(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3559123号
(P3559123)
(45)発行日　平成16年8月25日(2004.8.25)　(24)登録日　平成16年5月28日(2004.5.28)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | |
|---|---|---|---|
| C04B 35/581 | C04B | 35/58 | 104Z |
| C01B 21/072 | C01B | 21/072 | Z |
| H01L 21/205 | H01L | 21/205 | |
| H01L 21/324 | H01L | 21/324 | Z |
| | C04B | 35/58 | 104Y |

請求項の数 8　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平8-207556
(22)出願日　平成8年7月19日(1996.7.19)
(65)公開番号　特開平9-110405
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成12年3月8日(2000.3.8)
(31)優先権主張番号　特願平7-218256
(32)優先日　平成7年8月4日(1995.8.4)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　100072051
弁理士　杉村　興作
(72)発明者　小林　廣道
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内
(72)発明者　別所　裕樹
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内
(72)発明者　森　　行正
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化アルミニウムおよび半導体製造用装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて不対電子のｇ値が２．００１０以上であり、窒化アルミニウム粒子からなる主結晶相と、Ａｌ$_1$ＯＮ粒子からなる副結晶相とを備えており、窒化アルミニウムを構成する窒化アルミニウム粒子の粒径が１～３μｍであり、窒化アルミニウムの原料中のアルミニウム以外の金属元素の量が１００ｐｐｍ以下であり、$(AlN)_x(Al_2OC)_{1-x}$相を実質的に含有せず、ＪＩＳＺ８７２１に規定する明度がＮ４以下であり、相対密度が９９．０％以上であり、熱伝導率が９０Ｗ／ｍＫ以上であり、副相であるＡｌＯＮの粒径が０．１μｍオーダーであることを特徴とする、窒化アルミニウム。

【請求項２】

前記ｇ値が２．００４０以上であることを特徴とする、請求項１記載の窒化アルミニウム。

【請求項３】

窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量が$5\times10^{12}$ｓｐｉｎ／ｍｇ以下であることを特徴とする、請求項１または２記載の窒化アルミニウム。

【請求項４】

窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量が$5\times10^{12}$ｓｐｉｎ／ｍｇ以下であり、窒化アルミニウム粒子か

らなる主結晶相と、ＡｌＯＮ粒子からなる副結晶相とを備えており、窒化アルミニウムを構成する窒化アルミニウム粒子の粒径が１～３μｍであり、窒化アルミニウムの原料中のアルミニウム以外の金属元素の量が１００ｐｐｍ以下であり、$(AlN)_x$ $(Al_2OC)_{1-x}$ 相を実質的に含有せず、ＪＩＳＺ　８７２１に規定する明度がＮ４以下であり、相対密度が９９．０％以上であり、熱伝導率が９０Ｗ／ｍＫ以上であり、副相であるＡｌＯＮの粒径が０．１μｍオーダーであることを特徴とする、窒化アルミニウム。

【請求項５】

アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量が$1.0\times10^{10}$ ｓｐｉｎ／ｍｇ以上であることを特徴とする、請求項３または４記載の窒化アルミニウム。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウムを基材として使用していることを特徴とする、半導体製造用装置。

【請求項７】

前記基材中に抵抗発熱体を埋設したセラミックスヒーター、前記基材中に静電チャック用電極を埋設したセラミック静電チャック、前記基材中に抵抗発熱体と静電チャック用電極を埋設した静電チャック付きヒーター、および前記基材中にプラズマ発生用電極を埋設した高周波発生用電極装置からなる群より選択されている、請求項６記載の半導体製造用装置。

【請求項８】

半導体ウエハーを設置するためのサセプター、ダミーウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板からなる群より選択されている、請求項６記載の半導体製造用装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の技術分野】

本発明は、窒化アルミニウム、および窒化アルミニウムを基材として利用した半導体製造用装置に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

エッチング装置、化学的気相成長装置等の半導体装置においては、いわゆるステンレスヒーターや、間接加熱方式のヒーターが一般的であった。しかし、これらの熱源を用いると、ハロゲン系腐食性ガスの作用によってパーティクルが発生することがあり、また熱効率が悪かった。こうした問題を解決するため、本出願人は、緻密質セラミックス基材の内部に、高融点金属からなるワイヤーを埋設したセラミックスヒーターを開示した（特開平３－２６１１３１号公報）。このワイヤーは、円盤状基材の内部で螺旋状に巻回されており、かつこのワイヤーの両端に端子を接続する。こうしたセラミックスヒーターは、特に半導体製造用として優れた特性を有していることが判った。

【０００３】

セラミックスヒーターの基体を構成するセラミックスとしては、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロン等の窒化物系セラミックスが好ましいと考えられている。また、セラミックスヒーター上にサセプターを設置し、このサセプターの上に半導体ウエハーを設置して、半導体ウエハーを加熱する場合がある。本出願人は、こうしたセラミックスヒーターやサセプターの基材として、窒化アルミニウムが好ましいことを開示した（特開平５－１０１８７１号公報）。特に半導体製造装置においては、エッチングガスやクリーニングガスとして、$ClF_3$　等のハロゲン系腐食性ガスを多用するが、これらのハロゲン系腐食性ガスに対する耐蝕性の点で、窒化アルミニウムがきわめて高度の耐食性を有していることが確認されたからである。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

窒化アルミニウム焼結体自体は、一般的に白色又は灰白色を呈するという特徴がある。しかし、前記のようなヒーター、サセプターとして使用される基材は、黒色であることが望まれる。黒色の基材の方が、白色の基材よりも輻射熱量が多く、加熱特性が優れているからである。また、こうした種類の製品においては、白色や灰色の基材を使用すると、製品の表面に色ムラが出やすいという欠点があり、改善が要求されていた。更に、顧客の嗜好という点で、白色や灰色の基材よりも、黒色、黒褐色、黒灰色等の黒色度の高い、明度の小さな基材が望まれている。しかも、白色や灰色の基材は、輻射特性が劣っている。

【０００５】

窒化アルミニウム焼結体を黒色にするためには、原料粉末中に適切な金属元素（黒色化剤）を添加し、これを焼成して、黒色の窒化アルミニウム焼結体を製造することが知られている（特公平５－６４６９７号公報）。この添加物としては、タングステン、酸化チタン、ニッケル、パラジウム等が知られている。

