(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 4 月 21 日(21.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/046191 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068095

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 14 日(14.10.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-237502 2009 年 10 月 14 日(14.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 **(Asahi Glass Company, Limited.)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 紙透 洋一 **(KAMISUKI Yoichi)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 新二 **(KONDO Shinji)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 深澤 寧司 **(FUKASAWA Yasuji)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 川口 將徳 **(KAWAGUCHI Masanori)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 篤人 **(HASHIMOTO Atsuto)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 **(OGURI Shohei** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/046191 A1

(54) **Title**: JIG FOR SEMICONDUCTOR PRODUCTION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 半導体製造用治具及びその製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a jig for semiconductor production, which is used for a CVD device in a semiconductor production process and is composed of a jig base and an SiC coating film that is formed on the jig base. The jig for semiconductor production is characterized in that the surface area ratio of the actual surface area (S2) of the SiC coating film to the apparent surface area (S1) of the SiC coating film as calculated on the assumption that the surface is flat and free from recesses and projections, namely (surface area (S2))/(surface area (S1)) is within the range of 1.4-3.2. Also disclosed is a method for producing the jig for semiconductor production.

(57) 要約: 本発明は、半導体製造工程でのＣＶＤ装置に用いられる、治具基材及び治具基材上に形成されたＳｉＣ被膜からなる半導体製造用治具であって、前記ＳｉＣ被膜は、表面が凹凸の無い平滑なものとみなして算出した見かけ上の表面積Ｓ１と、実際の表面積Ｓ２との表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）が、１．４～３．２である、半導体製造用治具、およびその半導体製造用治具の製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 半導体製造用治具及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造工程でのＣＶＤ装置に用いられる治具及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＤＲＡＭやＭＰＵ等の超高集積の半導体デバイスの製造工程において、半導体ウエハの表面に、ゲート絶縁膜やキャパシタとしてSi_3N_4やポリシリコン等の薄膜を形成することが重要な工程の一つである。半導体ウエハの表面にこのような被膜を形成するには、通常、低圧ＣＶＤ装置を用いて行われている。かかる低圧ＣＶＤ装置には、ＳｉＣ等を治具基材としたウエハボート等の各種治具が使用されている。

[0003] 例えば、ＳｉＣを治具基材とした治具としては、原料のＳｉＣ粉末にバインダを加えて成形・仮焼・脱脂して得た多孔質ＳｉＣ焼成体に、溶融金属シリコン（Ｓｉ）を含浸せしめてその空隙をＳｉで完全に充填してガス不透過性としたものが主に使用されている。そして、かかる治具表面をＳｉＣ被膜などの保護膜でコートし、治具内部から外方への不純物の拡散を抑制することが行われている。

[0004] 半導体製造工程では、このような治具に半導体ウエハを載置して、ＣＶＤ法によりウエハ表面にSi_3N_4やポリシリコン等の薄膜（以下、デポジット膜という）を形成するが、その際に治具表面にもデポジット膜が不可避的に形成される。

[0005] ＳｉＣ被膜等で表面をコートした治具は、デポジット膜が比較的早期の段階で治具表面から剥離し、パーティクル等を発生するという問題があることから、治具表面をフッ酸やフッ硝酸等で頻繁に洗浄して、表面に付着したデポジット膜を除去する必要があった。そこで、半導体の生産効率を高め、製品精度を向上させるには、これらのデポジット膜を治具表面から剥離し難く

する必要があり、治具表面を粗化してデポジット膜の被着力を高める試みが従来より行われている。

[0006] 例えば、下記特許文献１には、半導体製造工程での低圧ＣＶＤ装置に用いられるＣＶＤによるＳｉＣ被膜がコートされたＳｉ含浸ＳｉＣ治具において、当該コートされたＳｉＣ被膜の厚さが２０～１５０μｍであり、かつ、ＳｉＣ被膜の平均表面粗さＲａが１．５～５．０μｍであることを特徴とするＳｉＣ治具が開示されている。

[0007] また、下記特許文献２には、半導体製造工程において用いられる半導体処理用部材の基体表面に炭化珪素膜を形成した、もしくは炭化珪素膜のみからなる半導体処理用部材において、前記炭化珪素膜表面の表面粗さが、表面粗さ測定機を用いた不感帯幅を０．３μｍとし、測定長を４ｍｍとした際のピークカウント（Ｐｃ）で１５０／ｃｍ以上であって、前記炭化珪素膜表面が、Ｘ線光電子分光分析でのフッ素元素量が０．３原子%以下、有機系窒素量が０．７原子%以下、炭化水素成分量が２９原子%以下で、かつ有機系ＣＯ量が４原子%以下であることを特徴とする半導体処理用部材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開２０００－３２７４５９号公報

特許文献2：日本国特許第３９５６２９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 近年の半導体デバイスのパターニングの微細化に伴い、製品欠陥の原因となりうる異物（パーティクル）のサイズも微細化傾向にある。このため、半導体デバイスの製造工程において、パーティクルの発生を可能な限り抑制することが求められている。

[0010] しかしながら、表面粗さを規定してもデポジット膜の密着性が十分確保で

きず、例えば、パーティクル管理レベルを０．１μｍ以上とした場合、パーティクルの発生を抑制することが困難であった。

[0011] したがって、本発明の目的は、治具表面からのデポジット膜の剥離を効果的に防止できる半導体製造用治具及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、以下の各形態の発明を提供する。

［１］ 半導体製造工程でのＣＶＤ装置に用いられる、治具基材と治具基材に形成された（コートされた）ＳｉＣ被膜を有する半導体製造用治具であって、

前記ＳｉＣ被膜は、表面が凹凸の無い平滑なものとみなして算出した見かけ上の表面積Ｓ１と、実際の表面積Ｓ２との表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）が、１．４～３．２である、半導体製造用治具。

［２］ 前記ＳｉＣ被膜は、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われており、

該ＳｉＣ結晶子は、角錐の高さＨと、角錐の底辺の最小長Ｌとのアスペクト比（高さＨ／底辺の最小長Ｌ）の平均値が０．５～１．５である、［１］に記載の半導体製造用治具。

［３］ 前記ＳｉＣ被膜は、α型の結晶構造を少なくとも含み、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、

２θ＝５９．５°～６０．５°の範囲でのピーク強度（Ｉ－６０°）と、２θ＝６５°～６６°のピーク強度（Ｉ－６５°）との比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．１以上であり、

２θ＝３５°～３６°の範囲でのピーク強度（Ｉ－３５°）と、２θ＝４１°～４２°の範囲でのピーク強度（Ｉ－４１°）及び２θ＝６５°～６６°のピーク強度（Ｉ－６５°）の和との比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が５０以上である、［１］又は［２］に記載の半導体製造用治具。

［４］ 前記ＳｉＣ被膜は、表面を覆う角錐状のＳｉＣ結晶子の底辺の最

小長Ｌの平均が０．５～１０．０μｍである、［１］～［３］のいずれかに記載の半導体製造用治具。

［５］　前記ＳｉＣ被膜の厚みが２０～１５０μｍである、［１］～［４］のいずれかに記載の半導体製造用治具。

［６］　前記ＳｉＣ被膜の平均表面粗さＲａが０．５～３．０μｍである、［１］～［５］のいずれかに記載の半導体製造用治具。

［７］　前記ＳｉＣ被膜の金属不純物濃度が０．００５～０．５ｐｐｍである、［１］～［６］のいずれかに記載の半導体製造用治具。

［８］　前記ＳｉＣ被膜の異常粒子の数が１個／ｃｍ^{2}未満である、［１］～［７］のいずれかに記載の半導体製造用治具。

［９］　前記治具基材がＳｉ含浸ＳｉＣからなる、［１］～［８］のいずれかに記載の半導体製造用治具。

［１０］　［１］～［９］のいずれかに記載の半導体製造用治具の製造方法であって、

治具基材を収容したＣＶＤ装置内にＳｉＣ被膜を形成する原料化合物を導入し、酸素ガス濃度が１００００ｐｐｍ以下の非酸素雰囲気中、１１００℃～１３５０℃、０．１ｋＰａ～２．６ｋＰａの条件下でＳｉＣ被膜を形成する、半導体製造用治具の製造方法。

