(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4126461号
(P4126461)

(45)発行日　平成20年7月30日(2008.7.30)　(24)登録日　平成20年5月23日(2008.5.23)

(51)Int.Cl.　　F I
C04B 35/10 (2006.01)　　C04B 35/10　Z
C04B 35/44 (2006.01)　　C04B 35/44

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2004-303171(P2004-303171)
(22)出願日　平成16年10月18日(2004.10.18)
(62)分割の表示　特願平8-227041の分割
原出願日　平成8年8月28日(1996.8.28)
(65)公開番号　特開2005-22971(P2005-22971A)
(43)公開日　平成17年1月27日(2005.1.27)
審査請求日　平成16年11月11日(2004.11.11)

(73)特許権者　000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地
(72)発明者　伊東　裕見子
鹿児島県国分市山下町１番４号　京セラ株式会社総合研究所内
(72)発明者　会田　比呂史
鹿児島県国分市山下町１番４号　京セラ株式会社総合研究所内

審査官　三崎　仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プラズマプロセス装置用部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ハロゲン系腐食ガスのプラズマに曝される部位を、Al_2O_3からなる主結晶相と、$NiAl_2O_4$からなる粒界相とを具備するセラミック焼結体により構成したことを特徴とするプラズマプロセス装置用部材。

【請求項２】

ハロゲン系腐食ガスのプラズマに曝される部位を、$NiAl_2O_4$からなる主結晶相と、ＭｇＯからなる粒界相とを具備するセラミック焼結体により構成したことを特徴とするプラズマプロセス装置用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ハロゲン系腐食性ガスのプラズマに対して高い耐食性を有する、プラズマ処理装置や半導体・液晶製造用プラズマ装置内の内壁材や治具等として使用されるプラズマプロセス装置用部材に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

半導体製造におけるドライプロセスやプラズマコーティングなど、プラズマの利用は近年急速に進んでいる。半導体の製造時におけるプラズマプロセスでは、特にデポジション、エッチング、クリーニング用として、反応性の高いフッ素系、塩素系等のハロゲン系腐食

ガスが多用されている。

【０００３】

これら腐食性ガス及びプラズマに接触する部材には、高い耐食性が要求される。従来より、被処理物以外でこれらの腐食性ガス及びプラズマに接触する部材は、一般にガラスや石英などのSiO_2を主成分とする材料やステンレス、モネル等の耐食性金属が利用されている。

【０００４】

また、半導体製造時において、半導体を支持固定するサセプタ材としてアルミナ焼結体、サファイア、ＡｌＮ焼結体又は、これらをＣＶＤ法等により表面被覆したものが耐食性に優れるとして使用されている。また、グラファイトや窒化硼素を被覆したヒータ等も使用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、従来から用いられているガラスや石英ではプラズマ中の耐食性が不充分で消耗が激しく、特にフッ素や塩素プラズマに接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が必要とされる部材では、表面が次第に白く曇って透光性が低下する等の問題が生じていた。

【０００６】

また、ステンレスなどの金属を使用した部材でも耐食性が不充分なため、腐食によってパーティクルが発生し、特に半導体製造においては不良品発生の原因となる。さらに、窒化硼素はハロゲン系ガスと反応してガス化し、コンタミネーションの原因となっていた。

【０００７】

特に、アルミナ、ＡｌＮの焼結体は、あらゆる形状品に適用できることからその有用性が高い。アルミナ、ＡｌＮ自体は、SiO_2系材料や金属に比較してハロゲン系ガスに対して耐食性に優れるものの、高温でプラズマと接すると腐食が徐々に進行して、しまいには焼結体の表面からアルミナやＡｌＮの結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクル発生の原因になるという問題が生じている。

