(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月7日(07.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/047746 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/032583

(22) 国際出願日： 2022年8月30日(30.08.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 株式会社日立ハイテク (**HITACHI HIGH-TECH CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1056409 東京都港区虎ノ門一丁目１７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上田 和浩 (**UEDA Kazuhiro**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 池永 和幸 (**IKENAGA Kazuyuki**); 〒1056409 東京都港区虎ノ門一丁目１７番１号 株式会社日立ハイテク内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: ポレール弁理士法人 (**POLAIRE I.P.C.**); 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三丁目３番５号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

WO 2024/047746 A1

(54) **Title:** PLASMA PROCESSING DEVICE, INTERNAL MEMBER OF PLASMA PROCESSING DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING INTERNAL MEMBER OF PLASMA PROCESSING DEVICE

(54) 発明の名称: プラズマ処理装置、プラズマ処理装置の内部部材、および、プラズマ処理装置の内部部材の製造方法

図7

TAB

AA 元素M	CC 内壁材	EE 酸化耐性	FF フッ化耐性	GG 異物発生
BB 無	Y_2O_3（従来技術）DD	◎	×	×
BB 無	YF_3（従来技術）DD	×	◎	△
BB 無	YOF（従来技術）DD	△	○	○
Ca	YF_3+CaF_2（従来技術）DD	×	◎	△
Ce	YOF+CeO_2	○	○	◎
C	YOF+$YFCO_3$	◎	◎	◎
S	YOF+$YFSO_4$	◎	○	◎
Se	YOF+$YFSeO_3$	◎	◎	◎
Mo	YOF+$YFMoO_4$	◎	○	◎
Si	YOF+SiO_2	○	○	◎

AA Element
BB None
CC Inner wall material
DD Prior art
EE Oxidation resistance
FF Fluorination resistance
GG Foreign matter occurrence

(57) **Abstract:** In order to provide a plasma processing device with increased processing yield, an internal member thereof, or a method for manufacturing those, the present invention comprises a processing chamber which is disposed inside a vacuum chamber and in which plasma is formed and a member which is disposed inside the processing chamber and a surface of which faces the plasma. The member is configured to include, on the surface, a film composed of a material containing at least one of yttrium oxide, yttrium fluoride, and yttrium oxyfluoride and an element that becomes a +4-valent or +6-valent ion having a smaller ionic radius than that of a +3-valent yttrium ion, the material containing, on average, 1.5 times or more as much oxygen in molar ratio as yttrium and 1 times or more, preferably 1.4 times or more as much fluorine in molar ratio as yttrium.

[続葉有]

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:処理の歩留まりを向上させたプラズマ処理装置またはその内部部材あるいはこれらの製造方法を提供するため、真空容器内部に配置され内側でプラズマが形成される処理室と、当該処理室内に配置され表面が前記プラズマに面する部材とを備え、当該部材は、その表面に、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋３価のイットリウムイオンよりもイオン半径が小さい＋４価または＋６価のイオンとなる元素とを含む材料から構成された皮膜であって、平均として酸素をイットリウムの１．５倍以上のモル比で、フッ素を前記イットリウムの１倍以上、好ましくは１．４倍以上のモル比で含む前記材料から構成された皮膜を備えた構成とする。

明　細　書

発明の名称 ：

プラズマ処理装置、プラズマ処理装置の内部部材、および、プラズマ処理装置の内部部材の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、真空容器内部の処理室内にプラズマを形成し当該処理室内に配置された半導体ウエハ等の処理対象の試料を処理するプラズマ処理装置、プラズマ処理装置の内部部材、および、プラズマ処理装置の内部部材の製造方法に係り、特に、処理室内のプラズマに面する表面に保護被膜を備えたプラズマ処理装置またはプラズマ処理装置用部材または、保護被膜およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体ウエハを加工して電子デバイスや磁気メモリ等の半導体デバイスを製造する工程において、当該半導体ウエハの表面に回路構造を形成するための微細な加工には、プラズマを用いたエッチング（プラズマエッチングという）が適用されている。このようなプラズマエッチングによる加工は、半導体デバイスの高集積化に伴って、益々高い加工精度や高い歩留まりが要求されている。

[0003] 電子デバイスや磁気メモリ等の半導体デバイスの製造において、微細加工には、プラズマエッチングが適用されている。プラズマエッチングを行うプラズマ処理装置の処理室内壁はエッチングプロセス時に高周波プラズマとエッチングガスに曝されるため、内壁表面は耐プラズマ性に優れた皮膜を形成し保護している。このような耐プラズマ性を有した皮膜の材料に関する従来の技術としては、次のようなものが知られている。

[0004] 特開２００４－１９７１８１号公報（特許文献１）には、プラズマエッチング装置の内部に配置されるアース部の表面を覆う皮膜を構成する材料が、ＩＩＩＡ族元素（Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｙ，Ｔｍ，

Ｙｂ，Ｌｕから選ばれる少なくとも１種を主成分とする）とフッ素元素を含むものであって、ＩＩＩＡ族フッ化物相を含有しており、かつこのフッ化物相が斜方晶系で、空間群Ｐｎｍａに属する結晶相を５０％以上含むものにすることが記載されている。

[0005] 特開２００９－１７６７８７号公報（特許文献２）には、プラズマエッチング装置の内部に配置されるアース部の表面の皮膜を、Al_2O_3，ＹＡＧ，Y_2O_3，Gd_2O_3，Yb_2O_3またはYF_3のいずれか一種類、もしくは２種類以上を含む材料から構成することが記載されている。

[0006] 特開２０１４－１４１３９０号公報（特許文献３）、特開２０１６－２７６２４号公報（特許文献４）、特開２０１８－８２１５４号公報（特許文献５）には、プラズマエッチング装置の内部に配置されるアース部の皮膜材料として、平均結晶子サイズが１００ｎｍ未満の酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムを、エアロゾルデポジション法により成膜することが記載されている。

[0007] 特表２０１６－５３９２５０号公報（特許文献６）には、プラズマエッチング装置のアース部の表面の皮膜の材料が、$Y_3Al_5O_{12}$，$Y_4Al_2O_9$，Er_2O_3，Gd_2O_3，Y_2O_3，$Er_3Al_5O_{12}$，$Gd_3Al_5O_{12}$，YF_3又はNd_2O_3，$Y_4Al_2O_9$と$Y_2O_3-ZrO_2$固溶体を含むことが記載されている。当該$Y_2O_3-ZrO_2$固溶体は、イットリアを添加して高温相を安定化したジルコニアで、イットリア安定化ジルコニアとして良く知られている材料である。

[0008] 特開２０１７－１９０４７５号公報（特許文献７）には、Ｙ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕの希土類フッ化物の結晶構造は高温型（六方晶系）と低温型（斜方晶系）があり、焼結温度からの冷却時に相変化しクラックが発生すること、イットリウム系フッ化物に例えばY_2O_3を微量添加すると、結晶が部分安定化されクラックの形態が変わり表面のクラックを減らすことが記載されている。

[0009] 国際公開第２０１７／０４３１１７号（特許文献８）には、オキシフッ化

イットリウムをCaF_2で安定化させることが記載されている。

[0010] 高温相を減らす一般的な方法としては、再加熱して徐冷し、残存している高温相を低温相に相変化させることが知られている。しかし、この方法では結晶成長が進み結晶子が粗大化してしまう。例えば、特許文献１の実施例には、直方晶が１００％の被膜が示されているが、結晶サイズは１μｍ以上である。

[0011] 一方、「上田 和浩、池永 和幸、田村 智行、角屋 誠浩、「プラズマエッチング装置用イットリウム系材料の結晶構造と異物発生メカニズムの検討」、日本分析化学会X線分析研究懇談会（編集）、Ｘ線分析の進歩５０、アグネ技術センター、発行日:2019年4月1日、p. 197-205」（非特許文献１）には、平均結晶子サイズを大きくすると異物発生が多くなることが開示されている。さらに、特開２０１９－１９２７０１号公報（特許文献９）は、プラズマ処理装置内部に配置されるアース部の皮膜の結晶子サイズを５０ｎｍ以下にすることで内部で処理される半導体ウエハの異物の生起が低減されることが示され、皮膜を形成する際のアース部の基材の温度を所定の範囲内にすることで、低温相比率を６０％以上に、結晶子サイズを５０ｎｍ以下にできることが開示されている。

[0012] また、「高島 正之、加納 源太郎、川瀬 政彦、「フッ化イットリウム安定化ジルコニアの生成と電気伝導性」、電気化学および工業物理化学、1985年53巻2号、発行日:1985年2月5日、p. 119-124」（非特許文献２）には、フッ化イットリウム安定化ジルコニア（YF_3－ZrO_2）に関する学術研究が載っている。

[0013] 高温相を室温安定化させると、プラズマ放電時に高温相が低温相に相変化しないため、相変化を原因とする異物発生を防ぐことが期待できる。

[0014] 「桑原 彰秀、幾原 雄一、佐久間 健人、「第一原理分子軌道計算法による安定化ジルコニアの相安定性評価」、材料、2001年50巻6号、発行日: 2001年6月15日、p.619-624」（非特許文献３）には、ジルコニア（ZrO_2）の安定化は、Zr^{4+}より価数の小さいY^{3+}イオンを導入した、酸素イオン空孔効果

によるＺｒの配位数の減少と、Zr^{4+}のイオン半径（８０ｐｍ）より大きなイオンを導入した格子歪が要因としていることを第一原理計算から導出している。

[0015] 特許文献８には、酸化イットリウムとフッ化イットリウムにCaF_2を添加して焼結し、オキシフッ化イットリウムの高温相を安定化、部分安定化する技術が記載されている。この方法はY^{3+}よりも価数の小さいCa^{2+}イオンを導入し、フッ素イオンまたは酸素イオンの空孔効果を利用することで、高温相の安定化が可能であることを示唆している。

[0016] 特許文献７は、イットリウム系フッ化物にY_2O_3を微量添加すると、高温相が部分安定化されクラックの形態が変わり表面のクラックを減らせると記載されている。Ｙ，Ｏ，Ｆの元素構成では、ジルコニアの安定化で計算された空孔効果や格子歪による高温相の安定化はできない。したがって特許文献７のY_2O_3－YF_3は高温相の安定化、部分安定化とは異なる要因でクラックを減らしていると考えられる。

[0017] 「佐藤 正雄、福田 俊平、「YF_3-PbF_2熔融塩浴によるイットリウム鉄ガーネット単結晶の製造」、窯業協會誌、1963年71巻805号、発行日：963年、p.101-104」（非特許文献４）には、１２６０℃のフッ化イットリウム融液に酸化イットリウムが１５ｍｏｌ％溶けることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特開２００４－１９７１８１号公報

特許文献2：特開２００９－１７６７８７号公報

特許文献3：特開２０１４－１４１３９０号公報

特許文献4：特開２０１６－２７６２４号公報

特許文献5：特開２０１８－８２１５４号公報

特許文献6：特表２０１６－５３９２５０号公報

特許文献7：特開２０１７－１９０４７５号公報

特許文献8：国際公開第２０１７／０４３１１７号

特許文献9：特開２０１９－１９２７０１号公報

非特許文献

[0019] 非特許文献1：上田 和浩、池永 和幸、田村 智行、角屋 誠浩、「プラズマエッチング装置用イットリウム系材料の結晶構造と異物発生メカニズムの検討」、日本分析化学会X線分析研究懇談会（編集）、Ｘ線分析の進歩５０、アグネ技術センター、発行日:2019年4月1日、p.197-205

非特許文献2：高島 正之、加納 源太郎、川瀬 政彦、「フッ化イットリウム安定化ジルコニアの生成と電気伝導性」、電気化学および工業物理化学、1985年53巻2号、発行日:1985年2月5日、p.119-124

非特許文献3：桑原 彰秀、幾原 雄一、佐久間 健人、「第一原理分子軌道計算法による安定化ジルコニアの相安定性評価」、材料、2001年50巻6号、発行日:2001年6月15日、p.619-624

非特許文献4：佐藤 正雄、福田 俊平、「YF3-PbF2熔融塩浴によるイットリウム鉄ガーネット単結晶の製造」、窯業協會誌、1963年71巻805号、発行日: 1963年、p.101-104

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0020] しかしながら、上記の従来技術では、以下の点について考慮が不十分であったため問題が生じていた。