【０００６】

しかし、このように、金属元素を黒色化剤として窒化アルミニウム焼結体中に添加すると、この添加物の影響により、当然、窒化アルミニウム焼結体中の金属不純物の含有量が大きくなる。特に、半導体製造プロセスにおいては、窒化アルミニウム焼結体中に、Ｉａ族元素、ＩＩａ族元素、遷移金属元素が存在していると、たとえその存在量が微量であっても、半導体ウエハーや装置自体に対して、重大な悪影響を与えうる（例えば、半導体の欠陥等の原因となりうる）。このため、上記のような黒色化剤を添加することなく、窒化アルミニウム焼結体の明度を小さくすることが求められている。

【０００７】

本発明の課題は、窒化アルミニウムに焼結助剤や黒色化剤のような金属化合物、特に重金属化合物を添加することなく、窒化アルミニウムの明度を小さくし、その色を黒色に近づけることである。また、本発明の課題は、半導体製造装置において、こうした黒色の度合いの高い基材を使用することによって、輻射効率の大きい、商品価値の高い半導体製造用装置を提供することである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る窒化アルミニウムは、窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて不対電子のｇ値が２．００１０以上であり、窒化アルミニウム粒子からなる主結晶相と、ＡｌＯＮ粒子からなる副結晶相とを備えており、窒化アルミニウムを構成する窒化アルミニウム粒子の粒径が１～３μｍであり、窒化アルミニウムの原料中のアルミニウム以外の金属元素の量が１００ｐｐｍ以下であり、$(AlN)_x(Al_2OC)_{1-x}$相を実質的に含有せず、ＪＩＳＺ　８７２１に規定する明度がＮ４以下であり、相対密度が９９．０％以上であり、熱伝導率が９０Ｗ／ｍＫ以上であり、副相であるＡｌＯＮの粒径が０．１μｍオーダーであることを特徴とする。

【０００９】

また、本発明に係る窒化アルミニウムは、窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量が$5\times10^{12}$ｓｐｉｎ／ｍｇ以下であり、窒化アルミニウム粒子からなる主結晶相と、ＡｌＯＮ粒子からなる副結晶相とを備えており、窒化アルミニウムを構成する窒化アルミニウム粒子の粒径が１～３μｍであり、窒化アルミニウムの原料中のアルミニウム以外の金属元素の量が１００ｐｐｍ以下であり、$(AlN)_x(Al_2OC)_{1-x}$相を実質的に含有せず、ＪＩＳＺ　８７２１に規定する明度がＮ４以下であり、相対密度が９９．０％以上であり、副相であるＡｌＯＮの粒径が０．１μｍオーダーであり、熱伝導率が９０Ｗ／ｍＫ以上であることを特徴とする。

【００１０】

また、本発明は、半導体製造用装置において、上記の窒化アルミニウムを基材として使用することを特徴とする。

【００１１】

本発明者は、窒化アルミニウム焼結体を研究する過程で、アルミニウム以外には、黒色化剤等の金属元素をほとんど含有しておらず、しかも、ＪＩＳ　Ｚ　８７２１に規定する明度がＮ４以下の黒色を呈する、きわめて明度の低い黒灰色ないし黒褐色の窒化アルミニウム焼結体を製造することに成功した。

【００１２】

こうした窒化アルミニウムによれば、ＪＩＳ　Ｚ　８７２１に規定する明度がＮ４以下の黒色を呈しているので、輻射熱量が大きく、加熱特性が優れている。従って、セラミックスヒーター、サセプター等の発熱材を構成する基材として、好適である。しかも、アルミニウムを除く金属元素の含有量を非常に少なくすることができるので、半導体汚染等を起こすおそれがない。特に、半導体製造プロセスにおいて、半導体ウエハーや装置自体に対して悪影響を与えるおそれがない。しかも、本発明の窒化アルミニウムの表面では、色ムラがほとんど目立つことはなく、窒化アルミニウム焼結体の外観がきわめて良好となるし、しかも黒色度が高いことから、著しく商品価値が向上した。

【００１３】

ここで、明度（ｌｉｇｈｔｎｅｓｓ　）について説明する。物体の表面色は、色知覚の３属性である色相、明度および彩度によって表示されている。このうち明度とは、物体表面の反射率が大きいか、小さいかを判定する視覚の属性を示す尺度である。これらの３属性の尺度の表示方法は、「ＪＩＳ　Ｚ　８７２１」に規定されている。明度Ｖは、無彩色を基準としており、理想的な黒の明度を０とし、理想的な白の明度を１０とする。理想的な黒と理想的な白との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を１０分割し、Ｎ０～Ｎ１０の記号で表示する。実際の窒化アルミニウムの明度を測定する際には、Ｎ０～Ｎ１０に対応する各標準色票と、窒化アルミニウムの表面色とを比較し、窒化アルミニウムの明度を決定する。この際、原則として小数点一位まで明度を決定し、かつ小数点一位の値は０または５とする。

【００１４】

本発明者は、後述するようにして得られた窒化アルミニウムについて、その黒色化が高く、明度が低くなっている理由について研究した。この結果、後述する特定の条件を有する窒化アルミニウムであれば明度が低くなり、黒色化が進行することを突き止め、本発明を完成するに至った。

【００１５】

まず、明度が４以下の黒褐色または黒灰色となっている窒化アルミニウムをＸ線回折分析したところ、その主結晶相はＡｌＮであるが、副結晶相としてＡＬＯＮが生成していた。こうした窒化アルミニウム試料においては、典型的には、粒径１～３μｍのＡｌＮ結晶粒子中に、粒径０．１μｍオーダーのＡＬＯＮ粒子が生成していた。例えば、後述する条件下において、９９．９重量％以上の純度を有する窒化アルミニウム粉末を１７５０℃～１９００℃で焼結させて製造した窒化アルミニウム試料については、Ｎ３～４の明度を有する黒褐色または黒灰色の試料が得られた。一方、９９．９重量％以上の純度を有する窒化アルミニウム粉末を１９５０℃で焼結させた製造した窒化アルミニウムについては、黄白色の試料が得られた。

【００１６】

１９５０℃で焼結させて得た試料の結晶組織を分析すると、ＡｌＮ主結晶相の他に、いわゆる２７Ｒ相（$Al_2O_3$　－７（ＡｌＮ）相）が生成していた。このＡｌＮ結晶相の粒径は２～４μｍ程度であり、この粒界に前記の２７Ｒ相が析出していた。公知の$Al_2O_3$　－ＡｌＮ状態図によれば、焼結後に生成する結晶相は１９２０℃を境界として変化する。このため、上記した結晶相の相違は、この焼結温度の相違によるものと考えられる。

