

明 細 書

発明の名称： プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラズマプロセスによる微細化が進み、エッチング加工によりウエハ上に形成される線幅は20nm又はそれ以下が要求されるようになってきている。これに応じて、プラズマプロセスにおいて以前は問題にならなかった大きさの微小パーティクルが問題となってきている。特に、60nm以下の微小パーティクルがウエハに形成されたパターン上に落ちると、例えば線幅20nmのラインがショートしたり、その後のエッチング加工や堆積工程等の障害になりラインを形成できなくなる、いわゆるキラーディフェクト（*Killer Defect*）となる。これにより、ウエハ内で設計通りの電気的特性が得られなくなる領域が生じ、生産性が低下する。よって、近年の微細加工の要求とともに従来は問題にならなかった微小パーティクルに対する低減の要求も以前と比べて非常に厳しくなっている。

[0003] 一般に、エッチング処理装置のチャンバ（処理容器）はアルミニウム等の金属で形成されている。プラズマプロセス中、チャンバ内の表面部分はプラズマに晒される。よって、チャンバ壁の基材のプラズマに晒される面は耐プラズマ性部材で被覆され、プラズマによりチャンバ内壁が削れてパーティクルが発生することを抑制している。

[0004] 耐プラズマ性部材としては、近年、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜が多く使用されている。この状態でチャンバ内にCF系のガスを供給すると、酸化イットリウム Y_2O_3 がCF系のガスと反応し、酸化イットリウム Y_2O_3 が消耗してしまうという課題があった。

[0005] そこで、特許文献1では、チャンバ内のプラズマに晒される面を、耐プラズマ性部材であるフッ化イットリウム YF_3 で被覆することが提案されている

。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-252209号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1は、CF系のガスをチャンバ内に供給した場合の耐プラズマ性部材の消耗を課題と捉えて、チャンバ内のプラズマに晒される面をフッ化イットリウムで被覆することを提案する。また、近年の微細化技術に対して、特許文献1が出願された10年以上前においては、形成されるパターンは今日のようなオーダーで微細加工することは不可能であり技術背景がまったく異なる。よって、特許文献1では、CF系のガス以外のガスも含まれるプラズマガスをチャンバ内に供給した場合に、60nm以下の微小パーティクルの発生を抑えることにより、微小パーティクルがいわゆるキラディフェクトとなる課題をいかにして解決するかについては考えられていない。

[0008] 上記課題に対して、ハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入するプラズマプロセスにおいて、微小パーティクルの発生を抑制することが可能な、プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、高周波電力によりガスをプラズマ化し、該プラズマの作用により被処理体をプラズマ処理するプラズマ処理装置であって、減圧可能な処理容器と、前記処理容器内に設けられ、被処理体を載置する載置台を兼ねた下部電極と、前記処理容器に設けられ、前記下部電極と対向するように配置された上部電極又はアンテナ電極と、前記処理容器内にハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入するガス供給源と、前記上部電極、前記アンテナ電極又は前記下部電極の少な

くともいずれかの電極へプラズマ生成用の高周波電力を印加する高周波電力源と、を備え、前記プラズマに晒される前記処理容器内の面のうち、少なくとも前記被処理体の載置位置より前記上部電極側、前記アンテナ電極又は前記下部電極側の高さにある面の一部又は全部はフッ化化合物で被膜されていることを特徴とするプラズマ処理装置が提供される。

[0010] また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、減圧可能な処理容器と、前記処理容器内に設けられ、被処理体を載置する載置台を兼ねた下部電極と、前記処理容器に設けられ、前記下部電極と対向するように配置された上部電極又はアンテナ電極と、前記処理容器内にガスを導入するガス供給源と、前記上部電極、前記アンテナ電極又は前記下部電極の少なくともいずれかの電極へプラズマ生成用の高周波電力を印加する高周波電力源と、を備えるプラズマ処理装置用のプラズマ処理方法であって、前記プラズマに晒される前記処理容器内の面のうち、少なくとも前記被処理体の載置位置より前記上部電極、前記アンテナ電極又は前記下部電極の高さにある面の一部又は全部がフッ化化合物で被膜されている処理容器内に、前記ガス供給源からハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入する工程と、前記高周波電力源から前記処理容器内にプラズマ生成用の高周波電力を供給する工程と、前記プラズマ生成用の高周波電力により前記ガスをプラズマ化し、該プラズマの作用により前記載置台上の被処理体をプラズマ処理する工程と、を含むことを特徴とするプラズマ処理方法が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入するプラズマプロセスにおいて、微小パーティクルの発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]第1実施形態に係るプラズマ処理装置の概略構成図。

[図2]第1実施形態に係るプラズマ処理の順番に関する説明図とプラズマ処理装置のウエハ処理枚数とパーティクル数を比較例と比較した図。

[図3]第1実施形態に係るプラズマ処理装置のウエハ処理枚数とエッチングレートと比較例と比較した図。

[図4]第1実施形態と比較例のICP-Mass及びEDXの分析結果を示した表。

[図5]イットリアYのパーティクル発生の原理を説明するための図。

[図6]希土類酸化物の物性データを示した図。

[図7]第1実施形態においてイットリアYの発生源検出のための実験の説明図。

[図8]図7の実験結果を示した図。

[図9]YF₃の溶射皮膜の密着力の実験結果及び実験方法の構成図を示した図。

[図10]第2実施形態に係るプラズマ処理装置の概略構成図。

[図11]第2実施形態の変形例に係るプラズマ処理装置の概略構成図。

[図12]第2実施形態に係るプラズマ処理の順番に関する説明図とプラズマ処理装置のウエハ処理枚数とパーティクル数を比較例と比較した図（0.06 μm以上の場合）。

[図13]第2実施形態に係るプラズマ処理の順番に関する説明図とプラズマ処理装置のウエハ処理枚数とパーティクル数を比較例と比較した図（0.035 μm以上の場合）。

[図14]第2実施形態と比較例のICP-Mass及びEDXの分析結果を示した図。

[図15]第2実施形態においてイットリアYの発生源検出のための実験の説明図。

[図16]図15の実験結果を示した図。

[図17]第1及び第2実施形態に係る溶射皮膜例を示した図。

[図18]第1及び第2実施形態に係る溶射皮膜例を示した図。

[図19]第1及び第2実施形態に係る溶射皮膜例を示した図。

[図20]各材料の耐プラズマ性を示した図。

[図21]各材料の削れ量の比率を示した図。

[図22] Y_2O_3 の溶射皮膜の表面に形成される $Y-F-O$ 層の透過電子顕微鏡TEMの画像を示した図。

[図23] YF_3 の溶射皮膜の表面に形成される $Y-F-O$ 層の透過電子顕微鏡TEMの画像を示した図。

[図24]一実施形態に係る異なる表面粗さの YF_3 の溶射皮膜を再結晶化した表面SEM像を示した図。

[図25]一実施形態に係る異なる表面粗さの YF_3 の溶射皮膜を再結晶化した表面SEM像を示した図。

[図26]一実施形態に係る異なる断面気孔率の YF_3 の溶射皮膜を再結晶化した断面SEM像を示した図。

[図27]一実施形態に係る異なる断面気孔率の YF_3 の溶射皮膜を再結晶化した断面SEM像を示した図。

[図28]一実施形態に係る YF_3 の溶射皮膜の気孔率と白点、剥離の発生状況を示した表。

[図29]一実施形態に係る YF_3 の溶射皮膜の再結晶化した表面SEM像に発生した白点を説明するための図。

[図30]一実施形態に係る YF_3 の溶射皮膜の再結晶化した表面SEM像に発生した白点を説明するための図。

[図31]一実施形態に係る YF_3 、 Y_2O_3 の溶射皮膜の $Y-O-F$ 層を比較した図。

[図32]一実施形態に係る YF_3 、 Y_2O_3 の溶射皮膜の $Y-O-F$ 層をスパッタした結果を比較した図。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0014] <はじめに>

近年、プラズマプロセスによる微細化が進み、エッチング加工により半導体ウエハ（以下、ウエハと称呼する。）上に形成される線幅は20nm又はそれ以下が要求されている。これに応じて、プラズマプロセスにおいて以前は問題にならなかった微小パーティクルの問題が生じている。60nm以下の微小パーティクルがパターン上に落ちると、例えば線幅20nmのラインがショートしたり、その後のエッチング加工や堆積工程等の障害になりラインを形成できなくなる、いわゆるキラーディフェクト（Killer Defect）となる。いわゆるキラーディフェクト（Killer Defect）の問題である。これによれば、ウエハ内で設計通りの電気的特性（Yield）が得られなくなり生産性が低下する。よって、近年の微細加工の要求とともに微小パーティクルの低減及び撲滅の要求も以前と比べて非常に厳しくなっている。

