

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-14569

(P2017-14569A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 C 4/10 (2016.01)	C 2 3 C 4/10	4 K O 3 1
C 2 3 C 4/18 (2006.01)	C 2 3 C 4/18	

審査請求 未請求 請求項の数 28 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-131868 (P2015-131868)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015.6.30)	(71) 出願人	303058328 東芝マテリアル株式会社 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
		(74) 代理人	100111121 弁理士 原 拓実
		(72) 発明者	中村 隆 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内
		(72) 発明者	安藤 信 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内

最終頁に続く

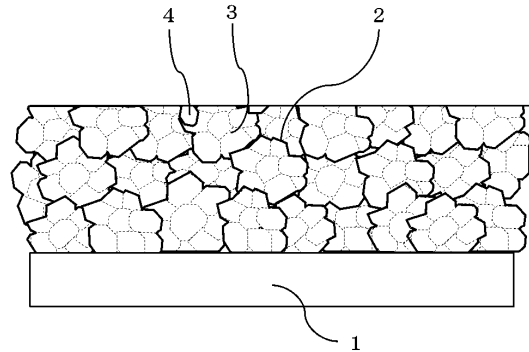
(54) 【発明の名称】 セラミックス被膜及びその製造方法。

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】被膜からのパーティクルの発生や剥離を抑制し、使用済部品の再生処理で被膜を剥離する際に使用される処理で基材にダメージを与えにくく、更にドライエッチング等に使用されるガス成分を取り込み難い被膜の提供及び被膜の製造方法の提供。

【解決手段】内部がプラズマ、腐食性または高温度の雰囲気さらされる装置に使用される部品の表面の少なくとも一部に形成される、平均粒径0.01~10μmのセラミックスの微小粒子4同士が結合して多結晶粒子2を構成し、多結晶粒子2が堆積して形成されるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が400%以下である耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性を有するセラミックス被膜及びその製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

内部がプラズマ、腐食性または高温度の少なくともいずれかの雰囲気さらされる装置に使用される部品の表面の少なくとも一部に形成されるセラミックス粒子からなるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜は、平均粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ のセラミックスの微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、その多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が 400% 以下であることを特徴とする耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか 1 つの特性を有するセラミックス被膜。

10

【請求項 2】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜の表面の二乗平均平方根粗さ (R_q) が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックス被膜。

【請求項 3】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜の表面は、研磨、研削、ブラッシング、ブラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施したことを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

20

【請求項 4】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜であり、膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

【請求項 5】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜で、膜密度が 90% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

【請求項 6】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜で、被膜表面のマイクロクラックの存在する領域が被膜の基材面に平行な面を顕微鏡観察した時の単位面積率で 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

30

【請求項 7】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜で、被膜中に存在する粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のセラミックスの微小粒子は、被膜の基材面に垂直な厚さ方向の断面を顕微鏡観察した時の任意の単位面積率で 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

【請求項 8】

前記セラミックスの微小粒子同士が結合した多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜で、この被膜中に存在するセラミックス粒子の最大径を X 、最小径を Y とした時、前記最小径に対する前記最大径の比 (X/Y) で表される比率 (扁平率) が 1.5 以上の粒子 (扁平粒子) が、膜の基材面に垂直な厚さ方向の断面を顕微鏡観察した時の任意の単位面積率で 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

40

【請求項 9】

前記の内部がプラズマ、腐食性または高温度の少なくともいずれかにさらされる装置に使用される部品の表面の少なくとも一部には、セラミックス粒子からなるセラミックス被膜が形成され、前記セラミックス被膜は、基材上に前記扁平粒子から形成される第一の膜を下地層として、その下地層の上に、前記の平均粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ のセラミックスの

50

微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、その多結晶粒子が堆積して形成される第二のセラミックス被膜とからなる二層構造で、合計の膜厚が $20\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下、および第二のセラミックス被膜の膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であり、前記第二のセラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が 400% 以下であることを特徴とする耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか1つの特性を有するセラミックス被膜。

【請求項10】

前記二層構造のセラミックス被膜において、第二のセラミックス被膜の表面の二乗平均平方根粗さ(Rq)が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項9に記載のセラミックス被膜。

10

【請求項11】

前記二層構造のセラミックス被膜において、下地層となる前記扁平粒子から構成されたセラミックス被膜は、平均粒径 $5\sim 60\mu\text{m}$ の原料セラミックス粒子を $100\sim 1000\text{m/s}$ の粒子速度で堆積させて構成されており、この扁平粒子の最大径をX、最小径をYとした時、前記最小径に対する前記最大径の比(X/Y)で表される扁平率が1.5以上の扁平粒子が、前記下地層の基材面に垂直な厚さ方向の断面を顕微鏡観察した時の任意の単位面積率で 90% 以上存在することを特徴とする請求項9乃至10のいずれか1項に記載のセラミックス被膜。

【請求項12】

前記二層構造のセラミックス被膜において、下地層となる前記扁平粒子から構成されたセラミックス被膜は、気孔率が $10\%\sim 50\%$ の膜であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項に記載のセラミックス被膜。

20

【請求項13】

前記二層構造のセラミックス被膜において、第二のセラミックス被膜の表面は、研磨、研削、ブラッシング、ブラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施したことを特徴とする請求項9乃至12のいずれか1項に記載のセラミックス被膜。

