



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113000475 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 22

(21) 申请号 201911327939.8

B08B 3/02 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.20

B08B 13/00 (2006.01)

H01J 37/32 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113000475 A

(56) 对比文件

CN 106833962 A, 2017.06.13

CN 101957563 A, 2011.01.26

(43) 申请公布日 2021.06.22

(73) 专利权人 中微半导体设备(上海)股份有限公司

审查员 周毅

地址 201201 上海市浦东新区金桥出口加工区(南区)泰华路188号

(72) 发明人 孙祥 段蛟 陈星建

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 刘颖

(51) Int. Cl.

B08B 3/08 (2006.01)

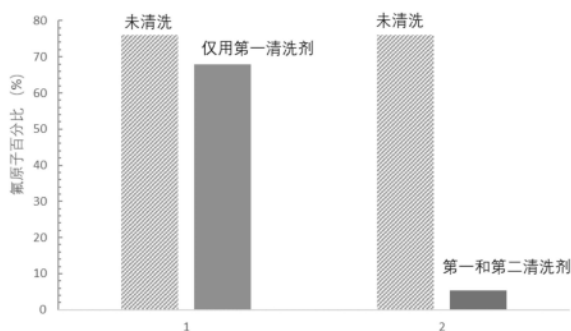
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于等离子处理设备部件的清洁方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于等离子处理设备部件的清洁方法,包括以下步骤:将等离子处理设备部件的表面与第一清洗剂接触一定时间;将与所述第一清洗剂接触后的部件的表面与第二清洗剂接触,主要去除残余的第一清洗剂,得到清洁后的部件;所述第一清洗剂为含氟亚胺类离子液体和季胺类离子液体中的一种或多种;所述第二清洗剂为醇和水的混合物。本发明所述的离子液体清洗剂对零部件表面 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 的清洗效果较高,并且操作使用简单,可快速清洁零部件表面(<10min)。同时,本发明该清洗剂的pH酸碱更接近中性且酸性可控,不仅在清洗过程中对零部件的损伤较小,而且不会对环境和操作安全造成巨大负担。



1. 一种用于等离子处理设备部件的清洁方法,包括以下步骤:

将等离子处理设备部件的表面与第一清洗剂接触一定时间;所述等离子处理设备部件表面的抗等离子涂层为 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、YAG、YAM和YAP中的一种或其复合形式;涂层表面存在 $AlF_x$ 和/或 $YF_x$ 颗粒物质;

将与所述第一清洗剂接触后的部件的表面与第二清洗剂接触,主要去除残余的第一清洗剂,得到清洁后的部件;

所述第一清洗剂为含氟亚胺类离子液体和季胺类离子液体中的一种或多种;所述第二清洗剂为醇和水的混合物;所述的离子液体对等离子处理设备部件涂层表面的 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 进行清洗消除,初始离子液体与 $AlF_x$ 、 $YF_x$ 形成新的络合进一步成为新的离子液体结构。

2. 根据权利要求1所述的清洁方法,其特征在于,所述含氟亚胺类离子液体中阴离子为二(三氟甲磺酰)亚胺阴离子,阳离子为咪唑类阳离子、季胺类阳离子或吡啶类阳离子。

3. 根据权利要求2所述的清洁方法,其特征在于,所述含氟亚胺类离子液体中阳离子为1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、4-乙基季胺阳离子或乙基吡啶阳离子。

4. 根据权利要求1所述的清洁方法,其特征在于,所述醇为异丙醇;所述第二清洗剂中异丙醇的质量浓度为50~98%。

5. 根据权利要求1所述的清洁方法,其特征在于,所述与第一清洗剂接触和与第二清洗剂接触独立地采用浸渍和/或喷涂的方式。

6. 根据权利要求1所述的清洁方法,其特征在于,所述接触均在温度为30~60℃的环境中操作;所述与第一清洗剂接触和与第二清洗剂接触交替进行两次以上。

7. 根据权利要求1所述的清洁方法,其特征在于,所述与第一清洗剂接触在超声条件下进行。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的清洁方法,其特征在于,所述清洁方法的总用时不超过10min。

