上述金屬氧化物係含 Sc、Y 及類鑷元素等的 IIIa 族元素之金屬氧化物。

4.上述二次再結晶層係使包含於多孔質層之一次變態的金屬氧化物，藉由高能量照射處理，進行二次變態而形成者。

5.上述二次再結晶層係包含斜方晶系之結晶的多孔質層，藉由高能量照射處理，進行二次變態而成爲正方晶系之組織的層。

6.上述高能量照射處理係電子束照射處理或雷射光束照射處理。

7.將曝露於上述處理室之電漿氛圍的部位、構件或零件的表面，與上述電漿的電位差設在 120V 以上、550V 以下。

8.上述電位差係藉由施加於設置於上述處理室內之被

(7)

處理體的載置台的高頻電力控制。

根據上述構成之本發明，將半導體零件或液晶零件進行電漿蝕刻加工時，對於在電漿氛圍、尤其在含 F 氣體氛圍下或含 F 氣體氛圍與含 CH 氣體氛圍交互地反覆形成之鹵素等腐蝕氣體氛圍下之處理室內構件等的電漿酸蝕，可長時間賦予耐久性。

此外，根據本發明，因電漿蝕刻處理或處理室內之構件等與電漿的電位差所產生之腐蝕生成物的粒子等明顯地變小，可以良好的效率生產高品質的半導體零件等。

再者，根據本發明，由於在構件等的表面形成特徵的皮膜，故可使電漿的輸出提升至 550V 左右，且蝕刻的速度或蝕刻的效果得以提升，進而可獲得可達成電漿處理裝置之小型化・輕量化的效果。

【實施方式】

以下，就本發明之實施型態的一例，參照圖面，說明其詳細內容。第 1 圖是適用本發明之電漿處理裝置的處理室部分剖面圖。

此外，本發明的電漿處理裝置不只限定於該第 1 圖所示之構成。

第 1 圖中，符號 1 是表示蝕刻處理用處理室。該處理室 1 係為例如表面具有陽極氧化被膜（防蝕鋁處理）的鋁製圓筒狀處理室，具有可將蝕刻處理室加以氣密地保持的構造。

(8)

在該處理室 1 內部，配設有：下部電極 2、和以庫倫力保持半導體晶圓 W 等的被處理體之配置於該下部電極 2 上面的靜電夾 3、和保持預定的間隔地配置於該靜電夾 3 的上方之上部電極 4 等。此外，上述靜電夾 3 具有例如在聚醯亞胺樹脂等所構成的絕緣膜之間，設置靜電夾用電極的構成，且上述上部・下部電極 2、4 係以各自藉由與處理室 1 同樣的材料形成為佳。

並且，在由下部電極 2 及靜電夾 3 所構成的載置台 5 上，經由下部整合器 6 連接有下部高頻電源（RF 電源）7，且從該下部高頻電源 7 可供給預定頻率的高頻電力。更且，在上部電極 4 上，經由上部整合器 8 連接有上部高頻電源（RF 電源）9。

此外，在上部電極 4 上，於其下面設有多數的氣體吐出孔 10，另一方面，於其頂部設有氣體供給部 11。

處理室 1 中，雖然第 1 圖中沒有顯示，但經由配管，連接有排氣裝置，且該處理室 1 內可藉由該排氣裝置，調整成例如 $1.33\text{ Pa} \sim 133\text{ Pa}$ 左右的內壓。並且，從上述氣體導入部 11，可將預定的電漿處理氣體例如由含 F 氣體所構成的蝕刻用氣體導入該處理室 1 內。

並且，在該狀態下，從下部高頻電源 7 供給頻率比較低的預定高頻電力例如頻率為數 MHz 以下的高頻電力，同時從上述高頻電源 9，供給頻率比較高的預定高頻電力例如頻率為十數 MHz $\sim$ 百數十 MHz 的高頻電力，依此，可在上部電極 4 與下部電極 2 之間產生電漿，藉由該電漿

(9)

可進行半導體晶圓 W 等的被處理體表面之蝕刻加工。此外，從上部高頻電源 9 供給至上部電極 4 的高頻電力是用以產生電漿而使用者，另一方面，從下部高頻電源 7 供給至載置台 5 的高頻電力是用以產生 DC 偏壓，且抑制撞擊半導體晶圓 W 之離子的能量而使用者。

在處理室 1 內，如第 1 圖所示，除了由上述上部電極 4、下部電極 2 或靜電夾 3 所構成的載置台 5 外，還配設有遮蔽環 (shield ring) 12、聚焦環 (focus ring) 13、防沈積擋板 (deposition shield) 14、上層絕緣體 (upper insulator) 15、下層絕緣體 (lower insulator) 16 及擋板 (baffle plate) 17 等的構件。

遮蔽環 12 及聚焦環 13 係由例如碳化矽或矽所形成的大致環狀的構成，且以包圍上部電極 4 及下部電極 2 之各自的外周之方式配置，且以將上部電極 4 與下部電極 2 之間所產生的電漿收束於半導體晶圓 W 的方式構成。

防沈積擋板 14 係用以保護處理室 1 的內壁而設置者，上層絕緣體 15 及下層絕緣體 16 係用以保持處理室 1 內的氛圍而設置者，該下層絕緣體 16 的擋板 17 係以使所產生的電漿不會從位於電漿處理裝置下方的排氣口 18 流出的方式密封而設置者。

此等配設於處理室 1 內的構件等，在電漿蝕刻加工時，係曝露於上述含 F 氣體氛圍、或含 F 氣體與含 CH 氣體交互地反覆導入之強烈腐蝕環境下的電漿激發氛圍。

一般來說，上述含 F 氣體氛圍主要是包含氟及氟化合

(10)

物、或者又包含氧（ O_2 ）。氟在鹵素元素中特別富有反應性（腐蝕性強），與金屬當然不用說，與氧化物或碳化物反應時均具有產生蒸氣壓高的腐蝕生成物之特徵。因此，倘若上述處理室 1 內的構件等曝露於上述含 F 氣體氛圍等強腐蝕性氛圍下的電漿時，金屬是當然不用說，即便是氧化物或碳化物，都無法在表面生成用以抑制腐蝕反應進行的保護膜，腐蝕反應會無限制地進行。關於這點，根據本案發明人的發現，獲知在此種環境中，屬於週期表 IIIa 族的元素，也就是 Sc 或 Y、原子序 57~71 的元素以及此等的氧化物可顯示良好的耐蝕性。

另一方面，在上述含 CH 氣體氛圍中，雖然對該 CH 氣體本身沒有強烈的腐蝕性，但是，因為會構成與在含 F 氣體氛圍中進行的氧化反應完全相反的還原反應氛圍，所以若在含 F 氣體氛圍中顯示比較穩定之耐蝕性的金屬（合金）或金屬化合物，之後與含 CH 氣體氛圍接觸時，也會有化學結合力變弱的傾向。因此，當與含 CH 氣體接觸的部分再度曝露於含 F 氣體氛圍時，初期穩定的化合物膜會受到化學性破壞，最後導致腐蝕反應持續進行的現象。

特別是，除了氛圍氣體種類的變化外，在產生電漿那樣的環境中，F、CH 皆會電離而產生反應性強的原子狀 F、C、H，所以腐蝕性或還原性會加速，電漿酸蝕（plasma erosion）作用變得更加激烈，容易從構件等的表面生成腐蝕生成物。

以此種方式生成的腐蝕生成物，會在該環境中蒸氣

(11)

