

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7223669号  
(P7223669)

(45)発行日 令和5年2月16日(2023.2.16)

(24)登録日 令和5年2月8日(2023.2.8)

(51)国際特許分類

F I

C 3 0 B 29/28 (2006.01)

C 3 0 B 29/28

H 0 1 L 21/3065(2006.01)

H 0 1 L 21/302 1 0 1 H

H 0 1 L 21/31 (2006.01)

H 0 1 L 21/31 C

請求項の数 7 (全7頁)

(21)出願番号	特願2019-177295(P2019-177295)	(73)特許権者	000006633
(22)出願日	令和1年9月27日(2019.9.27)		京セラ株式会社
(65)公開番号	特開2021-54664(P2021-54664A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
(43)公開日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(74)代理人	110003029
審査請求日	令和3年12月10日(2021.12.10)		弁理士法人ブナ国際特許事務所
		(72)発明者	山城 守
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
			京セラ株式会社内
		(72)発明者	久保 善則
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
			京セラ株式会社内
		審査官	宮崎 園子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性部材、半導体製造装置用部品および半導体製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単結晶 Y A G からなる柱状または筒状の耐食性部材であって、軸方向が < 1 0 0 > 方向であり、内周面または外周面の少なくともいずれかの、軸に垂直な断面の形状が矩形形状である耐食性部材。

【請求項 2】

単結晶 Y A G からなる柱状または筒状の耐食性部材であって、軸方向が < 1 0 0 > 方向であり、軸に垂直な断面の形状が 4 回対称である耐食性部材。

【請求項 3】

単結晶 Y A G からなる柱状または筒状の耐食性部材であって、軸方向が < 1 1 1 > 方向であり、内周面または外周面の少なくともいずれかの、軸に垂直な断面の形状が正三角形形状である耐食性部材。

【請求項 4】

単結晶 Y A G からなる柱状または筒状の耐食性部材であって、軸方向が < 1 1 1 > 方向であり、軸に垂直な断面の形状が 3 回対称である耐食性部材。

【請求項 5】

1 6 0 0 以上の高温環境下で使用される、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の耐食性部材。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の耐食性部材を用いた半導体製造装置用部品。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の耐食性部材を用いた半導体製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、腐食性流体に曝される環境下で使用される、耐食性部材、半導体製造装置用部品および半導体製造装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、半導体製造工程などで、半導体ウェハ、ガラス基板などの対象物に薄膜を成膜するための成膜装置、および対象物に微細加工を施すためのエッチング装置が用いられている。成膜装置では、原料ガスが反応室内に供給され、原料ガスを化学反応させることによって、対象物上に薄膜を形成する。原料ガスには反応性の高いガスが含まれることがある。エッチング装置では、ハロゲン系ガスなどのエッチングガスが反応室内に供給され、対象物の表面をエッチングガスと化学反応させて気化させることによって、対象物に微細加工を施す。原料ガスおよびエッチングガスは、反応室内でプラズマ化されて使用されることもある。

10

## 【0003】

これら半導体製造装置の反応室には、ガスノズル、窓、基板載置用部品などの各種半導体製造装置用部品が使用されている。これら半導体製造装置用部品の材質として、イットリア、イットリア・アルミニウム・ガーネット（YAG）、アルミナなどのセラミック焼結体が用いられる（特許文献 1）。

20

## 【0004】

半導体製造装置用部品の表面が、反応性の高いガス、またはプラズマと反応すると、表面からパーティクルが発生することがある。パーティクルが対象物に付着すると、不良の原因となり得るので、半導体製造装置用部品には耐食性が求められる。イットリア、および YAG は、アルミナと比較して、耐食性が高いことが知られている。また、耐食性部材の表面粗さ、気孔率を小さくすることで耐食性が向上することも知られている（特許文献 1、2）。

## 【0005】

30

パーティクルが原因の不良を低減するため、さらに耐食性に優れた、耐食性部材が求められている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【文献】WO2014/119177号公報

