

(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2010-228965

(P2010-228965A)

(43) 公開日 平成22年10月14日(2010.10.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 41/87 (2006.01)	C O 4 B 41/87 G	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34	5 F O O 4
H O 1 L 21/3065 (2006.01)	H O 1 L 21/302 I O 1 G	5 F O 3 1
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205	5 F O 4 5
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 A	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-78193 (P2009-78193)
 (22) 出願日 平成21年3月27日 (2009.3.27)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二
 (74) 代理人 100106840
 弁理士 森田 耕司
 (74) 代理人 100117444
 弁理士 片山 健一
 (72) 発明者 狩野 正樹
 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学
 工業株式会社精密機能材料研究所内
 (72) 発明者 山村 和希
 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学
 工業株式会社精密機能材料研究所内
 最終頁に続く

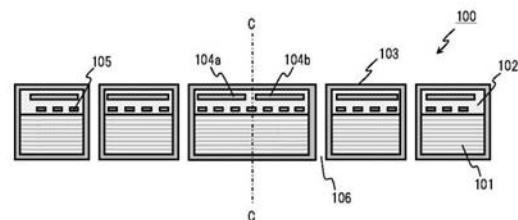
(54) 【発明の名称】 耐蝕性部材

(57) 【要約】

【課題】ハロゲン系腐蝕性ガスに対する耐蝕性に優れた実用的な耐蝕性部材を提供すること。

【解決手段】耐蝕性部材100は、下部耐熱性部材101及び上部耐熱性部材102からなる耐熱性部材の表面を窒化アルミニウムの被覆膜103が覆って保護しており、上部耐熱性部材102の内部には、静電チャック用の電極104a、104bとウエハを加熱するヒータ105が内蔵されている。窒化アルミニウム膜103は、化学気相成長法により成膜されたCVD膜であり、相対密度が50%以上98%未満であり、硬度は2GPa以上10GPa以下である。このような窒化アルミニウム膜103は、膜厚を十分に厚くしても割れや欠けが生じ難く、熱プロセスを受けた場合でもパーティクルの発生が抑制されるため、ハロゲン系腐蝕性ガスに対する耐蝕性に優れた実用的な耐蝕性部材が提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

耐熱性部材と該耐熱性部材の表面の少なくとも一部を覆う被覆膜とを備え、前記被覆膜は相対密度が 50 % 以上 98 % 未満の窒化アルミニウムである、耐蝕性部材。

【請求項 2】

前記窒化アルミニウムの硬度は、2 GPa 以上 10 GPa 以下である、請求項 1 に記載の耐蝕性部材。

【請求項 3】

前記窒化アルミニウムからなる被覆膜は化学気相成長法により成膜された CVD 膜であり、該成膜はアルミニウムの有機金属化合物とアンモニアを 800 ~ 1200 の温度範囲下で反応させて得られたものである、請求項 1 又は 2 に記載の耐蝕性部材。

10

【請求項 4】

前記窒化アルミニウムからなる被覆膜は化学気相成長法により成膜された CVD 膜であり、該成膜は塩化アルミニウムとアンモニアを 800 ~ 1200 の温度範囲下で反応させて得られたものである、請求項 1 又は 2 に記載の耐蝕性部材。

【請求項 5】

前記耐熱性部材は、熱分解窒化硼素、窒化硼素と窒化アルミニウムの混合焼結体、熱分解窒化硼素コートグラファイト、窒化アルミニウム、希土類酸化物、酸化アルミニウム、酸化珪素、ジルコニア、サイアロン、グラファイト、高融点金属の何れかを主成分とする部材である、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の耐蝕性部材。

20

【請求項 6】

前記耐熱性部材は、静電チャックである、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の耐蝕性部材。

【請求項 7】

前記耐熱性部材は、ウエハを加熱するヒータ部を内蔵している、請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の耐蝕性部材。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は耐蝕性部材に関し、ハロゲン系腐蝕性ガスに対する耐蝕性に優れた耐蝕性部材に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