化、或變成微細的粒子，而明顯地污染處理室等的電漿處理容器內。

關於這點，使用本發明之電漿處理裝置進行處理的方法，在上述含 F 氣體氛圍、含 F 氣體與含 CH 氣體的混合氣體氛圍、或含 F 氣體氛圍與含 CH 氣體氛圍交互反覆的嚴酷腐蝕環境下，可有效地作為防蝕及酸蝕的對策，對於阻止腐蝕生成物的產生，尤其是抑制粒子的產生也是有效的。

在此，本發明中，藉由在配設於處理室內且將被處理體施以電漿處理之同時曝露於該電漿之上述構件等的表面，設置由含有屬於 IIIa 族之元素的金屬氧化物所構成的多孔質層、以及在該多孔質層上形成使該金屬氧化物二次變態而獲得之二次再結晶層所構成的複合皮膜，即可抑制上述構件等的腐蝕反應。該複合皮膜亦可形成於處理室內之構件等的全部，亦可僅選擇性地形成於特別是電漿密度較高且破壞較大的部分係無庸贅述。

此外，就上述含 F 氣體而言，除了 F_2 、 CF_4 、 C_4F_8 、 C_4F_6 及 C_5F_8 等可用一般式 C_xF_y 表示的氣體外，係以使用從 CHF_3 、 CH_2F_2 及 CH_3F 等的 CHF 系氣體、HF 系氣體、 SF_6 等的 SF 系氣體或以 CF_2O 等的 CFO 系表示之氟氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體為佳。

又，就上述含 CH 氣體而言，除了 H_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_3 等的 C_xH_y 氣體外，係以使用從 NH_3 等的含 H 氣體、或上述含 CH 氣體或含 H 氣體與 O_2 的混

(12)

合氣體中選擇的一種以上之氣體為佳。

繼之，發明人等就配設於上述處理室內之構件等的表面所形成的上述複合皮膜形成用材料，尤其是在含 F 氣體或含 CH 氣體的環境中顯示良好的耐蝕性或耐環境污染性的材料加以檢討。

結果，得知就用以形成上述多孔質層的金屬氧化物而言，相較於其他的氧化物，屬於週期表 IIIa 族的元素之金屬氧化物，在腐蝕環境中可顯示優良的耐鹵素腐蝕性、耐電漿酸蝕性（腐蝕生成物之粒子所致之耐污染性）。此外，亦獲知 IIIa 族的金屬氧化物是指，Sc、Y 及原子序為 57～71 之類鐳元素（La、Ce、Pr、Nb、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）的氧化物，尤其就類鐳元素來說，以 La、Ce、Eu、Dy、Yb 的稀土類氧化物較為合適。本發明中，可使用將此等的金屬氧化物成為單獨或兩種以上的混合物、複氧化物、共晶物者。

本發明中，就將上述金屬氧化物所構成的多孔質層以預定的厚度被覆形成於上述構件等的表面之方法而言，合適的例子係使用熔射法。因此，進行熔射處理時，首先，將 IIIa 族元素的金屬氧化物粉碎成平均粒徑為 50～80um 之粉粒體所構成的熔射材料粉，將該溶液材料粉以預定的方法熔射於構件等的表面，以形成由 50～2000um 厚之多孔質（氣孔率 5～20% 左右）的熔射皮膜所構成的多孔質層。

當該多孔質層的厚度未滿 50um 時，上述腐蝕環境下

(13)

之皮膜的功能將無法充分地發揮，另一方面，倘若該層的厚度超過 2000um 的話，則熔射粒子的相互結合力會變弱，且成膜時所產生的應力（粒子的急速冷卻所致之體積的收縮反應與集積被認為是原因）會變大，皮膜容易破損。

就形成由此種多孔質層所構成之熔射皮膜的方法來說，以大氣電漿熔射法、減壓電漿熔射法為合適，但是水電漿熔射法或爆發熔射法等也可依據使用條件來適用。

又，上述多孔質層形成前，亦可在構件等的表面事先形成由金屬、合金、陶瓷、此等的複合材料之金屬陶瓷（ceramal）之任一者所構成的底塗佈（undercoat）。藉由該底塗佈的形成，多孔質層與基材的密接強度會變高，同時可阻止腐蝕性氣體接觸基材。

上述底塗佈係以 Ni 及其合金、Co 及其合金、Al 及其合金、Ti 及其合金、Mo 及其合金、W 及其合金、Cr 及其合金等的金屬質皮膜為佳，其膜厚係以 50~200um 左右的程度為佳。

該底塗佈的功能係將構件等的表面從上述腐蝕性環境遮斷以使耐蝕性提升，同時達成基材與多孔質層之密接性的提升。因此，當該底塗佈的膜厚未滿 50um 時，不僅耐蝕性不充分，也難以進行均勻的成膜，另一方面，即便膜厚比 200um 厚時，耐蝕性的效果也已飽和。就使用於該底塗佈的陶瓷來說，以氧化物、或硼化物、氮化物、矽化物等為合適，更且，亦可為使用由此等的陶瓷與上述金

(14)

屬・合金所構成的金屬陶瓷之皮膜。

就此種底塗佈的形成方法而言，除了大氣電漿熔射法及減壓電漿熔射法等外，亦可為水電漿熔射法或爆發熔射法等等的熔射法，更且，亦可藉由蒸鍍法等來形成。

就本發明之電漿處理裝置之處理室內構件等的構件等素材來說，除了鋁及其合金、鈦及其合金、不銹鋼、其他的特殊鋼、鎳基合金等的金屬（以下，包括合金在內稱為「金屬」）外，還可使用石英、玻璃化物、碳化物、硼化物、矽化物、氮化物及此等的混合物所構成的陶瓷、此等的陶瓷與上述金屬等所構成的金屬陶瓷之類的無機材料、塑膠等。此外，在此等材料所構成之基材的表面，可進行金屬電鍍（電性電鍍、熔融電鍍、化學電鍍）、或可使用形成金屬蒸鍍膜的構成等。

本發明中，最特徵的構成係設置於直接曝露於電漿處理氛圍中的部位、構件等的表面之上述二次再結晶層的存在。該二次再結晶層是指形成於上述多孔質層（即，多孔質熔射皮膜上）者，係為例如使 IIIa 族金屬氧化物所構成之上述多孔質層的最表層部分進行二次變態而形成的層。

一般來說，為 IIIa 族元素的金屬氧化物例如氧化釔（三氧化二釔： Y_2O_3 ）時，結晶構造是屬於正方晶的立方晶。將該氧化釔（以下，稱為「三氧化二釔」）的粉末進行電漿熔射時，熔融的粒子在朝基材高速飛行的期間，一邊超急速冷卻，一邊撞擊基材表面而沉積時，其結晶構造除了立方晶（Cubic）外，也會一次變態成含單斜晶主體

(15)

(monoclinic) 之混晶型的結晶構造。此乃金屬氧化物多孔質層。此外，上述二次結晶層是指，熔射時藉由超急速冷卻進行一次變態而成爲包含斜方晶系結晶與正方晶系結晶之混晶狀態的上述金屬氧化物多孔質層，藉由再次的熔射處理而二次變態成正方晶系的結晶型之層。

