



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월04일
(11) 등록번호 10-1874681
(24) 등록일자 2018년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01) H01L 21/67 (2006.01)
H05H 1/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/02046 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0012713
(22) 출원일자 2016년02월02일
심사청구일자 2017년11월21일
(65) 공개번호 10-2016-0095630
(43) 공개일자 2016년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-019660 2015년02월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP10242130 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
도쿄엘렉트론가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5초메 3반 1고
(72) 발명자
와다 도시하루
일본 미야기켄 구로가와군 다이와쵸 테크노 힐스
1 도쿄엘렉트론미야기가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인

심사관 : 오순영

(54) 발명의 명칭 플라즈마 처리 방법 및 플라즈마 처리 장치

(57) 요약

(과제) 플라즈마 에칭에 있어서의 처리 용기 내의 Cr의 중금속 오염을 방지하는 것을 목적으로 한다.

(해결 수단) 크롬(Cr)의 함유 부재를 갖는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에 배치된 탑재대를 구비하는 플라즈마 처리 장치를 이용하여 상기 탑재대 상의 기판을 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리 방법으로서, 브롬을 포함하는 제 1 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 기판을 에칭하는 공정과, 상기 에칭된 기판을 반출한 후, C_xF_y 가스(x≥1, y≥4) 및 불활성 가스를 포함하는 제 2 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 보호막을 형성하는 공정과, 상기 에칭하는 공정에서 생성된 크롬을 포함하는 반응 생성물을 배기하는 공정을 포함하는 플라즈마 처리 방법이 제공된다.

대표도 - 도6

공정	프로세스 조건	컨테미네이션 수 [1 × E ¹⁰ atoms/cm ²]
		Cr
		< 1.0
에칭 공정	주파수 전력 ON	21
	가스 ON	4.8
코팅 공정	(1) HBr 프로세스(5분)	16
	(2) CH ₄ /O ₂ 프로세스(5분)	14
	(3) C ₄ F ₈ /Ar 프로세스(1분)	3.4
	(4) C ₄ F ₈ /Ar 프로세스(5분)	0.56

(52) CPC특허분류

H01L 21/02274 (2013.01)
H01L 21/02315 (2013.01)
H01L 21/67034 (2013.01)
H05H 1/46 (2013.01)
H01L 2021/60187 (2013.01)
H01L 2924/01024 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000091327 A*
US20060086692 A1
US04786352 A
US05536364 A
JP2004190136 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

크롬(Cr)의 함유 부재를 갖는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에 배치된 탑재대를 구비하는 플라즈마 처리 장치를 이용하여 상기 탑재대 상의 기판을 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리 방법으로서,

브롬을 포함하는 제 1 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 기판을 에칭하는 공정과,

상기 에칭된 기판을 반출한 후, C_xF_y 가스($x \geq 1$, $y \geq 4$) 및 불활성 가스를 포함하는 제 2 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 보호막을 형성하는 공정과,

상기 에칭하는 공정에서 생성된 크롬을 포함하는 반응 생성물을 배기하는 공정과,

상기 보호막을 형성하는 공정 후, 산소를 포함하는 제 3 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 상기 처리 용기 내를 클리닝하는 공정

을 포함하는 플라즈마 처리 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 가스는, 브롬화 수소(HBr) 가스를 포함하는 플라즈마 처리 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 보호막을 형성하는 공정은, 브롬화 크롬을 포함하는 반응 생성물로부터 플루오르화 크롬 함유물을 생성하고,

상기 배기하는 공정은, 상기 플루오르화 크롬 함유물을 배기하는 플라즈마 처리 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 C_xF_y 가스는, CF_4 , C_3F_6 , C_4F_6 , C_4F_8 및 C_5F_8 중 적어도 어느 하나인 플라즈마 처리 방법.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라즈마 처리 방법 및 플라즈마 처리 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스의 집적도의 향상에 따라, 실리콘의 반도체 웨이퍼(이하, 「웨이퍼」라 한다.)의 가공이나 디바이스의 제조 프로세스에 있어서 처리 용기 내의 중금속 오염이 보다 중요한 과제로 되어 있다. 중금속은, 열처리에 의해 웨이퍼 상의 막 내에 확산 및 고용(固溶)하여, 트랜지스터의 제조시에 형성되는 도펀트와 쌍을 형성하거나, 중금속의 석출물이나 적층 결함 등을 생성하거나 한다. 그 결과, 산화막의 내압을 열화시키거나, 누설 전류의 증가를 일으키거나 한다.

[0003] 크롬(Cr)에 의한 중금속 오염은, 플라즈마 처리 장치의 성능이나 능력에 의존하는 바가 크다. 플라즈마 처리 장치 내에 Cr를 함유하는 부재가 포함되는 경우, 에칭 처리시에 Cr의 반응 생성물이 처리 용기의 내벽에 퇴적하는 경우가 있다. 이 경우에 생기는 Cr에 의한 중금속 오염은, 반도체 제품의 성능에 큰 영향을 주어, 수율을 저하시킨다.

[0004] Cr에 의한 중금속 오염을 개선하기 위해서, 플라즈마 처리 장치의 하드웨어를 개량하는 것이 생각된다. 그렇지만, 장치의 하드웨어를 개량하는 경우에는 개발비가 증대하여 비용면에서 불이익이 있다. 이 때문에, 장치의 하드웨어를 변경하지 않고 Cr에 의한 오염을 저감하는 것이 바람직하다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 퇴적성이 낮은 에칭 조건에 있어서 산소(O_2) 가스의 플라즈마 클리닝 후, 에칭의 개시전에 퍼플루오르 시클로 부탄(C_4F_8) 가스 및 아르곤(Ar) 가스의 플라즈마에 의해 처리 용기의 내벽에 막을 퇴적시키는 것이 제안되고 있다. 이것에 의하면, 퇴적막에 의해 에칭시의 스퍼터로부터 처리 용기의 내벽을 보호하고, 이물이 내벽으로부터 떨어져 나와 웨이퍼에 부착하는 것을 방지할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 제2000-091327호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그렇지만, 특허문헌 1에는, 이물이 어떠한 물질을 포함하는지에 대한 명시이 없고, 플라즈마 에칭에 의해 생성한 반응 생성물에 Cr가 포함되는 경우에 처리 용기 내의 중금속 오염을 방지하는 방법은 개시되어 있지 않다.

