

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-521052  
(P2004-521052A)

(43) 公表日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

CO4B 35/581

CO4B 35/58

104U

4GO01

CO4B 35/64

CO4B 41/80

A

5FO31

CO4B 41/80

H01L 21/68

R

H01L 21/68

CO4B 35/64

A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2001-543466 (P2001-543466)  
 (86) (22) 出願日 平成12年12月5日 (2000.12.5)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年6月10日 (2002.6.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/042555  
 (87) 国際公開番号 WO2001/042163  
 (87) 国際公開日 平成13年6月14日 (2001.6.14)  
 (31) 優先権主張番号 09/458,278  
 (32) 優先日 平成11年12月9日 (1999.12.9)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 593150863  
 サンゴバン セラミックス アンド プ  
 ラスティクス, インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ, ワー<sup>1</sup>  
 セスター, ニュー ボンド ストリート  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100080919  
 弁理士 田崎 豪治  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高純度・低比抵抗の静電チャック

## (57) 【要約】

本質的に窒化アルミニウムからなる物体の体積比抵抗は、本質的にアルゴンからなる雰囲気のような、窒素が不足している雰囲気中で少なくとも約1000の浸漬温度にその物体を曝すことにより低減される。物体は、たとえば、多結晶質体のような緻密化された、もしくは焼成された物体の窒化アルミニウム粉末からなる未焼成体であり得る。静電チャックはチャック体内に電極を有する。電極の第1の面における、チャック体の第1の部分は約23で約 $1 \times 10^{13}$  ohm·cmより小さい体積比抵抗を有する。電極の第2の面における、物体の第2の部分は、第1の部分と1桁違う大きさの範囲内の体積比抵抗を有する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

本質的に窒化アルミニウムからなる物体の体積比抵抗を低減する方法であり、その物体を窒素が不足している雰囲気において少なくとも約 1000 の温度に曝すことを含む方法。

**【請求項 2】**

該物体が多結晶質である請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

該雰囲気において窒素の分圧が約 35 kPa より小さい請求項 2 記載の方法。

**【請求項 4】**

該雰囲気がアルゴン、ヘリウム、およびそれらの混合物からなる群より選ばれるガスから本質的になる請求項 3 記載の方法。

**【請求項 5】**

該雰囲気がアルゴンから本質的になる請求項 4 記載の方法。

**【請求項 6】**

物体が少なくとも約 1200 の温度に曝される請求項 5 記載の方法。

**【請求項 7】**

物体が少なくとも約 1500 の温度に曝される請求項 6 記載の方法。

**【請求項 8】**

物体が少なくとも約 1650 の温度に曝される請求項 7 記載の方法。

**【請求項 9】**

物体が熱平衡に達した後に少なくとも約 0.5 時間、該温度に曝される請求項 4 記載の方法。

**【請求項 10】**

物体が熱平衡に達した後に少なくとも約 4 時間、該温度に曝される請求項 9 記載の方法。

**【請求項 11】**

約 1200 よりも低い温度に約 15 / 分より小さい速度で物体を冷却する段階をさらに含む請求項 8 記載の方法。

**【請求項 12】**

約 1500 の温度に物体が冷却される請求項 11 記載の方法。

**【請求項 13】**

雰囲気が少なくとも約 1 Pa の圧力下にある請求項 1 記載の方法。

**【請求項 14】**

雰囲気が約 7 kPa ~ 14 kPa の圧力下にある請求項 1 記載の方法。

**【請求項 15】**

多結晶質体物体が少なくとも 4 時間、少なくとも約 1650 の温度で該雰囲気に曝され、そして雰囲気が約 20 MPa の圧力下にある請求項 4 載の方法。

**【請求項 16】**

約 1500 の温度に約 15 / 分の速度で多結晶質体を冷却する段階をさらに含む請求項 15 記載の方法。

**【請求項 17】**

多結晶質体が理論密度の約 98 % より大きい相対密度を有する請求項 16 記載の方法。

**【請求項 18】**

該物体が未焼成体である請求項 1 記載の方法。

**【請求項 19】**

未焼成体が約 0.1 μm ~ 5.0 μm の範囲の平均粒径を有する窒化アルミニウムを含む請求項 18 記載の方法。

**【請求項 20】**

該未焼成体を焼成する段階をさらに含む請求項 19 記載の方法。

**【請求項 21】**

10

20

30

40

50

該未焼成体が少なくとも 1600 の温度で焼成される請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

該未焼成体は窒素が不足している雰囲気において焼成される請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

該雰囲気がアルゴンから本質的になる請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

該未焼成体を焼成して該体を多結晶質にする請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

多結晶質体を窒素が不足している雰囲気に少なくとも約 1000 の温度に曝す前に、該多結晶質体を約 25 に冷却する段階をさらに含む請求項 24 記載の方法。

10

【請求項 26】

多結晶質体が少なくとも約 4 時間、少なくとも約 1600 の温度に曝される請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】

約 1500 よりも低い温度に約 15 / 分より小さい速度で多結晶質体を冷却する段階をさらに含む請求項 26 記載の方法。

【請求項 28】

多結晶質体が理論密度の約 98 % より大きい相対密度を有する請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

未焼成体が約 10 MPa ~ 50 MPa の範囲の圧力下で焼成される請求項 20 記載の方法 20  
。

【請求項 30】

未焼成体が少なくとも約 10 MPa の圧力下で焼成される請求項 20 記載の方法。

【請求項 31】

未焼成体が約 20 MPa の圧力下で焼成される請求項 21 ~ 30 のいずれかに記載の方法 。

【請求項 32】

物体が、約 23 の温度で約  $1 \times 10^8$  ohm · cm ~ 約  $1 \times 10^{13}$  ohm · cm の範囲の体積比抵抗を生じさせるのに十分な時間、約 1000 を超える該温度に曝される請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 33】

物体は AlN 粉末から形成され、該粉末は窒素が不足している雰囲気に少なくとも約 100 の温度に曝される請求項 1 記載の方法。

【請求項 34】

約 23 の温度で約  $1 \times 10^{13}$  ohm · cm より小さい体積比抵抗を有する多結晶質窒化アルミニウム体の形成方法であり：

a) 本質的に窒化アルミニウムからなる未焼成体を焼成して多結晶質体を形成させること；および

b) 多結晶質体の体積比抵抗を約 23 の温度で約  $1 \times 10^{13}$  ohm · cm より小さくするのに十分な時間、窒素が不足している雰囲気に少なくとも約 1000 の浸漬温度に該多結晶質体を曝すこと、

の段階を含む方法。

【請求項 35】

窒素が不足している雰囲気がアルゴンから本質的になる請求項 34 記載の方法。

【請求項 36】

未焼成体が約 0.1 μm ~ 5.0 μm の範囲の平均粒径を有する窒化アルミニウムを含む請求項 35 記載の方法。

【請求項 37】

多結晶質体が約 15 / 分より小さい速度で焼成温度から冷却される請求項 36 記載の方法。

50

## 【請求項 3 8】

未焼成体は窒素が不足している雰囲気において焼成される請求項 3 7 記載の方法。

## 【請求項 3 9】

未焼成体がアルゴンから本質的になる雰囲気において焼成される請求項 3 8 記載の方法。

## 【請求項 4 0】

未焼成体が約 10 MPa ~ 50 MPa の範囲の圧力下で焼成される請求項 3 9 記載の方法。

## 【請求項 4 1】

未焼成体が少なくとも約 10 MPa の圧力下で焼成され請求項 3 9 記載の方法。

## 【請求項 4 2】

未焼成体は、窒素が不足している雰囲気に少なくとも約 1000 の浸漬温度に曝された A1N 粉末から形成される請求項 3 4 記載の方法。

## 【請求項 4 3】

窒化アルミニウムから本質的になる静電チャックの体積比抵抗を低減させる方法であり、該静電チャックの少なくとも一部を窒素が不足している雰囲気に少なくとも約 1000 の温度に曝すことを含む方法。

## 【請求項 4 4】

雰囲気がアルゴンから本質的になる請求項 4 3 記載の方法。

## 【請求項 4 5】

静電チャックが、約 23 の温度で約  $1 \times 10^8$  ohm · cm ~ 約  $1 \times 10^{13}$  ohm · cm の範囲のチャック体積比抵抗を生じさせるのに十分な時間、約 1000 を超える該温度に曝される請求項 4 3 記載の方法。

## 【請求項 4 6】

a ) 第 1 の面および第 2 の面を有する電極；ならびに

b ) 窒化アルミニウムから本質的になる物体であり、該物体は該電極の第 1 の面に第 1 の部分ならびに該電極の第 2 の面に第 2 の部分を有し、該物体の第 1 の部分は約 23 の温度で約  $1 \times 10^{13}$  ohm · cm より小さい体積比抵抗を有し、そして第 2 の部分の体積比抵抗は第 1 の部分と一桁異なる大きさの範囲内にある、ことを含む静電チャック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の背景

静電チャック (electrostatic chucks) は、サセプタ (susceptors) としても知られており、半導体デバイスの製造時にウエハのような種々の基板を支持するために使用される。静電チャックはセラミック材料から製造されることが多い。とりわけ、窒化アルミニウム (AlN) セラミックスは、たとえば良好な耐衝撃性、良好な熱伝導電性、シリコンに適合する良好な熱膨張、ならびにプラズマに対する良好な耐浸食および耐腐食、のような数多くの魅力的な性質を有する。

## 【0002】

クーロンおよび Johnson - Rahbek 型の両方のチャックがウエハ製造に使用されうる。Johnson - Rahbek 様様で操作するために、チャックの体積 (もしくは誘電) 比抵抗 (volume (or dielectric) resistivity) は、操作温度、約  $10^8$  ~ 約  $10^{13}$  ohm · cm の範囲にあるのが通常であり、そして好ましくは約  $10^9$  ~ 約  $10^{11}$  の範囲である。たとえば、ドライエッティングプロセスにおいて、ウエハが室温近くで処理される場合、チャックは室温で  $10^9$  ~  $10^{11}$  ohm · cm の比抵抗を示すべきである。蒸着プロセス (PVD および CVD) については、チャックは比較的高温、たとえば約 250 ~ 約 700 で  $10^9$  ~  $10^{11}$  ohm · cm の体積比抵抗の範囲を示す。

## 【0003】

しかし、窒化アルミニウムセラミックスの体積比抵抗は、Johnson - Rahbek 50

静電チャックを製造するのに適していると考えられるよりも高い傾向にあるのが通常である。たとえば、室温で、窒化アルミニウムセラミック体の体積比抵抗は、ドーパントの不下に、 $10^{13}$  ohm·cmを超えるのが通常である。

【0004】

密な窒化アルミニウム体の体積比抵抗を低減させるのに用いられる方法は、窒化アルミニウムに少量の金属もしくは炭素を添加することを含む。しかし、ウエハ製造においてチャック体に存在する不純物はウエハを汚染し得、一般に望ましくない。

【0005】

さらに、不純物は従来の（圧力なしの）焼成時に緻密化（densation）を促すために用いられる焼成助剤（sintering aids）の形態でAlNセラミックス中に導入されうる。焼成助剤の例は、酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）、フッ化カルシウム（ $CaF_2$ ）、酸化カルシウム（ $CaO$ ）および炭酸カルシウム（ $CaCO_3$ ）を含む。使用される典型的な量は0.1～3wt%の範囲である。焼成助剤の存在についての1つの利点は、たとえばアルミニン酸イットリウムのような金属-アルミニン酸塩相の生成である。ウエハ製造時に、そのような相はプラズマにより改質され得、望ましくないウエハの汚染を生じさせ得る。

【0006】

静電チャックを形成するための1つの方法は、アルミニウム以外の金属含量が約100ppmより少ない原料AlN材料を使用する。この原料は窒素のような不活性雰囲気中で焼成される。しかし、このような方法で体積比抵抗が低減されうる程度は、制限されるのが通常である。

【0007】

窒化アルミニウム体の誘電特性を変更する1つの方法は従来の（圧力なしの）焼成およびアルゴン雰囲気下で冷却することを用いる。緻密化のために数wt%もの $Y_2O_3$ が添加されるので、得られる材料は純度が高くなく、望ましくないアルミニン酸イットリウム相を示しうる。さらに本発明方法により製造される静電チャックの室温体積比抵抗はJohnson-Rahbekの使用には高すぎる。