第 4 圖系模式地表示 Y_2O_3 熔射皮膜（多孔質膜）、將該皮膜進行電子束照射處理後的皮膜及具有底塗佈層之複合皮膜之表面附近的微組織變化。第 4 圖（a）所示的非照射實驗片中，得知構成皮膜的熔射粒子係分別獨立存在，且表面的粗度較大。另一方面，藉由第 4 圖（b）所示的電子束照射處理，可在上述熔射皮膜上生成微組織不同的新的層。該層係上述熔射粒子相互融合，且空隙較少的緻密的層。此外，第 4 圖（c）係表示具有底塗佈的例子。

此外，在藉由電子束照射所生成之緻密層的下方，係存在有熔射皮膜特有之氣孔較多的皮膜，且耐熱震性優良的層。

第 5 圖係 Y_2O_3 熔射皮膜的多孔質層、與以下述的條件進行電子束照射處理而生成之二次再結晶層的 XRD 測定圖表。並且，第 6 圖及第 7 圖係表示將 Y_2O_3 熔射皮膜（多孔質層）進行電子束照射之前與後的 XRD 圖案。也就是說，第 6 圖是將處理前之縱軸放大的 X 線繞射圖表，第 7 圖是將處理後之縱軸放大的 X 線繞射圖表。從第 6 圖獲知，在處理前的 Y_2O_3 熔射皮膜上，於顯示單斜

(16)

晶的峰值尤其是 $30 \sim 35^\circ$ 的範圍進行觀察，立方晶與單斜晶混合存在的樣子。相對於此，如第 7 圖所示，獲知將該 Y_2O_3 熔射皮膜進行電子束照射處理所獲得的二次再結晶層，顯示 Y_2O_3 粒子的峰值變銳利，單斜晶的峰值衰減，面指數 (202) 、 $(3/0)$ 等變得無法確認，只有立方晶。此外，該 XRD 實驗係使用理學電機社製 RINT1500X 線繞射裝置來測定者。X 線繞射條件係如次所示。

輸出：40kV

掃描速度：20/min

此外，第 4 圖所示的符號 41 是基材、42 是多孔質層（熔射粒子沉積層）、43 是氣孔（空隙）、44 是粒子界面、45 是貫通氣孔、46 是藉由電子束照射處理所生成的二次再結晶層、47 是底塗佈。此外，即便是利用雷射光束照射處理，使用光學顯微鏡觀察的結果，也可看到與電子束照射面同樣的微組織變化。

如上所述，本發明主要是將由一次變態之斜方晶系主體的結晶構造所構成之 IIIa 族金屬氧化物的上述多孔質層，藉由高能量照射處理，將該多孔質層的體積熔射粒子至少加熱處理到融點以上，並使該層再次變態（二次變態），使其結晶構造返回正方晶系的組織以結晶學地穩定化。

在此同時，本發明係在熔射所致之一次變態時，釋放儲存於熔射粒子沉積層的熱變形或機械性變形，使其性狀物理的、化學的穩定，且亦可實現熔融所致之該層的緻密

(17)

化與平滑化。結果，由該 IIIa 族元素之金屬氧化物所構成的該二次再結晶層相較於保持熔射原樣的層，可成為緻密且平滑的層。

因此，該二次再結晶層為，其氣孔率未滿 5%，較佳是未滿 2% 的緻密化層，同時，表面是平均粗度（Ra）為 $0.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、最大粗度（Ry）為 $6 \sim 16 \mu\text{m}$ 、10 點平均粗度（Rz）為 $3 \sim 14 \mu\text{m}$ 左右，且與上述多孔質相比較明顯不同的層。此外，該最大粗度（Ry）的控制是由耐環境污染性的觀點所決定。其理由是因利用蝕刻加工氛圍中激發的電漿離子或電子，刨削容器內構件的表面，而產生粒子時，其影響充分地顯現於表面之最大粗度（Ry）的值，當該值變大時，粒子的產生機會也增大之故。

繼之，說明為了形成上述二次再結晶層而進行的高能量照射方法。本發明所採用的方法可適合地使用電子束照射處理、CO₂ 雷射及 YAG 雷射等的雷射照射處理，但是，不只限定於此等的方法。

（1）電子束照射處理：就該處理的條件來說，係在排出空氣的照射室內，導入 Ar 氣體等的非活性氣體，例如可推薦以如次之照射條件進行處理。

照射氛圍： $0 \sim 0.0005 \text{ Pa}$ （Ar 氣體）

束照射輸出： $0.1 \sim 8 \text{ kW}$

處理速度： $1 \sim 30 \text{ mm/s}$

當然，此等條件並不限定於上述的範圍，還可例示獲得合適之二次再結晶層時合適的條件，只要可獲得本發明

(18)

的預定效果，則不僅侷限於此等的條件。

經電子束照射處理之含 IIIa 族元素的金屬氧化物，溫度從表面上昇最後到達融點以上而成為熔融狀態。由於該熔融現象可藉由將電子束照射輸出變大、或使照射次數增加、更且將照射時間增長，次第地擴及到皮膜內部來進行，故照射熔融層的深度可藉由改變此等照射條件來控制。實用上，只要有 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的熔融深度，即成為適用於本發明之上述目的之二次再結晶層。

(2) 就雷射光束來說，在利用 YAG 結晶之 YAG 雷射或介質為氣體的情況下，可使用 CO_2 氣體雷射等。就該雷射光束的照射處理來說，可推薦如次之條件。

雷射輸出： $0.1 \sim 10\text{kW}$

雷射光束面積： $0.01 \sim 2500\text{mm}^2$

處理速度： $5 \sim 1000\text{mm/s}$

經上述之電子束照射處理或雷射光束照射處理的層係如上所述，進行高溫變態而在冷卻時析出二次再結晶，且變化成物理化學上穩定的結晶型，所以皮膜的改性係以結晶程度 (level) 的單位進行。例如，藉由大氣電漿熔射法形成的 Y_2O_3 皮膜係如上所述那樣，相對於在熔射狀態下成為斜方晶主體，在電子束照射後則幾乎變化成立方晶。

以下，將經高能量照射處理之週期表 IIIa 族元素的金屬氧化物所構成之二次再結晶層的特徵加以彙整。

a. 經高能量照射處理而生成的二次再結晶層係使作為下層之一次變態層的金屬氧化物等所構成的多孔質層進一

(19)

步二次變態者，或者因其下層的氧化物粒子被加熱到融點以上，故氣孔的至少一部分消失而緻密化。

b.當經高能量照射處理而生成的二次再結晶層，特別是使下層的金屬氧化物所構成的多孔質層進一步二次變態而獲得的層時，且特別是藉由熔射法所形成的熔射皮膜時，熔射時的未熔融粒子也完全地熔融，且表面成為鏡面狀態，所以容易被電漿蝕刻的突起物會消失。

c.依據上述 a、b 的效果，由於上述多孔質層是藉由高能量照射處理而生成的二次再結晶層，所以貫通氣孔會被塞住，經由此等貫通氣孔而侵入內部（基材）的腐蝕性氣體會消失，耐蝕性得以提升，同時得以緻密化，所以對於電漿蝕刻作用也可發揮較強的抵抗力，可長時間發揮優良的耐蝕性與耐電漿酸蝕性。

d.由於上述二次再結晶層是物理化學性穩定的結晶，故改性可以結晶程度（level）來實現。而且，此時，熔射時所導入的熱變形也可同時被釋放而成為穩定的層。

e.藉由高能量照射處理所生成之二次結晶層的厚度，係以從表面成為 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 左右的厚度為佳。其理由是因未滿 $1 \mu\text{m}$ 時，沒有成膜的效果，另一方面，比 $50 \mu\text{m}$ 厚時，高能量照射處理的負擔會變大，同時成膜的效果飽和之故。

