低発塵性コーティング技術

清原 正勝^{*1}・鳩野 広典^{*2}・岩澤 順一^{*1}

A New Plasma Resistant Coating Reducing Particle Generations

Masakatsu KIYOHARA^{*1}, Hironori HATONO^{*2} and Junichi IWASAWA^{*1}^{*1}Advanced Ceramics Engineering, Advanced Ceramics Div. TOTO LTD, 10, Tajirizaki, Nakatsu-City OITA-Pref, 879-0124, Japan^{*2}Material Research Dept., Research Institute, TOTO LTD, 2-8-1, Honson Chigasaki-City KANAGAWA-Pref, 253-8577 Japan

(Received March 13, 2010, Accepted July 14, 2010)

Aerosol Deposition Method (ADM) is a new technology of ceramics film deposition. Using this method, we can deposit various ceramics thick films (one-several hundreds micrometer of thickness) on metal, glass and ceramics substrates. It's normal temperature process and doesn't require any heating expedient. Films have dense nano-crystalline structure, good adhesion on many substrate and good mechanical properties. For several years we have been developing this process. In this paper, overview of application to semiconductor manufacturing equipment parts by ADM was reported.

1. はじめに

トランジスタが発見されてから50年以上が経過し、半導体産業の歴史も半世紀に及んでいる。この間の技術進歩はめざましく、ICからLSI、超LSIへと、高密度化、高集積化が次々と達成されてきた。半導体産業といえばすべての産業の中で、最も先端的な製造技術によって製品を生み出す分野であり、それを生み出しているのが半導体製造装置である¹⁾。

半導体製造装置は、半導体デバイスを製造するために必要な「装置」であり、言い換えると「ツール(道具)」である。このツールが最先端でなければ、最先端のデバイスを生み出すこともできない。

近年の半導体デバイス製造においては、微細加工技術の進歩と基板の大口径化技術開発により、デバイスの高集積化と低コスト化が推し進められている。この中で、装置構成部材から発生するコンタミネーションが、デバイス性能を劣化させ、寿命の短い部品は生産性を低下させデバイスの低コスト化の妨げになる。このことから装置構成部材においては、高純度化・長寿命化等の向上が求められている。

Table 1に、半導体製造装置に应用されている代表的なセ

ラミック材料をまとめた²⁾。

これらの用途を見てみると、セラミックスの持つ軽い・硬い・強いといった機械的物性の応用だけではなく、プラズマ耐食性やメタルコンタミフリーといったデバイス特性や生産歩留まりの確保を目的とした用途も多い。このような用途では、装置メーカー及び材料供給メーカーが共に開発を進め、日々改善を行っているのが現状である。

また、これら装置におけるセラミックスの使用形態としては、ほとんどがセラミックス焼成体での使用であったが、溶射法に代表されるようなコーティング技術も、部分的に耐食性、絶縁性を付与する用途に応用されて来ている。

ただ、溶射法³⁻⁵⁾は、粉体を加熱し半熔融状態で基材上に製膜することから、製膜される基材は耐熱性を加味した材料や部材設計が必要であり、製造装置内のすべての構成部材・部位への展開は難しい。

本稿で紹介するエアロゾルデポジション法(AD法)は、熱プロセスを必要としないことから、製膜される基材はセラミック・ガラス・金属及び一部高分子材料など多くの材料へ直接コーティングできるといった汎用性の高い製膜方法である。製膜された製膜体は、加熱工程を経ないことから製

Table 1 Typical ceramic materials applied to semiconductor manufacturing equipment.

Semiconductor manufacturing equipment	Component	Material	Reason for application
All	Carrier arm	Al ₂ O ₃	Stiffness, Machining accuracy, Cost reduction
CVD	Stage heater	AlN, SiC	Thermal property, Corrosion resistance
Wafer prober	Wafer stage	Al ₂ O ₃	Flatness, Stiffness
Etcher	Wafer stage (ESC)	Al ₂ O ₃	Electrical property
All	Wafer Lifter	Al ₂ O ₃	Machining accuracy, Corrosion resistance, Metal contamination, Cost reduction
Etcher	Chamber materials	Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	Plasma erosion resistance, Low particle property

^{*1} TOTO㈱セラミック事業部セラミック技術部 (〒879-0124 大分県中津市田尻崎10)

^{*2} TOTO㈱総合研究所素材研究部 (〒253-8577 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1)

膜体中の粒子は加熱による粒成長も無くナノオーダーの組織から構成される。また、ポアを含まない透明な緻密な膜質であり、製膜体厚みは、製膜するセラミックスや製膜される基材の材質によるが数～数百 μm の製膜体を得ることができる。このようにAD法は非加熱プロセスによりナノオーダーの緻密な組織を実現する新しいセラミックコーティング技術である。