[0021] すなわち、プラズマエッチングに用いるプラズマ処理装置に求められる加工の精度が高まるに伴って、プラズマ処理装置の真空容器内部に配置された処理室内において、プラズマエッチング処理中に生成される異物のサイズ（例えば、直径の長さ）も小さくなっている。このように径がより小さい微粒子（異物）に対してもその発生を抑制することが求められている。また、長期間、プラズマ処理装置を連続稼働させた場合でも、異物の発生を抑制し続けることが求められている。

[0022] 皮膜として希土類酸化物を用いた上記従来技術では、被膜がプラズマ処理ガスによりフッ化されるため、上記の腐食や微小なパーティクル（異物とも

称す）の発生を十分に抑制できる溶射被膜を生成する条件について十分に考慮されていなかった。また、希土類フッ化物を用いた上記従来技術では、被膜がプラズマ処理ガスにより酸化されるため、上記の腐食や微小なパーティクルの発生を十分に抑制できる溶射被膜を生成する条件について十分に考慮されていなかった。さらに希土類オキシフッ化物においても、上記従来技術では、被膜がプラズマ処理ガスにより酸化される際に相変化するため、上記の腐食や微小なパーティクルの発生を十分に抑制できる溶射被膜を生成する条件について十分に考慮されていなかった。

[0023] すなわち、特許文献８に記載の従来技術は、酸化イットリウムとフッ化イットリウムにCaF_2を添加して焼結し、オキシフッ化イットリウムの高温相を安定化、部分安定化するものである。本従来技術は、Y^{3+}よりも価数の小さいCa^{2+}イオンを導入し、フッ素イオンまたは酸素イオンの空孔効果を利用することで、高温相の安定化が可能であることを示唆している。

[0024] 特許文献７は、イットリウム系フッ化物にY_2O_3を微量添加すると、高温相が部分安定化されクラックの形態が変わり表面のクラックを減らせると記載されている。Ｙ，Ｏ，Ｆの元素構成では、ジルコニアの安定化で計算された空孔効果や格子歪による高温相の安定化はできない。したがって特許文献７の$Y_2O_3-YF_3$は高温相の安定化、部分安定化とは異なる要因でクラックを減らしていると考えられる。

[0025] このように、特許文献７，８においてY_2O_3，CaF_2を添加することでYF_3，ＹＯＦを（部分）安定化し、成膜時のクラック発生を抑制していると考えられるが、プラズマ処理ガスによりフッ化、酸化されるため、上記の腐食や微小なパーティクルの発生を十分に抑制できる溶射被膜を生成する条件について十分に考慮されていなかった。

[0026] また、特許文献８に記載された高温相を減らす一般的な方法は、再加熱して徐冷し、残存している高温相を低温相に相変化させる方法である。しかし、この方法は結晶成長が進み結晶子が粗大化する。特許文献１の実施例には、直方晶が１００％の被膜が示されているが、結晶サイズは１μｍ以上であ

る。一方で特許文献９には、低温相比率が６０％以上、結晶子サイズ５０ｎｍ以下とする方法が示されているが、７０～８０％を超える高い低温相比率を実現することは難しい。

[0027] 非特許文献４には、１２６０℃のフッ化イットリウム融液に酸化イットリウムが１５ｍｏｌ％溶けることが示されている。開示者らの検討では、フッ素リッチなＹＯＦ膜はＹＯＦ粒子の粒界にＹＦ３が偏析することが分かっている。このため、Y_2O_3－YF_3は、最終的には、YF_3とＹＯＦとが分離し、YF_3：ＹＯＦのモル比は３：２となる。このことから、特許文献７のY_2O_3－YF_3はYF_3中のＹＯＦがピニング・サイトとなりクラックの進展を止めていると考えられる。

[0028] 以上の通り、従来の技術では、発生したパーティクル（異物）により、処理対象の試料の汚染が生起して、処理の歩留まりが損なわれていた。

[0029] 本開示の目的は、異物の発生を低減して、処理の歩留まりを向上させたプラズマ処理装置またはその内部部材、あるいは、その内部部材の製造方法を提供することにある。

[0030] その他の課題と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

課題を解決するための手段

[0031] 本開示のうち代表的なものの概要を簡単に説明すれば下記の通りである。

[0032] 上記目的は、真空容器内部に配置され内側でプラズマが形成される処理室と、当該処理室内に配置され表面が前記プラズマに面する部材とを備え、当該部材は、その表面に、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋３価のイットリウムイオンよりもイオン半径が小さい＋４価または＋６価のイオンとなる元素とを含む材料から構成された皮膜であって、平均として酸素をイットリウムの１．５倍以上のモル比で、フッ素を前記イットリウムの１倍以上、好ましくは１．４倍以上のモル比で含む前記材料から構成された皮膜を備えたプラズマ処理装置またはプラズマ処理装置用の部材により達成される。

発明の効果

[0033] 本開示に係るプラズマ処理装置またはその部材によれば、処理室内に配置された前記部材の表面の被膜からの異物の発生を低減することか可能となる。これにより、異物に起因する処理対象の試料の汚染が低減されるので、処理対象の試料の処理の歩留まりを向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]図１は、実施例に係るプラズマ処理装置の構成の概略を模式的に示す縦断面図である。

[図2]図２は、結晶子の大きさの平均値、異物発生量のプラズマ放電時間依存性を示す図である。

[図3]図３は、結晶子の大きさの平均値、高温相の比率、異物発生量のプラズマ放電時間で依存性を示す図である。

[図4]図４は、高温相の比率と一定時間のプラズマ放電で発生した異物量の相関関係図である。

[図5]図５は、図１の実施例に示すアース電極表面の皮膜を形成する製造方法を模式的に示す図である。

[図6]図６は、オキシフッ化イットリウム、フッ化イットリウム、酸化イットリウムの組成の関係を示した図である。

[図7]図７は、従来技術により形成された皮膜と本実施例の皮膜との特性を比較した表を示す図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本開示の実施例について、図を用いて説明する。ただし、以下の説明において、同一構成要素には同一符号を付し繰り返しの説明を省略することがある。なお、図面は説明をより明確にするため、実際の態様に比べ、模式的に表される場合があるが、あくまで一例であって、本開示の解釈を限定するものではない。

実施例

[0036] 図１は、実施例に係るプラズマ処理装置の構成の概略を模式的に示す縦断面図である。

[0037] 本実施例のプラズマ処理装置１００は、プラズマエッチング装置であり、円筒形部分を有した真空容器と、円筒形部分上方または側方周囲にこれを囲んで配置されたプラズマ形成部と、真空容器の下方に配置され真空容器内部を排気する真空ポンプを含む真空排気部と、を備えている。真空容器の内部にはプラズマが形成される空間である処理室５が配置され真空排気部と連通可能に構成されている。

[0038] 処理室５の上部は、周囲を、円筒形を有した内壁に囲まれた空間であって、プラズマ１３が形成される放電室を構成する。プラズマ１３が生成される放電室の下方の処理室５内部には、ステージ４が配置されている。ステージ４は、被処理基板であるウエハ３がその上面の上に乗せられて保持される試料台である。プラズマ処理装置１００は、例えば、ステージ４に載置された被処理基板であるウエハ３に対して、エッチング処理(以下、単に、処理とも言う）を行うことができる。

[0039] ステージ４は、上方から見て放電室と同心またはこれと見なせる適度に近似した位置に、ステージ４の上下方向の中心軸が配置された円筒形状を有した部材で構成されている。真空排気部と連通される開口が配置された処理室５の底面とステージ４の下面の間には空間が開けられており、処理室５の上下方向について上端面と下端面との間の中間の位置にステージ４が保持されている。ステージ４の下方の処理室５の内部の空間は、ステージ４の側壁とステージ４の周囲を囲む処理室５の円筒形を有した内壁面との間のすき間を介して放電室に連通されており、ステージ４の上面の上方のウエハ３の処理中に、ウエハ３の上面及び放電室に生じた生成物や放電室内のプラズマ、ガスの粒子が通って真空排気部により処理室５の外部に排出される排気の経路を構成する。

[0040] ステージ４は、円筒形を有した金属製の部材である基材を有する。ステージ４の基材には、その基材の上面を覆って配置された誘電体製の膜の内部に

配置されたヒータ（図示せず）と、その基材の内部に上記中心軸周りに同心または螺旋状に多重に配置された冷媒流路（図示せず）と、が配置されている。さらに、ステージ４の上記誘電体製の膜の上面の上にウエハ３が載せられた状態で、ウエハ３下面と誘電体膜上面とのの間のすき間にＨｅ等の伝熱性を有したガスが供給される。このため、基材および誘電体製の膜の内部には伝熱性を有したガスが通流する配管（図示せず）が配置されている。

[0041] さらに、ステージ４の基材は、プラズマによるウエハ３の処理中に、ウエハ３お上面の上方にプラズマ中の荷電粒子を誘引するための電界を形成するための高周波電力が供給される高周波電源１２がインピーダンス整合器１１を介して同軸ケーブルにより接続されている。また、ステージ４の基材の上方の誘電体膜内のヒータの上方には、ウエハ３を誘電体膜上面に吸着して保持するための静電気力を誘電体膜及びウエハ３の内部に生起するための直流電力が供給される膜状の電極（図示せず）が設けられている。この電極は、ウエハ３またはステージ４の略円形の上面の上下方向の中心軸から径方向に複数の領域毎に中心軸周りに対称に配置され、この複数の領域の各々に異なる極性が付与可能に構成されている。

[0042] 処理室５のステージ４の上面の上方には、窓部材２が備えられている。窓部材２は、ステージ４の上面と対向して配置され、真空容器の上部を構成する。窓部材２は、処理室５の内外を気密に封止する石英やセラミクス等の誘電体製の円板形状を有している。窓部材２の下方であって、処理室５の天井面を構成する位置には、窓部材２の下面と間隙６をあけて配置されたシャワープレート１が備えられている。シャワープレート１は、その中央部に複数の貫通穴７を備えた石英等誘電体製の円板形状を有している。

[0043] 間隙６は、処理ガス供給配管２５と連通するように真空容器に連結される。処理ガス供給配管２５の所定の箇所には、処理ガス供給配管２５の内部を開放または閉塞するバルブ２６が配置されている。処理室５の内部に供給される処理用のガス（処理ガス）は、処理ガス供給配管２５の一端側に連結されたガス流量制御手段（図示せず）によりその流量または速度が調節され、

バルブ２６が開放した処理ガス供給配管２５を通して間隙６の内部に流入される。間隙６の内部に流入された処理ガスは、その後、間隙６の内部で拡散し、シャワープレート１の貫通穴７から処理室５の内に、処理室５の上方側から供給される。

[0044] 真空容器の下方には、処理室５内部のガスや粒子を排出する真空排気部が配置されている。真空排気部は、処理室７の底面のステージ４の直下方であって、上下方向の中心軸をほぼ同一にされて配置された排気用の開口である排気口を介して、処理室５内部のガスや粒子を排出する。真空排気部は、圧力調整板１４と、真空ポンプであるターボ分子ポンプ１０とを備えている。圧力調整板１４は、排気口の上方で上下に移動して排気口へガスが流入する流路の面積を増減する円板状のバルブである。真空排気部は、さらに、粗引きポンプであるドライポンプ９とバルブ１６とを有する。ターボ分子ポンプ１０の出口は、排気配管を介してドライポンプ９に連結されて連通される。排気配管上には、バルブ１６が配置されている。

[0045] 圧力調整板１４は、排気口を開閉するバルブの役目も兼用している。真空容器には処理室５内部の圧力を検知するためのセンサである圧力検出器２７が備えられている。圧力検知器２７から出力された信号は、図示しない制御部に送信されて圧力の値が検出される。その圧力の値に応じて制御部から出力された指令信号に基づいて圧力調整板１４が駆動される。これにより、圧力調整板１４の上下方向の位置が変化して、上記排気の流路の面積が増減される。

[0046] 排気配管８に接続されているバルブ１５とバルブ１７のうち、バルブ１５は、処理室５を大気圧から真空にドライポンプ９でゆっくり排気するためのスロー排気用のバルブである。一方、バルブ１７は、ドライポンプ９で高速に排気するためのメイン排気用のバルブである。

[0047] 処理室５を構成する真空容器の上部の円筒形部分の上方及び側壁を囲む周囲には、導波管１９とマグネトロン発振器１８が配置されている。導波管１９とマグネトロン発振器１８とは、プラズマを形成するために処理室５に供

給される電界または磁界を形成するための構成である。すなわち、窓部材２の上方には、処理室５内部に供給されるマイクロ波の電界が内側を伝播する管路である導波管１９が配置され、その一端部にはマイクロ波の電界を発振して出力するマグネトロン発振器１８が配置されている。

