

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4544708号  
(P4544708)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C O 4 B 35/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 35/44	
<b>C O 4 B 41/80</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 41/80	Z
<b>C O 4 B 35/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 35/50	
<b>H O 1 L 21/205</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L 21/205	

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-218389 (P2000-218389)	(73) 特許権者	507182807 コバレントマテリアル株式会社 東京都品川区大崎一丁目6番3号
(22) 出願日	平成12年7月19日(2000.7.19)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2002-29832 (P2002-29832A)	(74) 代理人	100088487 弁理士 松山 允之
(43) 公開日	平成14年1月29日(2002.1.29)	(72) 発明者	市島 雅彦 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社 開発研究所内
審査請求日	平成19年5月9日(2007.5.9)	(72) 発明者	藤田 光広 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社 開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐プラズマ性部材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的にイットリウムアルミン酸ガーネット焼結体から成り、かつ結晶中の酸素欠陥イオンサイトおよび表面領域のイットリウムにフッ素元素が結合していることを特徴とする耐プラズマ性部材。

【請求項2】

表面粗さ R a が 5 μ m 以下で、かつ表面の気孔率が 1 % 以下であることを特徴とする請求項1記載の耐プラズマ性部材。

【請求項3】

イットリウムアルミン酸ガーネット系成形体を仮焼・脱脂処理する工程と、  
前記仮焼・脱脂処理した成形体を真空焼結して結晶中の酸素イオンサイトに欠陥を導入する工程と、  
前記酸素イオンサイトに欠陥を導入した焼結体にフッ化処理を施して酸素欠陥イオンサイトおよび表面領域のイットリウムにフッ素元素を結合させる工程と、  
を有することを特徴とする耐プラズマ性部材の製造方法。

【請求項4】

フッ化処理する焼結体は、実質的にイットリウムアルミン酸ガーネット焼結体から成り、かつ表面粗さ ( R a ) 0 . 0 1 μ m 以下における L \* a \* b \* 表色系での色差が 6 0 以下であることを特徴とする請求項3記載の耐プラズマ性部材の製造方法。

【請求項5】

フッ化処理はフッ素プラズマ中に焼結体を曝して行うことを特徴とする請求項3もしくは請求項4記載の耐プラズマ性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐プラズマ性部材およびその製造方法に係り、さらに詳しくはハロゲン系腐食性ガス雰囲気下で、すぐれた耐プラズマ性を呈する耐プラズマ性部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の製造工程においては、半導体ウエハーに微細な加工を施すエッチング装置やスパッタリング装置、あるいは半導体ウエハーに成膜を施すCVD装置などが使用されている。そして、これらの製造装置では、高集積化を目的としてプラズマ発生機構を備えた構成が採られている。たとえば、図1に構成の概略を示すように、ヘリコン波プラズマエッチング装置が知られている。

【0003】

図1において、1はエッチングガス供給口2および真空排気口3を有するエッチング処理室で、その外周には、アンテナ4、電磁石5および永久磁石6が設置されている。また、処理室1内には、被処理体となる半導体ウエハー7を支持する下部電極8が配置されている。なお、前記アンテナ4は、第1のマッチングネットワーク9を介して第1の高周波電源10に接続し、下部電極8は、第2のマッチングネットワーク11を介して第2の高周波電源12に接続している。

【0004】

そして、このエッチング装置によるエッチングは、次のように行われる。すなわち、下部電極8面に半導体ウエハー7を載置し、処理室1内を真空化した後に、エッチングガス供給口2からエッチングガスを供給する。その後、対応するマッチングネットワーク9、11を介して高周波電源10、12にから、アンテナ4および下部電極8に、たとえば周波数13.56MHzの高周波電流を流す。

一方、電磁石5に所要の電流を流して、処理室1内に磁界を発生させることにより、高密度のプラズマを発生させる。このプラズマエネルギーによって、エッチングガスを原子状態に分解して、半導体ウエハー8面に形成された膜のエッチングが行われる。