一方、半導体製造では、電子デバイスの高性能化を図るためにナノメートル・オーダーでの微細なパターン幅での配線加工が要求される。基板上に付着するパーティクルは製品不良に直結するので、装置材料から発生する粒子の大きさ・脱着量を如何に抑制するかが重要となって来ている。

本技術は、半導体をはじめとする各種デバイス製造装置においてパーティクルを減少させるためのコーティング技術として期待されている。

本解説では、まず、このAD法の概要を紹介し、現在半導体装置に多く使用されている溶射法で作製した膜との性能比較評価を行った。更に、実際に半導体製造装置の環境下での試験を通し、パーティクル抑制効果の有効性について検証したので以下に述べる。

2. エアロゾルデポジション法

2.1 製膜現象と製膜装置

エアロゾルデポジション法（AD法）とは、セラミックスの微粒子をガス中に分散させたエアロゾル（ガス中に粉体が浮遊した状態）をノズルから高速で、基材に向けて噴射して衝突させることで、基材上にそのセラミックスの膜を形成する技術である。製膜の概略図をFig. 1に示す。微粒子の噴射衝突を利用する方法としては、前述の溶射法が有名である。一見溶射法に似ているように見えるが、大きく異なる点は、溶射法はノズル付近でアセチレンや酸素ガスを用いて加熱して粉体を熔融状態で噴射させるのに対して、AD法は加熱手段を用いずに粉体を固体状態で噴射する完全な常温での製膜技術であることである。

さらに、AD法に用いる粉体はサブミクロン領域の粒径を有する微粒子が用いられ、微粒子の衝突速度は400 m/s以下と溶射法に比べ低い状態で製膜が可能であることが特徴である。形成された製膜体は、ポアを含まず、緻密で透光性を有し、基材との密着力も高い膜形成ができるという点も特徴として挙げられる。

Fig. 2にAD法の製膜装置の構成について示す。まず、製膜フローについて説明する。装置は、市販の窒素やヘリウ

Fig. 1 Film formation process of aerosol deposition (AD).

ムガスを供給する搬送ガス部、製膜したいセラミック微粒子が搬送ガスと十分に混合・分散したエアロゾルを生成するエアロゾル発生部、このエアロゾルを基材に向けて搬送し噴射する搬送管と噴射ノズル、ノズルの前方に設置した基材とからなっている。衝突後のガス（エアロゾル）は通常真空ポンプにて外部へ排気させるため、チャンバー内は数十～数百Paの低真空雰囲気となる。基材には金属、ガラス、セラミックスなどが使用され、一部のプラスチックにも膜形成ができることが確認されている。

Fig. 3に、一部にPVD法で金属パターン（文字）を形成した100 mm角のガラス基板上に、AD法によって約20 μm のアルミナ膜を形成させたサンプルを示す。

AD法は、非常に単純な装置構成によって、単にセラミック微粒子を基材に衝突させるだけであるにも関わらず、緻密な膜が形成できる興味深い技術と言える。

この技術は1990年代後半に産総研の明渡らのマイクロマシンに用いるアクチュエータ素子作製の研究に端を発す

Fig. 2 Aerosol deposition apparatus.

Fig. 3 Al_2O_3 film on the glass substrate with thin metal logo image.

る⁶⁻⁸⁾。PZT 圧電セラミックを数百 μm 厚みでシリコン基板上に形成させることに成功した。

2.2 製膜体の特徴について

Fig. 4 に、シリコンウェハ基板上に AD 法で形成したアルミナ膜断面 TEM 写真を示す。膜を構成する粒子の結晶子サイズは百 nm 以下であり、製膜に用いた原料微粉体の結晶子サイズよりも小さくなっていた。また、粒子間の界面には隙間が無くはっきりとした粒界層の確認もできなかった。これは、熱プロセスを介した溶射や焼成法で作製された組織とは異なるものである。

シリコンウェハ基板と製膜体の界面を観察すると、基板にセラミックス粒子が突き刺さっている状態が観察される。つまり、本製膜体は基材にアンカー部を形成し製膜体を作っており、製膜体と基材との密着力は大きいことが予測できる。

Table 2 に、AD 法にて形成した膜と、装置部材として実用化されている高純度の焼成体および溶射法で作製された膜との比較結果を示す。具体的には、アルミ合金上に、AD 法、溶射法で製膜した二種類の製膜体と高純度アルミナ（純度99.9%）焼成体について、絶縁耐圧ならびに各種機械的特性を示した。AD 法での製膜体は、マイクロビッカースで測定した膜硬度の結果から、バルク焼成体並とはいかないものの、製膜条件によっては減圧プラズマで作製した溶射膜以上の硬度を有していることがわかった。さらに、膜と基材の密着力を引き倒し法^{9,10)}にて評価した結果、AD 法にて作製された膜は、溶射法の20 MPa に比べ、70 MPa 以上と高い密着力を得られることが明らかになった。

耐電圧試験結果においても、AD 法で作製した膜の耐電圧は、1 μm 厚さ当たり150 V 以上と溶射法・焼成体に比べて1 桁以上高い値を示すことがわかった。

Fig. 4 Cross sectional TEM image of Al_2O_3 film.