[0015] プラズマプロセス中、チャンバ内はプラズマに晒される。よって、チャンバ壁の基材のプラズマに晒される面は耐プラズマ性部材で被覆され、これにより、プラズマによりチャンバ壁がアタックされ、パーティクルが発生することを抑制している。耐プラズマ性部材としては、近年、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜が多く使用されている。

[0016] しかしながら、発明者らの研究により、いわゆるキラーディフェクトの50%以上がイットリアYに起因するパーティクルであることがわかってきた。そのため、チャンバ内の部材の酸化イットリウム Y_2O_3 による溶射表面の改善、もしくは、イットリウムYの代替材料の要求が高まっていた。

[0017] そこで、以下に説明する本発明の実施形態では、ハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入するプラズマプロセスにおいて、微小パーティクルの発生を抑制することが可能な、プラズマ処理装置について説明する。

[0018] なお、以下の説明では、ハロゲン含有ガスの一例として、フッ化イットリウム YF_3 を挙げて説明する。最初に第1実施形態にて、図1に示した構成のプラズマ処理装置について、図2～図9を参照しながら、チャンバ内のプラズマに晒される面にフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜を形成した場合に発

生するパーティクルの実験結果と考察を行う。次に、第2実施形態にて、図10及び図11に示した構成のプラズマ処理装置について、図12～図16を参照しながら、チャンバ内のプラズマに晒される面にフッ化イットリウム YF_3 による溶射皮膜を形成した場合に発生するパーティクルの実験結果と考察を行う。最後に、図17～図21を参照しながら、フッ化イットリウム YF_3 による溶射皮膜のバリエーション、及びフッ化イットリウム YF_3 の代替材料となり得る材料について考察する。

[0019] <第1実施形態>

[プラズマ処理装置の概略構成]

まず、本発明の第1実施形態に係るプラズマ処理装置10の概略構成について、図1を参照しながら説明する。図1は、第1実施形態に係るプラズマ処理装置10の概略構成を示した縦断面図である。

[0020] プラズマ処理装置10は、たとえばアルミニウムまたはステンレス鋼等の金属製の円筒型の処理容器（チャンバ）12を有している。処理容器12は接地されている。処理容器12の上部は開口され、その開口には絶縁体14を介して上部電極16が装着されている。これにより、処理容器12の開口を閉塞する蓋部が形成される。さらに、上部電極16は、載置台20との対向面を構成しかつ多数のガス孔15aを有する電極板15と、この電極板15を着脱自在に支持し、導電性材料、例えばアルミニウムからなる水冷構造の電極支持体17とによって構成されている。電極板15は、例えばSi、SiC、石英等で形成されている。上部電極16には、図示しない整合器を介して高周波電力源18が接続されている。高周波電力源18は、たとえば60MHzのプラズマ生成用の高周波電力を上部電極16に印加する。これにより、高周波電力源18からの高周波電力は載置台20とシャワーヘッド30との間に容量的に印加される。

[0021] なお、高周波電力源18は、処理容器12に設けられた電極にプラズマ生成用の高周波電力を印加する電源の一例である。本実施形態では、高周波電力を印加する電極は上部電極16であるが、プラズマ生成用の高周波電力を

印加する電極は、上部電極 16 であっても下部電極（載置台 20）であってもよい。

[0022] 処理容器 12 内には、半導体ウエハ W（以下、ウエハ W と称呼する）を載置する載置台 20 が設けられている。載置台 20 は例えばアルミニウムからなり、図示しない絶縁性の保持部を介して処理容器 12 に支持されており、上面にはウエハ W を静電吸着力で保持するための静電チャック 22 が設けられている。静電チャック 22 は、DC 電源 24 からの直流電流が、静電チャック 22 内の電極板 22a に印加されることによりクーロン力でウエハ W をチャック上に吸着保持する。静電チャック 22 上にはウエハ W が載置される。ウエハ W の周縁部近傍には、フォーカスリング 26 が設けられている。フォーカスリング 26 が石英で形成されている場合、プラズマに晒されるフォーカスリング 26 の上面には、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜 27 が形成される。

[0023] 載置台 20 には、図示しない整合器を介して高周波電力源 28 が接続されている。高周波電力源 28 は、たとえば 13.56 MHz のバイアス用の高周波電力を載置台 20 に印加する。このようにして載置台 20 は下部電極としても機能する。処理容器 12 の天井部に設けられた上部電極 16 には多数のガス孔 15a が形成されている。ガス供給源 32 から出力されたプラズマガスは、多数のガス孔 15a から処理容器 12 内に供給される。これにより、上部電極 16 はシャワーヘッド 30 としても機能する。

[0024] 処理容器 12 の側壁と載置台 20 の側壁との間には排気路 34 が形成されている。排気路 34 の途中にはバッフル板 36 が設けられ、ガスの流れを整えるようになっている。排気路 28 は、図示しない排気装置に接続され、真空ポンプを用いて処理容器 12 内の処理空間を所定の真空度まで減圧する。

[0025] 処理容器 12 の側壁には、デポシールド上部 38U、デポシールド下部 38L、ウエハ W の搬入出口を開閉するシャッター 40 が取り付けられている。ウエハ W の載置位置より上部電極 16 側の処理容器側面にデポシールド上部 38U が取り付けられ、ウエハ W の載置位置より上部電極 16 側と反対側

の側面にデポシールド下部38Lが取り付けられている。載置台20の側壁には、リングボトムシールド42が取り付けられている。デポシールド上部38U、デポシールド下部38L、シャッター40、リングボトムシールド42の表面には YF_3 の溶射皮膜43が形成されている。本実施形態では、デポシールド上部38U、デポシールド下部38Lと分けられているが、デポシールドは上下に分割していなくてもよい。

[0026] 処理容器12内において、シャワーヘッド30と載置台20との間のプラズマ生成空間には、高周波電力源18により鉛直方向のRF電界が形成される。高周波の放電により、静電チャック22の表面近傍に高密度のプラズマが生成される。生成されたプラズマの作用により、処理容器12内では、ウエハWにエッチング処理が施される。

[0027] [パーティクルの発生検証]

(パーティクルの数)

かかる構成のプラズマ処理装置10を用いて、発生するパーティクル数について検証した。ここでは、図2の「a」に示したように、まず、チャンバ（処理容器）内のウェットクリーニング等を含むチャンバのメンテナンス後、ダミーウエハへのプラズマ処理とウエハレスドライクリーニング（WLDC）とを行うセットを25枚のダミーウエハについて繰り返す。その後、クリーニング用ウエハ等を使用した通常のドライクリーニング（DC）を行い、NPPC（Non Plasma Particle Cleaning）を行う。NPPCは、パージガスを真空装置内に流入および排気させながら高電圧電源から高電圧を断続的に処理容器内に投入する動作であり、処理容器をクリーニングするために行われる。ダミーウエハのレシピは2ステップから構成され、ダミーウエハの処理ガスとして、1ステップ目はCF系ガス／CHF系ガス／Arガス／ O_2 ガスが供給され、2ステップ目は N_2 ／ N_2 のガスが供給される。ウエハレスドライクリーニング（WLDC）及びドライクリーニング（DC）では、Ar／ O_2 のガスが供給される。これにより、処理容器12のプラズマ

に晒される面は、フッ化→還元→酸化のサイクルを繰り返す。

[0028] 以上のプラズマ処理をウエハが2000枚処理されるまで繰り返した結果

を図2の「b」のグラフに示す。グラフの横軸はウエハ枚数、縦軸は0.0

6 μm 以上のパーテイクルが発生した個数である。この結果によれば、酸化

イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜の場合、1000枚以上で0.06 μm 以上

のパーテイクルが急増したのに対して、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜

の場合、2000枚目のウエハ処理であっても0.06 μm 以上のパーテイクルは1〜3個で安定し、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜のように急増

することはなかった。この結果から、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の

場合、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜よりパーテイクルレベルは低く安

定していることがわかった。特に、1000枚目以降、酸化イットリウム Y_2O_3

ではパーテイクルが加速度的に増えるが、フッ化イットリウム YF_3 では

安定して低いレベルに抑えられていることが証明された。

[0029] (エッチングレート)