[0008] 상기 과제에 대해서, 일측면에서는, 본 발명은, 플라즈마 에칭에 있어서의 처리 용기 내의 Cr의 중금속 오염을 방지하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해서, 일 형태에 따르면, 크롬(Cr)의 함유 부재를 갖는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에 배치된 탑재대를 구비하는 플라즈마 처리 장치를 이용하여 상기 탑재대 상의 기판을 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리 방법으로서, 브롬을 포함하는 제 1 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 기판을 에칭하는 공정과, 상기 에칭된 기판을 반출한 후, C_xF_y 가스($x \geq 1$, $y \geq 4$) 및 불활성 가스를 포함하는 제 2 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 보호막을 형성하는 공정과, 상기 에칭하는 공정에서 생성된 크롬을 포함하는 반응 생성물을 배기하는 공정을 포함하는 플라즈마 처리 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 일 측면에 따르면, 플라즈마 에칭에 있어서의 처리 용기 내의 Cr의 중금속 오염을 방지하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 장치의 종단면의 일례를 나타내는 도면.

도 2는 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법과 비교예의 플라즈마 처리 방법을 나타낸 도면.

도 3은 일 실시 형태에 따른 비교예의 경우의 컨테미네이션 수의 일례를 나타내는 도면.

도 4는 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법의 일례를 나타내는 흐름도.

도 5는 에칭 공정에 HBr나 부식성 가스를 이용하지 않는 경우의 컨테미네이션 수의 일례를 나타내는 도면.

도 6은 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법을 실행한 경우의 컨테미네이션 수의 일례를 나타내는 도면.

도 7은 일 실시 형태에 따른 보호막의 형성과 EPD 해석 결과를 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해 도면을 참조하여 설명한다. 또, 본 명세서 및 도면에 있어서, 실질적으로 동일한 구성에 대해서는, 동일한 부호를 부여함으로써 중복의 설명을 생략한다.
- [0013] [플라즈마 처리 장치의 전체 구성]
- [0014] 우선, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 장치(10)의 전체 구성에 대해, 도 1을 참조하면서 설명한다. 플라즈마 처리 장치(10)는, 알루미늄 등으로 이루어지고, 내부를 밀폐 가능한 실린더 형상의 처리 용기(11)를 가지고 있다. 처리 용기(11)는 접지 전위에 접속되어 있다. 처리 용기(11)의 내부에는, 도전성 재료, 예를 들면 알루미늄 등으로 구성된 탑재대(12)가 설치되어 있다. 탑재대(12)는, 웨이퍼 W를 탑재하는 원기둥 형상의 지지대이며, 하부 전극을 겸하고 있다.
- [0015] 처리 용기(11)의 측벽과 탑재대(12)의 측면의 사이에는, 탑재대(12)의 위쪽의 가스를 처리 용기(11) 외부로 배출하는 경로로 되는 배기로(13)가 형성되어 있다. 배기로(13)의 중간에는 배기 플레이트(14)가 배치된다. 배기 플레이트(14)는 다수의 구멍을 갖는 판 형상 부재이며, 처리 용기(11)를 상부와 하부로 구분하는 구분판으로서 기능한다. 배기 플레이트(14)에 의해 구분된 처리 용기(11)의 상부는, 플라즈마 처리가 실행되는 반응실(17)이다. 처리 용기(11)의 하부의 배기실(매니폴드)(18)에는, 처리 용기(11) 내의 가스를 배출하는 배기관(15) 및 APC(Adaptive Pressure Control : 자동 압력 제어) 밸브(16)를 사이에 두고 배기 장치(38)가 접속되어 있다. 배기 플레이트(14)는, 반응실(17)에서 생성되는 플라즈마를 포착 또는 반사하여 배기실(18)로의 누설을 방지한다. 배기 장치(38)는, APC 밸브(16)의 조정에 의해 처리 용기(11) 내를 감압하여, 소망의 진공 상태로 유지한다.
- [0016] 제 1 고주파 전원(19)은, 정합기(20)를 거쳐서 탑재대(12)에 접속되고, 예를 들면 400kHz ~ 13.56MHz의 바이어스용의 고주파 전력(이하, 「LF」(Low Frequency)로도 표기한다.)을 탑재대(12)에 공급한다. 정합기(20)는, 탑재대(12)로부터의 고주파 전력의 반사를 억제하여, 바이어스용의 고주파 전력 LF의 공급 효율을 최대로 한다.
- [0017] 탑재대(12)의 상부에는, 정전 전극판(21)을 내부에 갖는 정전 척(22)이 배치되어 있다. 정전 척(22)은 하부 원판 형상 부재 위에, 하부 원판 형상 부재보다 직경이 작은 상부 원판 형상 부재를 겹친 형상을 가진다. 또, 정전 척(22)은 알루미늄으로 이루어지고, 표면에는 세라믹 등이 용사(溶射)되어 있다. 탑재대(12)에 웨이퍼 W를 탑재할 때, 웨이퍼 W는 정전 척(22)의 상부 원판 형상 부재 위에 배치된다.
- [0018] 정전 전극판(21)에는 직류 전원(23)이 접속되어 있다. 정전 전극판(21)에 정(+의 직류 전압(이하, 「HV」(High Voltage)로도 표기한다.)이 인가되면, 웨이퍼 W의 이면(정전 척(22) 측의 면)에 부(-) 전위가 발생하여 정전 전극판(21)과 웨이퍼 W의 이면의 사이에 전위차가 생긴다. 웨이퍼 W는, 이 전위차에 기인하는 쿨롱력 또는 존슨-라벡력에 의해, 정전 척(22)에 있어서의 상부 원판 형상 부재 상에 정전 흡착되어, 유지된다.
- [0019] 또, 정전 척(22)에는, 웨이퍼 W의 주연부를 둘러싸도록, 둥근 고리 형상의 포커스 링(24)이 탑재된다. 포커스 링(24)은, 도전성 부재, 예를 들면, 실리콘으로 이루어지고, 반응실(17)에 있어서 플라즈마를 웨이퍼 W의 표면을 향해 집속하여, 에칭 처리의 효율을 향상시킨다.
- [0020] 또, 탑재대(12)의 내부에는, 예를 들면, 원주 방향으로 연재하는 고리 형상의 냉매실(25)이 설치된다. 이 냉매실(25)에는, 냉매용 배관(26)을 거쳐서 칠러 유닛으로부터 저온의 냉매, 예를 들면, 냉각수나 가르덴(등록상표)이 순환 공급된다. 상기 저온의 냉매에 의해 냉각된 탑재대(12)는 정전 척(22)을 거쳐서 웨이퍼 W 및 포커스 링(24)을 냉각한다.
- [0021] 정전 척(22)에 있어서의 상부 원판 형상 부재상의 웨이퍼 W가 흡착하는 면(흡착면)에는, 복수의 전열 가스 공급 구멍(27)이 개구되어 있다. 이들 복수의 전열 가스 공급 구멍(27)에는, 전열 가스 공급 라인(28)을 통해서 헬

륨(He) 가스 등의 전열 가스가 공급된다. 전열 가스는, 전열 가스 공급 구멍(27)을 통해서 정전 척(22)의 흡착면과 웨이퍼 W의 이면의 간극에 공급되고, 웨이퍼 W의 열을 정전 척(22)에 전달한다.