半導体の製造工程では、腐蝕性の高いハロゲン系ガスが頻繁に用いられる。例えば、化学気相成長法（CVD 法）によりシリコンウエハ上に酸化膜や配線用のメタル膜等を成膜する場合、CVD 装置や当該装置内で用いられる治具等に付着した膜成分を除去するためのセルフクリーニングが定期的に行なわれ、当該クリーニングのためにハロゲン系ガスが用いられる。また、エッチング装置内には熱エッチングやプラズマエッチングにより膜成分が付着するため、これを除去する目的でもハロゲン系ガスが用いられる。このようなハロゲン系ガスとしては、例えば、腐食性の高い NF_3 、 CF_4 、 ClF_3 等のフッ素系ガスがあり、何れも高い腐蝕性を有している。

40

【0003】

半導体製造に用いられるサセプタやクランプリング或いはフォーカスリングなどの治具は、上述のような高腐蝕性ガスに頻繁に曝されることとなるが、これらの材料としては、従来、シリコン（Si）や石英ガラス或いは炭化珪素等が用途に応じて選択されてきた。

【0004】

しかし、従来から用いられてきたこれらの材料においても種々の問題があった。例えば、石英ガラスは、反応性の高いフッ素系ガスの存在下ではフッ化珪素等反応生成化合物の蒸気圧が高く気体となって揮散するため、腐蝕が連続的に進行して部材の消失が生じてしまう。

50

【 0 0 0 5 】

また、炭化珪素は、基本的には石英ガラスよりも耐食性が優れているが、半導体製造装置用として使用する炭化珪素は、主にシリコン含浸炭化珪素であるため、シリコン部が石英ガラスと同様にフッ素系ガスとの反応により消失してしまい、構造組織が粗密化されるために炭化珪素が離脱し易く、パーティクルの発生原因となる。

【 0 0 0 6 】

これらに対して、金属アルミニウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、窒化アルミニウム等のアルミニウム系材料は、フッ素系ガスと反応して生成されるフッ化アルミニウム（ AlF_3 ）の蒸気圧が著しく低いため、耐腐蝕性の高い材料として期待されその使用が試みられてきている。

10

【 0 0 0 7 】

例えば、特開平 6 - 1 6 3 4 2 8 号公報（特許文献 1）では、窒化アルミニウムからなる被覆膜を備えた耐蝕性部材が提案されている。また、平滑な表面を得ることを目的としてはいるものの、表面に窒化アルミニウム層が蒸着された窒化アルミニウム焼結体も提案されている特開平 2 - 5 9 4 7 4 号公報（特許文献 2）。

【特許文献 1】特開平 6 - 1 6 3 4 2 8 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 5 9 4 7 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

窒化アルミニウムの被覆膜を備えた治具の耐蝕性を長期間に渡って維持しようとする、必然的に、その膜厚を予め厚くしておく必要がある。しかし、このような比較的厚膜の窒化アルミニウム被覆膜は、プロセス中での昇降温サイクルにより受ける熱ストレス等によって割れ易くなり、半導体の製造歩留まりを低下させる要因であるパーティクルの発生原因となってしまうという問題があった。また、これらの材料は一般に高価であるため、消耗品としてはコストが高くつき過ぎるという問題もあった。このような理由により、製造現場での実用化には至っていないというのが現状である。

20

【 0 0 0 9 】

本発明は、上述のような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、ハロゲン系腐蝕性ガスへの曝露に対して、長期間に亘って高い耐蝕性を維持することが可能で、かつ、パーティクルの発生原因となり難い耐蝕性部材を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上述の課題を解決するために、本発明の耐蝕性部材は、耐熱性部材と該耐熱性部材の表面の少なくとも一部を覆う被覆膜とを備え、前記被覆膜は相対密度が 5 0 % 以上 9 8 % 未満の窒化アルミニウムであることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

好ましくは、前記窒化アルミニウムの硬度は、2 GPa 以上 1 0 GPa 以下である。

【 0 0 1 2 】

このような窒化アルミニウムからなる被覆膜は、例えば、化学気相成長法により成膜された CVD 膜であり、該成膜はアルミニウムの有機金属化合物とアンモニアを 8 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度範囲下で反応させて得られたものである。