9. 根据权利要求1~7中任一项所述的清洁方法,其特征在于,所述等离子处理设备部件包括气体喷淋头、内衬、静电夹盘和绝缘窗口中的一种或多种。

## 一种用于等离子处理设备部件的清洁方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及刻蚀工艺技术领域,尤其涉及一种用于等离子处理设备部件的清洁方法。

### 背景技术

[0002] 等离子刻蚀技术在当今半导体工业中广泛使用;等离子刻蚀设备的腔体衬里和其他可移除部件的表面主要由阳极化铝及钇基陶瓷涂层构成。基于氟的等离子体刻蚀对于此类部件有一定的负面作用,氟在铝制部件及钇基陶瓷涂层(特别是 $Y_2O_3$ )的表面会产生 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 颗粒,这些颗粒物质不易挥发并会导致刻蚀处理发生偏移,而这一过程通常会影响到设备E/R的稳定性和产品良率。

[0003] 针对上述问题,行业内对半导体设备零部件表面的清洁程度特别重视。清洁方法可以分为干法、湿法两大类;其中,现有的湿化学清洗技术包含使用氢氟酸(HF)及硫酸( $H_2SO_4$ )的强酸,使半导体基体表面与该强酸接触一定时间,从而获得清洁的基体。但是,该清洗方法对实验环境与操作安全均会产生较大的负担。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本申请提供一种用于等离子处理设备部件的清洁方法,本发明提供的清洁方法对基体有较好的清洁效果,并且对环境友好,便于操作。

[0005] 本发明提供一种用于等离子处理设备部件的清洁方法,包括以下步骤:

[0006] 将等离子处理设备部件的表面与第一清洗剂接触一定时间;

[0007] 将与所述第一清洗剂接触后的部件的表面与第二清洗剂接触,主要去除残余的第一清洗剂,得到清洁后的部件;

[0008] 所述第一清洗剂为含氟亚胺类离子液体和季胺类离子液体中的一种或多种;所述第二清洗剂为醇和水的混合物。

[0009] 优选地,所述含氟亚胺类离子液体中阴离子为二(三氟甲磺酰)亚胺阴离子,阳离子为咪唑类阳离子、季胺类阳离子或吡啶类阳离子。

[0010] 优选地,所述含氟亚胺类离子液体中阳离子为1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、4-乙基季胺阳离子或乙基吡啶阳离子。

[0011] 优选地,所述醇为异丙醇;所述第二清洗剂中异丙醇的质量浓度为50~98%。

[0012] 优选地,所述与第一清洗剂接触和与第二清洗剂接触独立地采用浸渍和/或喷涂的方式。

[0013] 优选地,所述接触均在温度为30~60℃的环境中操作;所述与第一清洗剂接触和与第二清洗剂接触交替进行两次以上。

[0014] 优选地,所述与第一清洗剂接触在超声条件下进行;进一步地,所述湿法清洁方法的总用时不超过10min。

[0015] 优选地,所述等离子处理设备部件包括气体喷淋头、内衬、静电夹盘和绝缘窗口中

的一种或多种；其中，所述等离子处理设备部件表面的抗等离子涂层优选为 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、YAG、YAM和YAP中的一种或其复合形式。

[0016] 与现有技术相比，本发明提供一种湿法清洁方法，主要以含氟亚胺类离子液体和/或季胺类离子液体为清洗剂，与等离子处理设备如等离子刻蚀设备部件充分接触，此时初始离子液体可与部件表面的 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 形成新的络合、进一步成为新的离子液体结构；然后将受到所述的离子液体清洗后的部件用醇水溶液清洗，直至离子液体残余除去，得到清洗后的部件。本发明所述的离子液体清洗剂对零部件表面 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 的清洗效果较高，并且操作使用简单，可快速清洁零部件表面(<10min)。同时，本发明该清洗剂的pH酸碱更接近中性且酸性可控，不仅在清洗过程中对零部件的损伤较小，而且不会对环境和操作安全造成巨大负担，具有重要的经济和社会意义。

[0017] 此外，本发明所述的离子液体清洗剂可适用于不同材质的零部件清洗，还能够实现重复使用，使用周期长，节约成本。

### 附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1和对比例1的清洗效果对比图；

[0019] 图2是本发明实施例2的清洗效果图；

[0020] 图3是本发明实施例3的清洗效果图。

### 具体实施方式

[0021] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0022] 本发明提供了一种用于等离子处理设备部件的清洁方法，包括以下步骤：