[0022] 처리 용기(11)의 천정부에는, 탐재대(12)와 대향하도록 가스 샤워 헤드(29)가 배치되어 있다. 제 2 고주파 전원(31)은, 정합기(30)를 거쳐서 가스 샤워 헤드(29)에 접속되고, 예를 들면 40MHz 정도의 플라즈마 여기용의 고주파 전력(이하, 「HF」(High Frequency)로도 표기한다.)을 가스 샤워 헤드(29)에 공급한다. 이와 같이 하여 가스 샤워 헤드(29)는 상부 전극으로도 기능한다. 또, 정합기(30)는, 가스 샤워 헤드(29)로부터의 고주파 전력의 반사를 억제하고, 플라즈마 여기용의 고주파 전력 HF의 공급 효율을 최대로 한다. 또, 제 2 고주파 전원(31) 및 정합기(30)는 설치되지 않아도 좋다.

[0023] 가스 샤워 헤드(29)는, 다수의 가스 구멍(32)을 갖는 천정 전극판(33)과, 천정 전극판(33)을 착탈 가능하게 매달아 지지하는 쿨링 플레이트(34)와, 쿨링 플레이트(34)를 덮는 커버체(35)를 갖는다. 또, 쿨링 플레이트(34)의 내부에는 버퍼실(36)이 설치되고, 버퍼실(36)에는 가스 도입관(37)이 접속되어 있다. 가스 샤워 헤드(29)는, 가스 공급원(8)으로부터 가스 도입관(37) 및 버퍼실(36)을 거쳐서 공급된 가스를, 다수의 가스 구멍(32)을 거쳐서 반응실(17) 내에 공급한다.

[0024] 가스 샤워 헤드(29)는, 처리 용기(11)에 대해서 착탈이 자유롭고, 처리 용기(11)의 커버로서도 기능한다. 처리 용기(11)로부터 가스 샤워 헤드(29)를 이탈시키면, 작업자는 처리 용기(11)의 벽면이나 구성 부품을 직접 접촉할 수가 있다. 이것에 의해, 작업자는 처리 용기(11)의 벽면이나 구성 부품의 표면을 클리닝하는 것이 가능하고, 처리 용기(11)의 벽면 등에 부착한 부착물을 제거하는 것이 가능하다.

[0025] 플라즈마 처리 장치(10)에서는, 가스 샤워 헤드(29)로부터 공급된 가스로부터 플라즈마가 생성되고, 그 플라즈마에 의해 웨이퍼 W에 에칭 등의 플라즈마 처리가 실시된다. 또, 플라즈마 처리 장치(10)의 각 구성 부품의 동작은, 플라즈마 처리 장치(10)의 전체를 제어하는 제어부(50)에 의해 제어된다.

[0026] 제어부(50)는, CPU(51), ROM(Read Only Memory)(52), RAM(Random Access Memory)(53)을 가지며, RAM(53) 등에 기억된 레시피로 설정된 수순에 따라, 에칭 처리, 코팅 처리 및 클리닝 처리를 제어한다. 또, 제어부(50)의 기능은, 소프트웨어를 이용하여 실현되어도 좋고, 하드웨어를 이용하여 실현되어도 좋다.

[0027] 이러한 구성의 플라즈마 처리 장치(10)에 있어서 에칭 등의 처리를 실시할 때에는, 우선, 웨이퍼 W가, 반응 압상에 유지된 상태로, 개구된 게이트 밸브(9)로부터 처리 용기(11) 내로 반입된다. 게이트 밸브(9)는, 웨이퍼 W를 반입한 후에 닫혀진다. 웨이퍼 W는, 정전 척(22)의 위쪽에서 푸셔 핀에 의해 유지되고, 푸셔 핀이 강하함으로써 정전 척(22) 상에 탑재된다. 처리 용기(11) 내의 압력은, 배기 장치(38)에 의해 설정치로 감압된다. 가스가 가스 샤워 헤드(29)로부터 샤워 형상으로 처리 용기(11) 내에 도입된다. 소정의 파워의 고주파 전력이 탐재대(12)에 인가된다. 또, 정전 척(22)의 정전 전극판(21)에 직류 전원(23)으로부터의 전압을 인가함으로써, 웨이퍼 W는, 정전 척(22) 상에 정전 흡착된다.

[0028] 도입된 가스를 고주파 전력에 의해 전리 및 해리시킴으로써 플라즈마가 생성된다. 플라즈마의 작용에 의해 웨이퍼 W에 플라즈마 에칭이 실시된 후, 웨이퍼 W는, 반응 압 상에 유지되고, 처리 용기(11)의 외부로 반출된다. 처리 용기(11) 내에서 코팅 및 클리닝 등의 플라즈마 처리가 실행된 후, 다음의 웨이퍼 W에 플라즈마 에칭이 실시된다.

[0029] (크롬의 반응 생성물)

[0030] 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 장치(10)에는, 처리 용기(11) 내에 Cr를 함유하는 부재가 포함된다. 예를 들면, 가스를 공급하는 가스 공급관이나 그 외의 부재가 Cr를 함유하는 금속으로 형성되어 있는 경우를 들 수 있다. 처리 용기(11) 내에 Cr를 함유하는 부재가 포함되는 경우, 에칭 처리시에 Cr의 반응 생성물이 처리 용기의 내벽에 퇴적하는 경우가 있다. 이 경우에 생기는 Cr에 의한 중금속 오염은, 반도체 제품의 성능에 큰 영향을 주어 수율을 저하시킨다.

[0031] 브롬(Br), 염소(Cl) 및 요오드(I) 중 어느 하나를 포함하는 가스(이하, 「제 1 가스」라고도 말한다.)를 공급하고, 제 1 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 웨이퍼 W를 에칭할 때, Cr를 포함하는 반응 생성물이 생성되어 처리 용기(11)의 내벽에 퇴적한다. 예를 들면, 브롬을 포함하는 제 1 가스를 공급한 경우, Cr를 포함하는 반응 생성물의 일례로서 브롬화 크롬(CrBr)을 포함하는 반응 생성물이 생성된다.