つぎに、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合と酸化イットリ

ウム Y_2O_3 を用いた場合とを比較してプラズマ処理のエッチングレート

に差異が生じるか否かを検証した。図3にその結果を示す。グラフの横軸は

ウエハ枚数、縦軸はエッチングレート E/R (nm/min) である。ここ

では、S: C膜をエッチングしている。

[0030] この結果によれば、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合と酸

化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合とでは、エッチングレート E/R はほぼ

同じであった。これによれば、フッ化イットリウム YF_3 からフッ素系ガスが

ウエハに供給されることによってエッチングレート E/R が上昇することも

見られなかった。したがって、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜を用いた

場合にも、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜を用いた場合と作成されたフ

ロセスレシビに対するフロセス変更は不要であり、酸化イットリウム Y_2O_3

の溶射皮膜を用いた場合と作成されたフロセスレシビをそのまま、フッ化イ

ットリウム YF_3 の溶射皮膜を用いた場合のフロセスレシビとして用いること

ができることがわかった。

[0031] (ICP-Mass及びEDX分析)

つぎに、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合と酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合とをICP-Mass（誘導結合プラズマ質量分析装置）及びEDX（エネルギー分散型X線分光法：Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）を用いて分析した。分析結果を図4に示す。

[0032] ICP-Massでは、ウエハの表面を溶解してウエハ表面の汚染度をICP-Massで測る分析方法により、ウエハ上に存在するパーティクルの全体量を知ることができる。ただし、一つ一つのパーティクルの組成まで知ることはできない。ICP-Massの分析結果によれば、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合も酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合も、分析値に大きな差はなかった。よって、ウエハの処理枚数が増えても、ウエハの表面全体のパーティクル数にそれほど大きな変動はないことがわかった。これについては、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合も酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合も、そもそも溶射自体の方法や膜厚は同じため、溶射時の表面積は同じになる。表面積が同じであれば、高周波電力をオンして生成されたプラズマが溶射皮膜の表面をスパッタするとき汚染レベルは通常同じになり、変化しないと考えられる。また、ICP-Massは原子レベルに近いイットリアYを検出できるため、小さい分子や原子レベルのイットリアYを検出した結果であると予測される。

[0033] 一方、EDXでは、パーティクルにX線を当てて、 $0.06\mu m$ 以上のパーティクルそのものを分析する方法であり、パーティクルの組成をも知ることができる。図4の分析結果によれば、溶射皮膜に酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合、ウエハの処理枚数が増えると、全パーティクル数に対するイットリウムYのパーティクル数（すなわち、Yの寄与度）が増えることがわかった。

[0034] これに対して、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合、ウエハ

の処理枚数が増えてもイットリアYのパーティクルはそれに応じて増加する傾向はなく、Yは存在しないか、存在したとしても1枚のウエハ上にわずか1個程度であった。これによれば、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いれば、パーティクルの個数も少ないし、特にパーティクル中のイットリアYの個数も非常に少ないことが証明された。なお表中央に示した平均値(Ave SS Result)は、10枚のウエハにて検出された $0.06\mu m$ 以上のパーティクルの平均値を示している。例えば、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合であって25枚目のウエハを処理した場合、発見された合計のパーティクル数10は、10枚のウエハにて発見された合計のパーティクル数「153」に対する今回のパーティクル数「10」を示す。

[0035] これにより、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合には、溶射皮膜に酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合に比べてウエハの処理枚数が増えても全パーティクル数に対するイットリウムYのパーティクル数（すなわち、Yの寄与度）が増える傾向はなく、また、絶対値としても非常にパーティクル数が少なく、2000枚のどの処理ウエハに対してもイットリウムYのパーティクル数は1枚のウエハ上に0又は1個という結果を得ることができた。

[0036] (イットリアYのパーティクル発生の原理)

ここで、イットリアYのパーティクル発生の原理について、図5を参照しながら説明する。図5の上段は、処理容器内のプラズマに晒される面が酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜で形成されている場合を示し、図5の下段は、処理容器内のプラズマに晒される面がフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜で形成されている場合を示す。また、いずれの場合も左側から右側に向かってハロゲン含有ガス（ここでは、フッ素系）のプラズマにより最表層がどのように変質するかを示している。

[0037] 上段に示した酸化イットリウム Y_2O_3 の場合、フッ素系のプラズマに晒されると、酸化イットリウム Y_2O_3 はそもそも酸化膜であることから、プラズ

マ中のフッ素により還元され、最表層がフッ化して $Y-O-F$ 層となる。

[0038] 図6の希土類酸化物の物性データを参照すると、希土類酸化物 Y_2O_3 の密度は $5.03 (g/cm^3)$ であるのに対して希土類フッ化物 YF_3 の密度は $4.01 (g/cm^3)$ である。この物性データから、イットリアの酸化膜がフッ化してイットリアのフッ化物に変質すると変質層の密度は小さくなることがわかる。このとき、変質した $Y-O-F$ 層の体積は膨張する。そうすると、 $Y-O-F$ 層の表面にひずみが出来てクラックやクラック同士の擦れが生じ、 $Y-O-F$ のパーティクルが発生する。このような状態で酸化、フッ化を繰り返すことによりイットリア Y のパーティクルが発生する。

[0039] これに対して、下段に示したフッ化イットリウム YF_3 の表面はそもそもフッ化している。そのため、フッ素系のプラズマに晒されて最表面がフッ化しても最表層の体積は膨張しない。よって、フッ化イットリウム YF_3 の表面にクラックやクラック同士の擦れは生じない。さらに、 $Y-F$ の結合エネルギーは、 $Y-O$ の結合エネルギーより高いため、 YF_3 の表面は酸化され難い。発明者らが行った、透過電子顕微鏡TEMによる実験結果によれば、図22に示した酸化イットリウム Y_2O_3 では変質された $Y-O-F$ 層の厚さは約30nmであったのに対して、図23に示したフッ化イットリウム YF_3 では変質された $Y-O-F$ 層の厚さは20nm以下であった。この実験結果からもフッ化イットリウム YF_3 が酸化イットリウム Y_2O_3 より変質されにくく、安定した層でありパーティクルが生じにくいことがわかる。

[0040] 以上から、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜では、フッ素系のプラズマに晒されるとクラックやクラック同士の擦れが生じてイットリア Y の発塵源となるが、フッ化イットリウム YF_3 の表面はフッ素系のプラズマに晒されてもクラックやクラック同士の擦れが発生しないため発塵源となり難いことが実験的にも理論的にも明らかになった。

[0041] また、前述の通り、フッ化イットリウム YF_3 では $Y-O-F$ 層の厚さは20nm以下であるため、その変質層からパーティクルが生じたとしてもそのサイズは、20nmより小さくなる。20nmより小さいパーティクルは、

現状の微細加工では、例えば線幅 20 nm のラインをショートさせる、いわゆるキラーデфекトとはならない。

[0042] (イットリア Y の発生源検出)

次に、発明者らは、プラズマ処理装置 10 に設けられた耐プラズマ性部材であるデポシールド上部、シャッター、デポシールド下部、バッフル板、リングボトムシールドに形成された酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射面からカバーを外して各部材の酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射面を一つずつ露出することにより、イットリア Y の発生源を検出した。

[0043] すなわち、図 7 に示したように、(1) すべての面で酸化イットリウム Y_2O_3 が露出している状態から、(2) すべての面をカバーしすべての面で酸化イットリウム Y_2O_3 が露出していない状態にし、その後、(3) リングボトムシールドの酸化イットリウム Y_2O_3 表面だけを露出させた状態、(4) 更にバッフル板の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態、(5) 更にデポシールド下部の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態、(6) 更にシャッターの酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態、(7) 更にデポシールド上部の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態（つまり、(1) の状態と同じ）、と順に酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射面を一つずつ露出させる。これによりイットリア Y の発生源を検出する。

[0044] 図 8 は、図 7 の (1) ~ (7) の順で各部材の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた場合の EDX による分析結果を示す。全体のパーティクルに対するイットリア Y のパーティクルの割合を寄与率で示す。これによれば、その他で示した部材（ここでは、リングボトムシールド、バッフル板、デポシールド下部）の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出した状態でフッ素系プラズマに暴露させたとき、全体のパーティクルに対するイットリア Y のパーティクルの割合は 26% であった。更に (6) のシャッターの酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態でフッ素系プラズマに暴露させたとき、全体のパーティクルに対するイットリア Y のパーティクルの割合は 29% とわずかに上昇した。更に (7) のデポシールド上部の酸化イットリウム Y_2O_3

表面を露出させた状態でフッ素系プラズマに暴露させたとき、全体のパーティクルに対するイットリアYのパーティクルの割合は87%と急上昇した。

[0045] 以上の結果から、図1に示した構成のプラズマ処理装置では、上部電極に60MHzのプラズマ生成用の高周波電力を印加する場合であってギャップA（Gap A：上部電極の電極板15から静電チャック22の上面までの距離）が後述するプラズマ処理装置（図10）より広い場合、主なパーティクルの発生源はデポシールド上部であることがわかった。この結果から、プラズマによりデポシールド上部がスパッタされ、主にここから落ちてきたイットリアYのコンタミネーションが発生していることがわかった。

