

平成２３年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高周波プラズマ複合溶射による耐プラズマ性に優れた
機能性セラミックス部材の開発」

研究開発成果等報告書

平成２４年　３月

委託者　中国経済産業局

委託先　公益財団法人しまね産業振興財団

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
(1) 研究開発の背景	1
(2) 研究開発の目的	1
(3) 研究開発の目標	2
1－2 研究体制	3
(1) 研究組織及び管理体制	3
(2) 管理員及び研究員	5
(3) 経理管理者および業務管理者の所属、氏名	6
1－3 成果概要	7
1－4 当該研究開発の連絡窓口	8
第2章 本論	9
2－1 高周波プラズマ複合溶射プロセスの開発	9
(1) 複合プロセス用プラズマトーチの設計開発	9
(2) 金属バルク材料供給技術の開発	11
(3) 液体原料供給技術の開発	11
2－2 機能性セラミックス材料製造技術の開発	11
(1) 高密度イットリア材料の開発	11
(2) 高密度アルミナ材料の開発	12
(3) 電気的特性付与技術の開発	12
2－3 半導体・液晶製造装置用消耗部材の試作開発	15
(1) 導電性イットリア部材の試作開発	15
(2) 各種消耗部材における用途開発	17
第3章 全体総括	17
3－1 研究開発成果	17
3－2 今後の課題及び事業化展開	18

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

半導体デバイス及び液晶デバイスの製造においては、腐食性のガスや液体原料及びこれらのプラズマを用いてドライエッチングや成膜が行われる。そのため半導体・液晶製造装置では、構成部材のガス腐食あるいはプラズマエロージョン（損傷）が生じ、その結果発生したパーティクルによって、デバイスの品質低下が引き起こされている。また、装置構成部材の多くは消耗品であり、デバイスの品質維持のため定期的な交換が行われる。過酷な使用環境におかれるこれら部材の消耗は激しく、かつデバイス設計パターンの微細化に伴って品質管理レベルも厳しくなっていることから、頻繁な部材交換が必要となっている。このメンテナンスに伴う停止時間が多くなることで、装置稼働率が低下することも問題となっている。以上のような理由から、半導体・液晶製造の現場では耐プラズマ性および耐ガス性に優れた構成部材の開発が望まれている。

これまで耐プラズマエロージョン性（以下、耐プラズマ性）に優れた材料としては、表面をアルマイト処理されたアルミニウムや、アルミナ（酸化アルミニウム： Al_2O_3 ）が使用されてきたが、最近ではプラズマの高密度化に伴い、さらに耐プラズマ性に優れたイットリア（酸化イットリウム： Y_2O_3 ）の採用が検討されている。イットリア部材の製造法としては、焼結法によるバルク材製造、あるいは蒸着法による基材表面への被覆法が挙げられるが、製造コストの上昇や、部材の大型化が困難といった問題があるため、経済的な工業プロセスとして溶射法が検討されている。

このような、半導体・液晶製造装置用構成部材における、耐プラズマ性に優れたイットリア材料の導入の動きを背景として、本研究グループでは、高周波プラズマ溶射による導電性イットリア溶射膜の製造法に関する先行研究を実施してきた。

(2) 研究開発の目的

半導体・液晶製造装置へのイットリア溶射皮膜の利用に向けた技術開発が進められているが、これらの構成部材には、望ましくは導電性を求められる部材も多く、かつそのような部材での耐プラズマ性向上の要望が強い。例えば、ドライエッチング装置では、Si ウエハに近接して配置されるリング状部材やシャワープレートである。一般的には、プラズマを安定して均一に生じさせるため、これらの部材はウエハと同質の単結晶 Si が使用されるが、耐久性の問題からアルミナ等の絶縁性セラミックスも利用される。しかし絶縁物を用いた場合は、部材表面がチャージアップしてしまい、異常放電によるデバイスへのダメージや、発生したパーティクルの静電吸着および脱離による Si デバイスの歩留まり低下をもたらしている。このような現状から、少なくともプロセス中にチャージアップが起こらない程度の、さらに適用範囲を広げるならば単結晶 Si と同程度の導電性を備えた耐プラズマ性部材の開発が望まれている。

本研究開発では、高周波プラズマ溶射による導電性イットリア溶射膜作製法に関する先行研究で得られた技術シーズを基盤として、溶射プロセス中に蒸着機能を組込んだ高周波プラズマ複合溶射装置を開発し、さらにこのシステムを利用して耐プラズマ性に優れた導電性イットリア溶射膜を開発する。また、その開発技術について、誘電性アルミナ溶射膜の開発への利用を検討する。

◎導電性イットリア溶射膜

本研究開発では、本来は絶縁性であるイットリア（酸化イットリウム）に対して図 1-1-1 のような導電パスを形成させることで、導電性イットリア溶射膜の開発を行う。

本事業における開発手法である高周波プラズマ複合溶射を利用することで、電気的特性の付与を目的に添加される導電性材料が薄膜状かつ三次元的に均一形成され、従来の溶射皮膜でみられる導電性材料の巨大粒界層の生成を抑制し、母材の持つ耐プラズマ性を損なうことなく導電性材料の添加を行う。また、このイットリアをバルク材として製造するため、溶射皮膜の課題であるクラック伝播による損傷や皮膜剥離による欠陥を防止することができる。

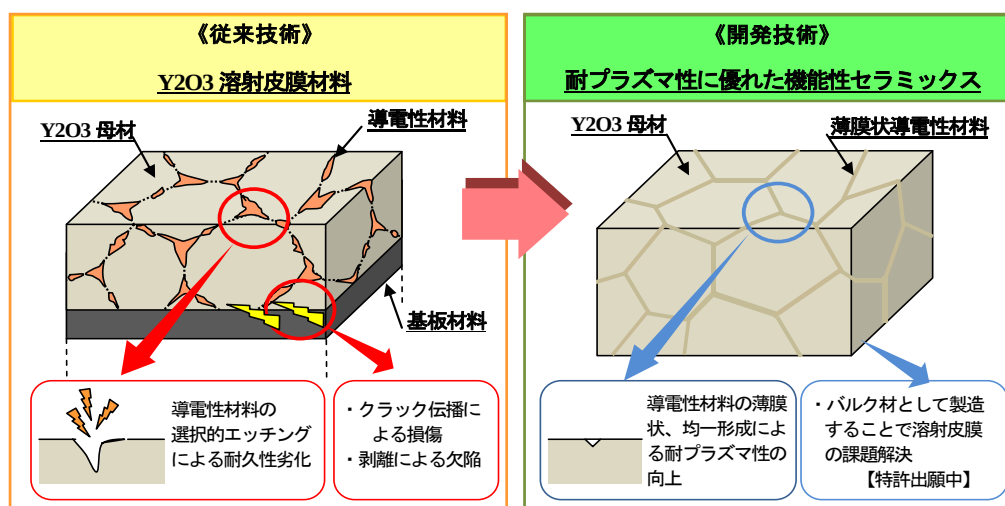


図 1-1-1 耐プラズマ性に優れた導電性イットリア溶射膜の開発

（3）研究開発の目標

本研究開発においては、Si 単結晶よりもはるかに優れた耐プラズマ性と、Si 単結晶以上の導電性を兼ね備える、耐プラズマ性に優れた導電性イットリア溶射膜を開発し、Si ウエハ周辺部の Si 製部材あるいはアルミナ製部材への適用を実現する。また、導電性イットリア溶射膜における耐プラズマ性向上技術について、誘電性アルミナ溶射膜での適用を検討する。

