

明 細 書

発明の名称：S i C成形体およびS i C成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、S i C成形体およびS i C成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] C V D法（化学気相蒸着法）により基材の表面にS i Cを析出させ、成膜した後、基材を除去して得られるS i C成形体（C V D－S i C成形体）は、焼結法で製造されたS i C成形体に比較して緻密で高純度であり、耐食性、耐熱性、強度特性にも優れているため、半導体製造装置用の加熱ヒータやエッチング装置（エッチャー）、C V D装置等に用いられるダミーウエハ、サセプター、炉芯管等の各種部材として提案されている（例えば、特許文献1（特開2006-16662号公報）参照）。

[0003] しかしながら、例えば、C V D－S i C成形体を半導体製造用の加熱ヒータとして使用する場合、上記諸特性に加えて焼結法により製造されるS i C並の低抵抗率が必要とされ、また、ダミーウエハとして使用する場合には、光透過率が低いことが必要とされており、半導体製造用基材として汎用し得る十分な特性をそなえたC V D－S i C成形体は得られていなかった。

このため、本件出願人は、先に、窒素ガスの存在下に原料ガスを供給してなる、抵抗率および光透過性が低いC V D－S i C成形体を提案した（特許文献2（特開2002-47066号公報）参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-16662号公報

特許文献2：特開2002-47066号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、C V D－S i C成形体を、半導体製造工程で使用されるエッチ

ャー用部材に適用する場合、その使用条件から、光透過性が低いとともに、様々な抵抗率を有するものが求められるようになっている。

[0006] すなわち、特許文献2記載のCVD-SiC成形体は、光透過性および抵抗率が低いエッチャー用部材として好適に使用し得るものであるが、光透過性が低く、抵抗率が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 超と高いCVD-SiC成形体からなるエッチャー用部材も求められるようになっている。

[0007] このような状況下、本件発明は、半導体製造工程で使用されるエッチャー用部材として好適に使用することができる、光透過性が低く抵抗率が高いCVD-SiC成形体を提供するとともに、該SiC成形体を、CVD法により簡便に作製する方法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

[0008] 本発明者等が鋭意検討したところ、CVD法により形成されてなるSiC成形体であって、ホウ素原子を1～30質量ppm、窒素原子を100質量ppm超1000質量ppm以下含むSiC成形体およびその製造方法により、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

(1) CVD法により形成されてなるSiC成形体であって、ホウ素原子を1～30質量ppm、窒素原子を100質量ppm超1000質量ppm以下含むことを特徴とするSiC成形体、

(2) 抵抗率が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 超 $100000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、波長950nmにおける光透過率が0～1%である上記(1)に記載のSiC成形体、

(3) 反応室内に、原料ガスとともに、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスを導入し、CVD法により基材の表面にSiC膜を形成する工程を含むSiC成形体の製造方法であって、

20℃の温度下における体積割合で、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記ホウ素化合物ガスの量が $5\times 10^{-4}\sim 0.02$ 体積%、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化

合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記窒素原子含有化合物ガスの量が0.05～3.0体積%、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記キャリアガスの量が96.9800～99.9495体積%であり、

20℃の温度下における体積割合で、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記原料ガスの量が2～15体積%、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量が85～98体積%であることを特徴とするSiC成形体の製造方法、
を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、半導体製造工程で使用するエッチャー用部材等として好適に使用することができる、光透過性が低く抵抗率が高いCVD-SiC成形体を提供するとともに、該SiC成形体を、CVD法により簡便に作製する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 先ず、本発明のSiC成形体について説明する。

本発明のSiC成形体は、CVD法により形成されてなるSiC成形体であって、ホウ素原子を1～30質量ppm、窒素原子を100質量ppm超1000質量ppm以下含むことを特徴とするものである。

[0012] 本発明のSiC成形体は、ホウ素原子を1～30質量ppm ($1.8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3 \sim 5.4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$) 含むものであり、1～20質量ppm含むものであることが好ましく、1～10質量ppm含むものであることがより好ましい。

