

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5284960号  
(P5284960)

(45) 発行日 平成25年9月11日 (2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月7日 (2013.6.7)

|                                  |                        |
|----------------------------------|------------------------|
| (51) Int. Cl.                    | F I                    |
| <b>C O 3 C</b> 3/06 (2006.01)    | C O 3 C 3/06           |
| <b>C O 3 B</b> 20/00 (2006.01)   | C O 3 B 20/00 F        |
| <b>H O 1 L</b> 21/3065 (2006.01) | C O 3 B 20/00 K        |
|                                  | H O 1 L 21/302 1 O 1 G |

請求項の数 5 (全 9 頁)

|               |                              |           |                     |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2009-525362 (P2009-525362) | (73) 特許権者 | 000190138           |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年7月24日 (2008.7.24)       |           | 信越石英株式会社            |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2008/063258            |           | 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号   |
| (87) 国際公開番号   | W02009/017020                | (74) 代理人  | 100080230           |
| (87) 国際公開日    | 平成21年2月5日 (2009.2.5)         |           | 弁理士 石原 詔二           |
| 審査請求日         | 平成23年2月14日 (2011.2.14)       | (74) 代理人  | 100147935           |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2007-201753 (P2007-201753) |           | 弁理士 石原 進介           |
| (32) 優先日      | 平成19年8月2日 (2007.8.2)         | (72) 発明者  | 佐藤 龍弘               |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           | 福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 |
|               |                              |           | 信越石英株式会社 石英技術研究所内   |
|               |                              | (72) 発明者  | 稲木 恭一               |
|               |                              |           | 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号 信 |
|               |                              |           | 越石英株式会社内            |
|               |                              | 審査官       | 岡田 隆介               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマエッチング用石英ガラス部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体製造用治具としてプラズマエッチング工程に用いられるプラズマエッチング用石英ガラス部材であって、少なくとも、該石英ガラス部材が2種類以上の金属元素を併せて0.01wt%以上0.1wt%未満含有し、該金属元素が周期律表第3B族から選ばれた少なくとも1種の第1の金属元素と、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、ランタノイド及びアクチノイドからなる群から選ばれた少なくとも1種の第2の金属元素からなることを特徴とするプラズマエッチング用石英ガラス部材。

【請求項2】

前記第1の金属元素(M1)と、第2の金属元素(M2)の配合比が、重量比率で(M1)/(M2)=0.1~10の範囲であることを特徴とする請求項1記載のプラズマエッチング用石英ガラス部材。

【請求項3】

表面から所定の深さまでの厚さが前記金属元素を0.01wt%以上0.1wt%未満含有する金属元素含有層で形成されたことを特徴とする請求項1又は2記載のプラズマエッチング用石英ガラス部材。

【請求項4】

前記金属元素含有層の厚さが少なくとも5mmであることを特徴とする請求項3記載のプラズマエッチング用石英ガラス部材。

【請求項5】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の石英ガラス部材を備えたことを特徴とする半導体製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体の製造に使用される治具として用いられる、プラズマ耐食性に優れたプラズマエッチング用ドーブ石英ガラス部材に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体の製造、例えば半導体ウェーハの製造においては、近年における大口径化に対応して、エッチング工程などにおいてプラズマ反応装置を用いることによって処理効率を向上させることが行われている。例えば、半導体ウェーハのエッチング工程においては、プラズマガス、例えばフッ素 (F) 系プラズマガスを用いたエッチング処理が行われる。

【0003】

しかし、従来の石英ガラスを、例えば F 系プラズマガス雰囲気中に置くと、石英ガラス表面で  $\text{SiO}_2$  と F 系プラズマガスが反応して  $\text{SiF}_4$  が生成し、これは沸点が  $-86$  である為、容易に昇華し、石英ガラスは多量に腐食して、減肉したり面荒れが進行するため、石英ガラスは F 系プラズマガス雰囲気では、治具としての使用に適さなかった。このように、従来の石英ガラスは、半導体製造におけるプラズマ反応、特に F 系プラズマガスを用いるエッチング処理に対しては耐食性、即ちプラズマ耐食性に大きな問題が生じていた。