【請求項14】

前記の内部がプラズマ、腐食性または高温の少なくともいずれかの雰囲気さらされる装置に使用される部品において、部品の表面の少なくとも一部には、セラミックス粒子からなるセラミックス被膜が形成され、前記セラミックス被膜は、基材が金属の場合に、基材表面に $10\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ の厚さの酸化膜が形成され、前記酸化膜の上に、前記平均粒径 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ のセラミックスの微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、その多結晶粒子が堆積して形成され、表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との面積率が前記被膜の実表面の面積の比面積率が 400% 以下であることを特徴とする耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか1つの特性を有するセラミックス被膜。

30

【請求項15】

前記セラミックス被膜において、二乗平均平方根粗さ(Rq)が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項14に記載のセラミックス被膜。

40

【請求項16】

前記セラミックス被膜の表面は、研磨、研削、ブラッシング、ブラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施したことを特徴とする請求項14乃至15のいずれか1項に記載のセラミックス被膜。

【請求項17】

前記の内部がプラズマ、腐食性または高温の少なくともいずれかの雰囲気さらされる装置に使用される部品の表面の少なくとも一部には、セラミックス粒子からなるセラミックス被膜が形成され、前記セラミックス被膜は、基材が金属の場合に、基材表面に $10\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ の厚さの酸化膜(第一の膜)が形成され、前記酸化膜の上に前記扁平粒子が

50

ら形成される第二の膜を下地層として、その下地層上に、前記の平均粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、その多結晶粒子が堆積して形成される第三の膜とからなる三層構造で、合計の膜厚が $20 \mu\text{m}$ 以上 $400 \mu\text{m}$ 以下、および第三のセラミックス被膜の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするセラミックス被膜。

【請求項 18】

前記第三のセラミックス被膜において、二乗平均平方根粗さ (R_q) が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のセラミックス被膜。

【請求項 19】

前記第三のセラミックス被膜の表面は、研磨、研削、ブラッシング、ブラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施したことを特徴とする請求項 17 乃至 18 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

10

【請求項 20】

前記の内部がプラズマ、腐食性または高温の少なくともいずれかの雰囲気さらされる装置に使用される部品の表面の少なくとも一部には、セラミックス粒子からなるセラミックス被膜が形成され、前記セラミックス被膜は、基材が金属の場合に、基材表面に $10 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の厚さの酸化膜が形成され、基材の酸化膜の線膨張係数と、その酸化膜上に形成された扁平粒子から構成されたセラミックス被膜のセラミックスの線膨張係数との差の絶対値が 5×10^{-6} / 以下であることを特徴とする請求項 14 乃至 19 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

20

【請求項 21】

前記セラミックス被膜の形成に使用されるセラミックスの原料微小粒子は、純度が 99.9% 以上のセラミックス粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 20 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

【請求項 22】

前記セラミックス被膜の原料が酸化物であることを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

【請求項 23】

前記セラミックス被膜の原料が Y_2O_3 、または Al_2O_3 であることを特徴とする請求項 22 に記載のセラミックス被膜。

30

【請求項 24】

前記セラミックス被膜の原料が窒化物であることを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれか 1 項に記載のセラミックス被膜。

【請求項 25】

前記セラミックス被膜の原料が AlN であることを特徴とする請求項 24 に記載のセラミックス被膜。

【請求項 26】

前記セラミックス被膜の原料が炭化物であることを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれか 1 項に記載の耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか 1 つの特性を有するセラミックス被膜。

40

【請求項 27】

前記セラミックス被膜を高速ガスジェット溶射法、化学蒸着 (CVD) 法、エアロゾルデポジション法、コールドスプレー法、ウォームスプレー法、ガスデポジション法、静電微粒子衝撃コーティング法、衝撃焼結法、スパッター法、サスペンションプラズマ溶射法、超音速フリージェット物理蒸着 (PVD) 法、物理蒸着法全般により成膜することを特徴とする請求項 1 乃至 26 の少なくともいずれか 1 項に記載の耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか 1 つの特性を有するセラミックス被膜の成膜方法。

【請求項 28】

前記セラミックス被膜を成膜した後、セラミックス被膜の表面に、研磨、研削、ブラッシ

50

ング、プラスト、ボールショット、ワイヤーショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施すことを特徴とする請求項1乃至26の少なくともいずれか1項に記載の耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか1つの特性を有するセラミックス被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内部がプラズマや腐食性または高温度のいずれかの雰囲気さらされる装置に使用される部品において、この部品の少なくとも一部に形成される被膜であり、耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性のいずれかの特性を有する被膜及びその製造法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

半導体あるいは液晶などの微細構造を有する電子部品の製造では、その製造工程において、内部がプラズマによるドライエッチングやエッチング液などによる腐食性雰囲気さらされる装置、内部で高温度での熱処理が行なわれる装置あるいは内部で高温度条件で処理される装置などが使用されている。これらの装置の内部に使用される部品には、腐食性雰囲気や高温度雰囲気の影響による部品表面の腐食や酸化、損傷、およびそれに起因するパーティクルなどの発生を少なくするため、その一部分あるいは全面に金属やセラミックスの溶射膜などの耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性を有する表面コーティングがされている。