[0013] 本発明のSiC成形体において、ホウ素原子の含有量が上記範囲内にあることにより、窒素原子による抵抗率の低下を抑制するとともに、半導体製造装置用部材として用いたときに半導体ウェハにホウ素原子が不純物として混

入することを抑制することができる。

[0014] なお、本出願書類において、SiC成形体中のホウ素原子の含有量は、グロー放電質量分析装置（GD-MS、F I E l e m e n t a l社製 VG-9000）により測定した値を意味する。

上記測定においては、Arガス雰囲気下で試料を陰極としてグロー放電を発生させ、スパッタリングされた試料表面の構成元素を放電プラズマ中でイオン化した後、このイオン化された構成元素を質量分析計で計測し、主成分元素と目的元素（ホウ素原子）のイオン強度比を相対感度係数(RSF)で補正することにより、目的元素（ホウ素原子）の含有量を算出する。

[0015] 本発明のSiC成形体は、窒素原子を100質量ppm超1000質量ppm以下（ $1.37 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 超 $1.37 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下）含むものであり、100～600質量ppm含むものであることが好ましく、100～300質量ppm含むものであることがより好ましい。

[0016] 本発明のSiC成形体において、窒素原子の含有量が上記範囲内にあることにより、光透過率を好適に低減することができる。

[0017] なお、本出願書類において、SiC成形体中の窒素原子の含有量は、二次イオン質量分析計（SIMS、例えばATOMIKA社製SIMS-4000）により測定した値を意味する。

上記測定においては、イオン（Cs⁺またはO₂⁺）を固体表面に照射することによって、真空中に二次イオンとして放出された試料構成原子を、質量分析計で質量分離・検出することにより、SiC成形体中の窒素原子の濃度を計測する。

[0018] 本発明のSiC成形体において、ホウ素原子／窒素原子で表わされるホウ素原子と窒素原子の原子比が、0.01～2であることが好ましく、0.01～1であることがより好ましく、0.01～0.5であることがさらに好ましい。

本発明のSiC成形体において、ホウ素原子と窒素原子の原子比が上記範

囲内にあることにより、光透過性が低く抵抗率が高いS i C成形体を容易に提供することができる。

[0019] 本発明のS i C成形体に含まれる、ホウ素原子の量や窒素原子の量は、本発明のS i C成形体製造時におけるホウ素原子化合物の導入量や窒素原子含有化合物の導入量を調整すること等により制御することができる。

本発明のS i C成形体は、S i Cの含有割合が99.900～99.988質量%であるものを意味し、ホウ素原子および窒素原子以外の成分が全てS i Cであるものが好適である。

なお、本出願書類において、S i Cの含有割合は、上記二次イオン質量分析計(SIMS)により測定した窒素原子含有量(質量%)と、上記グロー放電質量分析装置(GD-MS)により測定したホウ素原子の含有量およびその他半導体製造に有害となる金属元素の含有量(質量%)とを、100質量%から除いた値を意味する。

[0020] 本発明のS i C成形体を構成するS i Cは、通常多結晶型の結晶形態を採り、例えば、 α -S i C結晶のポリタイプ(結晶多形)である3C型、2H型、4H型、15R型等を含むものを挙げることができる。

なお、各ポリタイプの含有比率は、粉末X線回折法によるメインピークの積分強度比により算出することができる。

[0021] 本発明のS i C成形体を構成するS i C結晶は、S i C結晶中の炭素原子(C)の一部がn型ドーパントである窒素原子(N)と置換されたものであると考えられ、S i C中の炭素原子(C)が窒素原子(N)に置換されることによって自由電子が増加して、S i C成形体の抵抗率が低下する。

一方、本発明のS i C成形体は、S i C結晶中の炭素原子(C)の一部がp型ドーパントであるホウ素原子(B)と置換されたものであるとも考えられ、S i C中の炭素原子(C)がホウ素原子(B)に置換されることによって電子ホールが増加して、同様にS i C成形体の抵抗率が低下する。