【００１７】

上記した明度の低い試料を、窒素雰囲気下で１９００℃で熱処理すると、もとの黒褐色または黒灰色の部分は消滅し、灰色部分と黄白色の部分とが生成した。この灰色部分には、球状のＡＬＯＮ結晶相と$Al_2OC$－ＡｌＮ相とが生成していた。この黄白色部分では

、２７Ｒ相はほとんどなく、球状のＡＬＯＮ相が主であった。また、どの色調の窒化アルミニウムにおいても、ＡｌＮの格子定数には相違は見られなかった。つまり、ＡｌＮ結晶相以外の結晶相の種類と色調または明度との間には、特に相関は見られなかった。従って、窒化アルミニウムの色調の変化は、結晶相の種類によるものではなく、ＡｌＮ結晶相内部の欠陥構造および粒界の欠陥構造によるものと考えられる。

【００１８】

本発明者は、こうしたＡｌＮ結晶相内部や粒界の欠陥構造の構成を知るために、上記の各試料について電子スピン共鳴法（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｐｉｎ　ｒｅｓｏｎａｎｃｅ：ＥＳＲ）によるスペクトルをとった。この原理を簡単に説明する。不対電子は磁場下ではゼーマン効果によってエネルギー準位が分裂する。このエネルギー準位には、電子の軌道運動、近傍の原子の核磁気能率との相互作用が敏感に反応する。ＥＳＲ法では、この分裂したエネルギー準位を測定することによって、不対電子を有する原子の近傍の原子および化学結合等に関する情報を知ることができる。

【００１９】

前記した明度４以下の黒色品、これを熱処理して得た灰色部分および黄白色部分について、ＥＳＲスペクトルをとった。窒化アルミニウムにおいては、アルミニウムの不対電子のスピン量が、不対電子の存在している結晶場によって変化する。このスピン量は、理論的には自由電子では２．０００００であり、相対論的補正でｇ＝２．００２３１６の値をとる。ＡｌＮ結晶相中のＡｌ原子、Ｎ原子は、４配位のウルツァイト構造を有しており、アルミニウム原子と３つの窒素原子とによって$sp^3$混成軌道を形成している。各試料のスピン量の値から、格子欠陥中の不対電子が、どのような結晶配位に存在しているのか、どのような元素が不対電子の周辺に存在しているのかを、知ることができる。

【００２０】

図１は、前記した黒褐色の窒化アルミニウムのＥＳＲスペクトルであり、図２は、灰色部分のＥＳＲスペクトルであり、図３は、黄白色部分のＥＳＲスペクトルである。これらのデータから、黒褐色の窒化アルミニウムのスピン量ｇ値は２．００５３±０．０００１であり、そのピーク強度は大きく、ピークはシャープであった。このアルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は$7.9\times10^{11}$ｓｐｉｎ／ｍｇであった。灰色部分においては、ｇ値は２．００１８±０．０００１であり、ピーク強度は小さかった。このアルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は、$2.1\times10^{12}$ｓｐｉｎ／ｍｇであった。また、黄白色部分においては、ｇ値は１．９９７８±０．０００１であり、ピーク強度は大きく、ピーク形状はブロードであった。このアルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は、$1.5\times10^{13}$ｓｐｉｎ／ｍｇであった。

【００２１】

不対電子を有するＡｌ原子に対して結合する原子の種類が変化すると、不対電子のスピン量（ｇ値）は大きく変化する。上記のような大幅なｇ値の変化は、こうしたアルミニウムと結合する原子の種類の変化に帰するべきものである。即ち、この結合原子の種類が、窒素原子から、炭素原子またはアルミニウム原子に変わると、ｇ値が大きく変化する。４配位構造のＳｉ原子において、これと類似したスピン量の変化が生じていることが報告されている（「素材のＥＳＲ評価法」アイピーシー出版第５７頁参照）。今回の測定で得られたｇ値の顕著な変化も、アルミニウム原子に４配位している原子の種類の変化に起因しているものと考えられ、即ち、アルミニウム原子に対してアルミニウム原子が結合している。

【００２２】

即ち、図４に示すように、アルミニウムに対して窒素原子が３個配位している状態に対しては、アルミニウムに配位している窒素原子がアルミニウムによって置換されると、このｇ値は大きくなり、半値幅は小さくなる（ピークの幅が小さくなって、ピークがシャープになってくる）。

【００２３】

アルミニウムに配位している窒素原子の数が変化すると、ｇ値が変化することは理解でき

る。ここで、ＡｌＮ結晶相中には炭素原子や酸素原子も存在しているので、窒素原子の位置に炭素原子または酸素原子が置換することも想定できる。炭素原子や酸素原子が窒素原子の位置に置換すると、ｇ値は減少するので、これらの原子による置換割合はきわめて小さいはずである。

【００２４】

黄白色部分においては、前記したようにピークのｇ値が２．００未満であり、かつピークがブロードであって、半値幅が大きい。このような試料においては、ＡｌＮ結晶中に酸素が固溶し、即ちＡｌＮ結晶中の$N^{3+}$部位（サイト）に$O^{2-}$が置換し、$Al^{3+}$が欠損したものと考えられる。この格子欠陥にトラップされた不対電子によって、色中心が形成され、可視光の短波長側の光を顕著に吸収し、黄白色の色彩を発現させる。または、$N^{3-}$に変わって２つの酸素イオンが置換し、$O_2^{-}$からなる色中心が形成されているものと推定される。

【００２５】

これとは反対に、黒褐色品においては、ピークのｇ値が大きく、かつピークがシャープである。黒灰色品においても、これとほぼ同様の結果が得られており、この明度４以下のレベルにおける僅かな色調の相違は、本質的ではない。このように明度の低い窒化アルミニウムにおいては、アルミニウム－アルミニウム結合が生成しているが、こうした結合は、広い範囲の連続的な波長の可視光を吸収する、金属結合的な性質を備えているものと推定され、これによって窒化アルミニウムの明度の低下が発現している。

【００２６】

また、黒褐色の試料と黒灰色の試料の電気抵抗は、黄白色部分の電気抵抗よりも、約２桁のオーダー高いことが判明している。各試料のＥＳＲスペクトルにおける吸収ピーク自体を比較すると、黄白色の試料が、最も大きな吸収強度を有しており、半値幅も広い。これは、最も数多くの伝導電子が、色中心である上記の格子欠陥中にトラップないし捕捉されており、こうしたトラップされた伝導電子が電気抵抗の減少に寄与しているものと考えられる。