【0008】

したがって、Johnson-Rahbek型の静電チャックの製造に適した体積比抵抗を有する高純度窒化アルミニウムセラミックスについて、必要性が存在する。

【0009】

発明の要約

約23の温度で約 $1 \times 10^{13}$  ohm·cmより小さい室温体積比抵抗を有する、密で、高純度の窒化アルミニウムセラミック材料は、窒素が不足している（deficient in nitrogen）雰囲気中で窒化アルミニウムから本質的になるホットプレスセラミック体を熱処理することにより製造されうることが見出された。

【0010】

本発明は一般的に窒化アルミニウムから本質的になる物体の体積比抵抗を低減させる方法に関する。その方法は窒素が不足している雰囲気中で少なくとも約1000の浸漬（soak）温度にその物体を曝すことを含む。

【0011】

もう1つの態様において、本発明は約 $1 \times 10^{13}$  ohm·cmより小さい体積比抵抗を有する多結晶質窒化アルミニウム体を形成させる方法である。この態様において、本質的に窒化アルミニウムからなる未焼成体（green body）は焼成されて多結晶質体を形成する。その多結晶体は、約23の温度で、多結晶質体の体積比抵抗を約23の温度で約 $1 \times 10^{13}$  ohm·cmより小さくするのに十分な時間、窒素が不足している雰囲気中で少なくとも約1000の浸漬温度に曝される。

【0012】

もう1つの態様において、本発明は窒化アルミニウムから本質的になる静電チャックの体積比抵抗を低減させる方法である。この態様において、静電チャックの少なくとも1部分

10

20

30

40

50

は窒素の不足している雰囲気中で少なくとも 1000 の浸漬温度に曝される。

【0013】

さらに本発明は静電チャックに関する。静電チャックは第1の面および第2の面を有する電極を含み、そしてその物体は電極の第1の面に第1の部分、そして電極の第2の面に第2の部分を有する。チャック体の第1の部分は約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm より小さい体積比抵抗を有する。第2の部分の体積比抵抗は第1の部分と1桁異なる大きさの範囲内 (within one order magnitude) にある。

【0014】

本発明は数多くの利点を有する。たとえば、本発明は、理論密度の 98 % より大きい密度、室温で  $10^{-3}$  ohm · cm より低い体積比抵抗、ならびに 1000 ppm 以下の全金属不純物、そして 500 ppm 以下の炭素、好ましくは 490 ppm 未満の炭素を含む、多結晶質窒化アルミニウム体を製造しうる。その物体は焼成助剤の不存在下で製造され得、Johnson-Rahbek 様様で操作しうる静電チャックの製造において、特に魅力的にする性質を有する。本発明の静電チャックは再現しうる態様で製造され得、そしてチャック体全体が非常に均一である体積比抵抗を有する。

10

【0015】

発明の詳細な説明

本発明の特徴および他の詳細は、本発明の段階として、もしくは本発明の部分の組合せとして、添付図面によりさらに詳細に説明され、請求項において規定される。本発明の特定の態様は例示として示され、本発明を限定するものではない。本発明の主な特徴は本発明の範囲を逸脱しないで種々の態様で使用されうる。

20

【0016】

本発明は一般的に、窒化アルミニウムから本質的になる物体の体積比抵抗を低減させる方法に関する。もう1つの態様において、本発明は約 23 の温度で約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm より小さい体積比抵抗を有する多結晶質窒化アルミニウム体を形成することに関する。さらなる態様において、本発明は本質的に窒化アルミニウムからなる静電チャックの体積比抵抗を低減させる方法に関する。さらにもう1つの態様において、本発明は静電チャックに関し、物体の第1の部分は約 23 の温度で約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm よりも小さい体積比抵抗を有し、そして第2の部分の体積比抵抗は第1の部分と1桁異なる大きさの範囲内にある。

30

【0017】

方法は、窒化アルミニウムを本質的に含む物体を窒素が不足している雰囲気に少なくとも 1000 の温度に曝すことを含む。好適には、物体は、1000 ppm 以下の金属不純物、もっと好ましくは 500 ppm 以下、そして最も好ましくは 250 ppm 以下の金属不純物を含む。「金属不純物」はここで規定されるように、アルミニウムおよびシリコン以外の金属を意味する。

【0018】

もう1つの態様において、物体は未焼成体である。ここで規定されるように「未焼成体」は、粉末の圧密予備緻密化 (compacted predensified) 体を意味し、焼成としても知られる緻密化に際して、セラミック体を形成する。適切な窒化アルミニウム粉末は約 1000 ppm より低い金属不純物含量を有する。1つの態様において、窒化アルミニウム粉末はそれぞれ約 500 ppm および 100 ppm より低いシリコンおよびホウ素不純物を有する。

40

【0019】

適切な粉末の例は、約 0.1 ~ 約 5  $\mu\text{m}$  の範囲の平均粒径を有する粉末を含む。好適には、粉末は少なくとも約 1.4  $\mu\text{m}$  の中間粒径を有する。さらに、好ましくは、粉末は、約  $4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  より小さい比表面積を有する。商業的もしくは工業グレードの粉末が使用されうる。商業的に入手しうる AlN 粉末の例は、Tokuyama Soda Grade F および Tokuyama Soda Grade H (TS-H) 粉末、Elf Atochem Grade A4 粉末、Stark Grade C 粉末等を含むが

50

、これらに限定されない。

【0020】

粉末はこの分野で知られるような適切な方法により未焼成体に形成されうる。未焼成体を形成する適切な方法の例は、コールドプレスである。あるいは、粉末はテープ注型 (tape casting) により未焼成体に形成されうる。好ましくは、バインダーもしくは焼成助剤も使用されないで、未焼成体を形成される。

【0021】

あるいは、本質的に窒化アルミニウムからなる物体は焼成体でありうる。特に好ましい態様において、窒化アルミニウムから本質的になる物体は多結晶質である。好ましくは、多結晶質体は、理論密度の約 98 % より大きい相対密度を有する。

10

【0022】

ここで規定されるように、「窒素が不足している」 ("deficient in nitrogen") 霧囲気は、約 35 kPa より小さい窒素分圧を含む霧囲気をいう。約 100 を超える温度および窒素が不足している霧囲気に、本質的に窒化アルミニウムからなる粉末もしくは緻密化体を曝すことにより、増加した数の窒素の空位 (vacancies) が窒化アルミニウムに創り出され、溶解した酸素不純物により窒素の置換を大幅に減少させる。

【0023】

窒化アルミニウムにおける酸素の減少した存在は、代わって、体積比抵抗を大幅に低減させる。

20

【0024】

任意には、霧囲気は少なくとも 1 つの他の適切な不活性ガスを含みうる。1 つの態様において、霧囲気はアルゴン、ヘリウムもしくはそれらの混合物から本質的になる群から選ばれる。好適な態様において、霧囲気は本質的にアルゴンからなる。

【0025】

「浸漬温度」 ("soak temperature") は、ここで規定されるように、物体が窒素の不足した霧囲気中に保持され、そして 1000 を超える温度をいう。浸漬温度は、物体が同時に焼成される温度でありうる。浸漬温度は未焼成体の焼成を生じさせるのに必要であるよりも低い温度でありうる。

30

【0026】

1 つの態様において、物体は少なくとも約 1200 の浸漬温度に曝される。好適な態様において、物体は少なくとも約 1500 の浸漬温度に曝される。特に好適な態様において、物体は少なくとも約 1650 の浸漬温度に曝される。

【0027】

物体は、約 23 の温度で約  $10^{13}$  ohm · cm より小さく物体の体積比抵抗を生じさせるのに十分な時間、浸漬温度に曝される。1 つの態様において、物体が熱平衡に達した後に、少なくとも約 0.5 時間、浸漬温度に曝される。好適には、物体は少なくとも約 4 時間、浸漬温度に曝される。

【0028】

1 つの態様において、窒素が不足している霧囲気は約 1 Pa ~ 約 14 kPa の範囲の圧力下にある。もう 1 つの態様において、霧囲気は約 7 kPa ~ 約 14 kPa の範囲の圧力下にある。

40

【0029】

物体は適切な未焼成体の緻密化の前に、間に、もしくは後のいつでも、本発明方法により、窒素が不足している霧囲気中で浸漬温度に曝されうる。好適な態様において、未焼成体は物体が熱平衡に達した後に、窒素の不足している霧囲気中で約 0.5 ~ 約 4 時間の範囲の時間、約 1000 ~ 約 2000 の範囲の浸漬温度に曝される。最も好ましくは、この態様において、霧囲気は本質的にアルゴンからなり、そして約 7 kPa ~ 約 14 kPa の範囲の圧力下にある。

【0030】

50

なおもう1つの態様において、本発明の方法は緻密化につづいて物体を冷却する間に窒素が不足している雰囲気に緻密化した物体を曝すことを含む。この態様において、好ましくは緻密化した物体は約1650～約1000の範囲の温度に約15／分より小さい速度で冷却される。最も好ましくは、緻密化した物体は約1650の温度に冷却される。好ましくは、緻密化した、もしくは多結晶質の物体は、ついで少なくとも約4時間、約1650の浸漬温度に保持される。好ましくは雰囲気は、緻密化した物体の冷却の間、そして1650の温度での保持の間、約7～14kPaの圧力下に維持される。任意には、ついで緻密化した物体は約1500の温度に約15／分の速度で冷却されうる。好ましくは雰囲気は約20MPaの圧力下に保持され、そして窒素が不足している雰囲気のままである。その後、緻密化した物体は約1500の浸漬温度に保持されうる。1つの態様において、緻密化した物体は、物体が熱平衡に達した後に、約0.5～約4時間の範囲の時間、1500の浸漬温度に保持される。ついで、緻密化した物体は外界温度に冷却される。

10

20

30

40

## 【0031】

もう1つの態様において、緻密化した物体は、緻密化に続いて約1500の温度に冷却され、そして物体が熱平衡に達した後に、約0.5～約4時間の範囲の時間、その温度に保持される。あるいは緻密化した物体は、緻密化に続いて約1200の温度に冷却され、そして物体が熱平衡に達した後に、約0.5～約4時間の範囲の時間、その温度に保持される。両方の態様において、冷却の好適な速度は約15／分である。さらに、両方の態様において、好ましくは雰囲気は緻密化の間に使用されるのとほとんど同一の圧力に維持される。

## 【0032】

1つの態様において、窒化アルミニウムから本質的になる物体は約23の温度での物体の体積比抵抗を約 $1 \times 10^8$ ohm・cm～約 $1 \times 10^{13}$ ohm・cmの範囲にするのに十分な時間、窒素が不足する雰囲気中で少なくとも約1000の温度に曝される。

## 【0033】

1つの好適な態様において、本発明は約23の温度で約 $1 \times 10^{13}$ ohm・cmより小さい体積比抵抗を有する多結晶質窒化アルミニウムを生成する方法である。方法は本質的に窒化アルミニウムからなる未焼成体を焼成して多結晶質体を生成させることを含む。1つの態様において、未焼成体は約0.1μm～約5μmの範囲の粒径を有する窒化アルミニウム粉末を含む。好適には、窒化アルミニウム粉末はAおよびB、ならびにそれらの混合物からなる群より選ばれる。最も好ましくは、窒化アルミニウム粉末は本質的にB粉末からなる。これらの粉末についての粉末特性は表1に示される。1つの態様において、未焼成体は窒素が不足する雰囲気で焼成される。好ましくは、雰囲気は、アルゴンから本質的になる。1つの態様において、未焼成体は約10MPa～約50MPaの範囲の圧力下で焼成される。好適には未焼成体は少なくとも約10MPaの圧力下で焼成される。1つの態様において、未焼成体は少なくとも4時間、少なくとも約1650の温度で焼成される。好ましくは、未焼成体は、窒化アルミニウム粉末の理論密度の少なくとも約98%に緻密化されるまで焼成される。