[0046] よって、本発明の各実施形態では、処理容器内のプラズマに晒される面のうち、少なくともウエハの載置位置よりプラズマ生成用の高周波電力が印加される電極側の高さ又は前記電極の対向電極側にある面の一部又は全部をフッ化化合物で被膜する必要があるが、図1に示した構成のプラズマ処理装置では、少なくともデポシールド上部をフッ化化合物で被膜する必要があることがわかった。これにより、イットリアYのパーティクルの発生を概ねなくすることができる。

[0047] （皮膜表面、気孔率）

また、発明者らは、酸化イットリウム Y_2O_3 及びフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の表面及び断面を走査型電子顕微鏡SEM（scanning electron microscope）で観察した。その結果、両溶射皮膜の表面状態は同等であった。また、酸化イットリウム Y_2O_3 の気孔率は3.3%、フッ化イットリウム YF_3 の気孔率は2.1%であった。よって、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜のほうが若干緻密であることがわかった。以上から、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜は酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜に対して遜色ない同等以上の良質の膜であることが検証された。

[0048] （ YF_3 の溶射皮膜の密着力）

更に、発明者らは、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の密着力について引っ張り試験を行った。図9の右に示したモデルには、引っ張り試験に用い

られた検体の構造が示されている。その検体を用いた引っ張り試験によりフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の密着力の実験結果が、図9の表に示されている。

[0049] 図9のモデルに示したように、検体の構造としては、アルミ基材上を酸化イットリウム Y_2O_3 又はフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜（例えば、 $300 \sim 350 \mu m$ ）で覆い、その上に接着剤をつけて、接着剤上の相手基材と溶射皮膜とを接着する。この状態で上下を引っ張り、溶射皮膜とアルミ基材との境界での破断位置A、溶射皮膜層間破断位置B、溶射皮膜と接着剤界面での破断位置Cにおいて、破断があったかどうかを確認した。

[0050] その結果、図9の表に示したように、5回の実験のすべてにおいて破断位置Aで破断が生じ、破断応力は酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜の場合が平均で $9.1 MPa$ 、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の場合が平均で $10.8 MPa$ という結果となった。以上から、破断応力の平均からすると、両皮膜の強度は同じであることがわかった。

[0051] 以上に説明したように、本実施形態によれば、図1に示したように、処理容器12と、処理容器12内にてウエハWを載置する載置台20と、処理容器12内にハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入するガス供給源32と、処理容器12に設けられた上部電極16にプラズマ生成用の高周波電力を印加する高周波電力源18と、プラズマ生成用の高周波電力によりハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスをプラズマ化し、該プラズマの作用により載置台20上のウエハWをプラズマ処理する手段と、を備えたプラズマ処理装置10において、プラズマに晒される処理容器12内の面のうち、少なくともウエハWの載置位置より上部電極16側の高さにある面の一部又は全部はフッ化合物で被膜されているという特徴を有する。

[0052] また、本実施形態に係るプラズマ処理装置10では、プラズマに晒される処理容器12内の面のうち、少なくともウエハWの載置位置より上部電極16側の高さにある面のいずれかにはフッ化合物の溶射皮膜が形成されるが、図8の結果からデポシールド上部38Uが最も好ましいことがわかった。

デポシールド上部 38 U の他、デポシールド下部 38 L、シャッター 40、バッフル板 36 及びリングボトムシールド 42 の少なくともいずれかのプラズマに晒される面がフッ化化合物で被覆されてもよい。また、載置台 20 に載置されるウエハ W の周縁部を覆う絶縁リング 27 の上面がフッ化化合物で被覆されてもよい。また、その他のチャンバ壁面がフッ化化合物で被覆されてもよい。

[0053] 処理容器内のプラズマに晒される面がフッ化イットリウム YF_3 又は酸化イットリウム Y_2O_3 で形成されている場合、ハロゲン含有ガス（ここでは、フッ素ガス）及び酸素ガスを含むガスから生成されたプラズマにより、最表層は $Y-F-O$ 層に変質される。このとき、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜の場合、最表面に形成される $Y-F-O$ 層はその下層の酸化イットリウム Y_2O_3 より密度が小さいため体積膨張する。そうすると、前述したとおり、 $Y-O-F$ 層の表面にひずみが出来てクラックやクラック同士の擦れが生じ、 $Y-O-F$ のパーティクルが発生する。このような状態で酸化、フッ化を繰り返すことによりイットリア Y のパーティクルが発生する。

[0054] これに対して、本実施形態に係るプラズマ処理装置 10 によれば、処理容器内のプラズマに晒される面にはフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜が形成されている。フッ化イットリウム YF_3 の最表層は、ハロゲン含有ガス（ここでは、フッ素ガス）及び酸素ガスを含むガスから生成されたプラズマにより、 $Y-F-O$ 層に変質される。最表面に形成される $Y-F-O$ 層はその下層のフッ化イットリウム YF_3 より密度が大きいため体積膨張しない。よって、フッ化イットリウム YF_3 の表面にクラックやクラック同士の擦れは生じない。さらに、 $Y-F$ の結合エネルギーは、 $Y-O$ の結合エネルギーより高いため、フッ化イットリウム YF_3 の表面は酸化され難い。以上の理由からフッ化イットリウム YF_3 の表面は安定し、図 2 の「b」のグラフに示したようにウエハ上のパーティクルの発生を 0 個又は 1, 2 個と極端に減らすことができる。

[0055] また、ハロゲン含有ガス（ここでは、フッ素ガス）及び酸素ガスを含むガ

スから生成されたプラズマにより変質した、 $Y-F-O$ 層は、フッ化イットリウム YF_3 が変質される場合、 20 nm 以下の厚さである。このため、変質した $Y-F-O$ 層からパーティクルが生じたとしてもそのサイズは 20 nm より小さくなる。 20 nm より小さいパーティクルは、現状の微細加工では、例えば線幅 20 nm のラインをショートさせる、いわゆるキラーディフェクトとはならない。これにより、本実施形態に係るプラズマ処理装置10によれば、ハロゲン含有ガス（ここでは、フッ素ガス）及び酸素ガスを含むガスを導入するプラズマプロセスにおいて、微小パーティクルの発生を0に近い数まで抑制することができる。

[0056] <第2実施形態>

[プラズマ処理装置の概略構成]

次に、本発明の第2実施形態に係るプラズマ処理装置50の概略構成について、図10を参照しながら説明する。図10は、第2実施形態に係るプラズマ処理装置50の概略構成を示した縦断面図である。第2実施形態に係るプラズマ処理装置50は、Magnetron RIEプラズマ処理装置として構成されており、たとえばアルミニウムまたはステンレス鋼等の金属製の円筒型の処理容器52を有している。処理容器52は接地されている。

[0057] 処理容器52内には、ウエハWを載置する載置台60が設けられている。載置台60は例えばアルミニウムからなり、図示しない絶縁性の保持部を介して処理容器52に支持されている。載置台60の上面にはウエハWを静電吸着力で保持するための静電チャック62が設けられている。静電チャック62は、DC電源64からの直流電流が、静電チャック62内の電極板62aに印加されることによりクーロン力でウエハWをチャック上に吸着保持する。静電チャック62上にはウエハWが載置される。静電チャック62の少なくとも側面は、プラズマが入り込み、プラズマに晒されるため、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜67が形成されている。フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜67は、静電チャック62の側面だけでなく、静電チャック62の上面や全面に設けられてもよい。特に、静電チャック62の上面は、ウエ

ハルスドライクリーニングWLCDの場合に、プラズマに晒されるため、静電チャック62の上面にフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜を形成することによりイットリアYのパーテイクル発生を抑えることができる。

[0058] 載置台60には、図示しない整合器を介して高周波電力源68が接続されている。高周波電力源68は、たとえば13.56MHzのプラズマ生成用の高周波電力を載置台60に印加する。このようにして載置台60は下部電極としても機能する。図示しないガス供給源は、ハロゲン含有ガス及び酸素系ガスを含むガスを処理容器12内に供給する。

[0059] 処理容器52の側壁と載置台20の間には排気路74が形成されている。排気路74の上部にはバッフル板76が設けられ、ガスの流れを整えるようになっている。バッフル板76は、ウエハWや静電チャック62と概ね同じ高さに配設されている。排気路74は、図示しない排気装置に接続され、真空ポンプを用いて処理容器52内の処理空間を所定の真空度まで減圧する。

[0060] 処理容器52の側壁には、デポシール78、ウエハWの搬入出口を開閉するシャッター80が取り付けられている。載置台20の側壁には、リングボトムシール782が取り付けられている。バッフル板76、デポシール78、シャッター80、天井面84（上部電極）は例えばアルミニウムからなりプラズマに晒される表面にはフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜90が形成されている。