[0048] 導波管１９は、方形導波管部と円形導波管部と、を備えている。方形導波管部は、縦断面が矩形状を有して水平方向にその軸が延在し、一端部にマグネトロン発振器１８が配置されている。円形導波管部は、方形導波管部の他端部に接続されて上下方向に中心軸が延在し横断面が円形を有している。円形導波管部の下端部は、その径が大きくされた円筒形を有する空洞部が配置されている。空洞部は、その内部で特定のモードの電界が強化されるように構成されている。磁場発生手段である複数段のソレノイドコイル２０とソレノイドコイル２１とが空洞部の上方及びその周囲、さらには処理室５の側周囲を囲んで備えられている。

[0049] 図１に示すプラズマ処理装置１００において、未処理のウエハ３は、真空容器の側壁と接続された別の真空容器（図示せず）である真空搬送容器内部の搬送室内を当該搬送室内に配置されたロボットアーム等の真空搬送装置（図示せず）のアームの先端部に載せられて処理室５内に搬送される。そして、アームの先端部の未処理のウエハ３は、ステージ４の上面の上に載置される。真空搬送装置のアームが処理室５から退室すると、処理室５の内部が密封される。そして、未処理のウエハ３は、ステージ４の誘電体膜内の静電吸着用の電極に直流の電圧が印加されて生起された静電気力により、誘電体膜の上に保持される。この状態で、ウエハ３の下面とステージ４の上面を構成する誘電体膜の上面との間のすき間には、Ｈｅ等の熱伝達性を有したガスが、ステージ４の内部に配置された配管を通して供給される。さらに、ステージ４の内部の冷媒流路に、図示しない冷媒温度調節器で温度が所定の範囲に調節された冷媒が供給される。これにより、温度が調節されたステージ４の基材とウエハ３との間での熱の伝達が促進され、ウエハ３の温度が処理の開始に適切な範囲内の温度の値に調整される。

[0050] ガス流量制御手段により流量又は速度が調節された処理ガスが処理ガス供給配管２５を通り間隙６から貫通穴７を通して処理室５内に供給されると共に、ターボ分子ポンプ１０の動作により排気口から処理室５の内部が排気されて、両者（処理室５の内部への処理ガスの供給と、処理室５の内部の排気）のバランスにより、処理室５内部の圧力が処理に適した範囲内の圧力の値に調節される。この状態で、マグネトロン発振器１８から発振されたマイクロ波の電界が導波管１９内部を伝播して窓部材２及びシャワープレート１を透過して処理室５の内部に放射される。さらに、ソレノイドコイル２０，２１で生成された磁界が処理室５に供給され、磁界とマイクロ波の電界との相互作用によって電子サイクロトロン共鳴（ＥＣＲ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｃｙｃｌｏｔｒｏｎ　Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ）が生起され、処理ガスの原子又は分子が励起され、電離、解離することにより処理室５内部にプラズマ１３が生成される。

[0051] プラズマ１３が形成されると、ステージ４の基材に高周波電源１２からの高周波電力が供給されて、ウエハ３の上面の上方にバイアス電位が形成され、プラズマ１３中のイオン等の荷電粒子がウエハ３の上面に誘引されて、ウエハ３の上面の上に予め形成された処理対象の膜層及びマスク層とを含む複数の膜層を有した膜構造の当該処理対象の膜層のエッチング処理が、マスク層のパターン形状に沿って進行する。図示しない検出器により、処理対象の膜層の処理がその終点に到達したことが検出されると、高周波電源１２からの高周波電力の供給が停止され、プラズマ１３が消失されて当該処理が停止される。

[0052] ウエハ３のエッチング処理を更に進行させる必要が無いことが制御部により判定されると、高真空排気が行われる。さらに、静電気が除かれてウエハ３の吸着が解除された後、真空搬送装置のアームが処理室５に進入して、処理済みのウエハ３がアームに受け渡される。その後、アームの収縮に伴って、ウエハ３が処理室５の外部の真空搬送室に搬出される。

[0053] このような処理室５の内側壁面はプラズマ１３に面してその粒子に曝され

る面である。一方、誘電体であるプラズマ１３の電位を安定させる上では、処理室５内にプラズマと面してこれに接するアース用の電極として機能する部材が配置される必要がある。

[0054] プラズマ処理装置１００では、アース電極２２が、アース用の電極として機能を有することを目的として、放電室を囲む処理室５の内部の側壁（内側壁）の下部の表面を覆うように配置されている。アース電極２２は、放電室を囲む処理室５の内側壁の下部の表面を覆って、ステージ４の上面の上方でその周囲を囲んで配置されたリング状の部材で構成される。アース電極２２は、導電性を有した材料から構成された母材と、この表面を被覆する被膜とを備える。アース電極の母材は、この例では、基材がステンレス合金やアルミニウム合金等の金属から構成されている。

[0055] アース電極２２は、母材の表面に被膜が無い場合、当該箇所（被膜が無い部分）においてプラズマ１３に曝されるので、ウエハ３の汚染を生起する腐食や異物の発生源となる可能性がある。そのため、汚染を抑制するために、アース電極２２の表面は耐プラズマ性の高い材料からなる被膜２４がアース電極２２の基材を覆って配置されている。被膜２４によって、処理室５の内壁を覆うアース電極２２のプラズマを介した電極として機能を維持しつつ、アース電極２２においてプラズマによるダメージを抑制することができる。アース電極２２の基材と、その基材覆って配置される被膜２４とが、その表面がプラズマに面する内部部材と見なすことができる。被膜２４は、皮膜２４とも言うことがある。

[0056] なお、被膜２４は積層された膜であっても良い。本実施例では、被膜２４として、例えば、酸化イットリウム（Y_2O_3）、フッ化イットリウム（YF_3）、オキシフッ化イットリウム（ＹＯＦ）、または、これらを１つ以上含む材料を、大気プラズマ溶射、懸濁プラズマ溶射、爆発溶射、減圧プラズマ溶射、エアロゾルデポジション（ＡＤ：Ａｅｒｏｓｏｌ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）、または、物理蒸着（ＰＶＤ：ｐｈｙｓｉｃａｌ ｖａｐｏｒ ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）を用いて、所定の範囲内の表面粗さにされたアース電極２

２の母材の表面に、多数の酸化イットリウム結晶、フッ化イットリウム結晶、オキシフッ化イットリウム結晶が一体に堆積、形成された皮膜を用いた。

[0057] 一方、アース電極２２としての機能を有さない処理室５の内壁の基材２３においても、ステンレス合金やアルミニウム合金等の金属製の部材が用いられている。基材２３の表面にも、プラズマ１３に曝されることによって生じる腐食や金属汚染、異物の発生を抑制するため、不動態化処理、各種溶射、ＰＶＤ，化学蒸着（ＣＶＤ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）等のプラズマに対する耐蝕性を向上させ、基材２３の消耗を低減する処理が施されている。

[0058] なお、基材２３がプラズマ１３からの上記相互作用を低減するため、円筒形状を有した基材２３の内壁面の内側であって放電室との間に、酸化イットリウムや石英等のセラミック製の円筒形のカバー（図示せず）が配置されても良い。このようなカバーが基材２３とプラズマ１３の間に配置されることによって、プラズマ１３内の反応性の高い粒子との接触や荷電粒子の衝突が遮断あるいは低減され、基材２３の消耗を抑制することができる。

[0059] 本実施例の被膜２４は、以下の知見に基づいて作製されている。

[0060] 特許文献９（特開２０１９－１９２７０１号公報）の図４やＸ線分析の進歩５０，ｐｐ．１９７（２０１９）（非特許文献１）のＦｉｇ．５に示されるように、平均結晶子サイズを大きくすると、プラズマ処理装置内の半導体ウエハに対する異物の発生が多くなる。このことから、特許文献９では被膜の結晶子サイズを５０ｎｍ以下にすることで異物の発生を抑制する技術が開示されている。

[0061] 一方で、図２に示したように、プラズマの放電に曝される時間が増加するに伴って、皮膜の平均の結晶子サイズが小さくなり、このことで単位時間あたりの異物の発生量は減少する。しかし、結晶子サイズは４０ｎｍを下回るとそのサイズの減少速度は小さくなることが判っている。さらに、特許文献９の図４や非特許文献１のＦｉｇ．５が示すように、平均結晶子サイズを小さくしても異物の発生量は０にならない。

[0062] 図２は、プラズマ放電時間と異物発生量、結晶子サイズの相関を示した図である。

[0063] 図２において、棒グラフは、皮膜２４を棒の左端の時間（ｔ１）から右端の時間（ｔ２）までプラズマに照射した場合に発生した異物の数を示している。さらに、単位時間当たりに検出した異物数を左側の縦軸として、プラズマに照射した時間（照射時間の中央）を横軸として白四角（□）で示し、プラズマに照射した内壁材の平均の結晶子サイズを右側縦軸として黒丸（●）で示している。

[0064] 図２に示すように、プラズマの放電に曝された時間が増加するに伴って単位時間当たりの異物の発生数は減少し、皮膜２４の表面の結晶子の平均サイズが小さくなることが判る。しかし、４０ｎｍを下回ると結晶子の平均サイズが減少する割合は小さくなることが判る。

[0065] 平均の結晶子サイズが４０ｎｍ以下である範囲での異物発生の要因を検討した結果を図３に示す。プラズマに曝される時間（横軸）を長くしても、黒丸（●）で示された平均の結晶子サイズ（右側縦軸の下側）は約３０ｎｍを中心に大きな変化は示されていない。一方で、白四角（□）で示した単位時間当たりの異物の発生量（異物数：左側縦軸）はプラズマに曝される時間（横軸）の増大に伴って減少している。このとき、黒ひし形（◆）で示した結晶子の全体に対する低温相である直方晶または斜方晶の比率（低温相比率：右側縦軸の上側）が増加している。この低温相の比率は、皮膜２４を構成する材料の低温相である直方晶または斜方晶である結晶の量Ｍ１（個数または質量あるいは体積）と高温相である六方晶の結晶の量Ｍ２（個数または質量あるいは体積）との合計（Ｍ１＋Ｍ２）を分母として、これに対する低温相である直方晶または斜方晶の結晶の量を分子（Ｍ１）とした比率である（低温相の比率＝Ｍ１／（Ｍ１＋Ｍ２））。

[0066] 図２、図３に示す結果から、プラズマに対して暴露された時間の変化に対して、皮膜２４の平均の結晶子サイズが４０ｎｍ以下であって、六方晶の比率が変化しない場合（低温相の比率が、０．６から０．７の間の値）には、

異物が発生していないと考えられる。このことから、本実施例の皮膜２４を用いた場合は、処理室５内で複数枚のウエハ３をプラズマを用いて処理した時間の累積で数個の異物が発生することが分かる。つまり、皮膜２４の結晶の大きさの平均値が５０ｎｍ以下であるのが良い。

[0067] この結果を元にした、異物発生量と高温温相の相関を図４に示す。図４は、高温相の比率と一定時間のプラズマ放電で発生した異物量の相関関係図である。図４では、横軸に本実施例に係るプラズマ処理装置１００で処理されたウエハ３のアース電極２２の表面の皮膜２４を構成するイットリウムを含む材料の低温相または高温相の全体に対する比率を、縦軸にウエハ３の表面から検出される異物の個数を採っている。

[0068] 図４に示すように、低温相の割合が増大する（高温相の比率を低減する）に伴って、黒四角（■）で示される異物の量が低減することが判る。このことから、皮膜２４を構成するイットリウムを含む材料の高温相の比率を相対的に低くすることで、異物の生起を抑制できることが想定される。

[0069] このような高温相を減らす一般的な手段として、再加熱して徐冷することで残存している高温相を低温相に相変化させることが考えられる。しかし、この手段では、イットリウムを含む材料の結晶の成長が進み結晶子が大きくなってしまう。特許文献１の実施例には、直方晶が１００％である皮膜の例が示されているが、当該皮膜を構成する材料の結晶サイズは１μｍ以上になっている。

[0070] 一方、特許文献９は、フッ化イットリウムを含む材料を用いた大気圧条件下でプラズマ溶射法により皮膜を形成する際の皮膜の表面の温度を、特許文献９の実施例、図面に記載されるように、２８０℃以上または３５０℃以下の範囲内の値に維持することで、皮膜の結晶のうちで低温相である直方晶（斜方晶）の比率が６０％以上に、結晶子のサイズが５０ｎｍ以下にできることが示されている。しかしながら、実際には、イットリウムを含む皮膜の材料について、７０％を超えるような高い低温相（斜方晶）の比率を実現することは困難である。