20

【0003】

近年、電子部品の微細化がさらに進んでいるため（例えば、メモリ配線幅は19nm、15nm、今後10nm以下と狭小化）、従来と比較して微細なパーティクル（大きさ0.1μm以下）の発生を低減させなければならない。しかし、前記のような溶射膜などの表面コーティングを行なった場合、内部が熱の影響を受ける装置部品では基材と被膜材質との熱膨張係数の違い、あるいは、内部が腐食性雰囲気さらされる装置部品では被膜の微小欠陥によって、膜の亀裂、剥離、脱落が生じ易く、前記の微細なパーティクルの発生原因となる。

【0004】

従来の溶射法によって形成された酸化イットリウムや酸化アルミニウムなどのセラミックスの溶射被膜は、溶融した酸化イットリウムや酸化アルミニウムのセラミックス粒子が基材の表面に衝突し急冷凝固されたものである。さらに、従来の溶射法で使用されるセラミックス粉末粒子の粒径は5~45μm程度と大きい。このため、従来の溶射法によって形成された酸化イットリウムや酸化アルミニウムなどのセラミックスの溶射被膜は、内部と表面との熱膨張差によりマイクロクラックが多数発生しやすく、内部歪が残留しやすい。

30

【0005】

すなわち、溶射熱源によって溶融した酸化イットリウムや酸化アルミニウム等のセラミックス粒子が基材の表面に衝突し基材表面と垂直な方向に厚みが縮まりかつ平行な方向に粒が伸張したいわゆる扁平形状に変形して急冷凝固して扁平な形状である粒子（溶融扁平粒子と呼ぶ）になる際に、酸化物セラミックス粉末粒子の平均粒径が5μm以上と大きい場合、溶融扁平粒子の表面に主に基材表面と垂直な厚み方向に見られる割れ（マイクロクラックと呼ぶ）が発生し、溶融扁平粒子の内部に歪が残留する。前記扁平な形状とは、基材表面と垂直な方向の粒子の厚み（最小径Y）と平行な方向の粒子の長さ（最大径X）から、アスペクト比をX/Yとして、前記アスペクト比（X/Y）が1.5以上の形状である。

40

【0006】

そして、半導体装置、例えばプラズマ装置などで、このような溶融扁平粒子の状態での酸化イットリウム被膜や酸化アルミニウム被膜などのセラミックス被膜が形成された部品

50

を使用した場合、装置内のプラズマ放電で発生した活性ラジカルが照射され前記溶融扁平粒子表面のマイクロクラックをアタックしてマイクロクラックが大きくなるとともに内部歪の開放の際にマイクロクラックが伝播する。その結果、溶射被膜が欠損して溶射被膜に由来するパーティクルが発生しやすくなるとともに、溶射被膜の上に付着した反応生成物が剥離して反応生成物に由来するパーティクルも発生しやすくなる。このようなパーティクルの発生は半導体装置での製品歩留りを低下させるとともに、装置用部品のクリーニングや部品の交換が頻繁になり生産性の低下や成膜コストの上昇を生じる。

【0007】

また、前記の従来の溶射法で使用される酸化物セラミックス粉末粒子の粒径は5～45 μm程度と大きいため、形成された溶射被膜は、気孔（ポイド）が15%程度と多く発生するとともに、溶射表面の粗さが平均粗さR_aで6～50 μm程度と粗くなる。前記気孔（ポイド）は、粒子間の隙間のことを指し、前記マイクロクラックとは溶融扁平粒子の割れた表面形状を指す。

【0008】

例えば、このような気孔が多く表面の粗さが粗い溶射被膜が形成されたプラズマ装置部品を使用すると、気孔を通じて基材までプラズマエッチングが進行してプラズマ装置部品の寿命が短くなるとともに、プラズマ放電が溶射被膜の凸部に集中して溶射被膜が脆くなりパーティクルの発生量が多くなる。

【0009】

さらに、たとえば最近の半導体素子は、さらなる高集積度を達成するために配線幅の狭小化が進められている。配線幅の狭小化は、例えば32 nm、19 nm、15 nm、今後はさらには10 nm以下にまで及ぶ。このように狭小化された配線やそれを有する素子においては、例えば直径0.1 μm程度の極微小なパーティクルが混入した場合でも、配線不良や素子不良等が生じる。このため、近年は、極微小なパーティクルであっても、その発生を抑制することが強く要望されている。

【0010】

また、従来の溶射被膜を形成する場合は、通常、被膜形成の前処理として、高圧で砥粒等を粒体と共に基材の表面に吹き付けるブラスト処理を行う。しかし、このようにブラスト処理を行うと、基材の表面にブラスト材である砥粒の残留片が存在したり、ブラストによって基材の表面に破碎層が形成されたりする。

【0011】

そして、このようなブラスト材が残存したり破碎層が形成されたりした基材の表面に従来の溶射被膜が形成されると、その部品を使用している装置内での温度変化による膜の熱応力により、基材と溶射被膜との界面に応力が作用し、溶射被膜ごと膜剥離し易くなる。特に、ブラスト処理の圧力や砥粒サイズを大きくした場合には、膜剥離の発生が顕著となる。このため、従来の溶射被膜の寿命は、ブラスト処理の条件によっても大きく変わることになる。

【0012】

このように、半導体装置用部品の基材の表面に従来の溶射被膜を形成する方法は、溶射被膜がパーティクルの発生源となり易く製品歩留りを低下させ易いとともに、ブラスト処理の具合により溶射被膜の寿命が変化するという問題があった。

