

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5040119号
(P5040119)

(45) 発行日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 28/04 (2006. 01)

H O 1 L 21/3065 (2006. 01)

H O 1 L 21/205 (2006. 01)

C 2 3 C 4/10 (2006. 01)

C 2 3 C 28/04

H O 1 L 21/302 I O 1 G

H O 1 L 21/205

C 2 3 C 4/10

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-45490 (P2006-45490)
 (22) 出願日 平成18年2月22日 (2006. 2. 22)
 (65) 公開番号 特開2007-224348 (P2007-224348A)
 (43) 公開日 平成19年9月6日 (2007. 9. 6)
 審査請求日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)

(73) 特許権者 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (74) 代理人 100091513
 弁理士 井上 俊夫
 (72) 発明者 田村 明威
 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
 送センター 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 土橋 和也
 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
 送センター 東京エレクトロン株式会社内
 (72) 発明者 林 輝幸
 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放
 送センター 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐環境部材、半導体製造装置及び耐環境部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム製の基材と、

当該基材を、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、イットリウム及びハフニウムからなる元素群から選択された元素を含み、室温～200℃の温度の第1の原料ガス雰囲気において、当該基材の表面に、第1の原料ガスを吸着させ、次いで当該雰囲気を第1の原料ガスと反応し、室温～200℃の温度の第2の原料ガスの雰囲気に切り替えて、前記元素を含む酸化物層を形成し、こうして基材が置かれる雰囲気を第1の原料ガスの雰囲気と第2の原料ガスの雰囲気との間で、交互に複数回切り替えることにより、前記基材の表面に複数の前記酸化物層が堆積して形成される中間層と、

前記中間層表面に、セラミックスからなる溶射材料を溶射して形成されるセラミック溶射被膜と、から構成されることを特徴とする耐環境部材。

【請求項 2】

前記セラミック溶射被膜は、前記元素群から選択された元素の酸化物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の耐環境部材。

【請求項 3】

前記中間層と前記セラミック溶射被膜とが同一元素の酸化物から構成されることを特徴とする請求項 2 に記載の耐環境部材。

【請求項 4】

処理容器内の基板に対して処理ガスにより処理を行い、処理ガスが腐食性ガスである半

導体製造装置、または基板処理後に腐食性ガスであるクリーニングガスを供給して処理容器内をクリーニングする半導体製造装置であって、

請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の耐環境部材を備えたことを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 5】

プラズマ処理工程を含む半導体製造装置であって、

請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の耐環境部材を備えたことを特徴とする半導体製造装置。

【請求項 6】

アルミニウム製の基材を、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、イットリウム及びハフニウムからなる元素群から選択された元素を含み、室温～200℃の温度の第1の原料ガス雰囲気において、当該基材の表面に、第1の原料ガスを吸着させ、次いで当該雰囲気を第1の原料ガスと反応し、室温～200℃の温度の第2の原料ガスの雰囲気に切り替えて、前記元素を含む酸化物層を形成し、こうして基材が置かれる雰囲気を第1の原料ガスの雰囲気と第2の原料ガスの雰囲気との間で、交互に複数回切り替えることにより、前記基材の表面に複数の前記酸化物層を堆積させて前記基材の表面に中間層を形成する工程と、

10

前記中間層表面に、セラミックスからなる溶射材料を溶射してセラミック溶射被膜を形成する工程と、から構成されることを特徴とする耐環境部材の製造方法。

【請求項 7】

20

前記セラミック溶射被膜は、前記元素群から選択した元素の酸化物であることを特徴とする請求項 6 に記載の耐環境部材の製造方法。

【請求項 8】

前記中間層と前記セラミック溶射被膜とを同一元素の酸化物とすることを特徴とする請求項 7 に記載の耐環境部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

部材の表面に形成したセラミック溶射被膜の密着性を向上させる技術に関する。

【背景技術】

30

【0002】

耐食性を持たせること等を目的として、金属製の部材表面に表面処理を施すことがある。この種の表面処理には、例えばフッ化被膜形成処理や、オゾンパッシベーション処理（酸化被膜形成処理）、 SiO_2 コーティング処理、陽極酸化処理、CVD（Chemical Vapor Deposition）処理、溶射被膜形成処理等の様々な手法が知られている。

【0003】

しかし、これらの表面処理は、夫々の特徴に応じて種々の問題点を有している。例えば、フッ化被膜形成処理では、表面処理が施された配管に対して装置の組み立て時に曲げ施工を行おうとすると、曲げた領域の不動態膜（表面処理膜）が破壊されて剥離してしまい、メタルコンタミネーションやパーティクル発生の要因となる。また、酸化被膜形成処理や陽極酸化処理では、十分な厚さの酸化膜の形成が困難であり、耐食性に劣る。また、 SiO_2 コーティング処理では、処理対象である配管の内径が小さい場合には処理が不可能であり、更にフッ素雰囲気にも適さない。また、CVD 処理では、緻密で良好な膜が成膜できるものの、高温になるため成膜対象が限られ、アルミニウム製の構成部材には適用しにくい。

40

【0004】

上述した各種の表面処理法が有する問題点に対して、溶射被膜形成処理は、（イ）金属をはじめとする殆どの材質や複雑な形状の部材（以下、表面処理が施される部材を「基材」という）に対して処理を施すことが可能であり、（ロ）極めて短時間で厚い被膜を形成できる。また、セラミックスを溶射材料として用いた場合には、（ハ）セラミックスは高

50

い耐食性等を有しているという利点を有している。しかし、本処理法は、溶射材料を溶融・噴射して（以下、溶射という）基材表面に衝突させ、基材表面にある凹凸に入りこんだ溶射材料を収縮応力等の物理的な力で基材表面に密着させて溶射被膜を形成するものである。このため、例えば金属基材とセラミック溶射被膜との間等には、化学的な結合力や分子間力等の強力な結合力が働いておらず、溶射被膜が基材から剥離しやすいという問題がある。