40

【 0 0 1 3 】

また、窒化アルミニウムからなる CVD 被覆膜は、アルミニウムの有機金属化合物とアンモニアを 8 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度範囲下で反応させて得ることとしてもよい。

【 0 0 1 4 】

前記耐熱性部材は、例えば、熱分解窒化硼素、窒化硼素と窒化アルミニウムの混合焼結体、熱分解窒化硼素コートグラファイト、窒化アルミニウム、希土類酸化物、酸化アルミニウム、酸化珪素、ジルコニア、サイアロン、グラファイト、高融点金属の何れかを主成分とする部材である。

50

【 0 0 1 5 】

前記耐熱性部材は、例えば、静電チャックであり、或いは、ウエハを加熱するヒータ部を内蔵した耐蝕性部材である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明の耐蝕性部材は、その相対密度が適当な範囲に選択されているため、膜厚を十分に厚くしても割れや欠け等が生じ難くなり、半導体製造時の熱プロセスにおいてもパーティクルの発生を大幅に抑制することが可能となる。これにより、ハロゲン系腐蝕性ガスに対する耐蝕性に優れた実用的な耐蝕性部材の提供が可能となる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

10

【 0 0 1 7 】

以下に、図面を参照して本発明の耐蝕性部材について説明する。

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、窒化アルミニウムの被覆膜を備えた耐蝕性部材において、高い耐蝕性を長期間に渡って維持可能とし、且つ、被覆膜の厚みを比較的厚くした場合においても熱ストレス等による割れや欠けが生じ難い窒化アルミニウム膜についての研究を重ね、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 9 】

本発明者らは、耐熱性部材の表面の少なくとも一部が窒化アルミニウムの被覆膜で覆われた耐蝕性部材において、当該窒化アルミニウムの被覆膜の相対密度を50%以上98%未満とすることにより、窒化アルミニウム被覆膜の膜厚を十分に厚くしても熱ストレス等による割れや欠けが生じ難く、半導体製造の歩留まりを低下させるパーティクルの発生を抑制することができるという知見を得るに至った。

20

【 0 0 2 0 】

また、このような窒化アルミニウム被覆膜は加工切削性が良好であるため、例えば消耗した被覆膜を機械加工により除去するなどの作業を容易に行なうことができるため、被覆膜で覆われている耐熱性部材（基材）への加工ダメージも少なく済む。その結果、消耗した被覆膜を除去した後の基材に再度、新たな被覆膜を設けて基材を再利用することも可能となる。

【 0 0 2 1 】

30

ここで、「相対密度」は、窒化アルミニウム被覆膜の厚みと重量を求め、相対密度100%の窒化アルミニウム膜（空隙ゼロの膜）の密度を 3.25 g / cm^3 と仮定して求められる値である。

【 0 0 2 2 】

この相対密度が50%未満の場合には、基材である耐熱性部材にまで腐食性ガスが浸透してしまう結果、基材が腐蝕されて窒化アルミニウム被覆膜の剥がれが生じてしまう。一方、相対密度が98%以上の場合には、耐蝕性は向上するものの被覆膜の割れや欠けが発生し易くなる。なお、窒化アルミニウム被覆膜のより好ましい相対密度範囲は、60%以上95%未満である。

【 0 0 2 3 】

40

このような窒化アルミニウム被覆膜は、2 GPa以上10 GPa以下の硬度を有することが好ましい。被覆膜の硬度を上記範囲のものとすることにより、割れや欠けの低減効果、および、加工切削性の向上効果を更に高めることができる。なお、窒化アルミニウム被覆膜のより好ましい硬度範囲は、3 GPa以上9 GPa未満である。

【 0 0 2 4 】

上記窒化アルミニウム被覆成膜はCVD法などにより成膜されるが、その厚さは、例えば、1 μm 以上500 μm 以下とする。厚みが1 μm 未満では部分的に欠陥を生じ易く、当該欠陥部分から腐蝕性ガスが進入して基材（耐熱性部材）が腐蝕されてしまう。一方、膜厚が500 μm を超え程の厚膜になると、耐熱性部材との境界部分から被覆膜が分離し易くなることに加え、成膜時間も長くなって製造コストも高くならざるを得ない。なお、