【００２７】

他の各種の試料についても、上記と同様にしてＥＳＲスペクトルを測定した結果、黒褐色や黒灰色の試料（明度４以下の試料）を得るためには、そのｇ値を２．００４０以上とする必要があることを確認した。こうした明度の低い試料を一層安定して得るためには、このｇ値は２．００５０以上とすることが、一層好ましい。

【００２８】

また、上記の各試料のうち、黒褐色の試料の熱処理によって生成した灰色部分においては、図２に示すＥＳＲスペクトルが得られ、そのｇ値は２．００１８±０．０００１であった。これは、黒褐色の試料等に比較すると、若干低いｇ値を有しているが、通常の白色や乳白色の窒化アルミニウムと比較すると、また上記した黄白色の窒化アルミニウムと比較すると、相対的に高いｇ値を有しており、相対的に明度の低下は微視的には確認できた。

【００２９】

しかし、この試料中には、同時に$(AlN)_x$　$(Al_2OC)_{1-x}$相が若干生成していることが判明した。この結晶相の周辺では、ＡｌＮ結晶相との間に微小な隙間ないしボイド（微小な空隙）が生成しており、このボイドで光が散乱し、この散乱光が明度の上昇の原因となっていることが判明した。従って、こうしたマトリックスにおいても本発明の効果を確認することができるが、このような$(AlN)_x$　$(Al_2OC)_{1-x}$相が生成しないようにすることで、窒化アルミニウムの明度を４以下、更には３．５以下へと一層低下させることができるので、一層好ましい。

【００３０】

また、上記した黒褐色の窒化アルミニウムの微構造を、図５に示す。図５に示すように、ＡｌＮ結晶粒内に微小なＡＬＯＮ結晶が存在しており、また各結晶が接触する粒界部は、結晶粒界がない緻密で隙間のない状態になっている。図６は、黒褐色の窒化アルミニウム試料について、ＡｌＮからなる結晶の粒界部分を拡大して示す電子顕微鏡写真である。Ａ

ｌＮ結晶粒界には、異相は見られない。

【００３１】

また、窒化アルミニウムの電子スピン共鳴法によるスペクトルにおいて、アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量を５×１０$^{12}$　ｓｐｉｎ／ｍｇ以下とすることによって、本発明の黒色の緻密な窒化アルミニウム焼結体が得られた。この観点から、アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量を１×１０$^{12}$　ｓｐｉｎ／ｍｇ以下とすることが一層好ましく、これはｇ値では２．００４０にほぼ対応していた。また、アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は、実際上は１．０×１０$^{10}$ ｓｐｉｎ／ｍｇ以上とすることが好ましく、１．０×１０$^{11}$ ｓｐｉｎ／ｍｇ以上とすることが一層好ましい。

【００３２】

アルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量の測定方法は、「電子スピン共鳴」大矢　博昭、山内　淳著（講談社刊）に記載された方法に従った。即ち、ＥＳＲスペクトルの吸収強度は、窒化アルミニウム結晶粒子中における不対電子の割合に比例している。ｇ値の定量は、ｇ値が既知の標準試料と比較して行う必要がある。即ち、ｇ値が既知の試料と、本発明の窒化アルミニウム焼結体の試料とを、同じ条件下で測定し、得られた吸収曲線を積分曲線に直し、次に各積分曲線の各面積を比較する必要がある。

【００３３】

本発明者は、スピン量が既知のＴＥＭＰＯＬ（４－ヒドロキシ－２、２、６、６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル）溶液を使用して、Ｍｎ$^{2+}$／ＭｇＯの一本の超微細線を定量しておき、これを通してスピン量を比較し、ピークの面積比よりスピン量を算出した。

【００３４】

次に、上記した本発明に係る明度の小さな窒化アルミニウムを製造する好適な方法について述べる。まず、窒化アルミニウム粉末からなる原料としては、還元窒化法によって得られた粉末を使用することが好ましい。窒化アルミニウム粉末からなる原料中には、アルミニウム以外の金属元素の添加を避けるべきであり、好ましくは１００ｐｐｍ以下とする。ここで「アルミニウム以外の金属元素」とは、周期律表のＩａ～ＶＩＩａ、ＶＩＩＩ、Ｉｂ、ＩＩｂに属する金属元素およびＩＩＩｂ、ＩＶｂに属する元素の一部（Ｓｉ、Ｇａ、Ｇｅ等）をいう。

【００３５】

好ましくは上記したように、高純度の窒化アルミニウム粉末を還元窒化法によって準備し、この窒化アルミニウム粉末を、一軸加圧成形法やコールドアイソスタティックプレス法によって成形して成形体を製造し、この成形体を、カーボンからなる被膜の中に包含または封入して大気に対して接触しない条件下で焼成する。この焼成方法自体は、ホットプレス法やホットアイソスタティックプレス法を採用できる。

【００３６】

成形体を、カーボンからなる皮膜の中に包含するためには、図８に示すような形態とすることができる。即ち、上パンチ１Ａと下パンチ１Ｂとの間に成形体６を設置する際に、成形体６の上側面と下側面とにグラファイト製のフォイル５Ａと５Ｂとをそれぞれ設置する。成形体６および一対のフォイル５Ａ、５Ｂを各スペーサー４Ａと４Ｂとの間に設置する。これと共に、成形体６の両側面を覆うようにグラファイト製のフォイル７を設置し、グラファイト製のフォイル５Ａ、５Ｂ、７によって成形体６を密封する。カーボン製のダイス９の中に、カーボン製のスリーブ８を介在した状態で、フォイル７および成形体６を設置する。加圧成形機を駆動し、上パンチ１Ａと下パンチ１Ｂとによって、図８において上下方向に圧力を加え、かつ加熱する。

【００３７】

このように、炭素原子の化合物または炭素原子の含有量が高い物質からなる皮膜の中に成形体を密封し、前記の加熱および加圧条件下で処理し、雰囲気を後述のように制御すると、前記したようなアルミニウム－アルミニウム結合を有する、可視光領域に連続的な光吸収特性を有する焼結体を製造することができた。