以下に、本研究開発の各実施段階における、研究テーマ毎の目標を記載する。

1. 高周波プラズマ複合溶射プロセスの開発

既存の高周波プラズマ溶射装置および液体原料供給器と、新たに開発する金属バルク材の供給器、複合プロセス用プラズマトーチおよび、基板移動機構を使用して、電気的特性付与材料の蒸着機能を付加した複合溶射プロセスを構築する。

1. 1 複合プロセス用プラズマトーチの設計開発

プラズマフレーム内部での、1) 電気的特性（導電性、誘電性）付与材料の高密度蒸気帯の形成、2) セラミックス粒子の液滴化、さらに 3) フレーム中を飛翔するセラミックス液滴表面での電気的特性付与材料蒸気の凝集・析出を可能とするトーチの設計・試作および 4) その最適化を図る。

1. 2 金属バルク材料供給技術の開発

耐プラズマ性セラミックス材料への電気的特性（導電性、誘電性）付与を目的として、プラズマフレーム内に高密度金属蒸気帯形成のための、金属バルク材のプラズマトーチ内への定速供給機構を試作開発する。

1. 3 液体原料供給技術の開発

耐プラズマ性セラミックス材料への電気的特性（導電性、誘電性）付与を目的として、プラズマフレーム内に高密度 Si 系蒸気帯形成のための、SiC 液体原料のプラズマトーチ内への供給技術を開発する。