【0013】

このような問題に対する改善策として、近年では、従来の溶射に対して、粒子を融点未満の温度に調整された燃焼フレームやプラズマジェットのような高温ガスにより高速で噴射させて、粒子をほとんど溶融させないで皮膜を形成する方法により、例えばプラズマに対する耐蝕性を従来の溶射被膜よりも向上させた被膜を形成する衝撃焼結法がある。（例えば、特許文献1を参照）

【0014】

しかしながら、溶融しないで堆積した粒子状部には、溶融しないで粒状に堆積した粒子同士の隙間である気孔（ポイド）（これは前記溶融扁平粒子には見られない）が存在するた

10

20

30

40

50

め、更なる緻密化が難しく、ひいては更なる耐蝕性の向上が困難である
さらに、前記のような溶融しないで堆積した粒子状部の表面には、単一粒子である1次粒子が多数存在しており、例えばドライエッチング装置内部では、このような単一粒子である1次粒子が多数存在すると、表面積が増えてドライエッチングガス成分を取り込み易くなり、本来のドライエッチング条件が変化して正常なエッチングができないという不具合が発生し易い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特許第5342176号

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、耐プラズマ性、耐食性、耐酸化性、耐熱性を有し、被膜からのパーティクルの発生や被膜の剥離を安定かつ有効に抑制し、さらにドライエッチング等に使用されるガス成分を取り込みにくいセラミックス被膜、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の実施形態であるセラミックス被膜およびその製造方法は、内部がプラズマや腐食性または高温の少なくともいずれかの雰囲気さらされる装置に使用される部品の表面の少なくとも一部に形成されるセラミックス粒子からなるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜は、平均粒径0.01~10 μ mのセラミックスの微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、その多結晶粒子が堆積して形成されるセラミックス被膜であり、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が400%以下であることを特徴とする耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性の少なくともいずれか1つの特性を有するセラミックス被膜、およびその製造方法である。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、第一の本発明の実施形態の一例を示す図である。基材1上に微小粒子4同士が結合して、結晶粒界3を有する多結晶粒子2を構成し、これら多結晶粒子が堆積して形成される被膜である。

30

【図2】図2は、第二の本発明の実施形態の一例を示す図である。基材1上に気孔(ポイド)7およびマイクロクラック6を有する溶融扁平粒子5からなるポーラスな被膜を下地層として形成し、その上に前記多結晶粒子の堆積膜を形成させた2層構造膜である。

【図3】図3は、第二の本発明の実施形態の一例を示す図である。基材1表面に酸化膜8を形成した上、前記多結晶粒子の堆積膜を形成させた2層構造膜である。

【図4】図4は、第三の本発明の実施形態の一例を示す図である。基材1表面に酸化膜8を形成した上に気孔(ポイド)7およびマイクロクラック6を有する溶融扁平粒子5からなるポーラスな被膜を下地層として形成し、その上に前記多結晶粒子の堆積膜を形成させた3層構造膜である。

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態である微細なパーティクルを発生させず、エッチングガス成分の取り込みが無く、耐食性または耐熱性、耐酸化性を有する被膜、およびその製造方法について説明する。なお、これらの実施形態により本発明が限定されるものではない。

第一の本発明の実施形態は、セラミックスの微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、前記多結晶粒子が堆積して形成される被膜、及びその製造方法である。

第二の本発明の実施形態は、基材表面に酸化膜を形成した上、あるいは基材上にポーラス

50

な被膜を下地層として形成し、その上に前記多結晶粒子の堆積膜を形成させた2層構造膜、及びその製造方法である。

第三の本発明の実施形態は、基材表面に酸化膜を形成し、その上に前記ポーラスな被膜を下地層として形成し、その上に前記多結晶粒子の堆積膜を形成させた3層構造膜、及びその製造方法である。

さらに、本発明では、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が400%以下であることを特徴とする。

【0020】

本発明の実施形態である被膜は、部品基材の表面を被覆する酸化イットリウム等の酸化物セラミックス、窒化アルミニウム等の窒化物セラミックス、その他セラミックス全般の被膜である。

前記の部品基材としては、特に半導体製造装置や液晶デバイス製造装置の部品基材のうち、たとえば、プラズマやラジカルに曝されるプラズマ処理装置、熱CVDや拡散炉を含む高温に曝される製膜装置の内部の部品基材である、ウエハ配置部材、内壁部、デポシールド、インシュレータリング、上部電極、パッフルプレート、フォーカスリング、シールドリング、ベローズカバー等が挙げられる。

