



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월27일

(11) 등록번호 10-1572592

(24) 등록일자 2015년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0013251

(22) 출원일자 2014년02월05일

심사청구일자 2014년02월05일

(65) 공개번호 10-2015-0000814

(43) 공개일자 2015년01월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-132210 2013년06월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP09120961 A\*

KR1020090012676 A\*

JP2006270030 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 히다치 하이테크놀로지즈

일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 24-14

(72) 발명자

다나카 가즈우미

일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 24반

14고, 가부시키가이샤 히다치 하이테크놀로지즈

내

스미야 마사히로

일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 24반

14고, 가부시키가이샤 히다치 하이테크놀로지즈

내

(74) 대리인

특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이정은

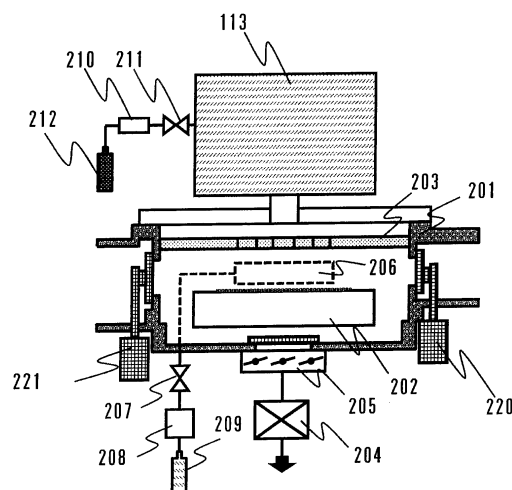
(54) 발명의 명칭 플라즈마 처리 방법 및 진공 처리 장치

### (57) 요약

(과제) 본 발명은, 할로젠 가스를 이용하여 금속재료를 플라즈마 에칭하는 플라즈마 처리 방법 및 진공 처리 장치에 있어서, 금속재료 표면 산화를 억제함과 함께 시료 위의 잔류 할로젠 성분을 제거할 수 있는 플라즈마 처리 방법 및 진공 처리 장치를 제공한다.

(해결 수단) 본 발명은, 금속을 함유하는 막을 갖는 시료를 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리 방법에 있어서, 할로젠 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 상기 시료를 플라즈마 처리하고, 상기 플라즈마 처리된 시료가 후처리되는 후처리실과 다른 플라즈마 생성실에서 산소 가스와 불활성 가스의 혼합 가스에 의해 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마 생성실과 상기 후처리실 사이에 배치된 수송 경로를 거쳐 상기 생성된 플라즈마를 후처리실에 수송하면서 상기 시료를 후처리하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속을 함유하는 막이 배치된 시료를 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리 방법에 있어서,  
 할로젠 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 상기 시료를 플라즈마 처리하고,  
 상기 플라즈마 처리된 시료가 후처리되는 후처리실과 다른 플라즈마 생성실에서 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스만을 이용하여 플라즈마를 생성하고,  
 상기 플라즈마 생성실과 상기 후처리실 사이에 배치된 수송 경로를 거쳐 상기 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스만을 이용하여 생성된 플라즈마를 후처리실에 수송함으로써 라디칼을 상기 플라즈마 처리된 시료에 조사하면서 후처리하고,  
 상기 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스에 대한 상기 산소 가스의 비율은 1% 내지 10%의 범위 내의 비율인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
 리모트 플라즈마 장치를 이용하여 상기 후처리를 행하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
 상기 후처리할 때의 처리 온도를 20℃부터 상기 시료의 재질 고유의 전이 온도까지의 범위 내의 온도로 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