特開平10-45461号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

40

本開示は、耐食性に優れ、パーティクルの発生が少ない、耐食性部材、半導体製造装置用部品、半導体製造装置を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本開示は、単結晶 YAG からなる耐食性部材、ならびに、該耐食性部材を使用した、半導体製造装置用部品、および半導体製造装置である。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本開示によれば、耐食性に優れ、パーティクルの発生が少ない、耐食性部材、半導体製造装置用部品、半導体製造装置を提供することができる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】プラズマ処理装置の概略断面図である。

【図 2】ガスノズルの概略図である。

【図 3】耐食性部材の断面形状である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施形態について図を参照しながら説明する。

【 0 0 1 2 】

本明細書において、耐食性部材とは、プラズマ、ハロゲン系ガス、酸性液体、アルカリ性液体などの反応性の高い腐食性流体に対して耐食性を有する部品のことである。

【 0 0 1 3 】

耐食性部材は、半導体製造工程で使用される、成膜装置（CVD装置など）やエッチング装置（RIE装置など）、プラズマ処理装置、各種反応炉などの半導体製造装置、ハロゲン系ガスなどの腐食性の強い気体を使用するエキシマレーザ、高温の腐食性液体を使用する洗浄装置などに使用される。例えば、半導体製造装置においては、インジェクタ、ガスノズル、シャワーヘッドなどのガス供給部品、窓などの内部監察用部品、静電チャック、キャリアプレートなどの基板保持部品、熱電対の保護管などの保護部品等に使用される。

【 0 0 1 4 】

図 1 は、本開示の耐食性部材を用いた半導体製造装置の一例である、プラズマ処理装置の概略断面図である。プラズマ処理装置 1 は、半導体ウェハ、ガラス基板等の対象物 5 に薄膜を形成したり、エッチング処理したり、対象物 5 の表面の改質処理をする装置である。プラズマ処理装置 1 は、対象物 5 を処理するための反応室 2 を備える。反応室 2 の内部には、反応室 2 内にガスを供給するガスノズル 4 と、内部電極 7 を備えた静電チャック等の保持部 6 とを備える。反応室 2 の外部には、ガスノズル 4 に原料ガスを供給するガス供給管 3 と、プラズマを生成するための電力を供給する、コイル 9 と電源 10、内部電極 7 に接続されるバイアス電源 8 を備える。

【 0 0 1 5 】

保持部 6 に対象物 5 が載置され、ガスノズル 4 を介して反応室 2 内にガスが供給され、コイル 9 および電源 10 から供給された電力による放電によってプラズマ化し、対象物 5 上が処理される。

【 0 0 1 6 】

例えば、対象物 5 上に酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）からなる薄膜を形成するときは、シラン（ $\text{SiH}_4$ ）、酸素（ $\text{O}_2$ ）等の原料ガスが供給され、対象物 5 をエッチング処理するときは、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  等のハロゲン系ガス等のエッチングガスが供給される。

【 0 0 1 7 】

図 2 は、本開示の耐食性部材を用いた半導体製造装置用部品の一例である、ガスノズルの概略図である。（a）は斜視図であり、（b）は（a）の A1 - A1 線における断面図である。ガスノズル 4 は、ガスを案内する管状の供給孔 11 を備える。ガスノズル 4 は、例えば、円柱状に形成されており、供給孔 11 は、ガスノズル 4 の軸心に沿って円周上に複数（図 2 に示す例では 4 本）設けられる。

【 0 0 1 8 】

本開示の耐食性部材は、単結晶イットリア・アルミニウム・ガーネット（YAG）からなる。本開示の半導体製造装置用部品および半導体製造装置は、単結晶 YAG からなる耐食性部材を用いている。

【 0 0 1 9 】

各種部材の耐食性を評価するため、リアクティブイオンエッチング装置（RIE 装置）を用いて、試料に  $\text{CF}_4$  のプラズマを照射し、エッチング深さ（エッチングレート）を比較した。アルミナセラミックス、サファイア（単結晶アルミナ）、単結晶 YAG、イット

10

20

30

40

50

リアセラミックスのエッチング深さは、それぞれ、 $0.61\mu\text{m}$ 、 $0.56\mu\text{m}$ 、 $0.16\mu\text{m}$ 、 $0.13\mu\text{m}$ であり、単結晶YAGの耐プラズマ耐食性は、アルミナセラミック、サファイア（単結晶アルミナ）を上回り、イットリアセラミックに匹敵することがわかった。