【0004】

そこで、周期律表第 3 B 族の 1 種類である第 1 の金属元素と、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、ランタノイド及びアクチノイドからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類である第 2 の金属元素とを石英ガラス中にドーブしたドーブ石英ガラスの製造方法が提案されている (例えば、特許文献 1 等参照。)。この方法によると、該金属元素の弗化物となったときの沸点が高く、 $\text{SiF}_4$  部分が多量に腐食する一方で、該弗化物部分は表面における昇華が少なく、エッチング量の差違が拡大すると推定される。例えば、 $\text{NdF}_3$  の沸点は  $2327$  であるので、プラズマ耐食性を調査すると、金属元素を全くドーブしていない石英ガラス部材に比べてエッチング速度が、 $50\% \sim 70\%$  低下した。

【特許文献 1】特開 2002 - 220257 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記した従来の製法で作製したドーブ石英ガラスは、プラズマ耐食性は増大するものの、石英ガラス表面に、例えば、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$  や、 $\text{YF}_3$  などのフッ化物が大量に堆積し、定期的な洗浄除去を怠ると、使用中に微細なパーティクルとして飛散し、半導体特性的に異状なものが増えて、合格収率が低下した。

【0006】

本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みなされたもので、プラズマエッチング工程で使用されるドーブ石英ガラスで、使用中に、問題となるような弗化物の堆積が起こらないようなプラズマエッチング用ドーブ石英ガラス部材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】

【0007】

本発明者は、鋭意研究の結果、ドーブ石英ガラス部材のドーブ金属元素濃度の総量を  $0.01\text{wt}\%$  以上  $0.1\text{wt}\%$  未満に保持することによって、上記問題を解決することを見出した。さらに、前記ドーブ石英ガラス部分のドーブ金属としては、周期律表第 3 B 族から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素と、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、ランタノイド及びアクチノイドからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金

10

20

30

40

50

属元素が好適に用いられることを併せて見出した。

【0008】

本発明のプラズマエッチング用石英ガラス部材は、半導体製造用治具としてプラズマエッチング工程に用いられる石英ガラス部材であって、少なくとも、該石英ガラス部材が2種類以上の金属元素を併せて0.01wt%以上0.1wt%未満含有し、該金属元素が周期律表第3B族から選ばれた少なくとも1種の第1の金属元素と、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、ランタノイド及びアクチノイドからなる群から選ばれた少なくとも1種の第2の金属元素からなることを特徴とする。

【0009】

前記第1の金属元素(M1)と、第2の金属元素(M2)の配合比としては、重量比率で(M1)/(M2)=0.1~10の範囲であるのが好ましい。

10

【0010】

本発明のプラズマエッチング用石英ガラス部材においては、その表面から所定の深さまでの厚さが前記金属元素を0.01wt%以上0.1wt%未満含有する金属元素含有層で形成されているのが好適である。前記金属元素含有層の厚さとしては、少なくとも5mmとするのが好適である。

【0011】

本発明の半導体製造装置は上記した本発明の石英ガラス部材を備えていることを特徴とするものである。

【0012】

20

(作用)

プラズマ化したCF<sub>4</sub>ガスは、石英ガラス表面に付着すると、SiF<sub>4</sub>や、ドーブ金属である、例えば、Alと反応してAlF<sub>3</sub>や、Yと反応してYF<sub>3</sub>を生成する。上述したようにSiF<sub>4</sub>は揮発するが、AlF<sub>3</sub>やYF<sub>3</sub>などは表面に残留する。この残留する量は、反応因子として、CF<sub>4</sub>ガス量と該石英ガラス側では、ドーブされた金属元素量に依存する。即ち、ドーブ金属元素量を低減することで弗化物の堆積量を低減することが可能である。種々検討の結果、ドーブ金属元素濃度の総量が0.01wt%以上0.1wt%未満であれば、堆積弗化物の量は、いかなるプラズマエッチング条件下でも、問題とならないレベルとなった。

【発明の効果】

30

【0013】

本発明のプラズマエッチング用石英ガラス部材は、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れ、かつ、石英ガラス部材表面に弗化物が堆積しないので、弗化物がパーティクルとして飛散して、シリコンウェーハ特性に異状を起こさず、長時間の使用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1において作製した石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面を示す写真である。

【図2】比較例1において作製した石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面を示す写真である。

40

【図3】比較例2において作製した石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面を示す写真である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

続いて、本発明のプラズマエッチング用石英ガラス部材の実施の形態について説明するが、この実施の形態は1例として示されるもので本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0016】