基材の材質としては、たとえば、石英等のセラミックスや、アルミニウム等の金属が挙げられる。

【0021】

第一の本発明の実施形態は、部品表面に緻密で密着強度の高いセラミックス被膜を形成し、前記のセラミックス被膜表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比である面積率を小さくすることである。基材の表面に、従来の溶射法で形成された溶射被膜に代えて、セラミックス粉末粒子が焼結されて形成された焼結体と同様に粒子同士が焼結結合した緻密な多結晶粒子の集合体の膜で覆うべく、その形成方法、条件を鋭意検討、調査をし、ついにその方法を見出した。具体的には、平均粒径0.05~10 μ mのセラミックスの微小粒子で形成された酸化イットリウム等の酸化物セラミックス被膜を形成すれば、この被膜を構成する酸化イットリウム等の酸化物セラミックスには内部欠陥、内部歪やマイクロクラックが実質的に発生せず、微小粒子同士が部品基材表面にて焼結結合して多結晶粒子となり、その多結晶粒子の集合体として気孔率の低い緻密な膜が形成されるため、被膜の耐プラズマ性、耐食性、耐酸化性、耐熱性が高くなる。その結果、被膜からのパーティクルの発生や被膜の剥離を安定かつ有効に抑制するとともに、被膜の表面における反応生成物の生成とこの反応生成物からのパーティクルの発生の抑制が可能であり、さらには、使用後の再生処理で、被膜を剥離する際に使用される薬液処理、プラスト処理等で部材に腐食や変形等のダメージを与えにくい。本発明の実施形態は、前記被膜の膜構造を達成するために、その形成方法、条件を見出して完成されたものである。粉末が焼結されて形成された焼結体と同様に微小粒子同士が焼結結合した緻密な多結晶粒子は、粒子が溶融しない固相焼結機構による焼結結合と粒子表面あるいは粒子間溶融して焼結される液相焼結機構の焼結結合の少なくとも一方を含むものである。前記焼結結合した多結晶粒子は、単一の結晶粒子ではなく顕微鏡観察で粒子内に結晶粒界が見られる粒子であり、本発明の被膜は同様に顕微鏡観察にてこれらの多結晶粒子の堆積した被膜となっている。さらに、本発明の実施形態では、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が400%以下であることを特徴とする。前記セラミックス被膜の表面の二乗平均平方根粗さ(Rq)は10 μ m以下であることが好ましく、前記セラミックス被膜の表面は、研磨、研削、ブラッシング、プラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施すことが好ましい。

【0022】

前記堆積膜は、粒径0.05~10 μ mの微小粒子同士が部品基材表面にて焼結結合して多結晶粒子となりその集合体として形成される堆積膜で、膜厚が5 μ m以上200 μ m以下であり、膜密度が90%以上であることを特徴とする。前記酸化物堆積膜の膜中には

面積率で10%以下の粒径10 μ m以下の単一の微小粒子(原料粒子)が存在するが、多結晶粒子の集合体が緻密に形成されているので耐プラズマ性、耐蝕性、耐酸化性、耐熱性は保持される。

【0023】

前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積および観察領域の実際の表面の面積および二乗平均平方根粗さ(Rq)は、超深度形状測定顕微鏡(VK-8500)を使用して50倍の倍率で、約300 μ m \times 約250 μ mの領域について測定した。

【0024】

前記焼結結合した緻密な多結晶粒子は、たとえば衝撃焼結法等による被膜に顕微鏡観察にて見られるような、外部と区画する粒界が確認されない非粒子状部はほとんどない。膜の基材面に垂直な断面を顕微鏡観察した時の前記外部と区画する粒界が確認されない非粒子状部の面積率は10%以下である。

10

【0025】

前記酸化物セラミックス堆積膜の膜中に存在する粒径10 μ m以下の単一の微小粒子は、膜の基材面に垂直な断面を顕微鏡観察した時の面積率で10%以下であり、前記酸化物堆積膜の膜中に存在する溶融扁平粒子は、膜の基材面に垂直な断面を顕微鏡観察した時の面積率で10%以下であり、いずれもほとんどない。

【0026】

本発明の一つの実施形態は、チャンバ内に処理対象を保持する処理対象保持手段と、前記チャンバ内に導入されたガスをプラズマ化するプラズマ生成手段と、を備え、生成されたプラズマを用いて前記処理対象を処理するプラズマ装置の内部に使用される部品の被膜である。前記チャンバの内壁と前記チャンバ内の構成部材の前記プラズマ生成手段で生成されるプラズマの生成領域側の表面には、酸化物セラミックス被膜が形成される。前記の酸化物セラミックス被膜は、酸化イットリウム等の酸化物セラミックス粒子の堆積膜である。

20

【0027】

第二の本発明の実施形態は、基材と被膜材質との熱膨張係数の差の影響を少なくするため、基材表面に酸化膜を形成した上、あるいは基材上にポーラスな膜を形成した上に前記緻密な膜を形成することで上記課題を解決する。前記堆積膜は、基材表面を例えばアルマイトなどの酸化膜処理した表面、あるいは下地膜として形成された酸化イットリウム等の従来の酸化物溶射被膜の上に、前記堆積膜を有し、下地膜と前記堆積膜の積層膜の合計膜厚が20 μ m以上400 μ m以下であり、前記堆積膜の膜密度が90%以上であることを特徴とする。さらに、本発明では、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が400%以下であることを特徴とする。

30

【0028】

第三の本発明の実施形態は、基材上に酸化膜を形成させて基材上の前記ポーラスな膜と基材との密着性を高くして、ポーラスな膜を形成した上に前記緻密な膜を形成することで上記課題を解決する。前記堆積膜は、下地膜をつけてもよく、下地膜として形成された酸化イットリウム等の従来の酸化物溶射被膜の上に、酸化物セラミックス粒子が堆積した積層膜を有し、下地膜と前記堆積膜との積層膜の合計膜厚が20 μ m以上400 μ m以下であり、前記堆積膜の膜密度が90%以上であることを特徴とする。さらに、本発明では、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との比面積率が400%以下であることを特徴とする。

40

【0029】

前記腐食性または高温雰囲気さらされる装置に使用される部品において、部品の表面の少なくとも一部には、セラミックス粒子からなる被膜が形成され、前記セラミックス被膜は、基材が金属の場合に、基材表面に10 μ m~80 μ mの厚さの酸化膜(第一の膜)が形成され、前記酸化膜の上に扁平粒子から形成される第二の膜を下地層として、その第二の膜の下地層上に、前記の平均粒径0.01~10 μ mの微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、その多結晶粒子が堆積して形成される第三の膜とからなる三層構造で、