此外，下層的多孔質層係作為耐熱震性優良的層而存在，但是，該層具有在與上層之間擔負緩衝作用的特徵。也就是說，經由緩和施加於上層之緻密質二次結晶層的熱

(20)

震之作用，具有可緩和皮膜整體之熱震（thermal shock）的效果。此意思為，在下層具有由熔射皮膜所構成的該多孔質層，且上層由層積二次再結晶層所構成之複合皮膜的情況下，藉由這兩層的複合作用，可產生相乘的效果以提升皮膜的耐久性。

又，如上所述，以高電漿輸出進行蝕刻時，處理室內的構件等與電漿的電位差會變大，被覆於構件等之 Y_2O_3 等的熔射皮膜會被腐蝕，依此而生成的腐蝕生成物之粒子，會落下且附著於被處理體的表面，因此，導致器件（device）不良。然而，本發明的電漿處理裝置中，藉由使形成於構件等的表面之皮膜的耐酸蝕性提升，即使是令電漿輸出增加至構件等與電漿的電位差成為 550V 左右為止時，亦可抑制粒子的產生。此外，上述構件與電漿的電位差可藉由從第 1 圖的高頻電源 7 施加於載置台 5 的電力來控制，較佳是 550V 以下，更理想是 120V 以上、550V 以下。

實施例

（實施例 1）

在第 1 圖所示之電漿處理裝置之處理室內壁構件（鋁製擋板）的表面，將 Y_2O_3 （純度 95mass% 以上）熔射以進行皮膜形成者（比較例 B）；與將 Y_2O_3 熔射以進行皮膜形成時，在其表面照射電子束使之二次變態，而形成具有二次結晶層者（發明例 A），係 IIIa 族金屬氧化物的例

(21)

子。在各自的處理室內，將含 F 氣體與含 CH 氣體交互地反覆導入以進行電漿處理，使上述 Y_2O_3 熔射皮膜脆弱化後，藉由控制對於作為被電漿處理體之半導體晶圓的載置台之高頻電力的施加量，使處理室壁電位與電漿的電位差變化至 $200V \sim 300V$ 為止，並測定各電位差對半導體晶圓上之塵埃（粒子）的產生量。將其結果顯示於第 2 圖。

結果，比較例 B 中，隨著電位差的增加，除了產生因半導體晶圓所生的塵埃外，也會產生因皮膜（鉍）所生的塵埃，相對於此，發明例 A 中，雖可觀察到因半導體晶圓所生的塵埃，但是因皮膜成分（鉍）所致之粒子的產生完全沒有看到，或者只產生一點點。

（實施例 2）

爲了調查電漿處理容器內壁構件（鋁製的低絕緣體、擋板、防沈積擋板）與電漿之電位差的界限值（可抑制因皮膜（鉍）所致之塵埃的產生之範圍），故與實施例 1 同樣地，在處理容器內壁構件的表面，準備將 Y_2O_3 熔射以進行皮膜形成者（比較例 B）；與將 Y_2O_3 熔射以進行皮膜形成時，進一步將其表面進行電子束照射處理使之二次變態，而形成二次結晶層者（發明例 A）。在各自的處理室內，將含 F 氣體與含 CH 氣體交互地反覆導入以進行電漿處理，使 Y_2O_3 皮膜脆弱化後，藉由控制對於下部電極之高頻電力的施加量，使構件等與電漿的電位差變化，並測定各電位差對於半導體晶圓上之塵埃（粒子）的產生

(22)

量。將其結果顯示於第 3 圖。

結果，比較例 B 中，隨著電位差的增加，按其比例，因鈹所生的塵埃也增加，相對於此，發明例 A 中，即便在 550V 的時點也沒有看到因鈹所致之塵埃的產生。因此，得知藉由本發明之電漿處理裝置，即使在使電位差增加至最大 550V 時，亦可抑制因鈹所致之塵埃的產生。

〔產業上利用之可能性〕

本發明的技術，對於一般的半導體加工裝置所使用的構件、零件等當然不用說，也可作為近來要求更加精密・高度加工之電漿處理裝置用構件的表面處理技術使用。尤其，本發明適合作為在將含 F 氣體或含 CH 氣體分別單獨使用的裝置或將此等的氣體交互地反覆使用的嚴苛氛圍中，施行電漿處理的半導體加工裝置之防沈積擋板、擋板（baffle plate）、聚焦環（focus ring）、上下層絕緣體環（upper lower insulator ring）、遮蔽環（shield ring）、風箱式伸縮護蓋（bellows cover）、電極、固體感應體等的構件、零件等的表面處理技術。又，本發明可適用作為液晶器件製造裝置用構件的表面處理技術。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示本發明之一實施型態的電漿處理裝置之構略構成的圖。

第 2 圖係表示施加於處理室內構件等的電位、與因

(23)

Y_2O_3 所致之塵埃（粒子）產生量的關係之圖。

第 3 圖係表示施加於處理室內構件等的電位、與因 Y_2O_3 所致之塵埃（粒子）產生量的關係之圖。

第 4 圖係具有藉由習知技術之方法所形成之皮膜的剖面圖（a）、藉由本發明方法在最外層形成二次再結晶層所成的構件（b）、及具有底塗佈的構件（c）之部分剖面圖。

第 5 圖係 Y_2O_3 熔射皮膜（多孔質層）與藉由電子束照射處理所形成之二次再結晶層的 X 線繞射圖。

第 6 圖係 Y_2O_3 熔射皮膜（多孔質層）在電子束照射處理前的狀態之 X 線繞射圖。

第 7 圖係 Y_2O_3 熔射皮膜（多孔質層）在電子束照射處理後的狀態之 X 線繞射圖。

【主要元件對照表】

- 1：處理室
- 2：下部電極
- 3：靜電夾
- 4：上部電極
- 5：載置台
- 6：下部整合器
- 7：下部高頻電源
- 8：上部整合器
- 9：上部高頻電源

(24)

10：氣體吐出口

11：氣體導入部

12：遮蔽環

13：聚焦環

14：防沈積擋板 (deposition shield)

