



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월17일  
(11) 등록번호 10-0864331  
(24) 등록일자 2008년10월13일

(51) Int. Cl.

H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0026431

(22) 출원일자 2007년03월19일

심사청구일자 2007년03월19일

(65) 공개번호 10-2007-0095210

(43) 공개일자 2007년09월28일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00076195 2006년03월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR 1020020089344 A

KR 1020050085980 A

KR 1019970013180 A

KR 1020010098643 A

전체 청구항 수 : 총 22 항

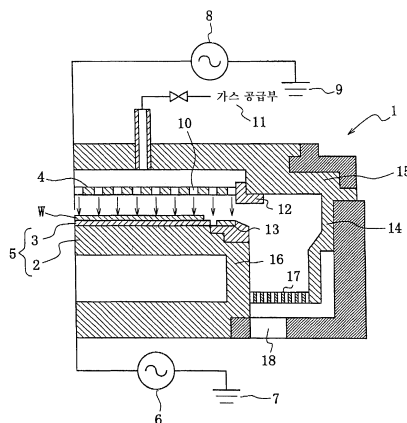
심사관 : 김성희

(54) 플라즈마 처리 장치 및 플라즈마 처리 방법

(57) 요약

부식성 가스 분위기 중에서 플라즈마 에칭 가공을 하기 위해 사용되는 챔버 내의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 및 부품의 내구성을 향상시키는 것, 및 부식성 가스 분위기 중에서의 부재 등의 표면에 형성한 피막의 내플라즈마 에로전성을 향상시키는 것, 또한 높은 플라즈마 출력하에 있어서도 부식 생성물의 파티클의 발생을 방지할 수 있는 플라즈마 처리 장치 및 그것을 이용한 플라즈마 처리 방법을 제안하고, 해결 수단으로서 챔버 내에 수용한 피처리체 표면을, 에칭 처리 가스 플라즈마에 의해 가공 플라즈마 처리 장치에 있어서, 이 챔버의 플라즈마 생성 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내 배치 부재 또는 부품의 표면을, 적어도 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층에 의해 피복한다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

에칭 처리 가스 플라즈마에 의해 가공되는 피처리체를 수용하는 챔버와,

이 챔버 자체의 플라즈마 생성 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품으로 이루어지고,

상기 부위, 상기 부재 또는 상기 부품 중 어느 하나 이상의 표면에는, IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 마련하여 이루어지는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 다공질층 아래에는, 금속·합금, 세라믹스 또는 서멧으로 이루어지는 언더코트층을 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 에칭 처리가, 불소 함유 가스 플라즈마에 의한 처리, 불소 함유 가스와 탄화수소 함유 가스의 혼합 가스 플라즈마에 의한 처리, 또는 불소 함유 가스와 탄화수소 함유 가스를 번갈아 반복하여 도입하여 처리하는 것 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 불소 함유 가스는,  $C_xF_y$  가스, CHF계 가스, HF계 가스, SF계 가스 및 이들 가스와  $O_2$ 와의 혼합 가스 중으로부터 선택되는 1종 이상의 가스인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 5**

제3항에 있어서, 상기 탄화수소 함유 가스는,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_2F_2$ , 및 CHF<sub>3</sub> 중에서 선택된 1종 이상의 가스, 또는 상기 가스에  $O_2$ 를 혼합한 가스인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

에칭 처리 가스 플라즈마에 의해 가공되는 피처리체를 수용하는 챔버와,

이 챔버 자체의 플라즈마 생성 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품으로 이루어지고,

상기 부위, 상기 부재 또는 상기 부품 중 어느 하나 이상의 표면에는, IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 마련하여 이루어지며,

상기 2차 재결정층은, 다공질층에 포함되는 1차 변태한 금속 산화물을 고에너지 조사 처리에 의해, 2차 변태시켜 형성한 것인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 8**

에칭 처리 가스 플라즈마에 의해 가공되는 피처리체를 수용하는 챔버와,

이 챔버 자체의 플라즈마 생성 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품으로 이루어지고,

상기 부위, 상기 부재 또는 상기 부품 중 어느 하나 이상의 표면에는, IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 마련하

여 이루어지며,

상기 2차 재결정층은, 사방정계의 결정을 포함하는 다공질층이 고에너지 조사 처리에 의해 2차 변태하여 정방정계의 조직으로 된 층인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 상기 고에너지 조사 처리가, 전자 빔 조사 처리 또는 레이저 빔 조사 처리인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 상기 고에너지 조사 처리가, 전자 빔 조사 처리 또는 레이저 빔 조사 처리인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 11**

에칭 처리 가스 플라즈마에 의해 가공되는 피처리체를 수용하는 챔버와,

이 챔버 자체의 플라즈마 생성 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품으로 이루어지고,

상기 부위, 상기 부재 또는 상기 부품 중 어느 하나 이상의 표면에는, IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 마련하여 이루어지며,

상기 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 또는 부품의 표면과, 상기 플라즈마와는, 120 V 이상 550 V 이하의 전위차를 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 전위차는, 상기 챔버 내에 설치된 피처리체의 적재대에 인가된 고주파 전력에 의해 제어되는 것인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 장치.

**청구항 13**

챔버 내에 수용한 피처리체의 표면을, 에칭 처리 가스의 플라즈마에 의해 가공하는 플라즈마 처리에 있어서,

우선, 상기 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품의 표면에, 미리 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과, 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 피복 형성하는 공정과,

이 챔버 내에 불소 함유 가스를 포함하는 제1 가스를 도입하고, 이 가스를 여기시켜 제1 플라즈마를 발생시켜 처리하는 공정을 갖는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 14**

챔버 내에 수용한 피처리체의 표면을, 에칭 처리 가스의 플라즈마에 의해 가공하는 플라즈마 처리에 있어서,

우선, 상기 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품의 표면에, 미리 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과, 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 피복 형성하는 공정과,

이 챔버 내에 불소 함유 가스를 포함하는 제1 가스를 도입한 후 여기시켜 제1 플라즈마를 발생시키는 공정과,

그리고, 이 챔버 내에 탄화수소 가스를 포함하는 제2 가스를 도입한 후 여기시켜 제2 플라즈마를 발생시켜 처리하는 공정을 갖는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 15**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 불소 함유 가스는,  $C_xF_y$  가스, CHF계 가스, HF계 가스, SF계 가스 및 이들 가스와  $O_2$ 를 포함하는 혼합 가스 중으로부터 선택되는 1종 이상의 가스인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방

법.

**청구항 16**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 탄화수소 함유 가스는, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 및 CHF<sub>3</sub> 중에서 선택된 1종 이상의 가스, 또는 상기 가스에 O<sub>2</sub>를 혼합한 가스인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 17**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 금속 산화물은, IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 18**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 2차 재결정층은, 다공질층에 포함되는 1차 변태한 금속 산화물을 고에너지 조사 처리에 의해, 2차 변태시켜 형성한 것인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 19**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 2차 재결정층은, 사방정계의 결정을 포함하는 다공질층이 고에너지 조사 처리에 의해 2차 변태하여 정방정계의 조직으로 된 층인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 20**

제18항에 있어서, 상기 고에너지 조사 처리가, 전자 빔 조사 처리 또는 레이저 빔 조사 처리인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 상기 고에너지 조사 처리가, 전자 빔 조사 처리 또는 레이저 빔 조사 처리인 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 22**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 챔버 내의, 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 또는 부품의 표면과 상기 플라즈마와는, 전위차를, 120 V 이상 550 V 이하의 전위차를 갖는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 상기 전위차는, 상기 챔버 내에 설치된 피처리체의 적재대에 인가된 고주파 전력에 의해 제어하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**종래기술의 문헌 정보**

- <23> [문헌 1] 일본 특허 출원 공개 평10-4083호 공보
- <24> [문헌 2] 일본 특허 출원 공개 제2001-164354호 공보
- <25> [문헌 3] 일본 특허 출원 공개 제2003-264169호 공보

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

<26> 본 발명은, 반도체 가공 기술의 분야에 있어서 이용되는 플라즈마 처리 장치 및 플라즈마 처리 방법에 관한 것이다. 특히, 할로젠 가스, 불활성 가스, 산소 혹은 수소 등의 분위기나, 불소 및 불소 화합물을 포함하는 가스(이하 「F 함유 가스」라 함)와 탄화수소계 가스(이하, 「CH 함유 가스」라 함)의 분위기 등에 의해 구성되는 환

경, 혹은 이들 분위기가 번갈아 반복하여 형성되는 환경하에서, 반도체 소자 등에 플라즈마 에칭 가공 등을 행하기 위한 플라즈마 처리 장치 및 플라즈마 처리 방법에 관한 것이다.