本発明のプラズマエッチング用石英ガラス部材は、半導体製造用治具としてプラズマエ

50

エッチング工程に用いられる石英ガラス部材であって、少なくとも、該石英ガラス部材が2種類以上の金属元素を併せて0.01wt%以上0.1wt%未満含有し、該金属元素が周期律表第3B族から選ばれた少なくとも1種の第1の金属元素と、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、ランタノイド及びアクチノイドからなる群から選ばれた少なくとも1種の第2の金属元素からなることを眼目とするものである。

【0017】

本発明の石英ガラス部材が含有する第1及び第2の金属元素は、Siに比べて弗化物となったときの沸点が高く、エッチングされない。例えば、SmFの沸点は2427である。

【0018】

但し、これらの金属元素が単独で含有されると、石英ガラス部材は白濁したり、透明化しても内部に泡や異物を多量に発生する。白濁は、各金属元素が石英ガラス部材中で、 $\text{SiO}_2$ とは屈折率の異なる酸化物の固まりとして存在し、 $\text{SiO}_2$ との界面で光を散乱させることが原因であり、泡や異物も酸化物が大きな固まりとなって偏在することが原因である。

【0019】

これらの金属元素の中でも特に第2の金属元素であるMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、ランタノイド及びアクチノイド等は、石英ガラス部材中で正電荷を保持して酸化物となり易く、光の散乱も強い。

【0020】

そこで、単独ではなく、第1の金属元素である周期律表第3B族から選ばれた少なくとも1種とともに第2の金属元素と一緒に含有すると、第1の金属元素は石英ネットワークに組み込まれて負電荷を生じさせて正電荷を保持した第2の金属元素と引き合って、互いの電荷を緩和し、金属元素が酸化物となって固まることが抑制される。周期律表第3B族の金属元素としてはAlが挙げられるが、Alは半導体製造工程において特に問題のない元素なので第1の金属元素としては最も好ましい。また、第2の金属元素としてはY、Nd又はSmが好適である。

【0021】

上記金属元素の含有濃度の総和は、0.01wt%以上0.1wt%未満であるが、0.01wt%未満では、プラズマ耐食性に有意な向上が確認できず、また0.1wt%以上では、プラズマ耐食性に優れるが、含有金属のフッ化物が堆積して半導体収率が低下する。

【0022】

上記第1の金属元素(M1)と、第2の金属元素(M2)の配合比は、重量比率で(M1)/(M2)=0.1~1.0の範囲であるのが好ましい。この配合比が0.1未満では、白色異物が大量に発生するおそれがあり、また1.0を超えると、泡が大量に発生するおそれがある。

【実施例】

【0023】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0024】

(実施例1)

天然石英ガラス粉9985gと $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、11.3g及び、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を3.8gを混合して、ドープ原料粉を作製し、酸水素火炎中に投入し、直径350mm×厚さ45mmのインゴットを作製した。このガラス体を加工して、直径300mm×厚さ5mmの石英ガラス円板を作製した。インゴットのドープ金属元素濃度を、X線分析で測定したところ、Al:0.06wt%、Y:0.03wt%、であった。

【0025】

得られた石英ガラス円板を、ICPプラズマドライエッチング装置の石英ガラス窓に使

10

20

30

40

50

用し、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  (20%) のプラズマガスを 50 sccm 掛け流し、30 mtorr、0.5 kW、300 時間のエッチング試験を行った。試験前後の厚さ変化からエッチング速度を算出し、最もエッチングが進んだ板中央付近で 60 nm / 分の結果を得た。これは、減損厚さ 1.04 mm に相当し、まだ、石英ガラス円板の機械的強度は十分で、継続使用が可能であった。この石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面には、図 1 の写真に示すように、パーティクル原因となるような、弗化物の堆積は無かった。

#### 【0026】

##### (実施例 2)

天然石英ガラス粉 9992 g と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を、5.7 g 及び、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を 1.9 g を混合して、ドープ原料粉を作製し、酸水素火炎中に投入し、直径 350 mm × 厚さ 45 mm のインゴットを作製した。このガラス体を加工して、直径 300 mm × 厚さ 5 mm の石英ガラス円板を作製した。インゴットのドープ金属元素濃度を、X線分析で測定したところ、Al : 0.03 wt%、Y : 0.015 wt%、であった。

#### 【0027】

得られた石英ガラス円板を、ICP プラズマドライエッチング装置の石英ガラス窓に使用し、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  (20%) のプラズマガスを 50 sccm 掛け流し、30 mtorr、0.5 kW、300 時間のエッチング試験を行った。試験前後の厚さ変化からエッチング速度を算出し、最もエッチングが進んだ板中央付近で 70 nm / 分の結果を得た。これは、減損厚さ 1.26 mm に相当し、まだ、石英ガラス円板の機械的強度は十分で、継続使用が可能であった。この石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面には、パーティクル原因となるような、弗化物の堆積は無かった。