15：上層絕緣體

16：下層絕緣體

17：擋板

18：排氣口

41：基材

42：多孔質層

43：氣孔

44：粒子界面

45：貫通氣孔

46：電子束照射處理

47：底塗佈

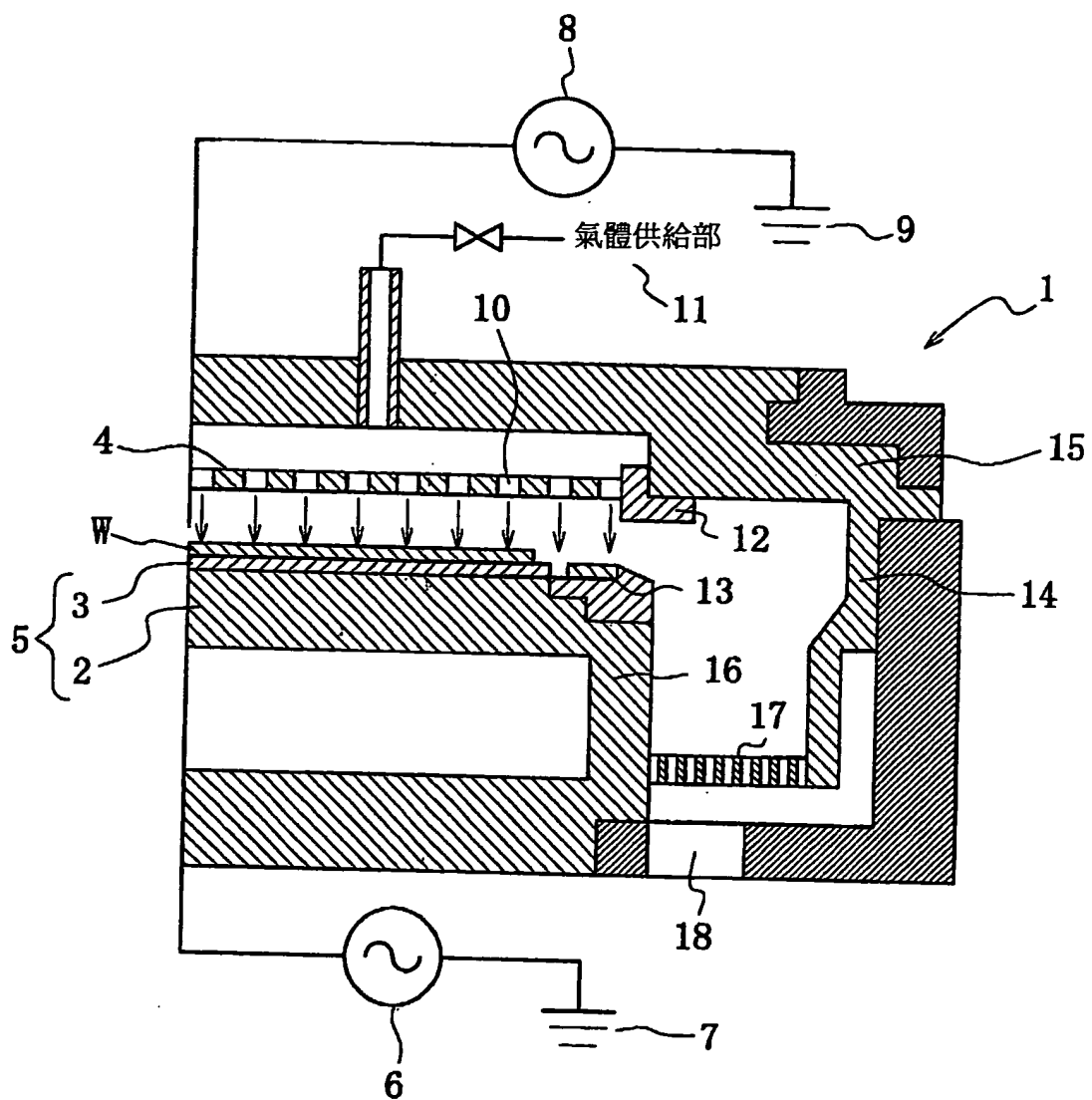
五、中文發明摘要

發明之名稱：電漿處理裝置及電漿處理方法

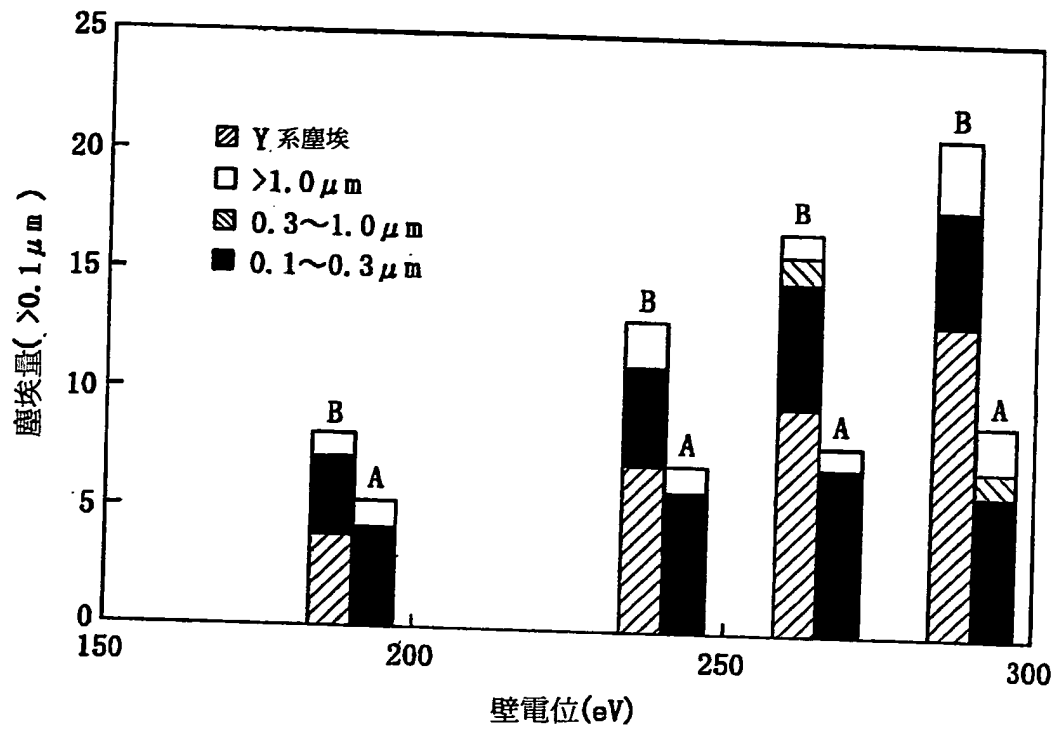
本發明係提案一種在腐蝕性氣體氛圍中使曝露於電漿蝕刻加工時所使用之處理室內的電漿氛圍之部位、構件與零件的耐久性提升；以及，在腐蝕性氣體氛圍中，使形成於構件等的表面之皮膜的耐電漿酸蝕性提升；更且，在高電漿輸出下也可防止腐蝕生成物之粒子的產生之電漿處理裝置及使用其之電漿處理方法，就解決手段而言，係在將收容於處理室內之被處理體表面，藉由蝕刻處理氣體電漿進行加工的電漿處理裝置中，將曝露於該處理室之電漿生成氛圍的部位、該處理室內配設構件或零件的表面，至少藉由金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之該金屬氧化物的二次再結晶層加以被覆。