### 발명의 설명

### 기술분야

본 발명은 플라즈마 처리 방법 및 진공 처리 장치에 관련된 것으로서, 특히 반도체 소자를 제조하는 플라즈마 처리 방법 및 진공 처리 장치에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 반도체 제조 공정에서는, 일반적으로 플라스마를 이용한 드라이 에칭이 행해지고 있어, 수율 저하의 요인인 이물질의 저감이 중요한 문제가 되고 있다. 또, 디바이스의 고집적화에 따른 소자의 미세화에 따라, 수율 저하를 일으키는 이물질의 입경도 작아져, 이물질 저감의 요구가 점점 높아지고 있다.
- [0003] 상기의 진공 처리 장치 내에서 시료 위에 부착되는 이물질로서는, 진공장치 내벽 등에 부착되어 있던 것이나 진공장치 내벽재의 부식 등에 의해 내벽 자체에서 발생한 이물질이 시료의 반송이나 진공 배기 등의 과정에서 웨이퍼 위에 낙하한 것, 또는 플라스마 에칭 처리에 의해서 발생하는 잔류 반응생성물 등을 들 수 있다.
- [0004] 후자의 요인 중 하나로서 시료 위의 잔류 할로젠 성분을 들 수 있다. 시료 위의 잔류 할로젠 성분은, 시료의 반송 과정에서 처리실 이외의 장치 내벽의 부식을 일으킨다는 것이 일반적으로 알려져 있다. 또, 다른 가스와의 혼합에 의해 시료 위에 반응생성물에 의한 이물질을 발생시킨다는 것이 밝혀져 있다.
- [0005] 예를 들어, 처리중에 질소( $N_2$ ) 가스와 염소( $Cl_2$ ) 가스나 브롬화 수소( $HBr$ ) 가스 등의 할로젠 함유 가스와 질소 가스를 혼합함으로써, 시료 표면에 이물질이 되는 할로겐화 암모늄을 생성하여, 다음 공정의 에칭 처리를 저해하는 경우가 있다는 것이 알려지고, 또한, 예를 들어, 잔류한 브롬( $Br$ )이 대기중에 반송 후에 기판 위에서 증가하여 형성된 패턴을 매우게 된다는 것이 밝혀져 있다.
- [0006] 반송 시스템에 있어서의 부식 방지 방법으로서, 특허문헌 1에는, 챔버 내의 피처리체에 대하여 플라스마 처리를 행하는 플라스마 처리 방법은, 적어도 할로젠 원소를 포함하는 가스를 플라스마화하여 생성한 제 1 플라스마에 의해 피처리체를 처리하는 제 1 플라스마 처리와, 제 1 플라스마 처리 후, 상기 챔버 내에 산소를 포함하는 가스를 공급하고, 제 2 플라스마를 생성시켜 상기 챔버 및 피처리체를 처리하는 제 2 플라스마 처리와, 제 2 플라스마 처리 후의 피처리체를, 적어도 불소를 포함하는 가스를 플라스마화하여 생성한 제 3 플라스마에 의해 처리하는 제 3 플라스마 처리를 포함하는 것이 개시되어 있다.
- [0007] 또, 기판으로부터 휘발성 잔사를 제거하기 위한 방법으로서, 특허문헌 2에는, 기판으로부터 휘발성 잔사를 제거하는 방법은, 진공 기밀 플랫폼을 갖는 처리 시스템을 준비하는 단계와, 플랫폼의 처리 챔버 내에서 기판을, 할로젠을 포함하는 케미스트리에 의해 처리하는 단계와, 처리된 기판을 플랫폼 내에서 처리하여, 처리된 기판으로부터 휘발성 잔사를 방출시키는 단계를 포함하는 것이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개2006-270030호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허 특개2008-109136호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 최근에는, 반도체 소자의 재료로서, 예를 들어 high-k/메탈 게이트와 같은 트랜지스터 구조 등에 있어서 금속재료가 사용되고 있다. 이와 같은 금속재료는, 산소( $O_2$ ) 플라스마에 노출함으로써 금속재료의 표면이 산화되어, 디바이스의 특성을 손상시키는 것 등이 우려됨에도 불구하고, 특허문헌 1에 개시된 플라스마 처리 방법에서는 금속재료 표면 산화에 대한 배려가 행해져 있지 않았다.
- [0010] 본 발명은, 할로젠 가스를 이용하여 금속재료를 플라스마 에칭하는 플라스마 처리 방법 및 진공 처리 장치에 있어서, 금속재료 표면 산화를 억제함과 함께 시료 위의 잔류 할로젠 성분을 제거할 수 있는 플라스마 처리 방법 및 진공 처리 장치를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은, 금속을 함유하는 막을 갖는 시료를 플라스마 처리하는 플라스마 처리 방법에 있어서, 할로젠 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 상기 시료를 플라스마 처리하고, 상기 플라스마 처리된 시료가 후처

리되는 후처리실과 다른 플라즈마 생성실에서 산소 가스와 불활성 가스의 혼합 가스에 의해 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마 생성실과 상기 후처리실 사이에 배치된 수송 경로를 거쳐 상기 생성된 플라즈마를 후처리실에 수송하면서 상기 시료를 후처리하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또, 본 발명은, 시료를 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리실과, 상기 플라즈마 처리된 시료를 대기측에 반출하는 언로드록실과, 상기 플라즈마 처리실과 상기 언로드록실과 다른 플라즈마 생성실에서 플라즈마를 생성하는 리모트 플라즈마 장치를 구비하는 진공 처리 장치에 있어서, 상기 언로드록실은, 상기 리모트 플라즈마 장치를 구비함과 함께 상기 플라즈마 처리된 시료에 후처리를 행하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 의해, 할로젠 가스를 이용하여 금속재료를 플라즈마 에칭하는 플라즈마 처리 방법 및 진공 처리 장치에 있어서, 금속재료 표면 산화를 억제함과 함께 시료 위의 잔류 할로젠 성분을 제거할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 관련된 진공 처리 장치의 개략도이다.  
 도 2는 본 발명에 관련된 언로드록실의 단면도이다.  
 도 3은 HBr 가스에 의한 이물질 수와 Cl<sub>2</sub> 가스에 의한 이물질 수를 나타낸 도면이다.  
 도 4는 질화티탄막 표면에 잔류하고 있는 원소 조성을 나타낸 도면이다.  
 도 5는 산소 가스의 회석률에 대한, 질화티탄막 표면에 잔류하고 있는 산소 원소의 비율 의존성을 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 실시예에 대하여, 이하에서 도면을 이용하여 상세하게 설명한다.