2. 機能性セラミックス材料製造技術の開発

新たに構築した複合プロセスを利用して、機能性セラミック材料製造技術の確立を図る。

2. 1 高密度イットリア材料の開発

イットリア溶射材料の高密度化を目的として、溶射条件の最適化を図る。

2. 2 高密度アルミナ材料の開発

高密度アルミナ材料製造技術の確立を目的として、溶射条件の最適化を図る。

2. 3 電気特性付与技術の開発

上記サブテーマで開発した高密度イットリア、高密度アルミナ材料への電気特性（導電性、誘電性）付与技術を開発する。

3. 半導体・液晶製造装置用消耗部材の試作開発

開発した機能性セラミックス材料製造技術を利用し、半導体・液晶製造装置用消耗部材の試作開発を行う。

3. 1 導電性イットリア部材の試作開発

ドライエッチング装置用導電性消耗部材の試作開発を行う。

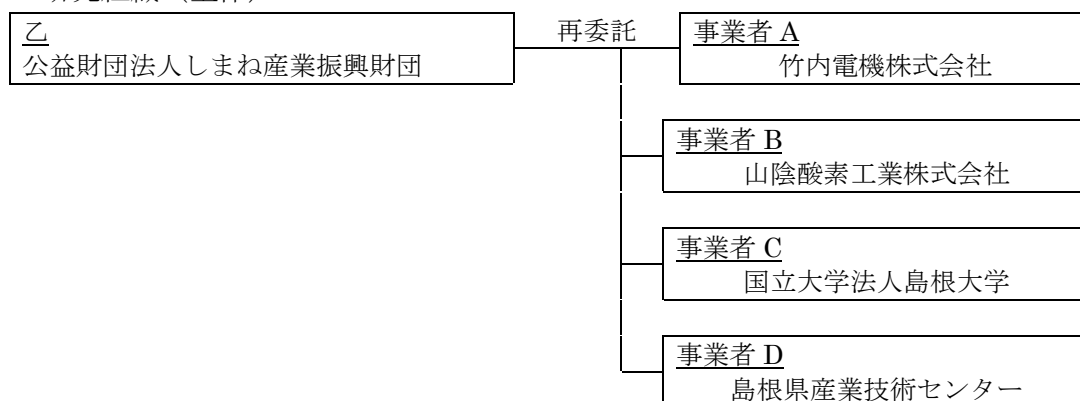
3. 2 各種消耗部材における用途開発

半導体製造装置や液晶製造装置への用途開発として、誘電性アルミナ材料の静電チャック部材等への利用を検討する。

1 - 2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1. 研究組織（全体）



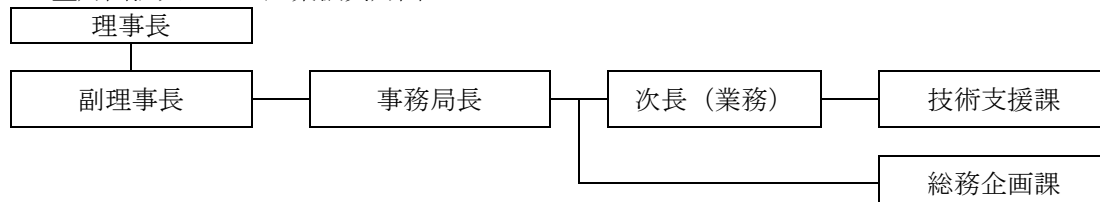
総括研究代表者（PL）
竹内電機株式会社
企画部部長兼松江研究室室長
竹内 啓

副総括研究代表者（SL）
島根県産業技術センター
プロジェクトコーディネーター
金山信幸

2. 管理体制

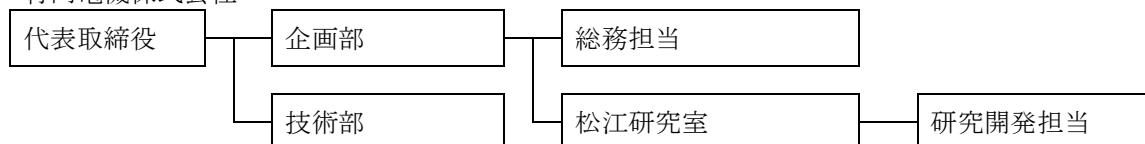
①事業管理者

公益財団法人しまね産業振興財団

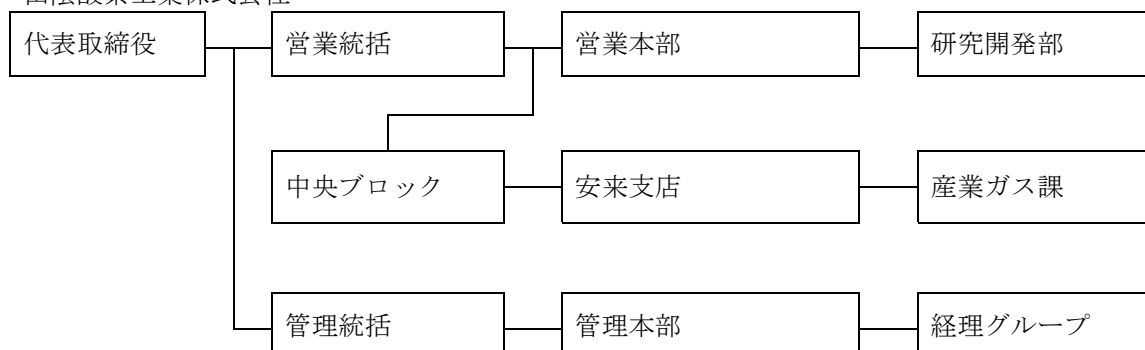


②再委託先

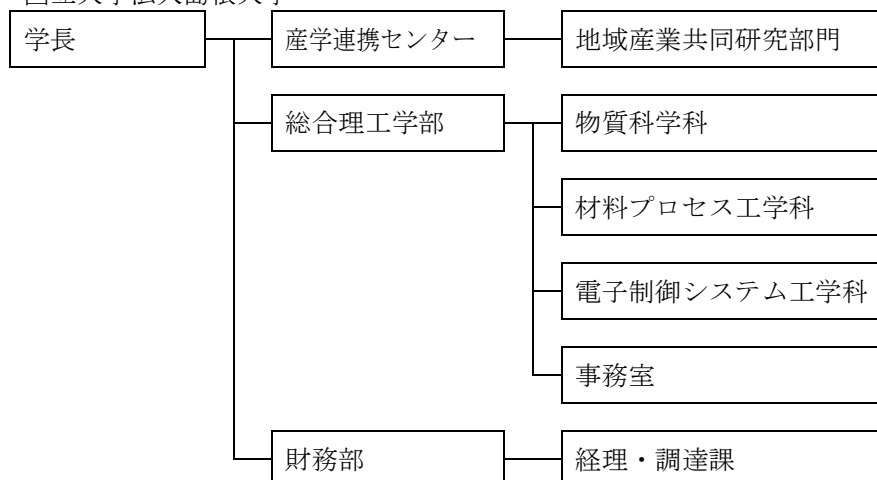
竹内電機株式会社



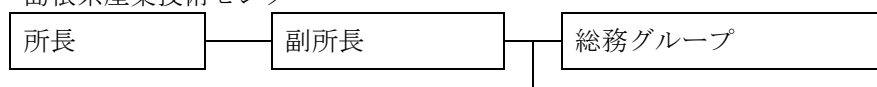
山陰酸素工業株式会社

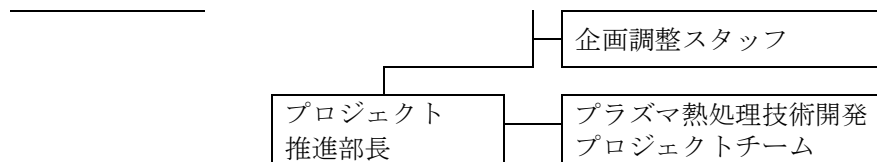


国立大学法人島根大学



島根県産業技術センター





(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】

◎管理員

公益財団法人しまね産業振興財団

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
松浦 研二	技術支援課 課長	④
江角 直美	技術支援課 主任	④
竹内 美香	技術支援課 専門員	④

【再委託先】

◎研究員

竹内電機株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
竹内 浩	代表取締役	①-1、③-2
竹内 啓	企画部部長 兼 松江研究室室長	①-1、①-2、②、③
竹内 誠	顧問	④-1、2、4
田中 暁巳	松江研究室 研究開発担当	②
		①-2、②、③-1

山陰酸素工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
竹部 和敬	取締役 中央ブロック長	①-3、③-1
田代 晃裕	安来支店 支店長	①-3、③-1
野々村 徹	安来支店 産業ガス課(工事担当)課長	①-3、③-1
玉川 雅章	取締役 営業本部 研究開発部 部長	①-3、③-1
山田 智宣	営業本部 研究開発部 研究員	①-3、③-1

国立大学法人島根大学

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
北村 寿宏	産学連携センター 教授	①-1
北原 邦紀	総合理工学部 教授	①-3、②-3
和久 芳春	総合理工学部 教授	②-3
大庭 卓也	総合理工学部 教授	②-3
北川 裕之	総合理工学部 准教授	②-3
森戸 茂一	総合理工学部 准教授	②-3

島根県産業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
金山 信幸	プラズマ熱処理技術開発プロジェクトコーディネーター	①-2、①-3、②、③-2
川谷 芳弘	プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム 研究調整監	①-2、①-3、②、③-2
植田 優	プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム 主任研究員	①-2、①-3、②、③-2
道垣内 将司	プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム 研究員	①-2、①-3、②、③-2

実施内容項目

- ① 高周波プラズマ複合溶射プロセスの開発
 - ①-1 複合プロセス用プラズマトーチの設計開発
 - ①-2 金属バルク材料供給技術の開発
 - ①-3 液体原料供給技術の開発
- ② 機能性セラミックス材料製造技術の開発
 - ②-1 高密度イットリア材料の開発
 - ②-2 高密度アルミナ材料の開発
 - ②-3 電気特性付与技術の開発
- ③ 半導体・液晶製造装置用消耗部材の試作開発
 - ③-1 導電性イットリア部材の試作開発
 - ③-2 各種消耗部材における用途開発
- ④ 研究全体の統括、プロジェクトの管理運営
 - ④-1 全体計画の企画
 - ④-2 進捗管理
 - ④-3 研究推進会議の開催
 - ④-4 報告書とりまとめ

(3) 経理管理者および業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

公益財団法人しまね産業振興財団

(経理担当者) 技術支援課 専門員

竹内美香

(業務管理者) 技術支援課 課長

松浦研二

(再委託先)

竹内電機株式会社

(経理担当者) 企画部 総務担当

谷口淑子

(業務管理者) 企画部部長 兼 松江研究室室長

竹内 啓

山陰酸素工業株式会社

(経理担当者) 管理本部経理グループ 課長

前田達哉

(業務管理者) 取締役 中央ブロック長

竹部和敬

国立大学法人島根大学

(経理担当者) 財務部 経理・調達課長

西田俊一

(業務管理者) 総合理工学部 学部長

竹内 潤

島根県産業技術センター

(経理担当者) 総務グループ 企画員

米原陽介

(業務管理者) プラズマ熱処理技術開発プロジェクトチーム研究調整監

川谷芳弘

1－3 成果概要

(1) 高周波プラズマ複合溶射プロセスの開発

耐プラズマ性セラミックス材料に対して、電気的特性付与材料を効果的に添加する手法を確立するため、複合プロセスを実現する高周波プラズマ複合溶射装置を完成した。

1. 1 複合プロセス用プラズマトーチの設計開発

高周波プラズマ複合溶射装置を使用した複合プロセスによる溶射粒子を回収し、系内で蒸気化させた電気的特性付与材料が、セラミックス溶射粒子表面に析出していることを確認した。

1. 2 金属バルク材料供給技術の開発

プラズマフレーム内への金属バルク材料の定速供給が可能な、金属バルク材料供給装置を試作した。またこの装置を使用し、複合溶射プロセスにおけるバルク材供給条件を確立した。