【0005】

これに対して、基材表面に粗面化処理を施して、溶射被膜が基材表面から剥離しにくくなるようにする技術が知られている。例えばサンドブラスト法では、圧縮エア等を用いて砂状の砥粒を図9（a）に示した金属製の基材表面に吹き付けると、図9（b）に示すようにその表面が粗面化される。処理後の基材表面にセラミック溶射被膜F1を形成すると、図9（c）に示すようにセラミック溶射被膜F1と基材1との間の接触面積が大きくなって結合力が向上し、セラミック溶射被膜F1が剥離しにくくなるようにすることができる。しかし、このような処理を行っても、基材1とセラミック溶射被膜F1との間に働く力が、より強力な結合力（化学的な結合力や分子間力等）に変化するわけではないので、セラミック溶射被膜F1が基材1から剥離してしまうという問題は依然として解消していない。

10

【0006】

また、セラミック溶射被膜F1は、噴き付けられた粒子状の溶射材料が積み重なって形成されているので、多数の小孔を有するポーラスな構造となっている。このため、溶射被覆された部材が腐食性ガスやプラズマの環境に置かれる場合には、図9（c）に示すように、腐食性ガスやプラズマが溶射被膜に形成された小孔を通り抜けて基材表面に到達してしまうおそれがある。この場合には、腐食性を有するガスによって基材1が腐食してしまったり、プラズマに晒されることにより基材1が損傷し、損傷した部位からセラミック溶射被膜F1が剥離し、このため部材の使用寿命が短くなったりするという課題がある。

20

【0007】

そして、半導体集積回路を製造する半導体製造装置の中で、腐食性ガスを処理ガス、あるいはクリーニングガスとして用いる成膜装置や、プラズマを用いるエッチング装置、若しくはアッシング装置等においては、溶射被膜形成処理を施した金属材料を処理容器等に用いる場合が多い。これらの装置において溶射被膜が剥離すると、部材自身の寿命の問題の他に、パーティクルの発生に伴う製品の歩留まり低下の問題もある。

30

【0008】

また、セラミック基材の表面に溶射被膜を形成する場合には、セラミックスの材料によっては濡れ性の悪さにより溶射被膜が基材の細かい凹凸の内部にまで密着することができず、金属製の基材と比較して溶射被膜が剥離しやすくなってしまうという課題もある。

【0009】

これらの課題に対して、特許文献1には、セラミック基材の表面に密着性のよい金属メッキを施して中間層とし、この中間層の上に金属の溶射被膜を形成することにより、密着性のよい中間層をアンカーとして溶射被膜の密着性を向上させる技術が記載されている。しかしながら、当該技術は金属溶射被膜の密着性向上を目的としており、上述の課題を解決する技術ではない。

40

【0010】

また、特許文献1に記載されている技術では、液体を用いて基材表面に中間層（金属メッキ）を形成するため、基材表面の濡れ性等の影響により、基材表面に形成された微細な凹凸の内部にまで中間層が十分に入り込むことができない場合がある。この場合には、中間層がアンカーとしての効果を十分に果たさず、溶射被膜が中間層と共に剥離してしまう事態も考えられる。

【特許文献1】特開2000-103690号公報：第8段落～第9段落

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0011】

本発明は、このような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、基材上にセラミック溶射被膜を形成するにあたり、セラミック溶射被膜が剥離しにくい耐環境部材、その製造方法、及びこの耐環境部材を使用した半導体製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る耐環境部材は、アルミニウム製の基材と、

当該基材を、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、イットリウム及びハフニウムからなる元素群から選択された元素を含み、室温～200℃の温度の第1の原料ガス雰囲気に置いて、当該基材の表面に、第1の原料ガスを吸着させ、次いで当該雰囲気を第1の原料ガスと反応し、室温～200℃の温度の第2の原料ガスの雰囲気に切り替えて、前記元素を含む酸化物層を形成し、こうして基材が置かれる雰囲気を第1の原料ガスの雰囲気と第2の原料ガスの雰囲気との間で、交互に複数回切り替えることにより、前記基材の表面に複数の前記酸化物層が堆積して形成される中間層と、

前記中間層表面に、セラミックスからなる溶射材料を溶射して形成されるセラミック溶射被膜と、から構成されることを特徴とする。

【0013】

特に、前記セラミック溶射被膜は、前記元素群から選択された元素の酸化物からなることが好適である。更に、前記中間層と前記セラミック溶射被膜とが同一元素の酸化物から構成されることが好ましい。そして、前記基材は、アルミニウム、ステンレスまたはシリカであるとよい。

【0014】

また、この耐環境部材は、処理容器内の基板に対して処理ガスにより処理を行い、処理ガスが腐食性ガスである半導体製造装置か、または基板処理後に腐食性ガスであるクリーニングガスにより処理容器内をクリーニングする半導体製造装置か、に用いられる半導体製造装置の構成部材として好適である。この他、プラズマ処理工程を含む半導体製造装置に用いられる半導体製造装置の構成部材にも適している。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る耐環境部材は、基材表面が中間層によって緻密にコーティングされているので、セラミック溶射被膜の小孔を通り抜けた腐食性ガスやプラズマが基材表面まで到達しにくい。また、この中間層は、アルミニウム等の酸化物から構成され、腐食性ガスやプラズマ等に侵されない性質を有している。このため、セラミック溶射被膜を基材表面に直接形成する場合と比較して、腐食性ガスやプラズマに晒される環境で使用する場合における部材の腐食や損傷等に対する耐環境性を向上させることができる。