[0016] 먼저, 본 발명을 실시한 진공 처리 장치(100)의 개략을, 도 1을 이용하여 설명한다. 도 1에 나타난 진공 처리 장치(100)는 크게 나누어 진공측 블록(101)과 대기측 블록(102)을 구비하고 있다. 대기측 블록(102)은, 대기 반송 로봇(109)을 구비한 대기 반송 용기(108)와 얼라인먼트 유닛(111)을 가지며, 이 대기 반송 용기(108)의 전면(前面)측에는 진공 처리 장치(100)에 있어서 처리되는 대상이 되는 반도체 웨이퍼 등의 시료를 복수 매 수용 가능한 웨이퍼 카세트(110(a), 110(b), 110(c))를 구비하고 있다.

[0017] 진공측 블록(101)은, 내부에 진공 반송 로봇(107)을 구비한 진공측 반송 용기(112)의 측벽면의 주위에, 내부가 감압된 그 내부에 시료(114)가 반송되어 에칭 처리가 행해지는 진공처리실(103(a), 103(b))과, 내부가 감압된 그 내부에 시료가 반송되어 애싱 등의 후처리가 행해지는 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))과, 시료(114)를 대기측과 진공측 사이에서 주고받는 로드록실(105)과 언로드록실(106)을 구비하고 있다.

[0018] 본 실시예에 있어서의, 도 1에 나타난 진공 처리 장치(100)에 배치된 진공처리실(103(a), 103(b))은, 진공용기(도시 생략)와 상기의 진공용기에 접속된 가스 공급 장치(도시 생략)와, 진공용기 내의 압력을 원하는 값으로 유지하는 진공배기계(도시 생략)와, 반도체 기관인 시료(114)를 탑재하는 시료대(도시 생략)와, 진공처리실(103(a), 103(b)) 내에 플라즈마를 발생시키기 위한 플라즈마 생성 수단(도시 생략)을 구비하고 있다. 또, 진공처리실(103(a), 103(b))은, 플라즈마 생성 수단에 의해, 상기의 시료대와 대향하는 샤워 플레이트(도시 생략)로부터 다운 플로우로 진공처리실(103(a), 103(b)) 내에 공급된 처리 가스를 플라즈마 상태로 함으로써, 시료대 위에 탑재된 시료의 플라즈마 처리를 행한다.

[0019] 또, 본 실시예의 플라즈마 생성 수단으로서, 진공처리실(103(a), 103(b)) 내에 도입된 마이크로파와 진공처리실(103(a), 103(b))의 주변에 배치된 솔레노이드 코일에 의해서 생성되는 자계와의 전자 사이클로트론 공명(Electron Cyclotron Resonance : ECR, 이하에서는 ECR이라고 약칭함)에 의해 진공처리실(103(a), 103(b)) 내에 반응성 가스의 플라즈마를 효율적으로 형성하는 마이크로파 ECR 방식에 의한 플라즈마 생성 수단을 이용하였다.

[0020] 도 1에 나타난 진공 처리 장치(100)에 배치된 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))은, 진공용기(도시 생략)와, 상기의 진공용기에 접속된 가스 공급 장치(도시 생략)와, 진공용기 내의 압력을 원하는 값으로 유지하는 진공배기수단(도시 생략)과, 반도체 기관인 시료(114)를 탑재하는 시료대(도시 생략)와, 플라즈마를 발생시키기 위한

플라즈마 생성 수단(도시 생략)을 구비하고 있다.