1. 3 液体原料供給技術の開発

複合プロセス用プラズマトーチおよび既設の液体原料供給装置を使用し、システム系内への SiC 液体原料の供給技術を最適化、および SiC 成膜を行うことに成功した。

(2) 機能性セラミックス材料製造技術の開発

高周波プラズマ溶射による耐プラズマ性高密度セラミックス製造技術、および複合プロセスによる機能性（導電性、誘電性）セラミックス製造技術を開発した。

2. 1 高密度イットリア材料の開発

高周波プラズマ溶射により、外径 $\phi 250\text{mm}$ ×内径 $\phi 220\text{mm}$ ×厚さ 3mm、密度 97%以上の高密度イットリア溶射材料を作製することに成功した。

2. 2 高密度アルミナ材料の開発

高周波プラズマ溶射により、外径 $\phi 245\text{mm}$ ×内径 $\phi 210\text{mm}$ ×厚さ 3mm、密度 97%以上の高密度アルミナ溶射材料を作製することに成功した。

2. 3 電気的特性付与技術の開発

高周波プラズマ複合溶射装置を使用して機能性（耐プラズマ性、導電性、誘電性）セラミックス溶射材料を作製し、その評価技術および電気特性付与機構を検討した。

(3) 半導体・液晶製造装置用消耗部材の試作開発

3. 1 導電性イットリア部材の試作開発

高周波プラズマ複合溶射装置を使用して、Si 単結晶と同等の体積抵抗率を有する導電性イットリア溶射膜を作製した。

3. 2 各種消耗部材における用途開発

誘電性アルミナ溶射膜の用途開発として、クーロン力型静電チャック材料への利用を検討し、その適用可能性を確認した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人しまね産業振興財団

技術支援課 主任 江角 直美

Tel: 0852-60-5112 Fax: 0852-60-5105

E-mail: sat@joho-shimane.or.jp

第2章 本論

2-1 高周波プラズマ複合溶射プロセスの開発

耐プラズマ性セラミックス材料への導電性材料あるいは誘電性材料の効率的な添加実験を行えるように、既存の高周波プラズマ溶射装置および液体原料供給器と、新たに設計開発した複合プロセス用プラズマトーチ、金属バルク材料供給装置および基板移動機構等をシステム化し、高周波プラズマ複合溶射装置を開発した。

(1) 複合プロセス用プラズマトーチの設計開発

高周波プラズマ溶射において、プラズマフレーム内での電気的特性（導電性、誘電性）付与材料の高密度蒸気帯の形成、セラミックス粒子の液滴化、およびフレーム中を飛翔するセラミックス液滴表面での電気的特性付与材料蒸気の凝集・析出を可能とする新規複合プロセス用プラズマトーチの設計、試作を行った。

この新規プラズマトーチを使用して複合プロセスを試行し、プラズマフレーム内に形成された電気的特性付与材料の蒸気帯中を飛翔したセラミックス溶射粒子を回収し、その表面での電気的特性付与材料を確認する実験を行った。

電気的特性付与材料として金属イットリウムバルク材をプラズマフレーム中へ送給し、金属イットリウム蒸気帯を形成した。同時にセラミックス粒子としてアルミナ粉末の供給も行い、プラズマフレーム中を通過させたアルミナ粒子を基板上で回収して観察することで、アルミナ粒子表面における金属イットリウムの確認を行った。

下図2-1-1、2-1-2 にSEM 観察結果を示す。それぞれ左側が低倍率の観察像であり、各写真の黄枠部分を拡大したのがその右側の図となる。溶射粒子表面の観察を行うため、基板上で扁平せずに球状で回収できたものに注目して観察を行った。反射電子像では、重い元素は軽い元素より相対的に明るく観察されることから、粒子表面の明るい部分はイットリウムであると考えられる。

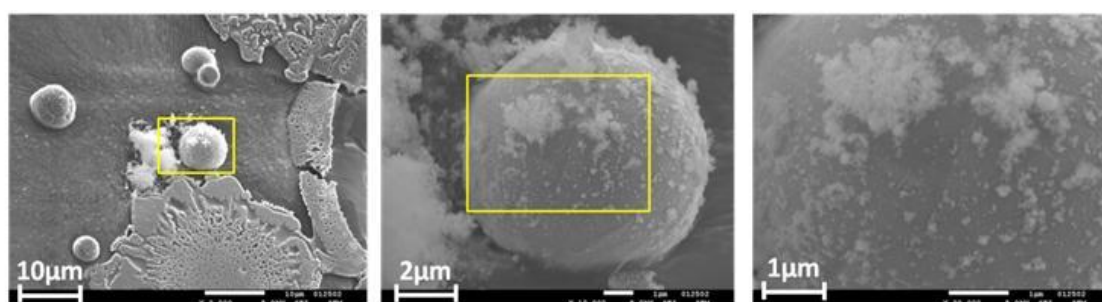


図 2-1-1 FE-SEM 観察結果（二次電子像）

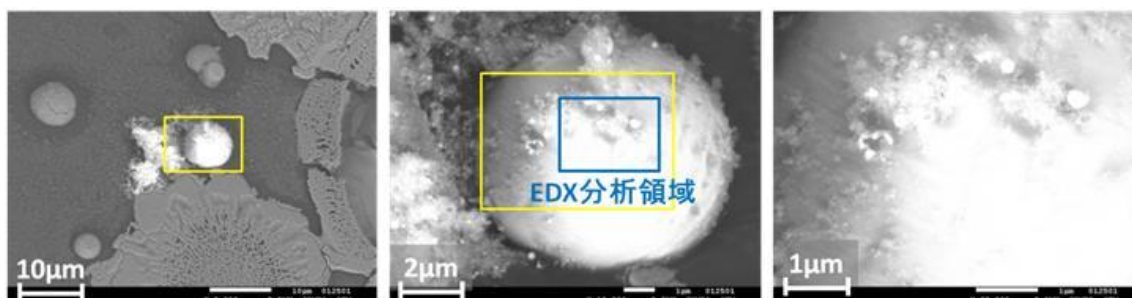


図 2-1-2 FE-SEM 観察結果（反射電子像）

粒子表面の組成確認のため、図2-1-2の青枠部分についてEDX定性分析を行った。結果として図2-1-3に示す通りイットリウムのピークが検出された。またこの粒子についてEDXマッピング分析を実施した結果を図2-1-4に示す。その結果、粒子全面にイットリウムが認められた。