ここにおいて、１１００℃～１３５０℃の温度は、ＣＶＤ装置のＳｉＣ被膜を成膜するＣＶＤチャンバー内の温度を示し、また０．１ｋＰａ～２．６ｋＰａは、反応の際の同チャンバー内の圧力を示す。

発明の効果

[0013] 本発明の半導体製造用治具によれば、治具基材表面をコートするＳｉＣ被膜の表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）を１．４～３．２としたことにより、ＣＶＤ装置において、ウエハボート等の治具に載置した半導体ウエハ表面にSi_3N_4やポリシリコン等のデポジット膜を形成する際、治具表面にも不可避的に形成されるこれらのデポジット膜が、治具表面に強固に密着する。このため、治具表面のデポジット膜の膜厚が厚くなっても剥離し難くなり

、パーティクル等の発生を効果的に防止できる。更には、治具に形成されるデポジット膜を除去するために要する洗浄頻度を低減できるので、半導体の生産性を向上できる。

[0014] そして、本発明の半導体製造用治具の製造方法によれば、治具基材を収容したＣＶＤ装置内にＳｉＣ被膜を形成する原料化合物を導入し、非酸化性雰囲気中、１１００℃～１３５０℃、０．１ｋＰａ～２．６ｋＰａの条件下でＳｉＣ被膜を形成することにより、ＳｉＣ被膜の表面に、ｃ軸が膜面に対して所定割合以上で揃った角錐状のＳｉＣ結晶子が露出して、表面積比が１．４～３．２であるＳｉＣ膜でコートされ、且つ治具基材とＳｉＣ膜との密着性が良好な半導体製造用治具を製造できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、実施例１の治具のＳｉＣ被膜の膜表面側から撮影した光学顕微鏡写真である。

[図2]図２は、側線Ａ－Ｂを設定して六角錐状結晶の断面を取る場合の説明図である。

[図3]図３は、図１の側線Ａ－Ｂに沿った膜断面のプロファイルである。

[図4]図４は、比較例１の治具のＳｉＣ被膜の膜表面側から撮影した光学顕微鏡写真である。

[図5]図５は、図４の側線Ａ－Ｂに沿った膜断面のプロファイルである。

[図6]図６は、比較例２の治具のＳｉＣ被覆の膜表面側から撮影した異常粒子の光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の半導体製造用治具は、治具基材表層が、ＳｉＣ被膜でコートされた、すなわち形成されたものである。

[0017] 治具基材の材質としては、焼成ＳｉＣ、Ｓｉが含浸されたＳｉＣ（以下、Ｓｉ含浸ＳｉＣという）、Ｃ（カーボン）、Ｓｉ（シリコン）、石英ガラス、アルミナ等が挙げられる。なかでも、Ｓｉ含浸ＳｉＣは、緻密かつ高純度であり、ガス透過性、強度に優れた治具とすることができるので好ましい。

[0018] 上記焼成ＳｉＣからなる治具基材は、例えば以下のようにして製造できる。すなわち、α型ＳｉＣ粉末や、β型ＳｉＣ粉末にアクリル樹脂水性エマルションやポリビニルアルコールなどのバインダを加えて冷間等方プレスや鋳込み成形して成形体を形成し、これを非酸化性雰囲気下で仮焼・脱脂して得られる。

[0019] また、上記Ｓｉ含浸ＳｉＣからなる治具基材は、例えば、上述のようにして得られたＳｉＣ焼成体に、溶融金属Ｓｉを含浸せしめてその空隙や毛細管をＳｉで充填して得られる。

[0020] 本発明の半導体製造用治具は、これらの治具基材の表面がＳｉＣ被膜でコートされてなるものである。以下、治具基材の表面をコートするＳｉＣ被膜について説明する。

[0021] 本発明の半導体製造用治具のＳｉＣ被膜は、表面が凹凸の無い平滑なものとみなして算出した見かけ上の表面積Ｓ１と、実際の表面積Ｓ２との表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）が、１．４～３．２である。

本明細書において、「～」とは、特段の定めがない限り、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0022] 本発明者らは、ＳｉＣ被膜の表面に、ｃ軸が膜面に対して所定割合以上で揃った角錐状のＳｉＣ結晶子を露出させることで、ＳｉＣ被膜の表面積を従来のものよりも高めることができ、表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）を１．４～３．２にすることができることを見出した。そして、表面積比を上記範囲とすることで、ＳｉＣ被膜上に形成されるデポジット膜との密着性が向上し、治具表面のデポジット膜の膜厚が厚くなっても剥離し難くなる。このため、例えば、パーティクル管理レベルが０．１μｍ以上であっても、パーティクル等の発生を効果的に抑制できる。表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）が１．４未満であると、ＳｉＣ被膜上に形成されるデポジット膜との密着性をさほど向上できず、３．２を超えると、ＳｉＣ被膜の強度が低下してハンドリング性が低下する。表面積比は１．７～３．０が好ましく、２．０～２．５がより好ましい。

[0023] 上記表面積比は、以下のようにして測定できる。すなわち、共焦点光学系を有するレーザー顕微鏡を用い、１５００倍の倍率で試料表面をレーザースキャンして、得られた３次元画像をもとに解析を行なう。このように高い倍率を選ぶのは、できるだけ治具基材やＳｉＣ膜のマクロスケールのうねり（うねりの周期が数十μｍ以上のもの）の影響を避けるためである。そして、結晶粒子自身の凹凸以外には突起がない場所を視野に選ぶのが好ましい。また、得られた高さデータには結晶のエッジによって散乱されたレーザー光によるスパイク状のノイズが載っているため、そのまま上記表面積Ｓ２の計算を行うと誤差が大きくなる。誤差を小さくするために、通常の３画素×３画素の単純平均による平滑化を３回かけ、ノイズを消した後に表面積Ｓ２の計算を行なう。上記角錐状としては、特に六角錐状が好ましい。

そして、このようにして算出した表面積Ｓ２を、画面面積、すなわち、見掛け上の表面積Ｓ１で割った値を表面積比として求める。

[0024] ＳｉＣ被膜は、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われており、該ＳｉＣ結晶子の角錐の高さＨと角錐の底辺の最小長Ｌとのアスペクト比（高さＨ／底辺の最小長Ｌ）の平均値が、０．５～１．５であることが好ましく、０．７～１．３がより好ましい。アスペクト比の平均値が０．５未満であると、表面積比が小さくなる傾向があり、１．５を超えると、ＳｉＣ被膜の強度が低下してハンドリング性が低下し易くなる。

[0025] ＳｉＣ結晶子のアスペクト比は、例えば、ＳｉＣ被膜の結晶構造や、ＳｉＣ結晶子の配向性を変えることにより制御できる。ＳｉＣ膜の結晶構造及びＳｉＣ結晶子の配向性を変えるには、ＳｉＣ被膜を形成する際の成膜条件、具体的には、成膜温度、成膜圧力、ガス流量、ガス濃度を制御することにより調整できる。そして、アスペクト比を高めるには、α型結晶の比率を増やしたり、ＳｉＣ結晶子の配向性を高めることにより可能となる。例えば、α型結晶の比率を増やしたり、ＳｉＣ結晶子の配向性を高めるには、結晶の核生成を抑え、成長を遅くすることにより可能となる。これは、成膜温度を一定の範囲に保ち、成膜圧力を下げたり、ガス濃度を薄くしていくことにより

可能となる。

[0026] ＳｉＣ結晶子のアスペクト比（高さＨ／底辺の最小長Ｌ）及び底辺の最小長Ｌは、例えば、共焦点レーザー顕微鏡を用いた膜表面の３次元形状データを用いて測定することができる。以下、具体例を用いて説明する。

