

顕微ラマン散乱による窒化アルミニウム半導体製造装置用部品の耐食性に関する研究

藤森宏高・田村洋二・針田 彬*・井奥洪二・垣花真人**・吉村昌弘**・後藤誠史

山口大学大学院医学研究科応用医工学系工学部機能材料工学科, 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

*(株)トクヤマ, 150-8383 東京都渋谷区渋谷 3-3-1 渋谷金王ビル

**東京工業大学応用セラミックス研究所, 226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

Corrosion Resistance of Aluminum Nitride as Semiconductor Equipment Parts Studied by Micro-Raman Spectroscopy

Hiroataka FUJIMORI, Yoji TAMURA, Akira HARITA,* Koji IOKU, Masato KAKIHANA,** Masahiro YOSHIMURA** and Seishi GOTO

Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine and Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611

**Tokuyama Corporation, 3-3-1, Shibuya, Shibuya-ku, Tokyo 150-8383*

***Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsutcho, Midori-ku, Yokohama-shi 226-8503*

A micro-Raman spectroscopic investigation has been performed to observe structural disorder in each grain of aluminum nitride ceramics as semiconductor equipment parts. A selective thermal oxidation treatment normalizes a different rate of a corrosion reaction depending on the crystal face and consequently improves the corrosion resistance. Upon thermal oxidation treatment, line widths of Raman bands increased more in grains including mainly crystals with (100) preferred orientation than in those of (002), indicating that (100) faces oxidize preferentially rather than (002) faces. According to Raman shift from the oxidized sample, oxidation induces residual compressive stress for grains including a large number of (100) preferred-oriented crystals. On fluorination of the oxidized sample, no increase of line widths was observed in both kinds of grains, suggesting that prior anisotropic thermal oxidation treatment of (100) faces, which are more sensitive to corrosion than (002) faces, inhibits the progress of corrosion.

[Received July 7, 2003; Accepted September 30, 2003]

Key-words : Aluminum nitride, Corrosion resistance, Micro-Raman, Semiconductor equipment parts

1. 緒 言

半導体デバイスは、通常 Si ウエハーにリソグラフィ、薄膜形成、ドライエッチング等の微細加工技術を繰り返し施すことにより製造される。近年、設計ルールの微細化や生産性向上の要請からさまざまなプロセスが開発され、半導体製造装置がバッチ式から枚葉式システムに進化し、ウエハー支持台からの直接加熱あるいは直接冷却により温度制御する方式が広く採用されるようになってきている。そこで、従来にない高温使用が可能なウエハー加熱ヒーターが必要となる。これとは逆に、ドライエッチングの分野では高アスペクト比、あるいは均一なエッチレートを実現するために、高パワー化するプラズマからの熱を均一に逃がす冷却（熱伝導）機能が必要となる。従来の化学的気相成長プロセス（CVD）では、チャンバー内のアルミニウム製セプターを間接加熱する方式や、ステンレスシースヒーターをアルミニウムに铸込んだヒーターにより加熱する方式が用いられていた。しかしながら、このような従来の方式では構造が複雑になる問題に加え、ドライクリーニングに用いられるハロゲン系ガスへの耐食性が低く、パーティクル発生、金属成分のコンタミネーションといった Si ウエハー汚染を引き起こし得る。また、アルミニウムヒーターの使用温度は高々 400°C が限界であることから、次世代デバイス製造用として致命的な欠陥を有する¹⁾。窒化アルミニウム（AlN）セラミックスは、耐熱性及び熱伝導性に優れ、Si ウエハーに熱膨張係数が近く、III-V 族化合物半導体に分類されるが電気抵抗が高いといった多くの特徴を有し²⁾、Si ウエハー加熱用ヒーター、あるいは静電チャックといった半導体プロセスのチャンバー内部品に用い

