

静電チャック用誘電体材料

Electrostatic Chuck Dielectric Material

服部研作*, 平松真悟**

Kensaku HATTORI* and Shingo HIRAMATSU**

1 緒言

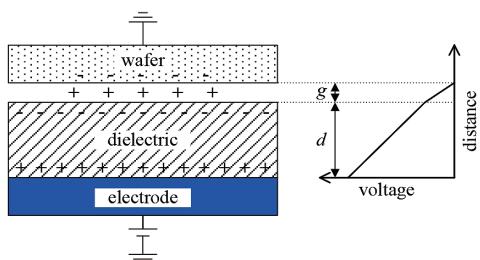
主要な半導体製品の一つである情報記録媒体のメモリは、回路配線の複雑化や超微細化、何層にも重ねる積層化などの技術革新を背景に、メモリの情報集積量は、飛躍的に発展を遂げてきた。これらの技術革新は、製造工程で露光・現像工程とエッチング工程を何度も繰返すことで実現されているが、このエッチング装置内でシリコンウェハの保持に使用される静電チャックは繰り返し回数の増加とともに製品寿命が短くなっている。また、スループットの向上を目的にエッチング装置台数も増加させる必要があることから静電チャックの需要が高まっている。

静電チャックは真空中でシリコンウェハを平坦度よく保持するために使用されるが、吸着力の原理としてクーロン力を利用するクーロン型（概要を図1に示す）と、ジョンセン・ラーベック力を利用するジョンセン・ラーベック型（概要を図2に示す）とがある。後者のジョンセン・ラーベック力は誘電体とウェハとの界面の小さなギャップに微小電流が流れ、帯電分極して誘起させることによって生じる力であり、誘電体の体積固

1 Introduction

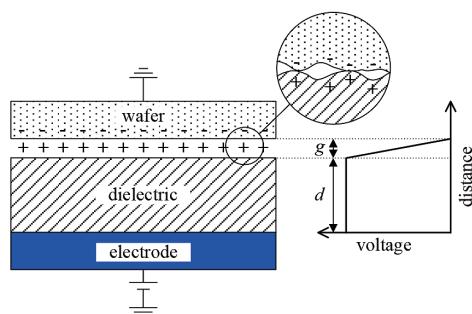
Memory storage capacity has seen rapid development on the back of technological innovations including sophisticated ultra-fine circuit wiring and multilayer structures for data recording media memory, which is a major semiconductor product. These technical innovations were achieved through repeated light exposure, image developing and etching processes. Electrostatic chucks used to hold silicon wafers inside these etching systems have been repeatedly added while their service life decreases. Demand for electrostatic chucks has also increased with the need to add etching systems in order to improve throughput.

Electrostatic chucks are used to hold silicon wafers precisely flat in a vacuum. Two types of electrostatic chuck are the Coulomb type (shown in overview in Fig. 1), which uses adhesion principles and Coulomb force, and Johnson-Rahbek type which uses the Johnson-Rahbek effect (shown in overview in Fig. 2). The latter, Johnson-Rahbek, sends a micro-current in the small gap between dielectric and wafer surfaces creating a force induced by charge polarization. This occurs when the dielectric electrical resistivity is less than 10^{12} to $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$. In order to ensure the required adhesive force in the electrostatic chuck using the Johnson-Rahbek force the dielectric electrical resistivity



$$\text{Chuck Force } F = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left(\frac{V}{g + d/\epsilon_r} \right)^2$$

Fig. 1 Adsorption principle of Coulomb type Electrostatic chuck.



$$\text{Chuck Force } F = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left(\frac{V}{g} \right)^2$$

Fig. 2 Adsorption principle of Johnson-Rahbek type Electrostatic chuck.

* セラミックス事業部 フайнセラミックス部 マネージャー Manager, Fine Ceramics Dept., Ceramics Div.