【0005】

ところで、この種の製造装置では、エッチングガスとして塩素系ガス（たとえば塩化ホウ素（BCl）など）を、もしくはフッ素系ガス（たとえばフッ化炭素（CF<sub>4</sub>）など）の腐食性ガスを使用する。したがって、処理室1の内壁部、監視窓、マイクロ波導入窓、下部電極8など、腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される構成部材については、耐プラズマ性が要求される。このような要求に対応して、上記耐プラズマ性部材として、アルミナ系焼結体、窒化ケイ素系焼結体、窒化アルミニウム系焼結体などが使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記アルミナ系焼結体、窒化ケイ素系焼結体、窒化アルミニウム系焼結体などの耐プラズマ性部材は、腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝されると徐々に腐食が進行して、表面を構成する結晶粒子が離脱するため、いわゆるパーティクル汚染を生じる。すなわち、離脱したパーティクルが、半導体ウエハー7や下部電極8などに付着し、エッチングの精度などに悪影響を与え、半導体の性能や信頼性が損なわれやすいという問題がある。

【0007】

また、CVD装置においても、クリーニング時に窒化フッ素（NF<sub>3</sub>）などのフッ素系ガスにプラズマ下で曝されるため、耐食性が必要とされている。

【0008】

10

20

30

40

50

上記耐食性の問題に対し、イットリウムアルミン酸ガーネット（いわゆるYAG）焼結体を素材とする耐プラズマ性部材が提案されている（たとえば特開平10-45461号公報、特開平10-236871号公報）。すなわち、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される表面が、気孔率3%以下のスピネル、コージェライト、イットリウムアルミン酸ガーネットなど、複合酸化物を主体とした焼結体で形成され、かつ表面を中心線平均粗さ（Ra）1μm以下とした耐プラズマ性部材が知られている。

【0009】

しかし、このイットリウムアルミン酸ガーネット焼結体などは、耐プラズマ性の点ですぐれているとはいえ、エッチング処理や成膜処理の微細化、あるいは被加工体の大口径化などに対応し得ない。すなわち、半導体の製造におけるドライプロセス、特に、エッチングプロセスにおいて、エッチング処理の微細化、あるいは被加工体の大口径化の際、低圧高密度プラズマが使用されており、従来のプラズマエッチング条件に較べて、さらに、すぐれた耐プラズマ性が望まれる。

10

【0010】

本発明は、上記事情に対処してなされたもので、低圧高密度プラズマ曝露に対しても十分耐える耐プラズマ性部材およびその製造方法の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、実質的にイットリウムアルミン酸ガーネット焼結体から成り、かつ結晶中の酸素欠陥イオンサイトおよび表面領域のイットリウムにフッ素元素が結合していることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

20

【0012】

請求項2の発明は、請求項1記載の耐プラズマ性部材において、表面粗さRaが5μm以下で、かつ表面の気孔率が1%以下であることを特徴とする。

【0013】

請求項3の発明は、イットリウムアルミン酸ガーネット系成形体を仮焼・脱脂処理する工程と、前記仮焼・脱脂処理した成形体を真空焼結して結晶中の酸素イオンサイトに欠陥を導入する工程と、前記酸素イオンサイトに欠陥を導入した焼結体にフッ化処理を施して酸素欠陥イオンサイトおよび表面領域のイットリウムにフッ素元素を結合させる工程とを有することを特徴とする耐プラズマ性部材の製造方法である。

30

【0014】

請求項4の発明は、請求項3記載の耐プラズマ性部材の製造方法において、フッ化処理する焼結体は、実質的にイットリウムアルミン酸ガーネット焼結体から成り、かつ表面粗さ（Ra）0.01μm以下におけるL\*a\*b\*表色系での色差が60以下であることを特徴とする。

【0015】

請求項5の発明は、請求項3もしくは請求項4記載の耐プラズマ性部材の製造方法において、フッ化処理は、フッ素プラズマ中に焼結体を曝して行うことを特徴とする。

【0016】

請求項1ないし5の発明は、次のような知見に基づくものである。すなわち、イットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体は、真空焼結により結晶中の酸素イオンサイトに欠陥を導入した状態、より好ましくは表面粗さ（Ra）0.01μm以下におけるL\*a\*b\*表色系での色差が60以下の状態で、結晶中の酸素欠陥イオンサイトにフッ素元素を結合させ、また、表面領域のイットリウムをフッ化させた場合、低圧高密度プラズマ曝露に対しても十分耐える耐プラズマ性を呈することを見出し、上記発明に至ったものである。