## 【0034】

任意には、窒素の不足した雰囲気中で少なくとも約1000の浸漬温度に曝された物体を形成するのに使用される粉末もたとえばArのような窒素に不足した雰囲気中で少なくとも約1000の浸漬温度に曝されうる。本発明の1つの態様において、粉末は、粉末が平衡に達した後に、少なくとも0.5時間、約1500の浸漬温度に曝される。もう1つの態様において粉末は、粉末が平衡に達した後に、少なくとも0.5時間、約1650の浸漬温度に曝される。

## 【0035】

1つの態様において、未焼成体は得られる多結晶質体の体積比抵抗を、約23の温度で約 $1 \times 10^{13}$ ohm・cmより小さくするのに十分な時間、窒素の不足した雰囲気中で焼成される。任意には、もしくはまたは、多結晶質体は、多結晶質体の体積比抵抗を、約

50

23 の温度で約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm より小さくするのに十分な時間、窒素の不足した雰囲気中で少なくとも約 1000 の温度に緻密化につづいて曝される。1つの態様において、多結晶質体は焼成温度から少なくとも約 1000 の温度に冷却される。好ましくは多結晶質体は約 15 / 分より小さい速度で冷却される。多結晶質体が冷却される温度、比較的低温で保持される時間、窒素が不足する雰囲気の組成、および雰囲気の圧力、を含む条件は、緻密化した窒化アルミニウム体の処理に関して述べられたもののいずれであってもよい。

【0036】

もう1つの態様において、本質的に窒化アルミニウムからなる物体の体積比抵抗は多結晶質体のような緻密化体を窒素が不足した雰囲気中で少なくとも約 1000 の浸漬温度に加熱することにより低減されうる。物体は他の本発明の態様に関して上述されるように、浸漬温度、圧力、雰囲気および時間に保持される。

【0037】

もう1つの態様において、本発明は、図1に示されるような静電チャックである。本発明の静電チャック 10 は、第1の面 14 および第2の面 16 を有する電極 12 を含む。電極 12 は、たとえばモリブデン、タンクステンもしくはそれらの組合せ、のような適切な金属から形成されている。電極 12 は箔、プレート、メッッシュ、スクリーン印刷もしくは他の適切な形状でありうる。任意に、静電チャック 10 は付加的な金属要素を含みうる。たとえば、静電チャック 10 は付加電極および / または加熱要素（図示せず）を含みうる。

【0038】

チャック体 18 は本質的に窒化アルミニウムからなる。さらにチャック体 18 は電極 10 の第1の面 14 に第1の部分 20 、そして電極 10 の第2の面 16 に第2の部分 22 、を有する。物体 18 の第1の部分 20 は約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm より小さい体積比抵抗を有する。第2の部分 22 の体積比抵抗は第1の部分 20 と1桁異なる大きさの範囲内にある。たとえば、第2の部分の体積比抵抗は第1の部分の 10 % より小さくなく、そして 10 倍以下である。端末 24 は電極 12 から伸びている。好適な静電チャックおよびその製造方法は米国特許出願 No. 09/457,968 の Electrostatic Chuck, Susceptor and Method for Fabrication (1999年12月9日出願) (引用により全体をここに組入れられる) 、ならびに米国仮特許出願 No. 60/169,859 の Electrostatic Chuck with Flat Film Electrode (1999年12月9日出願) (引用により全体をここに組入れられる) に記載されている。

【0039】

本発明の静電チャックは上述の材料および方法により製造されうる。1つの態様において、圧密化 AlN 粉末の形態の第1の未焼成部分はダイ中におかれる。金属要素もしくは電極は第1の未焼成部分上に置かれる。AlN 粉末の第2の部分は、金属要素もしくは電極の上に、および、かぶせて (on and overlaying) 、圧密化され、そして得られるプリフォーム (preform) はホットプレスされ、多結晶質体の体積比抵抗を約 23 (室温) の温度で約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm 以下にするのに十分な時間、窒素が不足する雰囲気中で少なくとも約 1000 の浸漬温度に曝される。

【0040】

本発明の静電チャックは、チャック体の緻密化もしくは焼成した第1部分を用いて製造されうる。密な部分は上述のように未焼成 AlN 前駆体をホットプレスすることにより得られうる。金属要素もしくは電極は密な第1の部分の1面上に置かれる。機械加工が電極を置くのに適した平らな表面を付与するのに用いられうる。機械加工は他の表面を平滑にするのにも使用されうる。AlN 粉末は電極の上に、および、かぶせて置かれ、そして圧密化される。得られるプリフォームは、ホットプレスされ、多結晶質体の体積比抵抗を約 23 (室温) の温度で約  $1 \times 10^{-3}$  ohm · cm 以下にするのに十分な時間、窒素が不足する雰囲気中で少なくとも約 1000 の浸漬温度に曝される。

10

20

30

40

50

## 【0041】

チャックの操作時に、電圧が金属要素もしくは電極にかけられる。1つの配置において、電気的接触もしくは端末は通常1つ以上の接続により、電極に連結され電力を供給する。適切な接続は導電性のワイヤ、テープ、ケーブル、その他を含むが、これらに限定されない。

## 【0042】

本発明の1つの態様において、電極と適切なコネクターの間の電気的接触が形成されうるが、たとえば上述のように熱処理の間に、窒素が不足した雰囲気にチャックが曝される。

## 【0043】

1つの態様において、電気的接触はろう付けにより形成されうる。孔がチャック体に開けられ、電極の一部を曝す。ろう付け材は電極のさらされた部分上に、孔の底部に置かれ、そしてコネクターはろう付け材に接続されその場に固着される。アセンブリーは上述のように浸漬温度、および窒素が不足した雰囲気で加熱され、それによりコネクターを電極に結合する。好適な態様において、電極はMo、Wもしくはそれらの組合せを含み、そしてろう付け材は、たとえばMo、Wおよびそれらの組合せのような第1金属、ならびにNi、Coもしくはそれらの組合せのような第2金属を含む。第2相もしくは金属間種を生成することなく第1および第2金属が純種(true)の溶液を形成する組成物が好適である。1つの適した組成はMo 99.8%およびNi 0.2%である。コネクターもしくはその部分は、第1金属、たとえばMoを含むのが好ましい。

10

## 【0044】

本発明は次の例によりさらに説明されるが、それらは例示の目的で供給され、限定的であるものではない。

例

## 材料および比抵抗測定

これらの実験において用いられたAlN粉末A、BおよびCの性質は下の表1に要約される。粉末AおよびBはカルボサーマル還元反応に由来するが、Cは直接窒素化により製造されると考えられる。

20

## 【0045】

クーポン試料(板状試験片)の電気比抵抗(DC)は励起時間60秒および500ボルトを用いてASTM D237-93により測定されたが、クーポンは各1mm厚さであったので、500V/mmの電場を表わす。比抵抗は最大350まで、選ばれたクーポンについて温度の関数として測定された。結果は表2および3(室温)、ならびに図2~5(比抵抗対温度)に示される。

30

## 【0046】

## 【表1】

表1 AlN粉末の性質

項目	粉末A	粉末B	粉末C
表面積、 $m^2/g$	3.4	2.8	4.5
メジアン粒径、 $\mu m$	1.4	1.6	1.0
不純物、ppm			
Fe	5	9	10
Cu	<2	<2	7
Ni	<7	<6	0
Zn	<1	<1	0
Cr	<4	<3	2
Co	<1	<1	0.2
Na	<2	6	12
K	3	<5	0.9
Mg	<0.1	<0.1	23
Ca	5	194	0
Ti	0.3	19	0.4
V	<3	<4	ND
Zr	<1	2	0.7
Si	48	151	ND
B	<4	<3	0
O	9600	8023	2600
C	<100	<106	460

ND=測定せず

10

20

30

40

## 【0047】

## 例1

圧力なし(従来)焼成したAlN試料(50mm×50mm×1mm)が焼成助剤として $Y_2O_3$ を有するAlN粉末Aを用いて調製された。使用された $Y_2O_3$ の量は約2wt%~約5wt%であった。25mm×25mm×1mm厚さのクーポンがこれらの試料から切取られ、下の表2に概説される熱処理サイクルに供された。各場合において、クーポンはメタノールで洗浄され、乾燥され、熱処理のためにAlNるっぽ内に置かれる。焼成されたまま、ならびに熱処理後、の比抵抗測定値は表2および図2に示される。

## 【0048】

表2および図2にみられるように、アルゴン(Ar)のような、窒素が不足している雰囲気でのアニールは $N_2$ 中よりももっと効率的に室温比抵抗を低減させた。調節された態様で1200に冷却することは、1500への冷却と有意な差異を生じなかった。結局、熱処理サイクルもしくは使用された雰囲気にかかわらず、比較例はどれも $10^{12} \Omega \cdot cm$ より小さい室温比抵抗を示さなかった。

## 例2

B、AおよびCのAlN原料粉末はステンレス鋼ダイ中でコールドプレスされ、約75mm径で20mm厚さのパック(pack)プリフォームにされた。焼成助剤はこれらの粉末とともに使用されなかった。これらのパックプリフォームは黒鉛ホットプレスダイ中に含まれるBN被覆黒鉛スリーブ中に装填された。プリフォームはBN被覆黒鉛スペーサで

50

互いに分離された。ホットプレスは 20.6 MPa (3000 psi) で N<sub>2</sub> 中において、1850 °で 2 時間、実施された。加熱速度は、浸漬温度が 4.5 時間で到達されるようにされた。浸漬後に、装填は取除かれ、冷却速度は 1500 °まで 1.4 °/分に保持された。この点で、電力が止められ、アセンブリーは室温に自由に冷却された。ホットプレスされたパックのかさ密度が測定された。各パックは 3.26 g / cc、すなわち理論密度の 100% に近づいた。ついで 25 mm × 25 mm × 1 mm 厚さのクーポンがこれらのパックから切取られ、上述のように洗浄され、そして下の表 3 に概説される熱処理サイクルに供された。電気比抵抗測定値は表 3 および図 3 ~ 5 に示される。

【0049】

【表 2】

10

表2 比較例

項目	AlN粉末	緻密化経路*	浸漬温度 °C	浸漬時間 hrs.	冷却停止温度 °C	冷却速度 °C/min	雰囲気	室温での比抵抗 ohm. cm	DC
CE 1	A	PS							
CE 2	A	PS	1650	4	1500	15	Ar	$1 \times 10^{14}$	
CE 3	A	PS	1650	4	1500	15	N <sub>2</sub>	$7.7 \times 10^{12}$	
CE 4	A	PS	1650	4	1200	15	Ar	$3.7 \times 10^{13}$	
CE 5	A	PS	1650	4	1200	15	N <sub>2</sub>	$4.4 \times 10^{12}$	
PS—圧力のない焼成									

## 【 0 0 5 0 】

ホットプレスされたままのクーポンは、使用された高純度 AlN 粉末の種類にかかわらず約  $10^{14}$  ohm · cm の室温電気比抵抗を示した(図3参照)。それらを N<sub>2</sub> 存在下で熱処理に供することは、比抵抗を有意に変えなかった。しかし、Ar 中でのアニールは、A にもとづく A1、そして特に B にもとづく AlN クーポンに関して比抵抗の劇的な低減を生じさせた。B の AlN については、ほとんど 5 枝の大きさの低下が記録された。その

劇的な比抵抗低減は比較例に照らすと、大幅で、かつ予想外であった。

【0051】

【表3】

項目	AIN粉末	緻密化経路	浸漬温度 °C	浸漬時間 hrs.	冷却停止温度 °C			冷却速度 °C/min	雰囲気	DC ohm. cm	室温比抵抗
					熱処理なし(ホットプレスのまま)						
1	A	ホットプレス			熱処理なし(ホットプレスのまま)						$9.9 \times 10^{13}$
2	B	ホットプレス			熱処理なし(ホットプレスのまま)						$2.8 \times 10^{14}$
3	C	ホットプレス			熱処理なし(ホットプレスのまま)						$3.3 \times 10^{14}$
4	A	ホットプレス	1650	4	1500		15		Ar		$3.3 \times 10^{11}$
5	B	ホットプレス	1650	4	1500		15		Ar		$3.8 \times 10^9$
6	C	ホットプレス	1650	4	1500		15		Ar		$2.9 \times 10^{12}$
7	A	ホットプレス	1650	4	1500		15		N <sub>2</sub>		$8.9 \times 10^{13}$
8	B	ホットプレス	1650	4	1500		15		N <sub>2</sub>		$6.3 \times 10^{13}$
9	C	ホットプレス	1650	4	1500		15		N <sub>2</sub>		$7.1 \times 10^{13}$
10	A	ホットプレス	1650	4	1200		15		Ar		$4.0 \times 10^{11}$
11	B	ホットプレス	1650	4	1200		15		Ar		$7.5 \times 10^9$
12	C	ホットプレス	1650	4	1200		15		Ar		$5.3 \times 10^{12}$