[0023] 将等离子处理设备部件的表面与第一清洗剂接触一定时间；

[0024] 将与所述第一清洗剂接触后的部件的表面与第二清洗剂接触，主要去除残余的第一清洗剂，得到清洁后的部件；

[0025] 所述第一清洗剂为含氟亚胺类离子液体和季胺类离子液体中的一种或多种；所述第二清洗剂为醇和水的混合物。

[0026] 本发明提供的清洁方法能较好地清洁等离子刻蚀设备的零部件等，并且具有对环境友好、便于操作、成本低和适用性广等特点。

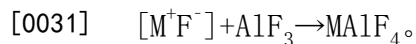
[0027] 本发明实施例中可清洗的基体主要是半导体行业中涉及等离子处理的设备，包括等离子刻蚀设备的零件或部件，具体涉及的半导体设备零部件包括：气体喷淋头、内衬、静电夹盘和绝缘窗口中的一种或多种。其中，所述等离子刻蚀设备部件表面的抗等离子涂层为氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钇( $Y_2O_3$ )、钇铝石榴石(YAG)、YAM( $Y_4Al_2O_9$ )和铝酸钇(YAP)中的一种或其复合形式。本申请对零部件的材质没有特殊限制，其表面一般存在 $AlF_x$ 和/或 $YF_x$ 颗粒物，可称为受腐蚀的零部件。

[0028] 本发明实施例采用第一清洗剂，通过与所述等离子刻蚀设备部件的表面相接触进行清洗；所述第一清洗剂为离子液体，可称为离子液体清洗剂，具体为含氟亚胺类离子液体

和季胺类离子液体中的一种或多种。

[0029] 离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、全部由阴阳离子所组成的盐,也称为低温熔融盐。离子液体作为离子化合物,其熔点较低,这主要是因其结构中某些取代基的不对称性使离子不能规则地堆积成晶体所致。它一般由有机阳离子、无机或有机的阴离子构成,常见的阳离子有季铵阳离子、咪唑阳离子、吡啶阳离子和吡咯阳离子等。

[0030] 在本发明中,所述含氟亚胺类离子液体是阴离子为含氟亚胺阴离子、阳离子无限制的离子液体;所述季胺类离子液体是阳离子为季胺阳离子、阴离子无限制的离子液体。对于本发明实施例中含氟阴离子的离子液体,其清洗基体所涉及的反应如下所示。下式中, $[M^+F^-]$ 代表所述离子液体,其与 $AlF_x$ 发生络合反应进一步形成新离子液体 $MA1F_4$ , $MA1F_4$ 是有机鎗的四氟铝酸盐,M代表有机鎗阳离子。含氧、氮或硫的有机物若在水溶液中能解离成为有机阳离子,称为鎗盐。



[0032] 本发明实施例利用所述的离子液体对等离子刻蚀机腔体的衬里和其他部件涂层表面的 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 进行清洗消除,相比较传统酸洗(例如HF清洗)的优势包括:1.初始离子液体与 $AlF_x$ 、 $YF_x$ 形成新的络合进一步成为新的离子液体结构,可实现重复使用;2.与强酸相比,上述离子液体的酸性可控,不会对环境和操作安全造成巨大负担;该离子液体清洗剂的pH酸碱更接近中性,在清洗过程中对零部件的损伤较小;3.上述离子液体的制备简便,选择性较广,能够根据不同实验环境进行选择;4.该离子液体清洗剂对零部件表面 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 的清洗效率较高,并且能够在室温或略高于室温的环境(例如30~60℃)进行快速操作,清洗过程耗时较短。

[0033] 在本发明的优选实施例中,所述含氟亚胺类离子液体中阴离子为二(三氟甲磺酰)亚胺阴离子,阳离子为咪唑类阳离子、季胺类阳离子或吡啶类阳离子。所述含氟亚胺类离子液体中阳离子包括但并不限于:1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、4-乙基季胺阳离子或乙基吡啶阳离子。对于所述季胺类离子液体,其季胺阳离子的来源包括但不限于:四甲基氟化铵四水化合物,四乙基氟化铵四水化合物,四丙基氟化铵四水化合物,四丁基氟化铵四水化合物。