[0032] 도 2의 (a) 에칭에 나타내는 바와 같이, 예를 들면, 제 1 가스가 브롬화수소(HBr) 가스를 포함하는 경우, 에칭 중에 반응식(1)에 의해 나타나는 화학 반응이 일어나고, CrBr를 포함하는 반응 생성물(100)이 처리 용기(11)의

내벽에 퇴적한다.

[0033] $\text{Cr} + \text{HBr} \rightarrow \text{CrBr} \downarrow \cdots (1)$

[0034] 미리 정해진 매수(1매 또는 복수매)의 웨이퍼 W를 에칭한 후, 도 2의 (e) 클리닝에 나타내는 바와 같이, O_2 플라즈마에 의해 처리 용기(11) 내를 클리닝하고, 퇴적한 반응 생성물을 제거한다. 구체적으로는, 클리닝 중에 반응식 (2)에 의해 나타나는 화학 반응이 진행되어, CrBr가 O_2 플라즈마와 반응하여 기화한다.

[0035] $\text{CrBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CrBrO} \uparrow \cdots (2)$

[0036] 그 결과, 기화한 CrBrO가 컨테미네이션으로 되고, 플라즈마 에칭에 있어서의 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염을 일으킨다. 도 3은, 도 2의 (a) 에칭→도 2의 (e) 클리닝을 실행한 후에 있어서, 웨이퍼 W 상에 존재하는 컨테미네이션 수를 측정한 결과의 일례를 나타낸다. 컨테미네이션 수는, 나트륨(Na), 크롬(Cr) 및 철(Fe)의 경우, 「 $1.0 \times e^{10} (\text{atoms}/\text{cm}^2)$ 」 미만이면, 처리 용기(11) 내의 각 물질에 의한 금속 오염은 발생하지 않은 것으로 판정할 수 있다. 또, 알루미늄(Al)의 경우, 「 $15.0 \times e^{10} (\text{atoms}/\text{cm}^2)$ 」 미만이면, 처리 용기(11) 내의 알루미늄에 의한 금속 오염은 발생하지 않은 것으로 판정할 수 있다. 도 3에 나타내는 결과에 따르면, Na, Al 및 Fe의 컨테미네이션 수는 임계값보다 낮게 되어 있고, 이들의 금속 오염은 발생하지 않은 것으로 판정할 수 있다. 한편, Cr의 컨테미네이션 수는 임계값의 9배 높게 되어 있어, Cr에 의한 오염이 과제로 되어 있는 것을 알 수 있다.

[0037] 따라서, 이하의 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법에서는, 플라즈마 에칭에 있어서의 처리 용기(11) 내의 Cr에 의한 중금속 오염을 방지하는 것이 가능하다. 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법은, 상기 구성의 플라즈마 처리 장치(10)에서 사용하는 것이 가능하다. 다만, 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법은, 상기 구성의 플라즈마 처리 장치(10)에 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법은, 플라즈마 여기용의 고주파 전력 HF 및 바이어스용의 고주파 전력 LF를 탑재대(12)에 인가하는 평행 평판의 플라즈마 처리 장치나, 그 외의 구성의 플라즈마 처리 장치에서 사용하는 것이 가능하다.

[0038] [플라즈마 처리 방법]

[0039] 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법에 대해, 도 4의 흐름도를 참조하면서 설명한다. 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법에서는, 에칭 공정과 클리닝 공정의 사이에 보호막을 형성하는 코팅 공정이 실행된다. 에칭 공정, 코팅 공정 및 클리닝 공정은 제어부(50)에 의해 제어된다.

[0040] 우선, 미처리의 웨이퍼 W가 처리 용기(11) 내에 반입된다(스텝 S10). 다음으로, 브롬, 염소 및 요오드 중 어느 하나를 포함하는 제 1 가스가 처리 용기(11) 내에 공급되고, 상기 제 1 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 웨이퍼 W를 에칭하는 공정이 실행된다(스텝 S12).

[0041] 이 경우, 전술한 바와 같이 에칭 중에 Cr를 포함하는 반응 생성물이 생성되어, 처리 용기(11)의 내벽에 퇴적한다. 도 2의 (a) 에칭에 나타내는 바와 같이, 예를 들면, 제 1 가스가 HBr 가스를 포함하는 경우, 에칭 중에 상기 반응식(1)에 의해 나타나는 화학 반응에 의해, CrBr를 포함하는 반응 생성물(100)이 처리 용기(11)의 내벽에 퇴적한다.

[0042] 다음으로, 에칭 처리 완료의 웨이퍼 W가 처리 용기(11)로부터 반출된다(스텝 S14). 다음으로, 소정 매수의 웨이퍼 W를 에칭했는지가 판정된다(스텝 S16). 소정 매수는, 미리 정해진 매수이며, 1매이어도 좋고, 2매 이상이어도 좋다. 소정 매수의 웨이퍼 W가 에칭될 때까지 스텝 S10 ~ S16의 처리가 반복되고, 소정 매수의 웨이퍼 W가 에칭된 경우, 스텝 S18로 진행된다.

[0043] 스텝 S18에서는, 처리 용기(11)의 내벽 등에 보호막을 형성하는 코팅 공정이 실행된다. 이때, 처리 용기(11) 내에는, C_xF_y 가스($x \geq 1, y \geq 4$) 및 불활성 가스를 포함하는 제 2 가스가 공급되고, 상기 제 2 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 보호막이 형성된다.

[0044] 구체적으로는, 도 2의 (b-1) 및 (b-2)에 나타내는 바와 같이, 코팅 공정에서는, 처리 용기(11)의 내벽에의 스퍼터와 코팅이 병행해서 행해진다. 예를 들면, 퍼플루오르 시클로 부탄(C_4F_8) 가스 및 아르곤(Ar) 가스를 포함하는 제 2 가스가 공급되는 경우, 처리 용기(11)의 내벽에 퇴적한 반응 생성물(100)이 플라즈마 중의 이온에 의해 스퍼터링된다.