40

【0017】

さらに言及すると、イットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体は、その焼結雰囲気によって外観上呈する色合いが異なり、真空焼結すると結晶中の酸素イオンサイトに欠陥が生じて黒色化する。しかし、大気中で焼結を行うと結晶中の酸素イオンサイトには欠陥が生じないためクリーム色化する。ここで、色合いの相違は、JIS Z 8701-1994

50

色の表示方法「 $L^* a^* b^*$ 表色系」によるもので、明るさ方向の $L^*$ 軸を縦軸にとり、色相の代わりに、赤緑の方向を $a^*$ 軸、黄と青の方向を $b^*$ 軸で表し、 $L^*$ は0(黒)~100(白)、 $a^*$ は+方向が赤、-方向が緑、 $b^*$ は+方向が黄、-方向が青で示される。

【0018】

そして、(a)これら色合いの違ったイットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体(黒色、クリーム色)と、(b)真空焼結により結晶中の酸素イオンサイトに欠陥を導入後、結晶中の酸素欠陥イオンサイトにフッ素元素を結合させ、また、フッ化処理を施して表面をフッ化イットリウム化させた焼結体とについて、耐プラズマ性を比較評価したところ、フッ化処理を施した焼結体の場合は、フッ化処理前の焼結体およびクリーム色化している焼結体の10倍以上と耐プラズマ性が大幅に向上していることを確認した。

10

【0019】

請求項1および2の発明において、本体ないし基材を成すイットリウムアルミン酸ガーネット焼結体は、たとえばマグネシアなどの補助成分を許容範囲内で含有しても支障ない。つまり、イットリウムアルミン酸ガーネット成分を主体とし、実質的に、イットリウムアルミン酸ガーネット焼結体の性能を保持する限り、若干の変性など許容される。

【0020】

なお、この発明に係る耐プラズマ性部材において、フッ化イットリウム系の表面層の粗さ $R_a$ が $5\mu m$ 以下で、かつ気孔率が1%以下の場合は、さらに、すぐれた耐プラズマ性が認められる。

20

【0021】

請求項1および2の発明に係る耐プラズマ性部材は、たとえば請求項3の発明に係る手法で製造することができる。すなわち、平均粒径 $0.1\sim 1.0\mu m$ のイットリウムアルミン酸ガーネット粒子を主体とした原料粉末に、マグネシア成分、バインダー樹脂および媒体液を、たとえば回転式のボールミルなどによる攪拌・混合でスラリーに調製する。また、調製したスラリーから、たとえばスプレードライ法によって造粒し、静水圧プレス法などで成形して、その成形体に仮焼・脱脂処理を施す。なお、原料粉の成形は、静水圧プレスで行う代わりに、たとえば金型成形、押し出し成形、射出成形、鑄込み成形などの成形手段であってもよい。

【0022】

次いで、前記仮焼・脱脂処理した成形体に、真空焼結処理を施して、結晶中の酸素イオンサイトに欠陥を導入・発生させる。つまり、真空焼結によって、焼結する結晶中に酸素欠陥部を生成させて黒色化した後、フッ素プラズマ中に曝すか、あるいはフッ素雰囲気中で加熱処理を施して、イットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体の結晶中の酸素イオンサイトの欠陥にフッ素元素を結合・導入する一方、焼結体表面領域をも併せてフッ化(フッ化イットリウムおよびフッ化アルミニウム)する。

30

【0023】

なお、前記フッ化処理に当たり、イットリウムアルミン酸ガーネット系結晶中の酸素イオンサイトの欠陥は、イットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体の研磨などによる表面粗さ( $R_a$ )が $0.01\mu m$ 以下の状態で、 $L^* a^* b^*$ 表色系による色差で判別でき、60以下であればフッ化処理した際に、より容易に、かつ十分なフッ化が行われる。

