

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4798693号
(P4798693)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int.Cl. F I
CO4B 35/50 (2006.01) CO4B 35/50
HO1L 21/3065 (2006.01) HO1L 21/302 IO1G

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-163378 (P2005-163378)	(73) 特許権者	507182807
(22) 出願日	平成17年6月3日(2005.6.3)		コバレントマテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2006-21990 (P2006-21990A)		東京都品川区大崎一丁目6番3号
(43) 公開日	平成18年1月26日(2006.1.26)	(74) 代理人	100101878
審査請求日	平成20年3月6日(2008.3.6)		弁理士 木下 茂
(31) 優先権主張番号	特願2004-168106 (P2004-168106)	(72) 発明者	村田 征隆
(32) 優先日	平成16年6月7日(2004.6.7)		愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷サイト内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	森田 敬司
			愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷サイト内
		(72) 発明者	櫻井 俊爾
			愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セラミックス株式会社 刈谷サイト内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

純度が99.9wt%以上のイットリア原料を用いて焼成された焼結体であり、かつ、結晶粒径の分布がD10:3~10µm、D90:13~30µmであり、金属微量成分の含有量が重量基準でSi:100ppm以下、Ca:20ppm以下であることを特徴とするプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品。

【請求項2】

結晶粒径の分布がD50:10~15µmであることを特徴とする請求項1記載のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品。

【請求項3】

高密度が4.90g/cm³以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品を製造する方法であって、

純度が99.9wt%以上、一次粒子径がD50:0.3~0.8µmのイットリア原料を造粒して成形し、成形体を大気中で仮焼した後、仮焼体を水素ガス雰囲気において1700~1850の温度で焼成することを特徴とするプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品の製造方法。

【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プラズマ処理装置のフォーカスリング、サセプター、クランプリング等として用いられるイットリア（酸化イットリウム： Y_2O_3 ）セラミックス部品及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、この種のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品としては、腐食ガスまたはそのプラズマを用いるウエハ処理プロセスにおいてウエハを保持するウエハ保持具であって、少なくともウエハ接触面が、金属微量成分の含有量が、重量基準で、Si：200ppm以下、Al：100ppm以下、Na、K、Ti、Cr、Fe、Niの総量：200ppm以下であり、かつ表面粗さがRaで0.5 μ m以下の酸化イットリウム焼結体で構成されているウエハ保持具が知られている（特許文献1参照）。

10

【0003】

上記ウエハ保持具は、所定の原料粉末をポリエチレンポット中に、イオン交換水、有機分散剤、有機バインダーおよび鉄芯入りナイロンボールとともに装入して24時間混合し、得られたスラリーをスプレードライヤーで乾燥し顆粒を作成して顆粒をCIP成形後、所定温度で焼成して、円盤状の焼結体を作製し、しかる後に、円盤状焼結体の上面を鏡面研磨して製造されている。

【0004】

上述したウエハ保持具は、半導体製造工程等に用いられるハロゲン含有ガスプラズマ等の腐食雰囲気に対する耐食性が高く、金属による汚染が生じ難いと共に、パーティクルが生じ難い、というものである。

20

【0005】

しかし、従来のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品及びその製造方法では、プラズマ処理装置で使用する場合、例えば、フッ素系、塩素系ガスを導入してプラズマを発生させ、シリコンウエーハをエッチングする際、高い耐プラズマ性を有すると共に、金属による汚染が生じ難い利点があるものの、イットリアセラミックス部品からダストが発生し、処理すべきシリコンウエーハに付着してパーティクル汚染を生じる不具合がある。

30

【0006】

イットリアセラミックス部品に微量の金属成分が含有していると、微量の金属成分は、イットリア結晶の結晶粒界に偏析し易い。

このような微量の金属成分を含有するイットリアセラミックス部品をプラズマ雰囲気に曝すと、金属成分は、プラズマ雰囲気においてイットリア結晶よりも腐食され易いため、結晶粒界から腐食が進行していく。そして、表面付近のイットリア結晶の粒界が腐食すると、イットリア結晶が脱落し、ダストとしてシリコンウエーハに付着するものである。

【特許文献1】特開2002-255647号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、ダストの発生を抑制して、処理すべき半導体のパーティクル汚染を格段に低減し得るプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品及びその製造方法の提供を課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品は、純度が99.9wt%以上のイットリア原料を用いて焼成された焼結体であり、かつ、結晶粒径の分布がD10：3~10 μ m、D90：13~30 μ mであり、金属微量成分の含有量が重量基準でSi：100ppm以下、Ca：20ppm以下であることを特徴とする。