** セラミックス事業部 フайнセラミックス部 Fine Ceramics Dept., Ceramics Div.

有抵抗率が $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下になると発生する。そして、ジョンセン・ラーベック力を用いて静電チャックとして必要な高い吸着力を確保するためには、誘電体の体積固有抵抗率を $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ に調整する必要がある。従来、ジョンセン・ラーベック型の静電チャック用誘電体としては、 Al_2O_3 に遷移金属元素を添加したセラミックス、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系などが知られており、当社の静電チャックも製品ラインナップとして保有しているが、近年の静電チャックの耐用年数の低下に伴い、素材自体の硬度向上が求められている。¹⁾

今回、ジョンセン・ラーベック型の静電チャック用誘電体に要求される体積固有抵抗率等の基本特性を確保しつつ、硬度向上を実現できる材料開発を行った。

2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系セラミックスの微細構造

上述のように Al_2O_3 に TiO_2 を添加し体積固有抵抗率を $10^9 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に制御した導電性アルミナを有する静電チャックを実用化しており、当社は以前より、その微細構造を明らかにしてきた。 Al_2O_3 に

must be adjusted to 10^8 to $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. Normally, Johnson-Rahbek type electrostatic chuck dielectrics are Al_2O_3 ceramics with added transition metal elements, such as $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ base. While these materials are part of our electrostatic chuck lineup, as Electrostatic chuck service life has decreased, ways to increase material hardness have been sought.¹⁾

We developed materials able to achieve improved hardness while maintaining the fundamental characteristics including electrical resistivity necessary for Johnson-Rahbek type electrostatic chuck dielectrics.

2 Microstructure in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Ceramics

As discussed above, practical applications have been made to electrostatic chucks of conductive alumina with electrical resistivity controlled to 10^9 to $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ by adding TiO_2 to Al_2O_3 and we have already made the microstructure of this ceramic clear. STEM bright-field image and Ti-K α -STEM mapping image of the grain boundary of ceramic Al_2O_3 crystal powder with electrical resistivity controlled to 10^9 to $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ by adding TiO_2 to Al_2O_3 are shown in Fig. 3(b)(c). From Fig. 3(c) it is possible to confirm that the added Ti ions are segregated along the grain boundary of the Al_2O_3 . The results of an EDS analysis at 1nm separation shows this crystal grain boundary region has the grain boundary parallel to the

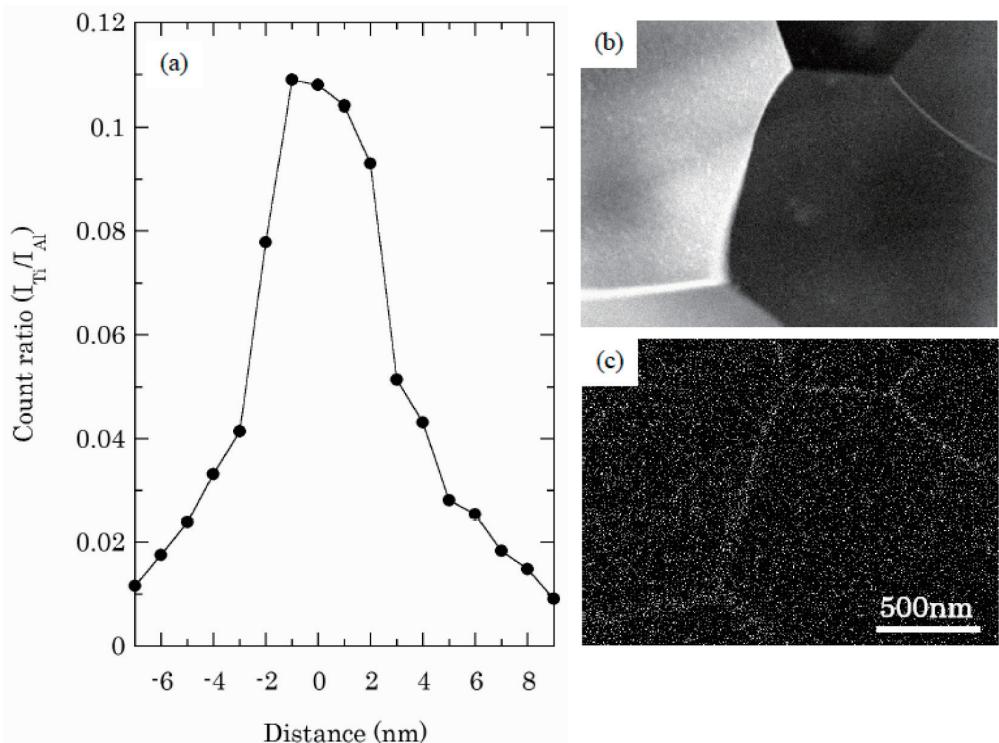


Fig. 3 STEM line profile of Ti-K α across a grain boundary of a- Al_2O_3 (a), STEM bright-field image (b) and Ti concentration maps (c) of a- Al_2O_3 grains.²⁾