[0061] 処理容器52の周囲には、環状または同心状に延在する磁石92が上下に配置されていて、磁力によりプラズマを制御する。処理容器52内において、天井面84と載置台60との間のプラズマ生成空間には、高周波電力源68により鉛直方向のRF電界が形成される。高周波の放電により、静電チャック62の表面近傍に高密度のプラズマが生成される。生成されたプラズマの作用により、処理容器52内ではウエハWにエッチング処理が施される。

[0062] (プラズマ処理装置の概略構成／変形例)

図11に示したプラズマ処理装置50では、天井面84（上部電極）の下

面であってウエハWと対向する位置にシリコンで形成された円板状部材94が設けられている点が図10に示したプラズマ処理装置50と異なる。円板状部材94にフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜は形成されていない。

[0063] ただし、この場合にも上部電極のシリコンで形成された円板状部材94周辺部のプラズマに晒される面にフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜を形成すれば、イットリアYを含むパーティクルの発生をより確実に低減することができる。また、上部電極がシリコンで形成されている場合、上部電極が石英の場合より汚染レベルは2桁 ($E+10 \text{ atm/cm}^2$) 程度小さくなる。それでもイットリアYがウエハに付着する場合がある。この場合には、更にデポシールドにフッ化イットリウム YF_3 の溶射被膜を形成することが有効である。

[0064] (ギャップ)

図10及び図11に示したいずれのプラズマ処理装置50も、天井面84、円板状部材94から載置台60までのギャップBは狭く、図1に示したプラズマ処理装置10におけるギャップAの1/4程度である。ギャップが広い図1のプラズマ処理装置10では、プラズマ生成用の高周波電力が印加される上部電極に対してプラズマから見たグラウンド面は、ウエハWより上側であってプラズマ生成空間の主に側面、すなわち、デポシールド上部にあった。そのため、図8の実験結果からもわかるように、デポシールド上部からのイットリアYのパーティクル発生が支配的であった。

[0065] 一方、このようにギャップが狭いプラズマ処理装置50の場合、下部電極と上部電極とが近いため、ギャップが広い図1のプラズマ処理装置10と比べてイットリアYの発生源はプラズマ生成用の高周波電力を印加する下部電極(載置台60)の対向電極である上部電極が支配的であると考えられる。

[0066] [パーティクルの発生検証]

(パーティクルの数)

以上の予測の下、第2実施形態に係るプラズマ処理装置50を用いて、パーティクル数を検証した。ここでは、図12の「a」のプラズマ処理の順番

に関する説明図に示したように、まず、チャンバ（処理容器）内のウェットクリーニング等を含むチャンバのメンテナンス後、処理容器内の雰囲気を整え（シーズニング）、25枚のダミーウエハにプラズマ処理を行う。その後NPPC（Non Plasma Particle Cleaning）を行う。ダミーウエハのレシピは1ステップから構成され、ダミーウエハの処理ガスとして CHF_3 ／ CF_4 ／Ar／ O_2 のガスが供給される。ドライクリーニング（DC）では、 O_2 のガスが供給される。これにより、処理容器12のプラズマに晒される面は、フッ化→酸化のサイクルを繰り返す。

[0067] 以上のプラズマ処理を繰り返した結果を図12の「b」のグラフに示す。グラフの横軸はウエハ枚数、縦軸は0.06 μm 以上のパーティクルが発生した個数である。この結果によれば、第1実施形態の場合と同様に、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射被膜を形成した場合、1500枚以上で0.06 μm 以上のパーティクルが急増したのに対して、フッ化イットリウム YF_3 の溶射被膜を形成した場合、2000枚目のウエハの処理後であっても0.06 μm 以上のパーティクルは1, 2個で安定し、 Y_2O_3 のように急増することにはなかった。この結果から、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の場合、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜よりパーティクルレベルは低く安定していることがわかった。特に、1500枚目以降、酸化イットリウム Y_2O_3 ではパーティクルが加速的に増えるが、フッ化イットリウム YF_3 では安定して低いレベルに抑えられていることが証明された。

[0068] 図12の「b」のグラフが0.06 μm 以上のサイズのパーティクルについての実験結果を示したのに対して、図13の「b」に示したグラフは、0.035 μm 以上のサイズのパーティクルについての実験結果を示す。図13の「b」に示したグラフの横軸はウエハ枚数、縦軸は0.035 μm 以上のパーティクルが発生した個数である。なお、図13の「b」のグラフは、図13の「a」に示したプラズマ処理の順番にウエハを処理した結果を示す。図13の「a」に示したプラズマ処理の順番は、図12の「a」に示した

プラズマ処理の順番と同じであるため、ここでは説明を省略する。

[0069] この結果によれば、 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの場合と同様に、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射被膜の場合、 1500 枚以上で $0.035\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクルが急増したのに対して、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の場合、 2000 枚目のウエハの処理後であっても $0.035\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクルは $1\sim3$ 個で安定し、酸化イットリウム Y_2O_3 のように急増することはなかった。この結果からも、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜の場合、酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射皮膜よりパーティクルレベルは低く安定していることがわかった。

[0070] (EDX及びICP-Mass分析)

つぎに、第2実施形態に係るプラズマ処理装置50においても、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合と酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合とをICP-Mass及びEDXを用いて分析した。図14にその結果を示す。

[0071] ICP-Massの分析結果では、第1実施形態の場合と同様に、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合も酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合も、分析値に大きな差はなかった。よって、ウエハの処理枚数が増えても、ウエハの表面全体のパーティクル数にそれ程変動はないことがわかった。

[0072] 一方、EDXでは、溶射皮膜に酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合、ウエハの処理枚数が増えると、全パーティクル数に対するイットリウムYのパーティクル数（すなわち、Yの寄与度）が増えることがわかった。これに対して、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合、ウエハの処理枚数が増えてもYのパーティクルはそれに応じて増加する傾向はなく、イットリウムYは存在したとしても一枚のウエハ上に1個程度であった。これによれば、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いれば、パーティクルの個数も少ないし、パーティクル中のイットリウムYの個数も非常に少ないことが証明された。

[0073] これにより、第2実施形態に係るプラズマ処理装置50においても、第1実施形態と同様に、溶射皮膜にフッ化イットリウム YF_3 を用いた場合には、溶射皮膜に酸化イットリウム Y_2O_3 を用いた場合に比べてウエハの処理枚数が増えても全パーティクル数に対するイットリウムYのパーティクル数（すなわち、Yの寄与度）が増える傾向はなく、また、絶対値としても非常にパーティクル数が少なく、2000枚の処理ウエハに対してイットリウムYのパーティクル数は一枚のウエハ上に0又は1、2個という結果を得ることができた。

[0074] （イットリアYの発生源検出）

次に、発明者らは、第2実施形態においても、プラズマ処理装置50の耐プラズマ性部材であるデポシールド、シャッター、バッフル板、上部電極に形成された酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射面を一つずつ露出することにより、イットリアYの発生源を検出した。

[0075] すなわち、図15に示したように、（1）すべて面で酸化イットリウム Y_2O_3 が露出している状態から、（2）すべての面をカバーしすべての面で酸化イットリウム Y_2O_3 が露出していない状態にし、その後、（3）シャッターの酸化イットリウム Y_2O_3 表面のみを露出させた状態、（4）更にデポシールドの酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態、（5）更にバッフル板の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態、（6）更に上部電極の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態（つまり、（1）の状態と同じ）、と順に酸化イットリウム Y_2O_3 の溶射面を一つずつ露出させる。これによりイットリアYの発生源を検出する。

[0076] 図16に、図15の（1）～（6）の順で各部材の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた場合のEDXによる分析結果を示す。これによれば、（3）のシャッターの酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出した状態でフッ素系プラズマに暴露させてもイットリアYは検出されなかった。次に、（4）のデポシールドの酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態でフッ素系プラズマに暴露させたとき、全体のパーティクルに対するイットリアYのパーテ

ィクルの割合は0.29%と極わずかであった。更に(5)のバッフル板の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態でフッ素系プラズマに暴露させたとき、全体のパーティクルに対するイットリアYのパーティクルの割合は0.88%と極わずかであった。更に(6)の上部電極の酸化イットリウム Y_2O_3 表面を露出させた状態でフッ素系プラズマに暴露させたとき、全体のパーティクルに対するイットリアYのパーティクルの割合は98.5%と急上昇した。

[0077] 以上の結果から、図10に示した構成のプラズマ処理装置50では、下部電極に13.56MHzのプラズマ生成用の高周波電力を印加する場合であってギャップAが第1実施形態に係るプラズマ処理装置(図1)より狭い場合、パーティクルの発生源のほとんどは上部電極であることがわかった。つまり、プラズマ生成用の高周波電力を印加する電極(ここでは下部電極)の対向電極は上部電極であり、上部電極がスパッタされるため、イットリアYのコンタミネーションのほとんどが上部電極から発生していることがわかった。