【０００８】

また、ＭｇＯや$Y_3Al_5O_{12}$等の周期律表第２ａ、３ａ族含有酸化物を主結晶相とする焼結体は、単味では優れた耐食性を有するが、焼結体においては、プラズマによってその粒界が選択的にエッチングされてしまい、焼結体表面が荒れやすくなるという問題があった。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、ハロゲン系腐食ガスのプラズマに対する耐食性を具備するセラミック焼結体の具体的な構成について検討を重ねた結果、特に焼結体材料の場合には、主結晶粒子に比較して粒界相が腐食され易いことから、主結晶粒子自体の耐食性が良好であっても、粒界相腐食の進行によって焼結体表面の主結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクルの発生、さらには材料自体の耐食性低下を引き起こすことがわかった。

【００１０】

そこで、本発明者らは、粒界相の耐食性を高めるための方法について検討を重ねた結果、主結晶相をAl_2O_3または$NiAl_2O_4$により形成するとともに、粒界相を前記主結晶相と同等以上の耐食性を有し、前記主結晶と異なる酸化物により構成することによって、粒界相の腐食の進行を抑制し、粒界相の腐食による結晶子の脱粒、それに起因するパーティクルの発生の防止、および材料自体の耐食性を高めることが可能となることを知見し、本発明に至った。

【００１１】

即ち、本発明のプラズマプロセス装置用部材は、ハロゲン系腐食ガスのプラズマに曝される部位を、Al_2O_3からなる主結晶相と、$NiAl_2O_4$からなる粒界相とを具備す

るセラミック焼結体により構成するか、またはＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$からなる主結晶相と、ＭｇＯからなる粒界相とを具備するセラミック焼結体により構成したことを特徴とする。

【００１２】

本発明のプラズマプロセス装置用部材は、上記の知見に基づき完成されたものであり、ハロゲン系腐食ガスのプラズマに曝される部位を、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$又はＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$を主結晶とするセラミック焼結体により構成するとともに、該セラミック焼結体の粒界相を、前記主結晶相と同等以上の耐食性を有し、前記主結晶と異なるＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$又はＭｇＯにより形成したことにより、セラミック焼結体の粒界腐食の進行、パーティクルの発生を抑制し、焼結体材料自体の耐食性向上を図る事が出来る。

【発明の効果】

【００１３】

以上詳述したとおり、本発明のプラズマプロセス装置用部材は、ハロゲン系の腐食性ガスのプラズマに曝される部位を構成するセラミック焼結体が高い耐食性を有し、且つ粒界相が主結晶相と同等以上の耐食性を有し、主結晶相と異なる高耐食性酸化物からなるため、粒界の腐食を抑制し、脱粒やそれに起因するパーティクルの発生を防止することが可能となる。具体的には、プラズマ処理装置や液晶製造用部材、ウェハ固定用クランプリングやエッチング装置の上部電極周りのシールドリング等の半導体製造装置用部材に使用することによって部材の長寿命化、特に半導体製造用部材として使用する場合には、半導体の歩留り向上を図ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

本発明のプラズマプロセス装置用部材は、ハロゲン系の腐食ガスのプラズマに曝される部材であり、ハロゲン系腐食ガスとしては、ＳＦ$_6$、ＣＦ$_4$、ＣＨＦ$_3$、ＣｌＦ$_3$、ＮＦ$_3$、ＨＦ等のフッ素系ガス、Ｃｌ$_2$、ＨＣｌ、ＢＣｌ$_3$等の塩素系ガス、Ｂｒ$_2$、ＨＢｒ、ＢＢｒ$_3$等の臭素系ガス、ＨＩ等のヨウ素系ガス等であり、これらのガスが導入された雰囲気にマイクロ波や高周波を導入したり、あるいはガスの解離電圧以上の電位差を加えることによりこれらのガスがプラズマ化される。

【００１５】

本発明によれば、この様なハロゲン系腐食ガスのプラズマに曝されるプラズマプロセス装置用部材として、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$又はＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$を主結晶相とするセラミック焼結体により構成する。