以上から、新規プラズマトーチを利用した溶射粒子の表面に、金属イットリウムが付着している状況が確認された。

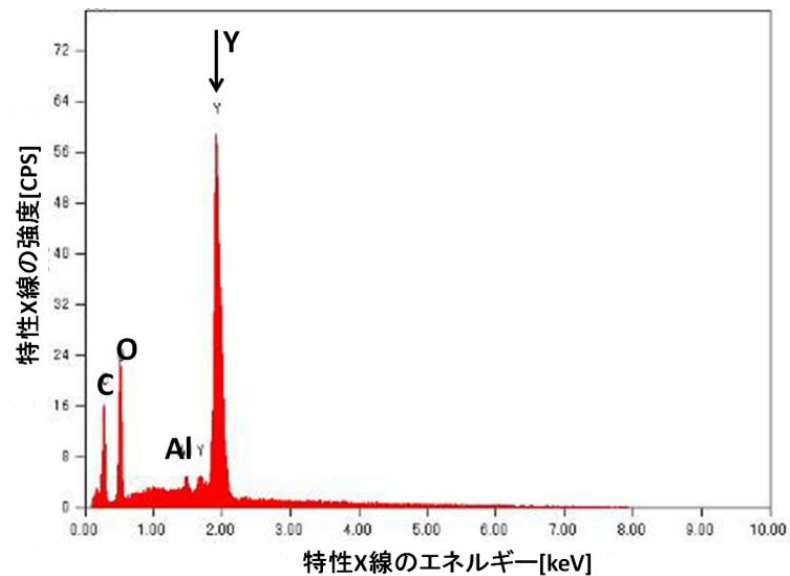


図 2-1-3 EDX 定性分析結果

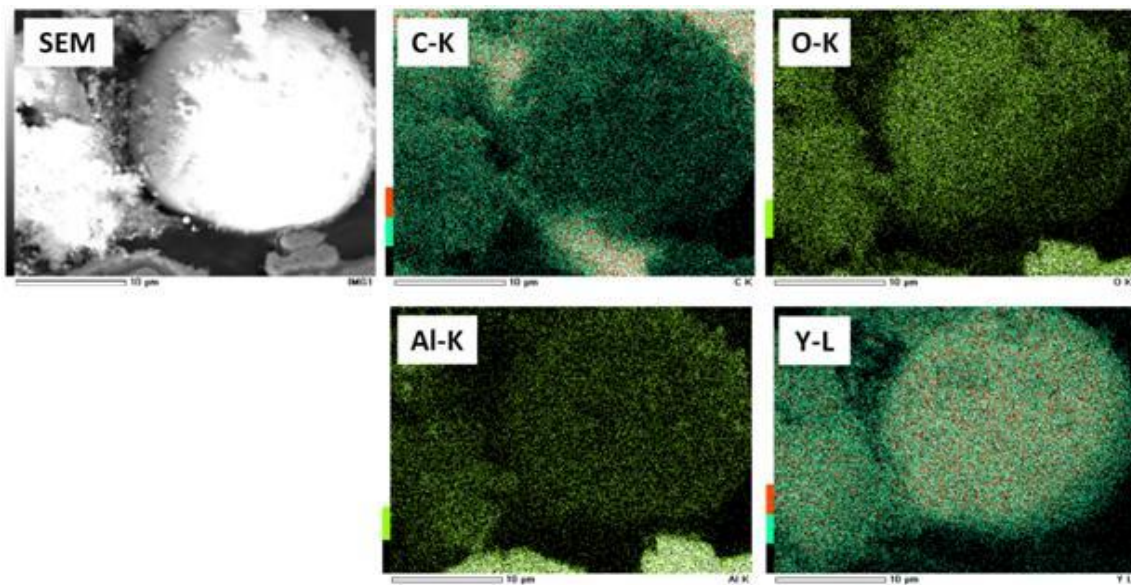


図 2-1-4 EDX マッピング分析結果

(2) 金属バルク材料供給技術の開発

複合プラズマ溶射プロセスにおけるプラズマフレーム内での金属蒸気帯の形成を目的として、金属バルク材料供給装置の設計、試作、および既存装置とのシステム化を行った。

また、試作した金属バルク材料供給装置を使用して複合溶射実験を行い、金属イットリウムバルク材を供給しながら作成した溶射膜中に、実際にイットリウムが添加されていることを蛍光 X 線分析により確認した。さらに、溶射膜中へのイットリウム添加量等を確認しながら、金属バルク材料の供給条件の最適化を行った。

(3) 液体原料供給技術の開発

複合プロセス用プラズマ Torch および既設の液体原料供給装置を使用し、システム系内への SiC 液体原料の供給技術を最適化し、高周波プラズマ複合溶射装置を使用して SiC 成膜を行うことに成功した。

2-2 機能性セラミックス材料製造技術の開発

現状のプラズマ溶射技術による機能性セラミックス材料の製造は、セラミックス粉末と機能性付与材料粉末の混合物を溶射材料として、基材上に溶射することにより行われる。

しかし機能性（特に導電性）付与材料としてしばしば用いられる金属粉末は、自然発火や粉塵爆発の危険性があることから、取り扱いが安全な数百 μm の粗大な粒子で利用される場合もあり、結果的に作製した部材の金属粒子部分が選択的に消耗するなど、現場のニーズを満足できる機能性材料の開発には至っていない。特に半導体製造装置用部材としての利用を考えた場合、プロセス中のプラズマダメージによるパーティクル発生も抑制する必要があるため、耐プラズマ性を高めるためにセラミックス部材には高密度であることも求められる。

そこで本研究開発では、高周波プラズマ溶射に蒸着機能を組込んだ、高周波プラズマ複合溶射プロセスを構築し、蒸気状の機能性付与材料を高密度な溶射膜中に混入させて母材中に機能性付与材料を一様に分布させることで、耐プラズマ性に優れた機能性（導電性、誘電性）セラミックス部材製造技術の開発を行った。

(1) 高密度イットリア材料の開発

高周波プラズマ溶射装置を使用してイットリア溶射膜の製造を実施した。

本研究事業では、セラミックス粉体の供給装置としてスルザーメテコジャパン株式会社製の Twin-10-C を使用した。この装置は、ディスクの回転数によって粉体の供給レートを制御する形式の供給装置となっている。また、この装置は 2 つのホッパーを備えており、それぞれ独自にディスク回転数やキャリアガスの流量を制御することが可能なため、2 種類の粉体を個別に同時供給することも可能である。

このディスク回転数も含め、溶射プロセスにおける複数のパラメータについて膜質に及ぼす影響を調査し、条件の最適化を行った。結果として、外径 $\phi 250\text{mm}$ $\times$ 内径 $\phi 220\text{mm}$ $\times$ 厚さ 3mm、密度 97% 以上の高密度イットリア溶射材料を作製することに成功した。

次ページ図 2-2-1 に試作したイットリア溶射膜の外観を示す。



図 2-2-1 高密度イットリア材料の試料外観

(2) 高密度アルミナ材料の開発

高周波プラズマ溶射装置を使用してアルミナ溶射膜の製造を実施した。

アルミナについても高密度化を狙った条件の最適化を行った。結果として、外径 $\phi 245\text{mm}$ × 内径 $\phi 210\text{mm}$ × 厚さ 3mm、密度 97%以上の高密度アルミナ溶射材料を作製することに成功した。

図 2-2-2 に試作したアルミナ溶射膜の外観を示す。



図 2-2-2 高密度アルミナ材料の試料外観

(3) 電気的特性付与技術の開発

高周波プラズマ複合溶射装置を使用して、導電性イットリア溶射材、および誘電性アルミナ溶射材を作製し、その評価技術および電気特性付与機構を検討した。また、実際のドライエッチング装置内での使用を想定して溶射材を試作し、その温度特性やプロセス影響を評価した。