<27> 반도체나 액정의 분야에 있어서 이용되는 디바이스는, 이것을 가공할 때, 부식성이 높은 할로젠계 부식 가스의 플라즈마 에너지를 이용하는 경우가 많다. 예를 들어, 반도체 가공 장치 중 하나인 플라즈마 에칭 처리(가공) 장치에서는, 염소계나 불소계의 부식성이 강한 가스 분위기 혹은, 이들 가스와 불활성 가스와의 혼합 가스 분위기 중에서 플라즈마를 발생시키고, 그 때에 여기된 이온이나 전자의 강한 반응성을 이용함으로써, 반도체 소자를 에칭 가공하고 있다.

<28> 이러한 가공 기술의 경우, 반응 용기 벽면의 적어도 일부, 혹은 그 내부에 배치된 부재나 부품류(서셉터, 정전척, 전극 등)는, 플라즈마 에너지에 의한 에로전 작용을 받기 쉬워, 그로 인해 내플라즈마 에로전성이 우수한 재료를 이용하는 것이 중요하다. 이러한 요구에 대해, 종래 내식성이 좋은 금속(합금을 포함함)이나 석영, 알루미나 등의 무기 재료 등이 이용되어 왔다. 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 평10-4083호 공보에서는, 이들 재료를, 상기 반응 용기 내 부재의 표면에 PVD법이나 CVD법에 의해 피복하거나, 주기율표의 IIIa족 원소의 산화물 등으로 이루어지는 치밀질 피막을 형성하거나, 혹은  $Y_2O_3$  단결정을 피복하는 기술을 개시하고 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 제2001-164354호 공보나 일본 특허 출원 공개 제2003-264169호 공보에는, 주기율표 IIIa족에 속하는 원소의 산화물인  $Y_2O_3$ 을, 용사법에 의해 부재 표면에 피복함으로써 내플라즈마 에로전성을 향상시키는 기술을 개시하고 있다.

<29> 그러나, 주기율표 IIIa족 원소의 금속 산화물 등을 피복하는 일본 특허 출원 공개 평10-4083호에 개시된 기술은, 비교적 양호한 내플라즈마 에로전성을 나타내지만, 한층 더 가혹한 부식성 분위기 가스 중에서 높은 정밀도의 가공과 환경의 청정도가 요구되고 있는 최근의 반도체 가공 기술의 분야에서는, 충분한 대책으로는 되어 있지 않은 것이 실정이다.

<30> 또한, 일본 특허 출원 공개 제2001-164354호 공보 및 일본 특허 출원 공개 제2003-264169호 공보에 개시되어 있는,  $Y_2O_3$  용사 피막을 피복한 부재는 내플라즈마 에로전성의 개선에는 도움이 되고 있지만, 최근의 반도체 부재의 가공은 한층 더 높은 출력의 플라즈마 에칭 작용에 더하여, 가공 분위기가 부식성이 강한 불소계 가스와 탄화수소계 가스를 번갈아 반복하여 사용한다고 하는 가혹한 조건하에 있어, 한층 더 개선이 요구되고 있다.

<31> 특히, F 함유 가스와 CH 함유 가스를 번갈아 반복해서 사용하는 경우, F 함유 가스 분위기 중에서는 할로젠 가스 특유의 강한 부식 반응에 의해, 증기압이 높은 불화물의 생성이 일어나는 한편, CH 함유 가스 분위기하에서는 F 함유 가스 중에서 생성된 불소 화합물의 분해가 촉진되거나, 피막 성분의 일부가 탄화물로 변화하여 불화물화에의 반응을 한층 더 높이는 작용이 있다. 게다가, 플라즈마 환경하에서는 이러한 반응이 조장되므로, 매우 엄격한 부식 환경이 된다. 특히, 높은 플라즈마 출력으로 에칭을 행하는 경우, 플라즈마와 플라즈마 처리 용기(챔버)의 내벽과의 전위차가 커져, 내벽면에 피복한  $Y_2O_3$  용사 피막이 부식된다. 따라서, 이러한 환경하에서 생성된 부식 생성물의 파티클은, 반도체 제품의 집적 회로 표면에 낙하 부착하고, 이것이 디바이스 손상 원인이 된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<32> 본 발명의 목적은, 부식성 가스 분위기 중에서 플라즈마 에칭 가공을 하기 위해 사용되는 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 및 부품(이하, 단순히 「부재 등」이라 약기하여 말함)의 내구성을 향상시키는 데 있다.

<33> 본 발명의 다른 목적은, 부식성 가스 분위기 중에서의 부재 등의 표면에 형성한 피막의 내플라즈마 에로전성을 향상시키는 데 있다.

<34> 본 발명의 또 다른 목적은, 높은 플라즈마 출력하에 있어서도 부식 생성물의 파티클의 발생을 방지할 수 있는 플라즈마 처리 방법을 제안하는 데 있다.

**발명의 구성 및 작용**

<35> 상기 목적을 실현하는 수단으로서, 본 발명은 에칭 처리 가스 플라즈마에 의해 가공되는 피처리체를 수용하는 챔버와, 이 챔버 자체의 플라즈마 생성 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품으로 이루어지고, 상기 부위, 상기 부재 또는 상기 부품 중 어느 하나 이상의 표면에는, 금속 산화물로 이루어지

는 다공질층과 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 마련하여 이루어지는 플라즈마 처리 장치를 제안한다.

- <36> 이러한 본 발명의 플라즈마 처리 장치는, 하기의 구성을 채용할 수 있다.
- <37> 1. 상기 다공질층 아래에는, 금속·합금, 세라믹스 또는 서멧(cermet)으로 이루어지는 언더코트층을 마련한다.
- <38> 2. 상기 에칭 처리는, 불소 함유 가스 플라즈마에 의한 처리, 불소 함유 가스와 탄화수소 함유 가스의 혼합 가스 플라즈마에 의한 처리, 또는 불소 함유 가스와 탄화수소 함유 가스를 번갈아 반복하여 도입하여 처리하는 것 중 어느 하나의 방식으로 행한다.
- <39> 3. 상기 불소 함유 가스는,  $CF_4$ ,  $C_4F_8$  등의  $C_xF_y$  가스, CHF계 가스, HF계 가스, SF계 가스 및 이들 가스와  $O_2$ 와의 혼합 가스 중으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 이용한다.
- <40> 4. 상기 탄화수소 함유 가스는,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  등의  $C_xH_y$  가스,  $NH_3$  등의 H 함유 가스 및  $CH_4$ 와  $O_2$ ,  $CH_3F$ 와  $O_2$ ,  $CH_2F_2$ 와  $O_2$  등의  $C_xH_y$  가스와  $O_2$ 와의 혼합 가스 중으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 이용한다.
- <41> 5. 상기 금속 산화물은, Sc, Y 및 란타노이드 등의 IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물이다.
- <42> 6. 상기 2차 재결정층은, 다공질층에 포함되는 1차 변태한 금속 산화물을 고에너지 조사 처리에 의해, 2차 변태시켜 형성한 것이다.
- <43> 7. 상기 2차 재결정층은, 사방정계의 결정을 포함하는 다공질층이 고에너지 조사 처리에 의해 2차 변태하여 정방정계의 조직으로 된 층이다.
- <44> 8. 상기 고에너지 조사 처리가, 전자 빔 조사 처리 또는 레이저빔 조사 처리이다.
- <45> 9. 상기 챔버의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 또는 부품의 표면과, 상기 플라즈마와의 전위차를, 120 V 이상 550 V 이하로 한다.
- <46> 10. 상기 전위차는 상기 챔버 내에 설치된 피처리체의 적재대에 인가된 고주파 전력에 의해 제어한다.
- <47> 또한, 본 발명은 챔버 내에 수용한 피처리체의 표면을, 에칭 처리 가스의 플라즈마에 의해 가공하는 플라즈마 처리에 있어서, 우선 상기 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품의 표면에, 미리 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과, 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 피복 형성하는 공정과, 이 챔버 내에 불소 함유 가스를 포함하는 제1 가스를 도입하고, 이 가스를 여기서 제1 플라즈마를 발생시켜 처리하는 공정을 갖는 플라즈마 처리 방법을 제안한다.
- <48> 또한, 본 발명은 챔버 내에 수용한 피처리체의 표면을, 에칭 처리 가스의 플라즈마에 의해 가공하는 플라즈마 처리에 있어서, 우선 상기 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 이 챔버 내에 배치되어 있는 부재 또는 부품의 표면에, 미리 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과, 그 다공질층 상에 형성된 상기 금속 산화물의 2차 재결정층을 포함하는 복합층을 피복 형성하는 공정과, 이 챔버 내에 불소 함유 가스를 포함하는 제1 가스를 도입한 후 여기서 제1 플라즈마를 발생시키는 공정과, 이 챔버 내에 탄화수소 가스를 포함하는 제2 가스를 도입한 후 여기서 제2 플라즈마를 발생시켜 처리하는 공정을 갖는 플라즈마 처리 방법을 제안한다.
- <49> 또한, 본 발명의 상기 플라즈마 처리 방법은, 하기의 구성을 채용할 수 있다.
- <50> 1. 상기 불소 함유 가스는,  $CF_4$ ,  $C_4F_8$  등의  $C_xF_y$  가스, CHF계 가스, HF계 가스, SF계 가스 및 이들 가스와  $O_2$ 와의 혼합 가스 중으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 이용한다.
- <51> 2. 상기 탄화수소 함유 가스는,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  등의  $C_xH_y$  가스,  $NH_3$  등의 H 함유 가스 및  $CH_4$ 와  $O_2$ ,  $CH_3F$ 와  $O_2$ ,  $CH_2F_2$ 와  $O_2$  등의  $C_xH_y$  가스와  $O_2$ 와의 혼합 가스 중으로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 이용한다.
- <52> 3. 상기 금속 산화물은, Sc, Y 및 란타노이드 등의 IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물이다.
- <53> 4. 상기 2차 재결정층은, 다공질층에 포함되는 1차 변태한 금속 산화물을 고에너지 조사 처리에 의해, 2차 변태시켜 형성한 것이다.
- <54> 5. 상기 2차 재결정층은, 사방정계의 결정을 포함하는 다공질층이 고에너지 조사 처리에 의해 2차 변태하여 정방정계의 조직으로 된 층이다.