- [0021] 또, 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))은, 플라즈마 생성 수단에 의해, 상기의 시료대에 대향하는 샤워 플레이트(도시 생략)로부터 다운 플로우로 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b)) 내에 공급된 처리 가스를 플라즈마 상태로 함으로써, 시료대 위에 탑재된 시료의 플라즈마 처리를 행한다. 또한, 상기의 플라즈마 생성 수단은, 진공처리실(103(a), 103(b)) 내에 생성된 플라즈마와는 다른 플라즈마를 생성시키기 위한 플라즈마 생성 수단이다. 또, 애싱 처리에 의한 이탈 반응을 촉진하기 위하여, 상기의 시료대는 내부에 히터를 구비하고 있다. 또, 본 실시예의 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))의 플라즈마 생성 수단으로서, 유도결합형 플라즈마 원의 플라즈마 생성 수단을 이용하였다.
- [0022] 또한, 언로드록실(106)에 리모트 플라즈마 장치(113)를 탑재하고 있다. 본 실시예에 있어서의 리모트 플라즈마 장치(113)란, 플라즈마를 생성하는 장치이며, 리모트 플라즈마 장치(113)에 의해 시료(114)에의 플라즈마 처리는 행하지 않는다. 또, 리모트 플라즈마 장치(113)는, 예를 들어, 시료(114)를 배치하는 언로드록실(106)과는 다른 내식성이 우수한 석영이나 산화 처리 등의 표면 처리된 알루미늄 등의 재료를 내벽 재료로 하는 플라즈마 생성실(도시 생략)을 구비하고 있다. 상기 플라즈마 생성실은, 소정 유량의 소정의 가스가 공급되고, 소정의 압력에 있어서 소정의 고주파전력이 공급됨으로써 플라즈마를 생성한다.
- [0023] 상기 플라즈마 생성실에서 생성된 플라즈마는, 진공 배관(도시 생략)을 거쳐 시료가 배치된 언로드록실(106)에 수송되어, 라디칼인 활성화된 반응성 가스가 시료(114) 위에 도달한다. 이는, 상기 플라즈마 생성실에서 생성된 플라즈마에는, 이온과 라디칼이 존재하고 있으나, 상기 플라즈마 생성실에서 생성된 플라즈마가 진공 배관을 거쳐 언로드록실에 수송되는 과정에 있어서, 하전 입자인 이온은, 진공 배관의 벽과의 충돌 등에 의해 대체로 소실되기 때문에, 주로 라디칼이 언로드록실(106)에 도달한다.
- [0024] 또, 상기 플라즈마 생성실의 압력을 예를 들어, 100 Pa 이상의 비교적 높은 압력으로 하여 플라즈마를 생성함으로써, 언로드록실(106)에의 이온의 도달을 저감하기 쉬워져, 효율적으로 라디칼을 언로드록실(106)에 수송하는 것이 가능하게 된다. 또, 상기 플라즈마 생성실의 플라즈마 생성 수단으로서, 직류 방전, 용량결합형 고주파 방전, 유도결합형 고주파방전, 또는 마이크로파 방전 등의 각종 플라즈마원이 사용 가능하나, 방전에 의한 불순물의 혼입이 낮다는 관점에서, 유도결합형 고주파방전 또는 마이크로파 방전과 같은, 플라즈마 생성실 내에 전극이 없는 무전극 방전 형식이 바람직하다.
- [0025] 또한, 상기 플라즈마 생성실에서의 플라즈마 생성시의 압력은, 1 Pa 이하의 저압부터 대기압 등 모든 압력 범위에서 생성 가능하나, 상술한 바와 같이 라디칼 발생 효율 및 언로드록실(106)에의 이온의 도달률 저감의 관점에서, 100 Pa 이상의 비교적 고압력 영역의 압력으로 하는 것이 바람직하다.
- [0026] 다음으로, 도 2에 리모트 플라즈마 장치(113)를 구비하는 언로드록실(106)의 단면과 그 주변의 구성을 나타낸다. 언로드록실(106)은, 알루미늄, 또는 표면이 산화 처리된 알루미늄제의 진공용기(201), 피처리물인 시료를 탑재하기 위한 시료대(202)와 그것에 대향하여 설치된 석영제의 샤워 플레이트(203)가 배치된다. 또한, 샤워 플레이트(203)는, 알루미늄 또는 표면이 산화 처리된 알루미늄으로 제작되어도 된다.
- [0027] 또, 언로드록실(106)에는, 진공용기(201)을 감압하기 위한 배기 장치(204)를 구비하고, 배기 장치(204)와 언로드록실(106) 사이에 설치된 가동 밸브(205)에 의해서 배기 장치(204)의 배기 속도를 제어하여, 진공용기(201) 내의 압력을 제어한다. 여기서, 본 실시예에서는 배기 장치(204)는 드라이 펌프로 한다.
- [0028] 또한, 언로드록실(106)에는, 가스 디퓨저(206), 벤트용 밸브(207) 및 레귤레이터(208)를 거쳐, 벤트용 가스(209)가 도입된다. 또, 언로드록실(106)은, 대기 반송 용기(108)와는 대기측 게이트 밸브(220)를 폐쇄함과 함께 진공측 반송 용기(112)와는 진공측 게이트 밸브(221)을 폐쇄함으로써 밀폐 가능하다.
- [0029] 또, 리모트 플라즈마 장치(113)는, 언로드록실(106) 상부에 탑재되고, 또한 리모트 플라즈마 장치(113)에는, 매스 플로우 컨트롤러(210) 및 가스 밸브(211)를 개재하여 프로세스 가스 공급 장치(212)로부터 프로세스 가스가 도입되어 플라즈마를 생성시켜, 주로 라디칼이 언로드록실(106)에 도달한다. 리모트 플라즈마 장치(113) 내에서 생성된 라디칼은, 상기의 샤워 플레이트(203)를 거쳐, 시료 위에 조사된다. 본 실시예에서는, 리모트 플라즈마 장치(113)가 언로드록실(106)에 탑재된 예를 설명하였으나, 리모트 플라즈마 장치(113)가 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))에 탑재되더라도 본 실시예와 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- [0030] 다음으로, 본 발명의 플라즈마 처리 방법에 대하여 설명한다. 미리 부착된 이물질 수를 측정한 처리 대상인 시료(본 실시예는 실리콘)를, 브롬화 수소(HBr)나 염소( $Cl_2$ ) 등의 할로겐 함유 가스와 불활성 가스인 질소( $N_2$ ) 및

아르곤(Ar)을 혼합한 에칭 조건으로 처리를 행한 후에 다시 이물질 수를 측정하여, 이물질 발생의 유무를 확인한다. 에칭 처리 후의 이물질 수 측정은 처리 직후와 24시간 후의 합계 2회 행한다.

[0031] 본 실시예에 있어서는, 예를 들어 상기의 브롬화 수소(HBr)나 염소(Cl<sub>2</sub>)의 할로겐 함유 가스의 유량을 150 ml/min, 불활성 가스인 아르곤(Ar) 및 질소(N<sub>2</sub>)의 유량을 50 ml/min으로 하였다. 도 3에 상기, 브롬화 수소(HBr) 및 염소(Cl<sub>2</sub>)에 불활성 가스인 질소(N<sub>2</sub>) 및 아르곤(Ar)을 혼합한 에칭을 행한 후의 이물질 수 측정 결과를 나타낸다. 할로겐 함유 가스와 질소(N<sub>2</sub>)의 조합에 있어서는, 처리 직후부터 오버플로우(측정 불능)가 되었다.