本発明者等の検討によれば、窒素原子とホウ素原子は何れもS i C成形体の抵抗率を低減するものであるが、窒素原子の自由電子をホウ素原子のホー

ルが相殺する事で、窒素電子による抵抗率の低減をホウ素原子が抑制することができ、結果として高い抵抗率を有するS i C成形体を得ることができることが判明した。

このため、本発明のS i C成形体においては、ホウ素原子量（電子ホール数）と窒素原子量（自由電子数）とを制御することにより、容易に抵抗率を制御することができる。

[0022] また、本発明者等が検討したところ、本発明のS i C成形体が所定量のホウ素原子と窒素原子とを含有することにより、容易に光透過性を低減し得ることを見出した。このため、本発明のS i C成形体においては、ホウ素原子量と窒素原子量とを制御することにより、容易に光透過性を制御することもできる。

[0023] 本発明のS i C成形体は、抵抗率が $10\Omega \cdot \text{cm}$ を超え $100000\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものが適当であり、 $11 \sim 100000\Omega \cdot \text{cm}$ であるものがより適当であり、 $11 \sim 20000\Omega \cdot \text{cm}$ であるものがさらに適当である。

なお、本出願書類において、S i C成形体の抵抗率は、S i C成形体から縦 $4\text{mm} \times$ 横 $40\text{mm} \times$ 厚さ 0.5mm のテストピースを加工し、端子間距離 20mm で4端子電圧降下法で測定した電気抵抗より求めた値を意味する。

[0024] 本発明のS i C成形体は、波長 950nm における光透過率が $0 \sim 1\%$ であるものが適当であり、 $0 \sim 0.5\%$ であるものがより適当であり、 $0 \sim 0.1\%$ であるものがさらに適当である。

なお、本出願書類において、波長 950nm における光透過率は、光電センサヘッドから発光された波長 950nm の赤色LED光がS i C成形体を通過し、受光部に達した光の量により測定した値を意味するものとする。

[0025] 本発明のS i C成形体は、例えば半導体製造工程で使用されるエッチャー用部材等として好適に使用することができる。

[0026] 本発明のS i C成形体は、CVD法により形成されてなるものであり、本

発明のS i C成形体をC V D法により形成する方法の詳細は、後述するとおりである。

[0027] 本発明によれば、光透過性が低く抵抗率が高いC V D－S i C成形体を提供することができる。

[0028] 次に、本発明のS i C成形体の製造方法について説明する。

本発明のS i C成形体の製造方法は、反応室内に、原料ガスとともに、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスを導入し、C V D法により基材の表面にS i C膜を形成する工程を含むS i C成形体の製造方法であって、

20℃の温度下における体積割合で、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記ホウ素化合物ガスの量が $5 \times 10^{-4} \sim 0.02$ 体積%、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記窒素原子含有化合物ガスの量が0.05～3.0体積%、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記キャリアガスの量が96.9800～99.9495体積%であり、20℃の温度下における体積割合で、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記原料ガスの量が2～15体積%、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量が85～98体積%であることを特徴とするものである。

[0029] 本発明の製造方法において、C V D反応を行う反応室を有する装置としては、特に制限されず、例えば、内部または外部に反応室内を加熱するための高周波コイルが配設されてなるとともに、反応室内に原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスを導入するためのガス導入管と、反応室内を排気するための排気口とが設けられた反応容器を挙げることができる。

[0030] 本発明の製造方法において、原料ガスとは、反応によりS i C結晶を生成

し得るもの（SiC結晶形成ガス）を意味し、このような原料ガスとしては、一元型原料として、 CH_3SiCl_3 ガス、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ガス、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ガス等から選ばれる一種以上を挙げることができ、二元型原料として、 SiCl_4 ガス、 SiHCl_3 ガス、 SiCl_2H_2 ガス、 SiH_4 ガス等から選ばれる一種以上の珪素源化合物と、 CH_4 ガス、 C_2H_6 ガス、 C_3H_8 ガス等から選ばれる一種以上の炭素源化合物とを挙げることができる。