[0071] 特許文献６に示されたY_2O_3－ZrO_2固溶体は、イットリアが添加されて高温相を安定化したジルコニアで、イットリア安定化ジルコニアとして良く知られている材料である。また、非特許文献２にはフッ化イットリウム安定化ジルコニア（YF_3－ZrO_2）に関する学術研究が載っている。

[0072] 開示者らは、皮膜２４を構成する材料の高温相である六方晶が特定の範囲の温度（例えば、２５℃近傍の室温）において低温相である直方晶または斜方晶に相変化してしまい、この際の結晶の相変化により微粒子等が生起すると想定し、このような相変化を抑制して高温相の結晶を安定化することで異物の発生が抑制できると考えた。すなわち、高温相を安定化して、プラズマの放電時に高温相が低温相に相変化し難くすることで、相変化を原因とする異物の発生を防ぐことが期待できる。

[0073] 非特許文献３は、ジルコニア（ZrO_2）の安定化は、Zr^{4+}イオンより価数の小さいY^{3+}イオンを導入した、酸素イオン空孔効果によるＺｒの配位数の減少と、Zr^{4+}のイオン半径（８０ｐｍ）より大きなイオンを導入した格子歪が要因としていることを第一原理計算から導出している。

[0074] また、特許文献８には、酸化イットリウムとフッ化イットリウムにCaF_2を添加して焼結し、オキシフッ化イットリウムの高温相を安定化、部分安定化する技術が記載されている。このことから、Y^{3+}よりも価数の小さいCa^{2+}イオンを導入し、フッ素イオンまたは酸素イオンの空孔効果を利用することで、高温相の安定化が可能であることが示唆される。さらに、特許文献７は、イットリウム系フッ化物にY_2O_3を添加すると、高温相が部分安定化され、クラックの形態が変わり、表面のクラックを減らせることが記載されている。

[0075] しかしながら、開示者らの検討によれば、Ｙ，Ｏ，Ｆの元素の構成では、ジルコニアを安定化することで、計算された空孔効果や格子歪による高温相の安定化はできない。このことから、特許文献７のY_2O_3－YF_3は、高温相の安定化、部分安定化とは異なる要因でクラックを減らしていると考えられる。

[0076] 一方で、非特許文献４のＦｉｇ．１には、１２６０℃のフッ化イットリウム融液に酸化イットリウムが１５ｍｏｌ％溶けることが示されている。開示者らの検討では、フッ素リッチなＹＯＦ膜はＹＯＦ粒子の粒界にYF_3が偏析することが判っている。このことは、Y_2O_3－YF_3は最終的にはYF_3とＹＯＦが分離し、YF_3：ＹＯＦのモル比は３：２となることを示している。このことから、特許文献７のY_2O_3－YF_3はYF_3中のＹＯＦがピニング・サイトとなりクラックの進展を止めていると考えられる。

[0077] 開示者らの検討によれば、イットリウム系フッ化物に酸化イットリウム（Y_2O_3）を微量添加した皮膜２４をＸＲＤ（Ｘ線回折：Ｘ－ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ）によりその結晶の構造を解析した結果、皮膜２４では主層が$Y_5O_4F_7$で、低温相のフッ化イットリウム（YF_3）と高温相（オキシフッ化イットリウム（ＹＯＦ）とフッ化イットリウム（YF_3））が４０％含まれていた。$Y_5O_4F_7$の結晶子サイズは３５ｎｍであった。また、皮膜２４の元素濃度は蛍光Ｘ線を用いて測定した結果、Ｙ：３２ａｔ％、Ｏ：９．４ａｔ％、Ｆ：５８ａｔ％であった。

[0078] プラズマ放電に長時間暴露したこのような皮膜２４について結晶の構造の解析及び濃度の検出した結果、高温相のＹＯＦと低温相のYF_3が減少し、$Y_5O_4F_7$が増加し、元素濃度がＹ：３５ａｔ％、Ｏ：１４ａｔ％、Ｆ：５１ａｔ％と酸素濃度が増加したことが判った。これは、皮膜２４表面が相変化するとともに酸化されたことを示している。酸素濃度を増やすためにY_2O_3の添加量を増やした皮膜２４は、立方晶Y_2O_3がＸＲＤで検出され、結晶子サイズが７０ｎｍと大きかった。

[0079] そこで、開示者らは、さらに、このようなＹＯＦおよびY_2O_3を材料とする皮膜２４の表面の酸化、フッ化による腐食ついて検討した。皮膜２４の表面のY_2O_3は、ウエハ３のエッチング処理中にプラズマ放電に曝されることでエッチングされると共にフッ化される。また、皮膜２４のYF_3は、同様に酸化される。

[0080] つまり、プラズマに曝された皮膜２４は、Y_2O_3とYF_3のモル比１：１に

当たるＹＯＦ、その付近の安定相である$Y_5O_4F_7$の混合膜となっている。ここで、ＹＯＦもウエハ３の処理中に形成されるプラズマの放電に長期間曝されると表面が酸化される。このことから、溶射により形成される皮膜２４を構成する材料のＹ：Ｏのモル比が１：１．５以上であれば、プラズマに長期間さらされた場合でも酸化され難いと考えられる。さらに、Ｆに関しても、皮膜２４の材料のＹ：Ｆのモル比が１：１以上、できれば１：１．４以上である場合に、プラズマに曝された場合のフッ化が抑制されると考えられる。

[0081] 一方、特許文献８では、オキシフッ化イットリウムの高温相を（少なくとも部分的に）安定化するために、CaF_2を添加してＹＯＦ結晶にY^{3+}イオンより価数の小さいCa^{2+}イオンが導入される。このため、酸素またはフッ素イオン空孔効果により高温相が安定化すると想定される。しかし、酸素イオンまたはフッ素イオンの空孔が発生することで、酸素プラズマやフッ素プラズマに対する耐性が低下してしまうことになる。

[0082] また、元素の濃度も、フッ素が増加するものの酸素が増加しないため、Ｙ：Ｆのモル比が１：１以上となってもＹ：Ｏのモル比が１：１．５以上にならない。このため、ＹＯＦにCaF_2を添加した材料が用いられた皮膜２４が長時間のプラズマにさらされた場合には、皮膜２４の表面では酸化が進行してしまい、異物が生起する虞がある。

[0083] そこで、開示者らは、ＹＯＦ結晶に、Y^{3+}のイオン半径（９３ｐｍ）より大きなイオンを導入し、格子歪効果により皮膜２４を安定化することを検討した。２価以上のイオンでイオン半径が９３ｐｍより大きなイオン半径の元素としては、１０１ｐｍのCe^{3+}と９９ｐｍのCa^{2+}、１１３ｐｍのSr^{2+}に限られる。

[0084] CeO_2、CaO_2、ＳｒＯを添加することで、結晶が（部分）安定化したＹＯＦを材料とする皮膜２４を形成することができる。皮膜２４は、大気プラズマによる溶射（大気プラズマ溶射、ＡＰＳ）法を用いて形成することができる。大気プラズマ溶射法を用いて形成する皮膜２４は、CeO_2－ＹＯＦ固溶体を材料として、大気圧またはこれに近似した気圧の下で、被覆される

母材に向けて、ガスを用いてプラズマを形成しつつ、皮膜２４の材料の粒子をプラズマ中に供給して溶融させ、母材表面に吹き付けて積層させることで、形成することができる。

[0085] 皮膜２４の形成に用いる大気プラズマ溶射を、図５を用いて説明する。図５は、図１の実施例に示すアース電極表面の皮膜を形成する製造方法を模式的に示す図である。

[0086] 図５に示すように、母材である基材２３表面から距離を開けて溶射用のガンＧＮを配置し、ガンＧＮから基材２３上面に向けて吹き出すガスを用いて、形成したプラズマ内に、ガンＧＮの先端からプラズマに向けて、皮膜２４の材料の微粒子を投入することで、当該微粒子を溶融または半溶融状態にし、微粒子をプラズマの流れる方向に沿って基材２３上面に吹き付けるものである。

[0087] 溶射用のガンＧＮは、電源２０３と、ノズル２０１と、材料供給管２０５と、から構成される。ノズル２０１は、電源２０３に電気的に接続され、電源２０３から所定の電圧が印加される。また、ノズル２０１は、先端の開口ＯＰ１からプラズマ形成用のアルゴン（Ａｒ）ガス（ＧＡ）を吹き出すように構成されている。材料供給管２０５は、ノズル２０１先端の開口ＯＰ１から所定の距離を開けて配置される。材料供給管２０５は、その先端の開口ＯＰ２から材料の微粒子がアルゴンガスＧＡの流れる方向２０２を横切る方向に吹き出すように構成されている。

[0088] なお、ノズル２０１は、中心部の棒状の端子Ｔ１と、端子Ｔ１の外周を隙間を開けて囲む外周の円筒状の端子Ｔ２との各々が電源２０３の各々の極性の端子に電気的に接続される。中心部の端子Ｔ１の外周の隙間は、ノズル２０１の先端のガス吹き出し口の開口ＯＰ１と連通されて、アルゴンガスＧＡのガス供給路を構成する。アルゴンガスＧＡのガス供給路からガス吹き出し口の開口ＯＰ１を通る軸の向きは、ノズル２０１先端からのアルゴンガスＧＡの吹き出し、または、ノズル２０１先端のその先に形成されるプラズマの放射の方向に沿っている。

[0089] 電源２０３からノズル２０１の各端子Ｔ１，Ｔ２に印加された高電圧により、吹き出し口（ＯＰ１）の先の空間にアーク放電が発生するように構成されている。ノズル２０１に接続された図示しないガス源からガス供給路に供給されたＡｒガスＧＡは、ガス吹き出し口（ＯＰ１）からガス流れ２０２として基材２３上面に向けて放出された状態で、ノズル２０１の各端子Ｔ１，Ｔ２に電源２０３から高電圧を印加して吹き出し口（ＯＰ１）の先の空間にアーク放電を発生される。発生したアーク放電により、Ａｒガスが励起されて、ノズル２０１と基材２３との間で溶射フレーム２０４が形成される。この状態で、材料供給管２０５において、溶射材料２０６が、輸送ガスの流れ２０７と共に、材料供給管２０５の内部の流路を通り、材料供給管２０５の先端の開口ＯＰ２から溶射フレーム２０４に向けて導入（供給）される。溶射材料２０６は、この実施例では、オキシフッ化イットリウムにCeO_2が３５モル％またはこれとみなせる程度に近似した値となるように比率が調整された皮膜２４の材料の微粒子である。

[0090] 溶射材料２０６を構成する各粒子は、溶融または半溶融の状態となり、溶射フレーム２０４のプラズマおよびＡｒガスＧＡの流れ２０２に沿って、アルミニウムまたはアルミニウム合金を含む材料で構成された基材２３の表面に衝突し付着する。そして、付着した溶射材料２０６を構成する各粒子は、冷却するに伴って基材２３の表面において固化される。固化して相互に溶着した各粒子が基材２３の表面の所定の領域上を覆うと共に、所望の厚さとなるまで上方に積み重ねられて、被膜２０８（２４）が形成される。この実施例では、これを繰り返し、約１００μｍの厚さの皮膜２４を成膜した。また、被膜２０８（２４）が所望の厚さまで形成された状態で、半溶融状態の粒子が皮膜２４の内部に残らないように、ノズル２０１と基材２３との間の距離が設定される。

[0091] 以下に説明する実施例に係る皮膜２４は、何れも、図５に示す大気プラズマ溶射を用いて形成される。ただし、上記の例において、プラズマ中の酸素、フッ素に対する耐性を向上するため酸素のモル比（濃度）をＹ（イットリ

ウム）の１．５倍以上にするには、CeO_2，CaO_2，ＳｒＯの量を多くする必要がある。しかし、Ｃａ，Ｓｒは２価のプラスイオンとなるため、半導体ウエハを汚染してしまう虞があり、添加する量を大きくし過ぎることは適切ではない。

[0092] このように形成された皮膜２４の各元素の濃度を蛍光Ｘ線を用いて測定した。その結果、皮膜２４表面では、Ｙ：２０ａｔ％、Ｏ：４５ａｔ％、Ｆ：２２ａｔ％、Ｃｅ：１３ａｔ％であった。また、Ｙ：Ｏが１：２．２，Ｙ：Ｆが１：１．１であることが検出された。