[0034] 本发明可以采用市售的所述离子液体产品,也可以制备获得。例如,可将二(三氟甲磺酰)亚胺阴离子物质与阳离子物质按一定比例混合,搅拌进行反应,即得所述离子液体。在本发明的一些实施例中,二(三氟甲磺酰)亚胺盐与咪唑盐进行混合,咪唑类阳离子可选择为1-丁基-3-甲基咪唑阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例可为1:1~1:3。然后,将两者混合物置于玻璃容器中于50~200℃内搅拌反应1小时~5小时,待用。

[0035] 在本发明的一些实施例中,二(三氟甲磺酰)亚胺盐与季胺盐进行混合,季胺类阳离子可选择为4-乙基季胺阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例可为1:1~1:5。然后,将两者混合物置于玻璃容器中于50~150℃内搅拌反应1~5小时,待用。在本发明的另一些实施例中,二(三氟甲磺酰)亚胺盐与吡啶盐进行混合,吡啶类阳离子可选择为乙基吡啶阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例可为1:1~1:3。然后,将两者混合物置于玻璃容器中于50~300℃内搅拌反应1~9小时,待用。

[0036] 本发明实施例可将受腐蚀零部件(即含有的 $AlF_x$ 和 $YF_x$ 的零部件)完全或部分浸渍在上述第一清洗剂中,充分接触。所述与第一清洗剂接触优选在超声条件下进行;所述接触可在温度为30~60℃的环境中操作。此外,所述第一清洗剂也能够通过喷枪喷涂在受腐蚀

零部件表面进行清洗。

[0037] 所述第一清洗剂清洗完毕后,可将零部件在例如40-80℃干燥,接着本发明实施例将受到第一清洗剂清洗后的零部件与第二清洗剂接触,主要去除残留在工件表面的离子液体等,得到清洁后的部件;所述第二清洗剂为醇和水的混合物。

[0038] 在本发明中第二清洗剂中,所述醇优选为异丙醇;所述水通常采用去离子水,将两者混合即得所述第二清洗剂。具体地,所述第二清洗剂中异丙醇的质量浓度可为50~98%。本发明实施例将上述离子液体清洗后的零部件再用第二清洗剂清洗,直至残余离子液体冲去。本发明实施例利用上述两种清洗剂交替清洗N次,N大于或等于1,直到达到清洗要求。作为优选,所述与第一清洗剂接触和与第二清洗剂接触交替进行两次以上。此外,所有清洗操作均可在30~60℃的环境中进行。

[0039] 与现有湿法清洗方法相比,本发明离子液体清洗剂的pH酸碱更接近中性,表现出环境友好的特点且适用于不同材质的零部件清洗;本发明离子液体清洗剂清洗效果好,能够重复使用,使用周期长,在经济上有优势;本发明技术可快速清洁零部件表面(<10min),适于规模化推广应用。

[0040] 为了进一步理解本申请,下面结合实施例对本申请提供的用于等离子刻蚀设备部件的湿法清洁方法进行具体地描述。但是应当理解,这些实施例是在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制,本发明的保护范围也不限于下述的实施例。

[0041] 本发明实施例所述的化学原料均为可购买的市售产品。

[0042] 实施例1

[0043] 步骤S1:提供半导体处理设备零部件,所述半导体处理设备零部件表面具有 $AlF_3$ 、 $YF_3$ 两种的一种或共同。本实施例中的零部件为内衬,抗等离子涂层为 $Al_2O_3/Y_2O_3$ 。

[0044] 步骤S2:利用第一清洗剂对所述半导体处理设备零部件进行第一清洗处理,去除所述 $AlF_3$ 、 $YF_3$ 两种的一种或共同颗粒。

[0045] 所述第一清洗剂为离子液体,其制备过程为:二(三氟甲磺酰)亚胺盐与咪唑盐进行混合,咪唑类阳离子为1-丁基-3-甲基咪唑阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例为1:1,摩尔浓度为2mol/L。然后,将两者混合物置于100mL玻璃容器中于60℃内搅拌反应1小时。

[0046] 针对内衬部件将所制备的第一清洗剂离子液体置于喷壶中,取20mL在室温条件下均匀喷于内衬表面清洗,清洗完毕后并将内衬置于60℃干燥箱内备用。

[0047] 步骤S3:去除 $AlF_3$ 、 $YF_3$ 两种的一种或共同颗粒之后,使用第二清洗剂80wt%的异丙醇水溶液清洗;