【0052】

例3

静電チャックは次のように製造された。

(i) 約 305 mm (12 インチ) 径の成型キャビティが、黒鉛ダイ、黒鉛スリーブインサート、頂部に黒鉛箔 (grafol) の薄いシートを有する黒鉛スペーサ、および黒鉛ピストンを組合せることにより形成された。A1N 原料粉末 A (焼成助剤なし) が成型キャビティに直接注入された。ついで、粉末は平らな上方表面を与るためにアルミニウムプランジャーで圧密された。孔をあけたモリブデン電極箔 (約 254 mm (10 インチ) 径で 0.125 mm 厚さ (0.005 インチ)) がこの表面の中央に置かれた。追加の A1N 粉末が電極の頂部に注入され、そして全アセンブリーがアルミニウムプランジャーで圧密された。もう 1 つの黒鉛箔シートが黒鉛スペーサおよびピストンにつづく頂部の上に置かれた。このアセンブリーはついで 20.6 MPa (3000 psi) で N<sub>2</sub> 中において、1850 で 2 時間ホットプレスされた。加熱速度は浸漬温度が 6 時間で到達されるようにされた (すなわち約 5 / 分)。浸漬後に、装入は徐々に減少され、そして冷却速度は 1500 まで 1.4 / 分に保持された。この点で、電力は止められ、そしてダイアセンブリーは N<sub>2</sub> 外気中で室温まで自由に冷却された。得られたホットプレスチャックのかさ密度は 3.333 g / cc であり、チャックが比較的密な Mo を埋め込まれた (embedded) 電極を含む事實を表わす。微小焦点 (microfocus) X 線はチャック体にいかなる欠陥もしくはクラックも示さなかった。チャックの室温比抵抗 (500 V で測定) は  $2.1 \times 10^{-3}$  ohm · cm であった。

(ii) 同一の方法が A1N の B 粉末について繰返され 300 mm Johnson - Rahbek チャックを形成した。

(iii) Mo 箔電極を用いる代わりに、Mo メッシュ電極が A1N 静電チャックを製造するのに用いられた。たとえばメッシュ電極は 0.0085 インチ径のワイヤを用いてインチあたり 30 ワイヤ、または 0.005 インチ径のワイヤを用いてインチあたり 50 ワイヤを有していた。

(iv) 2 段階法がチャックの製造に用いられた。(i)、(ii) もしくは (iii) におけるように電極を埋め込む代わりに、密な A1N のみが第 1 段階として上述のようにホットプレスにより製造された。両方の面が機械処理で平らにされた後、この物体は上述の黒鉛ダイ / スリーブアセンブリに配置された。Mo 電極 (箔もしくはメッシュ形態) が密な A1N 表面に置かれた。A1N 原料粉末が電極頂部に注がれ、そしてアルミニウムプランジャーで圧密された。黒鉛箔シートならびに黒鉛スペーサおよびピストンがアセンブリーを完結させた。このアセンブリーは (i) におけるのと同一条件でホットプレスされた。

#### 【0053】

(i) ~ (ii) の方法に記載されるように調製されたチャックは次のように比抵抗調節に供された。

(A) 300 mm 部品への熱処理の影響を確認するために、埋め込まれた電極を有さないプランクのチャックがアルゴン中で 1700 、4 時間からなるアニ - ルサイクルに供された。A1N プランクチャックの 500 V / mm 電場において得られた比抵抗は室温で  $3.3 \times 10^9$  ohm · cm であった。ついでメッシュ電極にもとづくチャックが同一サイクルを用いてアニ - ルされた。得られた室温比抵抗は  $1.3 \times 10^{10}$  ohm · cm であった。

(B) 上述の比抵抗調節は、さらにホットプレスサイクルに組入れられた。このために、75 mm プランクパック (電極が埋め込まれていない) が通常の N<sub>2</sub> 外気の代わりに Ar でホットプレスされた検討が実施された。うまくいった A1N 繊密化 (すなわち理論値の 99.5 % より良好な結果) のみならず、室温電気比抵抗測定値は、パックの比抵抗も  $5.8 \times 10^{10}$  ohm · cm に下方に調節されたことを示した。

(C) 別に、埋め込まれた電極を含む 300 mm A1N チャックが、通常の N<sub>2</sub> 雰囲気の代わりに Ar 雰囲気中で 20.6 MPa (3000 psi) で、1850 、3 時間、ホットプレスすることにより製造された。浸漬後に、温度 1500 まで 1.4 / 分で低下され、そこで電力が止められた。ホットプレスされたままの比抵抗は約  $1 \times 10^{14}$  ohm · cm (ホットプレスの間、通常の N<sub>2</sub> 大気) から約  $1 \times 10^{11}$  ~  $1 \times 10^{12}$  ohm · cm

10

20

30

40

50

hm · cm に低減した。チャックの 1 つは、空気中に 1700 で、4 時間、熱処理された。クーポンは熱処理されたチャックから比抵抗測定のためのホットプレスのままのチャックとして切取られた。これらのクーポンは 2 つの半径方向の位置 - 中央および端から約 25 mm で、電極の上方および下方から得られた。500 V / mm で得られた室温比抵抗値は表 4 に示される。

【 0054 】

【 表 4 】

表 4

チャック条件	クーポン位置	室温比抵抗、 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$
ホットプレスのまま (Ar)	中央／電極上方	$2.7 \times 10^{11}$
	中央／電極下方	$5.5 \times 10^{11}$
	端／電極上方	$1.1 \times 10^{12}$
	端／電極下方	$2.7 \times 10^{12}$
熱処理後	中央／電極上方	$2.3 \times 10^{10}$
	中央／電極下方	$1.2 \times 10^{10}$
	端／電極上方	$1.8 \times 10^{10}$
	端／電極下方	$2.8 \times 10^{10}$

10

20

【 0055 】

ホットプレスされたままのクーポンの比抵抗はすでに  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  の範囲にあり、かなり均一である。熱処理後に、比抵抗値はすべて所望の範囲にあり、埋め込まれた電極の上方および下方ともに、すなわち、半径方向および厚さ方向に、非常に均一である。ホットプレス時にダイ／スリーブ／チャックアセンブリーがかなり蜜に充填されていること、ならびにいくつかのチャックが同時に処理されることを考えると、1段階で目標レベルに比抵抗を調節するために、組合わされたホットプレス／アニ・ルサイクルを最適化する必要がある。

30

例 4

A1N ホットプレス材料の分析は選択された材料特性を確かめるために実施された。純度の情報は燃焼分析および誘導結合プラズマ (ICP) により測定され、そして A1N 粒径情報は定量画像分析により、研磨されエッティングされた試料から得られ、表 5 に示される。

【 0056 】

【 表 5 】

表5

項目	AlN粉末A	AlN粉末B
密度(理論に対する%)	>99.3	>99.3
平均AlN粒径、 $\mu\text{m}$	1.7	2.9
室温電気比抵抗、 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$	$7.5 \times 10^{13}$	$2.8 \times 10^{14}$
熱処理後	$10^{10} - 5 \times 10^{11}$	$10^9 - 10^{11}$
不純物、ppm		
Fe	13	10
Cu	<3	<2
Ni	<5	<6
Zn	<1	<1
Cr	<4	<4
Co	<1	<1
Na	6	8
K	<3	4
Mg	<4	7
Ca	112	156
Ti	<5	16
V	2	3
Zr	<1	1
Si	192	297
B	23	<6
O	12257	12215
C	138	<133

10

20

30

40

## 【0057】

## 例5

本質的に例3に示されるように、静電チャック試料が焼成され、熱処理され、もしくは窒素が不足している雰囲気に曝された。2種類の電極が用いられた：メッシュにもとづくものとスクリーン印刷。孔は静電チャックアセンブリーの後ろ（厚い方の側）から形成され、埋め込まれた電極を曝す。Mo99.8% - Ni0.2%の名目的組成を有する粉末が孔の底部に置かれ、電極の曝された部分と接触する。Moコネクターが粉末と物理的に接触して孔に挿入され、その場で固着された。試料はAr中で約1700に4時間加熱された。得られる試料は冷却され、2つの種類の電極間で強い電気的接触から形成されたことを示す引張り試験(pull tests)に供された。同時に、チャック体の体積比抵抗は $5 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ に低減した。

## 例6

AlN粉末のBはるつぼに入れられ、本質的に、焼成AlN体の体積比抵抗を低減するのに用いられるように約1650でAr雰囲気に曝される。粉末は室温に冷却され、必要ならば解凝集され、そして上述のように、静電チャックを形成するのに用いられた。得られるチャックは500V/mmで測定して約 $2.2 \times 10^7$ の室温比抵抗値を有していた。

## 均等物

50

当業者は、日常の実験以外のものを用いないで、ここに具体的に記載された本発明の特定の態様と均等な多くのことを認識し、もしくは確かめうる。このような均等物は請求の範囲に包含される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の静電チャックの断面図。

【図 2】

従来の圧力なしの焼成により調製された焼成多結晶 A 1 N 材料の比抵抗の温度依存性のプロット表示。

【図 3】

粉末 A、B、および C から調製された焼成多結晶質試料の温度依存性のプロット表示。

【図 4】

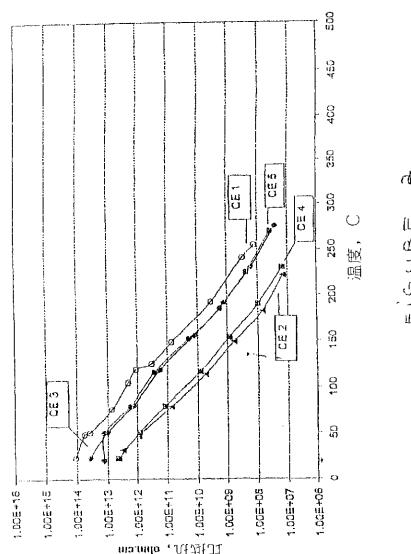
粉末 B から調製された焼成多結晶質試料の温度依存性のプロット表示。

【図 5】

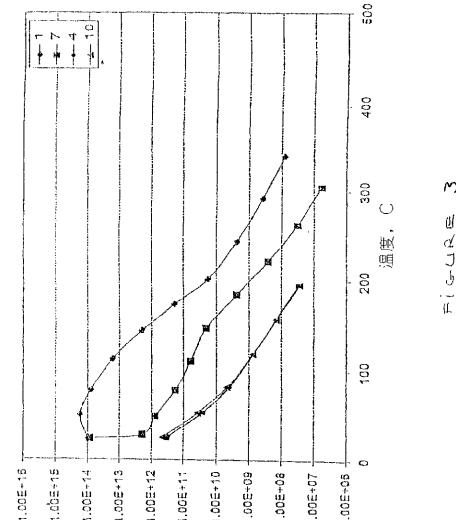
粉末 C から調製された焼成多結晶質試料の温度依存性のプロット。

10

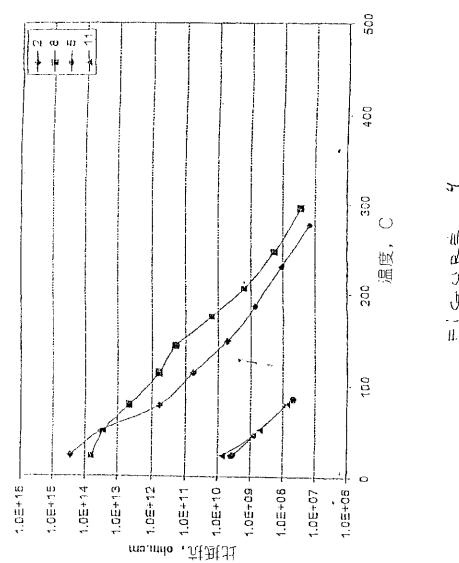
【図 2】



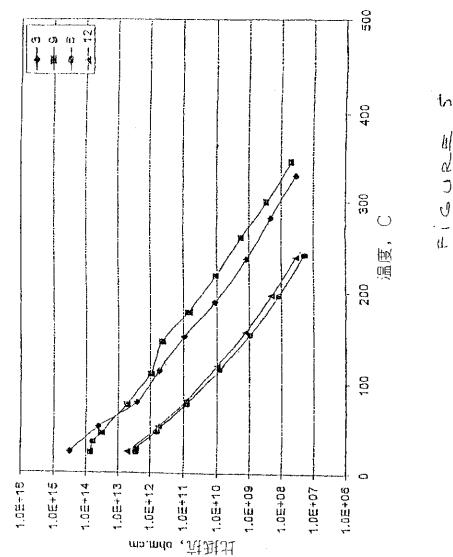
【図 3】



【図4】



【図5】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
14 June 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/42163 A2(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: C04B 35/581 (74) Agents: PIERCE, N., Scott et al., Hamilton, Brook, Smith & Reynolds, P.C., Two Millis Drive, Lexington, MA 02421 (US).