[0093] ＸＲＤによる結晶の構造の解析の結果からは、主層がＹＯＦ（CeO_2－ＹＯＦ固溶体）であること、微量のYF_3とCeO_2結晶が存在していることが判明した。また、ＹＯＦの結晶子サイズは４０ｎｍ、CeO_2－ＹＯＦ固溶体の六方晶比率は約９０％であった。一方、プラズマに長時間暴露した皮膜２４について結晶の構造を解析した結果、六方晶の相比率は暴露していないものに比べて殆ど変化が認められなかった。

[0094] オキシフッ化イットリウムは、高温相は六方晶、低温相が直方晶だが、安定化した場合、六方晶を高温相として良いか明らかでないため、高温相、低温相ではなく六方晶、直方晶と記載する。

[0095] 上記のオキシフッ化イットリウムは、Y^{3+}とO^{2-}とF^-で構成されている。プラスイオンはY^{3+}だけなので、皮膜２４中の酸素の濃度（モル比）を高くする上で、$2F^-$とO^{2-}を交換した、$Y_5O_6F_3$等も考えられるが、Ｙに対してＯ、Ｆ両方の濃度を高くすることはできない。そこで、開示者らは、Ｙとは異なる元素のプラスイオンを追加して酸素濃度を高くする方法を検討した。

[0096] ＹＯＦに追加元素がある安定構造として、$YFSeO_3$，$YFCO_3$，$YFSO_4$，$YFMoO_4$，$YF(OH)_2$等を検討した。これらの材料に追加されている元素のイオン半径は、Se^{6+}：４２ｐｍ、C^{4+}：１５ｐｍ、S^{6+}：２９ｐｍ、Mo^{6+}：６２ｐｍとY^{3+}のイオン半径（９３ｐｍ）より小さい。

[0097] オキシフッ化イットリウムに、Y^{3+}のイオン半径より小さく且つ価数の大

きなプラスイオンを添加すると電子が余ることになる。そこに、酸素が付くことで配位数の整合を得ている。追加する元素のイオン半径はY^{3+}より小さいが、２～３個の酸素（イオン半径１４ｐｍ）が追加元素に結合することで格子歪が発生し、安定化することができると考えられる。

[0098] また、$YF(OH)_2$は水素イオンと酸素イオンが結合し$(OH)^-$となり、イオン半径１４ｐｍ（陽子１個のサイズは無視）の酸素が２個あることで格子歪を発生させて安定化している。これはY^{3+}のイオン半径以下のプラスイオンになる元素Ｍを含むＹ、Ｏ、Ｆからなる化合物を添加することにより、酸素の多い２価の陰イオンを酸素サイトに導入し、格子歪効果で安定化を図ることができることを示唆している。

[0099] そこで、開示者らは、Y^{3+}のイオン半径以下のプラスイオンになる元素ＭをＹＯＦ材に添加することで、酸素濃度をＹの１．５倍以上、フッ素濃度を１倍以上とし、プラズマ中のフッ素、酸素に対する高い耐性を得られるかを検討した。

[0100] 元素Ｍは＋４価、＋６価のイオンで、Y^{3+}のイオン半径より小さい必要がある。この場合、C^{4+}、Si^{4+}、Ge^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、S^{6+}、Cr^{6+}、Se^{6+}、Mo^{6+}、Te^{6+}、W^{6+}が候補となる。ＳｎとＰｂは２価のイオン半径がY^{3+}より大きいため除いた。また１～２価になる元素Ｍは、半導体汚染の原因元素となる可能性が高いため除いた。つまり、＋４価または＋６価のイオンとなる元素Ｍは、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓ、Ｃｒ、Ｓｅ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗの少なくとも何れか１つである。

[0101] 本実施例の皮膜２４は、オキシフッ化イットリウムとこのような元素ＭとＹとＦとの酸化物を材料として、上記の検討と同様に、大気プラズマを用いて材料を溶射して形成された。すなわち、本例において、ノズルに高電圧をかけ、アルゴンガスをプラズマガスとして流しつつ、放電させて形成した溶射フレームに、オキシフッ化イットリウムおよび元素ＭがＣ（炭素）である$YFCO_3$の粒子を含む材料の粒子を輸送ガスとともに溶射フレームに導入し、溶融状態の粒子をアース電極２２の基材の表面に放射して皮膜２４を形成

した。

[0102] このような皮膜２４の元素の濃度を蛍光Ｘ線を用いて検出した結果、Ｙ：２２ａｔ％、Ｏ：４５ａｔ％、Ｆ：２２ａｔ％、Ｃ：１１ａｔ％であり、Ｙ：Ｏが１：２、Ｙ：Ｆが１：１であった。さらに、ＸＲＤにより結晶の構造を解析した結果、皮膜２４の表面ではＹＯＦとＹ（CO_3）Ｆの結晶が混在していた。ＹＯＦの結晶子サイズは２８ｎｍで、六方晶が約ほぼ１００％存在していた。

[0103] さらに、プラズマに長時間暴露した皮膜２４についても結晶の構造を解析して暴露前のものと比較すると、当該曝露後でも六方晶の相比率に有意な変化は認められなかった。さらに、皮膜２４内の酸素のモル比（濃度）も同様に有意な変化が認められなかった。本例では、追加した元素Ｍは炭素であるので、当該追加による半導体デバイスを製造プロセスへの影響は十分に小さいと想定される。

[0104] 次に、オキシフッ化イットリウムに添加する材料として元素ＭがＳである$YFSO_4$を用いた皮膜２４を形成し、同様に元素の濃度を蛍光Ｘ線測定により検出した結果、Ｙ：２５ａｔ％、Ｏ：４２ａｔ％、Ｆ：２５ａｔ％、Ｓ：７．５ａｔ％であること、Ｙ：Ｏが１：１．７、Ｙ：Ｆが１：１であることが検出された。同様に、ＸＲＤによる結晶構造の解析の結果、主層がＹＯＦで、$YFSO_4$が微量に存在し、ＹＯＦの結晶子サイズは４０ｎｍで、六方晶の全体に対する比率は約９０％であることが判った。さらに、プラズマに長時間暴露しても暴露前のものから六方晶の相比率についても酸素の濃度についても有意な変化は認められなかった。

[0105] 上記した$YFCO_3$、$YFSO_4$以外にも、元素ＭとしてＳｅ，Ｍｏを用いた$YFSeO_3$、$YFMoO_4$を用いても、同様に皮膜２４を形成することができる。このような皮膜２４の別の実施例として、皮膜２４を懸濁プラズマ溶射法を用いて形成しても良い。

[0106] 当該溶射方法では、図５に示した例と同様に、大気圧の条件の下でノズル２０１の中央部および外周部の端子に高い電圧をかけてアーク放電を生起し

て供給されるＡｒガスをプラズマ化して発生させた溶射フレーム２０４中に、オキシフッ化イットリウムおよびＹＦＭｏO_4の粒子を含む材料の粒子を溶媒中で懸濁させた材料を溶媒と共に導入して、アース電極２２の基材２３の表面に放射して付着させて覆うことで皮膜２４を形成する。本例では、溶射フレーム２０４で溶媒を加熱により揮発させ、溶射材料２０６の粒子が半溶融状態で皮膜２４内に残らないように、溶射の温度の設定は高くし、ノズル２０３と基材２３上面との距離を所定の範囲内の値に設定した。皮膜２４を形成する材料として、オキシフッ化イットリウムとＹＦCO_3，ＹＦSO_4，ＹＦSeO_3を用いても良い。

[0107] 上記と同様に検出した、皮膜２４の元素の濃度は、Ｙ：２０ａｔ％、Ｏ：５０ａｔ％、Ｆ：２０ａｔ％、Ｍｏ：１０ａｔ％であり、Ｙ：Ｏが１：２．５、Ｙ：Ｆが１：１であった。結晶の構造としては、主層がＹＯＦであること、ＹＯＦの結晶子サイズは３３ｎｍで、六方晶が約７０％であること、プラズマに長時間暴露した場合でも、六方晶の相比率に有意な変化は認められないことが判った。

[0108] 懸濁プラズマ溶射法を用いて皮膜２４を形成する場合に、他にも溶射材料として、オキシフッ化イットリウム、フッ化イットリウムの粒子および二酸化ケイ素の粉末を溶媒中で懸濁したものを用いることができる。このように形成した皮膜２４の元素の濃度は、Ｙ：２０ａｔ％、Ｏ：４０ａｔ％、Ｆ：２８ａｔ％、Ｓｉ：１２ａｔ％であり、Ｙ：Ｏが１：２、Ｙ：Ｆが１：１．４であることが確認できた。また、同様にして結晶の構造を解析した結果、皮膜２４は主層が$Y_5O_4F_7$でＹＯＦも含まれていることが分かった（SiO_2－$Y_5O_4F_7$、SiO_2－ＹＯＦと考えられる）。

[0109] また、$Y_5O_4F_7$の結晶子サイズは３０ｎｍで、六方晶の割合が約８０％であり、プラズマに長時間暴露しても六方晶の相比率に有意な変化は認められなかった。酸化ケイ素以外にも、酸化ゲルマニウム、酸化ハフニウム、硫化酸化物、セレン酸化物、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化テルル、酸化タングステンを用いることができる。

[0110] さらに別の実施例として、皮膜２４をＰＶＤを用いて形成した。ＰＶＤのターゲットにはオキシフッ化イットリウムの焼結材とし、その上にイットリア安定化ジルコニアのチップを載せて成膜した。

[0111] この例において、皮膜２４の元素の濃度は、Ｙ：２５ａｔ％、Ｏ：４２ａｔ％、Ｆ：２８ａｔ％、Ｚｒ：５ａｔ％であり、Ｙ：Ｏが１：１．７、Ｙ：Ｆが１：１．１であることが判った。ＸＲＤによる結晶の構造の解析の結果、皮膜２４の主層が$Y_5O_4F_7$であり、Y_2O_3，ZrO_2は検出されなかった。$Y_5O_4F_7$の結晶子サイズは４０ｎｍで、六方晶の比率が約２５％あった。プラズマに長時間暴露した場合の六方晶、直方晶(正方晶)の相比率は、暴露前のものから有意な変化は検出されなかった。

[0112] 同様に、ＰＶＤのターゲットとしてオキシフッ化イットリウムの焼結材を粉砕した微粉と、$YFCO_3$を粉砕した微粉を混合して圧縮成形したものを用いて、皮膜２４を形成した。$YFCO_3$に代えて、$YFSeO_3$、$YFSO_4$、$YFMoO_4$を用いることができる。

[0113] この場合の皮膜２４の元素の濃度は、Ｙ：２５ａｔ％、Ｏ：５０ａｔ％、Ｆ：２５ａｔ％、Ｃ：２５ａｔ％であり、Ｙ：Ｏが１：２、Ｙ：Ｆが１：１であることが検出された。また、ＸＲＤによる結晶の構造の解析の結果、皮膜２４はＹＯＦとＹ(CO_3)Ｆの結晶が混在したものであること、ＹＯＦの結晶子サイズは３８ｎｍで、六方晶に比率は約１００％であることが判った。また、プラズマに長時間暴露した場合でも、六方晶の相率は暴露前のものから有意な変化は認められなかった。

[0114] 図６にオキシフッ化イットリウム、フッ化イットリウム、酸化イットリウムの組成の関係を示した。Ｙ－Ｏ－Ｆの三元素系は、Ｙ：Ｏ＝１：１．５からＹ：Ｆ＝１：３の線上にだけ存在する。イットリウムがプラス３価の元素、酸素原子がマイナス２価のイオンの元素、フッ素がマイナス１価の元素のため、イットリウム以外のプラス価数の元素Ｍなしにこの線上から外れない。本実施例の範囲は網掛けの部分６０にあたり、従来技術であるオキシフッ化イットリウム、フッ化イットリウム、酸化イットリウムだけでは実現でき

ない。

[0115] Y_2O_3の結晶は酸素プラズマ処理をしても酸化されない。これは化学的にイットリウムの１．５倍を超える酸素は結合できないからである。イットリウムの１．５倍を超える酸素を結合させるには、プラス価数の元素Ｍの存在が必要不可欠である。また、Y_2O_3の結晶にフッ素プラズマ処理をするとＹ：Ｆ比が１：１～１：１．４の範囲にあるＹＯＦ～$Y_5O_4F_7$になる。この時のＹ：Ｏ比は１：１～１：０．８となる。ＨＦガスプラズマ処理のように水素還元処理を伴うと酸素が除去されYF_3となる場合があるが、図６で分かるように、Ｆが増加するとＯは減少するため、モル比Ｙ：Ｏ≧１：１．５，Ｙ：Ｆ≧１：１は両立しない。