[0048] 进行所述异丙醇水溶液清洗之后,再次使用第一清洗剂对半导体处理设备零部件进行第二轮清洗处理,交替清洗三次,得到清洁后的部件。

[0049] 对比例1

[0050] 按照实施例1同样进行步骤S1、步骤S2;

[0051] 步骤S3:反复使用第一清洗剂对半导体处理设备零部件进行第3轮清洗处理,得到清洁后的部件。

[0052] 对比例1与实施例1的区别仅在于没有使用第二清洗剂对零部件进行清洗;两者的

清洗效果对比参见图1。对清洗前后的零部件表面进行元素分析发现,未使用第二清洗剂的清洁方法仍有较大的氟残留,通过EDS元素分析可知含氟原子占比65%左右,表明清洁不彻底,而使用完第二清洁剂之后氟含量大幅度降低,含氟原子比仅有5%左右,清洁效果好。

#### [0053] 实施例2

[0054] 步骤S1:提供半导体处理设备零部件,所述半导体处理设备零部件表面具有 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 两种的一种或共同。本实施例中的零部件为绝缘窗口,抗等离子涂层为YAG。

[0055] 步骤S2:利用第一清洗剂对所述半导体处理设备零部件进行第一清洗处理,去除所述 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 两种的一种或共同颗粒。

[0056] 所述第一清洗剂为离子液体,其制备过程为:二(三氟甲磺酰)亚胺盐与季胺盐进行混合,季胺类阳离子为4-乙基季胺阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例为1:2,配制的浓度为1.2mol/L,共80mL。然后,将两者混合物置于100mL玻璃容器中于100℃内搅拌反应4小时。

[0057] 针对绝缘窗口部件将所制备的第一清洗剂离子液体置于喷壶中,取50mL于室温均匀喷于绝缘窗口表面进行清洗,完毕后将其置于60℃干燥箱内备用。

[0058] 步骤S3:去除 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 两种的一种或共同颗粒之后,使用第二清洗剂80wt%的异丙醇水溶液清洗;

[0059] 进行所述异丙醇水溶液清洗之后,再次使用第一清洗剂对半导体处理设备零部件进行第二轮清洗处理,交替清洗三次,得到清洁后的部件。图2是使用第一、第二清洗剂清洗前后部件表面氟离子含量的EDS元素分析结果,由图2可知,使用第一、第二清洗剂清洗后表面的氟含量显著降低。

#### [0060] 实施例3

[0061] 步骤S1:提供半导体处理设备零部件,所述半导体处理设备零部件表面具有 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 两种的一种或共同。本实施例中的零部件为内衬,抗等离子涂层为 $\text{Y}_2\text{O}_3$ /YAG。

[0062] 步骤S2:利用第一清洗剂对所述半导体处理设备零部件进行第一清洗处理,去除所述 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 两种的一种或共同颗粒。

[0063] 所述第一清洗剂为离子液体,其制备过程为:二(三氟甲磺酰)亚胺盐与吡啶盐进行混合,吡啶类阳离子选择为乙基吡啶阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例为1:1,浓度为1.5mol/L,共50mL。然后,将两者混合物置于100mL玻璃容器中于100℃内搅拌反应4小时。

[0064] 针对内衬部件将所制备的第一清洗剂离子液体置于喷壶中,取30mL均匀喷于内衬表面清洗,完毕后将内衬置于80℃干燥箱内备用。

[0065] 步骤S3:去除 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 两种的一种或共同颗粒之后,使用第二清洗剂80wt%的异丙醇水溶液清洗;

[0066] 进行所述异丙醇水溶液清洗之后,再次使用第一清洗剂对半导体处理设备零部件进行第二轮清洗处理,交替清洗三次,得到清洁后的部件。图3是使用第一、第二清洗剂清洗前后部件表面氟离子含量的EDS元素分析结果,由图3可知,使用第一、第二清洗剂清洗后表面的氟含量显著降低。

#### [0067] 实施例4

[0068] 步骤S1:提供半导体处理设备零部件,所述半导体处理设备零部件表面具有 $\text{AlF}_3$ 、

YF<sub>3</sub>两种的一种或共同。本实施例中的零部件为绝缘窗口,抗等离子涂层为YAG。

[0069] 步骤S2:利用第一清洗剂对所述半导体处理设备零部件进行第一清洗处理,去除所述AlF<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub>两种的一种或共同颗粒。