50

合計の膜厚が20 μm以上400 μm以下、および第三のセラミックス被膜の膜厚が5 μm以上200 μm以下であることを特徴とする耐プラズマ性、耐食性または耐熱性、耐酸化性を有する被膜である。

【0030】

前記セラミックス被膜は、基材が金属の場合に、基材表面に10 μm～80 μmの厚さの酸化膜が形成され、基材の酸化膜の線膨張係数と、その酸化膜上に形成された扁平粒子から構成されたセラミックス膜のセラミックスの線膨張係数との差の絶対値が 5×10^{-6} 以下であることを特徴とする被膜である。前記線膨張係数の差の絶対値が 5×10^{-6} を超えると、高温雰囲気において、熱膨張差による膜の亀裂、剥離が生じ易くなる。

10

【0031】

さらに、本発明では、前記セラミックス被膜の表面の観察領域の面積に対する観察領域の実際の表面の面積との面積率が400%以下であることを特徴とする。前記面積率が、400%を超えると、例えばドライエッチング装置などでは、エッチングガス成分が被膜表面に取り込まれてしまい、本来のドライエッチング条件が変化して正常なエッチングができないという不具合が発生し易い。

前記セラミックス被膜の表面の二乗平均平方根粗さ(Rq)は10 μm以下であることが好ましい。10 μmを超えると、例えばドライエッチング装置などでは、エッチングガス成分が被膜表面に取り込まれてしまい、肝心のドライエッチング条件が変化して正常なエッチングができないという不具合が発生し易い。

20

前記セラミックス被膜の表面は、研磨、研削、ブラッシング、ブラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施すことが好ましい。

【0032】

また、酸化イットリウム等の酸化物原料粒子の純度は99.9%以上であることが好ましい。酸化物粒子中に不純物が多いと半導体の製造工程において不純物混入の原因となる。このため、より好ましくは純度99.99%以上の酸化物粒子を用いることが好ましい。

【0033】

前記の微小粒子同士が結合して多結晶粒子を構成し、前記多結晶粒子が堆積して形成される被膜の製造方法の一例としては、微小粒子のプラズマジェットや高温ガスの400 m/秒以上の高速度での高速噴射による堆積膜形成法がある。あるいは、前記微小粒子をエアロゾル状にして減圧下で差圧によるガスデポジション法も適用できる。いずれも、前記の微小粒子が高速で基材に衝突し、堆積した粒子の接触部分で結合して被膜を形成する方法である。結合しているのが平均粒径10 μm以下の微小粒子であるため、粒子内部と表面の熱伝導が早く、堆積した状態での内部と表面での熱膨張差による膜内部の応力がほとんど発生せず、部品基材表面にて焼結結合して多結晶粒子となりその集合体として緻密(膜密度の高い)で結合力の強いセラミックス被膜を形成することができる。

30

【0034】

前記の酸化イットリウム等のセラミックス被膜の膜厚は5 μm以上が必要である。5 μm未満では耐プラズマ性、耐蝕性、耐熱性、耐酸化等の効果が十分得られず、膜はがれの原因となるおそれがある。セラミックス被膜の厚さの上限は特に限定されるものではないが、あまり厚いと前記以上の効果が得られず、また内部応力の蓄積によりクラックが発生し易くなりコストアップの要因ともなる。そのため、セラミックス被膜の厚さは5～200 μm、好ましくは20～100 μmである。

40

【0035】

膜密度は90%以上が必要である。膜密度とは気孔率の反対の用語であり、膜密度90%以上とは、気孔率10%以下と同じ意味である。膜密度の測定方法は、セラミックス被膜を膜厚方向に切断し、その断面組織の光学顕微鏡による500倍の拡大写真を撮り、そこに写る気孔の面積率を算出する。そして、「膜密度(%) = 100 - 気孔の面積率」に

50

より膜密度を算出する。膜密度の算出には、単位面積 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ の面積を分析するものとする。なお、膜厚が薄いときは、合計の単位面積が $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ となるまで複数箇所測定するものとする。

【0036】

前記膜密度は90%以上、より好ましくは95%以上、さらには99%以上100%以下であることが好ましい。前記セラミックス被膜中に気孔(ポイド)が多く存在すると、その気孔からプラズマアタックなどの浸食が進行して前記セラミックス被膜の寿命を低下させる。特に前記セラミックス被膜表面に気孔が少ないことが望ましい。

【0037】

前記セラミックス被膜の二乗平均平方根粗さRqは $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。前記セラミックス被膜の二乗平均平方根粗さRqが $10\ \mu\text{m}$ を超えて表面凹凸が大きいと、エッチングガス成分が表面に取り込まれてしまうのみならず、プラズマアタック、酸化などが集中し易く膜の寿命を低下させるおそれがある。表面粗さRqの測定は、超深度形状測定顕微鏡(VK-8500)を使用して行った。好ましくは表面粗さRq $6\ \mu\text{m}$ 以下である。