- <55> 6. 상기 고에너지 조사 처리가, 전자 빔 조사 처리 또는 레이저빔 조사 처리이다.
- <56> 7. 상기 챔버의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 또는 부품의 표면과, 상기 플라즈마와의 전위차를, 120 V 이상 550 V 이하로 한다.
- <57> 8. 상기 전위차는, 상기 챔버 내에 설치된 피처리체의 적재대에 인가된 고주파 전력에 의해 제어한다.
- <58> 상술한 구성에 관한 본 발명에 따르면, 반도체 부품이나 액정 부품을, 플라즈마 에칭 가공할 때에, 플라즈마 분위기, 특히 F 함유 가스 분위기와 혹은 F 함유 가스 분위기와 CH 함유 가스 분위기가 번갈아 반복하여 형성되는 할로젠 등 부식 가스 분위기에 있는 챔버 내 부재 등의 플라즈마 에로전에 대해, 장시간에 걸쳐 내구성을 부여할 수 있다.
- <59> 또한, 본 발명에 따르면, 플라즈마 에칭 처리 혹은 챔버 내의 부재 등과 플라즈마와의 전위차에 기인하여 발생하는 부식 생성물의 파티클 등이 현저하게 적어져, 고품질의 반도체 부품 등을 효율적으로 생산하는 것이 가능하다.
- <60> 또한, 본 발명에 따르면 부재 등의 표면에 특징적인 피막을 형성하였으므로, 플라즈마의 출력을 550 V 정도까지 높일 수 있게 되어 에칭의 속도나 에칭의 효과가 향상하고, 나아가서는 플라즈마 처리 장치의 소형화·경량화를 도모할 수 있다고 하는 효과를 얻을 수 있다.
- <61> 이하, 본 발명의 실시 형태의 일예에 대해, 그 상세 내용을, 도면을 참조하여 설명한다. 도1은 본 발명을 적용하는 플라즈마 처리 장치의 챔버 부분 단면도이다. 또한, 본 발명의 플라즈마 처리 장치는, 이 도1에 도시하는 구성에만 한정되는 것은 아니다.
- <62> 도1에 있어서, 부호 1은 에칭 처리용 챔버를 나타내고 있다. 이 챔버(1)는, 예를 들어 표면에 양극 산화 피막(알루미늄산화물 처리)을 갖는 알루미늄제 원통 형상 챔버이며, 에칭 처리실을 기밀하게 유지할 수 있는 구조를 갖는다.
- <63> 이 챔버(1) 내부에는, 하부 전극(2)과, 반도체 웨이퍼(W) 등의 피처리체를 쿨롱력으로 보유 지지하기 위한, 상기 하부 전극(2)의 상면에 배치된 정전 척(3)과, 상기 정전 척(3)의 상방에 소정의 간격을 두고 배치된 상부 전극(4) 등이 배치되어 있다. 또한, 상기 정전 척(3)은, 예를 들어 폴리이미드 수지 등으로 이루어지는 절연막의 사이에, 정전 척용 전극을 설치한 구성을 갖고, 상기 상부·하부 전극(2, 4)은 각각 챔버(1)와 동일한 재료에 의해 형성되는 것이 바람직하다.
- <64> 그리고, 하부 전극(2) 및 정전 척(3)으로 구성되는 적재대(5)에는, 하부 정합기(6)를 통해 하부 고주파 전원(RF 전원)(7)이 접속되고, 그 하부 고주파 전원(7)으로부터는 소정의 주파수의 고주파 전력을 공급할 수 있도록 되어 있다. 또한, 상부 전극(4)에는 상부 정합기(8)를 통해 상부 고주파 전원(RF 전원)(9)이 접속되어 있다.
- <65> 또한, 상부 전극(4)에는 그 하면에 다수의 가스 토출 구멍(10)이 마련되어 있고, 한편 그 정상부에는 가스 공급부(11)가 설치되어 있다.
- <66> 또한, 챔버(1)에는 도1에는 도시하고 있지 않지만, 배관을 통해 배기 장치가 접속되어 있고, 상기 챔버(1) 내는 이 배기 장치에 의해 예를 들어 1.33 Pa 내지 133 Pa 정도의 내압이 되도록 조정된다. 그리고, 상기 가스 도입부(11)로부터는 이 챔버(1) 내에 소정의 플라즈마 처리 가스, 예를 들어 F 함유 가스로 이루어지는 에칭용 가스가 도입된다.
- <67> 그리고, 이 상태에서 하부 고주파 전원(7)으로부터 비교적 주파수가 낮은 소정의 고주파 전력, 예를 들어 주파수가 수 MHz 이하인 고주파 전력을 공급하는 동시에, 상부 고주파 전원(9)으로부터는 비교적 주파수가 높은 소정의 고주파 전력, 예를 들어 주파수가 수십 MHz 내지 백 수십 MHz의 고주파 전력을 공급함으로써, 상부 전극(4)과 하부 전극(2) 사이에 플라즈마를 발생시키고, 이 플라즈마에 의해 반도체 웨이퍼(W) 등의 피처리체 표면 에칭 가공을 행할 수 있다. 또한, 상부 고주파 전원(9)으로부터 상부 전극(4)으로 공급되는 고주파 전력은, 플라즈마를 발생시키기 위해 사용되는 것이며, 한편 하부 고주파 전원(7)으로부터 적재대(5)로 공급되는 고주파 전력은 DC 바이어스를 발생시키고, 반도체 웨이퍼(W)에 충돌하는 이온의 에너지를 제어하기 위해 사용된다.
- <68> 그런데, 처리 챔버(2) 내에는, 도1에 도시한 바와 같이 상기 상부 전극(4), 하부 전극(2) 혹은 정전 척(3)으로 이루어지는 적재대(5) 외에, 실드 링(12), 포커스 링(13), 테포실드(14), 상부 인슐레이터(15), 하부 인슐레이터(16) 및 배플 플레이트(17) 등의 부재 등이 배치되어 있다.
- <69> 실드 링(12) 및 포커스 링(13)은, 예를 들어 탄화규소나 실리콘에 의해 형성된 대략 링 형상의 것으로, 상부 전

극(4) 및 하부 전극(2)의 각각의 외주를 둘러싸도록 배치되고, 상부 전극(4)과 하부 전극(2)과의 사이에서 발생하는 플라즈마를 반도체 웨이퍼(W)에 수렴하도록 구성되어 있다.