#### 【0028】

##### (実施例 3)

天然石英ガラス粉 9997.5 g と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 1.9 g 及び、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を 0.6 g を混合して、ドープ原料粉を作製し、酸水素火炎中に投入し、直径 350 mm × 厚さ 45 mm のインゴットを作製した。このガラス体を加工して、直径 300 mm × 厚さ 5 mm の石英ガラス円板を作製した。インゴットのドープ金属元素濃度を、X線分析で測定したところ、Al : 0.01 wt%、Y : 0.005 wt%、であった。

#### 【0029】

この石英ガラス円板を、実施例 1 と同様の方法によりエッチング試験を行った。試験前後の厚さ変化からエッチング速度を算出し、最もエッチングが進んだ板中央付近で 80 nm / 分の結果を得た。これは、減損厚さ 1.44 mm に相当し、まだ、石英ガラス円板の機械的強度は十分で、継続使用が可能であった。この石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面には、パーティクル原因となるような、弗化物の堆積は無かった。

#### 【0030】

##### (実施例 4)

天然石英ガラス粉 9992.6 g と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 5.7 g 及び、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を 1.8 g を混合して、ドープ原料粉を作製し、酸水素火炎中に投入し、直径 350 mm × 厚さ 45 mm のインゴットを作製した。このガラス体を加工して、直径 300 mm × 厚さ 5 mm の石英ガラス円板を作製した。インゴットのドープ金属元素濃度を、X線分析で測定したところ、Al : 0.03 wt%、Nd : 0.015 wt%、であった。

#### 【0031】

この石英ガラス円板を、実施例 1 と同様の方法によりエッチング試験を行った。試験前後の厚さ変化からエッチング速度を算出し、最もエッチングが進んだ板中央付近で 70 nm / 分の結果を得た。これは、減損厚さ 1.26 mm に相当し、まだ、石英ガラス円板の機械的強度は十分で、継続使用が可能であった。この石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面には、パーティクル原因となるような弗化物の堆積は無かった。

#### 【0032】

##### (比較例 1)

天然石英ガラス粉 10000 g を、酸水素火炎中に投入し、直径 350 mm × 厚さ 45

10

20

30

40

50

mmのインゴットを作製した。このガラス体を加工して、直径300mm×厚さ5mmの石英ガラス円板を作製した。インゴットのドーブ金属元素濃度を、X線分析で測定したところ、Al：0.00wt%、Y：0.00wt%、であった。

#### 【0033】

この石英ガラス円板を、実施例1と同様の方法によりエッチング試験を行った。試験前後の厚さ変化からエッチング速度を算出し、最もエッチングが進んだ板中央付近で100nm/分の結果を得た。これは、減損厚さ1.8mmに相当し、また、減肉によって石英ガラス板の機械的強度が低下して使用できなくなった。この石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面には、図2の写真に示すように、パーティクル原因となるような、弗化物の堆積は無かった。

#### 【0034】

##### (比較例2)

天然石英ガラス粉9975gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を18.9g及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を6.3gとを混合して、ドーブ原料粉を作製し、酸水素火炎中に投入し、直径350mm×厚さ45mmのインゴットを作製した。このガラス体を加工して、直径300mm×厚さ5mmの石英ガラス円板を作製した。インゴットのドーブ金属濃度を、X線分析で測定したところ、Al：0.10wt%、Y：0.05wt%、であった。

#### 【0035】

この石英ガラス円板を、実施例1と同様の方法によりエッチング試験を行った。試験前後の厚さ変化からエッチング速度を算出し、最もエッチングが進んだ板中央付近で30nm/分の結果を得た。これは、減損厚さ0.54mmに相当し、まだ、石英ガラス板の機械的強度は十分で、継続使用が可能であった。しかしながら、この石英ガラス円板のプラズマガスとの被爆面には、図3の写真に示すように、パーティクル原因となるような、弗化物の堆積が多量に発生し、シリコンウェーハ上に飛散して、該シリコンウェーハは、使用不能となった。