50

ここで、D10、D90とは、任意のイットリアの結晶粒子100個における結晶粒径の小さい方から10番目、90番目ということである。

【0009】

前記イットリアセラミックス部品は、さらに、結晶粒径の分布がD50：10～15 μ mであることが好ましい。

ここで、D50とは、上記と同様に、任意のイットリアの結晶粒子100個における結晶粒径の小さい方から50番目ということである。

【0010】

一方、嵩密度は、4.90 g/cm³以上であることが好ましい。

【0012】

又、本発明のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品の製造方法は、純度が99.9wt%以上、一次粒子径がD50：0.01～1 μ mのイットリア原料を造粒して成形し、成形体を大気中で仮焼した後、仮焼体を水素ガス雰囲気において1700～1850の温度で焼成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明のプラズマ処理装置用イットリアセラミックス部品及びその製造方法によれば、プラズマ雰囲気におけるイットリアセラミックスの侵食は結晶粒界から進むが、イットリア結晶粒子が大きくなることにより、その結晶粒界の長さが長くなり、結晶粒子の脱落が少なくなるので、ダストの発生を大幅に抑制して、処理すべき半導体のパーティクル汚染を格段に低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

イットリア原料の純度が、99.9wt%未満であると、目的とする4.90 g/cm³以上の嵩密度が得られない。

イットリア原料の純度は、99.95wt%以上がより好ましい。

【0015】

イットリアの結晶粒界のD10が、3 μ m未満であると、プラズマ処理装置内での使用中にダストが発生し易い。一方、10 μ mを超えると、強度が低下する。

イットリアの結晶粒径のD10は、5～7 μ mがより好ましい。

又、イットリアの結晶粒径のD90が、13 μ m未満であると、プラズマ処理装置内で使用中にダストが発生し易い。一方、30 μ mを超えると、イットリアセラミックスの強度が低下する。

イットリアの結晶粒径のD90は、15～25 μ mがより好ましい。

【0016】

一方、嵩密度が、4.90 g/cm³未満であると、焼結体内の残留気泡が多く、プラズマ処理装置内での使用中、例えば、半導体をエッチングする際に、残留気泡に起因する結晶粒界からのエッチングが起こり易く、ダストの発生の原因となる。

嵩密度は、4.95 g/cm³以上がより好ましい。

【0017】

又、金属微量成分の含有量は、重量基準でSi（シリコン）が100ppmを超え、かつ、Ca（カルシウム）が20ppmを超えると、プラズマ処理装置内での使用中、例えば、半導体をエッチングする際に、不純物に起因するダストが発生し易くなる。

金属微量成分の含有量は、重量基準でSi：50ppm以下、Ca：10ppm以下がより好ましい。

【0018】

又、イットリア原料の一次粒子径のD50が0.01 μ m未満であると、製造する際に取り扱いが困難になる、焼成時の収縮量が安定しない、等の不具合が生じる。一方、1 μ mを超えると、目的とする4.90 g/cm³以上の嵩密度が得られない。

イットリア原料の一次粒子径のD50は、0.3～0.8 μ mがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】

イットリア原料の造粒は、スプレードライヤーにより行うことが好ましい。

【0020】

成形は、CIP（冷間静水圧プレス）により行うことが好ましい。

【0021】

成形体の仮焼温度は、800～1200 が好ましい。

成形体の仮焼温度が、800 未満であると、脱脂が不十分であったり、その後の取扱に耐えられる強度が得られない。一方、1200 を超えると、大気からの汚染が多くなり、仮焼体の純度が低下する。

【0022】

仮焼体の焼成温度が、1700 未満であると、目的とする 4.90 g/cm^3 以上の嵩密度が得られない。一方、1850 を超えると、焼結体の強度が低下する。

仮焼体の焼成温度は、1750～1820 がより好ましい。

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

[実施例1]

まず、純度が99.9wt%のイットリア原料を粉碎して一次粒子径のD50が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ のイットリア原料粉末を得、このイットリア原料粉末に2wt%のバインダー成分（PVA：ポリビニルアルコール）を添加し、スプレードライヤーにより造粒した後、造粒粉をCIPによって 1500 kgf/cm^2 の圧力で成形して成形体を得た。

次に、成形体を大気中において900 の温度で仮焼（脱脂）した後、仮焼体を水素ガス（ H_2 ）雰囲気において1800 の温度で焼成して焼結体とした（表1参照）。

【0024】

得られた焼結体（イットリアセラミックス）の結晶粒をマイクロスコープで観察し、結晶粒径の分布を測定（任意の100個の結晶粒の粒径を測定）したところ、D10： $7\text{ }\mu\text{m}$ 、D50： $10\text{ }\mu\text{m}$ 、D90： $15\text{ }\mu\text{m}$ であった（表1参照）。

又、焼結体の嵩密度は、 4.97 g/cm^3 であり、かつ、その含有金属は、Si：25ppm、Ca：5ppmであった（表1参照）。

【0025】

次いで、上記焼結体を用いてフォーカスリング（イットリアセラミックス部品）を作製し、このフォーカスリングを使用して直径200mmのシリコンウエーハのプラズマ処理を行った場合のシリコンウエーハ上のダスト数は、2個であった（表1参照）。

【0026】

[実施例2]

実施例1と同様にして成形体を得た後、成形体を大気中において900 の温度で仮焼（脱脂）した後、仮焼体を水素ガス（ H_2 ）雰囲気において1810 の温度で焼成して焼結体とした（表1参照）。