- [0045] 코팅 공정에서는, 도 2의 (b-1)에 나타내는 스퍼터와 도 2의 (b-2)에 나타내는 코팅이 병행해서 행해진다. 우선, 도 2의 (b-1)에 나타내는 스퍼터의 작용에 대해 설명한다.
- [0046] 도 2의 (a) 에칭 공정에서 생성된 반응 생성물(100)에는, 천정 전극판(33)의 실리콘(Si), 에칭 대상막의 산화규소(SiO₂) 및 브롬화 크롬(CrBr)이 포함된다. 이 상태로 코팅 공정이 실행되면, 도 2의 (b-1)에 나타내는 바와 같이, C₄F₈ 및 Ar 가스로부터 생성되는 플라즈마의 스퍼터의 작용에 의해, 반응 생성물(100)으로부터 CrOF_x가 떨어져 나온다. 그 때의 화학 반응식(3)은 이하이다.
- [0047]
$$\text{CrBr} + \text{CF}_x + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CrOF}_x + \text{BrF}_x + \text{SiF}_x + \text{CO} \cdots (3)$$
- [0048] CrOF_x의 증기압은 20℃일 때 대략 400mmHg이며, 처리 용기(11) 내가 진공 상태로 유지되어 있는 처리 용기(11) 내에서는, 보다 기화하기 쉬운 상태로 되어 있다. 따라서, 처리 용기(11)의 내벽으로부터 떨어져 나온 CrOF_x는 기화되고, 배기 장치(38)에 의해 처리 용기(11)의 외부로 배기된다(코팅 공정 중에 도 2의 (c) 배기를 실시한다). 또, CrOF_x는, 플루오르화 크롬 함유물의 일례이다.
- [0049] 이와 같이 CrOF_x가 배출된 상태에서, 반응식 (3)에 의해, 도 2의 (b-2)에 나타내는 바와 같이, 플루오르화물(BrF_x, SiF_x)을 포함하는 보호막(110)이 처리 용기(11)의 내벽에 형성된다. 그 결과, 반응실(17) 내의 크롬 오염을 회피하면서 처리 용기(11)의 내벽에 보호막(110)을 형성하는 것이 가능하다.
- [0050] 도 4로 돌아와서, 보호막(110)의 형성 후, 처리 용기(11) 내에 산소 가스를 포함하는 제 3 가스를 공급하고, 상기 제 3 가스로부터 생성된 플라즈마에 의해 처리 용기(11) 내를 클리닝하는 클리닝 공정이 실행된다(스텝 S20).
- [0051] 도 2의 (d)에 나타내는 바와 같이, 산소 플라즈마에 의해 처리 용기(11) 내를 클리닝할 때, 보호막(110)에 의해 처리 용기(11)의 내벽은 보호된다. 이것에 의해, 처리 용기(11)의 내벽에 CrBrO의 성분이 남아 있다고 해도 CrBrO와 산소 플라즈마가 반응하여 CrBrO가 생성되는 것을 회피할 수 있다. 이것에 의해, CrBrO가 컨테미네이션으로 되어 발생되는 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염을 방지할 수가 있다.
- [0052] 클리닝 후, 스텝 10으로 돌아와 미처리의 웨이퍼 W가 처리 용기(11) 내에 반입되고, 에칭 처리(스텝 S12 ~ S16)→보호막의 형성(코팅 처리: 스텝 S18)→클리닝 처리(스텝 S20)가 차례로 반복된다.
- [0053] 이상으로 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법에서는, 보호막(110)을 형성하는 공정중에 스퍼터에 의해 크롬 함유 물질을 처리 용기(11)의 내벽으로부터 떨어져 나오게 하고, 기화시킴으로써 크롬 함유 물질을 처리 용기(11)로부터 배기할 수가 있다. 또, 처리 용기(11)의 내벽에 보호막(110)을 형성함으로써, 처리 용기(11)의 내벽에 부착한 크롬 함유 물질을 보호막(110)으로 코팅하는 것이 가능하다. 이것에 의해, 클리닝 공정에 있어서 처리 용기(11)의 내벽에 부착한 크롬 함유 물질이 산소 플라즈마와 반응하여 기화하는 것을 회피하고, 처리 용기(11) 내의 Cr에 의한 중금속 오염을 방지하는 것이 가능하다.
- [0054] [실험 결과]
- [0055] 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법을 플라즈마 처리 장치(10)에서 실행한 결과에 대해, 도 5 및 도 6을 참조하면서 설명한다. 도 5는, 에칭 공정에 HBr 가스나 부식성 가스를 이용하지 않는 경우의 웨이퍼 W 상의 컨테미네이션 수의 일례를 나타낸다. 즉, 도 5는, HBr 가스나 부식성 가스를 이용하지 않는 에칭 공정 후, 보호막의 형성(코팅 공정)을 실시한 경우에 있어서, 웨이퍼 W 상의 Cr의 컨테미네이션 수를 측정한 결과의 일례를 나타낸다.
- [0056] 도 6은 일 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법의 경우의 웨이퍼 W 상의 컨테미네이션 수의 일례를 나타낸다. 즉, 도 6은, HBr 가스를 이용한 에칭 공정 후, 보호막의 형성(코팅 공정)을 실시한 경우에 있어서, 웨이퍼 W 상의 Cr의 컨테미네이션 수를 측정한 결과의 일례를 나타낸다. 상술한 바와 같이, 웨이퍼 W 상의 컨테미네이션 수는, Cr의 경우, 「 $1.0 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」 미만이면 중금속 오염은 발생하지 않은 것으로 판정할 수 있다.
- [0057] HBr 가스나 불소계 가스 등의 부식성 가스를 이용하지 않는 에칭 공정에서는, 도 5에 나타내는 바와 같이, 고주파 전력을 ON으로 한 시점에서, 웨이퍼 W 상에 존재하는 Cr의 컨테미네이션 수는, $0.28 \times e^{10}$ (atoms/cm²)이었다. 또, HBr 가스나 불소계 가스 등의 부식성 가스를 이용하지 않는 에칭 가스를 ON으로 한 시점에서, 웨이퍼 W 상에 존재하는 Cr의 컨테미네이션 수는, $0.05 \times e^{10}$ (atoms/cm²)이었다.