【0016】

また、本発明では、2つの原料ガスの基材表面上における反応によりセラミックス（特定の元素群の酸化物）の中間層が形成されるため、基材表面と中間層とが分子レベルで緻密に密着している。これにより、基材と中間層とが化学的結合力等により結合させることができないような材料から構成されている場合であっても、基材表面から中間層が剥離しにくい耐環境部材とすることができる。更に、セラミック溶射被膜は、通常、中間層を構成する酸化物（セラミックス）層の融点よりも高い温度で溶射されるので、セラミック溶射被膜と中間層とが溶融、一体化した結合力の強い被膜を形成することが可能となる。その結果、中間層がアンカーとなり、セラミック溶射被膜が剥離しにくい耐環境部材とすることができる。

【0017】

また、中間層の表面にセラミック溶射被膜を形成することにより、極めて短時間で厚い被膜を形成することが可能になり、中間層を堆積させてセラミック溶射被膜と同じ厚さにする場合に比べて耐環境部材の製造コストを低減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

図1は、本発明の実施の形態に係る耐環境部材10の製造工程である。図1(a)～(d)は、各工程における基材1及びその表面に形成された膜の断面を拡大した図を模式的に表現している。耐環境部材10は、表面処理が施される基材1(図1(a))に、粗面化処理を施して基材の比表面積を大きくする工程と(図1(b))、そこへ中間層F2を形成する工程と(図1(c))、中間層F2の表面に溶射材料を溶射してセラミック溶射被膜F1を形成する工程と(図1(d))、を経て製造される。

【0019】

基材1の材質は、部材の用途や加工内容に応じて、例えばアルミニウム、ステンレス等の金属材料等から選択される。選択された基材1への粗面化処理は、例えばサンドブラスト法等により行われる。サンドブラスト法は、圧縮エア等により砂状の砥粒を吹き付けて基材表面を削り、微細な凹凸を形成(粗面化)する手法である。砥粒には、基材1の材質に合わせて炭化ケイ素等の砂粒や金属粒等が適宜選択される。なお、粗面化処理の施されていない基材1に中間層F2やセラミック溶射被膜F1を形成する処理を行ってもよい。

【0020】

粗面化処理の施された基材1には、後述する手法により中間層F2が形成される。中間層F2は、アルミナ等のセラミック材料からなる薄膜であり、図1(c)に示すように、粗面化された基材表面に沿って、凹凸に入り込むようにして形成されている。

【0021】

この中間層F2の表面に、溶射材料を溶射してセラミック溶射被膜F1を形成することにより耐環境部材10が製造される。セラミック溶射被膜F1は、アルミナ等のセラミックスを溶射(溶融・噴射)することにより、中間層F2表面に形成された薄膜である。セラミック溶射被膜F1は、溶射された溶射材料が中間層F2上で凝固することにより形成されるので、図1(d)に示すように多数の粒子が堆積したポーラスな構造を有している。原則として、セラミック溶射被膜F1と中間層F2とは、中間層F2表面にある凹凸に入りこんだ溶射材料が収縮応力等の物理的な力でセラミック溶射被膜F1表面と密着することにより結合している。ここで、セラミック溶射被膜F1及び中間層F2の材料に、同一または融点の近いセラミックを選択し、例えば中間層F2の融点より高い温度で溶射材料を溶射すると、図1(d)に示すように中間層F2表面とセラミック溶射被膜F1を構成する粒子とが溶融、一体化し、より強固に結合させることができる。なお、溶射の具体的な内容については後述する。

【0022】

次に、粗面化処理された基材1の表面に中間層F2を形成する手法について詳述する。本実施の形態では、中間層F2の一例として、アルミニウム(A1)を含む化合物である Al_2O_3 膜を形成する場合を説明する。

【0023】

図2は、基材1の表面に中間層F2を形成する膜形成装置の一例である。膜形成装置は、中間層F2の原料となるガスを供給するガス供給部3と、基材1に処理を行う成膜容器2と、真空ポンプ5と、により構成されている。また、ガス供給部3と成膜容器2とは、開閉バルブV3の介設された原料供給路41により接続され、成膜容器2と真空ポンプ5とは、開閉バルブV4の介設された原料排出路42により接続されている。

【0024】

ガス供給部3は、第1の原料ガスであるトリメチルアルミニウム(TMA: $Al(CH_3)_3$)のガス化機構を備えた供給源(第1の原料ガス供給源31)と、第2の原料ガスであるオゾン(O_3)ガスの供給源(第2の原料ガス供給源32)とを有している。第1の原料ガス供給源31には、開閉バルブV1とマスフローコントローラM1とが順に接続されており、第1の原料ガスを設定流量で供給することができるようになっている。第2の原料ガス供給源32にも同様の目的で、開閉バルブV2とマスフローコントローラM2とが接続されている。

【0025】

成膜容器2は、基材1の表面（基材1が腐食性ガスやプラズマと接する面）に中間層F2を形成させるための反応容器である。成膜容器2は、例えば内面がセラミック溶射被膜によりコーティングされた金属材料から構成され、その内部には、例えば同じ素材からなるガス導入部21と、支持台22と、テープヒータ23と、排気口24とを有している。

【0026】

ガス導入部21は、ガス供給部3から供給された原料ガスが供給される供給口である。ガス導入部21は、成膜容器2の上部に設けられ、原料供給路41を介してガス供給部3と接続されている。ガス導入部21の下面には、例えば原料ガスの導入孔21aが多数形成されており、原料ガスの流れが偏ることなく成膜容器2内部に均等に導入されるようになっている。

10

【0027】

支持台22には、中間層F2が形成される基材1が載置される。支持台22は、成膜容器2内部の下部側に、例えばガス導入部21と対向するように設けられており、ガス導入部21から導入された原料ガスが基材1の表面と接触することができるようになっている。なお、ガス導入部21や支持台22が原料ガスと接触する表面は、例えばアルミニウムにより構成されている。

【0028】

テープヒータ23は、成膜容器2の内部を原料ガスの反応温度まで加熱する役割を果たす。テープヒータ23は、例えばテープ状の抵抗発熱体により構成され、成膜容器2の側壁部等に埋設されている。また、排気口24は成膜容器2内部の原料ガスを外部に排気する際の排出口である。排気口24は、例えば成膜容器2の底部に形成され、原料排出路42を介して真空ポンプ5と接続されている。