#### 【0020】

先行文献に記載の通り、YAGおよびイットリアは、アルミナと比較して耐食性が高い。また、気孔率および表面粗さを小さくすることで、耐食性は向上する。単結晶は、セラミック（多結晶）と比較して、気孔が小さく、少ない（または気孔そのものがない）ので、耐食性が高い。また、多結晶では、結晶粒界は、結晶の粒内と比べて、結晶性が悪くエッチングされやすいが、単結晶には結晶粒界がないので、耐食性が高くなる。また、結晶粒界がなく、気孔も小さい（少ない）ため、表面粗さを小さくしやすい。上記理由により、単結晶YAGは、耐食性に優れた、耐食性部材となる。

10

#### 【0021】

さらに、YAGセラミックスは、使用環境温度が製造時の焼成温度（融点（ ）の $50\sim 80\%$ 程度）近くまで上昇すると、焼結が進行するなどして変質するのに対し、単結晶YAGは融点近くまで安定であり、耐熱性に優れる。YAGの融点は約 $1970$ であり、 $1600\sim 1900$ の高温環境下でも変質が低減される。

#### 【0022】

また、YAGは、アルミナと比較すると柔らかい材料であり、単結晶YAG部材は、サファイア部材と比べて加工精度が優れ、加工精度の要求される部品、例えば、レーザー用の窓、レンズなどの光学用部品、圧力センサー用のダイヤフラムなどの薄膜部品の材料として好適である。また、YAGは、イットリアと比較すると融点が高いので、単結晶YAGは、単結晶イットリアと比べて生産性に優れるとともに、生産コストを低くできる。

20

#### 【0023】

YAGの結晶構造は立方晶系であるため、 $\{100\}$ 面は4回対称であり、面に垂直な軸を中心として $90^\circ$ 回転させると等価な面が現れる。したがって、ガスノズル4などの柱状、筒状の部材で、軸方向が $\langle 100 \rangle$ 方向であり、図3(a)のように、部材の内周面（例えば、ガスノズル4の供給孔11の内周面）または外周面の少なくともいずれかの、軸に垂直な断面の形状が、矩形状、特に好ましくは正形状であれば、各内周面または各外周面が等価な面となって、各面の耐食性および各種物性が等しくなるので、耐食性部材として好適である。例えば、熱膨張率の異方性による変形が生じにくい。同様に、部材の軸方向が $\langle 100 \rangle$ 方向であり、図3(b)のように、部材の、軸に垂直な断面の形状（外形状、内形状、貫通穴の配置）が、4回対称であれば、断面における各種物性が比較的等方的になるので、耐食性部材として好適である。

30

#### 【0024】

また、 $\{111\}$ 面は3回対称であるため、面に垂直な軸を中心として $120^\circ$ 回転させると等価な面が現れる。したがって、ガスノズル4などの柱状、または筒状の部材では、軸方向が $\langle 111 \rangle$ 方向であり、図3(c)のように、部材の内周面または外周面の少なくともいずれかの軸に垂直な断面の形状が、正三角形形状であれば、各内周面または各外周面が等価な面となって、各面の耐食性および各種物性が等しくなるので、耐食性部材として好適である。例えば、熱膨張率の異方性による変形が生じにくい。同様に、部材の軸方向が $\langle 111 \rangle$ 方向であり、図3(d)のように、部材の軸に垂直な断面の形状（外形状、内形状、貫通穴の配置）が、3回対称であれば、断面における各種物性が比較的等方的になるので、耐食性部材として好適である。

40

#### 【0025】

単結晶YAGのインゴットは、例えば、CZ（チョクラルスキー）法を用いて製造することができる。高純度（例えば $4\text{N}$ 以上）のイットリア粉末とアルミナ粉末とを混合した原料、または前記原料を仮焼して得られる多結晶YAGを、イリジウムなどの高融点金属製の坩堝に充填し、加熱して熔融させ、種結晶を融液に浸した後、所定の引上げ速度と回転速度で引き上げることで、円筒状の直胴部を有する単結晶を育成できる。種結晶の結晶