- [0058] 다음으로, HBr 가스나 부식성 가스를 이용하지 않는 에칭 공정 후의 코팅 공정에 있어서 HBr 가스를 이용한 경우, 코팅 공정을 실행한 후의 웨이퍼 W 상의 Cr의 컨테미네이션 수는 「 $0.23 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」로 되었다.
- [0059] HBr 가스나 부식성 가스를 이용하지 않는 에칭 공정 후의 코팅 공정에 있어서 CH₄ 및 O₂ 가스를 이용한 경우, 코팅 공정을 실행한 후의 웨이퍼 W 상의 Cr에 의한 컨테미네이션 수는 「 $0.41 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」로 되었다.
- [0060] HBr 가스나 부식성 가스를 이용하지 않는 에칭 공정 후의 코팅 공정에 있어서 C₄F₈ 및 Ar 가스를 이용한 경우, 코팅 공정을 실행한 후의 웨이퍼 W 상의 Cr의 컨테미네이션 수는 「 $0.1 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」로 되었다.
- [0061] 이것에 의해, 에칭 공정에 HBr 가스나 부식성 가스를 이용하지 않는 경우, Cr의 컨테미네이션 수는 「 $1.0 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」보다 적고, 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염은 발생하지 않는다는 것을 알았다.
- [0062] 이것에 대해, HBr 가스나 불소계 가스등의 부식성 가스를 이용하는 에칭 공정에서는 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염을 방지할 필요가 있다. 도 6에 나타내는 바와 같이, HBr 가스를 이용하는 에칭 공정에서는, 고주파 전력을 ON으로 한 시점에서, 웨이퍼 W 상에 존재하는 Cr의 컨테미네이션 수는, $21 \times e^{10}$ (atoms/cm²)이었다. 또, HBr 가스를 포함하는 에칭 가스(제 1 가스)를 ON으로 한 시점에서, 웨이퍼 W 상에 존재하는 Cr의 컨테미네이션 수는, $4.8 \times e^{10}$ (atoms/cm²)이었다.
- [0063] 다음으로, 도 6에는, 코팅 공정에 있어서, 이하의 (1)~(4)의 4 종류의 보호막 형성의 결과가 나타나고 있다.
- [0064] (1) HBr 가스에 의한 보호막의 형성(성막 시간 5분)
- [0065] (2) CH₄ 및 O₂ 가스에 의한 보호막의 형성(성막 시간 5분)
- [0066] (3) C₄F₈ 및 Ar 가스에 의한 보호막의 형성(성막 시간 1분)
- [0067] (4) C₄F₈ 및 Ar 가스에 의한 보호막의 형성(성막 시간 5분)
- [0068] 이 결과, (1)~(3)의 경우, 모두 Cr의 컨테미네이션 수는 「 $1.0 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」보다 커졌다. 즉, (1)~(3)의 보호막에서는, 처리 용기(11) 내에서 Cr의 중금속 오염이 발생했다.
- [0069] 이것에 대해, (4)의 경우, Cr의 컨테미네이션 수는 「 $0.56 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」로 되어, 「 $1.0 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」미만이였다. 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염은 발생하지 않는 것으로 판정할 수 있다. 즉, (4) C₄F₈ 및 Ar 가스에 의해 보호막을 형성하는 코팅 공정을 5분간 실행함으로써, 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염은 발생하지 않는 것으로 판정할 수 있는 정도까지 Cr의 컨테미네이션 수를 감소시킬 수 있다는 것을 알게 되었다.
- [0070] 실험의 결과, HBr 가스를 이용한 에칭 공정 후의 C₄F₈ 및 Ar 가스를 이용한 코팅 공정에 있어서 스퍼터와 성막이 병행해서 행해짐으로써, Cr의 컨테미네이션 수가 「 $2.1 \times e^{11}$ (atoms/cm²)」로부터 「 $5.6 \times e^9$ (atoms/cm²)」까지 저감되어, 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염을 방지할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 다만, 성막 시간이 1분일 때에는 보호막(110)의 두께가 충분하지 않아 Cr의 중금속 오염을 충분히 저감할 수 없었다. 이것에 대해, 성막 시간이 5분인 경우에는, 보호막(110)이 충분한 두께로 되어 Cr의 중금속 오염을 방지하는 것이 가능하였다.
- [0071] 또, 실험의 결과, HBr 가스를 이용한 에칭 공정 후의 CH₄ 및 O₂ 가스를 이용한 코팅 공정에 있어서, Cr의 컨테미네이션 수는 처리 용기(11) 내의 Cr의 중금속 오염을 방지할 수 있을 때까지 충분히 저감할 수 없었다. 다만, 도 6에는 나타나고 있지 않지만, Y의 컨테미네이션 수가 「 $2.0 \times e^{11}$ (atoms/cm²)」로부터 「 $2.4 \times e^{10}$ (atoms/cm²)」까지 저감되어, 처리 용기(11) 내의 Y의 금속 오염을 방지할 수 있다는 것을 알게 되었다.
- [0072] 또, 도 7은, 도 6의 (1)~(4)에서 나타난 보호막이 형성된 처리 용기(11)의 내부와, 보호막이 형성되어 있지 않은 경우(코팅 없음 : (P))의 처리 용기(11)의 내부를 EPD에 의해 해석한 결과를 나타낸다. 도 7의 (a)은, 처리 용기(11)의 내부의 전체 물질(전체 파장)의 발광 강도를 나타내고 있다.
- [0073] 도 7의 (a)에 나타내는 EPD 해석 결과에 따르면, 250nm 전후에 파장이 피크이고, CF, CF₂, SiO, SiF의 성분이 보호막 내에 존재하는 것을 알 수 있다. 도 7의 (a)의 A로 나타난 파장대에 대해서, 발광 강도의 스케일을 변

경하여 나타낸 도 7의 (b)와 도 7의 우측 상부의 파장에 대한 성분표를 참조하면, A로 나타낸 파장대에는 Cr, Fe, AlH+의 성분이 보호막 내에 존재하는 것을 알 수 있다.

[0074] 더욱이, 250nm 전후의 파장대의 성분에 대해 도 7의 (c)을 참조하여, 350nm 전후의 파장대의 성분에 대해 도 7의 (d)을 참조하면서 설명한다. 도 7의 (c)에 나타내는 바와 같이, 249nm의 파장으로 나타나는 보호막의 SiO 및 CF₂ 성분의 발광 강도는 (4) 및 (3)이 높고, (2), (1) 및 코팅 없음 (P)가 낮음을 알 수 있다.

[0075] 또, 도 7의 (d)에 나타내는 바와 같이, 358nm 및 359nm의 파장으로 나타나는 보호막의 Cr 성분의 발광 강도는 (4)가 가장 높고, (3), (1), (2), 코팅 없음 (P)의 순서로 낮아지는 것을 알 수 있다. 따라서, 이상으로부터, (4) 및 (3)의 C₄F₈ 및 Ar 가스에 의한 보호막의 형성의 경우, Cr 성분의 배기가 촉진되고, 또한, 보호막에 의해 내벽으로부터 Cr 성분이 떨어져 나오는 것이 방지되어, 처리 용기(11)의 내부에서 Cr 오염이 가장 발생하지 않음을 알 수 있다.

[0076] 이상으로부터, 본 실시 형태에 따른 플라즈마 처리 방법에서는, 에칭 공정과 클리닝 공정의 사이에 C₄F₈ 가스를 포함하는 가스에 의해 보호막을 형성하는 공정(코팅 공정)이 실행됨으로써, Cr에 의한 중금속 오염을 방지할 수 있음이 증명되었다.