20

【0029】

次に、膜形成装置を用いた中間層F2の形成方法を、図3、図4を参照しながら説明する。図3は、中間層F2を形成する各工程における膜形成装置の装置状態（各バルブの開閉状態と、装置内部を流れる原料ガスの経路）である。開状態のバルブは「O」の文字を付し、閉状態のバルブは黒く塗り潰すと共に「S」の文字を付してある。

【0030】

図3（a）は、成膜容器2内の原料ガスを排気する際の装置状態である。バルブ「V1、V2、V3」を閉状態とし、成膜容器2への原料ガス供給を停止して、バルブ「V4」を開状態とすることにより、成膜容器2内の原料ガスは真空ポンプ5へ向けて経路「P1」を通して排出される。

30

【0031】

図3（b）は、成膜容器2に第1の原料ガスであるTMAガスを供給する際の装置状態である。バルブ「V2」を閉状態として、O₃ガスの供給を停止すると共に、バルブ「V4」を閉状態として成膜容器2の排気口24を封鎖する。そして、バルブ「V1、V3」を開状態とすることにより、第1の原料ガス供給源31から成膜容器2へ向けてTMAガスが経路「P2」を通して供給される。

【0032】

図3（c）は、成膜容器2に第2の原料ガスであるO₃ガスを供給する際の装置状態である。バルブ「V1」を閉状態として、TMAガスの供給を停止すると共に、バルブ「V4」を閉状態として成膜容器2の排気口24を封鎖する。そして、バルブ「V2、V3」を開状態とすることにより、第2の原料ガス供給源32から成膜容器2へ向けてO₃ガスが経路「P3」を通して供給される。

40

【0033】

次に、本実施の形態に係る中間層F2の成膜工程を説明する。図4は、中間層F2の成膜工程を示したフロー図である。先ず成膜容器2内の支持台22に処理対象の基材1を載置し、例えばテープヒータ23により基材1の表面が例えば150℃程度になるように加熱すると共に、成膜容器2内部を例えば133Pa（1Torr）程度まで真空ポンプ5

50

により真空排気する（ステップS1）。

【0034】

次いで成膜容器2に、第1の原料ガスであるTMAガスを例えば100ml/min程度の流量で1秒程度供給する。これによりTMAガスが処理対象である基材1の表面に吸着される（ステップS2）。

【0035】

続いて成膜容器2内部を2秒程度真空排気する（ステップS3）。これにより基材表面に吸着せずに成膜容器2の内部に残存する第1の原料ガスが排出される。次いで成膜容器2内部に、第2の原料ガスであるO₃ガスを例えば1,000ml/min程度の流量で1秒程度供給する。これによりO₃ガスは基材1に吸着しているTMAと反応してAl₂O₃の化学式にて示されるアルミニウムの酸化物（固相のアルミナ）を生成し、例えば膜厚が3nm程度の極めて薄い膜が形成される（ステップS4）。なお、ステップS3において、成膜容器2内部を真空排気する際に、成膜容器2内部の圧力を上述の値よりも高い圧力とすると、基材1に対するTMAの吸着量が多くなり1回の反応で形成される膜厚をより厚くすることができる。反対に、成膜容器2内部を上述の値よりも低い圧力とすると、1回の反応で形成される膜厚をより薄くすることができる。

【0036】

続いて、成膜容器2内部を2秒程度真空排気して、残存するO₃ガスを排気する（ステップS5）。そしてこのステップS2～ステップS5の工程を例えば数十回繰り返して行うことにより、例えば膜厚が100nm程度の中間層F2を形成する（ステップS6）。

【0037】

このように本発明では、既述のように、処理対象の基材1を、第1の原料ガスの雰囲気において、基材1の表面に第1の原料ガスを吸着させ、次いで当該雰囲気を第1の原料ガスと反応する第2の原料ガスの雰囲気に切り替えることにより、例えば膜厚が3nm程度のAl₂O₃の分子層を形成する。こうして基材が置かれる雰囲気を第1の原料ガスの雰囲気と第2の原料ガスの雰囲気との間で、交互に多数回切り替えることにより、基材1の表面にアルミニウム酸化物の分子層を複数堆積させた中間層F2が形成される。なお、図2に示した膜形成装置においては、成膜容器2内部をテープヒータ23により加熱する場合について説明したが、TMAとO₃との反応は、例えば室温～200℃程度の温度で進行するので、テープヒータ23による加熱を行わなくてもよい。

【0038】

図5は、膜形成装置に対する2種類の原料ガスの給断タイミングを時系列に沿って示した図である。図5に示すように、TMAガスとO₃ガスとは成膜容器2に交互に供給され、各々のガス供給の合間（時刻t2～t3及び時刻t4～t5）に成膜容器2内部を例えば2秒間ずつ真空排気することで、成膜容器2内部の基材1の表面には極めて薄いAl₂O₃膜が形成される。そして時刻t1～t5の各ステップを1サイクルとしたとき、例えば数十サイクル繰り返すことで金属製配管の内表面には例えば100nmの厚さのAl₂O₃膜が堆積してなる中間層が形成される。