50

方位を適宜選択することで、所望の結晶方位の高純度（例えば、4 N 以上）な単結晶を製造できる。

【0026】

棒状、筒状、板状の単結晶 YAG は、例えば、EFG（Edge-defined Film-fed Growth）法を用いて製造することができる。高純度（例えば 4 N 以上）のイットリア粉末とアルミナ粉末とを混合した原料、または前記原料を仮焼して得られる多結晶 YAG を、スリットを有する金型を配置したイリジウムなどの高融点金属製の坩堝に充填し、加熱して溶解させ、スリットを介して金型の上面まで供給された融液に種結晶を浸した後、所定の引上げ速度で引き上げることで、棒状、筒状、板状の単結晶を育成できる。種結晶の結晶方位を適宜選択することで、所望の結晶方位の高純度（例えば、4 N 以上）な単結晶を製造できる。

10

【0027】

育成されたインゴットをワイヤソー、外周刃切断機などの各種切断機を用いて所望の長さ（厚さ）に切断し、マシニングセンター、研磨装置などの各種加工装置を用いて所望の形状および表面粗さに加工することで、ガスノズルなどの製品を製造することができる。

【符号の説明】

【0028】

- 1 : プラズマ処理装置
- 2 : 反応室
- 3 : ガス導入管
- 4 : ガスノズル
- 5 : 対象物
- 6 : 保持部
- 7 : 内部電極
- 8 : バイアス電源
- 9 : コイル
- 10 : 電源
- 11 : 供給孔

20

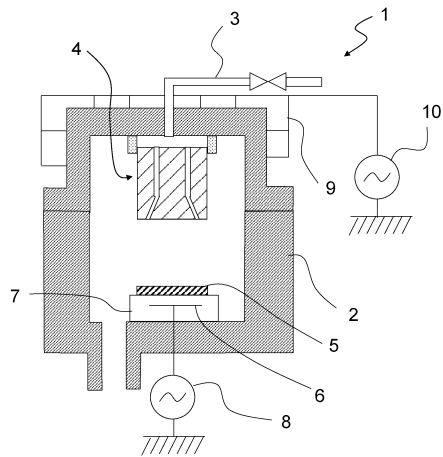
30

40

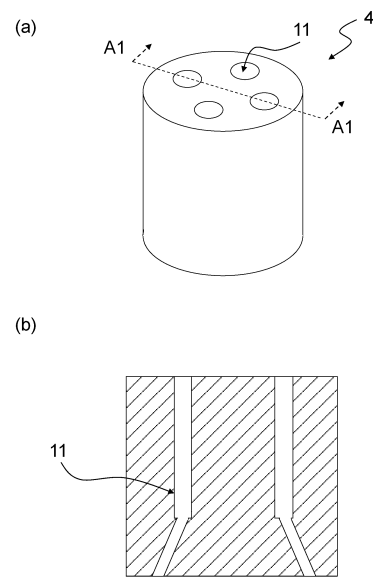
50

【図面】

【図 1】



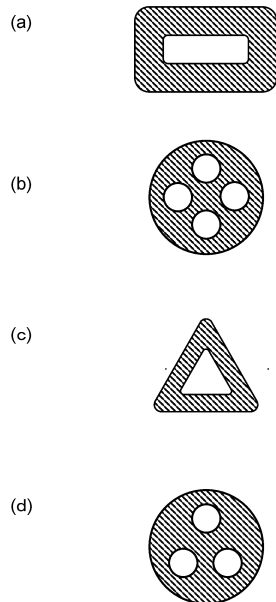
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献      特開平 0 9 - 2 9 3 7 7 4 ( J P , A )  
                    特開昭 5 6 - 0 9 2 1 9 0 ( J P , A )  
                    国際公開第 2 0 1 4 / 1 1 9 1 7 7 ( W O , A 1 )  
                    特開 2 0 1 2 - 0 5 4 2 6 6 ( J P , A )  
                    国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 6 7 3 9 ( W O , A 1 )  
                    特開 2 0 0 1 - 1 4 8 3 7 0 ( J P , A )  
                    米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 0 3 5 1 9 ( U S , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 3 0 B    2 9 / 2 8  
                    H 0 1 L    2 1 / 3 0 6 5  
                    H 0 1 L    2 1 / 3 1