[0027] 図１に、本発明の半導体製造用治具（後述する実施例１の治具）のＳｉＣ被膜の膜表面側から撮影した光学顕微鏡写真を示す。図１から明らかなように、このＳｉＣ被膜の表面は、多数の六角錐状結晶（すなわちα型結晶）で覆われている。次に、レーザー顕微鏡の（断面）プロファイル測定モードで、測定したい角錐状結晶の頂点を通るように側線Ａ－Ｂを設定する。その際に、図２に示すように、側線Ａ－Ｂの方向を、対向する二つの錐面のそれぞれを２等分するように調整する。なお、図２は、六角錐状結晶の断面を取る場合の例を示したが、他の多角形状結晶の場合も同様にして側線Ａ－Ｂを設定して断面をとる。

[0028] 図３に、図１の側線Ａ－Ｂに沿った膜断面のプロファイルを示す。着目する結晶の断面は水平座標の２μｍ～３．５μｍに見られる。ここで、錐面に沿うように補助線（点線）をプロファイルが５％離れる点まで引き、さらに２本の補助線の交点にできる頂点角を２等分するように基準線（一点鎖線）を引く。２本の補助線のうち長い方の線の下端部を通るように、基準線に垂直な線を引き、その交点をＯとする。その垂線において、一方の錐面（該補助線の下端部）からもう一方の錐面（他方の補助線の延長線との交点）までの長さ（ｌ）を測る。着目する結晶における（ｌ）の最小値を角錐の底辺の最小長Ｌとする。また、位置（Ｏ）から補助線の交点までの長さ（ｈ）を測ってこの（ｈ）を角錐の高さＨとする。そして、上述のようにして求めた角錐の高さＨを、角錐の底辺の最小長Ｌで割った値をアスペクト比とする。そして、このようにして、任意に選択した５０個の角錐状結晶の、最小長Ｌ及びアスペクト比を測定し、その平均値をそれぞれ、最小長Ｌの平均値、アスペクト比の平均値とする。

[0029] なお、同様な計測は、機械的な研磨で膜断面が観察可能な試料を作成し、

それを光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）などで観察することで代替可能ではあるが、必ずしも頂点を通る断面になっていない場合や、対向する錐面を２等分するような断面になっていない場合が多いため測定誤差が生じ易い。

[0030] ＳｉＣ被膜は、α型の結晶構造を少なくとも含み、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、２θ＝５９．５°～６０．５°の範囲でのピーク強度（以下、ピーク強度（Ｉ－６０°）とする）と、２θ＝６５°～６６°のピーク強度（以下、ピーク強度（Ｉ－６５°）とする）との比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．１以上であり、２θ＝３５°～３６°の範囲でのピーク強度（以下、ピーク強度（Ｉ－３５°）とする）と、２θ＝４１°～４２°の範囲でのピーク強度（以下、ピーク強度（Ｉ－４１°）とする）及びピーク強度（Ｉ－６５°）の和との比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が５０以上であることが好ましい。

[0031] Ｘ線回折パターンは、結晶を構成する原子の配列パターン、結晶粒子の大きさ、結晶粒子の配向などによって様々に変化するが、Ｘ線回折ピークが観測される角度（回折角）は原子配列（結晶格子の種類と大きさ）によって一義的に決まる。そのため、原子配列が似た結晶ではほぼ同じ回折角に強度ピークが出現する場合が多い。

[0032] 例えば、表１に示すように、従来の成膜条件で得られる無配向性のＳｉＣ膜の結晶構造は、α型（六方晶及び菱面体晶：４Ｈ、６Ｈ、５１Ｒなど）及びβ型（立方晶：３Ｃ）の数種類の結晶が出現するが、これらの結晶は、原子層の積層の順番が異なるだけで基本の原子配列が似ているため、同じような角度に強い回折線のピークが出現する。

[0033] [表1]

回折角（2θ°）		33.5	34.2	34.8	35.6	41.5	60	65.7	71.8
相対強度	菱面体晶（51R）	-	50	-	100	20	50	20	50
	六方晶（4H）	25	-	100	65	-	47	32	30
	六方晶（6H）	-	40	-	100	10	35	15	40
	立方晶（3C）	-	-	-	100	20	35	-	25

[0034] 表１の２θ＝６５．７°のピーク（ピーク強度（Ｉ－６５°））に着目すると、この角度にはβ型の回折線が存在しないことから、試料の測定パターンにこの反射が観測される場合にはα型の結晶が必ず存在することになる。

[0035] そこで、本発明では、ピーク強度（Ｉ－６５°）を、ピーク強度（Ｉ－６０°）で割った値（以下、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）とする）を、α型結晶が存在することの指標として用いることとした。

[0036] 表１から明らかなように、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）は、α型の種類によって０．４～０．７の間の値をとり、β型の場合には０となる。そして、現実的には、ＣＶＤ法でＳｉＣ被膜を作成した場合、何種類かの結晶相が混じっている場合が殆どであり、実効上六方晶（α型結晶）が３０％以上存在すれば、表面積Ｓ２を高めることができ、表面積比を１．４～３．２に調整し易くなるので、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）は０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましい。

[0037] 次に、ＳｉＣ結晶子の配向性について説明する。通常の２θ／θスキャンでＸ線回折ピークを測定する場合、ピーク強度を与えるのは結晶の反射面が膜面に平行な場合である。例えば、２θ=３５．６°のピーク（ピーク強度（Ｉ－３５°））は、α型の場合、６回（もしくは３回）対称軸に垂直な面（（００Ｌ）面）による反射、立方晶の場合は３回対称軸に垂直な面（（１１１）面）による反射であるが、膜中の結晶の方位が揃ってこれらの反射面が膜面に平行になると、他の角度の回折線に対してこの角度への回折が強くなる。

[0038] 一方、ピーク強度（Ｉ－４１°）は、β型の結晶で（１１１）面が膜面と平行に配向していない結晶の数に比例して強くなり、ピーク強度（Ｉ－６５°）は上記α型の結晶で（００Ｌ）面が膜面と平行に配向していない結晶の数に比例して強くなる。したがって、これらのピーク強度の和は、α型、β型にかかわらず配向していない結晶の総数に比例することになる。

[0039] そこで、本発明では、ピーク強度（Ｉ－３５°）を、ピーク強度（Ｉ－４１°）とピーク強度（Ｉ－６５°）の和で割った値（以下、比率｛（Ｉ－３

５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝とする）を、ＳｉＣ結晶子の配向性の指標として用いることとした。

[0040] 表１より、無配向性の膜の場合、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝は、結晶相の種類によって１．５～５．０まで変化する。本発明では、好ましい配向の比率として５０以上であることを規定しているが、これは例えば立方晶が主体の結晶相の場合、９０%以上が（１１１）面に配向していることを示している。また、α型が混じった場合には更に配向が高いことを意味している。すなわち、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が５０以上であることは、ＳｉＣ結晶子の９０%以上が、膜面に対して垂直なｃ軸を有するＳｉＣ結晶子であることを示す指標となる。そして、結晶の配向性を高めることで、α型の（１１２）面、（１１４）面や、立方晶の（１１１）面などの角錐面が発達し易くなるので、ＳｉＣ被膜の表面積比を大きくし易くできる。比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝は、５０以上が好ましく、２００以上がより好ましい。

[0041] 本発明において、ＳｉＣ結晶子の底辺の最小長Ｌの平均は、０．５～１０．０μｍが好ましく、２．０～６．０μｍがより好ましい。最小長Ｌの平均がこの範囲よりも小さい場合、ＳｉＣ被膜上に形成されるデポジット膜との密着性が十分得られず、最小長Ｌの平均がこの範囲よりも大きい場合、ＳｉＣ基材とＳｉＣ被膜の密着性が十分得られないためである。

[0042] 本発明において、ＳｉＣ被膜の厚みは、２０～１５０μｍが好ましく、５０～１００μｍがより好ましい。２０μｍ未満であると、治具内部から不純物が膜面に拡散することがある。また、ＳｉＣ被膜の厚みを必要以上に厚くすることは、無駄であるのみならず、その被膜形成に長時間を要するのでその上限厚みは１５０μｍで十分である。

[0043] 本発明において、ＳｉＣ被膜の平均表面粗さＲａは、０．５～３．０μｍが好ましく、０．８～２．０μｍがより好ましい。平均表面粗さＲａが０．５μｍ未満であると、ＣＶＤ薄膜の密着力が十分得られないことがあり、３