【0039】

本実施の形態に係る手法により成膜される中間層は、例示したTMAとO₃との反応により得られるAl₂O₃膜に限定されない。例えば、第1の原料ガスとしてAl（T-O-C₄H₉）₃ガス、第2の原料ガスとしてH₂Oガスを用いて形成されるAl₂O₃、第1の原料ガスとしてTEOSガス、第2の原料ガスとしてO₃ガスを用いて形成されるSiO₂、第1の原料ガスとしてZrCl₄ガス、第2の原料ガスとしてO₃ガスを用いて形成されるZrO₂、第1の原料ガスとしてZr（T-O-C₄H₉）₄ガス、第2の原料ガスとしてO₃ガスを用いて形成されるZrO₂、第1の原料ガスとしてYCl₃ガス、第2の原料ガスとしてO₃ガスを用いて形成されるY₂O₃、第1の原料ガスとしてY（C₅H₅）₃ガス、第2の原料ガスとしてO₃ガスを用いて形成されるY₂O₃、第1の原料ガスとしてHfCl₄ガス、第2の原料ガスとしてO₃ガスを用いて形成されるHfO₂、第1の原料ガスとしてHf（N（CH₃）（C₂H₅））₄ガス、第2の原料ガス

10

20

30

40

50

として O_3 ガスを用いて形成される HfO_2 、第1の原料ガスとして $Hf(N(C_2H_5)_2)_4$ ガス、第2の原料ガスとして O_3 ガスを用いて形成される HfO_2 等のように、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、イットリウム及びハフニウムから選択された元素（以下、これらの元素を「特定元素群」という）を含む酸化物から中間層を形成することができる。

【0040】

次に、中間層F2の形成された基材1の表面に、セラミックからなる溶射材料を溶射してセラミック溶射被膜F1を形成する手法について簡単に説明する。図6は、中間層F2が形成された後の基材1に溶滴7を溶射する様子である。図中、6は例えばローカイド・ロッド・スプレー方式の溶射ノズル6である。溶射ノズル6は、当該ノズル部に送り出された図示しない Al_2O_3 の焼結棒を、例えば酸素－アセチレン炎中で、例えば2,500℃まで加熱・溶融し、その溶滴7をエアジェットで基材1に向けて噴射する役割を果たす。基材1は、図示しない搬送機構によって搬送されることにより、基材1の表面に満遍なく溶滴7が溶射されるようになっていく。基材表面に溶射された溶滴7が凝固して、中間層F2上にセラミック溶射被膜F1が形成されることにより耐環境部材10が製造される。なお、溶射の手法は、ローカイド・ロッド・スプレー方式による場合に限定されず、例えばプラズマ・パウダー・スプレー方式やアーク・スプレー方式、サーモ・スプレー方式等でもよい。

【0041】

溶射工程において、溶滴7は、通常 Al_2O_3 の融点以上の高温で溶射されるので、基材1の中間層F2表面の Al_2O_3 を融解しその後凝固することにより、セラミック溶射被膜F1と中間層F2とが一体化した結合力の強い被膜が形成される。なお、溶射材料として選択される溶射材料は、 Al_2O_3 に限定されるものではなく、中間層F2の材質や耐環境部材10の使用環境に応じて、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 HfO_2 等のように、特定元素群から選択された元素を含む酸化物（セラミックス）から適宜選択される。このとき、セラミック溶射被膜F1と中間層F2とは同一のセラミックスでもよいし、異なるセラミックスでもよい。

【0042】

次に、本実施の形態に係る耐環境部材10が構成部材として用いられる半導体製造装置について説明する。図7は、半導体製造装置の一例として、装置内に形成されるプラズマにより、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハWという）をエッチングする、プラズマ処理工程を含むエッチング装置8である。エッチング装置8には、真空チャンバーをなす処理容器80内に、上部電極を兼ねた下面部材83を含むガス供給部82と、下部電極を兼ね、ウエハWが載置される載置台81とが対向するように設けられている。また、載置台81は、高周波電源88に接続されている。この処理容器80内には処理ガス供給管84からガス供給部82を介して処理ガスが供給されると共に、排気管85を介して処理ガスが図示しない真空ポンプにより排気され、処理容器80内が所定の圧力に維持されるようになっている。またエッチング装置8には、例えば複数のガスの排気孔86aが載置台81の周囲に環状に配置されるように形成された排気リング86が設けられ、処理容器80内の処理ガスの排気が載置台81の周囲から周方向にほぼ均一に行なわれるようになっている。図中87は、ウエハWの周囲を機械的に押圧して、このウエハWを載置台81に保持させるためのメカチャックである。

【0043】

更に、ガス供給部（ガスシャワーヘッド）82の下面部材83には多数のガス孔83aが形成されており、このガス孔83aから載置台81上のウエハWに対して処理の種類に応じて選択された所定の処理ガスが噴射される。真空ポンプにより真空排気を行った状態にて処理ガスを供給し、高周波電源88により上部電極と下部電極との間に高周波電圧を印加すると、処理ガスがプラズマ化することによりウエハWに対してエッチングが行われる。

【0044】

このようなエッチング装置 8 において、本実施の形態に係る耐環境部材 10 が構成部材として用いられる部品としては、例えば、構成部材の表面がプラズマと接触するガス供給部 82 の下面部材 83 や、排気リング 86、メカチャック 87 等の処理容器 10 の内部に設けられる部品が挙げられる。なお、図 7 には、実施の形態の一例としてプラズマ処理工程を含むエッチング装置 8 の例を示したが、耐環境部材 10 を構成部材として用いる半導体製造装置はこの例に限定されない。例えば、腐食性ガスを用いてウエハ W に成膜処理を施したり、腐食性ガスにより例えば成膜容器内をクリーニングしたりする成膜装置等の構成部材にも、本実施の形態に係る耐環境部材 10 は適用することができる。また、例示したもの以外の半導体製造装置の構成部材として用いてもよい。

【0045】

これらの耐環境部材 10 は、例えば部材メーカーにて製造され、これを購入した半導体装置メーカーがエッチング装置等に組み込むことにより半導体製造装置の構成部材となる。また、半導体製造装置のメンテナンス時や、定期的又は必要に応じて、再処理の必要となった構成部材を半導体製造装置から取り外し、この構成部材に中間層 F2 の形成処理や溶射を行い、耐環境部材 10 を再生してから、半導体製造装置に取り付けてもよい。