(21) International Application Number: PCT/US00/42555

(22) International Filing Date: 5 December 2000 (05.12.2000)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/458,278 9 December 1999 (09.12.1999) US(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:  
US 09/458,278 (CON)  
Filed on 9 December 1999 (09.12.1999)(71) Applicant (for all designated States except US): SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC. [US/US];  
One New Bond Street, Worcester, MA 01615-0138 (US).(72) Inventor; and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): DIVAKAR, Ramesh  
[IN/US]; 4 Lancelot Road, Shrewsbury, MA 01545 (US).

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/42163 A2

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(Published:  
— Without international search report and to be republished upon receipt of that report.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/42163 A2

(54) Title: HIGH-PURITY LOW-RESISTIVITY ELECTROSTATIC CHUCKS

(57) Abstract: The volume resistivity of a body consisting essentially of aluminum nitride is reduced by exposing the body to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen, such as an atmosphere consisting essentially of argon. The body can be, for example, a green body of aluminum nitride powder of a densified, or sintered body, such as a polycrystalline body. An electrostatic chuck has an electrode within a chuck body. A first portion of the chuck body, at a first side of the electrode, has a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm cm at about 23°C. A second portion of the body, at a second side of the electrode, has a volume resistivity within one order of magnitude of that of the first portion.

-1-

## HIGH-PURITY LOW-RESISTIVITY ELECTROSTATIC CHUCKS

### RELATED APPLICATION(S)

This application is a continuation of U. S. Application No. 09/458,278, filed December 9, 1999. The entire teachings of the above application are incorporated 5 herein by reference.

### BACKGROUND OF THE INVENTION

Electrostatic chucks, also known as susceptors, are employed to support various substrates, such as wafers, during the manufacture of semiconductor devices. Electrostatic chucks often are fabricated from ceramic materials. Among these, 10 aluminum nitride (AlN) ceramics have a number of attractive properties such as, for example, good shock resistance, good thermal conductivity, good thermal expansion match to silicon, and good erosion and corrosion resistance to plasma.

Both coulombic and Johnson-Rahbek types of chucks can be employed in wafer manufacturing. To operate in the Johnson-Rahbek mode, the volume (or 15 dielectric) resistivity of the chuck typically is in a range from about  $10^8$  to about  $10^{13}$  ohm·cm at operating temperature and preferably in a range from about  $10^9$  to about  $10^{11}$ . For instance, in a dry etch process, where the wafers are processed near room temperature, the chuck generally should exhibit a resistivity of  $10^9$ - $10^{11}$  ohm·cm at room temperature. For vapor deposition processes (PVD and CVD), the chuck 20 exhibits the  $10^8$ - $10^{11}$  ohm·cm volume resistivity range at higher temperatures, for example, from about 250°C to about 700°C.

The volume resistivities of aluminum nitride ceramics, however, generally tend to be higher than those considered suitable for fabricating Johnson-Rahbek electrostatic chucks. For example, at room temperature, the volume resistivity of an 25 aluminum nitride ceramic body, in the absence of dopants, generally is above about  $10^{13}$  ohm·cm.

Methods employed to lower the volume resistivity of dense aluminum nitride bodies include adding small amounts of metals or carbon to the aluminum nitride

-2-

material. In wafer manufacturing, however, impurities present in the chuck body can contaminate the wafer and are generally undesirable.

Impurities can also be introduced into AlN ceramics in the form of sintering aids used to promote densification during conventional (pressureless) sintering.

5 Examples of sintering aids include yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ), calcium fluoride ( $CaF_2$ ), calcium oxide ( $CaO$ ) and calcium carbonate ( $CaCO_3$ ). Typical amounts employed are generally in the range of 0.1 to 3 weight percent. One disadvantage associated with the presence of sintering aids is the formation of metal-aluminate phases such as, for example, yttrium aluminate. During wafer manufacturing, such phases can be

10 attacked by plasma and can generate undesirable contamination of the wafer.

One process for forming an electrostatic chuck employs a raw AlN material having a metal content, other than aluminum, of less than about 100 ppm. The raw material is sintered in an inert atmosphere, such as nitrogen. However, the extent to which volume resistivity can be lowered by such methods generally has been

15 limited.

One method of modifying the dielectric properties of an aluminum nitride body employs conventional (pressureless) sintering and cooling under an argon atmosphere. Since as much as a few percent by weight of  $Y_2O_3$  is added as a sintering aid, to achieve densification, the resulting material is not high in purity and 20 can exhibit undesirable yttrium aluminate phases. Furthermore, the room temperature volume resistivity of electrostatic chucks fabricated by this method generally are too high for Johnson-Rahbek applications.

Therefore, a need exists for a high purity aluminum nitride ceramic having a volume resistivity suitable for the manufacture of Johnson-Rahbek type electrostatic 25 chucks.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

It has been found that a dense, high purity aluminum nitride ceramic material having a room temperature volume resistivity lower than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C can be produced by heat treating a hot pressed ceramic

-3-

body consisting essentially of aluminum nitride in an atmosphere deficient in nitrogen.

The present invention is generally directed to a method of reducing the volume resistivity of a body consisting essentially of aluminum nitride. The method 5 includes exposing the body to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen.

In another embodiment, the invention is a method for forming a polycrystalline aluminum nitride body having a volume resistivity less than about 10<sup>13</sup> ohm·cm. In this embodiment, a green body consisting essentially of 10 aluminum nitride is sintered to form a polycrystalline body. The polycrystalline body is exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the polycrystalline body to be less than about 10<sup>13</sup> ohm·cm at a temperature of about 23°C.

15 In still another embodiment, the invention is a method for reducing the volume resistivity of an electrostatic chuck consisting essentially of aluminum nitride. In this embodiment, at least a portion of the electrostatic chuck is exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen.

The invention also is directed to an electrostatic chuck. The electrostatic 20 chuck includes an electrode having a first side and a second side, and a body having a first portion at the first side of the electrode and a second portion at the second side of the electrode. The first portion of the chuck body has a volume resistivity less than about 10<sup>13</sup> ohm·cm. The volume resistivity of the second portion is within one order of magnitude that of the first portion.

25 The invention has numerous advantages. For example, the invention can produce polycrystalline aluminum nitride bodies having a density higher than 98 % of the theoretical density, a volume resistivity lower than 10<sup>13</sup> ohm·cm at room temperature and which typically include no more than about 1000 ppm total metal impurities and no more than about 500 ppm carbon, and preferably, less than 490 30 ppm carbon. The bodies can be produced in the absence of sintering aids and have

-4-

properties which render it particularly attractive in the fabrication of electrostatic chucks capable of operating in the Johnson-Rahbek mode. The electrostatic chucks of the invention can be manufactured in a reproducible manner and have a volume resistivity which is highly uniform throughout the chuck body.

5 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a cross sectional view of an electrostatic chuck of the invention.

Figure 2 is plot representation of the temperature dependence of resistivity of sintered polycrystalline AlN materials prepared by conventional, pressureless sintering.

10 Figure 3 is a plot representation of the temperature dependence of resistivity of sintered polycrystalline samples prepared from powders A, B and C.

Figure 4 is a plot representation of the temperature dependence of resistivity of sintered polycrystalline samples prepared from powder B.

15 Figure 5 is a plot of temperature dependence of resistivity of sintered polycrystalline samples prepared from powder C.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The features and other details of the invention, either as steps of the invention or as combination of parts of the invention, will now be more particularly described with reference to the accompanying drawings and pointed out in the 20 claims. It will be understood that the particular embodiments of the invention are shown by way of illustration and not as limitations of the invention. The principle features of this invention may be employed in various embodiments without departing from the scope of the invention.

The present invention generally is directed to a method for reducing volume 25 resistivity of a body consisting essentially of aluminum nitride. In another embodiment, the invention is directed to forming a polycrystalline aluminum nitride body having a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C. In a further embodiment, the invention is directed to a method of

-5-

reducing the volume resistivity of electrostatic chuck consisting essentially of aluminum nitride. In still another embodiment, the invention is directed to an electrostatic chuck, wherein a first portion of the body has a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C, and wherein the volume resistivity of a second portion is within one order of magnitude that of the first portion.

The method includes exposing a body consisting essentially of aluminum nitride to a temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen. Preferably, the body includes no more than 1000 ppm metal impurities, 10 more preferably no more than 500 ppm and most preferably no more than 250 ppm metal impurities. "Metal impurities," as defined herein, means metals other than aluminum and silicon.

In one embodiment, the body is a green body. As defined herein, a "green body" means a compacted predensified body of a powder which, upon densification, 15 also known as sintering, will form a ceramic body. A suitable aluminum nitride powder has a content of metal impurities lower than about 1000 ppm. In one embodiment, the aluminum nitride powder has silicon and boron impurities lower than about 500 ppm and 100 ppm, respectively.

Examples of suitable powders include those having an average particle size 20 in a range of between about 0.1  $\mu\text{m}$  and about 5.0  $\mu\text{m}$ . Preferably, the powder has a medium particle size of at least about 1.4  $\mu\text{m}$ . Also, preferably, the powder has a specific surface area less than about 4.5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Commercial or technical grades of powder can be employed. Examples of commercially available AlN powders include, but are not limited to, Tokuyama Soda Grade F (TS-F) and Tokuyama Soda 25 Grade H (TS-H) powders, Elf Atochem Grade A4 powder, Starck Grade C powder and others.

The powder can be formed into a green body by a suitable method, such as in known in the art. An example of a suitable method of forming a green body is cold 30 pressing. Alternatively, the powder can be formed into a green body by tape casting. Preferably, no binders or sintering aids are combined with the powder to form the

-6-

green body.

Alternatively, the body consisting essentially of aluminum nitride can be a sintered body. In a particularly preferred embodiment, the body consisting essentially of aluminum nitride is polycrystalline. Preferably, the polycrystalline body has a relative density greater than about 98% of its theoretical density.

As defined herein, an atmosphere "deficient in nitrogen" means an atmosphere that includes a partial pressure of nitrogen less than that of about 35 kPa. It is believed that, by exposing powder or densified bodies consisting essentially of aluminum nitride to temperatures above about 1000°C and an atmosphere deficient in nitrogen, an increased number of nitrogen vacancies are created in the aluminum nitride that significantly diminishes substitution of nitrogen by dissolved oxygen impurity. A diminished presence of oxygen in the aluminum nitride, in turn, significantly lowers volume resistivity.

Optionally the atmosphere can include at least one other suitable inert gas. In one embodiment, the atmosphere is selected from the group consisting essentially of argon, helium and mixtures thereof. In a preferred embodiment, the atmosphere consists essentially of argon.

A "soak temperature," as defined herein, means the temperature at which a body is maintained in an atmosphere deficient in nitrogen and which is in excess of 1000°C. A soak temperature can be a temperature at which a body is being sintered concurrently. Alternatively, the soak temperature can be a temperature lower than that necessary to cause sintering of a green body.

In one embodiment, the body is exposed to a soak temperature of at least about 1200°C. In a preferred embodiment, the body is exposed to a soak temperature of at least about 1500°C. In a particularly preferred embodiment, the body is exposed to a soak temperature of at least about 1650°C.