- <70> 또한, 데포실트(14)는 챔버(1)의 내벽을 보호하기 위해 설치되어 있는 것이고, 상부 인슐레이터(15) 및 하부 인슐레이터(16)는 챔버(1) 내의 분위기를 유지하기 위해 설치되고, 상기 하부 인슐레이터(16) 하의 배플 플레이트(17)는 발생한 플라즈마가 플라즈마 처리 장치의 하방에 위치하는 배기구(18)로부터 유출되지 않도록 봉입하기 위해 설치되어 있다.
- <71> 이들 챔버(1) 내에 배치된 부재 등은, 플라즈마 에칭 가공할 때 상기 F 함유 가스 분위기나, F 함유 가스와 CH 함유 가스가 번갈아 반복하여 도입되는 강한 부식 환경하의 플라즈마 여기 분위기에 노출되게 된다.
- <72> 일반적으로, 상기 F 함유 가스 분위기는 주로 불소나 불소 화합물이 포함되고, 또는 산소(O<sub>2</sub>)를 더 포함하는 경우가 있다. 불소는 할로겐 원소 중에서도 특히 반응성이 풍부하여(부식성이 강함), 금속은 물론 산화물이나 탄화물과도 반응하여 증기압이 높은 부식 생성물을 만든다고 하는 특징이 있다. 그로 인해, 만약 상기 챔버(1) 내의 부재 등이, 상기 F 함유 가스 분위기 등의 강부식성 분위기하에서의 플라즈마에 노출되면, 그것이 가령 금속은 물론 산화물이나 탄화물이었다고 해도, 표면에 부식 반응의 진행을 억제하기 위한 보호막이 생성되지 않아, 부식 반응이 끝없이 진행하게 된다. 이 점, 발명자가 지견한 바에 따르면, 이러한 환경 중에서도 주기율표 IIIa족에 속하는 원소, 즉 Sc나 Y, 원자 번호 57 내지 71의 원소 및 이들 산화물에 대해서는 양호한 내식성을 나타내는 것을 알 수 있었다.
- <73> 한편, 상기 CH 함유 가스 분위기에서는, 그 CH 자체에 강한 부식성은 없지만, F 함유 가스 분위기에서 진행되는 산화 반응과 완전히 반대의 환원 반응 분위기를 구성하므로, F 함유 가스 중에서 비교적 안정된 내식성을 나타낸 금속(합금)이나 금속 화합물도, 그 후 CH 함유 가스 분위기에 접하면 화학 결합력이 약해지는 경향이 있다. 따라서, CH 함유 가스에 접한 부분이, 다시 F 함유 가스 분위기에 노출되면, 초기의 안정된 화합물막이 화학적으로 파괴되어, 최종적으로는 부식 반응이 진행한다고 하는 현상을 초래한다.
- <74> 특히, 분위기 가스 종류의 변화에 더하여 플라즈마가 발생하는 환경에서는, F, CH 모두 전리(電離)하여 반응성이 강한 원자 형상의 F, C, H가 발생하므로, 부식성이나 환원성이 가속되어 플라즈마 에로전 작용이 한층 더 심해져, 부재 등의 표면으로부터 부식 생성물이 생성되기 쉬워진다.
- <75> 이와 같이 하여 생성된 부식 생성물은, 이 환경 중에서 증기화하거나, 또한 미세한 파티클이 되어 챔버 등의 플라즈마 처리 용기 내를 현저하게 오염시킨다.
- <76> 이 점, 본 발명에 관한 플라즈마 처리 장치를 이용하여 처리하는 방법에서는, 상기 F 함유 가스 분위기, F 함유 가스와 CH 함유 가스와의 혼합 가스 분위기 혹은 F 함유 가스 분위기와 CH 함유 가스 분위기가 번갈아 반복되는 엄격한 부식 환경하에 있어서의 부식 방지 및 에로전 대책으로서 유효하고, 부식 생성물의 발생 저지, 특히 파티클 발생의 억제에도 유효하다.
- <77> 그래서, 본 발명에서는 챔버 내에 배치되고, 피처리체를 플라즈마 처리할 때에 동시에 그 플라즈마에 노출되는 상기 부재 등의 표면에 대해, IIIa족에 속하는 원소를 포함하는 금속 산화물로 이루어지는 다공질층과, 이 다공질층 상에, 이 금속 산화물을 2차 변태시켜 얻어지는 2차 재결정층을 형성하여 이루어지는 복합 피막을 마련함으로써, 상기 부재 등의 부식 반응을 억제하는 것으로 하였다. 이 복합 피막은, 챔버 내의 부재 등의 전부에 형성해도 좋고, 특히 플라즈마 밀도가 높아 손실이 큰 부분만을 선택하여 형성해도 좋은 것은 물론이다.
- <78> 또한, 상기 F 함유 가스로서는, F<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 및 C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> 등, 일반식 C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>로 나타내어지는 가스 외에, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 및 CH<sub>3</sub>F 등의 CHF계 가스, HF계 가스, SF<sub>6</sub> 등의 SF계 가스나 CF<sub>2</sub>O 등의 CFO계로 나타내어지는 불소 가스와 O<sub>2</sub>와의 혼합 가스로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 이용하는 것이 바람직하다.
- <79> 또한, 상기 CH 함유 가스로서는, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> 등 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 가스 외에, NH<sub>3</sub> 등의 H 함유 가스나, 상기 CH 함유 가스 혹은 H 함유 가스와 O<sub>2</sub>와의 혼합 가스로부터 선택되는 1종 이상의 가스를 이용하는 것이 바람직하다.
- <80> 다음에, 발명자는 상기 챔버 내에 배치되는 부재 등의 표면에 형성하는 상기 복합 피막 형성용 재료, 특히 F 함유 가스나 CH 함유 가스의 분위기 중에서도 양호한 내식성이나 내환경 오염성을 나타내는 재료에 대해 검토하였다.