50

窒化アルミニウム被覆成膜の好ましい膜厚範囲は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0025】

上記窒化アルミニウム被覆膜で保護される耐熱性部材に特別な制限はないが、例えば、熱分解窒化硼素、窒化硼素と窒化アルミニウムの混合焼結体、熱分解窒化硼素コートグラファイト、窒化アルミニウム、希土類酸化物、酸化アルミニウム、酸化珪素、ジルコニア、サイアロン、グラファイト、高融点金属などが例示され、これら材料の何れかを主成分とする部材であってもよい。このような材料であれば、 500 以上の熱プロセスにおいても十分に対応可能である。

【0026】

耐熱性部材は、例えば、内部にウエハを加熱するヒータ部が内蔵されている静電チャックなどであり得る。

【0027】

図1は、内部にウエハを加熱するヒータ部が内蔵されている静電チャックの表面を上述の窒化アルミニウム被覆膜で保護した耐蝕性部材の例を説明するための断面概略図で、この静電チャックは図中のC-C軸を中心軸とする板状の形状を有している。

【0028】

図1において、符号100は耐蝕性部材、101及び102は耐熱性部材、103は窒化アルミニウム被覆膜、104a及び104bは静電チャックのための電極、105はウエハを加熱するためのヒータ、そして、106は冷却用のガス孔である。

【0029】

つまり、この耐蝕性部材100は、下部耐熱性部材101及び上部耐熱性部材102からなる耐熱性部材の表面を窒化アルミニウムの被覆膜103が覆って保護しており、上部耐熱性部材102の内部には、静電チャック用の電極104a、104bとウエハを加熱するヒータ105が内蔵されている。また、耐熱性部材には、冷却用のガス孔106が設けられている。

【0030】

上述したとおり、窒化アルミニウムの被覆膜103は、相対密度が 50% 以上 98% 未満であり、硬度は 2 GPa 以上 10 GPa 以下である。

【0031】

窒化アルミニウム膜103は、化学気相成長法により成膜されたCVD膜であり、アルミニウム含有有機金属化合物や塩化アルミニウムなどとアンモニアを $800\sim 1200$ の温度範囲下で反応させて得られたもので、その相対密度は 50% 以上 98% 未満であり、硬度は 2 GPa 以上 10 GPa 以下である。

【0032】

窒化アルミニウム膜のCVD成膜に際し、アルミニウムの供給源である有機金属化合物や塩化アルミニウムと、窒素の供給源であるアンモニアは、2重管構造の管状部材から反応炉内に供給することが好ましい。具体的には、2重管の外側管から窒素の供給源であるアンモニアを供給し、内側管からアルミニウムの供給源である有機金属化合物や塩化アルミニウムを供給する。

【0033】

このような原料供給方式を採用した場合には、窒化アルミニウム膜の特性制御がし易く、相対密度が 50% 以上 98% 未満で、硬度が 2 GPa 以上 10 GPa 以下の窒化アルミニウム膜を容易に得ることができる。これに対して、窒素の供給源であるアンモニアと、アルミニウムの供給源である有機金属化合物や塩化アルミニウムを、別々の管状部材から供給した場合には、窒化アルミニウムは膜状になり難く、寧ろ粉体状の塊になってしまう傾向がある。

【0034】

本発明の耐蝕性部材は、図1に示したような静電チャックの態様のもの以外にも、種々の態様のものとしてすることができる。例えば、試料ホルダ（ウエハホルダ）の表面を窒化アルミニウム被覆膜で保護した耐蝕性部材（図2）や、リング部品の表面を窒化アルミニウ

10

20

30

40

50

ム被覆膜で保護した耐蝕性部材（図3）などとすることもできる。

【実施例】

【0035】

以下に、実施例と比較例により、本発明の耐蝕性部材についてより具体的に説明する。先ず、20mm角で厚さが2mmの窒化アルミ焼結体の表面全体に、熱CVD法により窒化アルミニウムの被覆層を形成した耐蝕性部材を数種類作製した。