【００３８】
焼成温度は、１７５０℃～１９００℃とすることができる。また、焼成時の圧力は１００ｋｇ／ｃｍ$^2$　以上とし、１５０ｋｇ／ｃｍ$^2$　以上とすることが好ましく、２００ｋｇ／ｃｍ$^2$　以上とすることが一層好ましい。ただし、この圧力は、実際の装置の能力から見ると、０．５ｔｏｎ／ｃｍ$^2$　以下とすることが好ましい。
【００３９】
本発明者は、このプロセスについて、更に詳細に検討を重ね、次のような結論に到達した。窒化アルミニウム粉末の製造方法としては、還元窒化法と直接窒化法とが知られている。各方法で採用する化学式を列挙する。
還元窒化法：$Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$
直接窒化法：$Al(C_2H_5)_3+NH_3 \rightarrow AlN+3C_2H_6$　（気相法）
$2Al+N_2 \rightarrow 2AlN$
【００４０】
このように、還元窒化法による窒化アルミニウム結晶は、γ－$Al_2O_3$　相をカーボンによって還元窒化することによって、製造される。還元触媒として使用したカーボンは、窒化アルミニウム結晶の表面に残留し、また還元窒化されなかった酸素は、窒化アルミニウム内部に残留していると考えられている。窒化アルミニウムは大気中において熱力学的に不安定であり、特に表面活性な焼結用微粉末は、室温下でも大気中の水分、酸素と容易に反応し、酸素量が増大する。そのため、酸化物、水酸化物による表面酸化層の被覆が行われ、水分や酸素に対して活性な窒化アルミニウム結晶を安定化させている。また、この酸化処理は、還元処理後に粒子の表面に残留する炭素原子を除去し、純度を向上させるためにも、使用されている。
【００４１】
このため、窒化アルミニウム結晶の品質で重要な点は、粒子の表面に存在している酸化皮膜と、還元窒化の段階で窒化アルミニウム結晶の内部に固溶している酸素量である。
【００４２】
上記のように、こうした還元窒化法による粒子をカーボン皮膜中に密封し、大気等の酸化性雰囲気に接触しないような条件下で、加圧下に加熱する場合には、この皮膜の内部における雰囲気の状態が重要になる。窒化アルミニウム粒子の表面にはアルミナ皮膜が存在している。例えば、グラファイトフォイルからなる皮膜の内部の雰囲気を還元性雰囲気（窒素ガス雰囲気）とし、圧力２５０ｋｇ／ｃｍ$^2$　、温度１８５０～１９５０℃で焼結させたものとする。酸素分圧は、ｐｐｍのオーダーである。焼成時には、窒化アルミニウム粒子の表面の近傍では、表面に残留している$Al_2O_3$　とＣ（カーボン）との反応によってＣＯガスが発生する。この反応における気相（ガス）種は、Ａｌ、ＡｌＯ、$Al_2O$、$Al_2O_2$　、ＡｌＣ、$AlC_2$　、$Al_2C_2$　、ＡｌＮ、ＮＯ、ＣＯである。
$3Al_2O_3$　（固体）＋ＡｌＮ（固体）＋２Ｃ（固体）＋７ＮＯ（気体）
→　２ＣＯ（気体）＋７ＡｌＮ（気体）
【００４３】
焼結体内のＣＯの分圧を一定とし、各気相種の平衡分圧を計算すると、図９に示すグラフが得られる。このグラフからわかるように、ＡｌＮ、Ａｌ、$Al_2O$の順番で分圧が低くなっている。カーボンによって$Al_2O_3$　の還元反応が進行し、ＡｌＮが生成してくる。また、ＡｌおよびＡｌ$_2$　Ｏの分圧からわかるように、結晶格子内でＡｌ－Ａｌ結合や酸素を含んだＡＬＯＮ（ＡｌＮ＋$Al_2O$）相が生成するものと推定される。$Al_2O$Ｃ層はＴＥＭによる観察から、結晶粒界に存在していることが判明した。従って、この$Al_2O$Ｃ層は、窒化アルミニウム粒子の表面に残留していたカーボンと、気相種中の$Al_2O$との結合によって生成した（Ｃ＋$Al_2O$）であると考えられる。
【００４４】
なお、１９５０℃以下ではＡｌ種の方が$Al_2O$種よりも分圧が大きいが、１９５０℃を越えると両者の分圧の大小が逆転する。即ち、焼成温度が高い場合ほど、$Al_2O$相

の形成が進行し、１９５０℃以下ではＡｌ－Ａｌ結合が生成するものと考えられる。

【００４５】

ＡｌＮ結晶の色調においては、結晶内部の欠陥構造が重要であるが、この欠陥構造は、前述したように、原料粉末中の酸素含有量、焼結時の雰囲気、焼結過程で生成する気相種の影響を主として受ける。特に、前述したように、酸素と窒化アルミニウム粒子の表面に残留している炭素原子との影響、またグラファイトフォイルから雰囲気中へと供給される炭素との役割が大きいものと考えられる。そして、前述したようにカーボンによる酸化物の還元が生じ、ＡｌＮ相、Ａｌ相、$AlO_2$　相が生成し、ＡＬＯＮ相およびＡｌ－Ａｌ結合の生成をもたらすものと考えられる。

【００４６】

明度の低い窒化アルミニウム焼結体を安定して製造するためには、上記において、１５０ｋｇ／ｃｍ$^2$　以上の圧力を採用することが好ましく、２００ｋｇ／ｃｍ$^2$　以上の圧力を採用することが一層好ましい。

【００４７】

なお、窒化アルミニウムの相対密度とは、〔相対密度＝嵩密度／理論密度〕の式によって定義される値であり、その単位は「％」である。

【００４８】

本発明の窒化アルミニウムは、輻射熱量が大きく、加熱特性が優れている。また、表面の色ムラがほとんど目立たず、黒褐色や黒灰色をしているので、商品価値が高い。このため、各種の加熱用装置に対して特に好適に利用できる。また、本窒化アルミニウムは、アルミニウムを除く金属元素の供給源となる焼結助材や黒色化材を使用せず、アルミニウム以外の金属原子の含有量を、いずれも１００ｐｐｍ以下にできるので、汚染を起こすおそれがない。従って、高純度プロセス用の材料として最適である。特に、半導体製造プロセスにおいて、半導体ウエハーや装置自体に対して、重大な悪影響を与えるおそれがない。

【００４９】

本発明の窒化アルミニウムを基材として使用する半導体製造用装置としては、窒化アルミニウム基材中に抵抗発熱体を埋設したセラミックスヒーター、基材中に静電チャック用電極を埋設したセラミック静電チャック、基材中に抵抗発熱体と静電チャック用電極を埋設した静電チャック付きヒーター、基材中にプラズマ発生用電極を埋設した高周波発生用電極装置のような能動型装置を例示することができる。