[0078] よって、本発明の各実施形態では、処理容器内のプラズマに晒される面のうち、少なくともウエハの載置位置よりプラズマ生成用の高周波電力が印加される電極側又は前記電極の対向電極側の高さにある面の一部又は全部をフッ化化合物で被膜する必要があるが、図10に示した構成のプラズマ処理装置では、少なくとも上部電極をフッ化化合物で被膜する必要があることがわかった。これにより、イットリアYのパーティクルの発生を概ねなくすることができる。

[0079] 以上に説明したように、本実施形態によれば、図10及び図11に示したように、処理容器52と、処理容器52内にてウエハWを載置する載置台60と、処理容器52内にハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入する図示しないガス供給源と、処理容器52に設けられた下部電極(載置台60)にプラズマ生成用の高周波電力を印加する高周波電力源68と、プラズマ生成用の高周波電力によりハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスをプラズ

マ化し、該プラズマの作用により載置台 20 上のウエハ W をプラズマ処理する手段と、を備えたプラズマ処理装置 10 において、プラズマに晒される処理容器 52 内の面のうち、少なくともウエハ W の載置位置より上部電極 84, 94 側の高さにある面の一部又は全部はフッ化化合物で被膜されているという特徴を有する。

[0080] また、本実施形態に係るプラズマ処理装置 10 では、プラズマに晒される処理容器 52 内の面のうち、バッフル板より電極側又は前記電極の対向電極側の高さにある面の一部又は全部はフッ化化合物で被覆されていてもよいが、被覆される面としては、図 15 及び図 16 の結果から上部電極 84, 94 が最も好ましいことがわかった。なお、上部電極 84, 94 の他、デポシールド、シャッター、バッフル板の少なくともいずれかのプラズマに晒される面がフッ化化合物で被覆されてもよい。また、静電チャック 62 の側面、又は側面と上面がフッ化化合物で被覆されてもよい。また、その他のチャンバ壁面がフッ化化合物で被覆されてもよい。

[0081] 以上、第 1 及び第 2 実施形態では、ギャップの大きさが約 4 倍異なるプラズマ処理装置について、処理容器内のプラズマに晒される部材にフッ化イットリウム YF_3 の溶射被膜を形成した場合について説明した。

[0082] しかしながら、プラズマ処理装置は、図 1 や図 10 や図 11 に示した構成に限られない。よって、処理容器内のプラズマに晒される面のうち、いずれの面をフッ化化合物で被膜するかは、載置台から処理容器の天井面までのギャップに応じて決定することができる。

[0083] (バリエーション 1)

次に、第 1 及び第 2 実施形態に係るフッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜例について、図 17～図 19 を参照しながら説明する。図 17～図 19 に示したように、フッ化イットリウム YF_3 の溶射皮膜にはさまざまなバリエーションが存在する。例えば、図 17 では、処理容器のチャンバ壁等を構成する Al 基材 110 の直上に陽極酸化処理されたアルミナ Al_2O_3 120 を被覆し、その上部に酸化イットリウム Y_2O_3 130 を溶射により形成し、最表層に

フッ化イットリウム YF_3 100の溶射皮膜を形成する。ここでは、酸化イットリウム Y_2O_3 130の厚さは190 μm 、フッ化イットリウム YF_3 100の厚さは10 μm である。このように溶射被膜を酸化イットリウム Y_2O_3 130とフッ化イットリウム YF_3 100とで形成する場合、全体の厚さ200 μm に対して、フッ化イットリウム YF_3 100の厚さは200 μm 未満であってもよい。より好ましくは、全体の厚さ200 μm に対して、フッ化イットリウム YF_3 100の厚さは100 nm~50 μm であり、残りが酸化イットリウム Y_2O_3 130で形成されてもよい。

[0084] また例えば、図18では、処理容器のチャンバ壁等を構成するAl基材110の直上に陽極酸化処理されたアルミナ Al_2O_3 120を被覆し、その直上にフッ化イットリウム YF_3 100の溶射皮膜を形成する。ここでは、フッ化イットリウム YF_3 100の厚さは200 μm である。

[0085] また例えば、図19のように、Al基材110の直上にフッ化イットリウム YF_3 100の溶射皮膜を直に形成してもよい。ここでは、フッ化イットリウム YF_3 100の厚さは200 μm である。

[0086] このように、フッ化イットリウム YF_3 100は、金属の基材上に直接又は1以上の絶縁物の被膜を介して最表層に形成されてもよい。また、フッ化イットリウム YF_3 100は、Alの基材の直上に形成されてもよいし、パーツの耐電圧によって酸化イットリウム Y_2O_3 膜又はアルミナ Al_2O_3 膜の下地の上に形成されてもよい。

[0087] これによれば、フッ化イットリウム YF_3 100を最表層に形成することによりイットリアYを含むパーティクルを抑えることができる。特に、図18のように、溶射被膜を酸化イットリウム Y_2O_3 130とフッ化イットリウム YF_3 100との2層構造とすることにより、コストと耐圧を従来品に合わせることができるため実装が容易になる。

[0088] (バリエーション2)

以上の各実施形態では、フッ化化合物として、フッ化イットリウム YF_3 を例に挙げて説明したが、各実施形態に係るプラズマ処理装置には、他のフッ

化合物を用いることもできる。例えば、フッ化合物を形成する材料は、希土類元素、Ca及びMgを含むアルカリ土類元素のフッ化合物であってよい。

[0089] フッ化イットリウム YF_3 以外の溶射材料としては、フッ素耐性のあるシ

アメタルフッ化合物を用いることができる。フッ化合物を形成する材料は、Y、Ce、Eu、Sm、Yb、Dy、Gd、Ca、Mgのいずれかの材料を含有するフッ化合物であってもよい。例えば、図6のデータによれば、希土類酸化物 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 に対して、希土類フッ化物 YF_3 、 CeF_3 、 SmF_3 、 EuF_3 、 GdF_3 、 DyF_3 、 ErF_3 、 YbF_3 は、すべて密度が小さい。すなわち、これらの化合物で形成された溶射被膜は体積膨張しない。よって、上記パーテイクル発生の原理から、これらの化合物で形成された溶射被膜はクランクやクランク同士の擦れが生じないためパーテイクルの発生を効果的に抑えることができる。例えば、Yに替えてCe、Sm、Yb含有フッ化合物を用いることができる。具体的には、体積膨張せず、酸化イ

ットリウム Y_2O_3 と同等又はそれ以上のフッ素耐性のある SmF_3 、 GdF_3 、 DyF_3 、 YbF_3 等を使用することが好ましい。なお、図6の出典は、(1) 希土類の科学、足立 吟也、科学同人(1999年)、及び、(2) 最新酸化物便覧、物理的科学的性質 サムソノフ監修(1978年)である。

[0090] 図20には、シマメタル溶射膜の耐フッ素性評価が示されている。ここ

では、 $CF_4/Ar/O_2$ のガスを供給し、処理容器内がクリーニングされたフッ素条件下にて10時間のフッ素フロセス実行後、レーザ変位計にて段差を計測する。図20は、1時間当たりの削れ量(エッチングレート)を示す。特に、図20の耐フッ素性の指標となる材料の削れ量を比較すると、

Dy_2O_3 、 Yb_2O_3 が最も削れにくく耐フッ素性が高い。よって、これらのフッ化合物である DyF_3 、 YbF_3 を使用するとイットリウムYのパーテイクルを抑えるとともにフッ素のフタックに対して消耗しにくくなるため好ましい。ただし、 GdF_3 、 SmF_3 も Y_2O_3 と比べて削れ量がほぼ同等で

あるため、実用化可能な耐プラズマ性を有しており、フッ化イットリウム YF_3 に替えてプラズマ処理装置に使用することができる。

[0091] また、図 21 を参照すると、各棒グラフは、単結晶シリコン Si の削れ量を 100 としたときの単結晶シリコン Si に対する各物質の削れ量の比率を示す。これによれば、酸化イットリウム Y_2O_3 の削れ量の比率に対して、 Ce_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 は Yb_2O_3 にと同等又はそれ以下の削れ量の比率を示した。よって、フッ化イットリウム YF_3 に替えてプラズマ処理装置に使用できると考えられる。また、アルカリ土類元素の Ca のフッ化化合物 CaF_2 についても、単結晶シリコン Si に対する削れ量が小さいため耐プラズマ性が高い物質であり、かつイットリア Y を含むパーティクルを抑制するために適した物質であることがわかる。 MgF_2 についても同様の効果が期待できる。