TiO_2 を添加し体積固有抵抗率を $10^9 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に制御したセラミックスの Al_2O_3 結晶粒の粒界における STEM 明視野像および Ti-K α -STEM マッピング像を図 3(b)(c) に示す。図 3(c) より、添加した Ti イオンが Al_2O_3 の粒界に沿って偏析していることが確認できる。この結晶粒界領域について、粒界を電子線入射方位に対して平行になるように、1nm 間隔で EDS 分析を行った結果を図 3(a) に示す。ピークの半値幅より、Ti イオンは粒界に約 4nm の幅で偏析していることがわかる。このように、当社は基礎となる Al_2O_3 - TiO_2 系セラミックスの微細構造を明らかにすることにより、更なる特性向上を図ってきた。

3 試験方法

図 4 に誘電体材料評価のプロセスを示す。高純度 Al_2O_3 (純度 99.99%、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$) に 0.5 ～ 3.5mass% の TiO_2 (純度 99.8%、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$)、0.2 ～ 1.0mass% の B_4C (平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$) を添加した混合粉末をバインダー、可塑剤、分散剤および消泡剤と共にボールミルにて 10 時間湿式混練した。分散媒には精製水を用いた。調整したスラリーはスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、直径 50 ～ 100 μm の顆粒体を作製した。この顆粒体を 137MPa の静水圧加圧 (CIP) により成形し、切削加工により素地加工を行った。成形体中のバインダーなどの有機系添加剤を分解気化させるため、大気中で熱処理を行った後、ホットプレスにて一軸加圧をかけながらアルゴンガス雰囲気化で $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$ にて焼成を行った。得られた焼結体を任意の形状に加工し、電気的特性 (リーク電流、吸着力)、体積固有抵抗率、ビッカース硬度を評価した。また、粉末 X 線回折により、結晶相を同定した。

4 評価結果

4・1 体積固有抵抗率評価

まず、ジョンセン・ラーベック型の静電チャック用誘電体として重要な指標となる体積固有抵抗率の評価を実施した。

本材料のような高抵抗な材料は電流が流れにくいため、数百 V 以上の高電圧を印加する必要がある。一方で試料に流れる電流は微小であり、漏れ電流の影響を排除しつつ測定する必要があるため、図 5 に示す通り、銀ペーストを用いてメイン電極 (Main

electron beam irradiation direction as shown in Fig. 3(a)). From the peak half-width, it is understood that the Ti ions are segregated on the grain boundary at a width of about 4nm. By clarifying the microstructure of Al_2O_3 - TiO_2 ceramics in this way as a foundation, we have worked to further improve the characteristics.

3 Experimental Method

Fig. 4 shows the dielectric material evaluation process. Mixed powder with 0.5 to 3.5mass% TiO_2 (99.8% pure, average granularity $0.6 \mu\text{m}$) and 0.2 to 1.0mass% B_4C (average granularity $1.0 \mu\text{m}$) added to high purity Al_2O_3 (99.99% pure, average granularity $0.1 \mu\text{m}$), is wet-mixed for 10 hours in a bowl mill with binder, plasticizer, dispersant and defoaming agent. Purified water is used as the dispersant. Using a spray dryer to spray dry the adjusted slurry, a granulocyte is made with diameter 50 to $100 \mu\text{m}$. The granulocyte is formed with 137MPa static hydraulic pressure (CIP) and base treatment performed using cut machining. To cause decomposing evaporation of organic additives including binder in the molded object, after heat treating in open air, it is sintered at 1200 to 1700°C in Ar gas atmosphere while pressing in one direction with a hot press. The obtained sinter is machined to an arbitrary shape, and evaluated for electrical characteristics (leak current, adhesive force), electrical resistivity and Vickers hardness. Crystal phase is identified with powder X-ray diffraction.