六、英文發明摘要

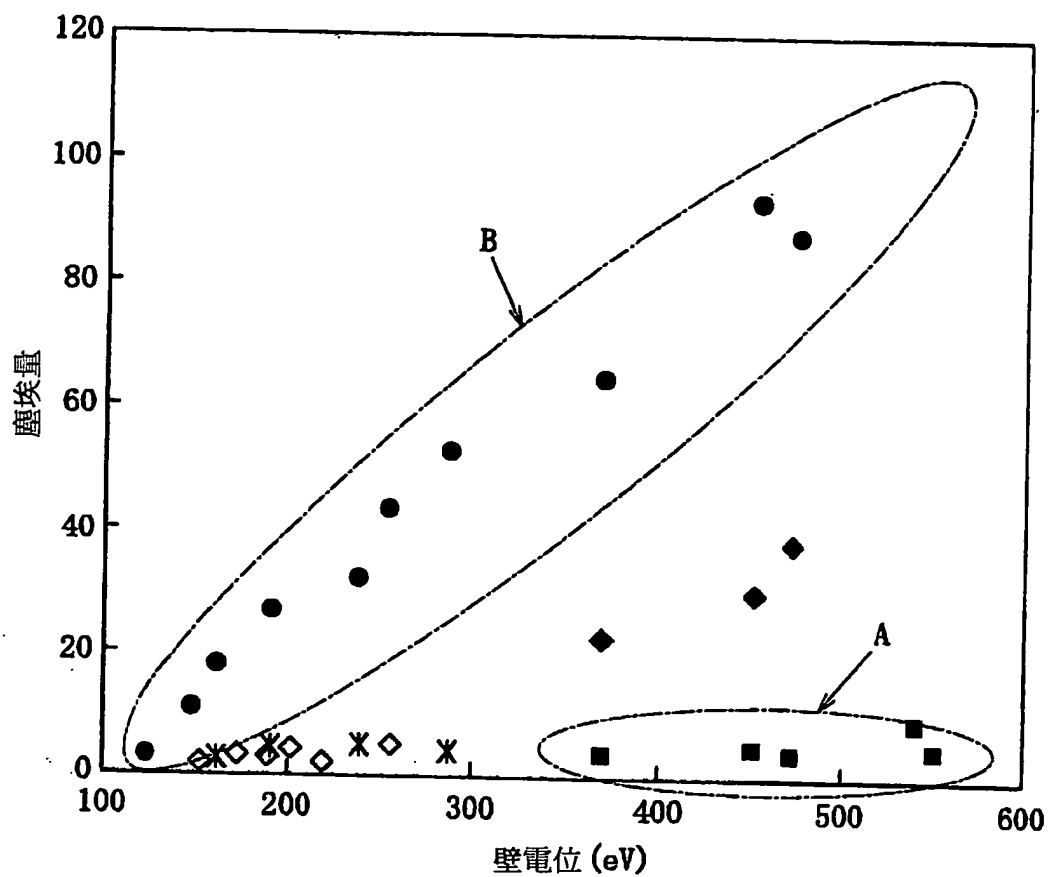
發明之名稱：



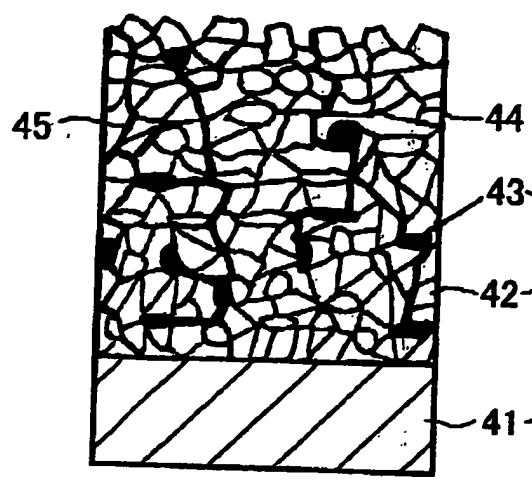
第2圖



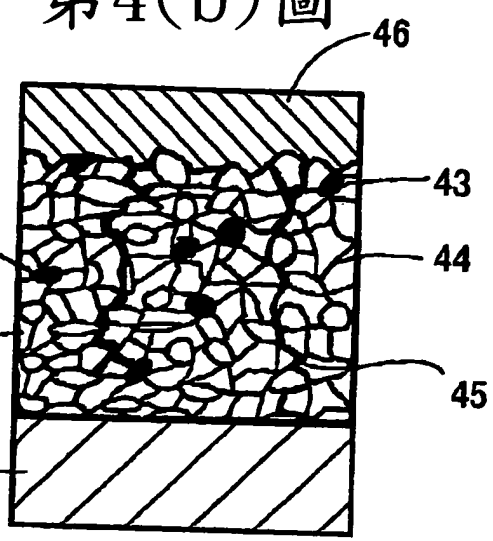
第3圖



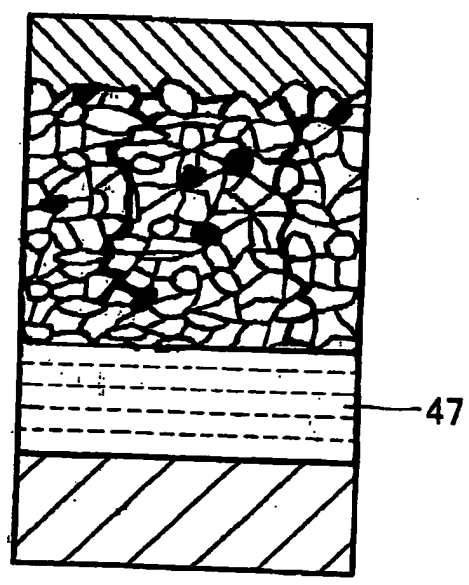