40

【0024】

請求項1および2の発明では、黒色もしくはクリーム色のイットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体に較べて、より耐プラズマ性のすぐれたイットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体から成る耐プラズマ性部材が提供される。すなわち、請求項1および2の発明に係る耐プラズマ性部材は、低圧高密度の腐食性プラズマに曝される領域での使用において、パーティクル汚染を生じる恐れもなくなり、高精度で、信頼性の高い加工などに適した機能を呈する。

【0025】

したがって、製造装置ないし半導体の製造コストアップを抑制防止しながら、成膜の質や

50

精度などに悪影響を与えることなく、性能や信頼性の高い半導体の製造・加工に、効果的に寄与する。

【0026】

請求項3ないし5の発明では、より耐プラズマ性が向上・改善された耐プラズマ性部材を歩留まりよく、かつ量産的に提供することが可能となる。

【0027】

【発明の実施形態】

以下、実施例を説明する。

【0028】

純度99.9%、平均粒径0.5 $\mu$ mのイットリウムアルミン酸ガーネット粒子100重量%に対し、適量のイオン交換水およびポリビニルアルコール2重量%を加え、攪拌・混合してスラリーを調製する。次いで、前記調製したスラリーをスプレードライヤーで造粒し、得られた造粒粉を静水圧プレス(CIPプレス)にて、9.807 $\times$ 10<sup>5</sup>MPa(1000kgf/cm<sup>2</sup>)の圧力で成形し、厚さ10mm、幅100mm、長さ100mmの成形体をそれぞれ得た。

10

【0029】

上記成形体について、大気中、900の温度で仮焼・脱脂の処理を施した後、1.33Pa(0.01Torr)以下の真空中、1750の温度で焼結・焼成処理(真空焼結)を行って、結晶中の酸素イオンサイトに欠陥を導入したイットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体を得た。この酸素イオンサイトに欠陥を導入した焼結体は、その研磨面(表面粗さRa0.01 $\mu$ m以下)のL\*a\*b\*表色系での色差が48.63であった。

20

【0030】

次いで、予め用意しておいたCDE装置に、上記酸素イオンサイトに欠陥を導入した焼結体をセットし、フッ素プラズマ中に約1時間曝(フッ化処理)して、結晶中の酸素イオンサイトの欠陥にフッ素元素を結合する一方、焼結体の表面をフッ化物層化した。この焼結体の表面フッ化物層は、気孔率1%以下で緻密なものであった。

【0031】

その後、上記フッ化処理した焼結体から、厚さ2mm、10 $\times$ 10mm角の試験片を切り出し、平行平板型RIE装置に取り付け、周波数13.56MHz、高周波ソース500W、高周波バイアス300W、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar=30:20:50sccm、ガス圧5 $\times$ 133Pa(5Torr)の条件でプラズマ曝露試験を行ったところ、エッチングレート(オンゲストローム/時間)が10以下であった。なお、フッ化処理は、フッ素雰囲気中、600程度の温度で加熱する方式を採った場合も同様の結果が得られた。

30

【0032】

比較例1、2

【0033】

純度99.9%、平均粒子径0.5 $\mu$ mのイットリウムアルミン酸ガーネット粒子100重量%に対し、適量のイオン交換水およびポリビニルアルコール2重量%を加え、攪拌・混合してスラリーを調製する。次いで、前記調製したスラリーをスプレードライヤーで造粒し、得られた造粒粉を静水圧プレス(CIPプレス)にて、9.807 $\times$ 10<sup>5</sup>MPa(1000kgf/cm<sup>2</sup>)の圧力で成形し、厚さ10mm、幅100mm、長さ100mmの成形体をそれぞれ得た。

40

【0034】

上記成形体について、大気中、900の温度で仮焼・脱脂の処理を施した後、大気中、1750の温度で焼結・焼成処理を行って、クリーム色のイットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体を得た。このクリーム色化した焼結体(比較例1)は、その研磨面(表面粗さRa0.01 $\mu$ m以下)のL\*a\*b\*表色系での色差が70.57であった。