(ア) 導電性イットリア溶射材の評価

体積抵抗率の評価に関して、直流 4 端子法を用いてバルク体の測定が可能なアルバック理工製電気伝導特性評価装置 ZEM-3 を導入して行った。

図 2-2-3 に、試作したイットリア単体の溶射材、および金属 Y（イットリウム）粗粒を添加したイットリア溶射材の写真及び室温での体積抵抗率を示す。Y を添加しないイットリアにおいては、作製条件の相違により、試料の色が変化し、体積抵抗率が減少していることがわかる。体積抵抗率は溶射時のパワーに対して系統的な変化を示している。パワーを高くし、プロセス

温度を高くすることで体積抵抗率が減少していると予想される。また Y を添加したものは、イットリア単体と比較して大幅に体積抵抗率を低減させることもわかった。注目すべき点は、体積抵抗率制御範囲の広さである。イットリア単体および Y 添加イットリアで得られた $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ という体積抵抗率は半導体製造装置における材料への適用が期待される。

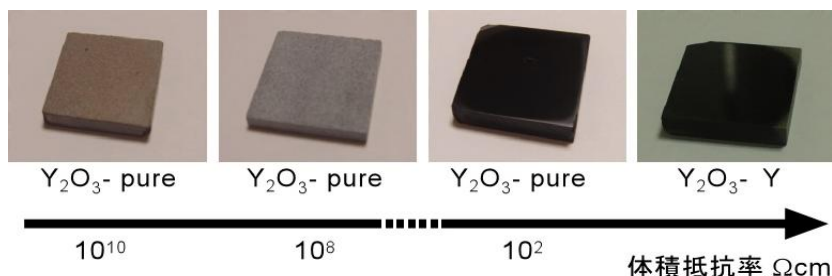


図 2-2-3 Y_2O_3 溶射材および $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Y}$ 溶射材の試料写真と体積抵抗率



図 2-2-4 電気伝導特性評価装置

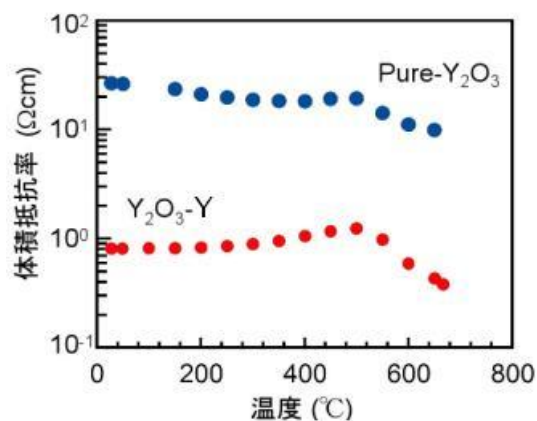


図 2-2-5 Y_2O_3 および $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Y}$ の体積抵抗率の温度依存性

図 2-2-5 に、低抵抗を示したイットリア単体の溶射材および $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Y}$ 溶射材における体積抵抗率の温度依存性測定結果を示す。温度依存性は減圧雰囲気下において、室温～700℃の範囲で測定した。また本測定においては、試料と電極の接触部に銀ペーストを塗布することで、オーム性接触が得られることを確認した。

バルク体平均としての室温の体積抵抗率は $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Y}$ 溶射材で $10^{-1} \Omega \text{cm}$ 台、イットリア単体の溶射材で $10^1 \Omega \text{cm}$ 台という低抵抗であった。温度特性については、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Y}$ の場合、温度上昇とともにわずかに増加傾向にあり、金属的な挙動である。一方、イットリア単体溶射材の場合、温度上昇とともに電気抵抗がわずかに減少し、半導体的である。これらは導電メカニズムが金属添加の有無で異なることを強く示唆する結果である。

以上の実験結果より、本研究で得られた高周波プラズマ溶射によるイットリア溶射材は、溶射プロセス条件により、導電性、絶縁性両方の特性を制御できることがわかった。

(イ) 誘電性アルミナ溶射材の評価

試作したアルミナ溶射材に対して誘電率の評価を行った。インピーダンス・アナライザーを用いた三端子法により複数の周波数に対して誘電率を測定した結果、いずれの周波数においても目標値とした誘電率を達成していることが確認できた。

(ウ) 試作部材の実機装着評価

試作イットリア部材のプラズマ耐性、および材質の変更によるプロセスへの影響を、実用に近い状態で検証するため、図 2-2-6 のような汎用のプラズマエッチング装置（SAMCO 社、コンパクトエッチャー、MODEL FA-1）に試作リング部材を実装したテストエッチングを行って評価した。

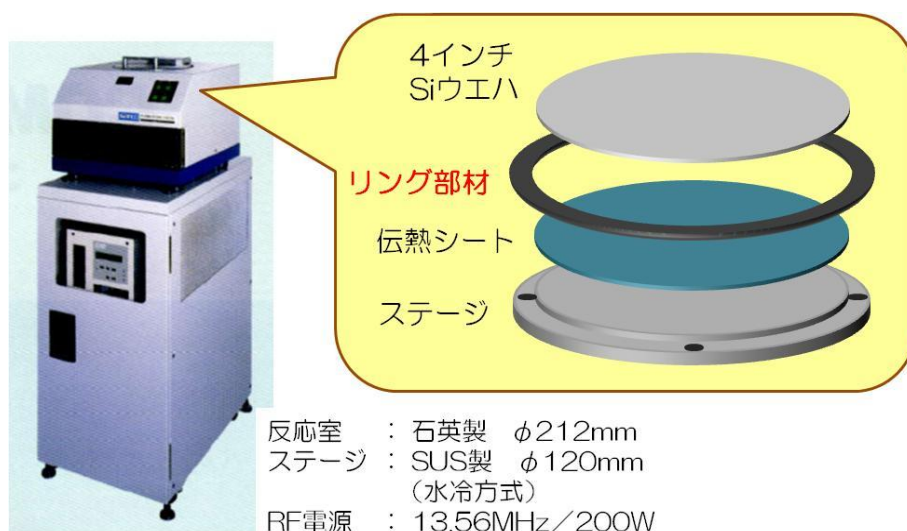


図 2-2-6 コンパクトエッチャーおよび評価模式図

試作イットリア部材として、イットリア単体の溶射リング、および複合溶射プロセスによる金属イットリウム添加のイットリア溶射リングを作製した。また比較用として、単結晶 Si のリング、およびアルミナ焼結リングを用意した。これらのリングがウエハ外周部分のエッチングに及ぼす影響を、実際のウエハにおけるエッチング深さと、そのバラツキを測定することによって評価した。また、測定には共焦点レーザ顕微鏡（オリンパス製 OSL1100）を使用した。