The body is exposed to a soak temperature for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the body to be reduced to less than about  $10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C. In one embodiment, the body is exposed to a soak temperature for a period of at least about 0.5 hours, after the body has reached

thermal equilibrium. Preferably, the body is exposed to a soak temperature for a period of at least about 4 hours.

The atmosphere deficient in nitrogen, in one embodiment, is at a pressure in a range of between about 1 Pa and about 14 kPa. In another embodiment, the 5 atmosphere is at a pressure in a range of between about 7 kPa and about 14 kPa.

The body can be exposed to a soak temperature in an atmosphere deficient in nitrogen according to the method of the invention at any time prior to, during or after densification of a suitable green body. In a preferred embodiment, a green body is exposed to a soak temperature in a range of between about 1000°C and 2000°C in 10 an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time, after the body has reached thermal equilibrium, in a range of between about 0.5 and about 4 hours. Most preferably, in this embodiment, the atmosphere consists essentially of argon and is at a pressure in a range of between about 7 kPa and about 14 kPa.

In still another embodiment, the method of the invention includes exposing a 15 densified body to an atmosphere deficient in nitrogen while cooling the body following densification. In this embodiment, the densified body preferably is cooled at a rate of less than about 15°C per minute to a temperature in a range of between about 1650°C and about 1000°C. Most preferably, the densified body is cooled to a temperature of about 1650°C. Preferably, the densified, or polycrystalline, body is 20 then maintained at a soak temperature of about 1650°C for a period of at least about 4 hours. Preferably, the atmosphere is maintained at a pressure of about 7-14 kPa during cooling of the densified body and during maintenance at the temperature of 1650°C. Optionally, the densified body then can be cooled at a rate of about 15°C per minute to a temperature of about 1500°C. Preferably, the atmosphere is 25 maintained at a pressure of about 20 MPa and remains an atmosphere that deficient in nitrogen. Thereafter, the densified body can be maintained at a soak temperature of about 1500°C. In one embodiment, the densified body is maintained at a soak temperature of 1500°C for a period of time, after the body has reached thermal equilibrium, in a range of between about 0.5 and about 4 hours. Thereafter, the 30 densified body is cooled to an ambient temperature.

-8-

In another embodiment, the densified body is cooled following densification to a temperature of about 1500°C and maintained at that temperature for a period of time, after the body has reached thermal equilibrium, in a range, for example, of between about 0.5 and about 4 hours. Alternatively, the densified body is cooled following densification to a temperature of about 1200°C and maintained at that temperature for a period of time, after the body has reached thermal equilibrium, for example, of between about 0.5 and about 4 hours. In both embodiments, a preferred rate of cooling is about 15°C per minute. Also, in both embodiments, the atmosphere preferably is maintained at about the same pressure employed during

10 densification.

In one embodiment, the body consisting essentially of aluminum nitride is exposed to a temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the body at a temperature of about 23°C to be in a range of between about  $1 \times 10^8$  ohm·cm and 15 about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm. Preferably, the body is exposed to a temperature in excess of 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the body at a temperature of about 23°C to be in a range of between about  $1 \times 10^8$  and about  $5 \times 10^{12}$  ohm·cm.

In one preferred embodiment, the invention is a method for forming a 20 polycrystalline aluminum nitride body having a volume resistivity of less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C. The method includes sintering a green body consisting essentially of aluminum nitride to form a polycrystalline body. In one embodiment, the green body includes aluminum nitride powder having a particle size in a range of between about 0.1 μm and about 5.0 μm. Preferably, the 25 aluminum nitride powder is selected from the group consisting of A and B, and mixtures thereof. Most preferably, the aluminum nitride powder consists essentially of B powder. The powder characteristics for these powders are given in Table 1. In one embodiment, the green body is sintered in a nitrogen deficient atmosphere. Preferably, the atmosphere consists essentially of argon. In one embodiment, the 30 green body is sintered at a pressure in a range of between about 10 MPa and about

-9-

50 MPa. Preferably, the green body is sintered at a pressure of at least about 10 MPa. In one embodiment, the green body is sintered at a temperature of at least about 1650°C for a period of time of at least about 4 hours. Preferably, the green body is sintered until it has been densified to at least about 98% of the theoretical density of the aluminum nitride powder.

10 Optionally, the powder employed to form the body exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in a nitrogen deficient atmosphere also can be exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in a nitrogen deficient atmosphere, such as, for example, Ar. In one embodiment of the invention, the powder is exposed to a soak temperature of about 1500°C for at a period of time of at least 0.5 hours after the powder has reached equilibrium. In another embodiment the powder is exposed to a soak temperature of at least about 1650°C for at a period of time of at least 0.5 hours after the powder has reached equilibrium.

15 In one embodiment, the green body is sintered in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the resulting polycrystalline body to be less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C. Optionally, or alternatively, the polycrystalline body is exposed following densification to a temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of 20 the polycrystalline body to be less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C. In one embodiment, the polycrystalline body is cooled from a sintering temperature to a temperature of at least about 1000°C. Preferably, the polycrystalline body is cooled at a rate less than about 15°C per minute. The conditions, including the temperature to which the polycrystalline body is cooled, 25 the period of time at which it is maintained at the lower temperature, the composition of the nitrogen deficient atmosphere, and the pressure of the atmosphere, can be any of those described above with regard to treatment of a densified aluminum nitride body.

30 In another embodiment, the volume resistivity of a body consisting essentially of aluminum nitride can be reduced by heating a densified body, such as a

-10-

polycrystalline body, to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen. The body can be maintained at soak temperatures, pressures, atmospheres and periods of time as are described above with regard to other embodiments of the invention.

5 In another embodiment, the invention is an electrostatic chuck, such as is shown in Figure 1. Electrostatic chuck 10 of the invention includes electrode 12 having first side 14 and second side 16. Electrode 12 is formed of a suitable metal, such as, for example, molybdenum, tungsten or combinations thereof. Electrode 12 can be a foil, plate, mesh, screen print or some other suitable shape. Optionally, 10 electrostatic chuck 10 can include additional metal elements. For example, electrostatic chuck 10 can include additional electrodes and/or a heating element (not shown).

Chuck body 18 consists essentially of aluminum nitride. Further, chuck body 18 has first portion 20 at first side 14 of electrode 10 and second portion 22 at 15 second side 16 of electrode 10. First portion 20 of body 18 has a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm. The volume resistivity of second portion 22 is within one order of magnitude that of first portion 20. For example, the volume resistivity of second portion 22 will be no less than ten percent of, and no more than ten times greater than that of first portion 20. Termination 24 extends from 20 electrode 12. Preferred electrostatic chucks and methods of fabricating them are described in U.S. Patent Application No. 09/457,968, *Electrostatic Chuck, Susceptor and Methods for Fabrication*, filed on December 9, 1999, incorporated herein by reference in its entirety, and U. S. Provisional Patent Application No. 60/169,859, *Electrostatic Chuck with Flat Film Electrode*, filed on December 9, 1999, 25 incorporated herein by reference in its entirety.

The electrostatic chuck of the invention can be fabricated from the materials and by the method described above. In one embodiment, a first green portion in the form of a compacted AlN powder is placed in a dye. A metal element or electrode is placed onto the first green portion. A second portion of the AlN powder is

-11-

compacted onto and overlaying the metal element or electrode and the resulting preform is hot pressed and exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the polycrystalline body to be less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at 5 a temperature of about 23°C (room temperature).

The electrostatic chuck of the invention can also be produced by starting with a densified or sintered first portion of the chuck body. The dense portion can be obtained by hot pressing a green AlN precursor, as described above. The metal element or electrode is placed onto one face of the dense first portion. Machining 10 may be employed to provide a flat surface suitable for depositing the electrode. Machining can be employed also to smooth other surfaces. AlN powder is placed and compacted onto and overlaying the electrode. The resulting preform is hot pressed and exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume 15 resistivity of the polycrystalline body to be less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C (room temperature).

During the operation of the chuck, voltage is applied to the metal element or electrode. In one arrangement, an electrical contact or termination joins the electrode to a power supply, typically through one or more connectors. Suitable 20 connectors include, but are not limited to, electrically conducting wire, tape, cable and others.

In one embodiment of the invention, the electrical contact between the electrode and a suitable connector can be formed while exposing the chuck to the nitrogen deficient atmosphere, for example, during heat treating, as discussed above. 25 In one embodiment, the electrical contact is formed by brazing. A hole is drilled in the chuck body to expose a portion of the electrode. A braze material is deposited at the bottom of the hole, onto the exposed portion of the electrode and a connector is contacted to the braze material and secured in place. The assembly is heated at a soak temperature and nitrogen deficient atmosphere as discussed above, 30 thereby attaching the connector to the electrode. In a preferred embodiment, the

-12-

electrode includes Mo, W or combinations thereof and the braze material includes a first metal, such as, for example, Mo, W and combinations thereof and a second metal such as Ni, Co or combinations thereof. Compositions for which the first and second metals form true solutions, without forming second phases or intermetallic species are preferred. A suitable composition is 99.8% Mo and 0.2% Ni. The connector, or part thereof, preferably includes the first metal, for example, Mo.

The invention is further described through the following examples which are provided for illustrative purposes and is not intended to be limiting.

#### EXEMPLIFICATION

##### 10 Materials and Resistivity measurements

The properties of AlN powders A, B and C which were used in these experiments are summarized in Table 1 below. The A and B powders are derived from a carbothermal reduction process while C is believed to be manufactured by direct nitriding.

15 Electrical resistivity (DC) of coupon samples was measured according to ASTM D237-93 using an excitation time of 60 seconds and 500 Volts, which represents an electric field of 500V/mm since the coupons were each 1 mm thick. Resistivities were measured as a function of temperature for selected coupons up to a maximum of 350°C. Results are shown in Tables 2 and 3 (room temperature) and

20 Figures 2 through 5 (resistivity versus temperature).

-13-

Table 1: Properties of AlN Powders			
Item	Powder A	Powder B	Powder C
Surface Area, m <sup>2</sup> /g	3.4	2.8	4.5
Median Particle Size, μm	1.4	1.6	1.0
5 Impurities, ppm			
Fe	5	9	10
Cu	<2	<2	7
Ni	<7	<6	0
Zn	<1	<1	0
10 Cr	<4	<3	2
Co	<1	<1	0.2
Na	<2	6	12
K	3	<5	0.9
15 Mg	<0.1	<0.1	23
Ca	5	194	0
Ti	0.3	19	0.4
V	<3	<4	ND
Zr	<1	2	0.7
20 Si	48	151	ND
B	<4	<3	0
O	9600	8023	20600
C	<100	<106	460

ND=Not Determined

## Example 1

25 Pressureless (conventional) sintered AlN samples (50 mm x 50 mm x 1 mm) were prepared using the AlN powder A with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid. The amounts of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used ranged from about 2% to about 5% weight %. Coupons 25 mm x 25 mm x 1 mm thick were cut from these samples and subjected to the heat treatment

-14-

cycles outlined in Table 2 below. In each case, the coupons were cleaned with methanol, dried, and placed in an AlN crucible for heat treatment. Resistivity measurements in the as-sintered as well as after heat treatment are shown in Table 2 and Figure 1.

5 As seen in Table 1 and Fig. 2, annealing in a nitrogen deficient atmosphere such as argon (Ar) decreased the room temperature resistivity more effectively than in N<sub>2</sub>. Cooling to 1200°C in a controlled manner did not result in a significant difference than cooling to 1500°C. Finally, none of the comparative examples, regardless of heat treatment cycle or atmosphere used, exhibited less than 10<sup>12</sup>

10 ohm·cm resistivity at room temperature.