これらの優れた膜の特性は、形成粒子のアンカー効果や、ポアの少ない緻密な膜質によるものである。

3. 半導体製造装置用部材への応用について

3.1 半導体製造装置における課題

以上述べてきたように、AD 法は、常温製膜可能であるため基材の選択性が高く緻密で基材への密着力の大きな膜が得られるという優れた特徴をもっている。このことから、応用範囲が広がるものと考えられる。

特に 結晶子が小さく緻密な膜を形成できることから、パーティクルの発生を嫌う半導体製造装置部材への適用が期待できる。

具体的な例として、ドライエッチング装置では、塩素系、フッ素系、臭素系のガスなど腐食性が強いガスのプラズマを利用する。当然装置内の材料には、プラズマ耐食性が要求されるのであるが、ある一定期間使用するとプラズマによる侵食を受けてパーティクルの発生が避けられないのが実情である。装置内部材のプラズマ耐食性を向上させ、パーティクルの発生を抑制できれば、パーティクルによる不良を低減できるとともに、部品交換頻度の削減にもなり生産性の向上とコスト低減を同時に図ることができる。

ドライエッチング装置内の材料としては、メタルコンタミネーション防止の観点から石英ガラスが多く用いられ、さらにプラズマ耐食性を向上させる目的で、石英ガラス上にサファイアコートを実施工夫も試みられてきた。最近になって特にフッ素ガスプラズマに耐食性がある材料として、窒化アルミニウム (AlN) やイットリア (酸化イットリウム: Y_2O_3) が注目されるようになり、焼結体部品がドライエッチング装置内の部材として検討され始めている¹¹⁾。

しかし、イットリアは焼成温度が高く (1600~1800 $^{\circ}\text{C}$)、焼成時の雰囲気制御も難しいために、アルミナ等の一般的な構造用セラミックと比較して高価となる。さらに抗折強度がアルミナの約半分程度と、強度的にも問題があることから、装置内部材への適用が制限されているのが実情である。

そこで、機械的強度が大きい比較的安価な部材の表面にプラズマ耐食性を持つセラミックスをコーティングする技術が注目され始めた。特に溶射法によるイットリアコーティングが盛んに検討されている^{12,13)}。

3.2 AD 法によるセラミック膜の耐プラズマ性

既に述べたように、AD 法には緻密で基材への密着力が強い膜が得られるという優れた特徴を持つ。その特徴により、耐プラズマコーティング膜としての応用が期待できる。本節では、AD 法により製作したイットリア膜の耐プラズマ性に

Table 2 Electrical and mechanical properties of Al_2O_3 films, the sintered bulk.

	Substrate	Film thickness (μm)	Micro vickers hardness Hv	Adhesion force (MPa)	Withstanding voltage ($\text{V}/\mu\text{m}$)
Al_2O_3 AD film	Al alloy	10	800-1400	70	>150
Al_2O_3 reduced-pressure plasma spraying film	Al alloy	110	1000	20	50
Sintered Al_2O_3	—	—	1600-1800	—	12

について述べる。

イットリアの製膜は、原料純度99.9%、平均粒子径約0.5 μm 程度の Y_2O_3 微粒子を、エアロゾル化する搬送ガスにヘリウムを用いて作製した。基板には、石英ガラスを用い、100 μm の膜厚で製膜した¹⁴⁻¹⁷⁾。これにより得られたイットリア膜の硬度は、HIP によるイットリア焼結体の662 Hvを上回る944 Hv と大きな値を示した。

次に、プラズマ耐食性について述べる。評価には、異方性エッチングに最も広く用いられている平行平板型の反応性イオンエッチング (RIE : Reactive Ion Etching) 装置を用いた。装置内に試料を設置し、実際にエッチングを行うことで試料に損傷を与えた。この際試料の一部をシリコンウェハで被覆し、プラズマに暴露させない領域を確保した。エッチングは、絶縁膜ドライエッチング工程で用いられる四フッ化炭素と酸素の混合ガス ($\text{CF}_4 + \text{O}_2$) を用い、投入電力1 kW で、180 min の照射を行った。

エッチング終了後、プラズマに曝された部分とシリコンウェハで被覆した部分の段差を触針式表面形状測定器により測定し、その段差を侵食深さとして求めた。また、試料表面の走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) による拡大観察を行ない、エッチング部と非エッチング部の表面状態の違いについても評価を行った。