- <81> 그 결과, 상기 다공질층을 형성하기 위한 금속 산화물로서는, 주기율표의 IIIa족에 속하는 원소의 금속 산화물이, 다른 산화물에 비하면 부식 환경 중에 있어서 우수한 내할로겐 부식성, 내플라즈마 에로전성(부식 생성물의 파티클에 의한 내오염성)을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, IIIa족 원소의 금속 산화물이라 함은, Sc, Y 및 원자 번호가 57 내지 71인 란타노이드(La, Ce, Pr, Nb, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)의 산화물이며, 특히 란타노이드에 대해서는 La, Ce, Eu, Dy, Yb의 희토류 산화물이 적합한 것을 알 수 있었다. 본 발명에서는, 이들 금속 산화물을 단독 또는 2종 이상의 혼합물, 복산화물, 공정물로 된 것을 이용할 수 있다.
- <82> 본 발명에 있어서, 상기 금속 산화물로 이루어지는 다공질층을, 상기 부재 등의 표면에 소정의 두께로 피복 형성하는 방법으로서, 적합예로서 용사법을 이용한다. 그로 인해, 용사 처리에 있어서 IIIa족 원소의 금속 산화물을, 우선 분쇄에 의해 평균 입경이 5 내지 80  $\mu\text{m}$ 인 분립체로 이루어지는 용사 재료분으로 하고, 이 용사 재료분을 부재 등의 표면에 소정의 방법으로 용사하여, 50 내지 2000  $\mu\text{m}$  두께의 다공질(기공율 5 내지 20 % 정도)의 용사 피막으로 이루어지는 다공질층을 형성한다.
- <83> 이 다공질층의 두께는, 50  $\mu\text{m}$  미만에서는 상기 부식 환경하에서의 피막으로서의 성능이 충분하지 않고, 한편 이층의 두께가 2000  $\mu\text{m}$ 를 넘으면 용사 입자의 상호 결합력이 약해지는 데 더하여, 성막시에 발생하는 응력(입자의 급랭에 의한 체적의 수축 반응과 집적이 원인이라 생각됨)이 커져, 피막이 파손되기 쉬워진다.
- <84> 이러한 다공질층으로 이루어지는 용사 피막을 형성하는 방법으로서, 대기 플라즈마 용사법, 감압 플라즈마 용사법이 적합하지만, 물 플라즈마 용사법 혹은 폭발 용사법 등도 사용 조건에 따라서는 적용이 가능하다.
- <85> 또한, 상기 다공질층의 형성에 앞서, 부재 등의 표면에 미리 금속·합금, 세라믹스, 그들의 복합 재료인 서멧 중 어느 하나로 이루어지는 언더코트를 형성해 두어도 좋다. 이 언더코트의 형성에 의해, 다공질층과 기재(基材)의 밀착 강도가 높아지는 동시에, 부식성 가스의 기재로의 접촉을 저지할 수 있게 된다.
- <86> 상기 언더코트는, Ni 및 그 합금, Co 및 그 합금, Al 및 그 합금, Ti 및 그 합금, Mo 및 그 합금, W 및 그 합금, Cr 및 그 합금 등의 금속질의 피막이 바람직하고, 그 막 두께는 50 내지 200  $\mu\text{m}$  정도로 하는 것이 바람직하다.
- <87> 이 언더코트의 역할은, 부재 등의 표면을 상기 부식성 환경으로부터 차단하여 내식성을 향상시키는 동시에, 기재와 다공질층과의 밀착성의 향상을 도모하는 데 있다. 따라서, 이 언더코트의 막 두께는 50  $\mu\text{m}$  미만에서는 내식성이 충분하지 않을 뿐만 아니라 균일한 성막이 곤란하고, 한편, 200  $\mu\text{m}$ 보다 두껍게 해도 내식성의 효과가 포화한다. 이 언더코트에 이용하는 세라믹스로서는, 산화물이나 붕화물, 질화물, 규화물 등이 적합하고, 또한 이들 세라믹과 상기 금속·합금으로 이루어지는 서멧을 이용한 피막이라도 좋다.
- <88> 이러한 언더코트의 형성 방법으로서, 대기 플라즈마 용사법 및 감압 플라즈마 용사법 등 외에, 물 플라즈마 용사법 혹은 폭발 용사법 등의 용사법이라도 좋고, 또한 증착법 등에 의해 형성해도 좋다.
- <89> 본 발명에 관한 플라즈마 처리 장치의 처리 챔버 내 부재 등의 소재로서는, 알루미늄 및 그 합금, 티탄 및 그 합금, 스테인레스강, 그 밖의 특수 강, 니켈기 합금 등의 금속(이하, 합금을 포함하여 「금속」이라 함) 외에, 석영, 글래스화물, 탄화물, 붕화물, 규화물, 질화물 및 이들의 혼합물로 이루어지는 세라믹, 이들 세라믹과 상기 금속 등으로 이루어지는 서멧과 같은 무기 재료, 플라스틱 등을 이용할 수 있다. 또한, 이들 재료로 이루어지는 기재의 표면에, 금속 도금(전기 도금, 용융 도금, 화학 도금)한 것이나, 금속 증착막을 형성한 것 등도 이용할 수 있다.
- <90> 본 발명에 있어서 가장 특징적인 구성은, 플라즈마 처리 분위기 중에 직접 노출되는 부위, 부재 등의 표면에 대해 마련되는 상기 2차 재결정층의 존재이다. 이 2차 재결정층이라 함은, 상기 다공질층, 즉 다공질 용사 피막 상에 형성되는 것이며, 예를 들어 IIIa족 금속 산화물로 이루어지는 상기 다공질층의 최표층 부분을 2차 변태시켜 형성된 층이다.
- <91> 일반적으로, IIIa족 원소의 금속 산화물, 예를 들어 산화이트륨(이트리아 :  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )의 경우, 결정 구조는 정방정에 속하는 입방정이다. 그 산화이트륨(이하, 「이트리아」라 함)의 분말을 플라즈마 용사하면, 용융한 입자가 기체를 향해 고속으로 비행하는 동안에 초급랭되면서, 기재 표면에 충돌하여 퇴적할 때에, 그 결정 구조가 입방정(Cubic) 외에 단사정 주체(monoclinic)를 포함하는 혼정형의 결정 구조로 1차 변태를 한다. 이것이, 금속 산화물 다공질층이다. 그리고, 상기 2차 결정층이라 함은, 용사시에 초급랭됨으로써 1차 변태하여 사방정계의 결정과 정방정계의 결정을 포함하는 혼정 상태로 된 상기 금속 산화물 다공질층이, 다시 용사 처리에 의해 정방정계의 결정형으로 2차 변태한 층을 말한다.

- <92> 도4는,  $Y_2O_3$  용사 피막(다공질막), 이 피막을 전자 빔 조사 처리한 후의 피막 및 언더코트층을 갖는 복합 피막에 있어서의 표면 근방의 마이크로 조직 변화를 모식적으로 도시한 것이다. 도4의 (a)에 도시한 비조사 시험편에서는, 피막을 구성하고 있는 용사 입자가 각각 독립하여 존재하고, 표면의 거칠기가 큰 것을 알 수 있다. 한편, 도4의 (b)에 도시한 전자 빔 조사 처리에 의해, 상기 용사 피막 상에 마이크로 조직이 다른 새로운 층이 생성되어 있다. 이 층은, 상기 용사 입자가 서로 융합하고, 공극이 적은 치밀한 층으로 된 것이다. 또한, 도4의 (c)는 언더코트를 갖는 예를 도시하고 있다.
- <93> 또한, 전자 빔 조사에 의해 생성된 치밀층의 아래에는, 용사 피막 특유의 기공이 많은 피막이 존재하여, 내열 충격성이 우수한 층이 된다.
- <94> 도5는  $Y_2O_3$  용사 피막인 다공질층과, 하기의 조건으로 전자 빔 조사 처리함으로써 생성된 2차 재결정층의 XRD 측정 차트이다. 그리고, 도6 및 도7은  $Y_2O_3$  용사 피막(다공질층)을 전자 빔 조사 처리하기 전과 후의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 즉, 도6은 처리 전의 종축을 확대한 X선 회절 차트이고, 도7은 처리 후의 종축을 확대한 X선 회절 차트이다. 도6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 처리 전의  $Y_2O_3$  용사 피막에는, 단사정을 나타내는 피크가 특히 30 내지 35 °의 범위에서 관찰되고, 입방정과 단사정이 혼재하고 있는 모습을 알 수 있다. 이에 대해, 도7에 나타난 바와 같이 이  $Y_2O_3$  용사 피막을 전자 빔 조사 처리하여 얻어진 2차 재결정층은,  $Y_2O_3$  입자를 나타내는 피크가 샤프해지고, 단사정의 피크는 감쇠하고, 면 지수(202), (3/0) 등은 확인할 수 없게 되어 있어, 입방정뿐인 것을 알 수 있다. 또한, 이 XRD 시험은, 리가꾸 덴끼사제 RINT 1500 X선 회절 장치를 이용하여 측정된 것이다. X선 회절 조건은 다음과 같다.
- <95> 출력 : 40 kV
- <96> 주사 속도 : 20/분
- <97> 또한, 도4에 나타내는 부호 41은 기재, 42는 다공질층(용사 입자 퇴적층), 43은 기공(공극), 44는 입자 계면, 45는 관통 기공, 46은 전자 빔 조사 처리에 의해 생성된 2차 재결정층, 그리고 47은 언더코트이다. 또한, 레이저 빔 조사 처리에 의해서도, 광학 현미경을 이용하여 관찰한 결과, 전자 빔 조사면과 동일한 마이크로 조직 변화가 확인된다.
- <98> 이와 같이 본 발명에서는, 주로 1차 변태한 사방정계 주체의 결정 구조로 이루어지는 IIIa족 금속 산화물의 상기 다공질층을, 고에너지 조사 처리함으로써 상기 다공질층의 체적 용사 입자를 적어도 융점 이상으로 가열 처리하고, 이 층을 다시 변태(2차 변태)시켜, 그 결정 구조를 정방정계의 조직으로 복귀시켜 결정학적으로 안정화시키는 것으로 한 것이다.
- <99> 그와 동시에, 본 발명에서는 용사에 의한 1차 변태시에, 용사 입자 퇴적층에 축적된 열 변형이나 기계적 변형을 해방하여, 그 성상을 물리적, 화학적으로 안정시키고, 또한 용융에 수반되는 이 층의 치밀화와 평활화도 실현하는 것으로 한 것이다. 그 결과, 이 IIIa족 원소의 금속 산화물로 이루어지는 상기 2차 재결정층은, 용사한 상태의 층과 비교하여 치밀하고 평활한 층이 된다.
- <100> 따라서, 이 2차 재결정층은 그 기공율이 5 % 미만, 바람직하게는 2 % 미만인 치밀화층이 되는 동시에, 표면은 평균 거칠기(Ra)로 0.8 내지 3.0  $\mu\text{m}$ , 최대 거칠기(Ry)로 6 내지 16  $\mu\text{m}$ , 10점 평균 거칠기(Rz)로 3 내지 14  $\mu\text{m}$  정도가 되고, 상기 다공질층과 비교하여 현저하게 다른 층이 된다. 또한, 이 최대 거칠기(Ry)의 제어는, 내환경 오염성의 관점으로부터 결정된다. 그 이유는, 예칭 가공 분위기 중에서 여기된 플라즈마 이온이나 전자에 의해, 용기 내 부재의 표면이 깎아내어져, 파티클을 발생하는 경우에 그 영향은 표면의 최대 거칠기(Ry)의 값으로 잘 나타내어지고, 이 값이 크면 파티클의 발생 기회가 증대하기 때문이다.
- <101> 다음에, 상기 2차 재결정층을 형성하기 위해 행하는 고에너지 조사 방법에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서 채용하는 방법은, 전자 빔 조사 처리,  $CO_2$  레이저 및 YAG 레이저 등의 레이저 조사 처리가 적합하게 이용되지만, 이들 방법만으로 한정되는 것은 아니다.
- <102> (1) 전자 빔 조사 처리 : 이 처리의 조건으로서는, 공기를 배기한 조사실 내에, Ar 가스 등의 불활성 가스를 도입하고, 예를 들어 다음에 나타내는 바와 같은 조사 조건으로 처리하는 것이 추천된다.
- <103> 조사 분위기 : 0 내지 0.0005 Pa(Ar 가스)
- <104> 빔 조사 출력 : 0.1 내지 8 kW