【0036】

上記CVD成膜に際しては、上述の2重管構造の管状部材により上述の手法で原料供給を行なうこととし、アルミニウム供給源として有機金属化合物であるトリメチルアルミニウムを用いた。トリメチルアルミニウムは、バブリング用のガスとしてArガスを用いて、バブラー法にて反応炉内に供給した。なお、バブリング用のガスとしては、N₂やH₂或いはHe等を用いてもよい。

【0037】

トリメチルアルミニウム原料は、温度が35一定となるように恒温槽に入れ、バブリング用のAr流量を2リットル/分とし、シリンダ内の圧力を10kPaとなるように制御した。その際のトリメチルアルミニウムの供給量は0.3mol/hrである。

【0038】

一方、窒素の供給源であるアンモニアは、直接液体を加熱気化させて供給量1.7mol/hrとなるように、マスフローコントローラ(MFC)で調整して反応炉内に供給した。

【0039】

CVD反応炉内は、真空ポンプでガス排気しながら、圧力50Pa程度になるように調整した。

【0040】

反応温度は、好ましい成膜温度を探るため、500から1400の温度範囲で条件設定し、相対密度と硬度（硬さ）が異なる窒化アルミニウム膜を厚み100μmで成膜させて、窒化アルミ焼結体の表面全体を被覆した。

【0041】

この状態の耐蝕性部材をポリイミドテープでマスキングして、エッチング処理装置内にて、CF₄ガスと酸素を50sccmずつ流しながら、圧力10Paの下でプラズマを発生させて耐蝕性部材のエッチング試験を行った。当該実験は、RFパワーを500Wに調整して10時間連続で行なった。

【0042】

エッチング装置から耐蝕性部材を取り出した後、マスキングした箇所とエッチングされた箇所の段差を測定し、かつ、エッチング後の表面状態変化を目視および顕微鏡により観察した。この結果を表1に纏めた。なお、表面状態が「×」と判定されているものからは何れも、10μm径以上のサイズのパーティクルの発生が認められた。

【0043】

表1の「被覆膜相対密度」は、窒化アルミニウム被覆膜の厚みと成膜前後の重量の差分から求めた被覆膜の重量とから求めたもので、上述したように、相対密度100%の膜の密度を3.25g/cm³として算出している。

【0044】

また、「被覆膜硬さ」は、ナノインデンテーション法により求めた結果である。用いた装置は、Agilent Technologies社製のNano Indenter XP（登録商標）である。

【0045】

10

20

30

40

【表 1】

試料	反応 温度 (°C)	被覆膜 相対密度 (%)	被覆膜 硬さ (GPa)	エッチング レート (nm/min)	表面状態
窒化アルミニウム 焼結体 (参考例)	—	—	—	10.5	× (脱粒有)
比較例 1	1250	47	1.8	30	× (膜剥れ箇所有)
実施例 1	1200	50	2.0	28	○
実施例 2	1100	64	2.5	27	○
実施例 3	1000	60	3.0	26	○
実施例 4	900	82	4.0	20	○
実施例 5	850	86	6.4	17	○
実施例 6	650	95	7.5	13	○
実施例 7	600	97	9.8	12	○
比較例 2	550	98	10.3	11	× (膜割れ箇所有)

10

20

【0046】

表 1 に示した結果から明らかなように、相対密度が 50 % 以上 98 % 未満の窒化アルミニウムを被覆膜とする本発明の耐蝕性部材（実施例 1 ～ 7）は何れも、良好な表面状態を呈しており、割れや欠け並びにこれらに伴うパーティクルの発生は認められていない。

【0047】

これに対して、比較例 1 及び 2 は何れも、膜剥がれや膜割れが認められており、パーティクルの発生源ともなっている。

【0048】

なお、アルミニウム供給源として塩化アルミニウムを用いて CVD 成膜した窒化アルミニウムの被覆膜としても、同様の結果であった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

以上、説明したように、本発明の耐蝕性部材は、本発明の耐蝕性部材は、被覆膜を十分に厚くしても割れや欠けが生じ難く、熱プロセスを受けた場合でもパーティクルの発生が抑制されるため、ハロゲン系腐蝕性ガスに対する耐蝕性に優れた実用的な耐蝕性部材を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】内部にウエハを加熱するヒータ部が内蔵されている静電チャックの表面を窒化アルミニウム被覆膜で保護した耐蝕性部材の例を説明するための断面概略図である。