られてきている。半導体デバイスの微細配線化や高集積化に対応するため、その製造に必要な半導体製造装置が開発され、AlN セラミックスの特性を活用した部品の採用が急増している。半導体製造装置用部品に用いられる AlN は、高腐食性ガスに対する耐食性を具備する必要がある、従来の絶縁・放熱性能発現とは異なる特性制御技術が必要とされる。プラズマエッチング装置、プラズマアッシング装置、プラズマ CVD 装置等の半導体製造装置では、CF₄ 等のフッ素ガスが、プラズマにより活性化されて使用されている。このため、製造装置を構成する部品には、活性なガスに対する耐腐食性が要求される³⁾。これらの市場ニーズに基づき、高密度プラズマや高腐食性ガス雰囲気下でも継続使用可能な耐久性の高いチャンバー内部品が得られれば、チャンバー内部品のメンテナンス頻度や部品コスト低減につながることを期待される。

そこで本研究では、酸素原子に敏感で、多結晶体の結晶粒子ごとの情報を得ることができる顕微ラマン分析⁴⁾を AlN 多結晶体に初めて適用し、AlN 多結晶体の熱酸化が異方的に進行することを明らかにし、(100)面の選択熱酸化が耐フッ化性の発現に寄与していることを確認する。本研究は、新しい半導体プロセスに要求される過酷な環境下での耐食性に優れた AlN セラミックス部品の開発に大きく貢献するであろう。

2. 実 験

Itoh らは AlN 配向膜を用いて、(100)面は(002)面と比較して酸化反応が進行しやすいことを報告している⁵⁾。このことは(100)面の反応性が(002)面よりも高いことを示しており、フッ

Table 1. Reaction Gibbs Energies for Fluorination of AlN and Al₂O₃

	$\Delta G(298.15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G(700.00\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{AlN (s)} + 3\text{F (g)} \rightarrow \text{AlF}_3 \text{ (s)} + 1/2\text{N}_2 \text{ (g)}$	-1329.526	-1194.655
$\text{AlN (s)} + 3\text{F (g)} \rightarrow \text{AlF}_3 \text{ (s)} + \text{N (g)}$	-873.985	-739.114
$1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3\text{F (g)} \rightarrow \text{AlF}_3 \text{ (s)} + 3/4\text{O}_2 \text{ (g)}$	-825.387	-711.056
$1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3\text{F (g)} \rightarrow \text{AlF}_3 \text{ (s)} + 3/2\text{O (g)}$	-477.783	-400.571

The reaction Gibbs energies are calculated using the data of Gibbs energies of formation in Ref. 6.

The data of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are used for Al₂O₃ (s).

Symbols, (s) and (g), denote solid and gas, respectively.

化による腐食反応も同様に(100)面の方が(002)面よりも進行しやすいと考えられる。面による反応速度の差がAlNの結合状態に起因するとすれば、AlN多結晶においてもAlN配向膜と同様のことが考えられるであろう。表1にフッ素原子とAlN及びAl₂O₃間の反応におけるAl原子1mol当たりのGibbsエネルギーの変化量 ΔG を、文献6)のデータを用いて計算した結果を示す。化学反応を ΔG の値のみで一概に評価することはできないが、いずれの反応式、温度の場合も、AlNよりもAl₂O₃の方がフッ化反応が進行しにくいと予想され、耐フッ化性が高いと思われる。そこであらかじめAlN多結晶に熱酸化処理を施し、(100)面を優先的に酸化させておけば、(100)面のフッ化反応の進行を抑制することができ、多結晶体表面におけるAlF₃膜生成速度を平均化できると考えられる。この酸化処理により、耐フッ化性が向上すると期待できる。酸化処理した窒化アルミニウム焼結体の耐プラズマ性を評価した特許も1報存在する⁷⁾。

試料は次のような処理を行ったトクヤマ製のAlN焼結体(SH-50)⁸⁾を用いた。試料1：酸化処理がされていない未処理のAlN焼結体、試料2：試料1を950°C、15hで酸化処理した試料、試料3：試料2をプラズマCVD装置のサセプター部品として用いて、ClF₃ガスと反応させたもの。

ラマンスペクトルの測定は、Jobin-Yvon/愛宕物産製 T64000ラマンシステムにより行った。レーザービーム(Arイオンレーザー、励起波長は514.5nm線を使用)を試料に照射し、散乱光は前置分光器(入り口スリットを100 μm にセットした焦点距離64cmのダブルモノクロメーター、1800grooves/mmのグレーティング)を差分散モードで用い、不要なレイリー光を取り除いた後、最終的に焦点距離64cmのシングルモノクロメーターを用いて分光した。散乱光の検出は、CCD(charge coupled device)検出器を用いた。顕微ラマン散乱により、90倍の対物レンズを用い試料上に直径約2~3 μm のスポットとしてレーザーを照射し、散乱光は同じ対物レンズを用いて集光した(後方散乱)。