10

【0038】

前記微粒子を用いる原料粉末としてのセラミックス粉末は、平均粒径 $0.05 \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。その形成された被膜は、粒子間の結合力が大きく、プラズマアタック及びラジカルアタックによる損耗が低減してパーティクル発生量が少なくなり、耐プラズマ性、耐蝕性、耐熱性、耐酸化性が向上する。原料粉末としての前記セラミックス粒子の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ を超えると、前記粒子が基材に堆積した際に各粒子に急冷凝固によるクラックが発生し易く、前記被膜にダメージを与えてクラックが発生するおそれがある。前記粒子の平均粒径のより好ましい値は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $7\ \mu\text{m}$ 以下であるが、 $0.05\ \mu\text{m}$ 未満となると、粒子が高速を得られなくなり、堆積しても低密度の被膜となって耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性が低下する。ただし、 $0.05\ \mu\text{m}$ 未満の粒子が前記セラミックス粒子全体の5%未満であれば、被膜形成を悪化させないため $0.05\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を含有した粉末を使用しても構わない。

20

【0039】

以下、実施形態の一つについて実施例を参照して詳細に説明する。

【0040】

表1に本発明(実施例1~6)、従来の溶射法(比較例1、2)、実施例1~3と同様のセラミックス被膜を成膜した後に表面積の調整をしない方法(比較例3~5)、により成膜した酸化物セラミックス被膜の成膜条件を示す。溶射をする場合はプラズマ溶射処理にて酸化物被膜を形成した後、プラズマ型の膜噴射装置を用いた微粒子により、アルミ製基材上($100\ \text{mm} \times 200\ \text{mm}$)に酸化物被膜を形成してプラズマ装置用部品とした。また、用いる原料粉末はいずれも純度99.99%以上の高純度酸化物セラミックス粒子を用いた。さらに、原料粉末としての酸化物セラミックス粒子は、十分な粉碎および篩分けにより $10\ \mu\text{m}$ を超える粗大粒子がないものを用いた。また、比較例1、2はプラズマ溶射法により酸化物セラミックス被膜を成膜した。

30

【0041】

【表 1】

	備考	多結晶粒子の材質	従来溶射膜の材質	酸化膜	セラミックス被膜厚さ(μm)	膜密度(%)	二乗平均平方根粗さ(Rq)	比面積率(%)	溶融扁平粒子面積率(%)
実施例1	第一の発明	Y2O3	Y2O3	Al2O3	105	99.0	2.42	255	<10
実施例2	第二の発明	Y2O3	Y2O3	なし	70	99.3	2.23	335	<10
実施例3	第三の発明	Y2O3	なし	Al2O3	50	98.6	2.42	316	<10
実施例4	第一の発明	Al2O3	Al2O3	Al2O3	70	99.1	2.38	293	<10
実施例5	第二の発明	Al2O3	Al2O3	なし	110	98.3	2.11	276	<10
実施例6	第三の発明	Al2O3	なし	Al2O3	90	99.2	2.36	317	<10
比較例1	従来溶射膜	なし	Al2O3	なし	150	92.7	5.83	814	98
比較例2	従来溶射膜	なし	Y2O3	なし	150	91.4	5.72	1059	97
比較例3	第一の発明の比面積率調整なし	Y2O3	Y2O3	Al2O3	115	99.0	5.70	639	<10
比較例4	第二の発明の比面積率調整なし	Y2O3	Y2O3	なし	80	99.3	6.07	678	<10
比較例5	第三の発明の比面積率調整なし	Y2O3	なし	Al2O3	60	98.6	5.47	786	<10

10

【0042】

20

表 1 に、各条件で成膜した酸化物セラミックス被膜の各実施例および比較例に関する、多結晶粒子の材質、従来溶射膜の材質、酸化膜種類、被膜厚さ(μm)、膜密度(%)、二乗平均平方根粗さ(Rq)、比面積率(%)、溶融扁平粒子面積率(%)を示す。

【0043】

膜密度は、膜断面の合計の単位面積が200μm×200μmとなるように拡大写真(500倍)を撮り、そこに写る気孔の割合から求めた。

【0044】

表 1 から分かる通り、本実施例にかかる酸化物セラミックス被膜は、比較例1～2と比較して膜密度が高く、比較例3～5と比較して面積率が小さい。

【0045】

30

次に、表 2 にプラズマ耐性およびエッチングサイズ不良の有無の評価結果を示す。表 1 に示した各実施例および比較例に関する酸化物被膜をプラズマ処理装置内に配置し、CF₄(80sccm)+O₂(20sccm)+Ar(100sccm)の混合ガスで生成したプラズマに晒した。RIEチャンパ内の圧力を20mTorrとし、RF出力を100Wとし、12時間(「20分放電 10分冷却」×24回)連続稼働させた後に、酸化物被膜の粒子の脱粒量をスコッチテープ法によるピーリング評価で調べた。具体的には、酸化物被膜にスコッチテープを貼り付けた後にテープを剥がし、テープをSEM(Scanning Electron Microscope)観察して、80μm×60μm視野に存在する脱粒した粒子が付着した面積を測定した。また、前記試験を行う前後での酸化物被膜が形成された部材の重量を精密秤で測定し、重量減少量を求めた。

40

【0046】

【表 2】

	プラズマエッチングによる重量減少量(mg/cm ²)	ピーリング試験での付着面積率(%)	エッチングサイズ不良
実施例1	0.135	0.243	無し
実施例2	0.127	0.301	無し
実施例3	0.119	0.254	無し
実施例4	0.131	0.217	無し
実施例5	0.127	0.228	無し
実施例6	0.123	0.251	無し
比較例1	0.755	5.997	有
比較例2	0.812	6.121	有
比較例3	0.133	0.211	有
比較例4	0.147	0.296	有
比較例5	0.124	0.224	有