【図 2】試料ホルダ（ウエハホルダ）の表面を窒化アルミニウム被覆膜で保護した耐蝕性部材の例を説明するための断面概略図である。

【図 3】リング部品の表面を窒化アルミニウム被覆膜で保護した耐蝕性部材の例を説明するための断面概略図である。

【符号の説明】

【0051】

100 耐蝕性部材

101、102 耐熱性部材

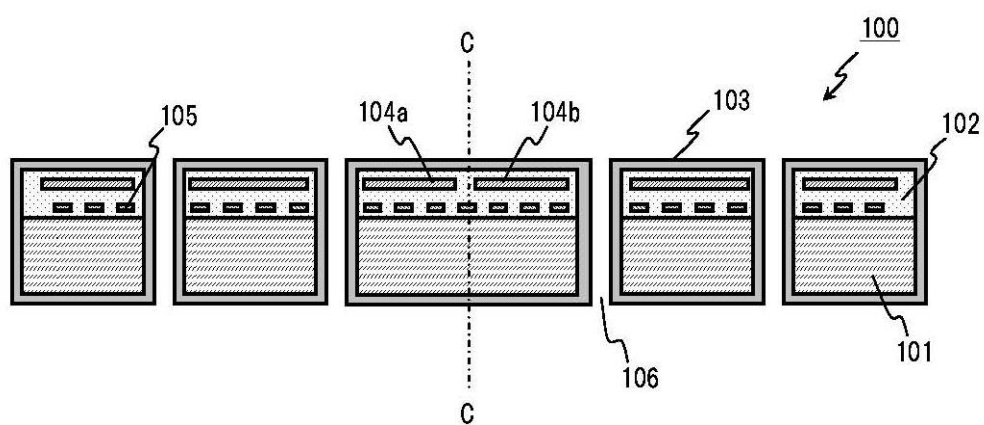
30

40

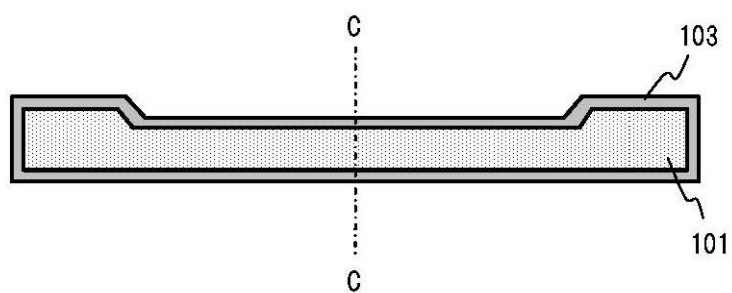
50

- 1 0 3 窒化アルミニウム被覆膜
1 0 4 a、1 0 4 b 電極
1 0 5 ヒータ
1 0 6 冷却用ガス孔

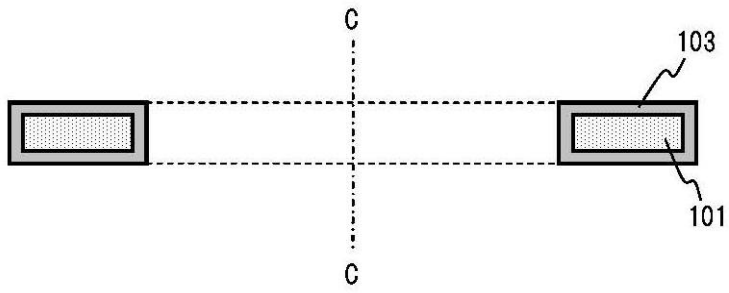
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/683 (2006.01) H 0 1 L 21/68 R

F ターム(参考) 4K030 AA03 AA11 AA13 BA02 BA38 CA05 CA12 FA10 JA10
5F004 BB22 BB26 BB29
5F031 CA02 HA02 HA10 HA16 HA37 HA38 HA39 MA28 PA26
5F045 EK07 EM05 EM09