[0031] 本発明の製造方法において、ホウ素化合物ガスとしては、 BF_3 ガス、 BCl_3 ガス、 BBr_3 ガス、 B_2O_3 ガス等から選ばれる一種以上ガスを挙げることができる。

[0032] 本発明の製造方法において、窒素原子含有化合物ガスとしては、 N_2 ガス、 NH_3 ガス等から選ばれる一種以上のガスを挙げることができる。

N_2 ガスとしては、純度99.99質量%以上で酸素含有量が5質量ppm以下であるものが好適である。

[0033] 本発明の製造方法において、キャリアガスとしては、CVD法で通常使用されているものであれば特に制限されず、水素ガス、アルゴンガス等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

[0034] 本発明の製造方法においては、20℃の温度下における体積割合で、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対するホウ素化合物ガスの導入量が、 $5 \times 10^{-4} \sim 0.02$ 体積%であり、 $5 \times 10^{-4} \sim 0.005$ 体積%であることが好ましく、 $5 \times 10^{-4} \sim 0.0025$ 体積%であることがより好ましい。

[0035] 本発明の製造方法においては、20℃の温度下における体積割合で、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する窒素原子含有化合物ガスの導入量が、0.05～3.0体積%であり、0.05～1.0体積%であることが好ましく、0.05～0.1体積%であることがより好ましい。

[0036] 本発明の製造方法においては、20℃の温度下における体積割合で、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対す

るキャリアガスの導入量が、96.9800～99.9495体積%であり、99.0000～99.9495体積%であることが好ましく、99.9000～99.9495体積%であることがより好ましい。

[0037] 本発明の製造方法において、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの導入割合が上記範囲内にあることにより、反応室内にホウ素化合物ガスおよび窒素原子含有化合物ガスが十分に混入され、ホウ素原子および窒素原子を所望量含有し、光透過性が低く抵抗率が高いSiC成形体を効率的に製造することができる。

[0038] 本発明の製造方法においては、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する原料ガスの導入量が、2～15体積%であり、2～10体積%であることが好ましく、5～10体積%であることがより好ましい。

[0039] 本発明の製造方法においては、20℃の温度下における体積割合で、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計導入量が、85～98体積%であり、90～98体積%であることが好ましく、90～95体積%であることがより好ましい。

[0040] 本発明の製造方法においては、原料ガスの含有割合と、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計含有割合が上記範囲内にあることにより、好適な成膜速度でSiC成形体を形成することができ、SiリッチなSiC成形体ではなく、ストイキオメトリー（化学量論的組成）を有するSiC成形体を得易くなる。

[0041] 本発明の製造方法においては、反応室内に、原料ガスとともに、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスを導入し、CVD法により基材の表面にSiC膜を形成する。

[0042] 本発明の製造方法においては、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスは、反応室内に個別に導入してもよいし、二種以上のガスを混合した状態で導入してもよく、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化

合物ガスおよびキャリアガスを混合した混合ガスの状態で導入することが好ましい。

[0043] 本発明の製造方法において、表面にS i C膜を成膜する基材としては、黒鉛材が好適である。

また、上記基材としては、不純物含有量が20質量ppm以下であるものが好ましく、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるものが好ましく、嵩比重が1.75～1.85であるものが好ましい。

[0044] 上記基材は、得ようとするS i C成形体の形状に対応する形状を有するものであり、例えば、得ようとするS i C成形体の形状が円板状である場合には、基材としても円板状のものを使用する。

[0045] 本発明の製造方法において、反応室内へ原料ガスとキャリアガスとを導入する方法としては、原料タンク内に収容された原料液を、ホウ素化合物ガスおよび窒素原子含有化合物ガスを所定割合で混入したキャリアガスでバブリングすることにより生成する、原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの混合ガスを、混合器に導入し、十分に混合した後、ガス導入管を介して反応室に導入し、反応室内に設置され所定温度に加熱された基材の表面に、CVD法により蒸着させてS i C膜を析出させ、成膜する方法を挙げることができる。