．０μｍを越えると、治具から剥離するＣＶＤ薄膜による初期ダストが多発することがある。なお、本発明における平均表面粗さＲａは、電子式表面粗さ計を用いてＪＩＳＢ－０６０１－２００１にしたがって測定した値である。

[0044] 本発明において、ＳｉＣ被膜の金属不純物濃度は、０．００５～０．５ｐｐｍが好ましく、０．００５～０．１ｐｐｍがより好ましい。この金属不純物は、主に治具基材内部からの拡散や、治具表面のサンドブラスト処理等により由来する、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｖ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｃｒ等であり、ウエハに取り込まれると、半導体デバイスに対し、絶縁抵抗の低下やSiO_2の耐電圧低下さらにはｐｎ接合リーク不良等を引き起こす可能性のある有害な元素である。金属不純物濃度が０．５ｐｐｍ以下であれば、治具に載置するウエハが、膜中の金属不純物によって汚染されることを防止できる。金属不純物濃度を０．５ｐｐｍ以下にするには、例えば、ＳｉＣ被膜形成工程において、金属不純物濃度の低い、原料化合物（金属不純物１０ｐｐｍ未満が好ましい）やキャリヤガスを使用すること、炉内を事前に成膜温度以上の温度で真空加熱を行っておくこと、炉内の構成部材である黒鉛の金属不純物濃度の低いもの（０．２ｐｐｍ未満が好ましい）を使用すること、などにより可能となる。ＳｉＣ被膜の金属不純物濃度は、例えば、原子吸光分析法、ＳＩＭＳ（二次イオン質量分析法）、全反射蛍光Ｘ線分析法、ＧＤＭＳ（グロー放電質量分析法）等の方法で測定できる。なお、本明細書において、金属不純物濃度とは、ＳｉＣ被膜に含まれた金属不純物が複数種ある場合、これら金属不純物の合計の濃度を意味する。

[0045] 本発明において、ＳｉＣ被膜の異常粒子の数は、１個／ｃｍ^{2}未満が好ましく、０．５個／ｃｍ^{2}未満がより好ましい。異常粒子とは、図６に示すようなものであり、他の面よりも局所的に１０μｍ以上高くなっているものである。異常粒子は気相中や治具基材表面の粉の存在や不純物が由来するものであることが知られている。異常粒子の数が１個／ｃｍ^{2}未満であれば、デポジット膜内部の応力集中によるクラックの発生を抑制できる。異常粒子の数を１

個／ｃｍ^{2}未満にするには、ＳｉＣ被膜形成工程において、炉内のガス流れの澱み部分を無くすこと、炉内や治具基材表面をクリーンに保っておくこと、または核発生させない条件（例えば温度を上げすぎない）に制御することなどで達成できる。ＳｉＣ被膜の異常粒子は、例えば、レーザー顕微鏡を用いて試料表面をレーザースキャンすることで測定できる。

[0046] 次に、本発明の半導体製造用治具の製造方法について説明する。

[0047] 上述した治具基材の表面に、ＣＶＤ法によりＳｉＣ被膜を形成する。使用するＣＶＤ装置としては特に限定するものではない。ガスの導入口・導出口を備えた、縦型バッチ式や横型バッチ式の電気炉等の加熱手段で加熱する熱拡散炉タイプのものが好ましい。これらのＣＶＤ装置内に治具基材を収容し、ＳｉＣ被膜を形成する原料化合物を導入して、この気相分解反応によりＳｉＣ被膜を成膜する。そして、SiO_2の形成を避けるため、反応は酸素ガス濃度が１００００ｐｐｍ以下の非酸素雰囲気中で行う。

[0048] ＳｉＣ被膜を形成する原料化合物としては、Ｓｉ源とＣ源とを含むものであればよい。

例えば、以下の（１）、（２）が挙げられる。

[0049] （１）トリクロロメチルシラン（CH_3SiCl_3）、ジクロロジメチルシラン（$(CH_3)_2SiCl_2$）などのＳｉ源とＣ源を有する化合物

（２）シラン（SiH_4）、ジシラン（Si_2H_6）、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）、トリシラン（Si_3H_8）等のＳｉ源を有する化合物と、メタン（CH_4）、エタン（C_2H_6）等のＣ源を有する化合物との混合物

[0050] これらは希釈することなく導入してもよいし、キャリヤガス（水素、あるいはヘリウム、アルゴン等の不活性ガス）で希釈して導入してもよい。キャリヤガスで希釈する場合は、原料化合物の濃度は、キャリヤガスに対するモル比は１～１０ｍｏｌ％が好ましく、２～６ｍｏｌ％がより好ましい。原料化合物のキャリヤガスに対するモル比を上記範囲に調整することで、所望の膜が得られると共に、工業的に実用的な成長速度が得られる。

[0051] ＣＶＤ装置のガス導入口から供給される原料化合物を含むガスの供給速度

は、１０～５０リットル／分が好ましく、２０～４０リットル／分がより好ましい。供給ガスの供給速度を上記範囲に調整することで、工業的に実用的な膜の成長速度が得られる。

[0052] 上記気相反応分解反応によりＳｉＣ被膜を成膜する際の反応条件は、反応温度を１１００℃～１３５０℃とし、反応圧力を０．１ｋＰａ～２．６ｋＰａとして行う。反応温度は、１１５０～１３３０℃が好ましく、１２００～１３００℃がより好ましい。この反応温度とは、ＣＶＤ装置の反応チャンバーの雰囲気温度をいう。また、反応圧力は０．５～２．０ｋＰａが好ましく、１．０～１．５ｋＰａがより好ましい。この反応圧力とは、ＣＶＤ装置の反応チャンバーの圧力をいう。反応温度が１１００℃未満であると成長速度が遅く、コストが高くなってしまい、１３５０℃を超えると異常粒子が発生し易くなると共に、必要な表面積比の膜が得られないおそれがある。治具基材にＳｉ含浸ＳｉＣを用いる場合には、その治具基材表面への反応温度は１１００～１２５０℃が好ましい。１２５０℃を超えると治具基材のＳｉ含浸ＳｉＣとの間にポーラス層が発生し、ＳｉＣ膜と治具基材との密着性が低下するためである。この場合、複数回コートを行い、その１回目の温度をこの温度内に調整する方法や、コート開始温度をこの温度に調整し、途中で昇温させる方法などがある。反応圧力が０．１ｋＰａ未満であると高い能力のポンプが必要となり、高い設備費用が必要となり、２．６ｋＰａを超えると必要な表面積比の膜が得られない。

実施例

[0053] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] ［測定方法］

・表面積比の測定

レーザー顕微鏡を用い、１５００倍の倍率で実施例１～５、比較例１～５の試料表面をレーザースキャンし、得られた３次元画像を３画素×３画素の単純平均による平滑化を３回かけ、ノイズを消した後に表面積Ｓ２の計算を

行なった。そして、得られた表面積Ｓ２を、画面面積で割って、表面積比を算出した。

[0055] ・アスペクト比の平均値の測定

レーザー顕微鏡の（断面）プロファイル測定モードで、測定したい角錐状結晶の頂点を通り、かつ、対向する二つの錐面のそれぞれを２等分するように側線を設定し、断面プロファイルを観測した。そして、断面プロファイルの着目する結晶の断面において、錐面に沿うように補助線を引き、さらに２本の補助線の交点にできる頂点角を２等分するように基準線を引いた。基準線上の適当な位置（Ｏ）で基準線に垂直な線を引き、一方の錐面（補助線）からもう一方の錐面までの長さ（ｌ）を測って角錐の底辺の最小長Ｌを求めた。また、位置（Ｏ）から補助線の交点までの長さ（ｈ）を測って角錐の高さＨを求めた。そして、上述のようにして求めた角錐の高さＨを、角錐の底辺の最小長Ｌで割った値をアスペクト比として算出した。