[0116] 一般にＹＯＦ膜と呼ばれている内壁材は、Y_2O_3，YF_3，$Y_5O_4F_7$，$Y_6O_5F_8$，$Y_6O_6F_9$または、これらの混合された材料である。これらは、全て図６に示した線分６１の上に存在する材料であるから、これらの材料がどのような比率で混合された場合でも、得られる材料であるＹＯＦ全体の平均としてのモル比は、図６の線分６１の上から外れることはない。そのため、処理室５内で酸素を含むガスを用いたプラズマあるいはフッ素を含むガスを用いたプラズマによりウエハ３の処理が行われた場合の何れでも、アース電極２２表面の皮膜２４を構成する材料のＹＯＦの組成は、図６の線分６１の上に在ることになる。

[0117] 開示者らの複数の条件で行った皮膜２４の組成の検討によれば、見かけ上、線分６１の上から僅かに外れる場合が検出されたが、プラズマを用いた処理の副生成物（例えば、Cl_2ガスを用いたプラズマによる処理で残ったＣｌにＦやＯが結合して形成されたもの等）の影響によるものと判断され、処理前に皮膜２４を構成していたＹＯＦの組成は図６の線分６１の上のものであると判断された。つまり、皮膜２４のＹ－Ｏ－Ｆの３つの元素の材料自体は、プラズマに曝されたことによる変化に伴う組成の変化は図６の線分６１の上に沿ったものであるものの、ウエハ３の処理に伴う反応生成物等の影響により、皮膜２４の材料は図６の線分６１に沿ったものにならない場合がある

と考えられる。

[0118] 本実施例は元素Ｍを内壁材に追加することで、内壁材内の酸素とフッ素の濃度比を図６の線上６１から網掛け部分６０に移し、ＹＯＦ内壁材よりも酸素濃度、フッ素濃度を高くし、酸素プラズマ、フッ素プラズマで内壁材にラジカル酸素やラジカルフッ素との反応を抑制し、プラズマ耐性を向上させている。

[0119] 図７は、従来技術により形成された皮膜と本実施例の皮膜２４との特性を比較した表を示す図である。図７に示す表ＴＡＢには、従来技術により形成された皮膜と本実施例の皮膜２４について、特性の定性的な優劣が４段階（◎、〇、△、×）で示されている。図７に示す本実施例の皮膜２４では、内壁材の材料が、代表例として、オキシフッ化イットリウム（ＹＯＦ）と、＋４価または＋６価のイオンとなる元素Ｍ（Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓ、Ｃｒ、Ｓｅ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗの少なくとも何れか１つ）の酸化物、フッ化物、または、フッ化オキシ物（CeO_2、$YFCO_3$、$YFSO_4$、$YFSeO_3$、$YFMoO_4$、または、SiO_2）とを含む材料の場合を示している。

[0120] 従来技術の皮膜は、元素Ｍが無、無、無、Ｃａの部分であり、内壁材がY_2O_3、YF_3、ＹＯＦ、YF_3+CaF_3の部分である。また、本実施例の皮膜２４は、元素ＭがＣｅ、Ｃ、Ｓ、Ｓｅ、Ｍｏ、Ｓｉの部分であり、内壁材がＹＯＦ＋CeO_2、ＹＯＦ＋$YFCO_3$、ＹＯＦ＋$YFSO_4$、ＹＯＦ＋$YFSeO_3$、ＹＯＦ＋$YFMoO_4$、ＹＯＦ＋SiO_2の部分である。図７に示すように、本実施例の皮膜２４は、酸化特性、フッ化耐性、異物発生の各特性において、◎または〇とされており、従来技術の皮膜の各特性と比較して、優秀な特性を有すると見なすことができる。

[0121] 言い換えると、皮膜２４は、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋３価のイットリウムイオンよりもイオン半径が小さい＋４価または＋６価のイオンとなる元素とを含み、平均として酸素をイットリウムの１．５倍以上のモル比で、フッ素をイットリウムの１倍以上、好ましくは１．４倍以上のモル比で含む材料から構成

された皮膜である。

[0122] また、皮膜２４を構成する内壁材の材料は、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋４価または＋６価のイオンとなる元素Ｍの酸化物、または、フッ化物、または、フッ化オキシ物とを含む材料である。酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムは、Y_2O_3、YF_3、ＹＯＦ、$Y_5O_4F_7$の少なくとも１つである。また、＋４価または＋６価のイオンとなる元素Ｍの酸化物、または、フッ化物、または、フッ化オキシ物は$YFCO_3$、$YFSeO_3$、$YFSO_4$、$YFMoO_4$の何れか１つである。そして、皮膜２４の結晶子サイズ（結晶の大きさ）の平均値を５０ｎｍ以下にすることで、異物の発生を抑制する。

[0123] 以上、本開示者によってなされた開示を実施例に基づき具体的に説明したが、本開示は、上記実施例に限定されるものではなく、種々変更可能であることはいうまでもない。

産業上の利用可能性

[0124] 本開示は、半導体ウエハ等の処理対象の試料を処理するプラズマ処理装置、プラズマ処理装置の内部部材、および、プラズマ処理装置の内部部材の製造方法に適用可能である。

符号の説明

[0125] １：シャワープレート、２：窓部材、３：ウエハ、４：ステージ、５：処理室、６：間隙、７：貫通穴、８：排気配管、９：ドライポンプ、１０：ターボ分子ポンプ、１１：インピーダンス整合器、１２：高周波電源、１３：プラズマ、１４：圧力調整板、１５：バルブ、１６：バルブ、１７：バルブ、１８：マグネトロン発振器、１９：導波管、２０：ソレノイドコイル、２１：ソレノイドコイル、２２：アース電極、２３：基材、２４：被膜、２５：処理ガス供給配管、２６：バルブ、２７：高真空圧力検出器、２０１：ノズル、２０２：ガス流れ、２０３：電源、２０４：溶射フレーム、２０５：材料供給管、２０６：溶射材料、２０７：輸送ガス流れ

請求の範囲

[請求項1] 真空容器内部に配置され、内側でプラズマが形成される処理室と、

前記処理室内に配置され、表面が前記プラズマに面する部材と、を備え、

前記部材は、その表面に、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋３価のイットリウムイオンよりもイオン半径が小さい＋４価または＋６価のイオンとなる元素とを含む材料から構成された皮膜であって、平均として酸素をイットリウムの１．５倍以上のモル比で、フッ素を前記イットリウムの１倍以上、好ましくは１．４倍以上のモル比で含む前記材料から構成された皮膜を備えた、プラズマ処理装置。

[請求項2] 前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素が、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓ、Ｃｒ、Ｓｅ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗの少なくとも何れか１つである、請求項１に記載のプラズマ処理装置。

[請求項3] 前記酸化イットリウム、前記フッ化イットリウム、前記オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素の酸化物、または、フッ化物、または、フッ化オキシ物との材料を溶射して、前記皮膜を形成する、請求項１または２に記載のプラズマ処理装置。

[請求項4] 前記酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムが、Y_2O_3、YF_3、ＹＯＦ、$Y_5O_4F_7$の少なくとも１つを含んだものであって、前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素の前記酸化物、または、前記フッ化物、または、前記フッ化オキシ物が、$YFCO_3$、$YFSeO_3$、$YFSO_4$、$YFMoO_4$の何れか１つを含む、請求項３に記載のプラズマ処理装置。

[請求項5] 前記皮膜の結晶の大きさの平均値が５０ｎｍ以下である、請求項１または２に記載のプラズマ処理装置。

[請求項6] 真空容器内部に配置され、その内側でプラズマが形成される処理室

を有し、

前記処理室の内側に配置され、その表面が前記プラズマに面する内部部材であって、

前記内部部材の表面に、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋３価のイットリウムイオンよりもイオン半径が小さい＋４価または＋６価のイオンとなる元素とを含む材料から構成された皮膜であって、平均として酸素をイットリウムの１．５倍以上のモル比で、フッ素を前記イットリウムの１倍以上、好ましくは１．４倍以上のモル比で含む前記材料から構成された皮膜を備えた、プラズマ処理装置の内部部材。

[請求項7] 前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素が、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓ、Ｃｒ、Ｓｅ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗの少なくとも何れか１つである、請求項６に記載のプラズマ処理装置の内部部材。

[請求項8] 前記酸化イットリウム、前記フッ化イットリウム、前記オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素の酸化物、または、フッ化物、または、フッ化オキシ物との材料を溶射して、前記皮膜を形成する、請求項６または７に記載のプラズマ処理装置の内部部材。

[請求項9] 前記酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムが、Y_2O_3、YF_3、ＹＯＦ、$Y_5O_4F_7$の少なくとも１つを含んだものであって、前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素の前記酸化物、または、前記フッ化物、または、前記フッ化オキシ物が、$YFCO_3$、$YFSeO_3$、$YFSO_4$、$YFMoO_4$の何れか１つを含む、請求項８に記載のプラズマ処理装置の内部部材。

[請求項10] 前記皮膜の結晶の大きさの平均値が５０ｎｍ以下である、請求項６または７に記載のプラズマ処理装置の内部部材。

[請求項11] 真空容器内部に配置され、内側でプラズマが形成される処理室内に配置され、その表面が前記プラズマに面する内部部材であって、

前記内部部材の表面に、酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、＋３価のイットリウムイオンよりもイオン半径が小さい＋４価または＋６価のイオンとなる元素とを含む材料を、大気圧でプラズマを用いて溶射して、平均として酸素をイットリウムの１．５倍以上のモル比で、フッ素を前記イットリウムの１倍以上、好ましくは１．４倍以上のモル比で含む前記材料から構成された皮膜を形成する、プラズマ処理装置の内部部材の製造方法。

[請求項12] 前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素が、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓ、Ｃｒ、Ｓｅ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗの少なくとも何れか１つである、請求項１１に記載のプラズマ処理装置の内部部材の製造方法。

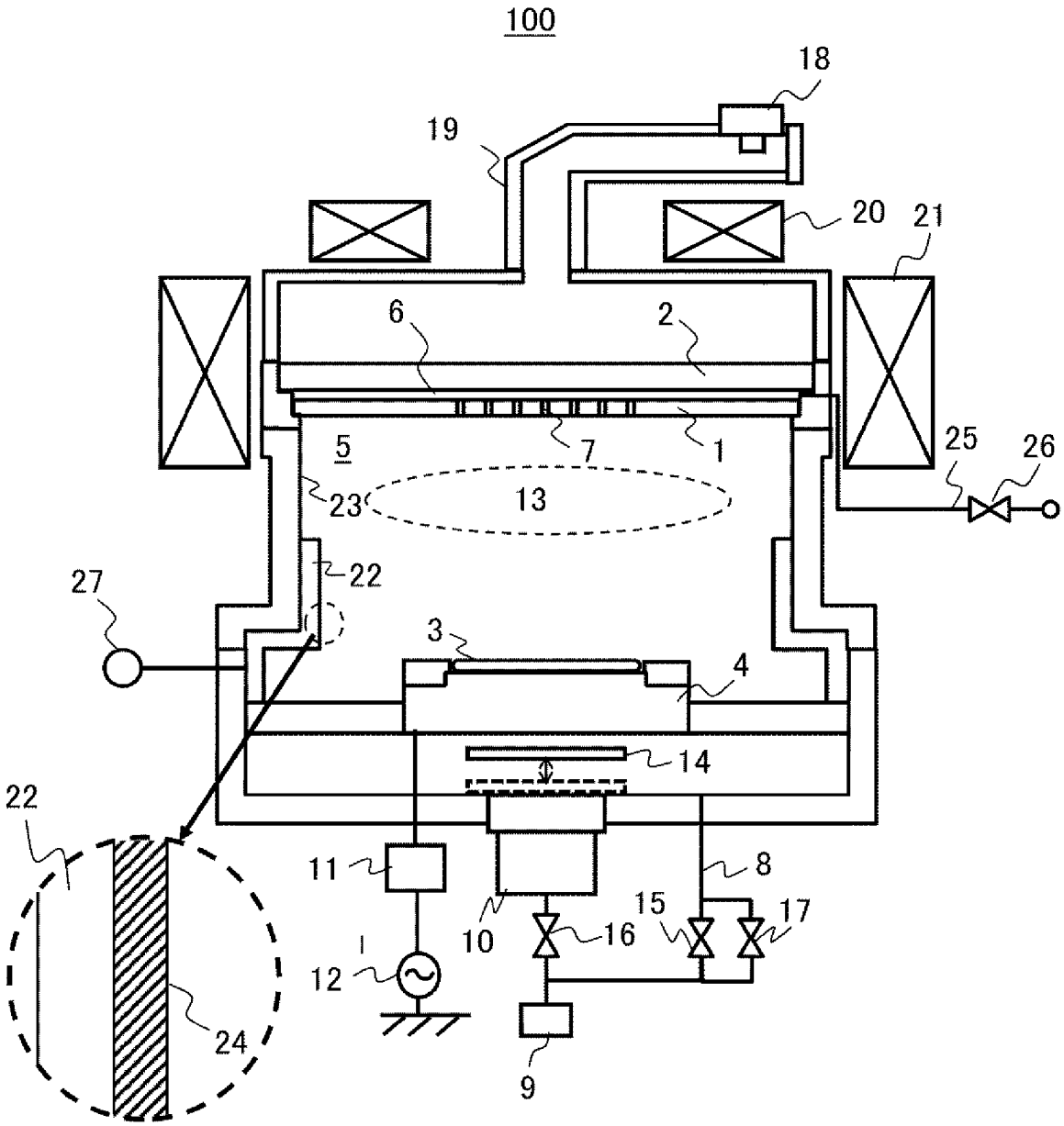
[請求項13] 前記酸化イットリウム、前記フッ化イットリウム、前記オキシフッ化イットリウムの少なくとも１つと、前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素の酸化物、または、フッ化物、または、フッ化オキシ物とを含む材料を溶射して、前記皮膜を形成する、請求項１１または１２に記載のプラズマ処理装置の内部部材の製造方法。