【００５０】

更に、半導体ウエハーを設置するためのサセプター、ダミーウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置を例示することができる。

【００５１】

窒化アルミニウムの熱伝導率は、特に、セラミックスヒーター、静電チャック付きヒーター、半導体ウエハー保持用サセプター等の加熱用部材の基材としての用途においては、９０Ｗ／ｍ・Ｋ以上とすることが好ましい。

【００５２】

【実施例】

（実験Ａ）

以下のようにして、実際に窒化アルミニウム焼結体を製造した。窒化アルミニウム原料としては、還元窒化法または直接窒化法によって製造した高純度粉末を使用した。各粉末において、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｎａ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｗ、Ｂ、Ｙの含有量は、それぞれ１００ｐｐｍ以下であり、アルミニウム以外の金属は、これら以外は検出されなかった。

【００５３】

各原料粉末を一軸加圧成形することによって、円盤形状の予備成形体を製造した。図８に示すように成形体６を型内に設置し、前述したようにして成形体６をカーボンフォイル内

に密封し、１９００℃で２時間、２００ｋｇ／ｃｍ$^2$ の圧力を加えながら、ホットプレス法によって焼成し、実験Ａ１の窒化アルミニウム試料を製造した。

【００５４】

また、この試料Ａ１を１９００℃で２時間窒素雰囲気下で熱処理し、試料Ａ２を製造した。この試料Ａ２の外周部分は黄白色部になり、この内部に灰色部分が生成していた。試料Ａ１、および試料Ａ２の黄白色部分および灰色部分について、それぞれＥＳＲスペクトルを測定した。図１は、試料Ａ１のＥＳＲスペクトルであり、図２は、試料Ａ２の灰色部分のＥＳＲスペクトルであり、図３は、試料Ａ２の黄白色部分のＥＳＲスペクトルである。試料Ａ１のスピン量ｇ値は２．００５３±０．０００１であり、そのピーク強度は大きく、ピークはシャープであった。このアルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は７．９×１０$^{11}$ ｓｐｉｎ／ｍｇであった。灰色部分においては、ｇ値は２．００１８±０．０００１であり、ピーク強度は小さかった。このアルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は、２．１×１０$^{12}$ ｓｐｉｎ／ｍｇであった。黄白色部分においては、ｇ値は１．９９７８±０．０００１であり、ピーク強度は大きく、ピーク形状はブロードであった。このアルミニウムの単位ｍｇ当たりのスピン量は、１．５×１０$^{13}$ ｓｐｉｎ／ｍｇであった。

【００５５】

また、試料Ａ１の明度はＮ３．５であり、試料Ａ２の黄白色部分の明度はＮ８であり、試料Ａ２の灰色部分の明度はＮ５であった。また、各試料について、その主結晶相とその他の結晶相とをＸ線回折分析によって測定したところ、前述したような結果を得た。

【００５６】

このうち、試料Ａ１のセラミックス組織の電子顕微鏡写真を図５に示し、試料Ａ１において、窒化アルミニウム粒子の粒界の近傍のセラミックス組織の電子顕微鏡写真を図６に示す。また、灰色部分のセラミックス組織を図７に示す。この組織中においては、マトリックス部分のＸ線回折分析結果、および可視光の吸収スペクトルの分析結果は、試料Ａ１の試料と同様であった。しかし、このマトリックス中に、黒く見える（ＡｌＮ）$_x$ （Ａｌ$_2$ＯＣ）$_{1-x}$ 相が存在しており、この結晶粒子とＡｌＮ結晶相との間に僅かな空隙が存在し、この空隙において光が散乱され、白く光っている。この焼結体のマトリックスの組織は、基本的には、本願発明の窒化アルミニウムのものであり、黒色化は相対的に見て進行している。しかし、前記の散乱光によって焼結体の明度がＮ５まで上昇している。

【００５７】

（実験Ｂ）

実験Ａと同様にして、実際に、表１および表２の実験Ｂ１～Ｂ９の各窒化アルミニウム焼結体を製造した。窒化アルミニウム原料としては、還元窒化法または直接窒化法によって製造した高純度粉末を使用した。各粉末において、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｋ、Ｎａ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｗ、Ｂ、Ｙの含有量は、それぞれ１００ｐｐｍ以下であり、アルミニウム以外の金属は、これら以外は検出されなかった。

【００５８】

各実験例において、焼成段階における焼成温度および圧力を、表１、表２に示すように変更した。焼成段階における保持時間は２時間にした。各例の窒化アルミニウム焼結体について、焼結体の主結晶相、その他の結晶相をＸ線回折分析によって測定した。また、焼結体の相対密度、色調、明度を測定した。ただし、焼結体の相対密度は、嵩密度／理論密度から算出し、この嵩密度をアルキメデス法によって測定した。焼結体の理論密度は、密度が大きな焼結助材を含有していないことから、３．２６ｇ／ｃｃである。また、焼結体の色調は、目視によって測定し、焼結体の明度は、前述した方法によって測定した。

【００５９】

【表１】

| | 実験Ｂ１ | 実験Ｂ２ | 実験Ｂ３ | 実験Ｂ４ | 実験Ｂ５ |
|---|---|---|---|---|---|
| ＡｌＮ粉末 | 還元窒化 | 還元窒化 | 還元窒化 | 還元窒化 | 還元窒化 |
| 焼成温度（℃） | １８００ | １８００ | １７００ | １７５０ | １８５０ |
| 圧力（kg/cm² ） | ２００ | １５０ | ２００ | １５０ | １００ |
| 主結晶相 | ＡｌＮ | ＡｌＮ | ＡｌＮ | ＡｌＮ | ＡｌＮ |
| その他の結晶相 | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ |
| 相対密度（％） | ９９．４ | ９９．４ | ９７．８ | ９９．０ | ９９．０ |
| ｇ値 | 2.0052 | 2.0052 | 1.9971 | 2.0051 | 2.0018 |
| 焼結体の色調 | 黒灰色 | 黒灰色 | 白　色 | 黒灰色 | 灰　色 |
| 焼結体の明度 | Ｎ３．５ | Ｎ３．５ | Ｎ８．０ | Ｎ４．０ | Ｎ５．０ |