#### 【0036】

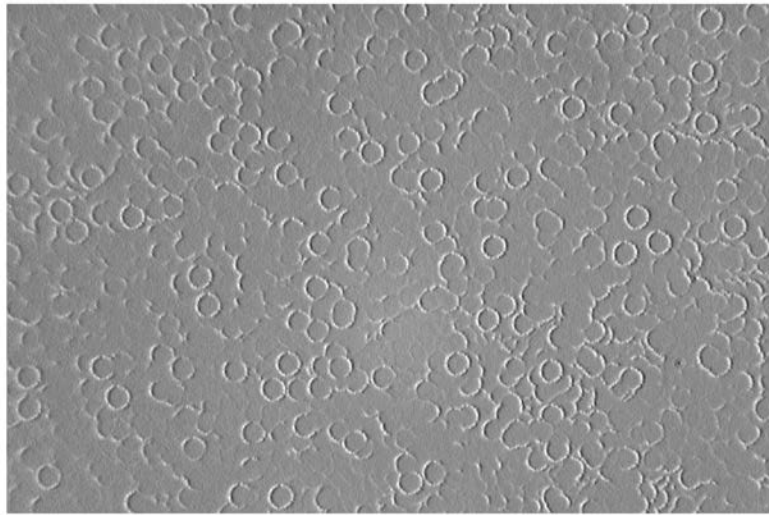
上記実施例1～4及び比較例1～2において用いた第1及び第2の金属元素の元素種及び濃度、作製した石英ガラス部材についてのエッチング速度、減損厚さ、及びプラズマ被爆表面評価について表1に纏めて示す。

#### 【0037】

【表1】

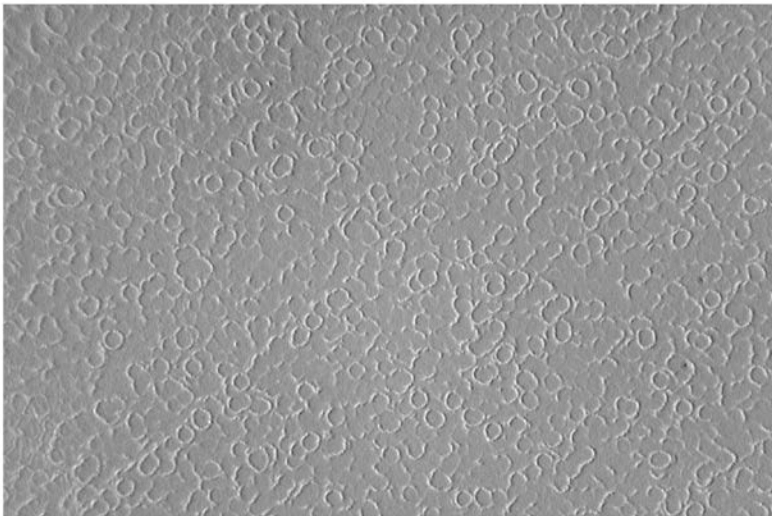
|      | 第1のドーブ金属元素 |       | 第2のドーブ金属元素 |       | エッチング    | 減損   | プラズマ |
|------|------------|-------|------------|-------|----------|------|------|
|      | 元素種        | 濃度    | 元素種        | 濃度    | 速度       | 厚さ   | 被爆表面 |
|      |            | (wt%) |            | (wt%) | (nm/min) | (mm) | 堆積   |
| 実施例1 | Al         | 0.06  | Y          | 0.030 | 60       | 1.04 | 無し   |
| 実施例2 | Al         | 0.03  | Y          | 0.015 | 70       | 1.26 | 無し   |
| 実施例3 | Al         | 0.01  | Y          | 0.005 | 80       | 1.44 | 無し   |
| 実施例4 | Al         | 0.03  | Nd         | 0.015 | 70       | 1.26 | 無し   |
| 比較例1 | —          | 0.00  | —          | 0.000 | 100      | 1.80 | 無し   |
| 比較例2 | Al         | 0.100 | Y          | 0.05  | 30       | 0.54 | 有り   |

【図 1】



200.0  $\mu\text{m}/\text{div}$

【図 2】



200.0  $\mu\text{m}/\text{div}$

【図 3】



200.0  $\mu$ m/div

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-220257(JP,A)  
特開2002-356345(JP,A)  
特開2002-356337(JP,A)  
特開2004-284828(JP,A)  
特開2002-356346(JP,A)  
特開2005-336011(JP,A)  
特開2004-323246(JP,A)  
国際公開第2006/038349(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C03C 3/06  
C03B 20/00  
INTERGLAD