3. 結果と考察

図1に試料1の光学顕微鏡写真を示す。特徴的な点は、AlN焼結体が主に白色の粒子と黒色の粒子から成り立っていることである。それぞれの粒子に対してレーザーを照射し、ラマンスペクトルの測定を行った。AlN焼結体の典型的なラマンスペクトルを、各バンドの帰属^{9),10)}とともに図2に示す。ここでは、611 cm^{-1} 付近に現れるA₁モード、656 cm^{-1} 付近に現れ

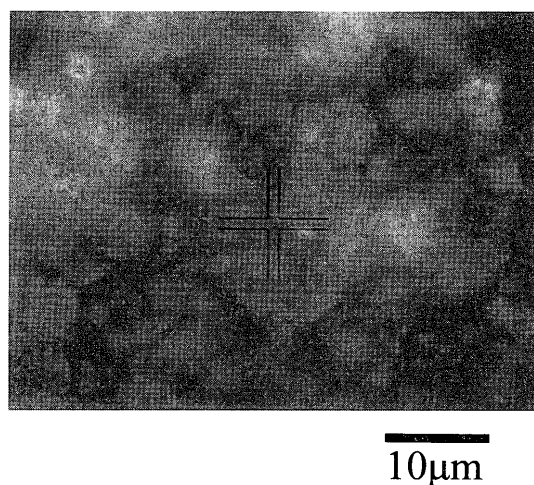


Fig. 1. Light micrograph of a sintered AlN ceramic. It mainly consists of both white and black grains.

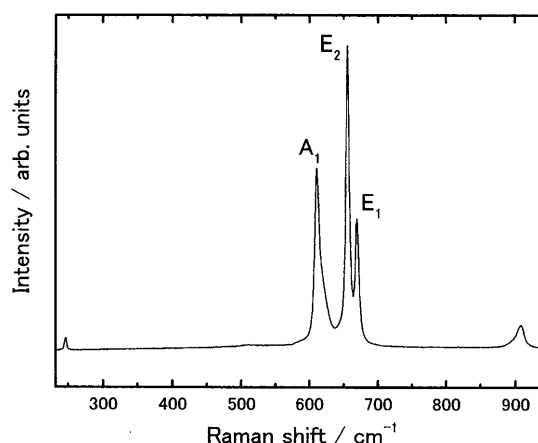


Fig. 2. Raman spectrum of a sintered AlN ceramic. Mode assignments reported in Refs. 9) and 10) are denoted in this figure.

るE₂モード、669 cm^{-1} 付近に現れるE₁モードに着目する。得られたスペクトルに、ローレンツ関数を仮定しピーク分離を行った。本研究で用いられた焼結体の結晶子径はレーザースポット径よりも小さかった。そのため、360度回転試料台を用

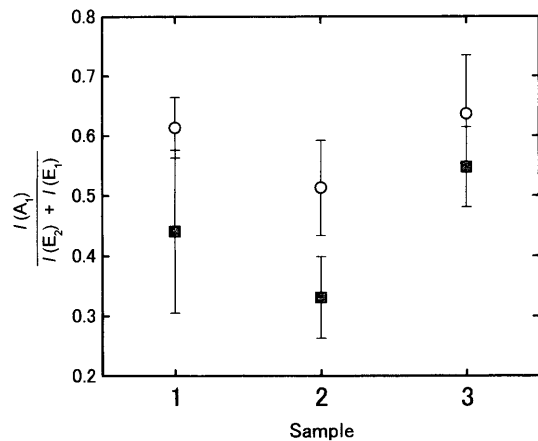


Fig. 3. Variation of integrated intensity ratio of an A_1 mode to E_2 and E_1 modes from (○) white and (■) black grains. (1) Sintered AlN ceramic, (2) AlN ceramic with thermal oxidation treatment, (3) AlN ceramic fluorinated after thermal oxidation treatment (the thermal-oxidized AlN ceramic used as a susceptor in a plasma chemical vapor deposition (CVD) equipment). A larger value of the ratio indicates that an angle between incident light and the c -axis of the AlN lattice is nearer 90° , which means including a larger number of crystals with (100) preferred orientation.