このようにして、任意に選択した５０個の角錐状結晶のアスペクト比を測定し、その平均値をアスペクト比の平均値とした。

[0056] ・Ｘ線回折

Ｘ線回折装置として理学電機社製のＧＥＩＧＥＲＦＬＥＸ　ＲＡＤ－ｌｌＡを用い、以下の条件により測定を行った。Ｘ線源としてはＣｕＫα線を使用し、Ｘ線管球の加速電圧は４０ｋＶ、加速電流は２０ｍＡとした。発散スリット（ＤＳ）は1°、受光スリット（ＲＳ）は０．１５ｍｍ、散乱スリット（ＲＳ）は1°とした。２θ＝１０°～７５°の範囲において測定を行った。なお、ピーク強度はスムージング処理（適応化平滑法でバックグラウンド部の雑音を除去した後、Ｓａｖｉｔｚｋｙ－Ｇｏｌａｙ法で平滑化を行う）した後、Ｓｏｎｎｅｖｅｌｄ法によりバックグラウンドを除去して得た。

[0057] ・平均表面粗さＲａの測定

電子式表面粗さ計を用い、ＪＩＳＢ－０６０１にしたがって各４点ずつ測定した。

[0058] ・金属不純物濃度の測定

ＧＤＭＳ（グロー放電質量分析）法により、ＳｉＣ被膜中の金属不純物の分析を行い、その合計量を求めた。

[0059] ・異常粒子数の測定

光学顕微鏡及びレーザー顕微鏡を用いて試料表面を１００倍の倍率で５００画面観察し、高さが１０μｍを超える異常粒子の個数を数えた。

[0060] ・治具基材のポーラス層の有無の観察

サンプルの断面を光学顕微鏡を用いて５００倍の倍率で観察した。

[0061] ・Si_3N_4薄膜の形成試験

ＳｉＣ被膜が形成された治具に１２インチシリコンウエハを設置し、これを低圧ＣＶＤ装置にセットした。そして、Si_3N_4を成膜原料として、SiH_2Cl_2とNH_3とを、SiH_2Cl_2／NH_3＝１５／６０（モル比）で供給し、反応チャンバーの雰囲気温度７５０℃において２５ＰａでＳｉ$_3$Ｎ$_4$薄膜を形成した。

シリコンウエハにSi_3N_4薄膜を１００ｎｍ形成する毎に、シリコンウエハをＣＶＤ装置から取り出し、シリコンウエハ表面にレーザービームを照射してシリコンウエハ上全面のパーティクル数をカウントした。直径０．１μｍ以上のパーティクルの個数が５０個になった時点で成膜を停止し、その時の治具表面に形成されたSi_3N_4薄膜（デポジット膜）の膜厚を測定した。

[0062] （実施例１）

α型ＳｉＣ粉末を原料とし、ポリビニルアルコールをバインダとして、フィルタプレスにより成型体を形成し、これを焼成してＳｉＣ焼結体を得た。このＳｉＣ焼結体に溶融Ｓｉを含浸させ、Ｓｉ含浸ＳｉＣを得た。このＳｉ含浸ＳｉＣ材の支持溝部を機械加工することにより、１２インチウエハー用の治具基材であるＳｉＣボート基材を作製した。

次いで、このボート基材を減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、１０Ｐａの真空下で基材に含まれるガスを脱気した後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１０００℃に昇温した後、炉内へ水素ガスを導入して圧力を１３．２ｋＰａに６０分保持し、ダスト等のクリーニング処理を行った。

次いで、減圧熱ＣＶＤ炉を１５℃／分の昇温速度で加熱して炉内温度を１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を０．５ｋＰａに調整し、ＳｉＣ被覆形成用の原料ガスとしてCH_3SiCl_3を導入し、キャリヤガスとして水素ガスを導入した。CH_3SiCl_3は、キャリヤガスである水素ガスに対するモル比を１０％として供給した。以上の条件で１８０分成膜を行い、実施例１の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が２．４で、膜厚が５０μｍで、平均表面粗さＲａが２．４μｍで、金属不純物濃度が０．０２５ｐｐｍで、異常粒子数が０個／cm^2あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。また、アスペクト比の平均値は１．１で、底辺の最小長Ｌの平均値が３．５μｍであった。実施例１の治具のＳｉＣ被膜の膜表面側から撮影した光学顕微鏡写真を図１に示し、図１の側線Ａ－Ｂに沿った膜断面のプロファイルを図３に示す。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°））が０．７１であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が３５０であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が６．５μｍまで堆積可能であった。

[0063] （実施例２）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を１ｋＰａに調整し、実施例１と同様の条件で原料ガス及びキャリヤガスを供給し、９０分間成膜を行った。一度、冷却した後、再び実施例１と同一条件でク

リーニング処理を行った。その後、減圧熱ＣＶＤ炉を１５℃／分の昇温速度で加熱して１３５０℃まで昇温させた後、反応圧力を０．５ｋＰａに調整した。そして、実施例１と同様の条件で原料ガス及びキャリヤガスを供給して９０分間成膜を行い、実施例２の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が３．１で、膜厚が５０μｍで、平均表面粗さＲａが２．９μｍで、金属不純物濃度が０．００８ｐｐｍで、異常粒子数が０個／ｃｍ^{2}あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は１．５で、底辺の最小長Ｌの平均値が４．２μｍであった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が１．２２であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が７２０であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が６．８μｍまで堆積可能であった。

[0064] （実施例３）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を２．５ｋＰａに調整した。そして、実施例１と同様の条件で原料ガス及びキャリアガスを供給して１８０分間成膜を行い、実施例３の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．７で、膜厚が５０μｍで、平均表面粗さＲａが１．３μｍで、金属不純物濃度が０．０３２ｐｐｍで、異常粒子数が０個／ｃｍ^{2}あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状の

ＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は０．７で、底辺の最小長Ｌの平均値が１．０μｍであった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．３７であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が１２０であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が４．３μｍまで堆積可能であった。

[0065] （実施例４）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を１ｋＰａに減圧した。そして、ＳｉＣ被覆形成用の原料ガスとして$SiCl_4$とCH_4を導入し、キャリヤガスとして水素ガスを導入した。なお、$SiCl_4$及びCH_4は、キャリヤガスである水素ガスに対するモル比をそれぞれ１０％、３％として供給した。以上の条件で２００分間成膜を行い、実施例４の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．６で、膜厚が５０μｍで、平均表面粗さＲａが１．８μｍで、金属不純物濃度が０．０１５ｐｐｍで、異常粒子数が０個／cm^2あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は０．７で、底辺の最小長Ｌの平均値が１．１μｍであった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．６４であり、比率｛（Ｉ－３５°）

／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が２８０であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が４．５μｍまで堆積可能であった。

[0066] （実施例５）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を１ｋＰａに調整し、実施例４と同様の条件で原料ガス及びキャリヤガスを供給し、９０分間成膜を行った。一度、冷却した後、再び実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、１５℃／分の昇温速度で加熱して１３５０℃まで昇温させた後、反応圧力を１ｋＰａに調整した。そして、実施例４と同様に原料ガス及びキャリヤガスを導入し、９０分間成膜を行い、実施例５の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が２．１で、膜厚が５０μｍで、平均表面粗さＲａが２．９μｍで、金属不純物濃度が０．０１４ｐｐｍで、異常粒子数が０個／cm^2あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は１．０で、底辺の最小長Ｌの平均値が７．５μｍであった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が１．０８であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が６５０であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が５．２μｍまで堆積

可能であった。

[0067] （比較例１）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を１０ｋＰａに調整し、実施例１と同様の条件で原料ガス及びキャリヤガスを供給し、１８０分間成膜を行い、比較例１の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．３で、膜厚が６０μｍで、平均表面粗さＲａが１．０μｍで、金属不純物濃度が０．０２５ｐｐｍで、異常粒子数が０個／ｃｍ^{2}あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は０．２で、底辺の最小長Ｌの平均値が０．３であった。比較例１の治具のＳｉＣ被膜の膜表面側から撮影した光学顕微鏡写真を図４に示し、図４の側線Ａ－Ｂに沿った膜断面のプロファイルを図５に示す。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてβ型のみの構造となっていた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が５であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が２．５μｍまで堆積可能であった。