【0035】

また、上記クリーム色化した焼結体(比較例1)をCDE装置にセットし、フッ素プラズマ中に約1時間曝(フッ化処理)して、表面をフッ化物層化して、フッ化処理焼結体(比

50

較例 2 ) を得た。

【 0 0 3 6 】

その後、上記両焼結体（比較例 1、2）から、それぞれ厚さ 2 mm、10 x 10 mm 角の試験片を切り出し、平行平板型 R I E 装置に取り付け、周波数 13.56 MHz、高周波ソース 500 W、高周波バイアス 300 W、 $CF_4 / O_2 / Ar = 30 : 20 : 50$  s c c m、ガス圧  $5 \times 133 Pa$  (5 Torr) の条件でプラズマ曝露試験を行ったところ、エッチングレート（オングストローム / 時間）は、比較例 1 の場合 101、比較例 2 の場合 88 であった。

【 0 0 3 7 】

上記実施例および比較例に係る耐プラズマ性部材の L \* a \* b \* 表色系での色差、エッチングレートを表 1 に併せて表示する。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	色差	エッチングレート
実施例	48.63	<10
比較例 1	70.57	101
比較例 2	70.57	88

【 0 0 3 9 】

上記表 1 から分かるように、実施例に係る耐プラズマ性部材は、比較例に係る耐プラズマ性部材に較べて約 10 倍以上のプラズマ耐食性を有しており、腐食性ガス下におけるプラズマによる損傷、フッ化アルミニウムなどのパーティクルなども大幅に抑制される。つまり、半導体の製造工程などにおいて、精度の高い加工などを行えるだけでなく、被加工体に悪影響を及ぼす恐れも解消も図られる。

【 0 0 4 0 】

本発明は、上記実施例に限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採ることができる。たとえば真空焼成・焼結温度、フッ化処理手段、イットリウムアルミン酸ガーネット原料組成など、許容される範囲で適宜変更できる。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

請求項 1 および 2 の発明によれば、耐プラズマ性のすぐれたイットリウムアルミン酸ガーネット系焼結体で、さらに、耐プラズマ性のすぐれた耐プラズマ性部材が提供される。つまり、腐食性のガスを含むプラズマに曝される領域の構成において、すぐれた耐久性を有する部材として機能するので、半導体製造装置の長寿命化などに寄与する。また、パーティクル汚染を生じる恐れもなくなるため、半導体の信頼性の向上、歩留まりの向上なども図れる。

【 0 0 4 2 】

請求項 3 ないし 5 の発明によれば、耐プラズマ性がすぐれており、半導体の製造装置に適する耐プラズマ性部材を歩留まりよく、かつ量産的に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】プラズマエッチング装置の概略構成を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 ..... エッチング処理室
- 2 ..... エッチングガス供給口
- 3 ..... 真空排気口
- 4 ..... アンテナ
- 5 ..... 電磁石

10

20

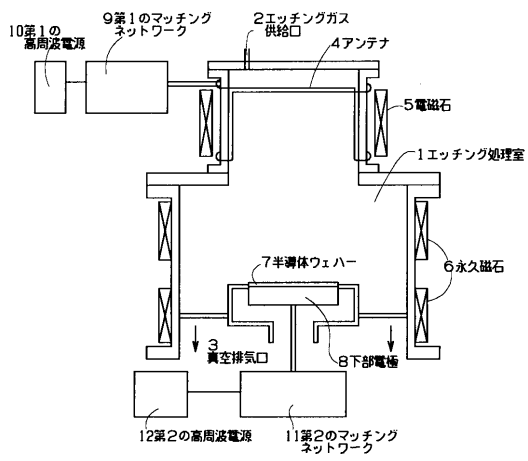
30

40

50

- 6 ..... 永久磁石
- 7 ..... 半導体ウェハー
- 8 ..... 下部電極
- 9、11 ..... マッチングネットワーク
- 10、12 ..... 高周波電源

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 齋藤 秀一  
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株式会社東芝 生産技術センター内
- (72)発明者 青木 克明  
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株式会社東芝 生産技術センター内
- (72)発明者 西村 絵里子  
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株式会社東芝 生産技術センター内

審査官 正 知晃

- (56)参考文献 特開平11-080925(JP,A)  
特開平10-236871(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/44  
C04B 35/50 - 35/505  
C04B 41/80  
H01L 21/205