【0046】

本実施の形態に係る耐環境部材 10 では、基材表面が中間層 F2 によって緻密にコーティングされているので、セラミック溶射被膜 F1 の小孔を通り抜けた腐食性ガスやプラズマが、基材表面にまで到達しにくい。また、この中間層 F2 は、特定元素群中の元素を含む酸化物（セラミックス）から構成され、腐食性ガスやプラズマ等に侵されない性質を有している。このため、セラミック溶射被膜 F1 を基材表面に直接形成する場合と比較して、腐食性ガスやプラズマに晒される環境で使用する場合における耐環境部材 10 の腐食や損傷等に対する耐環境性を向上させることができる。

【0047】

また、耐環境性の向上により、セラミックスに比べ比較的安価で、工作のしやすいアルミニウムやステンレスを基材 1 として採用した耐環境部材 10 を長期間使用することが可能となる。

【0048】

また、本実施の形態に係る中間層 F2 は、2つの原料ガスの基材表面上における反応によりセラミックス（特定元素群の酸化物）の中間層 F2 が形成されるため、基材表面と中間層 F2 とが分子レベルで緻密に密着している。これにより、基材 1 と中間層 F2 とが化学的結合力等により結合させることができないような材料から構成されている場合であっても、基材表面から中間層 F2 が剥離しにくい耐環境部材 10 とすることができる。

【0049】

更に、セラミック溶射被膜 F1 は、通常、中間層 F2 を構成する酸化物（セラミックス）層の融点よりも高い温度で溶射されるので、セラミック溶射被膜 F1 と中間層 F2 とが溶融、一体化した結合力の強い被膜を形成することが可能となる。その結果、中間層 F2 がアンカーとなり、セラミック溶射被膜 F1 が剥離しにくい耐環境部材 10 とすることができる。特に、セラミック溶射被膜 F1 と中間層 F2 との材料を特定元素群の酸化物から適切に選択し、例えば同一のセラミックスとすると、セラミック溶射被膜 F1 と中間層 F2 との融点等が比較的近いか同じになり、これらをより一体化しやすくすることが可能となる。

【0050】

この他、中間層 F2 の表面にセラミック溶射被膜 F1 を形成することにより、極めて短時間で厚い被膜を形成することが可能になり、中間層 F2 を堆積させてセラミック溶射被膜 F1 と同じ厚さにする場合に比べて耐環境部材 10 の製造コストを低減できる。

【0051】

次に、第 2 の実施の形態について説明する。既述の第 1 の実施の形態では、板状部材やブロック部材等に表面処理を行う手法について説明したが、この第 2 の実施の形態では、管状部材の内表面に対して表面処理を行うようにしている。図 8 は、第 2 の実施の形態に

10

20

30

40

50

係る膜形成装置の一例である。この膜形成装置は、成膜容器 2 の代わりに、互いに並列に接続された複数のガス配管の各々に一对のコネクタ部材 9 1、9 2 が設けられ、この間に被膜処理物である管状の基材 1 が接続される点が第 1 の実施の形態と異なっている。即ち、原料供給路 4 1 は図 8 に示すように複数の配管に分岐しており、分岐した夫々の配管が供給側コネクタ部材 9 1 と接続され、同様に分岐した原料排出路 4 2 の配管が夫々排出側コネクタ部材 9 2 と接続されている。

【0052】

処理対象となる基材 1 には、例えば構成部材の内面が腐食性ガスやプラズマ等と接触する半導体製造装置等の配管部材が挙げられる。なお、各コネクタ部材 9 1、9 2 に接続された構成部材（基材 1）の外面に例えばテープヒータを巻きつけ、中間層 F 2 が形成される基材 1 の表面を加熱できるように構成してもよい。

10

【0053】

各コネクタ部材 9 1、9 2 に接続された基材 1 には、図 3～図 5 での説明と同様の方法で、基材内部への第 1、第 2 の原料ガスの供給や真空排気が繰り返される。これにより、基材 1 の表面（構成部材の内面）に中間層 F 2 が形成され、セラミック溶射被膜 F 1 を溶射する前工程が完了する。なお、基材 1 に形成される中間層 F 2 の材料等については、第 1 の実施の形態と同様なので、説明を省略する。

【0054】

以上、第 1、第 2 の実施の形態では、アルミニウムやステンレス等の金属製材料に中間層 F 2 の形成処理を施す場合について説明したが、本発明に係る耐環境部材 10 の基材 1 となる材料はこの例に限定されない。例えば、用途に応じてシリカ等のセラミック製の基材 1 に上述の手法により中間層 F 2 を形成し、その上にセラミック溶射被膜 F 1 を形成してもよい。セラミックスは、材料により濡れ性の悪いものがあり、このような基材 1 の表面に直接セラミック溶射被膜 F 1 を形成すると、溶射被膜が基材の細かい凹凸の内部にまで密着することができず、金属製の基材 1 と比較してセラミック溶射被膜 F 1 が剥離しやすくなってしまう場合がある。これに対して、実施の形態で説明した手法により形成された中間層 F 2 は、先述したように分子レベルで基材表面に密着しているので、濡れ性等の影響を受けずセラミック製の基材 1 から剥離しにくくすることが可能となる。このため、基材 1 をセラミックスとした場合にも、中間層 F 2 がアンカーとなり、セラミック溶射被膜 F 1 が剥離しにくい耐環境部材 10 とすることができる。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】本発明の実施の形態に係る耐環境部材の製造工程を説明するための模式図である。