Example 2

B, A, and C AlN raw powders were cold pressed in a stainless steel die into puck preforms approximately 75 mm in diameter and 20 mm thick. No sintering aids were used with these powders. These puck preforms were loaded into a BN 15 coated graphite sleeve contained in a graphite hot pressing die. Preforms were separated from each other with BN coated graphite spacers. Hot pressing was conducted at 1850°C for 2 hours in N<sub>2</sub> at 20.6 MPa (3000 psi). The heating rate was such that the soak temperature was reached in 4.5 hours. After the soak, the load was taken off and the cooling rate was maintained at 1.4°C/min to 1500°C. At this 20 point, the power was turned off and the die assembly was allowed to free cool to room temperature. Bulk densities of the hot pressed pucks were measured. Each of the pucks approximated 3.26 gm/cc, or 100% of the theoretical density. Subsequently, 25 mm x 25 mm x 1 mm thick coupons were cut from these pucks, cleaned as above and subjected to heat treatment cycles outlined in Table 3 below.

25 Electrical resistivity measurements are shown in Table 3 and Figures 3 - 5.

-15-

Table 2: Comparative Examples							
Item	AlN Powder	Densification Route*	Soak Temperature, °C	Soak Time, hrs.	Cool Stop Temperature, °C	Cool Rate, °C/min	Atmosphere
CE1	A	PS			No heat treatment (as-sintered)		
CE2	A	PS	1650	4	1500	15	Ar $1 \times 10^4$
CE3	A	PS	1650	4	1500	15	Ar $7.7 \times 10^2$
CE4	A	PS	1650	4	1200	15	N <sub>2</sub> $3.7 \times 10^3$
CE5	A	PS	1650	4	1200	15	Ar $4.4 \times 10^2$
							N <sub>2</sub> $1.2 \times 10^3$

PS - Pressureless Sintering

-16-

The as-hot pressed coupons exhibited room temperature electrical resistivities of approximately  $10^{14}$  ohm.cm regardless of the type of high purity AlN powder used (See Table 3). Subjecting them to a heat treatment cycle in the presence of  $N_2$  did not significantly change their resistivities. However, annealing in 5 Ar produced a dramatic decrease in resistivity for the A based AlN and especially for the B based AlN coupons. For the B AlN, a drop of almost five orders of magnitude was registered. This dramatic decrease in resistivity was both significant and unexpected in light of the comparative examples.

-17-

Table 3: Examples of High Purity AlN						
Item	AlN Powder	Densification Route	Soak Temperature, °C	Soak Time, hrs.	Cool Stop Temperature, °C	Cool Rate, °C/min
5	1 A	Hot Pressing			No heat treatment (as-hot-pressed)	9.9x10 <sup>11</sup>
	2 B	Hot Pressing			No heat treatment (as-hot-pressed)	2.8x10 <sup>14</sup>
	3 C	Hot Pressing			No heat treatment (as-hot-pressed)	3.3x10 <sup>14</sup>
10	4 A	Hot Pressing	1630	4	1500	15
	5 B	Hot Pressing	1630	4	1500	15
	6 C	Hot Pressing	1630	4	1500	15
15	7 A	Hot Pressing	1630	4	1500	15
	8 B	Hot Pressing	1630	4	1500	15
	9 C	Hot Pressing	1630	4	1500	15
20	10 A	Hot Pressing	1630	4	1200	15
	11 B	Hot Pressing	1630	4	1200	15
	12 C	Hot Pressing	1630	4	1200	15

## Example 3

Electrostatic chucks were fabricated as follows.

(i) A mold cavity, approximately 305 mm (12 in) in diameter, was formed by assembling a graphite die, a graphite sleeve insert, a graphite spacer with a thin sheet 5 of grafoil on top, and a graphite piston. AlN raw powder A (no sintering aids) was poured directly into the mold cavity. The powder was then compacted with an aluminum plunger so as to present a flat upper surface. A perforated molybdenum electrode foil, approximately 254 mm (10 in) in diameter and 0.125 mm thick (0.005 in), was placed on this surface at the center. Additional AlN powder was poured on 10 top of the electrode and the entire assembly was compacted with an aluminum plunger. Another sheet of grafoil was placed on top followed by a graphite spacer and a piston. This assembly was subsequently hot pressed at 1850°C for 2 hours in N<sub>2</sub> at 20.6 MP (3000 psi). The heating rate was such that the soak temperature was reached in 6 hours (i.e., approximately 5°C/min). After the soak, the load was 15 gradually reduced and the cooling rate was maintained at 1.4°C/min to 1500°C. At this point, the power was turned off and the die assembly was allowed to free cool to room temperature in a N<sub>2</sub> ambient. The resultant bulk density of the hot pressed chuck was 3.333 gm/cc which reflects the fact that the chuck contains a denser Mo embedded electrode. Microfocus X-ray did not reveal any defects or cracks in the 20 chuck body. The room temperature resistivity of the chuck (measured at 500 V) was 2.1x10<sup>13</sup> ohm·cm.

(ii) The same method was repeated for the AlN B powder to produce a 300 mm Johnson-Rahbek chuck.

(iii) Instead of using a Mo foil electrode, a Mo mesh electrode was used to 25 fabricate AlN electrostatic chucks. For example, mesh electrodes had 30 wires per inch with a wire diameter of 0.0085 inches or 50 wires per inch with a wire diameter of 0.005 inches.

(iv) A two-step process was used to fabricate chucks. Instead of embedding an electrode as in (i), (ii) or (iii), only a dense AlN body was fabricated by hot 30 pressing as above as a first step. After both surfaces were machined flat, this body

-19-

was placed in the above graphite die/sleeve assembly. A Mo electrode (either foil or mesh form) was placed on the dense AlN surface. AlN raw powder was poured on top of the electrode and compacted with an aluminum plunger. A grafoil sheet and a graphite spacer and piston completed the assembly. This assembly was hot pressed 5 at the same conditions as in (i).

Chucks prepared as described by the methods under (i) through (iv) were subjected to resistivity adjustments as follows.

(A) In order to confirm the effect of the heat treatment on 300 mm parts, a 10 chuck blank with no embedded electrode was subjected to an annealing cycle consisting of 4 hours at 1700°C in argon. The resulting resistivity at an electric field of 500 V/mm of the AlN chuck blank was  $3.3 \times 10^9$  ohm·cm at room temperature. Subsequently, a mesh electrode based chuck was annealed using the same cycle. The resultant room temperature resistivity was  $1.3 \times 10^{10}$  ohm·cm.

(B) The above resistivity adjustment was also incorporated into the hot 15 pressing cycle. To this end, a study was conducted where a 75 mm puck blank (no electrode embedded) was hot pressed in Ar instead of the usual ambient of N<sub>2</sub>. Not only was the densification of AlN successful (i.e., better than 99.5% of theoretical achieved) but the room temperature resistivity measurement showed that the resistivity of the puck was also adjusted downward to  $5.8 \times 10^{10}$  ohm·cm. This was 20 an unexpected result.

(C) Separately, 300 mm AlN chucks containing an embedded electrode were 25 fabricated by hot pressing at 1850°C for 3 hours at 20.6 MPa (3000 psi) in an Ar atmosphere instead of the usual N<sub>2</sub> atmosphere. After the soak, the temperature was decreased at 1.4°C/min to 1500°C at which point the power was turned off. The as- hot-pressed resistivity decreased from about  $1 \times 10^{14}$  ohm·cm (typical of N<sub>2</sub> ambient 30 during hot pressing) to about  $1 \times 10^{11}$  to  $1 \times 10^{12}$  ohm·cm. One of the chucks was heat treated at 1700°C for 4 hours in Ar. Coupons were cut from the heat treated chuck and an as-hot-pressed chuck for resistivity measurements. These coupons were obtained from the above and below the electrode at two radial locations - from the center and from about 25 mm from the edge. Room temperature resistivity values

-20-

obtained at 500 V/mm are listed in Table 4.

Table 4		
Chuck Condition	Coupon Location	R <sub>t</sub> Resistivity, ohm·cm
As Hot Pressed (Ar)	Center / Above Electrode	2.7x10 <sup>11</sup>
	Center / Below Electrode	5.5x10 <sup>11</sup>
	Edge / Above Electrode	1.1x10 <sup>12</sup>
	Edge / Below Electrode	2.7x10 <sup>12</sup>
5 After Heat Treatment	Center / Above Electrode	2.3x10 <sup>10</sup>
	Center / Below Electrode	1.2x10 <sup>10</sup>
	Edge / Above Electrode	1.8x10 <sup>10</sup>
	Edge / Below Electrode	2.8x10 <sup>10</sup>

It can be seen from Table 4 that the resistivity of the as-hot-pressed coupons are already in the 10<sup>11</sup> to 10<sup>12</sup> ohm·cm range and fairly uniform. After heat treatment, the resistivity values are all in the desired range and extremely uniform both above and below the embedded electrode, i.e., radially and through the 10 thickness. Considering that the die/sleeve/chuck assembly during hot pressing is fairly tightly packed and that several chucks are processed simultaneously, it is necessary to optimize the combined hot press/anneal cycle to adjust the resistivity to the target levels in one step.

#### Example 4

15 An analysis of the AlN hot pressed material was conducted to ascertain selected material properties. Purity information was determined via combustion analysis and Inductively Coupled Plasma (ICP), and AlN grain size information was obtained from polished and etched samples via quantitative image analysis and are shown in Table 5.

-21-

Table 5		
Item	AlN powder A	AlN powder B
Density, % of Theoretical	>99.3	>99.3
Mean AlN Grain Size, $\mu\text{m}$	1.7	2.9
5 Electrical Resistivity at RT, $\text{ohm}\cdot\text{cm}$	$7.5 \times 10^{13}$	$2.8 \times 10^{14}$
After Heat Treatment	$10^{10} - 5 \times 10^{11}$	$10^9 - 10^{11}$
Impurities, ppm		
10 Fe	13	10
Cu	<3	<2
Ni	<5	<6
Zn	<1	<1
Cr	<4	<4
15 Co	<1	<1
Na	6	8
K	<3	4
Mg	<4	7
20 Ca	112	156
Ti	<5	16
V	2	3
Zr	<1	1
Si	192	297
25 B	23	<6
O	12257	12215
C	138	<133

## Example 5

Electrostatic chuck samples were sintered but not heat treated or exposed to a nitrogen deficient atmosphere, essentially as described in Example 3. Two types of electrodes were employed: a mesh-based and a screen print. A hole was formed 5 from the back (thicker side) of the electrostatic chuck assembly to expose the embedded electrode. A powder having the nominal composition of 99.8 % Mo - 0.2% Ni was deposited at the bottom of the hole, in contact with the exposed portion of the electrode. A Mo connector was inserted in the hole, in physical contact with the powder and secured in place. The samples were heated to about 1700°C for 4 10 hours in Ar. The resulting samples were cooled and subjected to pull tests which demonstrated that a strong electrical contact between both types of electrodes was formed. At the same time, the volume resistivity of the chuck body had decreased to  $5 \times 10^9 - 5 \times 10^{10}$  ohm·cm.

## Example 6

15 AlN powder B was placed in a crucible and exposed to an Ar atmosphere at about 1650°C, essentially as employed to lower the volume resistivity of a sintered AlN body. The powder was cooled to room temperature, de-agglomerated if necessary, and employed to form an electrostatic chuck, as described above. The hot 20 pressing step was conducted under Ar. The resulting chuck had a room temperature resistivity value, measured at 500 V/mm, of about  $2.2 \times 10^7$ .

## EQUIVALENTS

Those skilled in the art will recognize, or be able to ascertain using no more than routine experimentation, many equivalents to the specific embodiments of the 25 invention described specifically herein. Such equivalents are intended to be encompassed in the scope of the following claims.

-23-

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method for reducing volume resistivity of a body consisting essentially of aluminum nitride, comprising exposing the body to a temperature of at least 5 about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen.
2. The method of Claim 1, wherein said body is polycrystalline.
3. The method of Claim 2, wherein the partial pressure of nitrogen in said atmosphere is less than about 35 kPa.
4. The method of Claim 3, wherein said atmosphere consists essentially of a gas 10 selected from the group consisting of argon, helium, and mixtures thereof.
5. The method of Claim 4, wherein said atmosphere consists essentially of argon.
6. The method of Claim 5, wherein the body is exposed to a temperature of at least about 1200°C.
- 15 7. The method of Claim 6, wherein the body is exposed to a temperature of at least about 1500°C.
8. The method of Claim 7, wherein the body is exposed to a temperature of at least about 1650°C.
9. The method of Claim 4, wherein the body is exposed to said temperature for 20 a period of at least about 0.5 hours after the body has reached thermal

-24-

equilibrium.