[0032] 또, 할로겐 함유 가스와 아르곤(Ar)의 조합에 있어서는, 염소(Cl<sub>2</sub>)는 이물질이 발생하지 않으나, 브롬화 수소(HBr)는 처리 직후의 측정에서는 수십 개 정도의 증가였으나, 24시간 후의 측정에서는 오버플로우(측정 불능)가 되어, 할로겐 종류에 따라 발생 경향이 다르다는 것을 알 수 있었다. 또, 상세한 것은 생략하나 발생하는 이물질 입형(粒型)이 다르다는 것을 알 수 있었다. 상기의 이물질에 대하여, 전자는 브롬(Br) 또는 염소(Cl)와 질소(N<sub>2</sub>)에 의한 반응생성물로서 진공처리실(103(a)) 내에서 발생하였다고 생각되고, 또한 후자는 시료에 부착된 잔류 브롬(Br)이 수분 등의 대기중의 성분을 흡착하여 이물질로 성장했다고 생각된다.

[0033] 상기의 할로겐(Br, Cl 등)과 질소(N<sub>2</sub>)에 의한 반응생성물은 동일 단계에서 사용한 경우 뿐만 아니라, 진공처리실(103(a)) 내나 시료 위에 잔류한 매우 근소한 잔류 할로겐에 대하여, 질소(N<sub>2</sub>)를 사용함으로써도 발생한다는 것이 밝혀져 있다. 또한, 에칭 조건은 하나의 단계 또는 복수의 단계로 구성된다. 또, 상기의 이물질은, 실리콘 뿐만 아니라, 예를 들어 실리콘산화막이나 실리콘질화막, 티탄질화막 등 에칭 처리되는 시료가 갖는 각 막의 재료에 관계없이 발생한다는 것이 밝혀져 있다.

[0034] 즉, 할로겐 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 진공처리실(103(a))에서 플라즈마 처리된 시료가 후처리 등을 행하지 않고 대기에 노출되면 성장성 이물질이 발생한다. 또한, 할로겐 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 플라즈마 처리된 시료가 금속을 함유하는 막을 갖는 경우, 추가로 상기 금속이 산화되지 않도록 주의할 필요가 있다. 이들을 근거로 하여, 지금부터 잔류 할로겐에 의한 성장성 이물질을 억제함과 함께 금속 산화를 억제하는 본 발명의 일련의 플라즈마 처리 순서를 설명한다.

[0035] 도 1에 나타낸 진공 처리 장치(100)에 있어서, 대기 반송 로봇(109)은, 질화티탄(TiN)막을 갖는 시료(114)를, 웨이퍼 카세트(110(a), 110(b), 110(c))의 어느 것인가로부터 반출하고, 얼라인먼트 유닛(111)으로 반출, 시료(114)의 얼라인먼트 실시 후, 로드록실(105)에 반송된다. 로드록실(105)에 반입된 시료(114)는, 로드록실(105) 내의 시료대(도시 생략) 위에 탑재되고, 로드록실(105) 내부가 감압된 후, 진공 로봇(107)은 진공 반송 용기(112)를 거쳐, 진공처리실(103(a))에 반송한다. 시료(114)는 진공처리실(103(a))에서 할로겐 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 에칭 처리된다.

[0036] 그 후, 진공 로봇(107)에 의해 진공 반송 용기(112)를 거쳐, 리모트 플라즈마 장치(113)를 탑재한 언로드록실(106)에 반송된다. 리모트 플라즈마 장치(113)에서 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스에 의해 플라즈마를 생성하여, 주로 산소 라디칼을 언로드록실에 탑재된 시료(114)에 노출하는 후처리를 행한다. 또한, 상기의 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스에 있어서의 산소 가스의 비율은 1%이며, 질소 가스는 산소 가스를 희석하기 위하여 이용하였다.

[0037] 다음으로, 언로드록실(106)을 벤트 후, 대기 반송 로봇(109)에 의해 언로드록실(106)로부터 맨 처음에 설치되어 있던 웨이퍼 카세트에 되돌려보낸다. 이와 같은 본 발명의 플라즈마 처리를 행함으로써, 금속 표면의 산화를 억제할 수 있었다. 이는 도 4의 (d)는 본 발명의 플라즈마 처리를 행한 경우의 금속 표면에 잔류하는 원소 조성을 나타내고 있으나, 도 4의 (d)의 산소의 비율은, 조금도 플라즈마 처리가 실시되어 있지 않은 질화티탄막 표면에 잔류하고 있는 원소 조성을 나타낸 도 4의 (a)의 산소 비율과 거의 같은 정도인 것으로부터 알 수 있다.

[0038] 여기서, 도 4의 (b)는, 진공처리실(103(a))에서의 할로겐 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용한 에칭뿐인 경우의 질화티탄막 표면에 잔류하고 있는 원소 조성을 나타내고, 도 4의 (c)는 도 4의 (b)의 경우에 다시 플라즈마 후처리실(104(a))에서 산소 가스가 1%로 희석된, 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 후처리를 행한 경우의 질화티탄막 표면에 잔류하고 있는 원소 조성을 나타낸다. 도 4의 (b)의 경우에는, 질화티탄막의 산화의 억제에 대해서는 효과가 있었으나, 성장성 이물질의 억제에 효과를 볼 수 없었다. 또, 도 4의 (c)의 경우에는, 질화티탄막의 산화의 억제에 대해서는 효과를 볼 수 없었으나, 성장성 이물질의 억제에 대해서는 효과를 볼 수 있었다.