【図 2】第 1 の実施の形態に係る膜形成装置の構成図である。

【図 3】中間層を形成する各工程における膜形成装置の各バルブの開閉状態と、装置内部を流れる原料ガスの経路とを示す説明図である。

【図 4】中間層の成膜工程を示したフロー図である。

【図 5】膜形成装置に対する第 1 の原料ガスと第 2 の原料ガスとの給断タイミングを示す説明図である。

40

【図 6】基材の表面に溶射を施す様子を示した側面図である。

【図 7】本発明に係る耐環境部材が構成部材として用いられる半導体処理装置の一例を示す断面図である。

【図 8】第 2 の実施の形態に係る膜形成装置の構成図である。

【図 9】従来のセラミック溶射被膜形成処理が施された部材の製造工程を説明するための模式図である。

【符号の説明】

【0056】

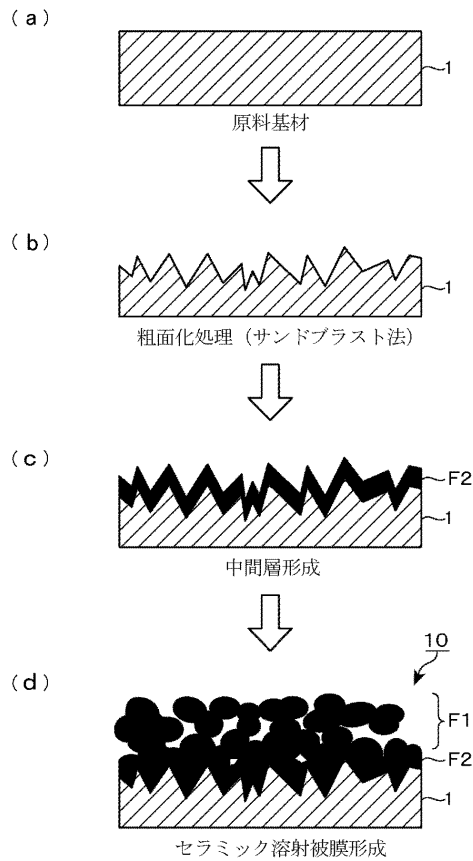
F 1 セラミック溶射被膜

F 2 中間層

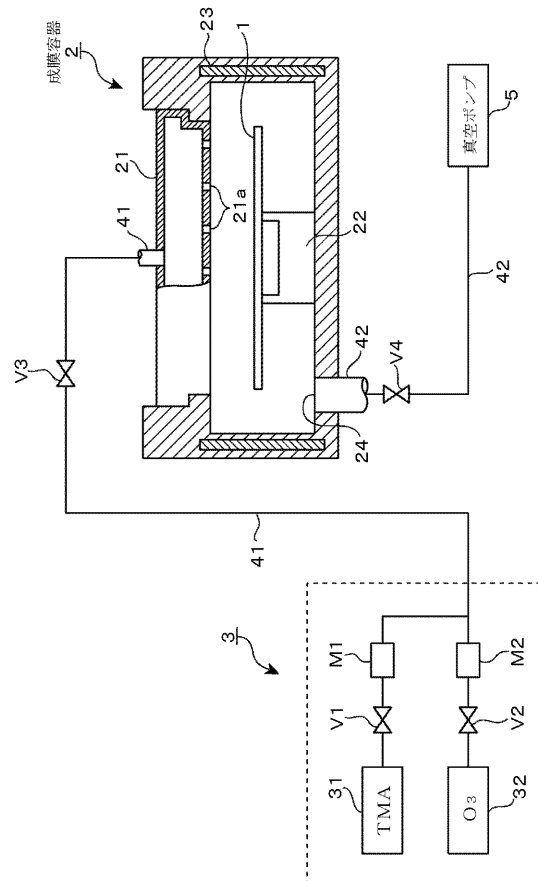
50

M 1、M 2	マスフローコントローラ	
P 1～P 3	原料ガス経路	
V 1～V 4	開閉バルブ	
W	ウエハ	
1	基材	
2	成膜容器	
3	ガス供給部	
5	真空ポンプ	
6	溶射ノズル	
7	溶滴	10
8	エッチング装置	
1 0	耐環境部材	
2 1	ガス導入部	
2 1 a	導入孔	
2 2	支持台	
2 3	テープヒータ	
2 4	排気口	
3 1	第 1 の原料ガス供給源	
3 2	第 2 の原料ガス供給源	
4 1	原料供給路	20
4 2	原料排出路	
8 0	処理容器	
8 1	載置台	
8 2	ガス供給部	
8 3	下面部材	
8 3 a	ガス孔	
8 4	処理ガス供給管	
8 4 a	ガス供給部	
8 5	排気管	
8 5 a	排気口	30
8 6	排気リング	
8 6 a	排気孔	
8 7	メカチャック	
8 8	高周波電源	
9 1	供給側コネクタ部材	
9 2	排出側コネクタ部材	