評価は、高純度アルミナ焼成体 HIP 処理品 (純度99.9%)、イットリア焼成体 HIP 処理品 (純度99.9%)、AD 法で作製したイットリア膜について行なった。なお、高純度アルミナ焼成体 HIP 処理品は、半導体・フラットパネルディスプレイ製造装置に使用実績があるものである。Fig. 5 に侵食深さの比較結果を、Fig. 6 に SEM 観察結果を示す。

Fig. 5 に示した結果より、AD 法で作製したイットリア膜の侵食深さは、イットリア焼成 HIP 品とはほぼ同等であり、高純度アルミナ焼成 HIP 品と比べる 1/4、すなわち約 4 倍の耐食性を有することがわかる。

また、Fig. 6 に示した SEM 観察結果より、イットリア焼成 HIP 品ではボアの周囲が顕著に侵食、脱落した様子が観察されるが、AD 法で作製した膜には、表面状態の変化はほとんど無く部分的な侵食・脱落が認められなかった。これは、表面にボアが存在しない緻密な膜であるためと考えられる。

これらのことから考察すると、焼成体はボア部を起点に侵食・脱落するのに対して、AD 膜はボアがなく部分的な侵食はなく、表面が一様に均一に侵食されるものと推測できる。

以上より、イットリアは耐プラズマ性を有し、さらに AD 法で作製したイットリア膜は、表面の部分的な粒子の侵食・脱落が無いことがわかった。このことは、AD 法で作製したイットリア膜は、部品寿命を長く出来ることはもちろんであるが、表面のボアを基点とした粒子脱落も少ないことを示唆している。つまり、パーティクル発生の少ない膜を提供できるコーティング技術であると言える。

現在、AD 法で作製した製膜体は、以上に述べたようなプラズマ耐食性と膜の透光性を生かして、装置内部監視用ガラス窓の内面コーティングに応用を進めている。具体的には、ビューポート、終点検知窓などへも展開を実施しており、良

Fig. 5 Change over time of eroded depth of various materials by plasma irradiation.

Fig. 6 Change of surface morphology: (a) Y_2O_3 AD film, (b) sintered Y_2O_3 bulk (HIP) before plasma irradiation; (c) Y_2O_3 AD film, (d) sintered Y_2O_3 bulk (HIP) after plasma irradiation.

好な結果が得られている。

4. ま と め

本稿では、エアロゾルデポジション法 (AD 法) を紹介した。AD 法は、熱プロセスを有さず緻密な製膜体を得ることができる新しい製膜技術である。さらに AD 法によるイットリア膜は、プラズマ耐食性に優れ、従来から半導体装置のチャンパー内部材等に用いられている材料と比較して、優れたプラズマ耐食性を持つことを示した。

今後、半導体やフラットパネルディスプレイ製造装置においては、低発塵化及び部材の長寿命化のニーズが高まると同時に、更なる大型化や複雑な形状へのコーティングの要望が

出てくるものと予測される。

本技術は、現在600 mmの基板サイズ、さらには立体形状の製膜化も可能となっており、更なる用途展開を推進中である。

〔文 献〕

- 1) K. Maeda: Hajimete no handoutai souti, kougoutyousakai, Tokyo (1999) 12th ed. p. 10.
- 2) Y. Kobayashi: Text of 37th Seminar of High-Temperature Ceramics, Osaka, Japan, 2005, **1** (2005) 1-7.
- 3) T. Itsukaichi: FC Report, **23**[1], (2005) 12-17.
- 4) R. Harada: FC Report, **23**[1], (2005) 18-22.
- 5) Y. Itoh: FC Report, **23**[1], (2005) 23-27.
- 6) J. Akedo et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **68**[1], (1999) 44.
- 7) J. Akedo et al.: Sensor & Actuator A-Phys., **69** (1998) 106.
- 8) J. Akedo et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, P1-9B, (1999) 5397.
- 9) D. W. Butler: J. Phys. E. **3** (1970) 970-971.
- 10) J. M. Burkstrand: J. Vac. Sci. Technol., (1982) 20440-441.
- 11) M. Nakahara: Text of 38th Seminar on Engineering Ceramics, Osaka, Japan, 2006, (2006) 34-39.
- 12) J. Iwasawa: Text of 37th Seminar of High-Temperature Ceramics, Osaka, Japan, 2005, **1** (2005) 32-37.
- 13) J. Iwasawa: Text of 39th Seminar on Engineering Ceramics, Osaka, Japan, 2005, **1** (2006) 42-47.
- 14) J. Iwasawa et al., J. Am. Ceram. Soc., **90**[8], (2007) 2327-2332.
- 15) J. Iwasawa et al., J. Ceram. Soc. Jpn, **114**[3], (2006) 272-276.
- 16) J. Iwasawa: FC Report, **23**[2], (2005) 86-87.
- 17) J. Iwasawa et al.: Trans. Mater. Res. Soc., Jpn, **30**[4], (2005) 1009-1012.