いて、入射光の偏光方向と試料方位との間の角度を設定することは不可能であった。そこで以下には、試料1, 2, 3中の任意の多数粒子から得られたスペクトルの積分強度、半値幅、ラマンシフトのデータを統計学的に処理した結果を述べる。

図3に A_1 モードの積分強度と E_2 , E_1 モードの積分強度との比を示す。ここで、測定に際しては任意の多数粒子を選択していることから、レーザーの入射光と垂直な面に AlN 格子の c 軸を投影したベクトルの方位は、無秩序であると仮定できる。つまり、これは文献11)及び12)で採用されている座標系における角度 ϕ がランダムな値を取ることを意味する。すると A_1 , E_2 , E_1 モードの積分強度は、レーザーの入射光と AlN 格子の c 軸との間の角度 (文献11)及び12)で採用されている座標系における角度 θ , $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$) の関数となる。つまり A_1 モードの積分強度と E_2 , E_1 モードの積分強度との比が大きな値を取るほど、入射光と AlN 格子の c 軸との角度は 90 度に近いことを、逆に小さな値を取るほど角度は 0 度に近いことを示している。これは結晶が、それぞれ a 面配向、 c 面配向であることを意味する。以上のことを踏まえて図3を見ると、試料1から3のどの試料においても、白色の粒子からのスペクトルの方が黒色の粒子からのそれよりも A_1 モードの強度が高い。このことから、白色の粒子は a 面配向した結晶を多数含み、黒色の粒子は c 面配向した結晶を多数含むと考えられる。

図4に A_1 モードの半値幅の変化を示す。試料1を酸化処理した試料(試料2)において、(002)配向した結晶を多数含む黒色の粒子からのスペクトルでは半値幅に変化がほとんど見られなかったのに対して、(100)配向の結晶を多数含む白色の粒子からのそれでは約 6 cm^{-1} の半値幅の増加が観察された。この半値幅の増加は、AlN 結晶への酸素の固溶による構造の乱れにより解釈でき、(100)面が(002)面と比較して優先的に酸化されたことを示している。これらは、(100)面は(002)面と比較して酸化反応が進行しやすいとする Itoh らの AlN 配向膜の報告⁵⁾や、AlN 結晶に酸素が固溶すると半値幅が増加するという McNeil ら⁹⁾の報告と一致している。 E_2 , E_1 モードに対して、酸化処理により(002)配向した結晶を多数含む黒色の粒子

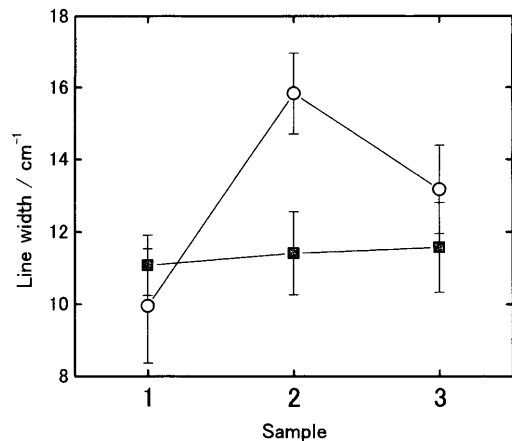


Fig. 4. Variation of full-width at half-maximum of an A_1 mode from (○) white and (■) black grains. (1) Sintered AlN ceramic, (2) AlN ceramic with thermal oxidation treatment, (3) AlN ceramic fluorinated after thermal oxidation treatment (the thermal-oxidized AlN ceramic used as a susceptor in a plasma CVD equipment). Broadening of the band is attributed to disorder in the lattice.