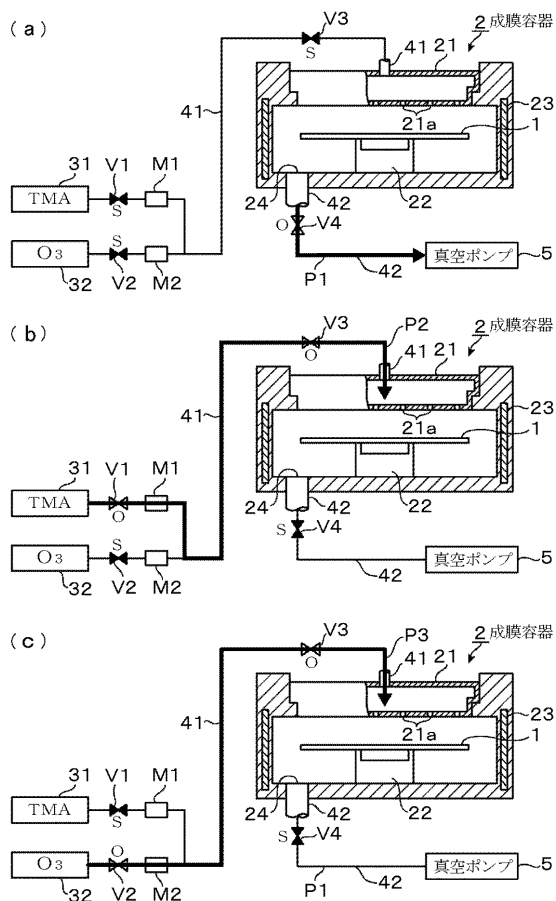
【図 1】



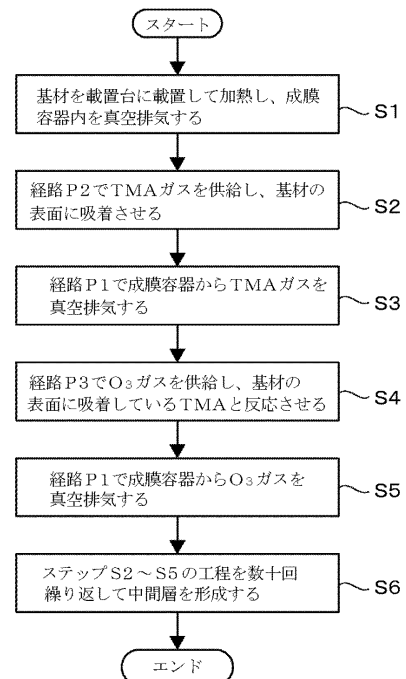
【図 2】



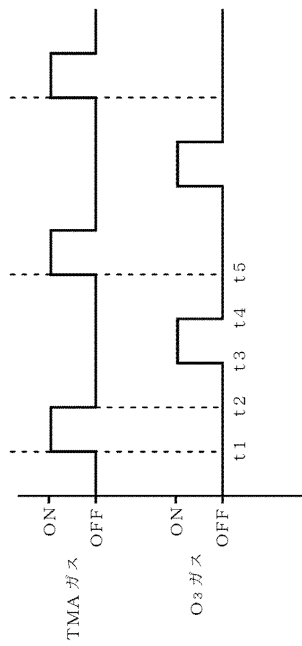
【図 3】



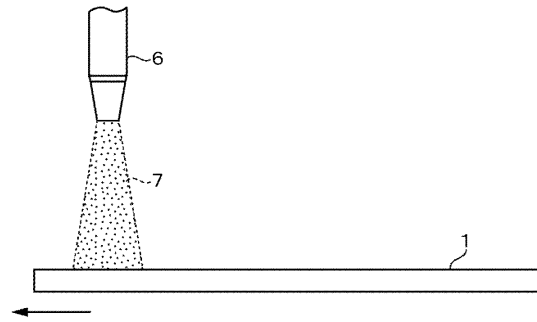
【図 4】



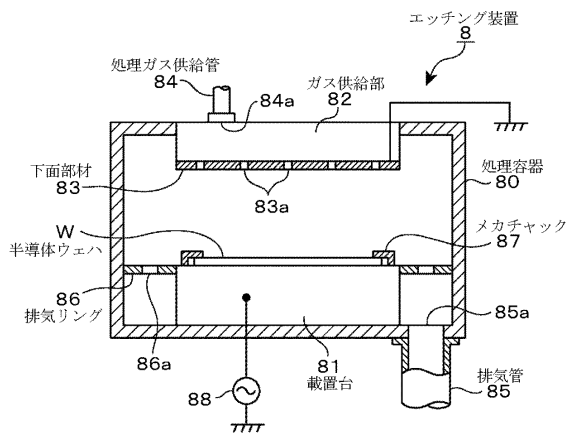
【図 5】



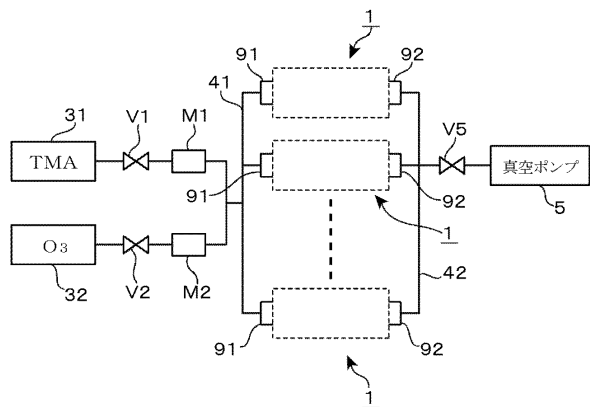
【図 6】



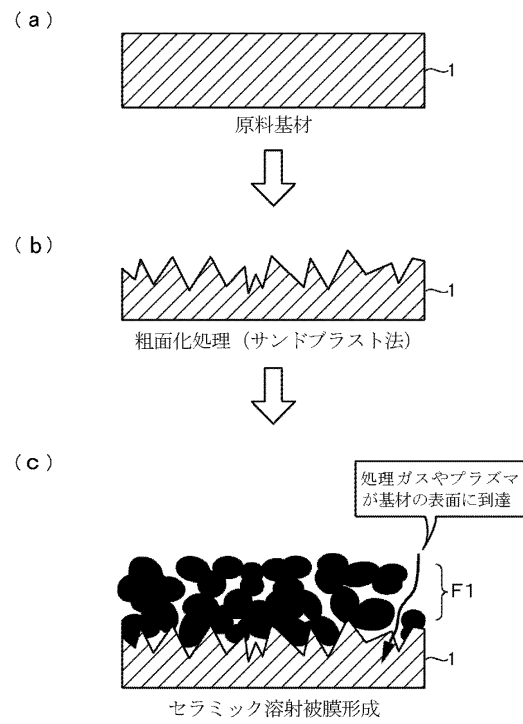
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開2001-164354 (JP, A)
特開2004-023043 (JP, A)
特表2002-541332 (JP, A)
特開2005-521250 (JP, A)
特開平10-004083 (JP, A)
特開平08-037180 (JP, A)
国際公開第2003/080892 (WO, A1)
国際公開第2005/034196 (WO, A2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 4/00-6/00
C23C 28/04