- [0039] 이상과 같은 결과는, 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))을 이용한 산소( $O_2$ ) 가스 플라즈마를 이용한 후처리에서는, 이온 등의 하전 입자에 의한 스퍼터 효과(물리적 에너지)에 의해 질화티탄(TiN)의 티탄(Ti)과 질소(N)의 결합을 절단하고, 질소(N)과 산소(O)의 치환을 진행, 결과적으로 표면의 산화 반응을 촉진시키는 것으로 생각된다. 이 점으로부터, 리모트 플라즈마에 있어서는, 주로 라디칼이 시료 표면에 도달하기 때문에, 시료 표면의 산화를 촉진하지 않고, 표면에 부착된 잔류물만을 제거할 수 있었다고 생각한다.
- [0040] 본 실시예에서는, 언로드록실(106)에서의 후처리에 산소 가스를 1% 희석한 산소 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하였으나, 본 발명의 산소 가스의 희석률은, 1%에 한정되지 않고, 도 5에 나타낸 바와 같이 1% 내지 10% 범위의 희석률이어도 된다. 또, 본 실시예에서는, 산소 가스의 희석용 가스로서 질소 가스를 이용하였으나, 본 발명은 헬륨 가스, 아르곤 가스, 크세논 가스, 크립톤 가스 등의 불활성 가스여도 된다.
- [0041] 이상으로 상술한 바와 같이, 본 실시예에서는 유도결합형 플라즈마 또는 마이크로파 플라즈마를 생성하는 리모트 플라즈마 장치와 리모트 플라즈마 장치에 도입하는 가스 비율에 따라, 시료 표면에 도달하는 이온과 라디칼의 양을 제어하였으나, 본 발명은, 용량결합형 플라즈마원에 있어서는, 이온을 시료 표면에 도달시키지 않고(소실을 촉진시킴), 또한 라디칼을 효율적으로 시료 표면에 수송하는 것과 같은 처리 조건, 구조를 채용함으로써 본 실시예와 동등한 효과를 얻을 수 있다.
- [0042] 또, 상술한 리모트 플라즈마 처리 장치에서의 플라즈마 생성을 위한 압력을 예를 들어, 100 Pa~1 kPa 정도의 고압으로 함으로써 이온의 소실을 촉진할 수 있다. 또한 라디칼을 시료 위에 수송하는 경로의 경로 길이, 수송 경로의 단면(斷面)의 단면적 또는 종횡비 등을 라디칼의 수송에 영향을 미치지 않는 최저한의 치수로 하거나, 수송 경로의 벽의 재질을 예를 들어 산소 라디칼 충돌시의 소멸율이 낮은 재질인 석영 또는 표면이 산화 처리된 알루미늄 등을 이용함으로써, 라디칼을 효율적으로 시료에 수송할 수 있다.
- [0043] 또한, 언로드록실(106)에서의 후처리의 시료 온도는, 시료 표면의 잔류 성분과 라디칼의 반응성을 고려하면 20℃ 이상, 또한 시료의 재료 특성이 변화되는 전이 온도(예를 들어, 유리전이온도  $T_g$  등) 이하로 행하는 것이 바람직하다. 이는 20℃ 이하이면 라디칼과 할로겐 함유 이물질과의 반응이 저하되고, 전이 온도보다 높은 온도로 시료를 처리하면 오히려 산화가 촉진되기 때문이다.
- [0044] 또, 본 실시예는, 진공처리실(103(a), 103(b))의 플라즈마 생성 수단으로서 ECR 방식을 이용한 경우로 설명하였으나, 본 발명은, 유도결합형 플라즈마, 용량결합형 플라즈마를 플라즈마 생성 수단으로 이용해도 된다.
- [0045] 또, 본 실시예는, 리모트 플라즈마 장치를 언로드록실(106) 위에 탑재한 예를 설명하였으나, 본 발명은 리모트 플라즈마 장치를 로드록실(105) 위에 탑재하거나, 리모트 플라즈마를 플라즈마 후처리실(104(a), 104(b))의 플라즈마원으로 이용해도 된다.
- [0046] 이상으로 상술한 바와 같이, 본 발명은, 금속을 함유하는 막을 갖는 시료를 플라즈마 처리하는 플라즈마 처리 방법에 있어서, 할로겐 함유 가스와 질소 가스의 혼합 가스를 이용하여 상기 시료를 플라즈마 처리하고, 상기 플라즈마 처리된 시료가 후처리되는 후처리실과 다른 플라즈마 생성실에서 산소 가스와 불활성 가스의 혼합 가스에 의해 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마 생성실과 상기 후처리실 사이에 배치된 수송 경로를 거쳐 상기 생성된 플라즈마를 후처리실에 수송하면서 상기 시료를 후처리하는 것이다.