【００６０】
【表２】

| | 実験Ｂ６ | 実験Ｂ７ | 実験Ｂ８ | 実験Ｂ９ |
|---|---|---|---|---|
| ＡｌＮ粉末 | 還元窒化 | 還元窒化 | 還元窒化 | 直接窒化 |
| 焼成温度（℃） | １８００ | １９００ | １９５０ | １９００ |
| 圧力（kg/cm² ） | ２５０ | ２００ | ２００ | ３００ |
| 主結晶相 | ＡｌＮ | ＡｌＮ | ＡｌＮ | ＡｌＮ |
| その他の結晶相 | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ | ＡＬＯＮ |
| 相対密度（％） | １００ | ９９．７ | ９９．４ | ９９．０ |
| ｇ値 | 2.0059 | 2.0053 | 1.9978 | 2.0012 |
| 焼結体の色調 | 黒褐色 | 黒灰色 | 黄白色 | 灰　色 |
| 焼結体の明度 | Ｎ２．０ | Ｎ３．５ | Ｎ８．０ | Ｎ５．０ |

【００６１】
以上の結果からわかるように、本発明に従って、ＥＳＲスペクトルのｇ値が焼結体の色調および明度と顕著な相関を示していることが判る。実験Ｂ１、Ｂ２、Ｂ４、Ｂ５、Ｂ６、Ｂ７、Ｂ９は、本発明の範囲内であり、実験Ｂ３、Ｂ８は、本発明の範囲外である。
【００６２】

（ウエハーの加熱実験）
本発明の試料Ａ１の窒化アルミニウム焼結体によって、直径２１０ｍｍ、厚さ１０ｍｍのプレートを用意し、このプレートを、赤外線ランプによる加熱機構を備えた真空チャンバー内に設置した。このプレートの上に直径８インチのシリコンウエハーを乗せ、プレートとシリコンウエハーとの各温度を同時に測定するための熱電対を取り付けた。この赤外線ランプとしては、５００Ｗの波長１μｍ前後に赤外線のピークを有するものを、アルミニウム製の反射板に２０本取り付け、この反射板および各ランプを真空チャンバーの外側に設置した。

【００６３】
各赤外線ランプより放射される赤外線は、直接に、または反射板によって反射された後に、真空チャンバーに設けられた円形の石英窓（直径２５０ｍｍ、厚さ５ｍｍ）を通過し、窒化アルミニウムプレートに到達し、このプレートを加熱する。

【００６４】
この加熱装置において、各赤外線ランプを発熱させ、室温から７００℃まで１１分間でプレートの温度を上昇させ、７００℃で１時間保持し、この後に赤外線ランプを停止し、プレートを徐々に冷却させた。この結果、赤外線ランプの消費電力は、最大８７００Ｗであり、安定した温度コントロールが可能であった。また、シリコンウエハーの温度を測定したところ、プレートの温度を７００℃に保持しているときには、シリコンウエハーの温度は６０９℃であった。

【００６５】
（比較例による加熱実験）
次に、還元窒化法によって得た、カーボン含有量が２００ｐｐｍの窒化アルミニウム粉末を使用し、この粉末をコールドアイソスタティックプレス法によって３トン／ｃｍ$^2$　の圧力下で加圧して円盤形状の成形体を製造し、この成形体を１９５０℃で２時間焼成し、密度が９９．４％の白色窒化アルミニウム焼結体を製造した。この焼結体を使用し、上記と同様にしてシリコンウエハーの加熱実験を行った。

【００６６】
この結果、消費電力は最大１０ｋＷとなり、温度上昇時間にも２分間程度の遅れが見られた。また、上記のようにして、室温と７００℃との間での温度上昇および下降の熱サイクルを繰り返したところ、赤外線ランプの断線が生じやすかった。　また、シリコンウエハーの温度を測定したところ、プレートの温度を７００℃に保持しているときには、シリコンウエハーの温度は５９３℃であり、上記の本発明例と比較すると、シリコンウエハーの温度も低下していることが判明した。

【００６７】
（電極および抵抗発熱体の埋設実験）
本発明の試料Ａ１と同様に、上記した窒化アルミニウム粉末を使用し、この粉末の中に、モリブデン製の直径０．５ｍｍのワイヤーからなるコイル（抵抗発熱線）を埋設し、かつこのコイルに、直径５ｍｍ、厚さ１０ｍｍの円板形状のモリブデン製の電極を接続し、埋設した。この埋設体を一軸加圧成形し、円盤形状の成形体を得た。この際、成形体中に埋設されたコイルの平面的形状を渦巻き形状とした。

【００６８】
円盤形状の成形体を、図８に示すようにして、前述した方法で型内にセットし、ホットプレス法によって、１８００℃で２時間、２００ｋｇ／ｃｍ$^2$　の圧力下で保持することによって、窒化アルミニウム焼結体を得た。この窒化アルミニウム焼結体中には、前記の抵抗発熱体とモリブデン電極とが埋設されている。このモリブデン電極は、静電チャック電極として使用でき、また高周波用電極として使用できる。

【００６９】
【発明の効果】
以上述べたように、本発明によれば、窒化アルミニウムに焼結助剤や黒色化材のような金属化合物、特に重金属化合物を添加することなく、窒化アルミニウムの明度を小さくし、

その色を黒色に近づけることができる。また、半導体製造装置において、こうした黒色の度合いの高い基材を使用することによって、輻射効率の大きい、商品価値の高い半導体製造用装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施例に係る黒褐色の窒化アルミニウム焼結体のＥＳＲスペクトルである。

【図２】上記した黒褐色の窒化アルミニウム試料を窒素雰囲気下で熱処理することによって得られた灰色部分のＥＳＲスペクトルである。

【図３】上記した黒褐色の窒化アルミニウム試料を窒素雰囲気下で熱処理することによって得られた黄白色部分のＥＳＲスペクトルである。

【図４】アルミニウムと他の原子との結合状態と、ＥＳＲスペクトルのｇ値との関係を説明するための概念図である。

【図５】本発明の実施例に係る窒化アルミニウム焼結体のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図６】本発明の実施例に係る窒化アルミニウム焼結体において、ＡｌＮ結晶相の粒子の粒界の周辺のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