[請求項14] 前記酸化イットリウム、フッ化イットリウム、オキシフッ化イットリウムが、Y_2O_3、YF_3、ＹＯＦ、$Y_5O_4F_7$の少なくとも１つを含んだものであって、前記＋４価または＋６価のイオンとなる元素の前記酸化物、または、前記フッ化物、または、前記フッ化オキシ物が$YFCO_3$、$YFSeO_3$、$YFSO_4$、$YFMoO_4$の何れか１つを含む、請求項１３に記載のプラズマ処理装置の内部部材の製造方法。

[請求項15] 前記皮膜の結晶の大きさの平均値が５０ｎｍ以下である、請求項１１または１２に記載のプラズマ処理装置の内部部材の製造方法。

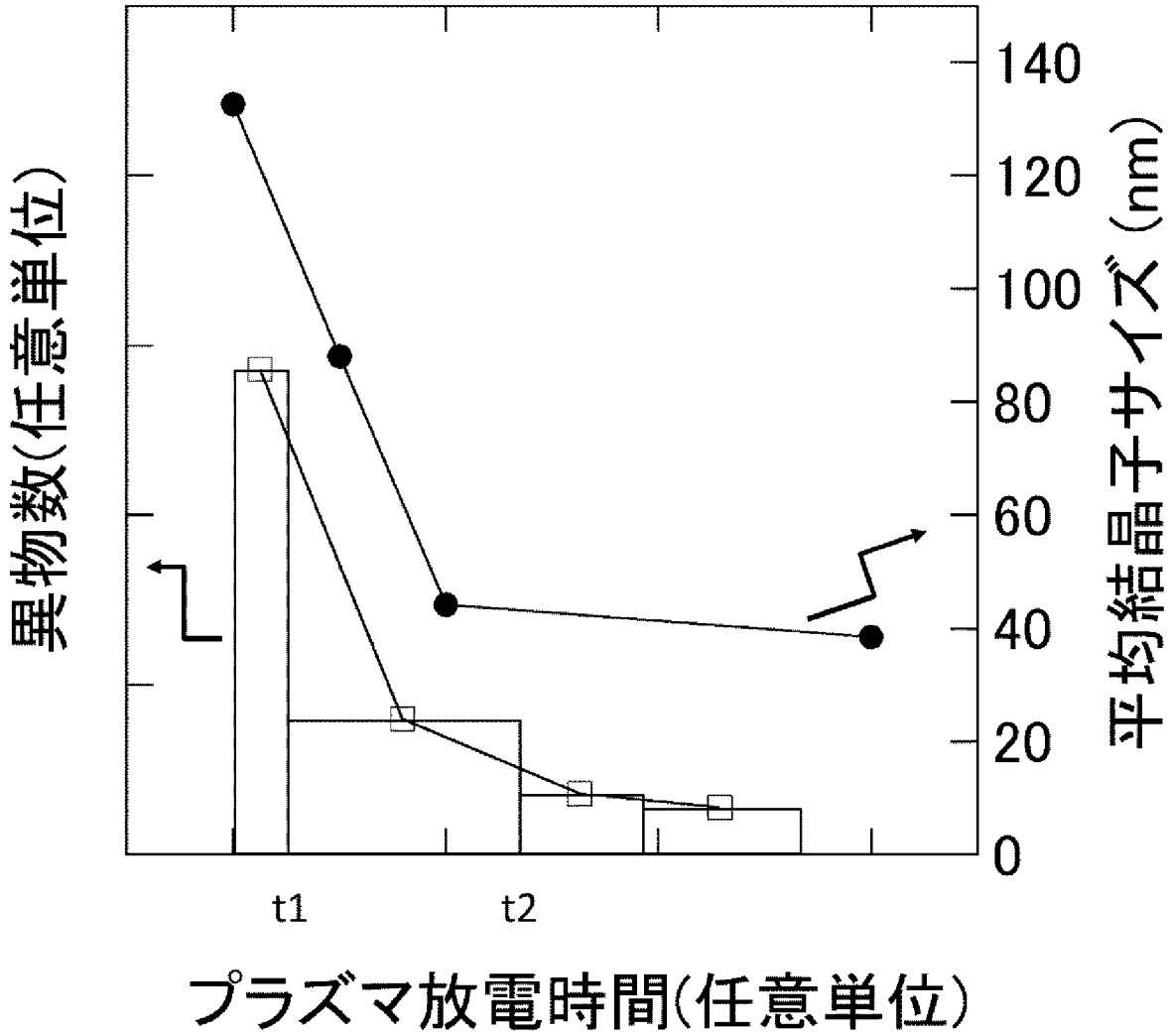
[図1]

図1


100
18
19
20
21
6
2
5
7
1
25
26
23
13
27
22
3
4
14
22
11
8
10
16
15
17
12
24
9

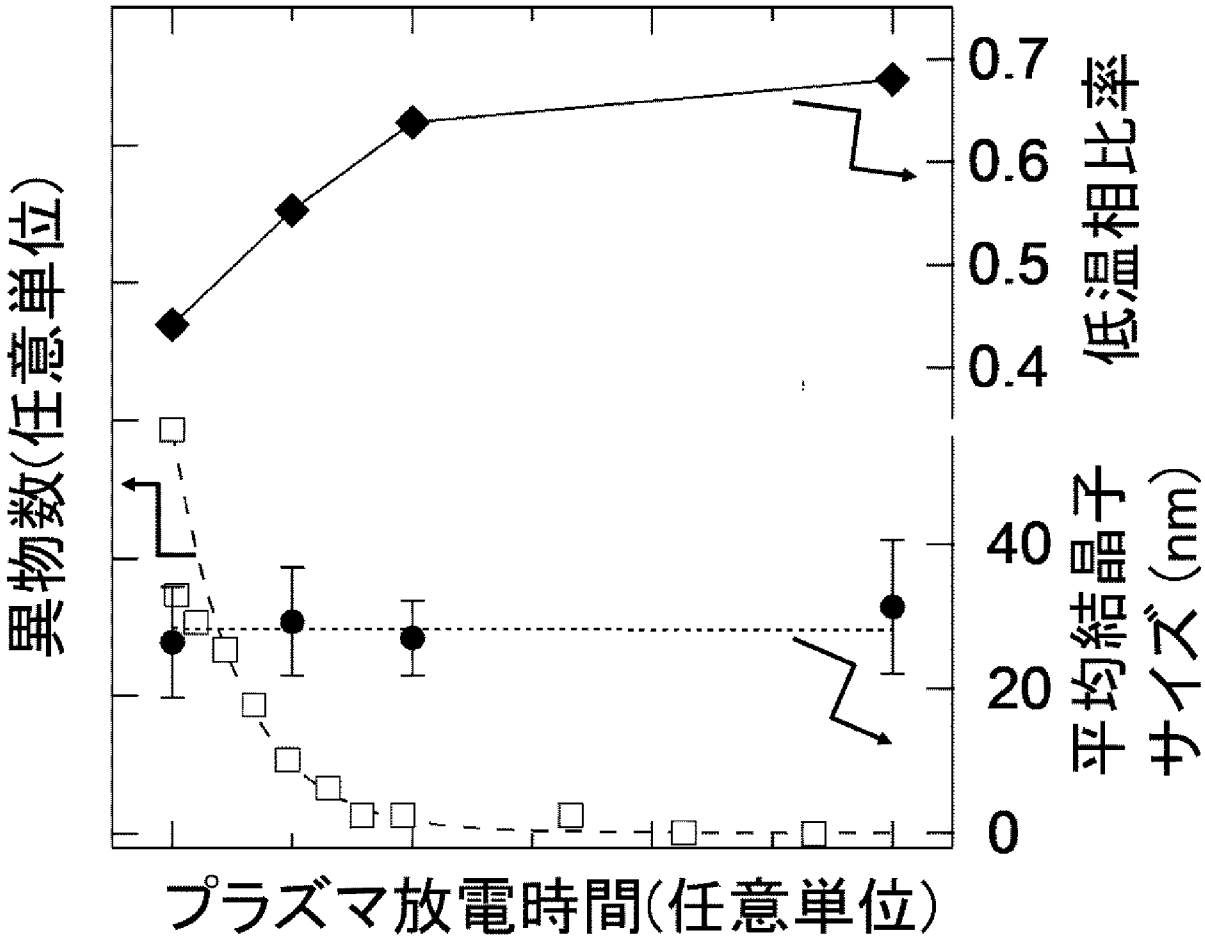
[図2]

図2


異物数(任意単位)
平均結晶子サイズ(nm)
140
120
100
80
60
40
20
0
t1
t2
プラズマ放電時間(任意単位)

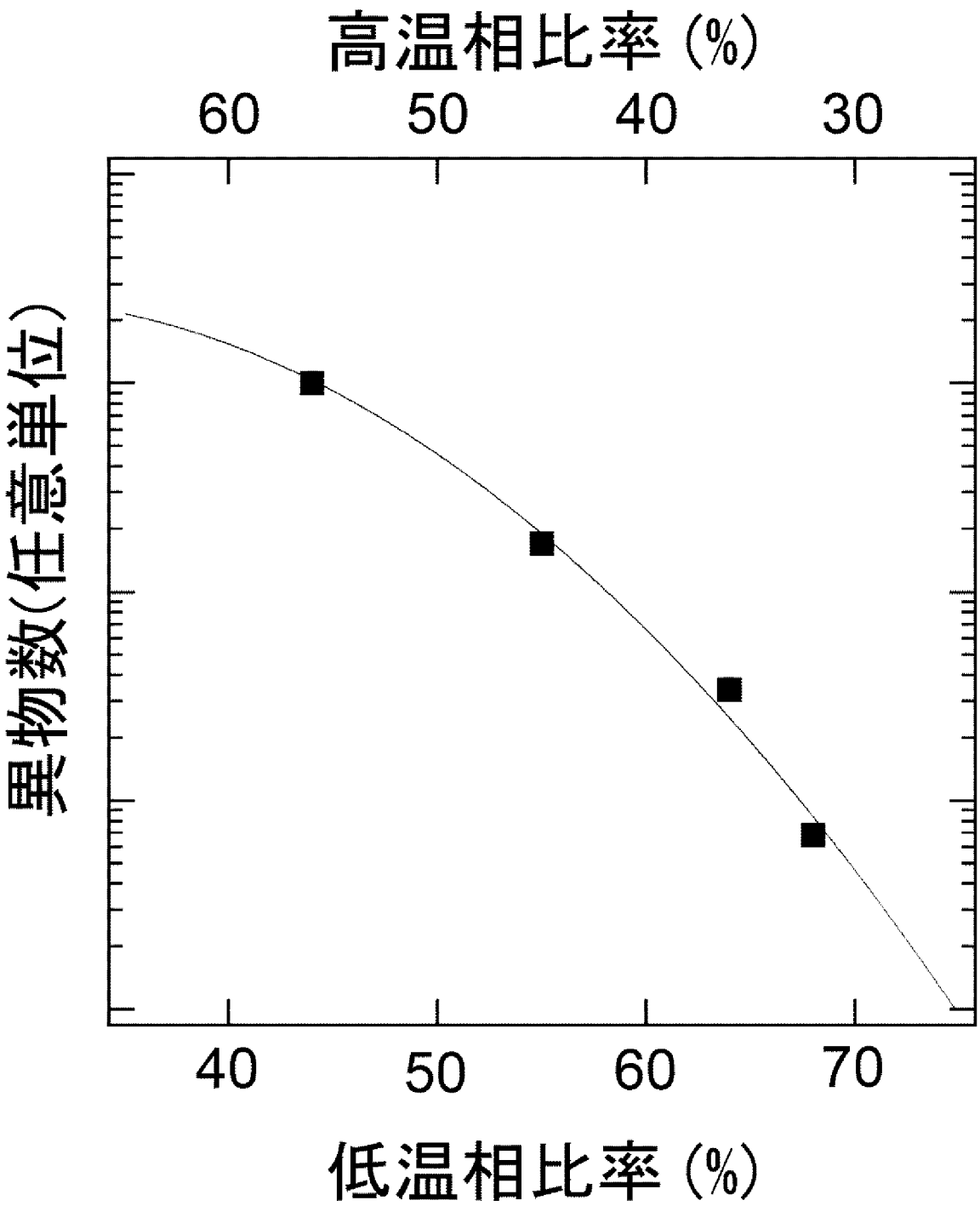
[図3]