[0077] 또, 보호막(110)을 형성하는 공정에 있어서, 처리 용기(11) 내에 공급되는 제 2 가스에 함유되는 C_xF_y 가스는, $x \geq 1$ 및 $y \geq 4$ 를 만족시키는 플루오르화 탄소 가스이면, C₄F₈ 가스에 한정되지 않는다. 예를 들면, CF₄, C₃F₅, C₃F₆, C₄F₆, C₄F₈ 및 C₅F₈ 중 적어도 어느 하나이면 좋다. 또, 제 2 가스에 함유되는 불활성 가스는, 아르곤 가스에 한정하지 않고, 예를 들면, 헬륨(He) 가스 등의 불활성 가스이면 좋다.

[0078] 이상으로 설명한 바와 같이, 본 실시 형태의 플라즈마 처리 방법 및 플라즈마 처리 장치(10)에 따르면, 장치의 하드웨어를 개량하지 않고, 처리 용기(11) 내의 Cr에 의한 중금속 오염을 방지하는 것이 가능하다.

[0079] 이상, 플라즈마 처리 장치 및 플라즈마 처리 방법을 상기 실시 형태에 의해 설명했지만, 본 발명에 따른 플라즈마 처리 장치 및 플라즈마 처리 방법은 상기 실시 형태로 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 범위내에서 여러 변형 및 개량이 가능하다. 상기 실시 형태에 기재된 사항은, 모순되지 않는 범위에서 조합하는 것이 가능하다.

[0080] 예를 들면, 본 발명에 따른 플라즈마 처리 방법은, 상기 실시 형태에 따른 평행 평판형의 용량 결합형 플라즈마(CCP : Capacitively Coupled Plasma) 장치뿐만 아니라, 그 외의 플라즈마 처리 장치에 적용 가능하다. 그 외의 플라즈마 처리 장치로서는, 유도 결합형 플라즈마(ICP : Inductively Coupled Plasma), 래디얼 라인 슬롯 안테나를 이용한 플라즈마 처리 장치, 헬리콘파 여기형 플라즈마(HWP : Helicon Wave Plasma) 장치, 전자 사이클로트론 공명 플라즈마(ECR : Electron Cyclotron Resonance Plasma) 장치 등을 들 수 있다. 또, 이들 플라즈마 처리 장치의 처리 용기에는 Cr의 함유 부재가 포함되고, 본 발명에 따른 플라즈마 처리 방법에 의해 Cr에 의한 중금속 오염을 방지할 수 있다.

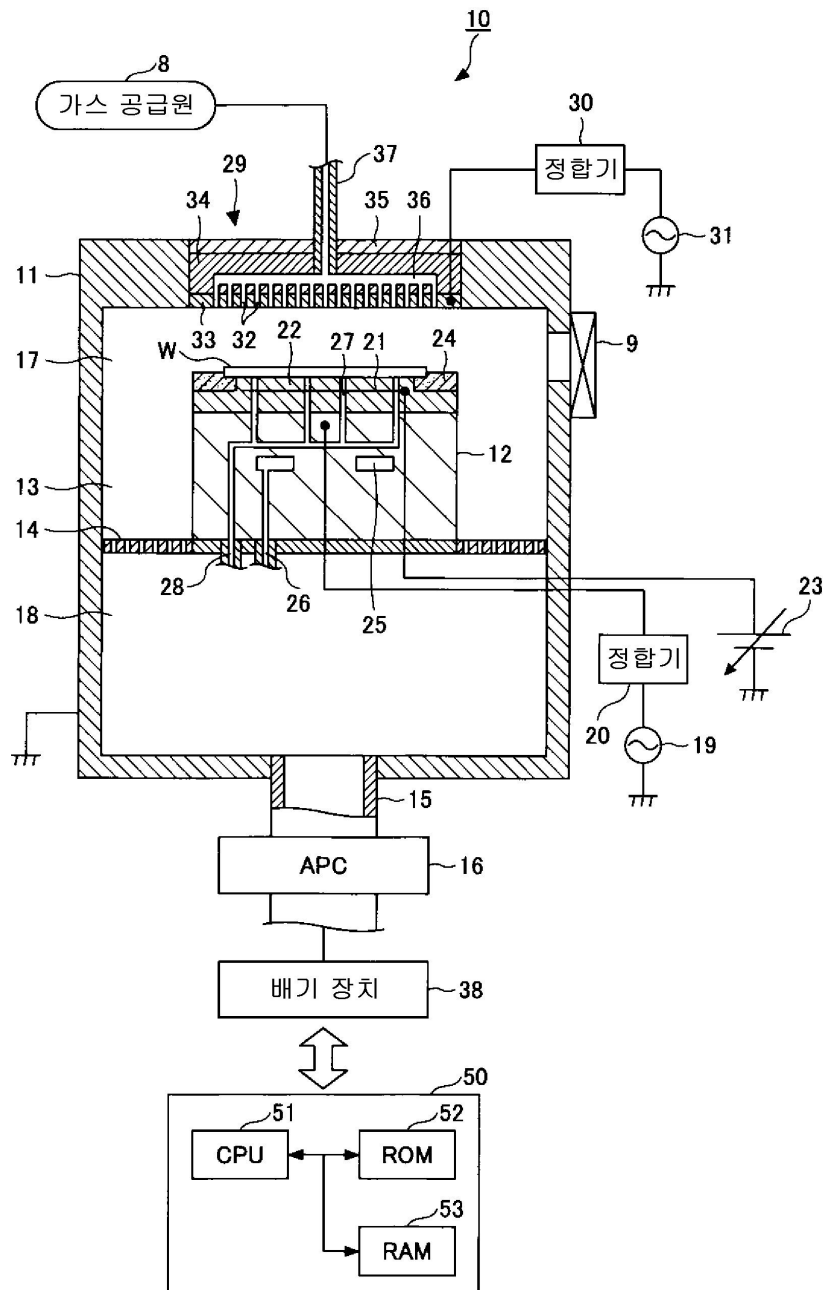
[0081] 또, 본 발명에 따른 플라즈마 처리 방법에 의해 처리되는 기관은, 웨이퍼에 한정되지 않고, 예를 들면, 플랫 패널 디스플레이(Flat Panel Display) 용의 대형 기관, EL 소자 또는 태양 전지용의 기관이어도 좋다.