第4(a)圖



第4(b)圖



第4(c)圖



第(5)圖

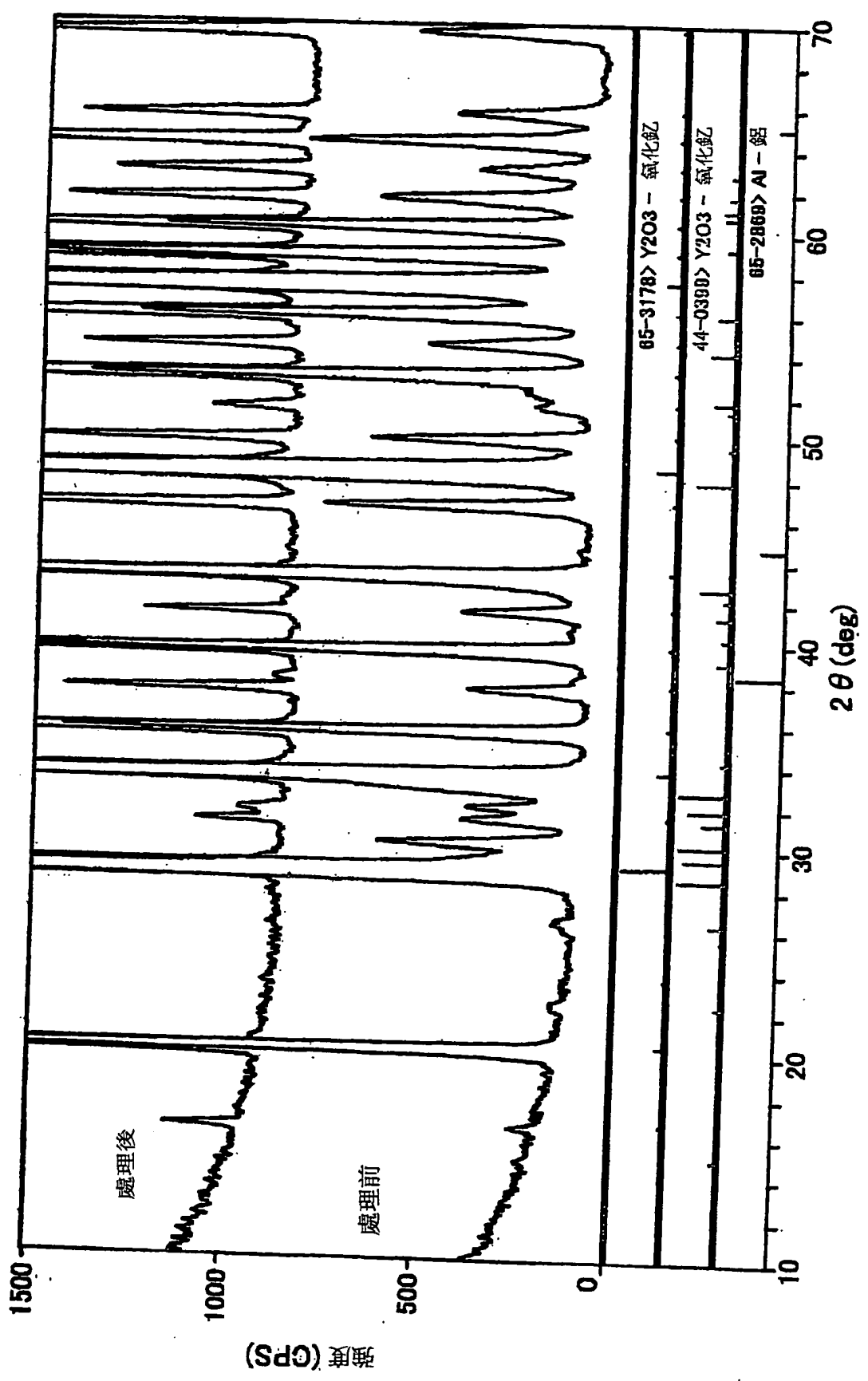
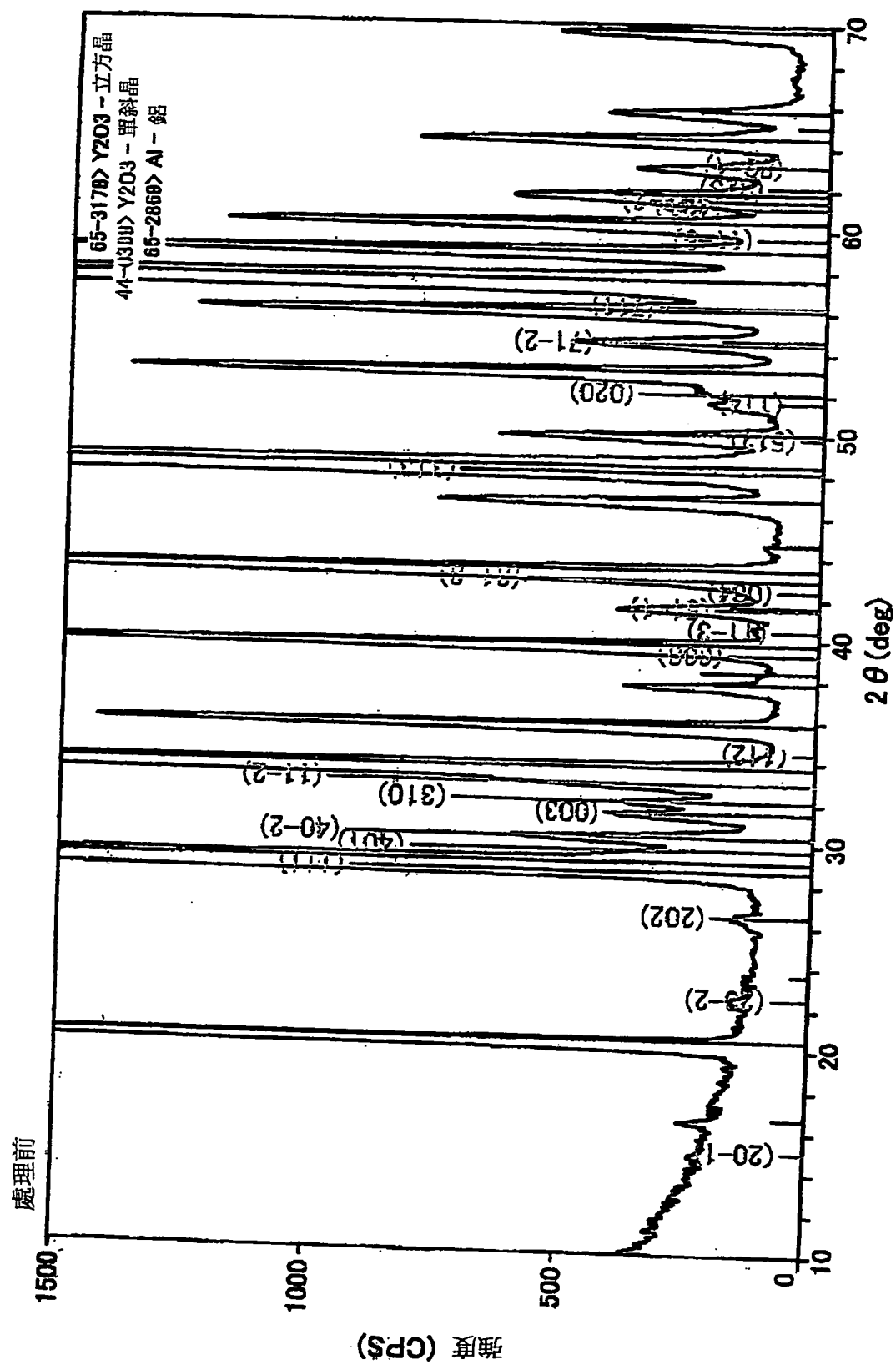
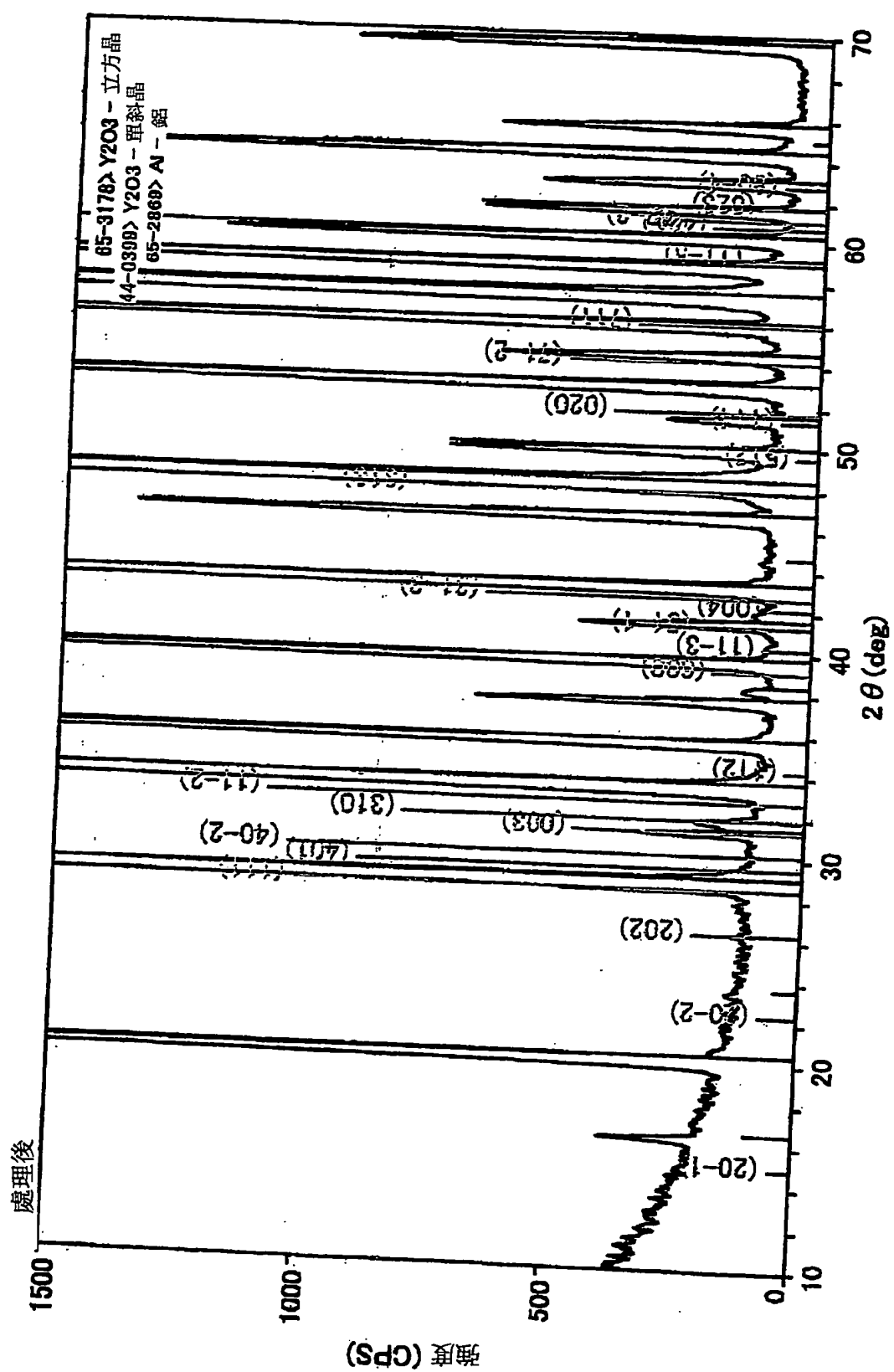