- <105> 처리 속도 : 1 내지 30 mm/s
- <106> 물론, 이들 조건은 상기한 범위에 한정되는 것은 아니며, 적합한 2차 재결정층을 얻는 데 적합한 조건을 예시한 것이며, 본 발명의 소정의 효과가 얻어지는 한, 이러한 조건에만 한정되는 것은 아니다.
- <107> 전자 빔 조사 처리된 IIIa족 원소를 포함하는 금속 산화물은, 표면으로부터 온도가 상승하여 최종적으로는 용점 이상에 도달하여 용융 상태가 된다. 이 용융 현상은, 전자 빔 조사 출력을 크게 하거나, 조사 횟수를 증가시키거나, 또한 조사 시간을 길게 함으로써 점차 피막 내부에도 실현되어 가므로, 조사 용융층의 깊이는 이들 조사 조건을 바꿈으로써 제어 가능하다. 실용적으로는 1  $\mu\text{m}$  내지 50  $\mu\text{m}$ 의 용융 깊이가 있으면 본 발명의 상기 목적에 적합한 2차 재결정층이 된다.
- <108> (2) 레이저 빔으로서, YAG 결정을 이용한 YAG 레이저, 또한 매질이 가스인 경우에는 CO<sub>2</sub> 가스 레이저 등을 사용하는 것이 가능하다. 이 레이저 빔의 조사 처리로서는, 다음에 나타내는 조건이 추천된다.
- <109> 레이저 출력 : 0.1 내지 10 kW
- <110> 레이저 빔 면적 : 0.01 내지 2500 mm<sup>2</sup>
- <111> 처리 속도 : 5 내지 1000 mm/s
- <112> 상기한 전자 빔 조사 처리나 레이저 빔 조사 처리된 층은, 상술한 바와 같이 고온 변태하여 냉각시에 2차 재결정을 석출하고, 물리 화학적으로 안정된 결정형으로 변화하므로 피막의 개질이 결정 레벨의 단위로 진행된다. 예를 들어, 대기 플라즈마 용사법에 의해 형성한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막에서는, 상술한 바와 같이 용사 상태에서는 사방정 주체인 것에 대해, 전자 빔 조사 후에는 거의 입방정으로 변화된다.
- <113> 이하, 고에너지 조사 처리한 주기율표 IIIa족 원소의 금속 산화물로 이루어지는 2차 재결정층의 특징을 정리한다.
- <114> a. 고에너지 조사 처리되어 생성하는 2차 재결정층은, 하층의 1차 변태층인 금속 산화물 등으로 이루어지는 다공질층을 또한 2차 변태시킨 것, 혹은 그 하층의 산화물 입자는 용점 이상으로 가열되므로, 기공 중 적어도 일부가 소멸하여 치밀화된다.
- <115> b. 고에너지 조사 처리되어 생성하는 2차 재결정층이, 특히 하층의 금속 산화물로 이루어지는 다공질층을 또한 2차 변태시켜서 얻은 층인 경우, 특히 그것이 용사법으로 형성된 용사 피막인 경우, 용사시의 미용융 입자도 완전히 용융하고, 또한 표면이 경면 상태가 되므로, 플라즈마 에칭되기 쉬운 돌기물이 소멸하게 된다.
- <116> c. 상기 a, b의 효과에 의해, 상기 다공질층은 고에너지 조사 처리에 의해 생성하는 2차 재결정층으로 인해 관통 기공이 폐색되고, 이들 관통 기공을 통해 내부(기재)에 침입하는 부식성 가스가 없어져 내식성이 향상되는 동시에, 치밀화하고 있으므로 플라즈마 에칭 작용에 대해서도 강한 저항력을 발휘하고, 장시간에 걸쳐 우수한 내식성과 내플라즈마 에로전성을 발휘한다.
- <117> d. 상기 2차 재결정층은, 물리 화학적으로 안정된 결정이므로, 개질을 결정 레벨로 실현할 수 있다. 게다가, 이때 용사시에 도입된 열 변형도 동시에 해방되어 안정된 층이 된다.
- <118> e. 고에너지 조사 처리에 의해 생성된 2차 결정층의 두께는, 표면으로부터 1 내지 50  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 1  $\mu\text{m}$  미만에서는 성막의 효과가 없고, 한편 50  $\mu\text{m}$ 보다 두꺼운 경우에는 고에너지 조사 처리의 부담이 커지는 동시에, 성막의 효과가 포화하기 때문이다.
- <119> 또한, 하층의 다공질층은 내열 충격성이 우수한 층으로서 존재하지만, 이 층은 상층과의 사이에서 완충 작용을 담당하는 특징이 있다. 즉, 상층의 치밀질 2차 결정층에 가해지는 열 충격을 완화하는 작용을 통해, 피막 전체에 가해지는 서멀 쇼크를 완화시키는 효과가 있다. 이 의미에 있어서, 하층에 용사 피막으로 이루어지는 상기 다공질층을 갖고, 상층에 2차 재결정층을 적층하여 이루어지는 복합 피막의 경우, 이들 양 층의 복합적인 작용에 의해 상승적인 효과가 발생하여 피막의 내구성이 향상된다.
- <120> 또한, 상술한 바와 같이 높은 플라즈마 출력으로 에칭을 행하면, 챔버 내의 부재 등과 플라즈마와의 전위차가 커져, 부재 등에 피복한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 용사 피막이 부식되고, 그에 의해 생성된 부식 생성물의 파티클이, 피처리체의 표면에 낙하, 부착됨으로써 디바이스 불량률을 초래한다. 그러나, 본 발명의 플라즈마 처리 장치에서는, 부재 등의 표면에 형성된 피막의 내어로전성이 향상함으로써, 플라즈마 출력을, 부재 등과 플라즈마와의 전위차가 550 V 정도가 될 때까지 증가시킨 경우에 있어서도 파티클의 발생을 억제할 수 있게 된다. 또한, 상기 부재 등

과 플라즈마와의 전위차는, 도1의 고주파 전원(7)으로부터 적재대(5)에 인가되는 전력에 의해 제어되고, 바람직하게는 550 V 이하, 보다 바람직하게는 120 V 이상 550 V 이하로 한다.