[0092] よって、フッ化化合物を形成する材料は、 YF_3 であってもよいし、 Y を含まないフッ化化合物であってもよい。フッ化化合物を形成する材料に Y を含まない場合には、言うまでもなくイットリア Y のパーティクルは皆無になる。

[0093] また、フッ化化合物を形成する材料は、 Al 、 Si のフッ化化合物であってもよい。

[0094] (YF_3 の溶射皮膜についての実験)

上記各実施形態に係る YF_3 の溶射皮膜について実験を行った。最初に、 YF_3 の溶射皮膜の表面粗さ R_a についての実験を行った。図 24 及び図 25 は、一実施形態において異なる表面粗さ R_a の YF_3 の溶射皮膜を電子ビーム等のエネルギー線を用いて溶融後、再結晶化した表面 SEM 像の一例を示す。図 24 は、表面粗さ R_a が 10.2 の場合の表面 SEM 像である。図 25 は、表面粗さ R_a が 5.4 の場合の表面 SEM 像である。図 24 の表面粗さ R_a が 10.2 の場合、再結晶化した YF_3 の溶射皮膜の表面に緻密化していない欠陥部分 T が発生している。一方、図 25 の表面粗さ R_a が 5.4 の場合、再結晶化した YF_3 の溶射皮膜の表面は緻密化しており滑らかである。

- [0095] 以上の実験結果から、 YF_3 の溶射皮膜の表面が粗いと、 YF_3 の溶融、再結晶化が均一に行われず、緻密化されない部分が発生することがわかった。よって、溶融前の YF_3 の溶射皮膜の表層はある程度緻密化している必要があり、図24及び図25の結果に基づき、 YF_3 の溶射皮膜の表面粗さ R_a は7.0以下が好ましいことが見出された。
- [0096] 次に、 YF_3 の溶射皮膜の気孔率について実験した。図26及び図27は、一実施形態において異なる断面気孔率の YF_3 の溶射皮膜を再結晶化した断面SEM像の一例を示す。図26は、 YF_3 の溶射皮膜の断面気孔率が12.8%の場合の断面SEM像である。図27は、 YF_3 の溶射皮膜の断面気孔率が3.2%の場合の断面SEM像である。図26の断面気孔率が12.8%の場合、再結晶化した YF_3 の溶射皮膜の一部に剥がれRが生じている。一方、図27の断面気孔率が3.2%の場合、再結晶化した YF_3 の溶射皮膜の表層は緻密化しており滑らかで剥がれ等の欠陥は生じていない。以上の実験結果から、溶融化する前の YF_3 の溶射皮膜の気孔率が大きいと、 YF_3 の溶融により気孔と気孔とが繋がった状態で再結晶化され、その結果、 YF_3 の溶射皮膜の一部に空洞が生じ、剥がれRが発生することがわかった。
- [0097] 更に、 YF_3 の溶射皮膜の気孔率と白点、剥離の発生との関係を検証するための実験を行った。その結果を図28に示す。これによれば、気孔率が3~7%では、 YF_3 の溶射皮膜の表層に白点又は剥離はなかった。一方、気孔率が9~15%では、 YF_3 の溶射皮膜の表層に白点や剥離が発生していた。
- [0098] 白点の発生の有無の一例を、例えば図29及び図30に示す。図29及び図30はいずれも、 YF_3 の溶射皮膜を電子ビームを用いて溶融後、再結晶化した表層のSEM像の一例である。図29は白点が発生していない場合、図30は白点Sが発生している場合を示す。溶融前の YF_3 の溶射皮膜に緻密でない部分があると、電子ビームを照射した際に YF_3 の溶射皮膜に溶融しない部分が生じ、再結晶化後、その部分が緻密でない領域として YF_3 の溶射皮膜の表層に残る。白点Sは、その緻密でない領域が YF_3 の溶射皮膜の表面に現れたものである。このように白点Sを有する YF_3 の溶射皮膜は、脆く、パー

ティクルが生じ易く、プラズマ耐性に劣る。

[0099] (YF₃の溶射皮膜のプラズマによる改質についての実験)

更に、YF₃の溶射皮膜のプラズマによる改質について実験を行った。Y₂O₃の溶射皮膜のプラズマによる改質についての実験と比較しながら考察する。図31は、ハロゲン含有ガスとしてCF₄ガス、O₂ガスの順に各ガスから生成されたプラズマに暴露した後のYF₃の溶射皮膜とY₂O₃の溶射皮膜との比較結果を示した図である。

[0100] 図31の最上部には、各皮膜の表層断面TEM像が示されている。これによれば、Y₂O₃の溶射皮膜の場合、プラズマに晒されることにより最表面が42nmの深さまで改質されてY-O-F層となっている。一方、YF₃の溶射皮膜の場合、プラズマに晒されることにより最表面が15.6nmの深さまで改質されてY-O-F層となっている。つまり、YF₃の溶射皮膜の最表層のY-O-F層は、Y₂O₃の溶射皮膜の最表層のY-O-F層の約1/3の厚さである。

[0101] よって、Y-O-F層からの発塵という課題に対しては、YF₃の溶射皮膜のY-O-F層は薄いため、発生するパーティクルは20nmより小さくなりプロセスに影響しない大きさであるが、Y₂O₃の溶射皮膜のY-O-F層は厚いため、発生するパーティクルは20nmより大きくなりプロセスに影響する。

[0102] 図31の中央部には、各皮膜の下地膜及びY-O-F膜のスputterレートが示されている。これらを比較すると、下地膜がY₂O₃の溶射皮膜の場合のY-O-F膜のスputterレートが最も高い。つまり、下地膜がY₂O₃の溶射皮膜の場合にはプラズマに晒されることにより改質されたY-O-F膜は、脆く、削られ易い。このため、パーティクルが出易くプラズマ耐性が低いことがわかった。

[0103] これに対して、下地膜がYF₃の溶射皮膜の場合のY-O-F膜のスputterレートは低いことがわかる。つまり、下地膜がYF₃の溶射皮膜の場合にはプラズマに晒されることにより改質されたY-O-F膜は、緻密で硬く、削ら

れ難いため、パーティクルが出難くプラズマ耐性が高いことがわかった。

[0104] 図31の最下部には、各皮膜の表層における組成を示すXPSスペクトラムが示されている。これによれば、 Y_2O_3 の溶射皮膜の表層において、Zで示した深さにて Y_2O_3 の溶射皮膜からY-O-F層に変化した変化量が多くなっている。このようなY-O-F層への変質量が多い部分が特に脆く、Y-O-F層から発塵し易いと予想される。

[0105] 一方、 YF_3 の溶射皮膜では、 YF_3 の溶射皮膜からY-O-F層に変化した変化量が極端に多くなっている箇所は見受けられない。つまり、 YF_3 の溶射皮膜のY-O-F層は、 Y_2O_3 の溶射皮膜のY-O-F層より薄くて緻密であり、発塵し難く、かつ、発塵してもパーティクルの大きさが20nmより小さいためプロセスに影響しないと予想される。以上から下地膜が YF_3 の溶射皮膜の場合のY-O-F膜は、プラズマ耐性が高く、発塵が少なく、発塵してもプロセスに影響しないため、皮膜として優れていることがわかる。

[0106] 図32は、左側の一对の棒グラフが溶射、右側の一对の棒グラフがPVD (Physical Vapor Deposition) により形成された皮膜について、その表面のY-O-F層をアルゴンガスから生成されたプラズマによりスパッタした結果を示す。各一对の棒グラフの左側は Y_2O_3 、右側は YF_3 の場合を示す。また、図32の上から順に、ハロゲン含有ガスとして CF_4 ガス、 O_2 ガスのプラズマに晒された後の各溶射皮膜のY-O-F層の厚さ、スパッタ時間、スパッタレートを示す。

[0107] これによれば、溶射及びPVDのいずれの場合にも、 Y_2O_3 の溶射皮膜より YF_3 の溶射皮膜の方が、Y-O-F層が薄く、スパッタレートが低いことがわかる。つまり、 YF_3 の溶射皮膜は、 Y_2O_3 の溶射皮膜よりも改質され難く、かつ改質されたY-O-F層はスパッタされ難いことがわかる。

[0108] また、溶射よりもPVDで形成した皮膜の方が、Y-O-F層が薄く、スパッタレートが低いことがわかる。つまり、溶射よりもPVDによる皮膜の方が改質され難く、かつ改質されたY-O-F層はスパッタされ難いことがわかる。