[0046] 本発明の製造方法において、原料ガスの反応温度は、1050～1700℃が好ましく、1150～1600℃がより好ましく、1200～1500℃がさらに好ましい。

[0047] 本発明の製造方法において、原料ガスの反応温度が上記範囲内にあることにより、抵抗率が制御されたS i C成形体を容易に得ることができる。

反応温度が1050℃未満である場合には、S i C結晶と同時に遊離S iも形成され易くなり、反応温度が1700℃を超えると、反応装置の耐食性、耐熱性、耐久性に影響を与え易くなり、装置素材の選択の自由度が低下し易くなるとともに頻繁なメンテナンスが必要になり易くなる。

[0048] 上記反応温度は、原料ガスを基材に蒸着する際の基材温度を調整すること

等により制御することができる。

[0049] また、本発明の製造方法において、基材上に形成されるS i C膜の成膜速度は、20～100 μm /時間であることが好ましい。上記成膜速度は、反応室内への原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの供給速度（反応室内における原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの滞留時間）や、基材温度（反応温度）を調整することにより制御することができる。

[0050] 本発明の製造方法は、上記S i C膜の成膜後に、不要なS i C膜を機械加工や研削によって除去する工程を含んでもよい。

[0051] 本発明の製造方法においては、上記S i C膜の成膜後に、適宜、空気酸化、機械加工、研削などの方法で基材黒鉛を除去して所望形状を有するS i C成形体を得る。

得られたS i C成形体は、さらに必要に応じて加工を施し、各種用途に適した形状や表面性状に仕上げてよい。

[0052] 本発明の製造方法においては、CVD法によるS i C成形体の形成時にn型ドーパントである窒素原子を含有するガス（窒素原子含有化合物ガス）を原料ガスと同時に導入する事により、S i C結晶中の炭素原子（C）の一部がn型ドーパントである窒素原子（N）と置換されて自由電子が増加し、得られるS i C成形体の抵抗率を低減する。

一方、CVD法によるS i C成形体の形成時にp型ドーパントであるホウ素原子を含有するガス（ホウ素化合物ガス）を原料ガスと同時に導入する事により、S i C結晶中の炭素原子（C）の一部がp型ドーパントであるホウ素原子（B）と置換されて電子ホールが増加し、同様にS i C成形体の抵抗率が低下する。

本発明者等の検討によれば、窒素原子とホウ素原子は何れもS i C成形体の抵抗率を低減するが、窒素原子の自由電子をホウ素原子のホールが相殺する事で、窒素原子による抵抗率の低減をホウ素原子が抑制することができ、このために、本発明においては、ホウ素化合物ガスと窒素原子含有化合物ガ

スの供給量を制御することにより、抵抗率が制御されたS i C成形を容易に製造することができる。

[0053] また、本発明者等が検討したところ、本発明の製造方法で得られるS i C成形体が所定量のホウ素原子と窒素原子とを含有することにより、容易に光透過性を低減し得ることを見出した。このため、本発明の製造方法においては、ホウ素化合物ガスおよび窒素原子含有化合物ガスの導入量を制御することにより、容易に光透過性を制御したS i C成形体を得ることもできる。

[0054] 本発明の製造方法で得られるS i C成形体の詳細は、本発明のS i C成形体の説明で述べたとおりである。

[0055] 本発明によれば、半導体製造工程で使用されるエッチャー用部材等として好適に使用することができる、光透過性が低く抵抗率が高いS i C成形体を、C V D法により簡便に作製する方法を提供することができる。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例により何ら限定されるものではない。

[0057] (実施例1)

(1) 内部に200Lの反応室が設けられた反応容器として、反応室内を加熱するための高周波コイルが外部に配設され、反応室内に原料ガスを導入する原料ガス導入管と、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの混合ガスを導入するための混合ガス導入管と、反応室内を排気するための排気口とが設けられた反応容器を用い、上記反応室内に、直径200mm、厚さ5mmの円板状の黒鉛基材(不純物含有量16質量ppm、熱膨張係数 $4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、嵩比重1.79)を配置した。