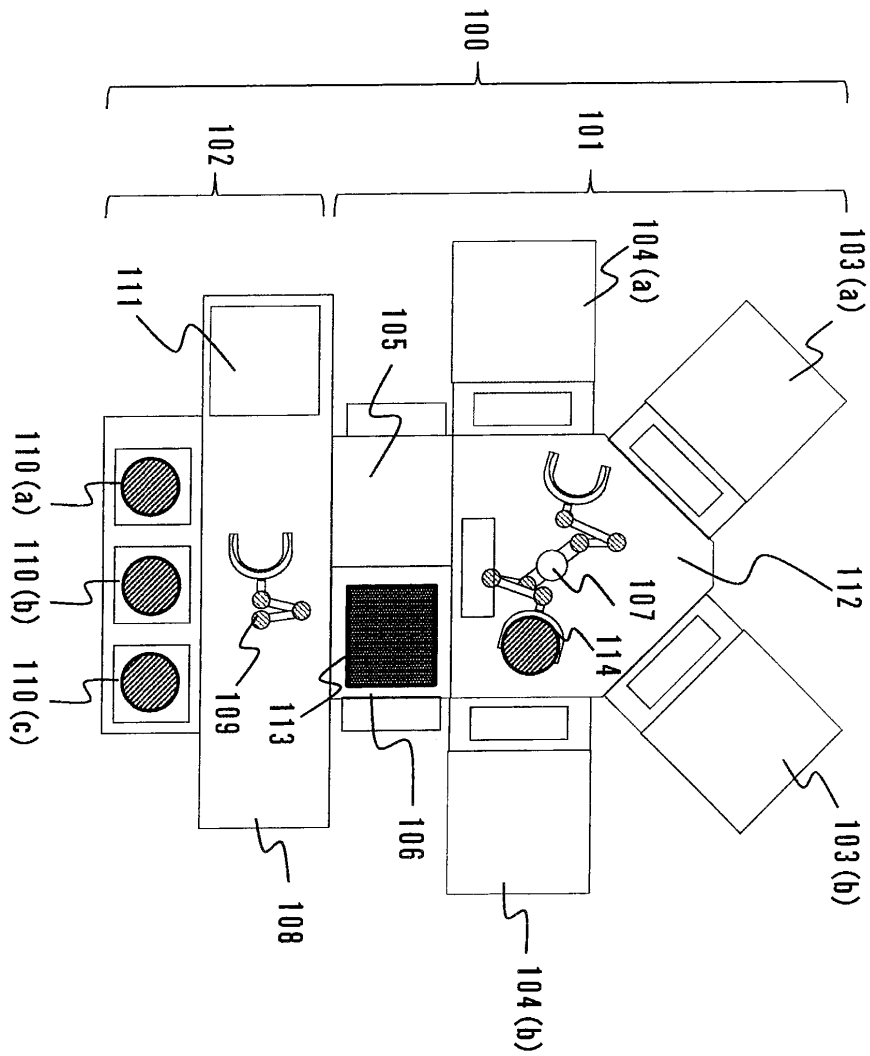
## 부호의 설명

- [0047] 100 : 진공 처리 장치  
 101 : 진공측 블록  
 102 : 대기측 블록  
 103(a), 103(b) : 진공처리실  
 104(a), 104(b) : 플라즈마 후처리실  
 105 : 로드록실  
 106 : 언로드록실  
 107 : 진공 반송 로봇  
 108 : 대기 반송 용기

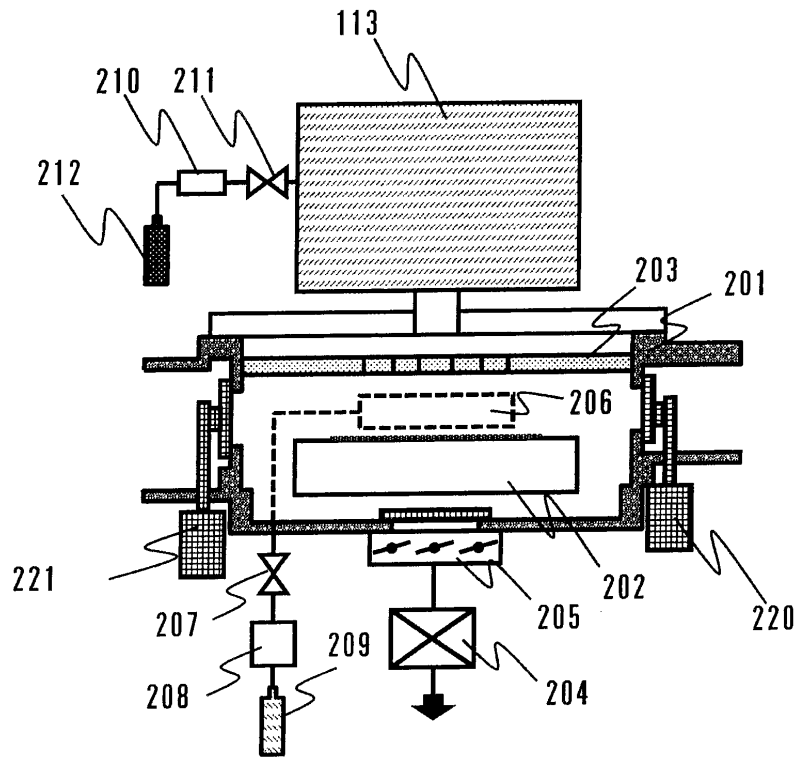
- 109 : 대기 반송 로봇
- 110(a), 110(b), 110(c) : 웨이퍼 카세트
- 111 : 얼라이언트 유닛
- 112 : 진공 반송 용기
- 113 : 리모트 플라즈마 장치
- 114 : 시료
- 201 : 진공용기
- 202 : 시료대
- 203 : 샤워 플레이트
- 204 : 배기 장치
- 205 : 가동 밸브
- 206 : 가스 디퓨저
- 207 : 벤트용 밸브
- 208 : 레귤레이터
- 209 : 벤트용 가스
- 210 : 매스 플로우 컨트롤러
- 211 : 가스 밸브
- 212 : 프로세스 가스 공급 장치
- 220 : 대기측 게이트 밸브
- 221 : 진공측 게이트 밸브