では半値幅の増加は見られなかったが、(100)配向した結晶を多数含む白色の粒子では、 E_2 モードに対しては約 2 cm^{-1} , E_1 モードに対しては約 1 cm^{-1} の半値幅の増加が観察された。一方、試料2を ClF_3 ガスに曝露しフッ化した試料(試料3)においては、両種の粒子において結晶の乱れに起因する半値幅の増大は全く見られず、白色の粒子からの半値幅においてはむしろ減少した。図3のラマン強度比のデータを見ると、試料3の白色と黒色の粒子間の差が、試料1, 2の白色と黒色の粒子間の差と比べて小さくなっている。このことは、試料3の表面がプラズマの影響により乱れて、(100)と(002)面が区別しにくくなっていることを示すものであり、これにより試料3の白色の粒子のスペクトルの半値幅が見掛け上、減少したのかもしれない。しかしながら、通常 AlN 焼結体の表面の2~3割がフッ化し AlF_3 を形成するという報告³⁾や後に述べるプラズマ処理後の焼結体表面の X 線マイクロアナリシス (EPMA) 測定の結果⁷⁾を考え併せると、試料3において半値幅の増大が全く見られなかったという結果は、AlN 結晶の腐食しやすい(100)面をあらかじめ選択的に酸化処理を施すことにより、(100)面のフッ化速度を減少させられることを示唆するものである。つまり AlN 多結晶材料の結晶面ごとに異なるフッ化反応による腐食速度を平均化することにより、耐食性を向上させることができることを示唆している。プラズマ処理後の焼結体表面の EPMA 測定の結果⁷⁾では、未酸化処理試料からは $F/\text{Al} = 14.8$ の比で F が検出されたのに対して、熱酸化処理を施した試料からは $F/\text{Al} = 4.8$ と F が約 $1/3$ の強度で検出されており、熱酸化処理のプラズマ耐食性への寄与が明らかとなっている。

図5に A_1 モードのラマンシフトの変化を示す。試料1を酸化処理した試料(試料2)において、(002)配向した結晶を多数含む黒色の粒子、(100)配向した結晶を多数含む白色の粒子の両方に、 c 軸方向の振動に対応した A_1 モードのラマンシフトの高波数シフトが観測され、その程度は前者が約 1 cm^{-1} であったのに対して、後者の方が約 2 cm^{-1} と大きかった。 E_2 , E_1 モードにおいても、両種の粒子に対して 1 cm^{-1} 以下の高波数シフトが観測された。圧力の増加に伴い AlN のラマンモー

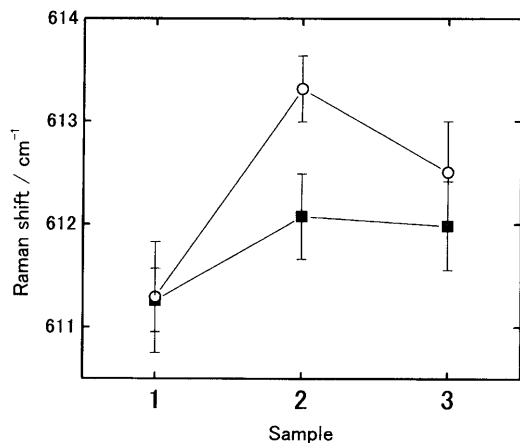


Fig. 5. Variation of Raman shift of an A_1 mode from (○) white and (■) black grains. (1) Sintered AlN ceramic, (2) AlN ceramic with thermal oxidation treatment, (3) AlN ceramic fluorinated after thermal oxidation treatment (the thermal-oxidized AlN ceramic used as a susceptor in a plasma CVD equipment). The frequencies are reported to increase with an increase in pressure.¹³⁾

