

(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2010-64937

(P2010-64937A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/50 (2006.01)</b>	CO4B 35/50	5FO04
<b>HO1L 21/3065 (2006.01)</b>	HO1L 21/302 1O1G	5FO45
<b>HO1L 21/205 (2006.01)</b>	HO1L 21/205	
<b>HO5H 1/46 (2006.01)</b>	HO5H 1/46 R	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-234552 (P2008-234552)	(71) 出願人	507182807 コバレントマテリアル株式会社 東京都品川区大崎一丁目6番3号
(22) 出願日	平成20年9月12日 (2008.9.12)	(74) 代理人	100101878 弁理士 木下 茂
		(74) 代理人	100113561 弁理士 石村 理恵
		(72) 発明者	渡邊 敬祐 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 コバレ ントマテリアル株式会社刈谷事業所内
		(72) 発明者	村田 征隆 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 コバレ ントマテリアル株式会社刈谷事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置用セラミックス

## (57) 【要約】

【課題】ハロゲン系腐食性ガス、プラズマ等に対する耐食性に優れ、低抵抗化が図られ、かつ、ハロゲンプラズマプロセスでも、該セラミックスの構成原料に起因する不純物金属汚染を抑制することができ、半導体・液晶製造用等のプラズマ処理装置の構成部材に好適に使用することができるプラズマ処理装置用セラミックスを提供する。

【解決手段】イットリアに、酸化セリウムがイットリアに対して3重量%以上30重量%以下、五酸化ニオブがイットリアに対して3重量%以上50重量%以下添加され、還元雰囲気下で焼成されたセラミックスであり、開気孔率が1.0%以下であるセラミックスを用いる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イットリアに、酸化セリウムがイットリアに対して 3 重量%以上 30 重量%以下、五酸化ニオブがイットリアに対して 3 重量%以上 50 重量%以下添加され、還元雰囲気下で焼成されたセラミックスであり、開気孔率が 1.0%以下であることを特徴とするプラズマ処理装置用セラミックス。

## 【請求項 2】

25 での体積抵抗率が  $5 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ 以下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セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体や液晶製造用エッチャー、CVD装置等のプラズマ処理装置の構成部材に好適に用いられるプラズマ処理装置用セラミックスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体製造装置のうち、プラズマプロセスが主流であるエッチング工程、CVD成膜工程、レジストを除去するアッシング工程における装置の部材は、反応性の高いフッ素、塩素等のハロゲン系腐食性ガスに曝される。

このため、上記のような工程でハロゲンプラズマに曝される部材には、高純度アルミナ、窒化アルミニウム、イットリア、YAG等のセラミックスが用いられている。

20

## 【0003】

これらの中でも、プラズマ処理装置においては、ハロゲンガス等の腐食性ガスやプラズマに対する耐食性の高い材料として、特に、イットリアやYAG等のセラミックスが用いられ、例えば、アルミニウムまたはアルミナセラミックス上にイットリア溶射膜を形成したも等、表面の耐食性を向上させた部材が広く使用されていた。

## 【0004】

イットリアは、フッ素ガスと反応して、主に  $\text{YF}_3$  (融点  $1152^\circ\text{C}$ ) を生成し、また、塩素系ガスと反応して  $\text{YCl}_3$  (融点  $680^\circ\text{C}$ ) を生成する。これらのハロゲン化合物は、従来から半導体製造装置部材に用いられている材質である石英ガラス、アルミナ、窒化アルミニウム等との反応により生成される  $\text{SiF}_4$  (融点  $-90^\circ\text{C}$ )、 $\text{SiCl}_4$  (融点  $-70^\circ\text{C}$ )、 $\text{AlF}_3$  (融点  $1040^\circ\text{C}$ )、 $\text{AlCl}_3$  (融点  $178^\circ\text{C}$ ) 等のハロゲン化合物よりも融点が高い。このため、イットリアは、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに曝された場合であっても、安定した高い耐食性を示す。

30

## 【0005】

しかしながら、一般的なセラミックスは、いずれも、体積抵抗率が  $10^{14} \cdot \text{cm}$ 以上と高く、帯電しやすいため、反応生成物を引き寄せて、パーティクル発生の原因となったり、異常放電が起きたりする等の課題を有していた。