図3



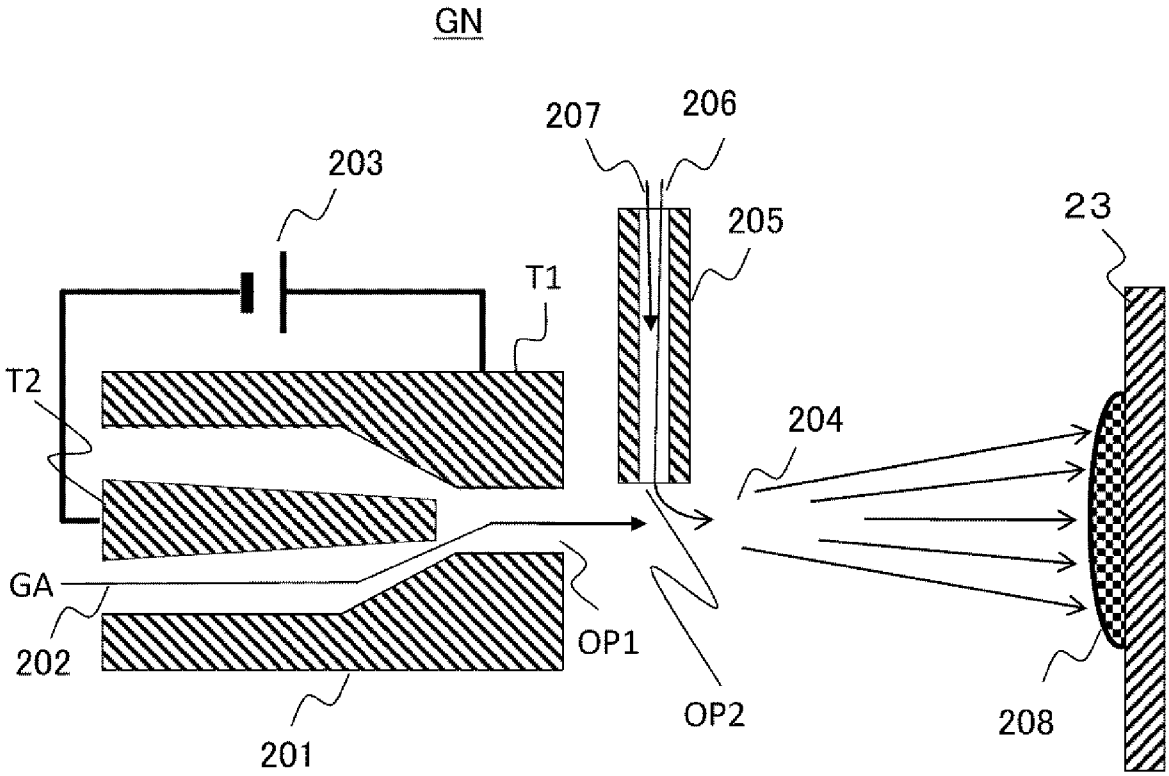
[図4]

図4



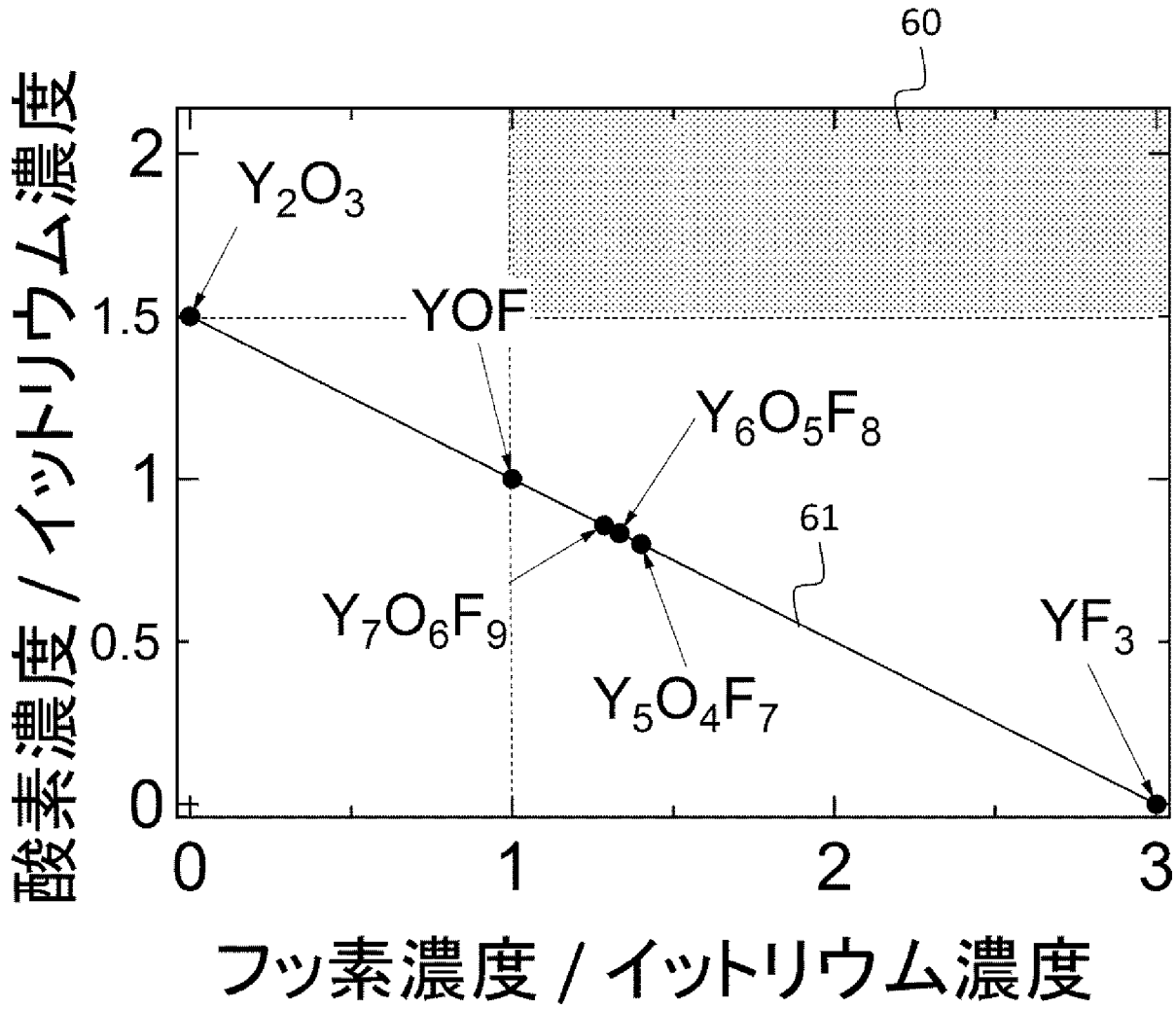
[図5]

図5



[図6]

図6


60
2
1.5
1
0.5
0
0
1
2
3
Y_2O_3
YOF
$Y_6O_5F_8$
61
$Y_7O_6F_9$
YF_3
$Y_5O_4F_7$
酸素濃度 / イットリウム濃度
フッ素濃度 / イットリウム濃度

[図7]

図7

TAB

元素M	内壁材	酸化耐性	フッ化耐性	異物発生
無	Y_2O_3（従来技術）	◎	×	×
無	YF_3（従来技術）	×	◎	△
無	YOF（従来技術）	△	○	○
Ca	YF_3+CaF_2（従来技術）	×	◎	△
Ce	YOF+CeO_2	○	○	◎
C	YOF+$YFCO_3$	◎	◎	◎
S	YOF+$YFSO_4$	◎	○	◎
Se	YOF+$YFSeO_3$	◎	◎	◎
Mo	YOF+$YFMoO_4$	◎	○	◎
Si	YOF+SiO_2	○	○	◎

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/032583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/3065(2006.01)i
FI: H01L21/302 101G

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-511388 A (APPLIED MATERIALS, INC) 16 April 2020 (2020-04-16) paragraphs [0011], [0055]-[0058], fig. 1	1-2, 6-7, 11-12
Y	paragraphs [0011], [0055]-[0058], fig. 1	3, 5, 8, 10, 13, 15
A	paragraphs [0011], [0055]-[0058], fig. 1	4, 9, 14
Y	JP 2019-192701 A (HITACHI HIGH TECH CORP) 31 October 2019 (2019-10-31) paragraphs [0038]-[0054]	3, 5, 8, 10, 13, 15
A	paragraphs [0038]-[0054]	4, 9, 14
Y	WO 2021/124996 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO) 24 June 2021 (2021-06-24) paragraphs [0020]-[0024]	3, 5, 8, 10, 13, 15
A	paragraphs [0020]-[0024]	4, 9, 14
A	JP 2018-190985 A (APPLIED MATERIALS, INC) 29 November 2018 (2018-11-29) entire text, all drawings	4, 9, 14
A	JP 2016-089241 A (RIVERSTONE KOGYO KK) 23 May 2016 (2016-05-23) entire text, all drawings	4, 9, 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 October 2022	**11 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/032583

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-511388 A	16 April 2020	US 2018/0251406 A1 paragraphs [0020], [0064]-[0067], fig. 1 WO 2018/164967 A1 TW 201841868 A CN 110382443 A KR 10-2019-0117766 A	
JP 2019-192701 A	31 October 2019	US 2019/0326101 A1 paragraphs [0047]-[0063] CN 110391123 A KR 10-2019-0122540 A TW 201943870 A	
WO 2021/124996 A1	24 June 2021	(Family: none)	
JP 2018-190985 A	29 November 2018	US 2018/0327892 A1 entire text, all drawings CN 108866509 A KR 10-2018-0123992 A TW 201900905 A	
JP 2016-089241 A	23 May 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/032583

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/3065(2006.01)i
FI: H01L21/302 101G

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2020-511388 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 16.04.2020 (2020-04-16) [0011],[0055]-[0058], 図1	1-2,6-7,11-12
Y	[0011],[0055]-[0058], 図1	3,5,8,10,13,15
A	[0011],[0055]-[0058], 図1	4,9,14
Y	JP 2019-192701 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 31.10.2019 (2019-10-31) [0038]-[0054]	3,5,8,10,13,15
A	[0038]-[0054]	4,9,14
Y	WO 2021/124996 A1 (信越化学工業株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) [0020]-[0024]	3,5,8,10,13,15
A	[0020]-[0024]	4,9,14
A	JP 2018-190985 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 29.11.2018 (2018-11-29) 全文,全図	4,9,14
A	JP 2016-089241 A (リバストン工業株式会社) 23.05.2016 (2016-05-23) 全文,全図	4,9,14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.10.2022	11.10.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
鈴木　智之 50 1163

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/032583

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-511388 A	16.04.2020	US 2018/0251406 A1 [0020],[0064]-[0067], 図1 WO 2018/164967 A1 TW 201841868 A CN 110382443 A KR 10-2019-0117766 A	
JP 2019-192701 A	31.10.2019	US 2019/0326101 A1 [0047]-[0063] CN 110391123 A KR 10-2019-0122540 A TW 201943870 A	
WO 2021/124996 A1	24.06.2021	（ファミリーなし）	
JP 2018-190985 A	29.11.2018	US 2018/0327892 A1 全文,全図 CN 108866509 A KR 10-2018-0123992 A TW 201900905 A	
JP 2016-089241 A	23.05.2016	（ファミリーなし）	