[0068] （比較例２）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１３８０℃まで昇温させた後、反応圧力を１ｋＰａに調整した。そして、実施例１と同様の条件で原料ガス及びキャリヤガ

スを供給し、９０分間成膜を行い、比較例２の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．３で、膜厚が６０μｍで、平均表面粗さＲａが３．２μｍで、金属不純物濃度が０．０２５ｐｐｍで、異常粒子数が２６個／ｃｍ^{2}あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は０．８で、底辺の最小長Ｌの平均値が３．１であった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．０３であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が３０であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層が見られた。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が２．９μｍまで堆積可能であった。

[0069] （比較例３）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２００℃まで昇温させた後、反応圧力を４ｋＰａに調整し、ＳｉＣ被覆形成用の原料ガスとして$SiCl_4$とCH_4を導入し、キャリヤガスとして水素ガスを導入した。なお、$SiCl_4$及びCH_4は、キャリヤガスである水素ガスに対するモル比をそれぞれ５％、１．６％として供給した。以上の条件で１８０分間成膜を行った。そして、治具表面に形成されたＳｉＣ被膜を、フッ硝酸（ＨＦ＝４．０ｍｏｌ％、ＨＮＯ３＝３．７ｍｏｌ％）で酸洗浄し、６０分間温水でシャワーリングして、比較例３の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．２で、膜厚が５５μｍで、平均表面粗さＲａが１．０μｍで、金属不純物濃度が

０．０１０ｐｐｍで、異常粒子数が０個／ｃｍ^{2}あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は０．３で、底辺の最小長Ｌの平均値が０．４μｍであった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．０２であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が４であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が２．８μｍまで堆積可能であった。

[0070] （比較例４）

実施例１と同様にして作製したＳｉＣボート基材を、減圧熱ＣＶＤ炉に入れ、実施例１と同一条件でクリーニング処理を行った。その後、炉内を１５℃／分の昇温速度で加熱して１２３０℃まで昇温させた後、反応圧力を３０ｋＰａに調整し、ＳｉＣ被覆形成用の原料ガスとして$SiCl_4$とCH_4を導入し、キャリヤガスとして水素ガスを導入した。なお、$SiCl_4$及びCH_4は、キャリヤガスである水素ガスに対するモル比をそれぞれ５％、１．６％として供給した。

以上の条件で１８０分間成膜を行い、比較例４の治具を製造した。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．３で、膜厚が５８μｍで、平均表面粗さＲａが２．０μｍで、金属不純物濃度が０．０１８ｐｐｍで、異常粒子数が０個／ｃｍ^{2}あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われていた。この角錐のアスペクト比の平均値は０．２で、底辺の最小長Ｌの平均値が０．３μｍであった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてα型とβ型

が混在していた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．０４であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が８であった。

また、断面の観察を行ったところ、治具基材表面にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が２．９μｍまで堆積可能であった。

[0071] （比較例５）

比較例１で作成した治具表面のＳｉＣ被膜を、＃２５０のＳｉＣ砥粒によりサンドブラスト処理を行った。

この治具の治具基材表面に形成されたＳｉＣ被膜は、表面積比が１．２で、膜厚が５５μｍで、平均表面粗さＲａが３．５μｍで、金属不純物濃度が０．０２５ｐｐｍで、異常粒子数が０個／cm^2あった。

また、ＳｉＣ被膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、角錐状の結晶子は見られなかった。

また、ＳｉＣ被膜のＸ線回折を行ったところ、結晶構造としてβ型のみの構造となっていた。そして、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０であり、比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が５であった。

また、断面の観察を行ったところ、SiC被膜と治具基材との界面（治具基材側）にポーラス層は見られなかった。

そして、この治具はSi_3N_4薄膜（デポジット膜）が２．７μｍまで堆積可能であった。

[0072] 以上の結果を表２，３にまとめて記す。

[0073]

[表2]

	膜厚（μm）	表面積比	平均表面粗さRa（μm）	アスペクト比	結晶子の底辺の最小長L（μm）	金属不純物濃度（ppm）
実施例1	50	2.4	2.4	1.1	3.5	0.025
実施例2	50	3.1	2.9	1.5	4.2	0.008
実施例3	50	1.7	1.3	0.7	1	0.032
実施例4	50	1.6	1.8	0.7	1.1	0.015
実施例5	50	2.1	2.9	1	7.5	0.014
比較例1	60	1.3	1	0.2	0.3	0.025
比較例2	60	1.3	3.2	0.8	3.1	0.025
比較例3	55	1.2	1	0.3	0.4	0.01
比較例4	58	1.3	2	0.2	0.3	0.018
比較例5	55	1.2	3.5	–	–	0.025

[0074] [表3]

	異常粒子数（個/cm^2）	X線回折		基材表面のポーラス層	Si_3N_4薄膜堆積可能膜厚（μm）
		比率(I-65° /I-60°)	比率{I-35° /(I-41° +I-65°)}		
実施例1	0	0.71	350	無し	6.5
実施例2	0	1.22	720	無し	6.8
実施例3	0	0.37	120	無し	4.3
実施例4	0	0.64	280	無し	4.5
実施例5	0	1.08	650	無し	5.2
比較例1	0	0	5	無し	2.5
比較例2	26	0.03	30	有り	2.9
比較例3	0	0.02	4	無し	2.8
比較例4	0	0.04	8	無し	2.9
比較例5	0	0	5	無し	2.7

[0075] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、２００９年１０月１４日出願の日本特許出願２００９－２３７５０２に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の半導体製造用治具を半導体製造工程における使用されるＣＶＤ装置において用いると、半導体ウエハ表面にSi_3N_4やポリシリコン等のデポジット膜を形成する際、治具表面にも不可避的にこれらのデポジット膜が形成されるが、このデポジット膜の膜厚が厚くなっても剥離し難くなり、パーティクル等の発生を効果的に防止でき、更には、治具に形成されたデポジット膜を除去するために要する洗浄頻度を低減できるので、半導体製造においての生産性を向上でき、有用である。

また、本発明の半導体製造用治具の製造方法によれば、治具基材とＳｉＣ膜との密着性が高められ、パーティクル等の発生を効果的に防止でき、更には、治具に形成されたデポジット膜を除去するために要する洗浄頻度を低減できる、良好な半導体製造用治具を製造でき、有用である。

請求の範囲

[請求項1] 半導体製造工程でのＣＶＤ装置に用いられる、治具基材と治具基材に形成されたＳｉＣ被膜を有する半導体製造用治具であって、

前記ＳｉＣ被膜は、表面が凹凸の無い平滑なものとみなして算出した見かけ上の表面積Ｓ１と、実際の表面積Ｓ２との表面積比（表面積Ｓ２／表面積Ｓ１）が、１．４～３．２である、半導体製造用治具。

[請求項2] 前記ＳｉＣ被膜は、表面が角錐状のＳｉＣ結晶子で覆われており、

前記ＳｉＣ結晶子は、角錐の高さＨと、角錐の底辺の最小長Ｌとのアスペクト比（高さＨ／底辺の最小長Ｌ）の平均値が０．５～１．５である、請求項１に記載の半導体製造用治具。

[請求項3] 前記ＳｉＣ被膜は、α型の結晶構造を少なくとも含み、Ｘ線回折により測定されるピークにおいて、

２θ＝５９．５°～６０．５°の範囲でのピーク強度（Ｉ－６０°）と、２θ＝６５°～６６°のピーク強度（Ｉ－６５°）との比率（Ｉ－６５°）／（Ｉ－６０°）が０．１以上であり、

２θ＝３５°～３６°の範囲でのピーク強度（Ｉ－３５°）と、２θ＝４１°～４２°の範囲でのピーク強度（Ｉ－４１°）及び２θ＝６５°～６６°のピーク強度（Ｉ－６５°）の和との比率｛（Ｉ－３５°）／［（Ｉ－４１°）＋（Ｉ－６５°）］｝が５０以上である、請求項１又は２に記載の半導体製造用治具。

[請求項4] 前記ＳｉＣ被膜は、表面を覆う角錐状のＳｉＣ結晶子の底辺の最小長Ｌの平均が０．５～１０．０μｍである、請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体製造用治具。