[0058] (2) 原料ガスとして CH_3SiCl_3 ガスを原料ガス導入管から反応室内に導入するとともに、ホウ素化合物ガスとして BCl_3 ガス、窒素原子含有化合物ガスとして N_2 ガス、キャリアガスとして H_2 ガスを用いて、これ等ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの混合ガスを混合ガス導入管から反応室内に導入した。

上記混合ガスは、20℃の温度下における体積割合で、上記BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するBCl₃ガスの量が0.0025体積%、上記BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するN₂ガスの量が0.05体積%、上記BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するH₂ガスの量が99.9475体積%となるように混合されてなるものである。

また、20℃の温度下における体積割合で、上記原料ガス(CH₃SiCl₃ガス)の導入量が、上記CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの総量に対して10体積%、上記混合ガスの導入量が、上記CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの総量に対して90体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した。

上記各ガスの混合割合を表1に示す。

反応室内の温度を1400℃に制御した状態で、黒鉛基材上に厚さ2mmの円板状SiC成形体が形成されるまで原料ガスを反応させた。

次いで、上記黒鉛基材を研削除去し、平面研削加工を施すことにより、厚さ1mmの円板状SiC成形体を得た。

[0059] 得られたSiC成形体は、ホウ素原子を5.2質量ppm、窒素原子を12.5質量ppm含むものであり、抵抗率が85000Ω・cm、波長950nmにおける光透過率が0.6%であるものであった。得られたSiC成形体の物性を表2に示す。

[0060] (実施例2)

実施例1において、混合ガスとして、20℃の温度下における体積割合で、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するBCl₃ガスの量が0.0006体積%、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するN₂ガスの量が0.05体積%、上記BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するH₂ガスの量が99.9494体積%となるように混合されてなるものを用い、また、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス(CH₃SiCl₃ガス)の導入量が、CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガ

スおよび H_2 ガスの総量に対して2.5体積%、混合ガスの導入量が、上記 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して97.5体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した以外は、実施例1と同様にして、厚さ1mmの円板状SiC成形体を得た。上記各ガスの混合割合を表1に示す。

得られたSiC成形体は、ホウ素原子を1.5質量ppm、窒素原子を120質量ppm含むものであり、抵抗率が $1500\Omega \cdot cm$ 、波長950nmにおける光透過率が0.8%であるものであった。得られたSiC成形体の物性を表2に示す。

[0061] (実施例3)

実施例1において、混合ガスとして、20℃の温度下における体積割合で、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する BCl_3 ガスの量が0.005体積%、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する N_2 ガスの量が0.1体積%、上記 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する H_2 ガスの量が99.8950体積%となるように混合されてなるものを用い、また、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス(CH_3SiCl_3 ガス)の導入量が、 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して12体積%、混合ガスの導入量が、上記 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して88体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した以外は、実施例1と同様にして、厚さ1mmの円板状SiC成形体を得た。上記各ガスの混合割合を表1に示す。

得られたSiC成形体は、ホウ素原子を9.6質量ppm、窒素原子を240質量ppm含むものであり、抵抗率が $16000\Omega \cdot cm$ 、波長950nmにおける光透過率が0.3%であるものであった。得られたSiC成形体の物性を表2に示す。

[0062] (実施例4)

実施例1において、混合ガスとして、20℃の温度下における体積割合で

、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する BCl_3 ガスの量が0.02体積%、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する N_2 ガスの量が3体積%、上記 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する H_2 ガスの量が96.9800体積%となるように混合されてなるものを用い、また、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス(CH_3SiCl_3 ガス)の導入量が、 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して10体積%、混合ガスの導入量が、上記 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して90体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した以外は、実施例1と同様にして、厚さ1mmの円板状SiC成形体を得た。上記各ガスの混合割合を表1に示す。

得られたSiC成形体は、ホウ素原子を29質量ppm、窒素原子を940質量ppm含むものであり、抵抗率が13Ω・cm、波長950nmにおける光透過率が0.05%であるものであった。得られたSiC成形体の物性を表2に示す。