ドは高波数側へシフトし¹³⁾, AlN 結晶へ酸素が固溶すると単位胞体積が増大すること¹⁴⁾が知られていることから, 主に(100)配向した結晶を多数含む白色の粒子の AlN 結晶へ酸素が固溶し, 応力を受けていると考えられる. 本研究で用いられた 950°Cでの酸化処理においては, 焼結体の表層に密着性の良い θ -Al₂O₃ 層が点在し, 一方1000°C以上の温度では密着性の悪い α -Al₂O₃ 層が表面を覆い, θ -Al₂O₃ 層の生成時には曲げ強度の増加が確認されている⁷⁾. これは酸化処理により, 酸素原子が焼結体表層の AlN 結晶の(100)面の Al-N 結合を切断し θ -Al₂O₃ を形成し, このところどころに点在する θ -Al₂O₃ の体積膨張が周囲の AlN 結晶粒子に束縛されるため圧縮応力として残留し, 機械的強度を向上させたと思われる. θ -Al₂O₃ の室温における単位胞体積は, 化学式数 1 当たり 46.85 Å³ で¹⁵⁾, α -Al₂O₃ の単位胞体積 42.47 Å³ よりも大きい¹⁶⁾. そのため θ -Al₂O₃ が表層に点在する限りにおいては, AlN (化学式数 2 当たりの室温における単位胞体積は 41.71 Å³)¹⁷⁾への残留圧縮応力効果は α -Al₂O₃ よりも θ -Al₂O₃ の方がより高く, 機械的強度向上に寄与するであろう. その場合には, 焼結助剤添加の AlN に比べ無添加の AlN の方がより小さな単位胞体積を持つため, 残留圧縮応力効果は無添加 AlN 焼結体でより大きいと思われる.

4. 結 言

半導体製造装置用部品としての窒化アルミニウム焼結体に顕

微ラマン分析を行い, 結晶粒子ごとに構造の乱れを観察することにより, 腐食しやすい(100)面の異方性熱酸化処理が耐食性に寄与することが明らかとなった. プラズマ CVD 装置等の半導体製造装置中で, もしも酸化処理を施した AlN 焼結体が多少腐食されたとしても, 真空中で材料表面の AlF₃ を昇華させた後に, 再び酸化膜を生成するという再生処理を行えば, 部品の繰り返し利用は可能であろう. 本研究により, 高密度プラズマや高腐食性ガス環境下でも継続使用可能なセラミックス部品が開発されるならば, 半導体製造装置のメンテナンスの頻度やコストの低減に大きく貢献すると思われる.

References

- Mizutani, T., Mizuno, T., Ushikoshi, R., Kobayashi, H. and Watanabe, K., *FC Report*, Vol. 18, pp. 152-156 (2000) [in Japanese].
- Strite, S. and Morkoc, H., *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 10, pp. 1237-1266 (1992).
- Miyazaki, A., Nakamura, Y. and Oshima, K., *Ceramics Japan*, Vol. 30, pp. 999-1001 (1995) [in Japanese].
- Kakihana, M., Yashima, M., Yoshimura, M., Borjesson, L. and Kall, M., "Trends in Applied Spectroscopy," Vol. 1, Council of Scientific Research Integration, Reserch Trends, Trivandrum, India (1993) pp.261-311.
- Itoh, H., Kato, M. and Sugiyama, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, Vol. 94, pp. 145-150 (1986) [in Japanese].
- Barin, I., "Thermochemical Data of Pure Substances," VCH, Weinheim, Germany (1989).
- Tanaka, S., Oda, S. and Wakamatsu, T., *Kokai-Tokkyo-Koho*, 2001-294492 [in Japanese].
- Taniguchi, H., *Denshi Zairyo*, Vol. 40, No. 2, pp. 97-100 (2001) [in Japanese].
- McNeil, L. E., Grimsditch, M. and French, R. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 1132-1136 (1993).
- Davydov, V. Y., Kitaev, Y. E., Goncharuk, I. N., Smirnov, A. N., Graul, J., Semchinova, O., Uffmann, D., Smirnov, M. B., Mirgorodsky, A. P. and Evarestov, R. A., *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 12899-12907 (1998).
- Takeda, Y., Shibata, N. and Okada, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 108, pp. 888-891 (2000).
- Takeda, Y., Shibata, N. and Okada, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 12-15 (2001).
- Perlin, P., Polian, A. and Suski, T., *Phys. Rev. B*, Vol. 47, pp. 2874-2877 (1993).
- Harris, J. H., Youngman, R. A. and Teller, R. G., *J. Mater. Res.*, Vol. 5, pp. 1763-1773 (1990).
- Husson, E. and Repelin, Y., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, Vol. 33, pp. 1223-1231 (1996).
- Sawada, H., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 29, pp. 127-133 (1994).
- Schulz, H. and Thiemann, K. H., *Solid State Commun.*, Vol. 23, pp. 815-819 (1977).