## 【0006】

これに対しては、イットリアセラミックスの体積抵抗率を低くする目的で、金属や導電性を示す酸化チタン、酸化タングステン等の金属酸化物、窒化チタン等の金属窒化物、炭化チタン、炭化タングステン、炭化ケイ素等の金属炭化物等を添加する等の方法が考えられる(例えば、特許文献1参照)。

40

## 【0007】

【特許文献1】特開2007-217217号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、上記のような金属を添加したセラミックスは、耐プラズマ性に劣ったり、また、プラズマ処理装置の部材として用いた場合、半導体製造工程において汚染源とな

50

る元素を含んでいたりするため、使用条件によっては好ましくない場合もあった。

【0009】

さらに、近年、デバイスの高性能化および微細化に伴い、高真空高密度プラズマの採用が進み、耐プラズマ性やコンタミネーションの抑制の要求も一層厳しくなっている。

金属元素のコンタミネーションは、半導体においては汚染源となり得るものであり、その影響の程度は、元素ごとに異なる。例えば、Zr、Ta等は、 $10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>オーダーまで、Na、Mg、Ca、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Al等は、 $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>オーダーまでが許容範囲とされている。Y（イットリウム）は、プロセスによっては、規制元素とされたり、また、Yのみが特に多い傾向となったりすることは好ましくないとされる場合もある。

10

【0010】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、ハロゲン系腐食性ガス、プラズマ等に対する耐食性に優れ、低抵抗化が図られ、かつ、ハロゲンプラズマプロセスでも、該セラミックスの構成原料に起因する不純物金属汚染を抑制することができ、半導体・液晶製造用等のプラズマ処理装置の構成部材に好適に使用することができるプラズマ処理装置用セラミックスを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明に係るプラズマ処理装置用セラミックスは、イットリアに、酸化セリウムがイットリアに対して3重量%以上30重量%以下、五酸化ニオブがイットリアに対して3重量%以上50重量%以下添加され、還元雰囲気下で焼成されたセラミックスであり、開気孔率が1.0%以下であることを特徴とする。

20

このように、イットリアセラミックスに、酸化セリウムおよび五酸化ニオブを添加することにより、耐プラズマ性を維持しつつ、低抵抗化を図り、かつ、該セラミックスの構成原料に起因する不純物金属汚染を抑制することができる。

【0012】

前記セラミックスは、25 での体積抵抗率が $5 \times 10^{11}$  ・cm以下であることが好ましい。

このような低抵抗セラミックスであれば、プラズマプロセスにおける帯電によるパーティクルの発生をより効果的に抑制することができる。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明に係るプラズマ処理装置用セラミックスは、ハロゲン系ガスまたはそれらのプラズマ等に対する耐食性に優れ、低抵抗化が図られ、かつ、ハロゲンプラズマプロセスにおいても、該セラミックスの構成原料に起因する不純物汚染を抑制することができるため、半導体や液晶等の製造工程におけるプラズマ処理装置の構成部材に好適に用いることができ、ひいては、後の工程において製造される半導体チップ等の歩留まり向上に寄与し得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

40

以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明に係るプラズマ処理装置用セラミックスは、イットリアに、酸化セリウムおよび五酸化ニオブが添加され、還元雰囲気下で焼成されたセラミックスであり、開気孔率が1.0%以下であることを特徴とするものである。

前記酸化セリウムの添加量は、イットリアに対して3重量%以上30重量%以下であり、また、前記五酸化ニオブの添加量は、イットリアに対して3重量%以上50重量%以下である。

すなわち、本発明に係るセラミックスは、耐プラズマ性を有するイットリアに、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)および五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)が所定量添加されたセラミックス焼成体である。

50

## 【 0 0 1 5 】

耐プラズマ性に優れたセラミックスを得るためには、イットリアへの添加剤は、イットリアが有する優れた耐プラズマ性を損なわせたり、半導体製造上、好ましくない不純物元素を含んでいたりしてはならない。

具体的には、K、Na等のアルカリ金属、Ni、Cu、Fe等の重金属は、半導体の汚染物質とされ、好ましくない。

これに対して、酸化セリウムおよび五酸化ニオブの添加は、イットリアセラミックスの体積抵抗率の低下を図り、また、ハロゲンプラズマプロセスにおいても、該セラミックスの構成原料に起因する不純物金属汚染を抑制する上で効果的である。

また、酸化セリウムおよび五酸化ニオブの添加により、ハロゲンプラズマプロセスにおいて、被処理半導体に対するYの突出したコンタミネーションを抑制することができ、また、Y、CeおよびNbの各コンタミネーション量も制御することが可能となる。