[0070] 所述第一清洗剂为离子液体,其制备过程为:二(三氟甲磺酰)亚胺盐与季胺盐进行混合,季胺类阳离子为4-乙基季胺阳离子。其中,阴离子和阳离子物质的摩尔比例为1:2,配制的浓度为1.2mol/L,共80mL。然后,将两者混合物置于100mL玻璃容器中于100℃内搅拌反应4小时。

[0071] 针对绝缘窗口部件将所制备的第一清洗剂离子液体2L置于体积大于待清洗部件2倍以上的容器中,将绝缘窗口待清洗部分浸渍于容器中1h,完毕后将置于60℃干燥箱内备用。

[0072] 步骤S3:去除AlF<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub>两种的一种或共同颗粒之后,使用第二清洗剂80wt%的异丙醇水溶液清洗;

[0073] 进行所述异丙醇水溶液清洗之后,再次使用第一清洗剂对半导体处理设备零部件进行第二轮清洗处理,交替清洗三次,得到清洁后的部件,其表面的氟含量显著降低。

[0074] 由以上实施例可见,本发明主要以含氟亚胺类离子液体和/或季胺类离子液体为清洗剂,与等离子刻蚀设备部件充分接触;然后将受到离子液体清洗后的部件用醇水溶液清洗,直至离子液体残余除去,得到清洗后的部件。本发明所述的离子液体清洗剂对零部件表面AlF<sub>x</sub>和YF<sub>x</sub>的清洗效果较高,并且操作使用简单,可快速清洁零部件表面(<10min)。同时,本发明该清洗剂的pH酸碱更接近中性且酸性可控,不仅在清洗过程中对零部件的损伤较小,而且不会对环境和操作安全造成巨大负担。此外,本发明所述的离子液体清洗剂可适用于不同材质的零部件清洗,还能够实现重复使用,使用周期长,节约成本。

[0075] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于使本技术领域的专业技术人员,在不脱离本发明技术原理的前提下,是能够实现对这些实施例的多种修改的,而这些修改也应视为本发明应该保护的范围。