【００１８】

本発明によれば、上記のセラミック焼結体において、上記主結晶粒子がＡｌ$_2$Ｏ$_3$であるときには、上記主結晶粒子の粒界相を、ＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$により形成し、上記主結晶粒子がＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$であるときには、上記主結晶粒子の粒界相を、ＭｇＯにより形成する。セラミック焼結体の粒界は、一般に粒子と比較して高蒸気圧、易腐食性であり、この性質により粒界の化学的エッチングやサーマルエッチングが可能となる。その為、腐食雰囲気等に曝された場合、主結晶粒子よりも粒界の腐食進行が早く、脱粒やパーティクル発生の原因となる。そこで、粒界相を耐食性が主結晶粒子と同等、好ましくは主結晶粒子よりも優れた物質で形成して強化することにより、粒界相の腐食の進行を抑制し、粒界相の腐食による結晶子の脱粒・パーティクルの発生を防止する事が可能となる。

【００１９】

このセラミック焼結体の粒界を構成するＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$又はＭｇＯは、結晶質、ガラス質のいずれでもよいが、耐食性の点からは結晶相を含むことが望ましい。

【００２０】

この様な耐食性のセラミック焼結体を作製するには、主結晶粒子がＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$である場合、添加物としてＭｇＯを添加し、また主結晶粒子がＡｌ$_2$Ｏ$_3$である場合、添加物としてＡｌ$_2$Ｏ$_3$と反応して粒界にＮｉＡｌ$_2$Ｏ$_4$が生成されるようにＮｉＯを添加する。

【００２１】

焼結体は、上記各種の組み合わせにより組成物からなる粉末を成形し、焼成した焼結体、反応焼結体、或いは周知のゾルゲル法で液相を塗布し焼成した膜であっても良い。

【００２２】

また、必要に応じて上記以外に焼結を促進するための助剤を添加することもできる。

【００２３】

なお、粒界を構成する酸化物は、酸化物換算で１～３０重量％の割合で添加するのが適当である。

【００２４】

この様な原料組成物を、所望の形状に成形、或いは所定基体に塗布して焼成する。成形方法としては、通常の乾式プレス、静水圧プレス、鋳込み成形、押し出し成形、シート状成形等、目的形状を得るのに適した成形方法を利用出来る。

【００２５】

成形体は、材料に応じて緻密化に適した雰囲気、圧力、温度で焼成すればよい。必要であれば１０００～２０００気圧の不活性ガス中で熱処理する熱間静水圧法によって焼結すると、焼結体中の気孔を１体積％以下にまで消失することができ、これにより耐食性を高めることができる。

【００２６】

また、焼成後の焼結体表面に荒れ等が発生する場合には、焼結体の少なくともプラズマに接触する表面を周知の研磨処理によって表面粗さ１μｍ以下まで鏡面研磨処理することで耐食性を高めることができる。

【実施例】

【００３０】

実施例１

表１に示すような種々の酸化物からなる焼結体試料を作製した。これらの試料は、母相となるAl_2O_3の高純度粉末（９９．９％以上）又は$NiAl_2O_4$にＭｇＯ、ＮｉＯを加えて混合し、プレス成形した後、１３００～１８００℃で焼成した相対密度９８％以上の焼結体である。また、比較例として、SiO_2を加えた試料を準備した。また、試料のプラズマ照射面はあらかじめ鏡面処理を施し表面粗さ１μｍ以下とした。これらの試料をＲＩＥプラズマエッチング装置内に設置して、この装置内にＨＣｌガスを導入し、高周波にてプラズマを発生させ、室温（２５℃）で塩素プラズマ照射テストを行なった。装置内圧力は１０Ｐａに保持し、１３．５６ＭＨｚ、１ｋＷの高周波を利用した。上記の条件下で、３時間エッチング処理を行った後の表面状態を目視および光学顕微鏡で観察し、その結果を表１に示した。なお粒界相の成分についてはＸ線マイクロアナライザーによって同定した。テスト結果を表１に示す。