10. The method of Claim 9, wherein the body is exposed to said temperature for a period of at least about four hours after the body has reached thermal equilibrium.
- 5 11. The method of Claim 8, further including the steps of cooling the body at a rate of less than about 15°C per minute to a temperature of less than about 1200°C.
12. The method of Claim 11, wherein the body is cooled to a temperature of about 1500°C.
- 10 13. The method of Claim 1, wherein the atmosphere is at a pressure of at least about 1 Pa.
14. The method of Claim 1, wherein the atmosphere is at a pressure of between about 7 kPa and about 14 kPa.
- 15 15. The method of Claim 4, wherein the polycrystalline body is exposed to said atmosphere at a temperature of at least about 1650°C for a period of at least about four hours, and wherein the atmosphere is at a pressure of about 20 MPa.
16. The method of Claim 15, further including the step of cooling the polycrystalline body to a temperature of about 1500°C at a rate of about 15°C per minute.
- 20 17. The method of Claim 16, wherein the polycrystalline body has a relative

-25-

density greater than about 98% of its theoretical density.

18. The method of Claim 1, wherein said body is a green body.
19. The method of Claim 18, wherein the green body includes aluminum nitride particles having an average particle size in a range of between about 0.1 $\mu$ m and about 5.0 $\mu$ m.
20. The method of Claim 19, further including the step of sintering said green body.
21. The method of Claim 20 wherein said green body is sintered at a temperature of at least about 1600°C.
22. The method of Claim 21, wherein said green body is sintered in an atmosphere deficient in nitrogen.
23. The method of Claim 22, wherein said atmosphere consists essentially of argon.
24. The method of Claim 23, wherein sintering said green body causes said body to become polycrystalline.
25. The method of Claim 24, further including the step of cooling said polycrystalline body to about 25°C prior to exposing the body to a temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen.
26. The method of Claim 25, wherein the polycrystalline body is exposed to a temperature of at least about 1600°C for a period of at least about four hours.

-26-

27. The method of Claim 26, further including the step of cooling the polycrystalline body to a temperature less than about 1500°C at a rate less than about 15°C per minute.
28. The method of Claim 27, wherein the polycrystalline body has a relative density greater than about 98% of its theoretical density.  
5
29. The method of Claim 20, wherein the green body is sintered at a pressure in a range of between about 10 MPa and about 50 MPa.
30. The method of Claim 20, wherein the green body is sintered at a pressure of at least about 10 MPa.  
10
31. The method of Claim 30, wherein the green body is sintered at a pressure of about 20 MPa.  
15
32. The method of Claim 1, wherein the body is exposed to said temperature in excess of about 1000°C for a period of time sufficient to cause the volume resistivity to be in a range of between about  $1 \times 10^8$  ohm·cm and about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C.  
15
33. The method of Claim 1 wherein the body is formed from an AlN powder and said powder is exposed to a temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen.  
20
34. A method for forming a polycrystalline aluminum nitride body having a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C, comprising the steps of:
  - a) sintering a green body consisting essentially of aluminum nitride to form a polycrystalline body; and

WO 01/42163

PCT/US00/42555

-27-

5 b) exposing said polycrystalline body to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen for a period of time sufficient to cause the volume resistivity of the polycrystalline body to be less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C.

35. The method of Claim 34 wherein the atmosphere deficient in nitrogen consists essentially of argon.

36. The method of Claim 35, wherein the green body includes aluminum nitride powder having an average particle size in a range of between about 0.1 $\mu$ m and about 5.0 $\mu$ m.

10 37. The method of Claim 36, wherein the polycrystalline body is cooled from a sintering temperature to at a rate less than about 15°C per minute.

38. The method of Claim 37, wherein the green body is sintered in a nitrogen-deficient atmosphere.

15 39. The method of Claim 38, wherein the green body is sintered in an atmosphere consisting essentially of argon.

40. The method of Claim 39, wherein the green body is sintered at a pressure in a range of between about 10 MPa and about 50 MPa.

41. The method of Claim 39, wherein the green body is sintered at a pressure of at least about 10 MPa.

20 42. The method of Claim 34 wherein the green body is formed from an AlN powder exposed to a soak temperature of at least about 1000°C in an

-28-

atmosphere deficient in nitrogen.

43. A method of reducing the volume resistivity of an electrostatic chuck consisting essentially of aluminum nitride, comprising exposing at least a portion of the electrostatic chuck to a temperature of at least about 1000°C in 5 an atmosphere deficient in nitrogen.
44. The method of Claim 43, wherein the atmosphere consists essentially of argon.
45. The method of Claim 43, wherein the electrostatic chuck is exposed to said temperature in excess of 1000°C for a period of time sufficient to cause the 10 volume resistivity of the chuck to be in a range of between about  $1 \times 10^8$  ohm·cm and about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at a temperature of about 23°C.
46. An electrostatic chuck, comprising:
  - a) an electrode having a first side and a second side; and
  - b) a body consisting essentially of aluminum nitride, said body having a 15 first portion at the first side of said electrode and a second portion at the second side of the electrode, said first portion of the body having a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{13}$  ohm·cm at about 23°C, and wherein the volume resistivity of the second portion is within one order of magnitude that of the first portion.

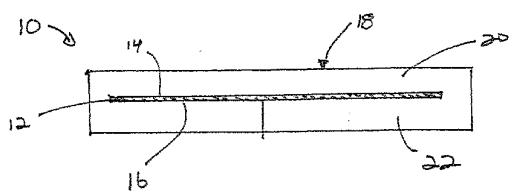


Fig. 1

WO 01/42163

PCT/US00/42555

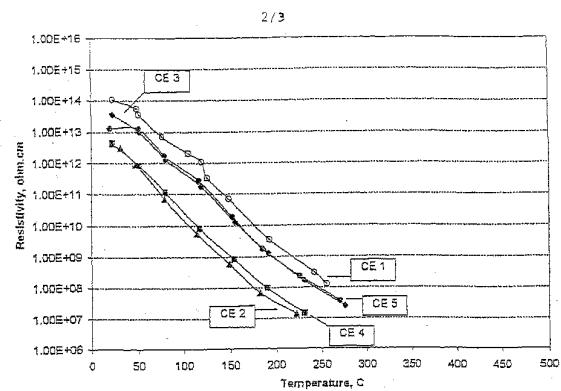


FIGURE 2

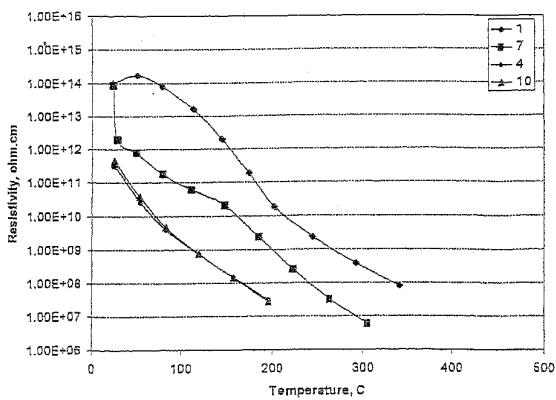


FIGURE 3

WO 01/42163

PCT/US00/42555

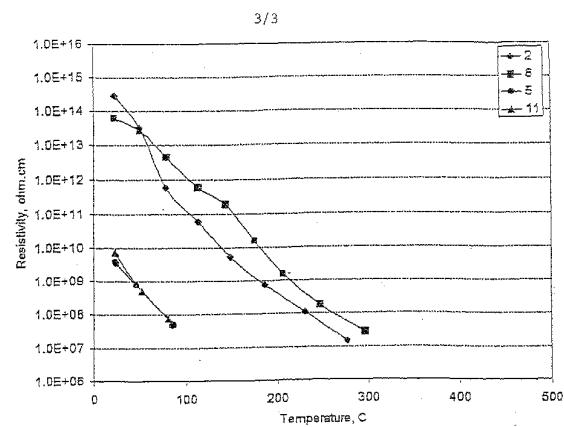


FIGURE 4

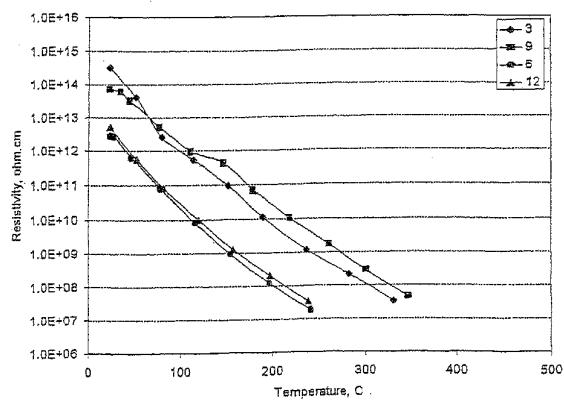


FIGURE 5

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
14 June 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/42163 A3(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: C04B 35/581, 41/00, H01L 21/68

(74) Agents: PIERCE, N., Scott et al.; Hamilton, Brook, Smith &amp; Reynolds, P.C., 530 Virginia Road, P.O. Box 9133, Concord, MA 01742-9133 (US).

(21) International Application Number: PCT/US00/42555

(22) International Filing Date: 5 December 2000 (05.12.2000)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/458,278 9 December 1999 (09.12.1999) US(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:  
US 09/458,278 (CON)  
Filed on 9 December 1999 (09.12.1999)(71) Applicant (for all designated States except US): SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC. (US/US):  
One New Bond Street, Worcester, MA 01615-0138 (US).(72) Inventor; and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): DIVAKAR, Ramesh  
[IN/US]; 4 Lancelot Road, Shrewsbury, MA 01545 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,

AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,

NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TJ, TM,

TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:  
— with international search report(88) Date of publication of the international search report:  
7 March 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/42163 A3

(54) Title: HIGH-PURITY LOW-RESISTIVITY ELECTROSTATIC CHUCKS

(57) Abstract: The volume resistivity of a body consisting essentially of aluminum nitride is reduced by exposing the body to a soak temperature of at least about 1000°C in an atmosphere deficient in nitrogen, such as an atmosphere consisting essentially of argon. The body can be, for example, a green body of aluminum nitride powder of a densified, or sintered body, such as a polycrystalline body. An electrostatic chuck has an electrode within a chuck body. A first portion of the chuck body, at a first side of the electrode, has a volume resistivity less than about  $1 \times 10^{15}$  ohm cm at about 23°C. A second portion of the body, at a second side of the electrode, has a volume resistivity within one order of magnitude that of the first portion.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 00/42555
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B35/581 C04B41/00 H01L21/68		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C04B H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 771 772 A (NGK INSULATORS, LTD.) 7 May 1997 (1997-05-07) abstract; claims 1,5-11,15 column 18, line 1 - line 34 -----	1-46
X	WO 97 35816 A (CARBORUNDUM CORP.) 2 October 1997 (1997-10-02) page 27, line 2 - line 11; claims 1-4,6,7,24; figure 6 -----	1-46
X	EP 0 882 689 A (NGK INSULATORS, LTD.) 9 December 1998 (1998-12-09) tables 3,4 -----	46
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patient family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or inventive if the document is taken alone		
*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
*&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 September 2001	Date of mailing of the international search report 12/10/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hauck, H	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No  
PCT/US 00/42555

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 771772	A	07-05-1997	JP 10072260 A DE 69611964 D1 DE 69611964 T2 EP 0771772 A2 KR 227758 B1 TW 403730 B US 6174583 B1 US 5998320 A	17-03-1998 12-04-2001 16-08-2001 07-05-1997 01-11-1999 01-09-2000 16-01-2001 07-12-1999
WO 9735816	A	02-10-1997	US 6017485 A WO 9735816 A1	25-01-2000 02-10-1997
EP 882689	A	09-12-1998	JP 10338574 A EP 0882689 A2 US 5993699 A	22-12-1998 09-12-1998 30-11-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ディバカー, ラメシュ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01545, シュリュウズベリー, ランスロット ロード  
4

F ターム(参考) 4G001 BA09 BA36 BB09 BB36 BC13 BC42 BC52 BC54 BC55 BD23  
BD38  
5F031 CA02 HA02 HA03 HA16 MA30 PA11 PA30