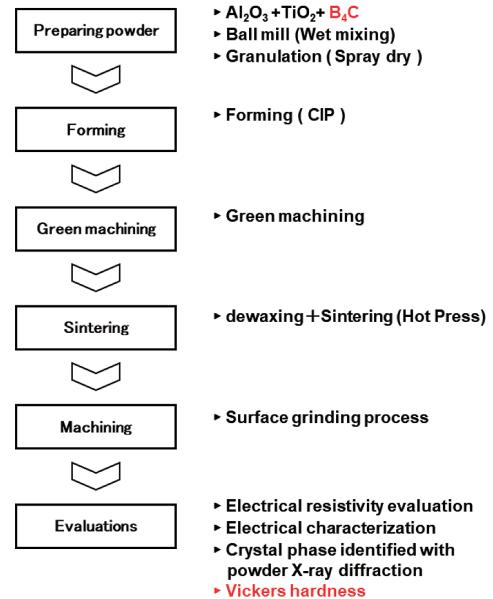


Fig. 4 Dielectric evaluation process.

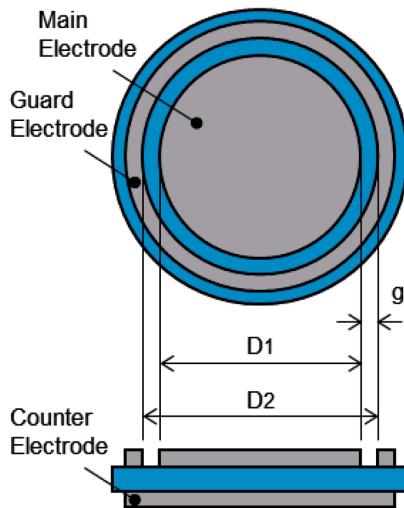


Fig. 5 Electrical resistivity measurement sample.

Electrode)、リング電極 (Guard Electrode) および対向電極 (Counter Electrode) を印刷・乾燥し、二重リング電極構造を形成した。測定方法は図 6 に示す通り、試料に直流電圧 500V を印加し、1分間充電後の電流 (I) を測定して、試料の体積抵抗 (Rv) を求め、試料厚み (t)、電極面積 (S) から、以下の (1) 式より体積抵抗率 (ρ_v) を算出した。測定器は、横河・ヒューレット・パッカード社製の超高抵抗測定装置 (4329A) を用いた。

$$\rho_v = \frac{S}{T} \times Rv = \frac{S}{T} \times \frac{V}{I} \dots (1)$$

$$S = \frac{\pi(D_1 + g)^2}{4}$$

$$g = \frac{D_2 - D_1}{2}$$

ρ_v : Electrical resistivity / $\Omega \cdot \text{cm}$

T : Thickness /mm

S : Effective electrode area / cm^2

Rv : Resistance value / Ω

図 7 に TiO_2 の添加量に対する体積固有抵抗率の変化を示す。焼成条件はホットプレスにて 1300°C で 4 時間、圧力 40MPa で焼成した試料の当社既存製品開発時の基礎データである。体積固有抵抗率は TiO_2 の添加量増加に伴い徐々に低下し、2mass% 以上の TiO_2 の添加量では約 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ で一定となっており、静電チャックとして高い吸着力が得られる $10^9 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の体積固有抵抗率は 0.8mass%

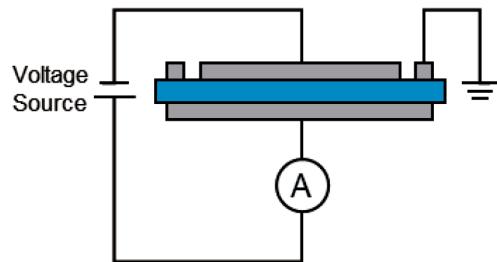


Fig. 6 Electrical resistivity measurement method.

4 Evaluation Results

4・1 Electrical Resistivity Evaluation

First, an electrical resistivity was evaluated as an important index for Johnson-Rahbek static chuck dielectrics.