10

20

【0047】

表 2 から、本発明の実施形態（実施例 1 ～ 6）では従来の溶射法（比較例 1、2）よりも重量減少量が小さく、酸化物被膜からの脱粒量も一桁以上少ない。この結果から、本実施例にかかる微粒子により保護膜を形成した R I E 装置用部品は、プラズマアタックおよびラジカルアタックに強いことが分かる。プラズマアタックおよびラジカルアタックに強いということは R I E 装置に用いたときにパーティクルの発生を効果的に抑制できることを意味するものである。さらに、比面積率の大きい比較例 3 ～ 5 と比較して、本発明の実施例 1 ～ 6 ではエッチングサイズ不良が発生していない。表面処理を行なったもの実施例 1 ～ 6 は、表面処理を行なわなかったもの（比較例 1 ～ 5）と比較して、エッチングによるサイズ不良が発生していない。

30

【0048】

本発明に係る微細なパーティクルを発生させない、耐プラズマ性、耐食性または耐熱性、耐酸化性を有する前記セラミックス被膜の製造法としては、高速ガスジェット溶射法、化学蒸着（CVD）法、エアロゾルデポジション法、コールドスプレー法、ウォームスプレー法、ガスデポジション法、静電微粒子衝撃コーティング法、衝撃焼結法、スパッター法、サスペンションプラズマ溶射法、超音速フリージェット物理蒸着（PVD）法、物理蒸着法全般などがあり、本発明の 3 次元構造を形成できる方法であれば、特定の製造法のみに限定されるものではない。さらに、前記セラミックス被膜を成膜した後、セラミックス被膜の表面に、研磨、研削、ブラッシング、ブラスト、ボールショット、ドライアイスショット、エッチング、酸洗の少なくともいずれか一つの表面加工を施すことを特徴とする。しかし、これらの実施形態により本発明が限定されるものではない。

40

【0049】

以上説明したように、本発明の実施形態のセラミックス被膜を形成した R I E 装置用部品によれば、耐プラズマ性、耐食性、耐熱性、耐酸化性を有する被膜のため、腐食性ガスのラジカルに対する被膜の腐食が抑制され、各部品や被膜自体の安定性を高めることが可能となるため、部品や被膜からの微細なパーティクル発生を抑制できる。さらに、部品使用が長寿命化し、腐食により発生する生成物も低減するため、部品の交換回数やクリーニング回数を削減することができる。さらに、エッチングガス成分の取り込みが無く、エッチングされたときのエッチング不良を低減することができる。

【0050】

50

また、前記ではプラズマ装置としてR I E装置を例示したが、これに限定されるものではなく、プラズマC V D (Chemical Vapor Deposition) 装置などのプラズマを発生させて処理を行う装置全般内部の部品に対して、上記実施形態の酸化被膜を適用することができる。

【0051】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

10

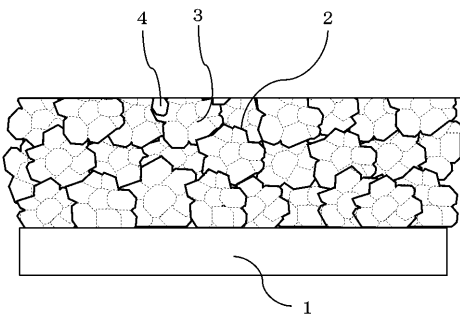
【符号の説明】

【0052】

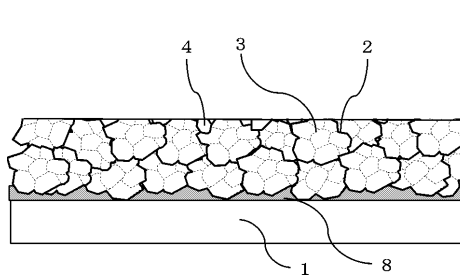
- 1・・・基材
- 2・・・多結晶粒子
- 3・・・結晶粒界
- 4・・・微小粒子
- 5・・・熔融扁平粒子
- 6・・・マイクロクラック
- 7・・・気孔(ポイド)
- 8・・・酸化膜

20

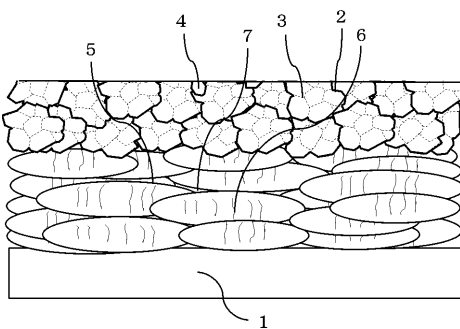
【図1】



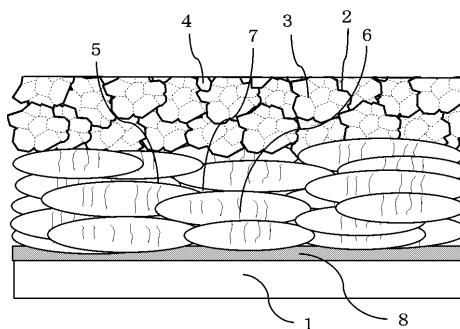
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中島 信昭

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内

Fターム(参考) 4K031 AA08 AB02 AB03 CB14 CB41 CB42 CB43 CB45 CB46 DA01
DA04 DA08 FA04 FA13