10

## 【 0 0 1 6 】

前記五酸化ニオブの添加量は、イットリアに対して3重量%以上50重量%以下とする。

前記添加量が50重量%を超える場合、耐プラズマ性が著しく低下し、プラズマ処理装置の部材に用いた際、セラミックスの消耗によるパーティクルの発生が多くなる。

一方、前記添加量が3重量%未満である場合、体積抵抗率の低下効果が十分に得られない。

前記添加量は、15重量%以上であれば、X線回折測定(XRD)においてNbのピークが検出され、体積抵抗率の低下が促進されるため、より好ましい。

20

## 【 0 0 1 7 】

また、前記セラミックスに酸化セリウムを添加することにより、焼成時に粒成長を制御し、融点を低下させ、緻密な焼成体を得ることが可能となる。

前記酸化セリウムの添加量は、3重量%以上30重量%以下であることが好ましい。

前記添加量が3重量%未満である場合、上記のような酸化セリウムの添加による効果が十分に得られない。

一方、前記添加量が30重量%を超える場合、粒成長を制御する効果が得られず、セラミックス中で酸化セリウムの偏析が生じ、この偏析部がプラズマにより選択的にエッチングされやすくなり、耐プラズマ性の低下を招くこととなる。

30

## 【 0 0 1 8 】

本発明に係るセラミックスは、例えば、水素雰囲気や5vol%水素含有窒素雰囲気等の還元雰囲気下で焼成することにより得られる。

還元雰囲気下での焼成により、五酸化ニオブが焼成中に還元されて、金属ニオブとして焼成体中に存在し、低抵抗化に寄与する。

## 【 0 0 1 9 】

また、前記セラミックスは、開気孔率が1.0%以下であることが好ましい。

前記開気孔率が1.0%を超える場合、該セラミックスをプラズマ処理装置の部材に用いた際、気孔に起因するエッチングの進行が加速され、パーティクルが発生しやすくなる。

40

## 【 0 0 2 0 】

また、前記セラミックスは、25mm<sup>2</sup>での体積抵抗率が $5 \times 10^{11}$ Ω・cm以下であることが好ましい。

前記体積抵抗率が $5 \times 10^{11}$ Ω・cmを超える場合、該セラミックスは、帯電しやすく、プラズマ処理装置の部材に用いた際、プラズマ処理装置におけるプラズマ発生の妨げや不均一化を防止することは困難であり、また、パーティクルの発生も十分に抑制されない。

## 【 0 0 2 1 】

上記のような本発明に係るセラミックスは、純度99%以上のイットリア粉末に、純度99%以上の酸化セリウム粉末を前記イットリア粉末に対して3重量%以上30重量%以

50

下と、純度99%以上の五酸化ニオブ粉末を前記イットリア粉末に対して3重量%以上50重量%以下添加し、成形後、還元雰囲気下で焼成することにより得ることができる。具体的な製造方法は、下記実施例に示すとおりである。

#### 【0022】

本発明に係るセラミックスの組成成分であるイットリア、酸化セリウムおよび五酸化ニオブの各原料は、いずれも、純度99%以上の高純度の粉末を用いることが好ましい。

純度99%未満である場合は、十分に緻密化したセラミックスが得られず、また、プラズマ処理装置の部材に用いた際に、原料中の不純物に起因するパーティクルの発生を招くおそれがある。

なお、上記原料粉末に対しては、必要に応じて、バインダ等の焼結助剤を添加してもよい。

#### 【0023】

また、焼成温度は、1600~1900 であることが好ましく、より好ましくは、1700~1850 である。

前記焼成温度が1600 未満である場合、セラミックス中に気孔が多く残留し、十分に緻密化された焼結体を得られない。

一方、焼成温度が1900 を超える場合、結晶粒子の異常粒成長が起きやすくなり、強度が低下する。

#### 【0024】

上記のようにして得られる本発明に係るプラズマ処理装置用イットリアセラミックスは、耐プラズマ性に優れ、該部材の破損やエッチングによるパーティクルの発生が抑制され、また、低抵抗化が図られていることから、特に、半導体ウェーハ表面の成膜工程等における、 $CCl_4$ 、 $BCl_3$ 、 $HBr$ 、 $CF_4$ 、 $C_4F_8$ 、 $NF_3$ 、 $SF_6$ 等のハロゲン化合物プラズマガス、腐食性の強い $ClF_3$ セルフクリーニングガスを用いる装置部材や、 $N_2$ や $O_2$ を用いたスパッタ性の高いプラズマによりエッチングされやすい部材に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0025】