The materials, which are highly resistive, do not easily permit current flow and require application of high voltages in excess of several-hundred volts. On the other hand, the current applied to the test material is minute and must be measured while excluding the impact of current leakage. As shown in Fig. 5, silver paste was used to print/dry main, guard and counter electrodes forming a double guard electrode composition. The measuring method shown in Fig. 6. DC500V was applied to the material and the current (I) was measured after charging for one minute to obtain the material's resistance value (Rv) and then the electrical resistivity (ρ_v) calculated using Equation (1) from test material thickness (t) and electrode surface area (S). The measurement device that was used is the Yokogawa HP ultra-high resistance meter (4329A).

$$\rho_v = \frac{S}{T} \times Rv = \frac{S}{T} \times \frac{V}{I} \dots (1)$$

$$S = \frac{\pi(D_1 + g)^2}{4}$$

$$g = \frac{D_2 - D_1}{2}$$

ρ_v : Electrical resistivity / $\Omega \cdot \text{cm}$

T : Thickness /mm

S : Effective electrode area / cm^2

Rv : Resistance value / Ω

Fig. 7 indicates the change in electrical resistivity for the additive TiO_2 . The sintering conditions used the foundational data from product development of existing test materials sintered at 1300°C for 4 hours at 40MPa of pressure in a hot press. Electrical resistivity was gradually reduced as TiO_2 was added so when 2mass% or more TiO_2 was added it gives a constant value of approximately $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. It is known that electrical resistivity in the range

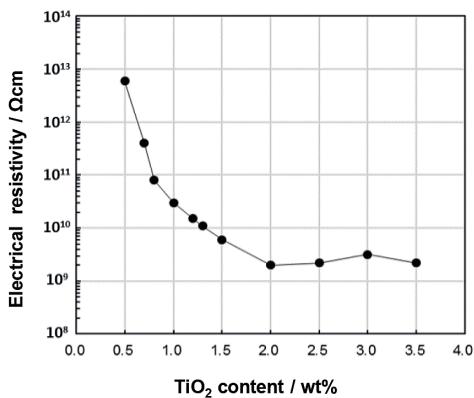


Fig. 7 Electrical resistance v.s. TiO_2 content.²⁾

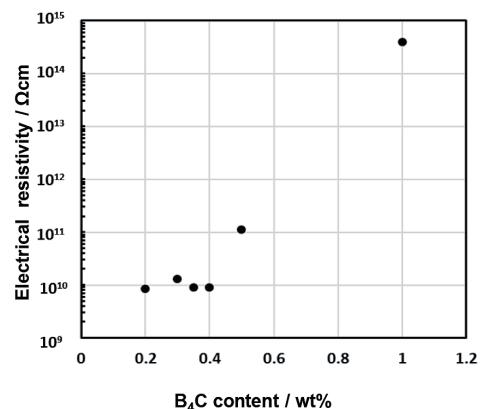


Fig. 8 Electrical resistance v.s. B_4C content.

以上の TiO_2 の添加により得られることがわかつていい。また、本データより TiO_2 の添加量の最適値であつた 1.2mass% にて B_4C の添加量を更に振り評価を実施した。 B_4C の添加量に対する体積固有抵抗率の変化を図 8 に示す。0.3 ~ 1.0mass% の添加量における体積固有抵抗率は、0.5mass% 以下の添加量で最適値となることがわかる。

4・2 電気的特性評価

4・2・1 リーク電流評価

図 9 にリーク電流測定の概要図を示す。真空チャンバー内に電極を形成した誘電体をセットし、Si ウエハを乗せ、外部回路と接続した。チャンバー内の真空度はロータリーポンプを用いて 1Pa 以下とし、直流 1000V 印加時のリーク電流値を測定した。リーク電流値の測定は菊水電子工業社製の耐電圧試験器 (TOS5051) を用いて、体積固有抵抗率の最適値である TiO_2 の添加量 1.2mass%、 B_4C の添加量 0.2mass%、0.4mass% の 2 種類にて実施した。リーク電流測定の結果より、既存材料のスペックである 0.4mA 以下を 2 種類共にクリアする結果が得られた。

4・2・2 吸着力評価

図 10 に吸着力測定の概要図を示す。リーク電流測定と同様に真空チャンバー内に電極を形成した誘電体をセットし、吸着子を 2 分間吸着させた後、エアシリングを用いて吸着子を引き上げ、印加電圧直流 300V 時の吸着力を測定した。電源は MATSUSADA Precision 社製 (HECA-3B2) を用いた。誘電体の表面はエンボス加工を施し、吸着子との接触面積は 1%