【表１】

試料No.	主成分 主結晶相	添加助剤（重量%）	焼成温度（℃）	粒界相	表面状態	エッチングレート（Å/min）	評価
* 1	$NiAl_2O_4$	SiO_2 2	1600	SiO_2	脱粒	39	×
2	$NiAl_2O_4$	MgO 2	1600	MgO	やや曇る	24	○
* 3	Al_2O_3	SiO_2 3	1600	SiO_2・Al_2O_3	脱粒	150	×
4	Al_2O_3	NiO 3	1600	$NiAl_2O_4$	やや曇る	67	○

＊印は本発明の範囲外の試料を示す。

【００３１】

塩素プラズマを照射すると、試料Ｎｏ．１、３の粒界相がSiO_2やSiO_2とAl_2O_3からなるものは、脱粒・パーティクル発生が起きていた。これに対し、試料Ｎｏ．２、４はその傾向が抑制され、脱粒は見られなかった。

【００３２】

実施例２

実施例１と同様にして作製した表２の各試料に対して、ＲＩＥプラズマエッチング装置内にＨＢｒガスを導入し、高周波にてプラズマを発生させ、室温で臭素プラズマ照射テストを行なった。装置内圧力は１０Ｐａに保持し、１３．５６ＭＨｚ、１ｋＷの高周波を利用した。評価法は実施例１と同様である。テスト結果を表２に示す。

【表２】

試料 No.	主成分 主結晶相	添加助剤 (重量%)	焼成温度 (℃)	粒界相	表面状態	エッチングレート (Å/min)	評価
* 5	$NiAl_2O_4$	SiO_2 2	1600	SiO_2	脱粒	38	×
6	$NiAl_2O_4$	MgO 2	1600	MgO	やや曇る	21	○

＊印は本発明の範囲外の試料を示す。

【００３３】

臭素プラズマを照射すると、塩素の場合と同様に粒界相がＳｉＯ２からなる試料Ｎｏ．５は、粒界の腐食が局所的に進行し、脱粒・パーティクル発生が起きていた。これに対し、試料Ｎｏ．６は上記の粒界の腐食が抑制され、若干の曇りは生じても脱粒は見られなかった。

【００３４】

実施例３

実施例１と同様にして作製した表３の各試料に対して、ＲＩＥプラズマエッチング装置内にＨＩガスを導入し、高周波にてプラズマを発生させ、室温でヨウ素プラズマ照射テストを行なった。装置内圧力は１０Ｐａに保持し、１３．５６ＭＨｚ、１ｋＷの高周波を利用した。評価法は実施例１と同様である。テスト結果を表３に示す。

【表３】

試料 No.	主成分 主結晶相	添加助剤 (重量%)	焼成温度 (℃)	粒界相	表面状態	エッチングレート (Å/min)	評価
* 7	$NiAl_2O_4$	SiO_2 2	1600	SiO_2	脱粒	48	×
8	$NiAl_2O_4$	MgO 2	1600	MgO	やや曇る	24	○

＊印は本発明の範囲外の試料を示す。

【００３５】

ヨウ素プラズマを照射すると、他のハロゲンプラズマの場合と同様に粒界相がＳｉＯ２からなる試料Ｎｏ．７は、局所的に粒界の腐食が進行し、脱粒・パーティクル発生が起きていた。これに対し、試料Ｎｏ．８は、その傾向が抑制され、若干の曇りは生じても脱粒は見られなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０７１４０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２３３１５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９８２８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１２１１５８（ＪＰ，Ａ）
高津勝美，セラミックメタルハライドランプ　発光管内に発生する諸現象，照明学会誌，日本，１９９０年，第７４巻　第9号，第３３～４０頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ３５／１０－３５／１１９
Ｃ０４Ｂ３５／４４