圖 6 第





七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1：處理室，2：下部電極，
- 3：靜電夾，4：上部電極，
- 5：載置台，6：下部整合器，
- 7：下部高頻電源，8：上部整合器，
- 9：上部高頻電源，10：氣體吐出孔，
- 11：氣體供給部，
- 12：遮蔽環 (shield ring) ，
- 13：聚焦環 (focus ring) ，
- 14：防沈積擋板 (deposition shield) ，
- 15：上層絕緣體 (upper insulator) ，
- 16：下層絕緣體 (low insulator) ，
- 17：擋板 (baffle plate) ，
- 18：排氣口。

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

民國 100 年 10 月 6 日修正

十、申請專利範圍

1.一種電漿處理裝置，其特徵為：

由收容藉由蝕刻處理氣體電漿進行加工之被處理體的處理室；和曝露於該處理室本身之電漿生成氛圍的部位、配設於該處理室內的構件或零件所構成，

在上述部位、上述構件或上述零件之任一者之一個以上的表面，設置包含藉由電漿熔射形成的金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之該金屬氧化物之二次再結晶層的複合層所成。

2.如申請專利範圍第 1 項之電漿處理裝置，其中，在上述多孔質層下，具有金屬・合金、陶瓷或金屬陶瓷（ceramal）所構成的底塗佈層（undercoat layer）。

3.如申請專利範圍第 1 項之電漿處理裝置，其中，上述蝕刻處理係含氟氣體電漿之處理、含氟氣體與含碳氫化合物氣體之混合氣體電漿之處理、或將含氟氣體與含碳氫化合物氣體交互地反覆導入以進行處理的任一者。

4.如申請專利範圍第 3 項之電漿處理裝置，其中，上述含氟氣體係從 C_xF_y 氣體、CHF 系氣體、HF 系氣體、SF 系氣體及此等的氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體。

5.如申請專利範圍第 3 項之電漿處理裝置，其中，上述含碳氫化合物氣體係從 C_xH_y 氣體、含 H 氣體及 C_xH_y 氣

體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體。

6.如申請專利範圍第 1 項之電漿處理裝置，其中，上述金屬氧化物係包含 IIIa 族元素的金屬氧化物。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電漿處理裝置，其中，上述二次再結晶層係使包含於多孔質層之一次變態的金屬氧化物，藉由高能量照射處理，進行二次變態而形成者。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電漿處理裝置，其中，上述二次再結晶層係包含斜方晶系之結晶的多孔質層，藉由高能量照射處理進行二次變態而成爲正方晶系之組織的層。

9.如申請專利範圍第 7 項之電漿處理裝置，其中，上述高能量照射處理係電子束照射處理或雷射光束照射處理。

10.如申請專利範圍第 8 項之電漿處理裝置，其中，上述高能量照射處理係電子束照射處理或雷射光束照射處理。

11.如申請專利範圍第 1 項之電漿處理裝置，其中，曝露於上述處理室本身之電漿氛圍的部位、構件或零件的表面，與上述電漿具有 120V 以上、550V 以下的電位差。

12.如申請專利範圍第 11 項之電漿處理裝置，其中，上述電位差係藉由施加於設置於上述處理室內之被處理體的載置台的高頻電力控制。

13.一種電漿處理方法，其特徵爲：

將收容於處理室內之被處理體的表面，藉由蝕刻處理氣體的電漿進行加工的電漿處理時，係具有下列的步驟：

首先，在曝露於上述處理室本身之電漿氛圍的部位、配設於該處理室內之構件或零件的表面，事先將包含藉由電漿熔射形成的金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之上述金屬氧化物之二次再結晶層的複合層加以被覆形成的步驟；和

將包括含氟氣體的第 1 氣體導入該處理室內時，使該氣體激發而產生第 1 電漿以進行處理的步驟。

14. 一種電漿處理方法，其特徵為：

將收容於處理室內之被處理體的表面，藉由蝕刻處理氣體的電漿進行加工的電漿處理時，係具有下列的步驟：

首先，在曝露於上述處理室本身之電漿氛圍的部位、配設於該處理室內之構件或零件的表面，事先將包含藉由電漿熔射形成的金屬氧化物所構成的多孔質層與形成於該多孔質層上之上述金屬氧化物的二次再結晶層的複合層加以被覆形成的步驟；和

將包括含氟氣體的第 1 氣體導入該處理室內後，使之激發而產生第 1 電漿的步驟；和

將包括碳氫化合物氣體的第 2 氣體導入該處理室內後，使之激發而產生第 2 電漿以進行處理的步驟。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之電漿處理方法，其中，上述含氟氣體係從 C_xF_y 氣體、CHF 系氣體、HF 系氣體、SF 系氣體及包含此等氣體與 O_2 的混合氣體中選擇

的一種以上之氣體。

16.如申請專利範圍第 13 或 14 項之電漿處理方法，其中，含有上述碳氫化合物的氣體係從 C_xH_y 氣體、含 H 氣體及 C_xH_y 氣體與 O_2 的混合氣體中選擇的一種以上之氣體。

17.如申請專利範圍第 13 或 14 項之電漿處理方法，其中，上述金屬氧化物係含 IIIa 族元素的金屬氧化物。

18.如申請專利範圍第 13 或 14 項之電漿處理方法，其中，上述二次再結晶層係使包含於多孔質層之一次變態的金屬氧化物，藉由高能量照射處理，進行二次變態而形成者。

19.如申請專利範圍第 13 或 14 項之電漿處理方法，其中，上述二次再結晶層係包含斜方晶系之結晶的多孔質層，藉由高能量照射處理進行二次變態而成爲正方晶系之組織的層。

20.如申請專利範圍第 18 項之電漿處理方法，其中，上述高能量照射處理係電子束照射處理或雷射光束照射處理。

21.如申請專利範圍第 19 項之電漿處理方法，其中，上述高能量照射處理係電子束照射處理或雷射光束照射處理。

22.如申請專利範圍第 13 或 14 項之電漿處理方法，其中，在上述處理室內，曝露於電漿氛圍的部位、構件或零件的表面與上述電漿，係使電位差具有 120V 以上、

550V 以下的電位差。

23.如申請專利範圍第 22 項之電漿處理方法，其中，上述電位差係藉由施加於設置於上述處理室內之被處理體的載置台之高頻電力來控制。