[請求項5] 前記ＳｉＣ被膜の厚みが２０～１５０μｍである、請求項１～４のいずれか１項に記載の半導体製造用治具。

[請求項6] 前記ＳｉＣ被膜の平均表面粗さＲａが０．５～３．０μｍである、請求項１～５のいずれか１項に記載の半導体製造用治具。

[請求項7] 前記ＳｉＣ被膜の金属不純物濃度が０．００５～０．５ｐｐｍであ

る、請求項１～６のいずれか１項に記載の半導体製造用治具。

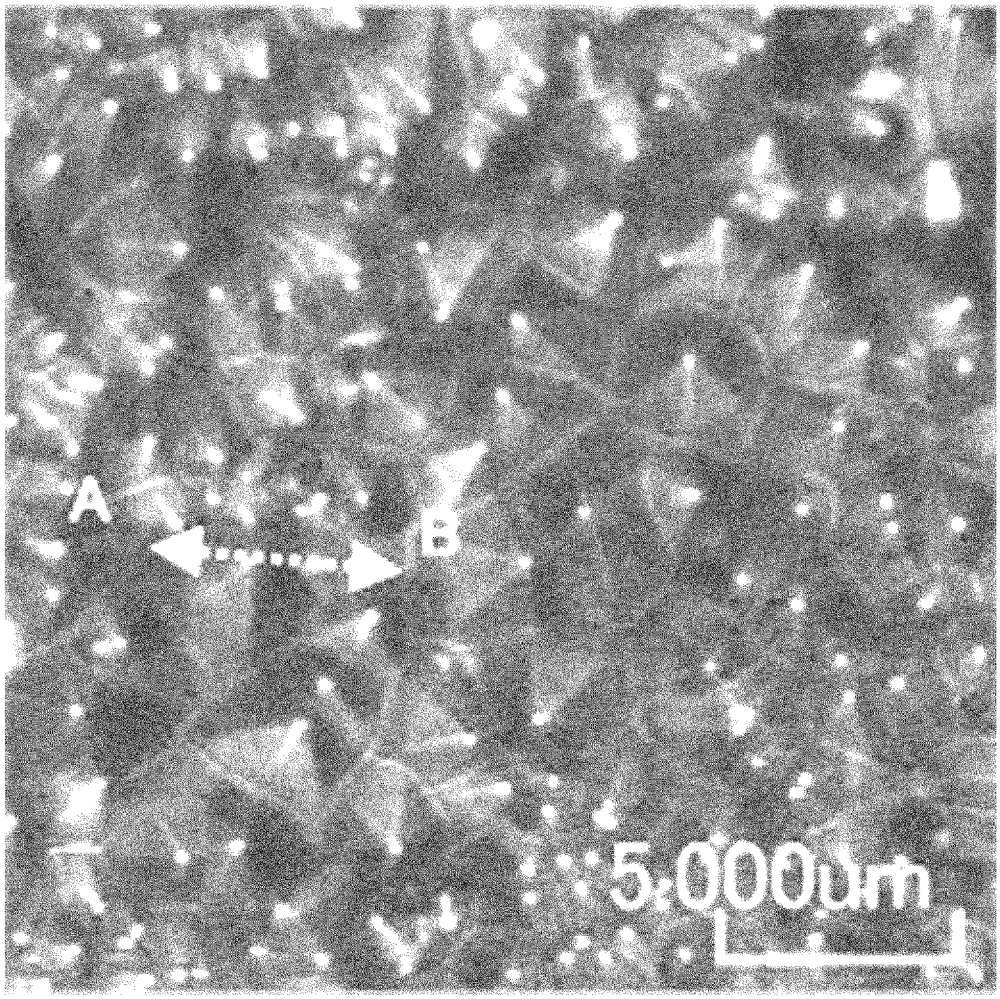
[請求項8] 前記ＳｉＣ被膜の異常粒子の数が１個／ｃｍ^{2}未満である、請求項１～７のいずれか１項に記載の半導体製造用治具。

[請求項9] 前記治具基材がＳｉ含浸ＳｉＣからなる、請求項１～８のいずれか１項に記載の半導体製造用治具。

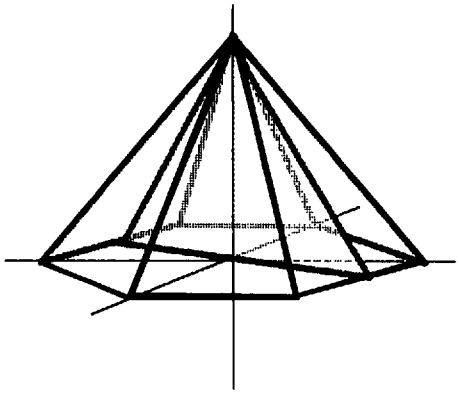
[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の半導体製造用治具の製造方法であって、

治具基材を収容したＣＶＤ装置内にＳｉＣ被膜を形成する原料化合物を導入し酸素ガス濃度が１００００ｐｐｍ以下の非酸素雰囲気中、１１００℃～１３５０℃、０．１ｋＰａ～２．６ｋＰａの条件下でＳｉＣ被膜を形成する、半導体製造用治具の製造方法。

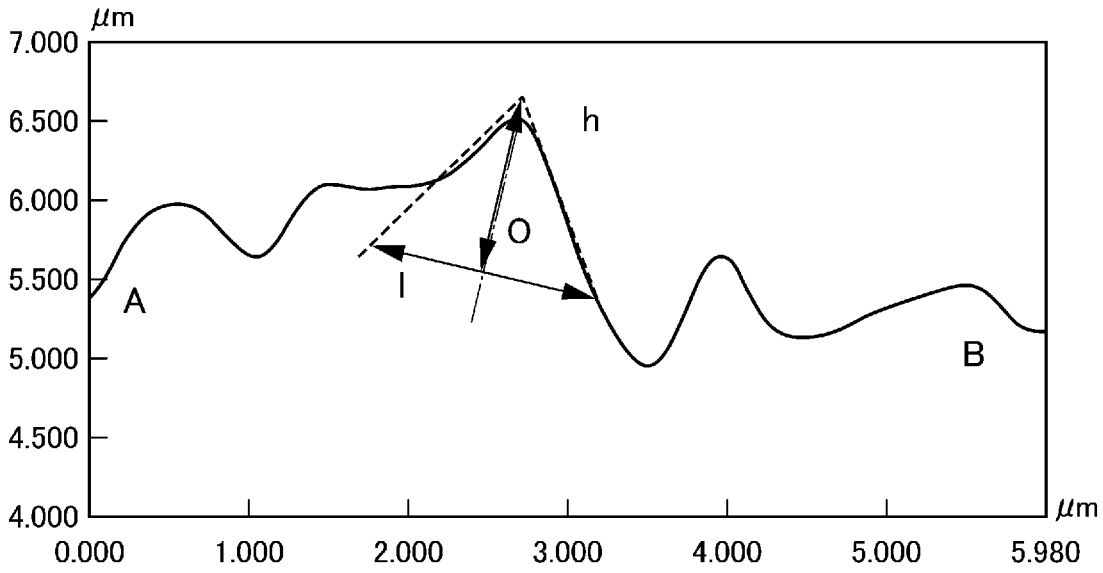
[図1]