[0109] つまり、下地膜となる溶射皮膜やPVDやCVD (Chemical Vapor Deposition) の膜質や結晶構造によって、形成されるY-O-F層の特性が異なることを利用して、本実施形態では、高い溶射技術やPVDやCVDを用いて、表面粗さRaが7.0以下であり、かつ、皮膜断面気孔率が8.0%以下のYF₃の皮膜を形成する。これによれば、YF₃の皮膜の表層に白点や剥離等の欠陥がなくプラズマ耐性に優れ、かつYF₃の皮膜の表層のY-O-F層が薄く、硬いため発塵し難く、かつ発塵してもプロセス中に発生するパーティクルが20nmより小さいため、発塵によるプロセスへの影響がない。

[0110] 以上から、YF₃の溶射皮膜の変質層であるY-O-F層は、Y₂O₃の溶射皮膜の変質層であるY-O-F層より優れた特性を有することが証明された。更に、溶射の膜質や結晶構造によりY-O-F層のでき方が異なることが証明された。その結果、表面粗さRaが7.0以下であり、かつ、皮膜断面気孔率が8.0%以下のYF₃の溶射皮膜を形成し、プラズマによりその最表層を変質してY-O-F層を形成することが好ましいことがわかった。また、ここではハロゲン含有ガスとして主にCF₄ガスについて説明したが、ハロゲン含有ガスはこれに限らない。ハロゲン含有ガスとしてHBrガス又はCl₂ガスの単一ガスを用いてもよい。ハロゲン含有ガスとしてCF₄ガス、HBrガス及びCl₂ガスの2種類以上を組み合わせたガスを用いることもできる。その場合には、変質層のY-O-F層にさらにClやBrが含まれる変質層となる。

[0111] <おわりに>

以上、添付図面を参照しながら本発明のプラズマ処理装置及びプラズマ処理方法の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明のプラズマ処理装置及びプラズマ処理方法の技術的範囲に属するも

のと了解される。

[0112] たとえば、本発明にてプラズマに晒される表面に形成されるフッ化化合物は、熱溶射やプラズマ溶射など溶射皮膜に限らず、CVDやPVDにより形成されてもよい。また、これらのフッ化物はCVD、PVDにより積層させることもできる。

[0113] また、フッ化化合物の最表層は、エネルギー線の照射により溶解した後再結晶化されていてもよい。これにより、さらにパーティクルの発生を抑制することができる。

[0114] また、本発明に係るプラズマ処理装置で実行可能なプラズマプロセスはエッチングプロセスに限られず、成膜、アッシング、ス部材タリング等、いかなるプロセスでもよい。

[0115] また、本発明に係るプラズマ処理装置は、平行平板型のプラズマ処理装置だけでなく、ICP (Inductively Coupled Plasma) 半導体製造装置、ラジアルラインスロットアンテナ (Radial Line Slot Antenna) から生成したマイクロ波プラズマやSPA (Slot Plane Antenna) プラズマを含むマイクロ波励起表面波プラズマを生成するマイクロ波半導体製造装置等の下部電極に対向するアンテナ電極を有する半導体製造装置に利用することができる。

[0116] また、フッ化化合物の膜厚が $300\mu\text{m}$ 以上になると、フッ化化合物の皮膜と下地膜との熱膨張差により、フッ化化合物が下地膜から剥がれ易くなる。このため、フッ化化合物の膜厚は、 $300\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $200\mu\text{m}$ 未満であればより好ましい。

[0117] また、本発明において処理を施される被処理体は、上記実施形態にて説明に使用した(半導体)ウエハに限られず、例えば、フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display) 用の大型基板、EL素子又は太陽電池用の基板であってもよい。

[0118] 本国際出願は、2011年12月5日に出願された日本国特許出願2011-265897号に基づく優先権及び2012年11月27日に出願され

た日本国特許出願 2 0 1 2 - 2 5 9 1 1 4 号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

[0119]	1 0、5 0	プラズマ処理装置
	1 2、5 2	処理容器
	1 6	上部電極
	1 8、2 8、6 8	高周波電力源
	2 0、6 0	載置台（下部電極）
	2 2、6 2	静電チャック
	2 6	フォーカスリング
	2 7、4 3、6 7、9 0	溶射皮膜
	3 2	ガス供給源
	3 6、7 6	バッフル板
	3 8 U	デポシールド上部
	3 8 L	デポシールド下部
	4 0、8 0	シャッター
	4 2、8 2	リングボトムシールド
	7 8	デポシールド
	8 4	天井面（上部電極）
	9 4	円板状部材

請求の範囲

- [請求項1] 高周波電力によりガスをプラズマ化し、該プラズマの作用により被処理体をプラズマ処理するプラズマ処理装置であって、
- 減圧可能な処理容器と、
- 前記処理容器内に設けられ、被処理体を載置する載置台として機能する下部電極と、
- 前記処理容器に設けられ、前記下部電極と対向するように配置された上部電極又はアンテナ電極と、
- 前記処理容器内にハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入するガス供給源と、
- 前記上部電極、前記アンテナ電極又は前記下部電極の少なくともいずれかの電極へプラズマ生成用の高周波電力を印加する高周波電力源と、を備え、
- 前記プラズマに晒される前記処理容器内の面のうち、少なくとも前記被処理体の載置位置より前記上部電極側、前記アンテナ電極又は前記下部電極側の高さにある面の一部又は全部はフッ化化合物で被膜されていることを特徴とするプラズマ処理装置。
- [請求項2] 前記フッ化化合物を形成する材料は、Y、Ce、Eu、Sm、Yb、Dy、Gd、Ca、Mgのいずれかの材料を含有するフッ化化合物であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理装置。
- [請求項3] 前記フッ化化合物を形成する材料は、 YF_3 を含有するフッ化化合物であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理装置。
- [請求項4] 前記フッ化化合物の最表層は、ハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスから生成されたプラズマにより、20nm以下の厚さのY-F-O層、又はY-F-O層に更にCl及びBrを含む層に変質されることを特徴とする請求項3に記載のプラズマ処理装置。
- [請求項5] 前記フッ化化合物は、溶射皮膜、PVD (Physical Vapor Deposition) 又はCVD (Chemical Vapor Deposition) である。

apor Deposition) により形成されることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項6] 前記フッ化化合物を形成する材料は、Y を含まないフッ化化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項7] 前記フッ化化合物を形成する材料は、Al、Si を含むフッ化化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項8] 前記フッ化化合物は、金属の基材上に直接又は 1 以上の絶縁物の被膜を介して最表層に形成されることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項9] 前記フッ化化合物は、Al の基材、 Y_2O_3 膜又は Al_2O_3 膜のいずれかの直上に形成されていることを特徴とする請求項 8 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項10] 前記フッ化化合物の膜厚は、 $300\mu m$ 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項11] 前記フッ化化合物の膜厚は、 $200\mu m$ 未満であることを特徴とする請求項 10 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項12] 前記フッ化化合物の最表層は、エネルギー線の照射により溶解した後再結晶化されていることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項13] 前記プラズマに晒される前記処理容器内の面のうち、バッフル板より前記上部電極側の高さにある面の一部又は全部は前記フッ化化合物で被膜されていることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項14] 前記プラズマに晒される前記処理容器内の面のうち、いずれの面を前記フッ化化合物で被膜するかは、前記載置台から前記処理容器の天井面までのギャップに応じて決定されることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項15] 前記処理容器内に設けられたデポシールド、シャッター、バッフル

板及びリングボトムシールドの少なくともいずれかのプラズマに晒される面は前記フッ化化合物で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項16] 前記載置台の静電チャックの側面、又は該静電チャックの側面と上面とは前記フッ化化合物で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項17] 前記載置台に載置される被処理体の周縁部を覆うフォーカスリングの上面は前記フッ化化合物で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマ処理装置。

[請求項18] 減圧可能な処理容器と、
前記処理容器内に設けられ、被処理体を載置する載置台を兼ねた下部電極と、
前記処理容器に設けられ、前記下部電極と対向するように配置された上部電極又はアンテナ電極と、
前記処理容器内にガスを導入するガス供給源と、
前記上部電極、前記アンテナ電極又は前記下部電極の少なくともいずれかの電極へプラズマ生成用の高周波電力を印加する高周波電力源と、を備えるプラズマ処理装置用のプラズマ処理方法であって、
前記プラズマに晒される前記処理容器内の面のうち、少なくとも前記被処理体の載置位置より前記上部電極、前記アンテナ電極又は前記下部電極の高さにある面の一部又は全部がフッ化化合物で被膜されている処理容器内に、前記ガス供給源からハロゲン含有ガス及び酸素ガスを含むガスを導入する工程と、
前記高周波電力源から前記処理容器内にプラズマ生成用の高周波電力を供給する工程と、
前記プラズマ生成用の高周波電力により前記ガスをプラズマ化し、該プラズマの作用により前記載置台上の被処理体をプラズマ処理する工程と、

を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。