10⁹ to 10¹¹ $\Omega \cdot \text{cm}$ where high adhesion force can be achieved as a static chuck is reached with 0.8mass% or more TiO_2 added. Furthermore, based on this data, with the appropriate amount of added TiO_2 being 1.2mass%, the amount of added B_4C was evaluated for variation in added amount. Fig. 8 shows the change in electrical resistivity relative to the B_4C added. It is apparent that electrical resistivity at 0.3 to 1.0mass% added is optimal at 0.5mass% or less.

4・2 Electrical Characteristic Evaluation

4・2・1 Leak Current Evaluation

Fig. 9 shows a graph of the leak current measurement. The dielectric was set, formed with the electrode inside the vacuum chamber and then a silicon wafer was mounted and connected to the outer circuit. The vacuum hardness in the chamber was brought under 1Pa using a rotary pump and the leak current measured when DC1000V applied. Leak current was measured using the Kikusui Electronics' withstand voltage tester (TOS5051) and implemented for both 0.2mass% and 0.4mass% B_4C additive, with TiO_2 at 1.2mass% added as the optimal

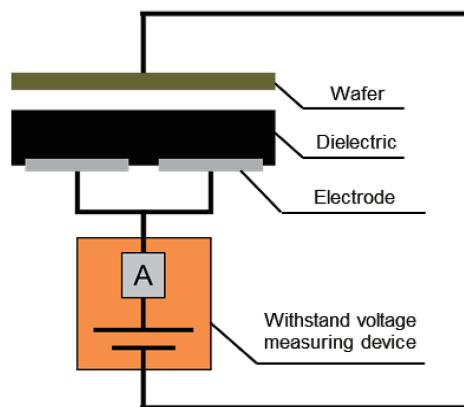


Fig. 9 Overview of leak current measurement.

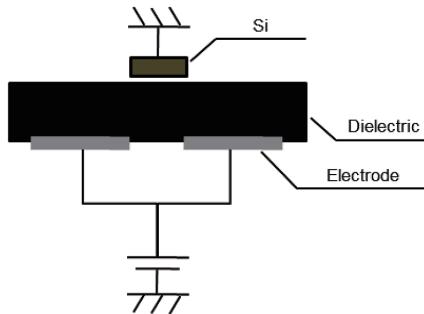


Fig. 10 Overview of chucking force measurement.

程度とした。吸着力測定の結果より、既存材料の吸着力設計値である 5000Pa 以上を上記 2 種類共にクリアする結果が得られた。

4・3 ビッカース硬度

ビッカース硬度に関しては、電気的特性評価で最も良い結果となった Al_2O_3 に 1.2mass% の TiO_2 、0.4mass% の B_4C を添加した組成の焼結体および既存製品の組成の焼結体を比較評価した。測定は JIS-R1610 に準拠し、ミツトヨ社製 HV にて実施した。表 1 に測定結果を示す。既存材料の硬度は 14.0GPa に対して開発材料は 18.4GPa となり、その他の基本特性は確保しつつ、硬度は 30% 以上向上した。³⁾

4・4 結晶相同定

既存材料である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系誘電体および開発材料である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系誘電体の粉末 X 線回折結果を図 11 に示す。①の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系ではコランダムおよびルチルのピークが検出されたが、②の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ に B_4C を添加した系ではコランダム以

amount for electrical resistivity. Based on the leak current measurement results both types were within specification for existing material specifications with 0.4mA or less.

4・2・2 Chucking Force Evaluation

Fig. 10 shows a graph of measured chucking force. As with leak current measurement, the dielectric formed with electrode in vacuum chamber was set and after chucking for two minutes with the element, an air cylinder was used to lift the element and measure the chucking force when applied voltage is DC300V. The power supply used was MATSUSADA Precision (HECA-3B2). The surface of the dielectric was embossed and contact surface with the element was about 1%. The results of chucking force measurement were within specifications for both types above with existing material chucking force design value of 5000Pa or more.