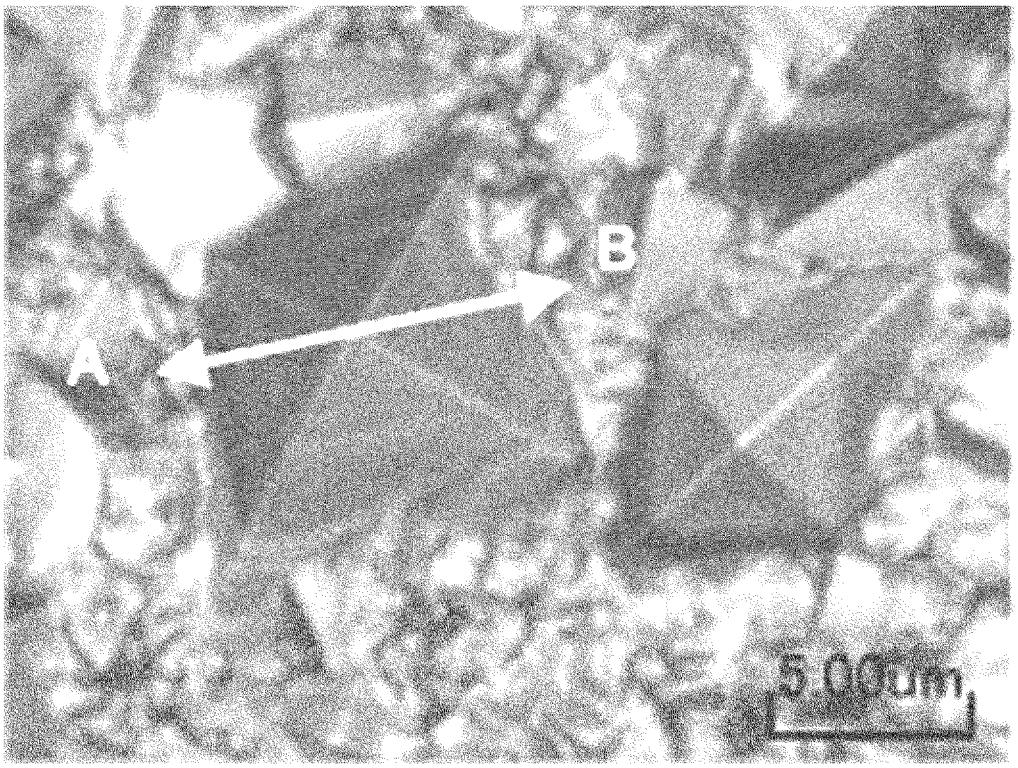
[図2]



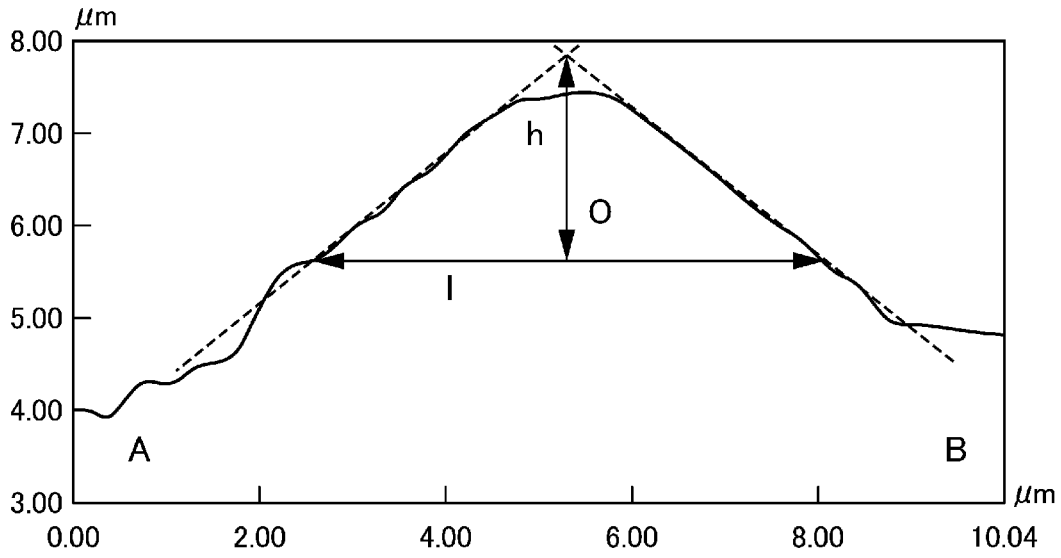
[図3]


μm
7.000
6.500
6.000
5.500
5.000
4.500
4.000
0.000
1.000
2.000
3.000
4.000
5.000
5.980
μm
h
O
I
A
B

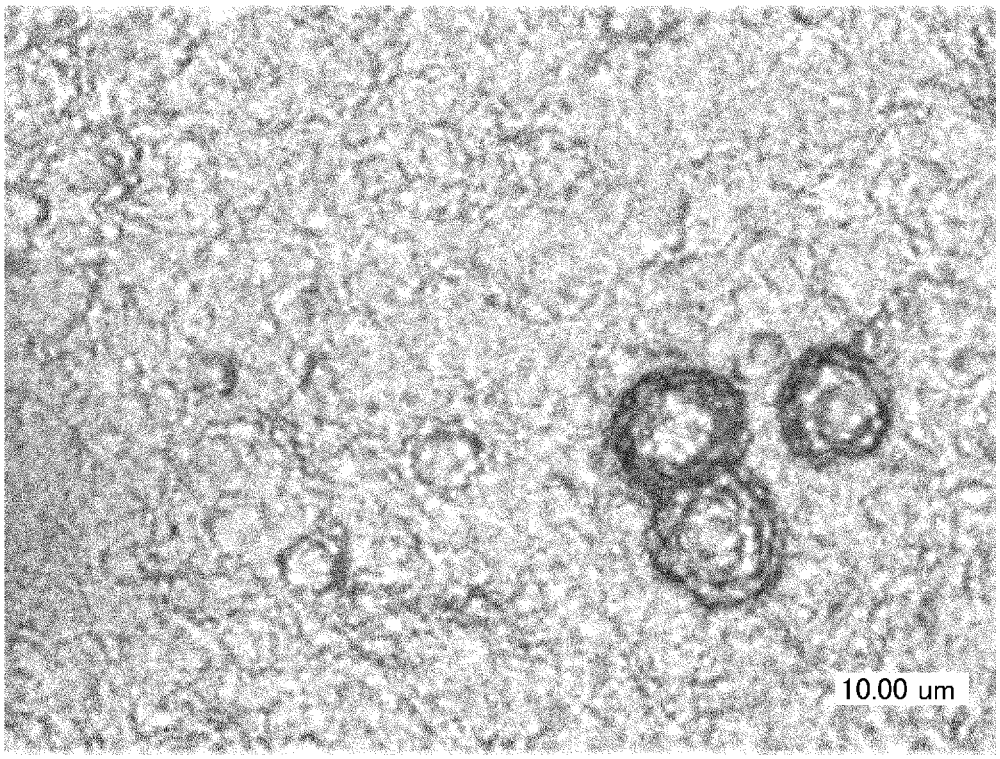
[図4]


B
A
5.00μm

[図5]


μm
8.00
7.00
6.00
5.00
4.00
3.00
h
O
I
A
B
μm
0.00
2.00
4.00
6.00
8.00
10.04

[図6]


10.00 um

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/068095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/31(2006.01)i, *C23C16/42*(2006.01)i, *C23C16/44*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L21/31, C23C16/42, C23C16/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-111686 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), paragraphs [0010] to [0052] (Family: none)	1,6 5,7
A	JP 2007-505509 A (Lam Research Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0022] to [0051] & US 2004/0238487 A1 & US 2007/0051699 A1 & US 2008/0014754 A1 & EP 1641719 A & WO 2004/108617 A2 & KR 10-2006-0012021 A & CN 1809513 A & CN 101343146 A	1-10
Y	JP 2002-97092 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), paragraphs [0010] to [0033] (Family: none)	5,7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 January, 2011 (04.01.11)	18 January, 2011 (18.01.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６８０９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/31(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/31, C23C16/42, C23C16/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-111686 A (東芝セラミックス株式会社) 2004.03.18, 【0010】～【0052】（ファミリーなし）	1,6
Y		5,7
A	JP 2007-505509 A (ラム　リサーチ　コーポレーション) 2007.03.08, 【0022】～【0051】 & US 2004/0238487 A1 & US 2007/0051699 A1 & US 2008/0014754 A1 & EP 1641719 A & WO 2004/108617 A2 & KR 10-2006-0012021 A & CN 1809513 A & CN 101343146 A	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．０１．２０１１	国際調査報告の発送日 １８．０１．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｒ　９０５５ 今井　淳一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2002-97092 A（東海カーボン株式会社）2002.04.02, 【0010】～【0033】（ファミリーなし）	5,7