【0027】

得られた焼結体（イットリアセラミックス）の結晶粒をマイクロスコープで観察し、結晶粒径の分布を測定（任意の100個の結晶粒の粒径を測定）したところ、D10： $7\text{ }\mu\text{m}$ 、D50： $15\text{ }\mu\text{m}$ 、D90： $25\text{ }\mu\text{m}$ であった（表1参照）。

又、焼結体の嵩密度は、 4.98 g/cm^3 であり、かつ、その含有金属は、Si：25ppm、Ca：5ppmであった（表1参照）。

【0028】

次いで、上記焼結体を用いてフォーカスリング（イットリアセラミックス部品）を作製し、このフォーカスリングを使用して直径200mmのシリコンウエーハのプラズマ処理を行った場合のシリコンウエーハ上のダスト数は、1個であった（表1参照）。

【0029】

10

20

30

40

50

[比較例 1]

純度が 99.9 wt % のイットリア原料を粉砕して一次粒子径の D50 が 1.0 μm のイットリア原料粉末を得、このイットリア原料粉末を用いる他は実施例と同一条件で焼結体を製造した (表 1 参照)。

【 0030 】

得られた焼結体は、嵩密度が 4.85 g/cm^3 であると共に、その結晶粒径の分布を実施例と同様にして測定したところ、D10 : 2 μm 、D50 : 4 μm 、D90 : 6 μm であった (表 1 参照)。

【 0031 】

次に、上記焼結体を用いてフォーカスリングを作製し、このフォーカスリングを使用して直径 200 mm のシリコンウエーハのプラズマ処理を行った場合のシリコンウエーハ上のダスト数は、15 個であった (表 1 参照)。

10

20

30

40

【 0032 】

【表 1】

	製造条件			焼結体性状				ダスト数 (個/ウエーハ)		
	原料純度 (Wt%)	原料の粒径 D50 (μm)	添加剤	焼成条件	Si含有量 (ppm)	高密度 (g/cm^3)	結晶粒径 D10 (μm)		結晶粒径 D50 (μm)	結晶粒径 D90 (μm)
実施例 1	99.9	0.7	—	水素 1800°C	25	4.97	7	10	15	2
実施例 2	99.9	0.7	—	水素 1810°C	25	4.98	7	15	25	1
比較例 1	99.9	1.0	—	水素 1800°C	25	4.85	2	4	6	15
比較例 2	99.9	0.7	—	大気 1700°C	25	4.90	2	4	7	25
比較例 3	99.9	0.7	Si:200ppm	水素 1800°C	150	4.97	10	16	25	10

【0033】

[比較例 2]

実施例と同様にして仮焼体を得た後、仮焼体を大気中において 1700 の温度で焼成して焼結体とした(表 1 参照)。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

得られた焼結体は、嵩密度が 4.90 g/cm^3 であると共に、その結晶粒径の分布を実施例と同様にして測定したところ、 $D10 : 2 \mu\text{m}$ 、 $D50 : 4 \mu\text{m}$ 、 $D90 : 7 \mu\text{m}$ であった（表1参照）。

【 0 0 3 5 】

次に、上記焼結体を用いてフォーカスリングを作製し、このフォーカスリングを使用して直径 200 mm のシリコンウエーハのプラズマ処理を行った場合のシリコンウエーハ上のダスト数は、 25 個であった（表1参照）。

【 0 0 3 6 】

[比較例 3]

10
先ず、実施例1と同様にしてイットリア原料粉末を得、このイットリア原料粉末に $2 \text{ wt}\%$ のバインダー成分（PVA）及び焼結助剤としてのSi成分を重量換算で 200 ppm （Siとして）を添加した後、実施例と同様にして成形体、仮焼体及び焼結体とした（表1参照）。

【 0 0 3 7 】

得られた焼結体は、嵩密度が 4.97 g/cm^3 であると共に、その結晶粒径の分布を実施例と同様にして測定したところ、 $D10 : 10 \mu\text{m}$ 、 $D50 : 16 \mu\text{m}$ 、 $D90 : 25 \mu\text{m}$ であり、かつ、金属微量成分の含有量は、重量基準で $\text{Si} : 150 \text{ ppm}$ であった（表1参照）。

【 0 0 3 8 】

20
次に、上記焼結体を用いてフォーカスリングを作製し、このフォーカスリングを使用して直径 200 mm のシリコンウエーハのプラズマ処理を行った場合のシリコンウエーハ上のダスト数は、 10 個であった（表1参照）。

フロントページの続き

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2002-068838(JP,A)
特開平04-164810(JP,A)
特開2003-089578(JP,A)
特開昭63-123813(JP,A)
特開平06-211573(JP,A)
特開2002-255647(JP,A)
特開2004-269350(JP,A)
国際公開第2005/009919(WO,A1)
佃康夫、牟田明德, Y2O3焼結体の研究, 窯業協会誌, 1976年, 第84巻, 第3号, 第1
41~147ページ

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B35/42-35/51
H01L21/3065
C01F17/00
Science Direct