4・3 Vickers Hardness

Vickers hardness was compared and evaluated for sinters with the best composition from the previous results, Al_2O_3 with 1.2mass% TiO_2 and 0.4mass% B_4C added, against sinters with existing product compositions. The measurement was based on JIS-R1610 and was made by Mitutoyo's HV. Table 1 shows the measurement results. The existing material hardness is 14.0GPa. The developed material has 18.4GPa. While retaining the other basic characteristics, the hardness was improved by more than 30%.³⁾

4・4 Crystal Phase Identification

The existing material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dielectric and development material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_4\text{C}$ dielectric powder X-ray diffraction results are shown in Fig. 11. In ① $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, corundum and rutile peaks were detected but in ② $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ with B_4C , in addition to corundum, prominent Al_5BO_9 peaks were detected. When sintering the development material has Al_5BO_9 existing in liquid phase promoting refinement which is considered likely to have improved the hardness over the existing material.

Table 1 Characteristics of sialon ceramics

	Conventional material	Development material
Bulk Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.0	3.9
Vickers hardness (Hv 1kgf) / GPa	14.0	18.4
Electrical resistivity / Ωcm	1.0×10^9	1.0×10^{10}
Leakage current @1000V / mA	≤ 0.5	≤ 0.4
Chucking force @300V / Pa	≥ 5000	≥ 5000

外に Al_5BO_9 の顕著なピークが検出された。開発材料は焼結時に Al_5BO_9 が液相として存在することで緻密化が促進され、硬度に関して既存材料よりも向上したと考えられる。

5 結言

今回、ジョンセン・ラーベック型の当社既存材料である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系誘電体の硬度向上を目的に材料開発を行った。高純度 Al_2O_3 に TiO_2 を 1.2mass%、 B_4C を 0.4mass% 添加した組成において、当社既存材料の体積固有抵抗率等の基本特性を満足しつつ、当社既存材料よりも硬度を 30% 以上向上させることができた。これはコランダム以外に Al_5BO_9 が液相として存在することで緻密化が促進され、硬度に関して既存材料よりも向上したと考えられる。今後、本開発材料においても既存材料同様に微細構造を明らかにし、更なる特性向上を図っていきたいと考える。

文 献

- 1) 海野裕人他：公開特許公報，特開 2006-165107.
- 2) 海野裕人他：Microstructures and electrical properties of TiO_2 -doped Al_2O_3 ceramics. Journal of Electron Microscopy 59 : 107-115.
- 3) 服部研作：公開特許公報，特願 2020-093581.

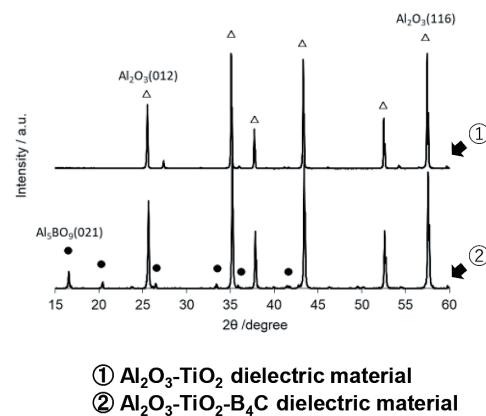


Fig. 11 XRD patterns of Al_2O_3 dielectric material.

5 Conclusion

Material development was implemented with the purpose of improving hardness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dielectric, a material already used by our company for Johnson-Rahbek products. High-purity Al_2O_3 was combined with 1.2mass% TiO_2 and 0.4mass% B_4C and while fulfilling the basic characteristics with regard to electrical resistivity of our existing material, achieving more than 30% improvement in hardness. Al_5BO_9 , which is present in the liquid phase in addition to corundum, is considered likely to have promoted refinement, thereby improving the hardness over existing materials. Moving forwards, we would like to clarify the fine structures for the existing material in the same way in order to further improve its characteristics.

References

- 1) Hiroto Unno et al.: Published Unexamined Patent Application, Application Publication No. 2006-165107.
- 2) Hiroto Unno et al.: Microstructures and electrical properties of TiO_2 -doped Al_2O_3 ceramics. Journal of Electron Microscopy 59 : 107-115.
- 3) Kensaku Hattori: Published Unexamined Patent Application, Application No. 2020-093581.