도면

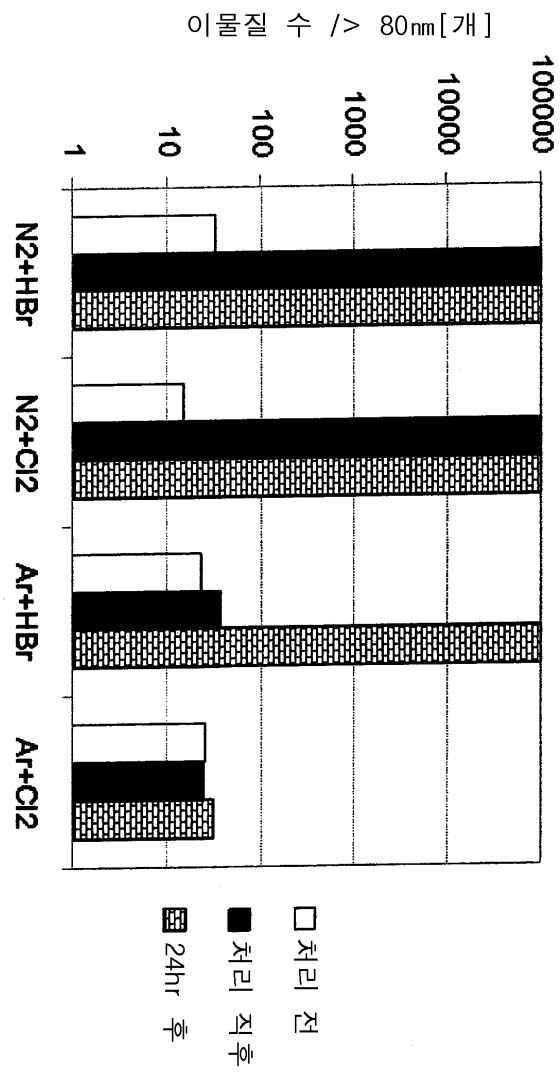
도면1



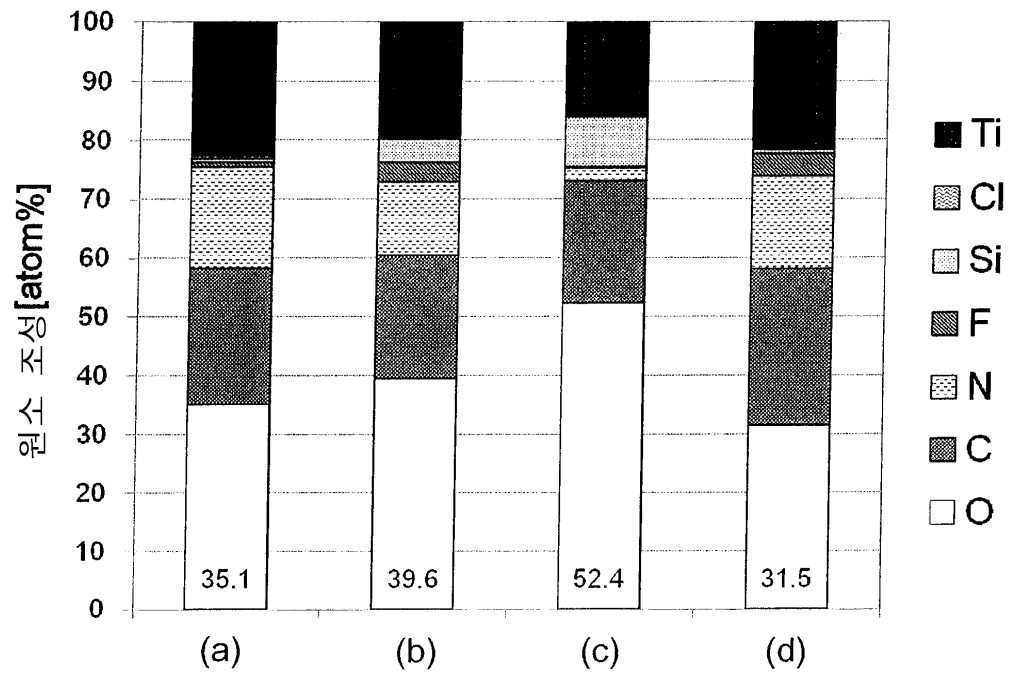
도면2



도면3



도면4



도면5