- <121> <제1 실시예>
- <122> 도1에 도시한 플라즈마 처리 장치의 챔버 내벽 부재(알루미늄계 배플)의 표면에, IIIa족 금속 산화물의 예로서  $Y_2O_3$ (순도 95 질량% 이상)을 용사하여 피막 형성한 것(비교예 B)과,  $Y_2O_3$ 을 용사하여 피막 형성한 후, 그 표면에 전자 빔을 조사하여 2차 변태시켜 2차 결정층을 갖는 것(발명에 A)을 형성하였다. 각각의 챔버 내에, F 함유 가스 및 CH 함유 가스를 번갈아 반복하여 도입하여 플라즈마 처리를 행하고, 상기  $Y_2O_3$  용사 피막을 취약화시킨 후, 피플라즈마 처리체인 반도체 웨이퍼의 적재대에의 고주파 전력의 인가량을 제어함으로써, 챔버 벽 전위와 플라즈마와의 전위차를 200 V 내지 300 V까지 변화시키고, 각 전위차에서의 반도체 웨이퍼 상의 더스트(파티클)의 발생량을 측정하였다. 그 결과를 도2에 나타낸다.
- <123> 그 결과, 비교예 B에서는, 전위차의 증가에 수반하여 반도체 웨이퍼 기인의 더스트 외에, 피막(이트륨) 기인의 더스트가 발생한 데 반해, 발명에 A에서는 반도체 웨이퍼 기인의 더스트는 관찰되었지만, 피막 성분(이트륨) 기인의 파티클의 발생이 전혀 보여지지 않거나, 조금밖에 발생하지 않았다.
- <124> <제2 실시예>
- <125> 플라즈마 처리 용기 내벽 부재(알루미늄계의 하부 인슐레이터, 배플, 데포실드)와 플라즈마와의 전위차의 한계치[피막(이트륨) 기인의 더스트의 발생을 억제할 수 있는 범위]를 조사하기 위해, 제1 실시예와 마찬가지로 처리 용기 내벽 부재의 표면에,  $Y_2O_3$ 을 용사하여 피막 형성한 것(비교예 B)과,  $Y_2O_3$ 을 용사하여 피막 형성한 후, 또한 그 표면을 전자 빔 조사 처리하여 2차 변태시켜, 2차 결정층을 형성한 것(발명에 A)을 준비하였다. 각각의 처리 용기 내에, F 함유 가스 및 CH 함유 가스를 번갈아 반복하여 도입하여 플라즈마 처리를 행하고,  $Y_2O_3$  피막을 취약화시킨 후, 하부 전극으로의 고주파 전력의 인가량을 제어함으로써 부재 등과 플라즈마의 전위차를 변화시키고, 각 전위차에서의 반도체 웨이퍼 상으로의 더스트의 발생량을 측정하였다. 그 결과를 도3에 나타낸다.
- <126> 그 결과, 비교예 B에서는, 전위차의 증가에 수반하여, 그에 비례하여 이트륨 기인의 더스트가 증가한 데 반해, 발명에 A에서는 550 V의 시점에 있어서도 이트륨 기인의 더스트의 발생은 확인되지 않는다. 따라서, 본 발명의 플라즈마 처리 장치에 의해, 전위차를 최대 550 V까지 증가시킨 경우에 있어서도, 이트륨 기인의 더스트의 발생은 억제하는 것이 가능해지는 것을 알 수 있었다.
- <127> 본 발명의 기술은, 일반적인 반도체 가공 장치에 사용되는 부재, 부품 등은 물론, 오늘날 한층 더 정밀·고도의 가공이 요구되고 있는 플라즈마 처리 장치용 부재의 표면 처리 기술로서 이용된다. 특히, 본 발명은 F 함유 가스나 CH 함유 가스를 각각 단독으로 사용하는 장치 또는 이들 가스를 번갈아 반복하여 사용하는 가혹한 분위기 중에 있어서 플라즈마 처리하는 반도체 가공 장치의 데포실드, 배플 플레이트, 포커스 링, 상부·하부 인슐레이터 링, 실드 링, 벨로우즈 커버, 전극, 고체 유도체 등의 부재, 부품 등으로의 표면 처리 기술로서 적합하다. 또한, 본 발명은 액정 디바이스 제조 장치용 부재의 표면 처리 기술로서의 적용이 가능하다.

**발명의 효과**

- <128> 본 발명에 따르면, 부식성 가스 분위기 중에서 플라즈마 에칭 가공을 하기 위해 사용되는 챔버 자체의 플라즈마 분위기에 노출되는 부위, 부재 및 부품의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- <129> 또한, 부식성 가스 분위기 중에서의 부재 등의 표면에 형성한 피막의 내플라즈마 에로전성을 향상시킬 수 있다.
- <130> 또한, 높은 플라즈마 출력하에 있어서도 부식 생성물의 파티클의 발생을 방지할 수 있는 플라즈마 처리 방법을 제안할 수 있다.

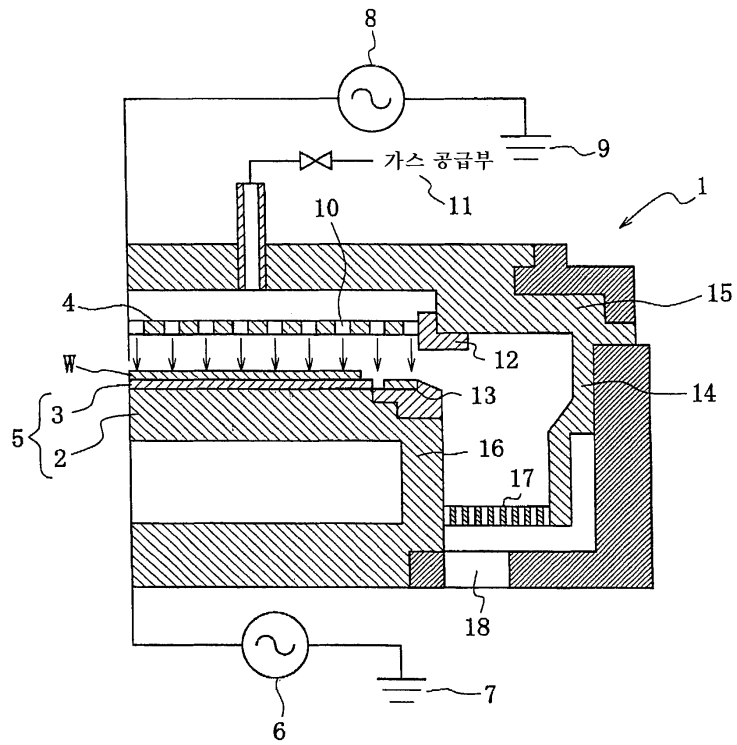
**도면의 간단한 설명**

- <1> 도1은 본 발명의 일 실시 형태의 플라즈마 처리 장치의 개략 구성을 도시하는 도면.
- <2> 도2는 처리 챔버 내 부재 등에 가해지는 전위와,  $Y_2O_3$  기인의 더스트(파티클) 발생량과의 관계를 나타내는 도면.
- <3> 도3은 처리 챔버 내 부재 등에 가해지는 전위와,  $Y_2O_3$  기인의 더스트(파티클) 발생량과의 관계를 나타내는 도면.

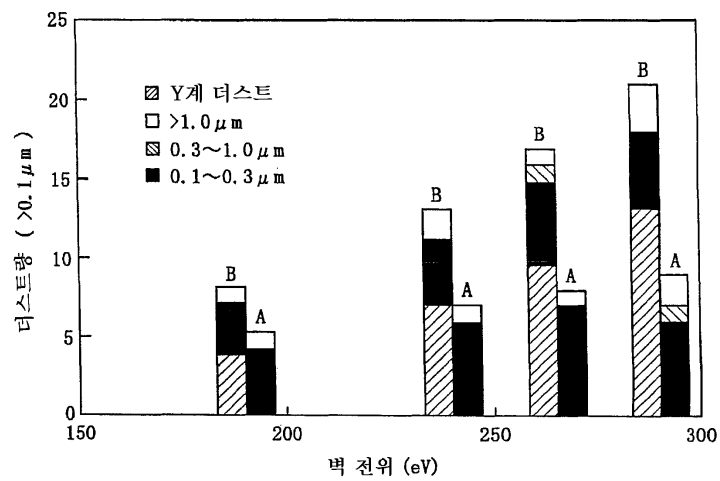
- <4> 도4의 (a)는 종래 기술에 따른 방법에 의해 형성된 피막을 갖는 단면도, 도4의 (b)는 본 발명 방법에 의해 최외층에 2차 재결정층을 형성하여 이루어지는 부재, 및 도4의 (c)는 언더코트를 갖는 부재의 부분 단면도.
- <5> 도5는  $Y_2O_3$  용사 피막(다공질층)과 전자 빔 조사 처리에 의해 형성되는 2차 재결정층의 X선 회절도.
- <6> 도6은  $Y_2O_3$  용사 피막(다공질층)의 전자 빔 조사 처리 전의 상태의 X선 회절도.
- <7> 도7은  $Y_2O_3$  용사 피막(다공질층)의 전자 빔 조사 처리 후의 상태의 X선 회절도.
- <8> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <9> 1 : 챔버
- <10> 2 : 하부 전극
- <11> 3 : 정전 척
- <12> 4 : 상부 전극
- <13> 5 : 적재대
- <14> 6, 8 : 정합기
- <15> 7, 9 : 고주파 전원
- <16> 10 : 가스 토출 구멍
- <17> 11 : 가스 공급부
- <18> 12 : 실드 링
- <19> 13 : 포커스 링
- <20> 14 : 테포지션 실드
- <21> 15, 16 : 인슐레이터
- <22> 17 : 배플 플레이트