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]

純度99.9%のイットリア粉末(平均粒径1~10 $\mu m$ )を純水中に攪拌しながら分散させ、純度99.9%の酸化セリウム( $CeO_2$ )粉末(平均粒径0.5~2.0 $\mu m$ )3重量%と、純度99.9%の五酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )粉末(平均粒径0.3~3.0 $\mu m$ )4重量%を添加し、ボールミルにて5時間混合攪拌して均一に分散させ、スラリーを調製した。

このスラリーをスプレードライヤにて造粒し、得られた造粒粉を冷間静水圧プレス(CIP)にて1.5t/cm<sup>2</sup>で加圧成形した。

得られた成形体を、水素雰囲気下で、1750 で焼成し、セラミックス焼成体を得た。

#### 【0026】

#### [実施例2~6、比較例1~6]

酸化セリウム添加量、五酸化ニオブ添加量、焼成雰囲気を下記表1の実施例2~6、比較例1~6に示す条件とし、それ以外については実施例1と同様にして、セラミックス焼成体を作製した。

#### 【0027】

10

20

30

40

【表 1】

	CeO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 添加量 (wt%)	焼成 雰囲気
実施例 1	3	4	水素
実施例 2	16	17	水素
実施例 3	29	11	水素
実施例 4	15	7	水素
実施例 5	18	40	水素
実施例 6	25	48	水素
比較例 1	10	2	水素
比較例 2	5	55	水素
比較例 3	20	20	水素
比較例 4	2	5	水素
比較例 5	35	10	水素
比較例 6	16	17	大気

10

20

30

## 【0028】

上記実施例および比較例で得られた焼結体について、下記に示す方法により、各種物性評価を行った。

開気孔率測定は、JIS R 1634 準拠により行った。

抵抗率測定は、JIS C 2141 準拠により、室温(25 )にて行った。

## 【0029】

さらに、前記焼成体により、シャワープレートを作製し、これを用いて、RIE方式のエッチング装置(使用ガス:CF<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>)にて、直径8インチのシリコンウェーハのプラズマ処理を行った後、ウェーハ上におけるY、CeおよびNbのコンタミネーションを検出し、その量を測定した。

測定はICP-MSにて行い、また、XRDによりNb相の確認を行った。

これらの測定結果を表2にまとめて示す。

40

## 【0030】

【表 2】

	開気孔率 (%)	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Nb 相	コンタミネーション量 ( $\times 10^{11} \text{atoms/cm}^2$ )		
				Y	Ce	Nb
実施例 1	0.1	$4.0 \times 10^{11}$	—	4	0.5	0.01
実施例 2	0.1	$7.9 \times 10^{10}$	有	2	1.0	0.08
実施例 3	0.1	$2.8 \times 10^{11}$	—	2	2.0	0.05
実施例 4	0.1	$3.2 \times 10^{11}$	—	3	0.7	0.05
実施例 5	0.2	$5.4 \times 10^9$	有	2	1.2	0.3
実施例 6	0.5	$2.8 \times 10^8$	有	2	3.0	0.4
比較例 1	0.1	$1.3 \times 10^{15}$	—	3	0.8	0.03
比較例 2	0.8	$2.5 \times 10^8$	有	7	0.3	3.0
比較例 3	1.6	$9.3 \times 10^{10}$	有	6	5.0	0.8
比較例 4	0.2	$7.8 \times 10^{11}$	—	9	0.6	0.08
比較例 5	0.3	$8.0 \times 10^{11}$	—	7	9.0	0.5
比較例 6	0.9	$2.3 \times 10^{16}$	—	4	2.0	0.2

10

20

30

## 【0031】

表 2 に示したように、本発明に係るセラミックス（実施例 1 ～ 6）は、開気孔率が低く、体積抵抗率も低減されていることが認められた。さらに、プラズマ処理装置の部材に使用した場合、耐プラズマ性に優れ、Y、Ce および Nb の各コンタミネーションも抑制されることが認められた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 松本 慎太郎

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 コバレントマテリアル株式会社刈谷事業所内

Fターム(参考) 5F004 AA16 BA04 BB29 BC03 BD04 DA01 DA26 DB01

5F045 AA08 EC05 EF05 EF11