複数回の実験の結果、イットリア系部材は、アルミナ部材に比べてウエハ外周部分におけるエッチング深さのバラツキが小さく、ウエハと同じ材質の Si リングと比べても顕著な違いは見られなかった（図 2-2-7）。一方 Si リング自体について見ると、一度のエッチング評価で表面が大きく荒れることが確認された（図 2-2-8）のに対し、イットリア系リングにはそのような表面の荒れが確認されず、優れた耐プラズマ性が確認できた。

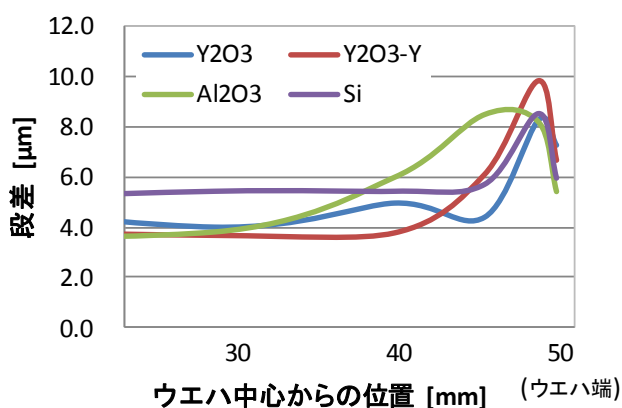


図 2-2-7 ウエハ外周部エッチング量



図 2-2-8 エッチング評価後の Si リング

2-3 半導体・液晶製造装置用消耗部材の試作開発

(1) 導電性イットリア部材の試作開発

半導体・液晶製造装置用消耗部材のうち、導電性が求められるものとして、ドライエッチング装置用下部リングが挙げられる。このリングはウェハ外周部でのエッチングプロセスの均一化を目的として組み込まれているが、ウェハと同様に高密度プラズマによるエッチングを受けるため、導電性だけでなく、高い耐プラズマ性やパーティクルフリーの緻密性が求められる。現在このリング材質には、Si ウェハと同質の単結晶・多結晶 Si あるいは石英が用いられているが、その耐プラズマ性の低さや、リング交換時の慣らし時間の長さ等により、装置の稼働率向上を阻害しており、導電性と耐プラズマ性を両立する材質が求められている。

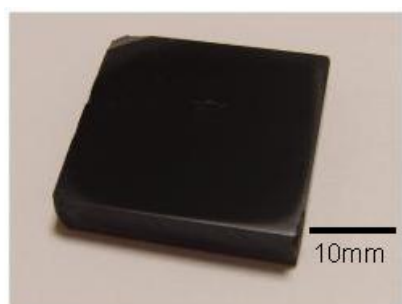
そこで、耐プラズマ性に優れた材料として注目されているイットリアを主成分とした下部リング部材の試作開発を検討し、本事業で開発した高周波プラズマ複合溶射装置を利用して試作した導電性イットリア溶射膜の、ドライエッチング用消耗部材への適用を評価した。

(ア) 導電性イットリア溶射膜の作製

本事業で開発した高周波プラズマ複合溶射装置を使用して、導電性イットリア溶射膜の作製を行った。金属イットリウムバルク材の蒸気帯形成や、得られた溶射膜の膜質を調査し、金属イットリウムバルク材の供給速度、および溶射原料であるイットリア粉末の供給量など複数のパラメータについて最適化を実施した。

結果として得られたサンプルの例を図 2-3-1 に示す。イットリアは通常、白色であるが、母材自体の低抵抗化も狙って高入力条件での溶射を行ったため、黒色化が起こっている。膜質は非常に緻密で、鏡面研磨が可能な密度を備えている。

なお、蒸気化した金属イットリウムの膜中への添加については、粉体原料をアルミナに変更して行った同様の複合溶射によるサンプルで、蛍光 X 線分析によって確認した。



相対密度※	97.9 [%]
体積抵抗率	7.15×10^1 [$\Omega \cdot \text{cm}$]

※ 理論密度 Y_2O_3 5.03[g/cm³]にて算出

図 2-3-1 Y_2O_3 -Y 溶射試料

図 2-3-1 のサンプルについて、密度と体積抵抗率について評価を行った。密度については、アルキメデス法による測定を行い、理論密度に対する相対密度として算出した。また体積抵抗率については、四端子四探針法（ロレスタ：(株)三菱化学アナリティック製）を用いて測定した。

測定の結果、密度については 97.9%、体積抵抗率は $7.15 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、焼結部材と同等の高密度と、Si と同等の低い体積抵抗率を兼ね備えた導電性イットリア溶射膜が作製できたことを確認した。

(イ) 導電性イットリアによる部材試作

前ページの導電性イットリア溶射膜の作製技術を応用し、リング状およびプレート状の部材を試作した(図 2-3-2)。ただしこれらについては、高密度化は可能であるものの、導電性と言えるだけの低抵抗化には課題が残った。低抵抗化を阻害する主な原因は装置的なものであり、詳細については今後の課題として挙げた。

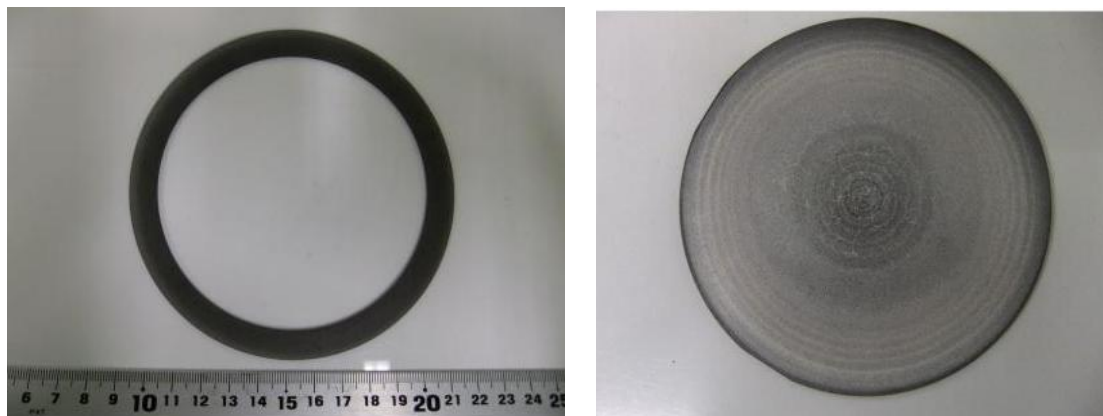


図 2-3-2 溶射部材 (左 ; リング状外径 120×内径 100×厚さ 2mm、右 ; プレート状外径 100×t2mm)

(ウ) 耐プラズマ性評価

これまでの試作溶射材について定量的な耐プラズマ性の評価を行うために、高密度ハロゲンプラズマを照射して表面の消耗を測定し、各部材のエッチングレートの比較を行った。

より過酷な条件での評価を行うために、Si エッチング用の条件ではなく、サファイアをエッチングする際の標準的な条件を用いて実験を行った。また各サンプルにはカプトンテープによるマスキングを行い、プラズマ照射後に段差測定を行ってエッチングレートを算出した。