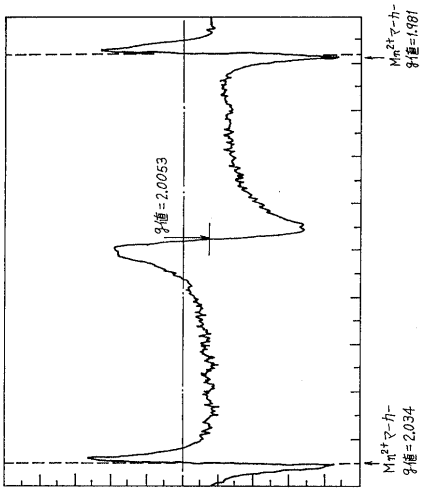
【図７】ＡｌＮ結晶相の粒子からなるマトリックス間に$(AlN)_x$　$(Al_2OC)_{1-x}$　相の粒子が生成している状態のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図８】本発明の窒化アルミニウム焼結体を製造するのに好適なホットプレス法を説明するための、模式的断面図である。

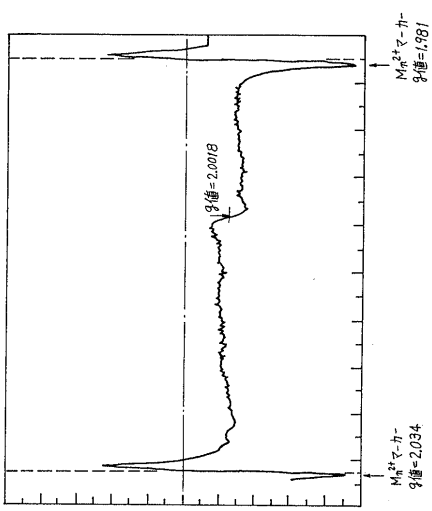
【図９】ホットプレス時における、窒化アルミニウム粒子の表面の近傍における、各気相種の分圧を計算した結果を示すグラフである。

【符号の説明】１Ａ，１Ｂ　パンチ、　４Ａ，４Ｂ　スペーサー、　５Ａ，５Ｂ，７　グラファイトフォイル、　８　スリーブ

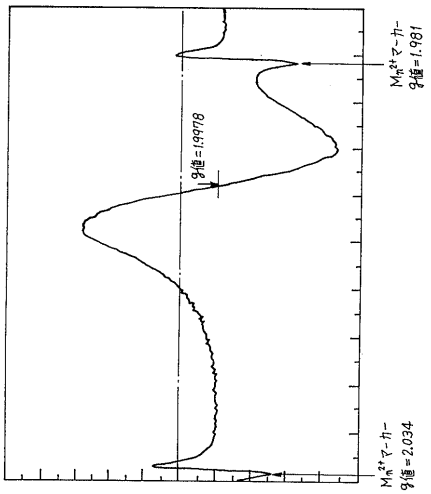
【図１】



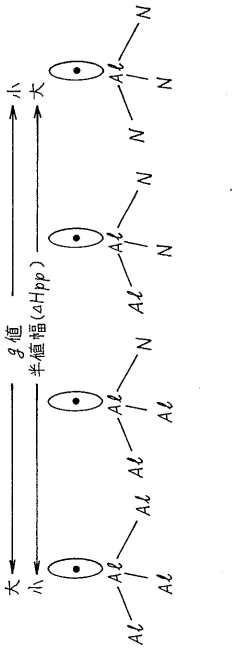

【図２】



【図３】




【図４】



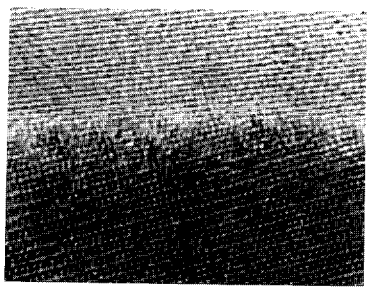

【図５】

図面代用写真



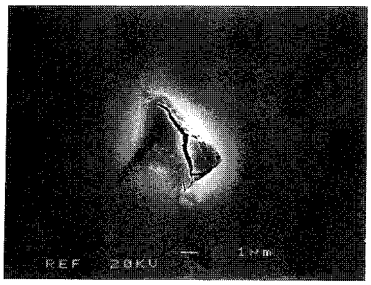
【図６】

図面代用写真

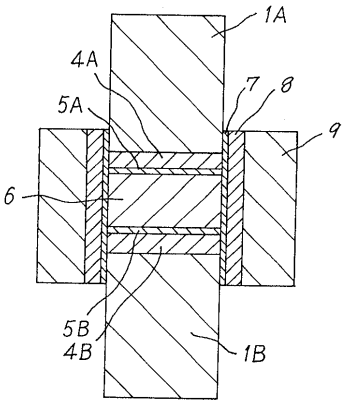


【図７】

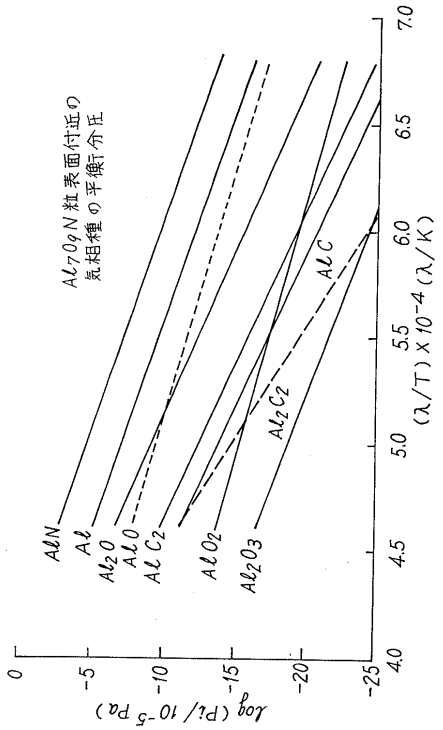
図面代用写真



【図８】


1A
4A
5A
7
8
9
6
5B
4B
1B

【図９】


AlN
Al
Al2O
AlO
AlC2
AlO2
Al2O3
AlC
Al2C2
log (Pi/10-5 Pa)
0
-5
-10
-15
-20
-25
(λ/T)×10-4 (λ/K)
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0

フロントページの続き

審査官　板谷　一弘

(56)参考文献　特開平０７－１７６６５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７６６５６（ＪＰ，Ａ）
特許第２８８３２０７（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０９－０４８６６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４８６６８（ＪＰ，Ａ）
特許第３０３７８８３（ＪＰ，Ｂ２）
特許第３０４０９３９（ＪＰ，Ｂ２）
素木洋一，セラミック製造プロセス III，技報堂出版株式会社，１９８０年　2月２５日，p.261-268
ニューケラス４ セラミック基板とその応用，株式会社学献社，１９８８年１１月　2日，p.29-33

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C04B 35/56-35/58