도면

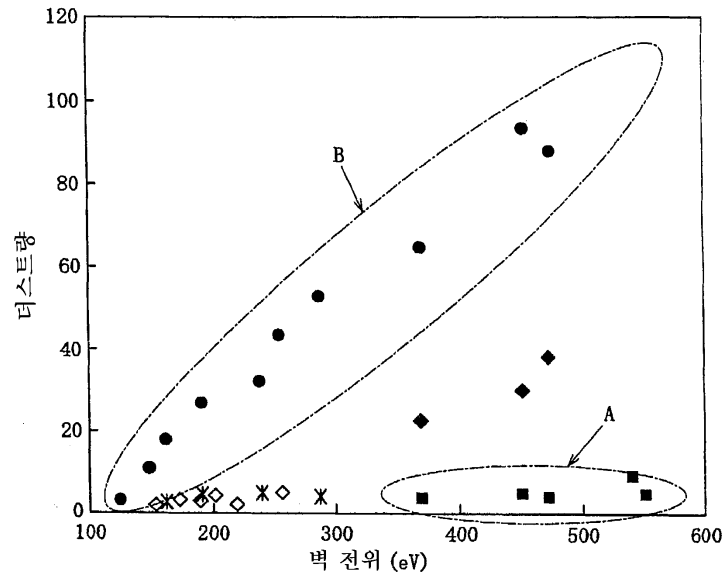
도면1



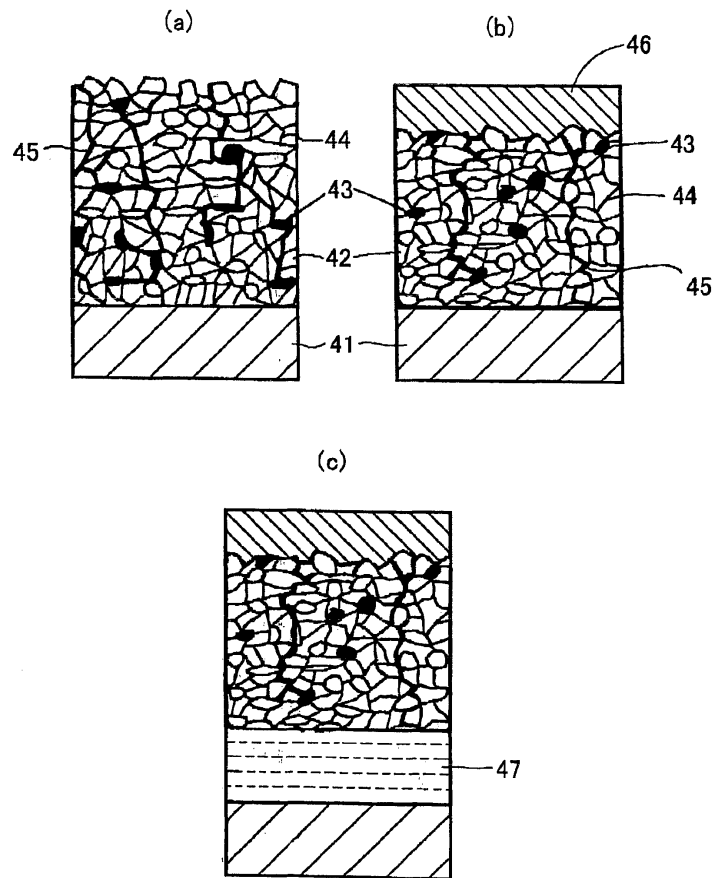
도면2



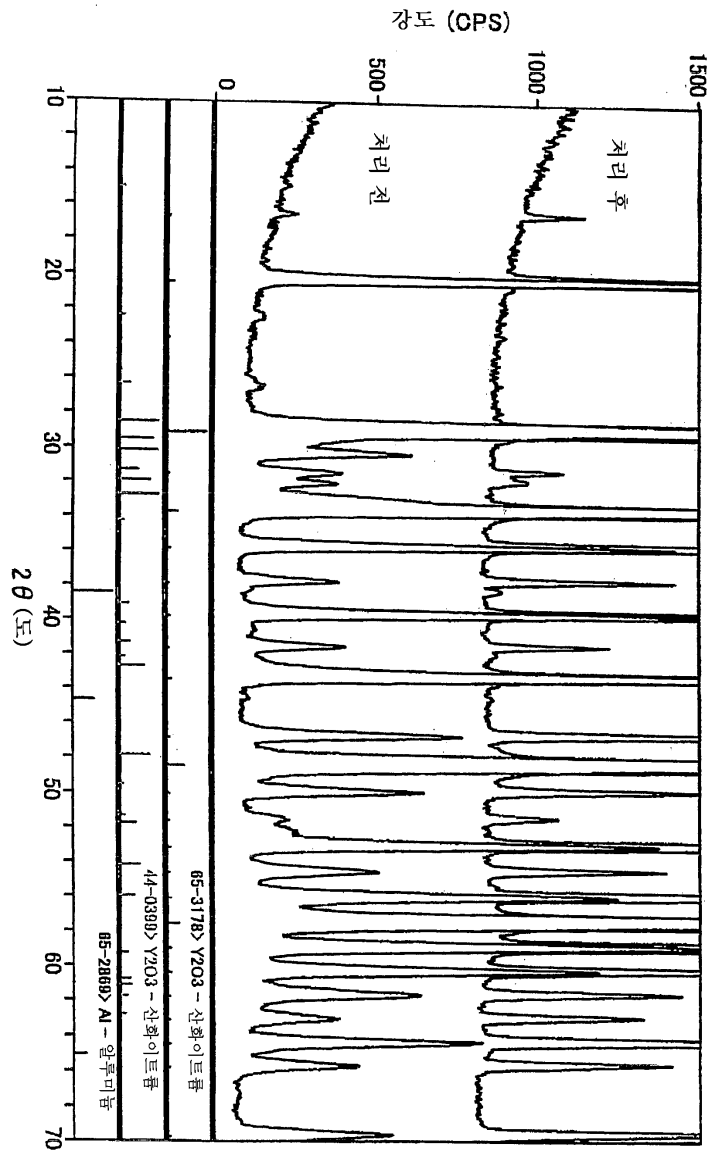
도면3



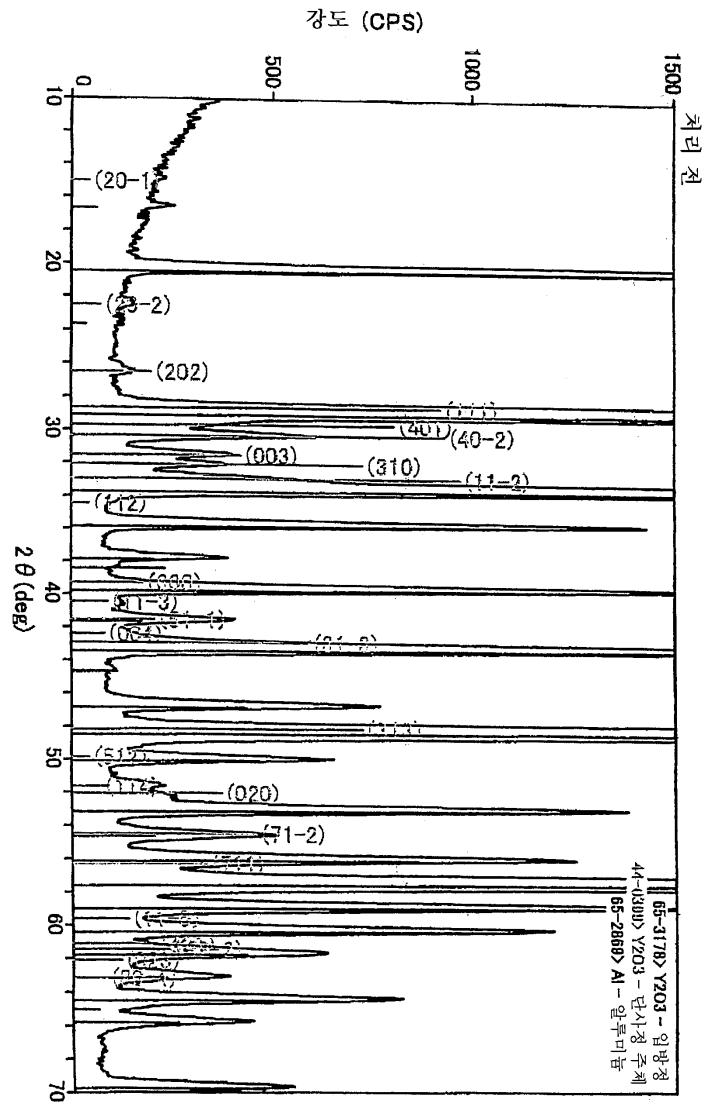
도면4



도면5



도면6



도면7