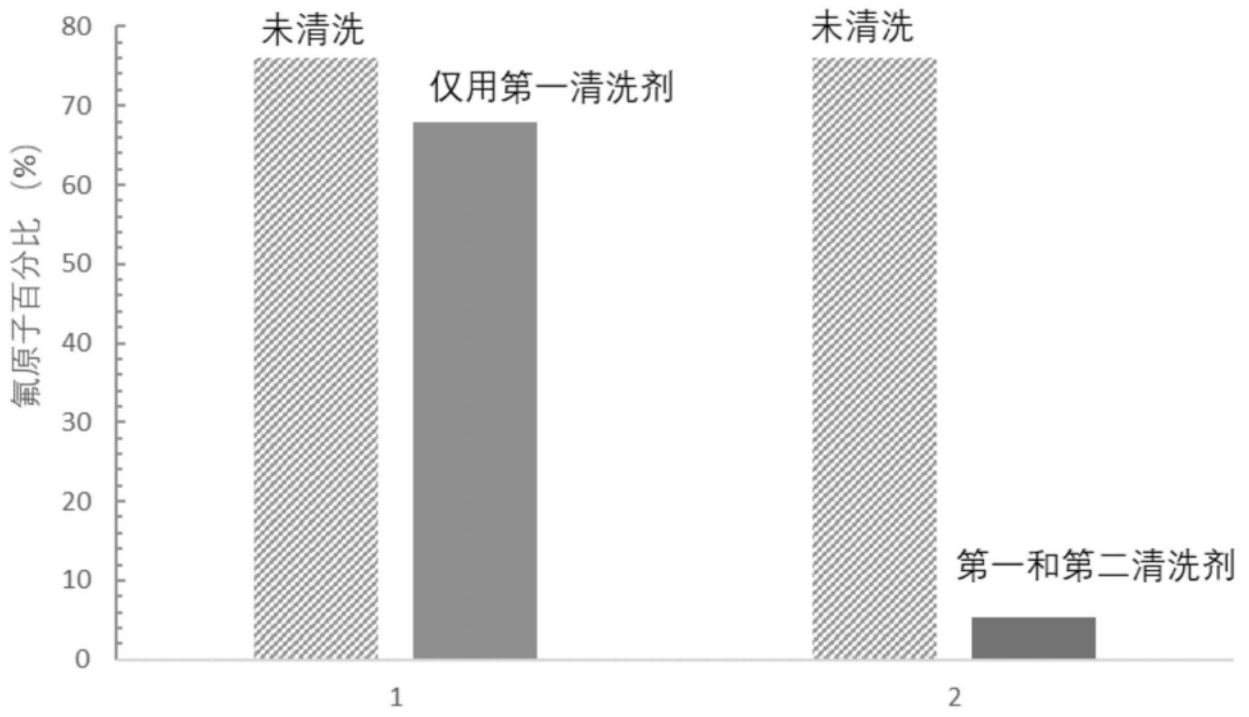


图1

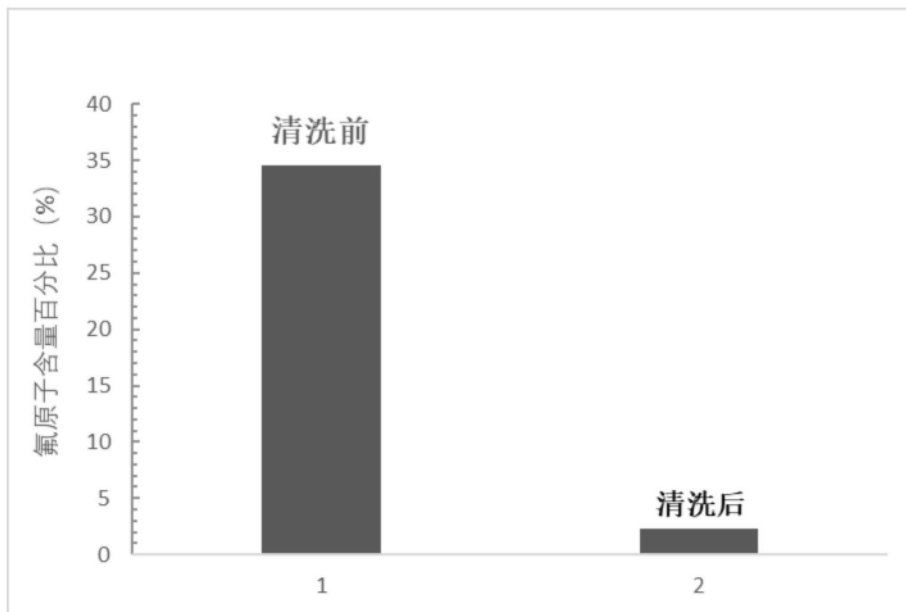


图2

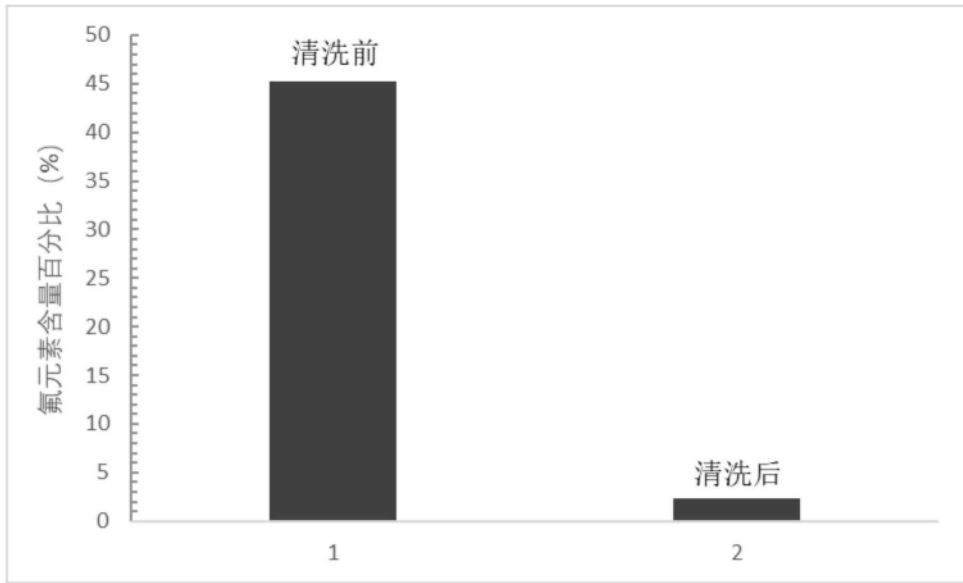


图3