부호의 설명

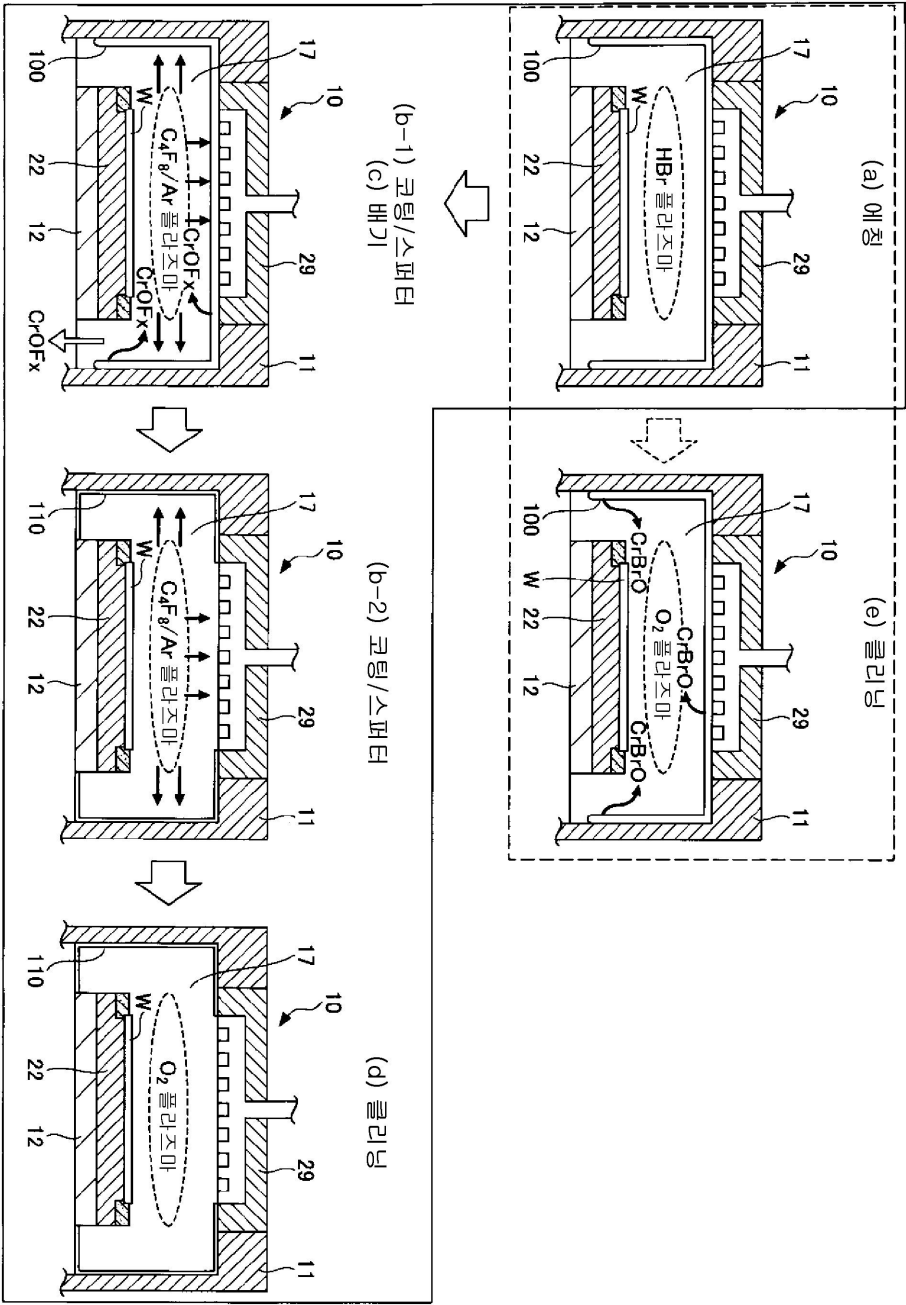
[0082]	8 : 가스 공급원	10 : 플라즈마 처리 장치
	11 : 처리 용기	12 : 탑재대(하부 전극)
	19 : 제 1 고주파 전원	21 : 정전 전극판
	22 : 정전 척	29 : 샤워 헤드(상부 전극)
	31 : 제 2 고주파 전원	50 : 제어부
	100 : 반응 생성물(CrBr 함유)	110 : 보호막

도면

도면1



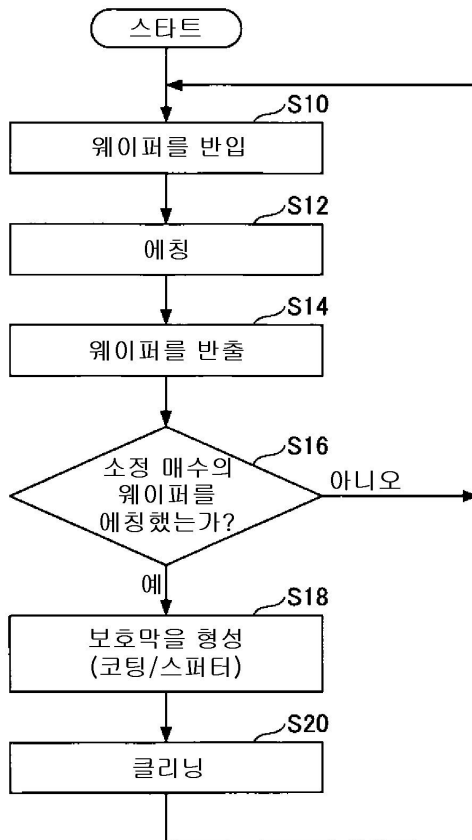
도면2



도면3

컨테미네이션 수 [1×10^{10} atoms/cm ²]			
Na	Al	Cr	Fe
< 1.0	< 15.0	< 1.0	< 1.0
0.01	14.4	9.9	0.87

도면4



도면5

공정	프로세스 조건	컨테미네이션 수 [1 × E ¹⁰ atoms/cm ²]
		Cr
에칭 공정	주파수 전력 ON	0.28
	가스 ON	0.05
코팅 공정	HBr 프로세스	0.23
	CH ₄ /O ₂ 프로세스	0.41
	C ₄ F ₈ /Ar 프로세스	0.1

도면6

공정	프로세스 조건	컨테미네이션 수 [1×10^{10} atoms/cm ²]
		Cr
		< 1.0
에칭 공정	주파수 전력 ON	21
	가스 ON	4.8
코팅 공정	(1) HBr 프로세스(5분)	16
	(2) CH ₄ /O ₂ 프로세스(5분)	14
	(3) C ₄ F ₈ /Ar 프로세스(1분)	3.4
	(4) C ₄ F ₈ /Ar 프로세스(5분)	0.56

도면7