測定結果を正規化し、下図 2-3-3 にまとめた。縦軸はプラズマによる消耗量であり、値が低いほど耐プラズマ性に優れる。図から、アルミナとの比較により、本研究におけるイットリア系溶射材の耐プラズマ性における優位性が確かめられた。

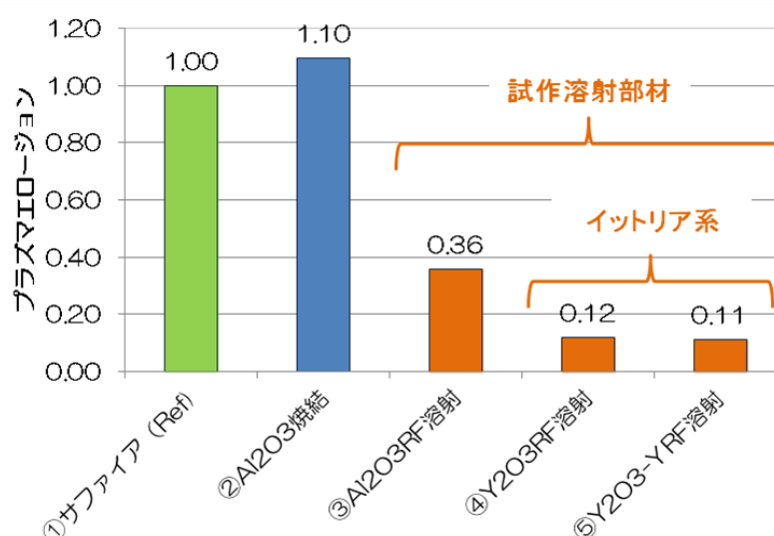


図 2-3-3 エッチングレート比較

(2) 各種消耗部材における用途開発

本事業における試作セラミックス部材の静電チャックへの適用検討として、クーロン力型静電チャックの仕様を調査し、部材適用にあたっての必須条件について確認を行った。

調査の結果、クーロン力型静電チャック適用への必須条件として、体積抵抗率と誘電率に対する仕様を入手し、試作アルミナ溶射膜の特性がこれらの項目を満たしていることを確認した。

第3章 全体総括

3-1 研究開発成果

本研究では、高周波プラズマ溶射に蒸着機構を組み込んだ複合溶射プロセスを実現するための試作装置を開発し、高密度アルミナ溶射材、高密度イットリア溶射材、および蒸着により金属イットリウム成分を添加した導電性イットリウム溶射材の試作に成功した。またこれらの溶射材に対し、半導体製造現場での使用を想定した評価技術を確認し、一部部材の作製技術を開発した。

本研究で得られた知見を利用した開発を継続することで、同一の材料系で絶縁性からある程度の導電性までをカバーできる可能性があり、これらの結果をもとに、各導電率に応じた半導体製造装置の構成部材への適用が考えられ、リング部材、シャワープレート、ウエハ搬送アーム、静電チャックなどへの実用化が期待される。

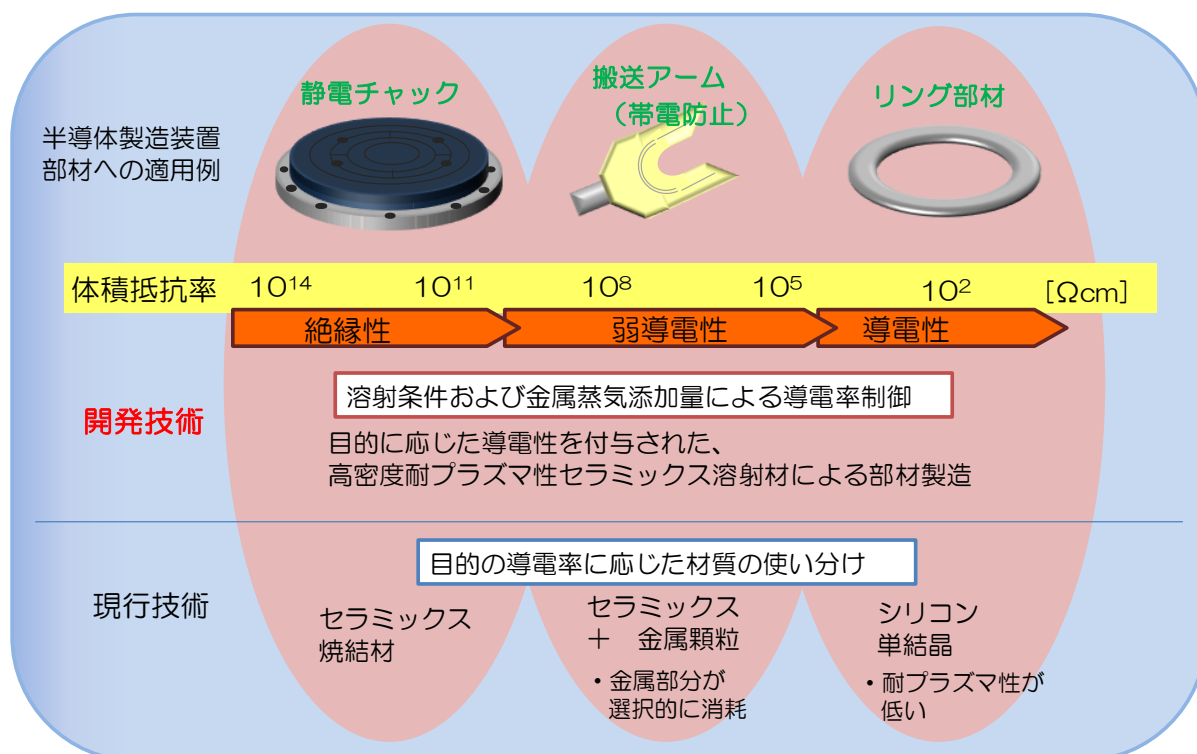


図 3-1-1 本研究事業の適用可能性

3-2 今後の課題及び事業化展開

大口径溶射材の作製について、ある程度実用化が期待できる形状、特性を実現した。しかし、部材の低抵抗化については目的としたレベルに到達していない。この原因は、導電性付与材料である金属 Y 混入量の添加量自体が不足していることである。これに対しては金属バルク材料の供給方式や溶射基板の移動方法など、装置的な要因が多く含まれており、装置改良も含め、今後改善を検討していく。また溶射法自体の抱える問題として、溶射膜の変形や割れも発生しており、内部応力の緩和に向けた制御性を向上させるため、基板温度制御性の向上といった対策も行う計画である。

さらに、本研究を用いて事業化を進めるためには、作製した部材のより詳細な特性評価を行う必要がある。例えばドライエッチング装置における静電チャックを考えると、実際の使用時にはエッチングを行うために高周波電圧が印加されるため、各パラメータの高周波特性も十分に検討することが求められる。このような試料特性評価についても、あわせて今後の課題として検討していく。

なお、事業化については、本研究開発で得られたノウハウを、装置の設計・製造にフィードバックするとともに、半導体製造装置用消耗部材のメーカーである川下製造業者との強力な連携により実現する計画である。