[0063] (実施例5)

実施例1において、混合ガスとして、20℃の温度下における体積割合で、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する BCl_3 ガスの量が0.005体積%、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する N_2 ガスの量が1体積%、上記 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの合計量に対する H_2 ガスの量が98.9950体積%となるように混合されてなるものを用い、また、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス(CH_3SiCl_3 ガス)の導入量が、 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して12体積%、混合ガスの導入量が、上記 CH_3SiCl_3 ガス、 BCl_3 ガス、 N_2 ガスおよび H_2 ガスの総量に対して88体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した以外は、実施例1と同様にして、厚さ1mmの円板状SiC成形体を得た。上記各ガスの混合割合を表1に示す。

得られたS i C成形体は、ホウ素原子を9.8質量ppm、窒素原子を580質量ppm含むものであり、抵抗率が690Ω・cm、波長950nmにおける光透過率が0.1%であるものであった。得られたS i C成形体の物性を表2に示す。

[0064] (比較例1)

実施例1において、混合ガスとして、20℃の温度下における体積割合で、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するBCl₃ガスの量が0.1体積%、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するN₂ガスの量が0.005体積%、上記BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するH₂ガスの量が99.8950体積%となるように混合されてなるものを用い、また、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス(CH₃SiCl₃ガス)の導入量が、CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの総量に対して1.5体積%、混合ガスの導入量が、上記CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの総量に対して98.5体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した以外は、実施例1と同様にして、厚さ1mmの円板状S i C成形体を得た。上記各ガスの混合割合を表1に示す。

得られたS i C成形体は、ホウ素原子を54質量ppm、窒素原子を10質量ppm含むものであり、抵抗率が6.5Ω・cm、波長950nmにおける光透過率が2.8%であるものであった。得られたS i C成形体の物性を表2に示す。

[0065] (比較例2)

実施例1において、混合ガスとして、20℃の温度下における体積割合で、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するBCl₃ガスの量が0.0025体積%、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するN₂ガスの量が5体積%、上記BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの合計量に対するH₂ガスの量が94.9975体積%となるように混合されてなるものを用い、また、20℃の温度下における体積割合で、原料ガス(CH₃Si

Cl₃ガス)の導入量が、CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの総量に対して18体積%、混合ガスの導入量が、上記CH₃SiCl₃ガス、BCl₃ガス、N₂ガスおよびH₂ガスの総量に対して82体積%となるように、原料ガスおよび混合ガスを同時に導入した以外は、実施例1と同様にして、厚さ1mmの円板状SiC成形体を得た。上記各ガスの混合割合を表1に示す。

得られたSiC成形体は、ホウ素原子を5.3質量ppm、窒素原子を1800質量ppm含むものであり、抵抗率が0.17Ω・cm、波長950nmにおける光透過率が0.05%であるものであった。得られたSiC成形体の物性を表2に示す。

[0066] [表1]

	原料ガスと混合ガスの 混合割合(体積%)		混合ガスの組成 (体積%)		
	原料ガス	混合ガス	BCl ₃ ガス	N ₂ ガス	H ₂ ガス
実施例1	10	90	0.0025	0.05	99.9475
実施例2	2.5	97.5	0.0006	0.05	99.9494
実施例3	12	88	0.005	0.1	99.8950
実施例4	10	90	0.02	3	96.9800
実施例5	12	88	0.005	1	98.9950
比較例1	1.5	98.5	0.1	0.005	99.8950
比較例2	18	82	0.0025	5	94.9975

[0067]

[表2]

	ホウ素原子量 (質量 ppm)	窒素原子量 (質量 ppm)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	波長950nmにおける 透過率(%)
実施例1	5.2	125	85000	0.6
実施例2	1.5	120	1500	0.8
実施例3	9.6	240	16000	0.3
実施例4	29	940	13	0.05
実施例5	9.8	580	690	0.1
比較例1	54	10	6.5	2.8
比較例2	5.3	1800	0.17	0.05

[0068] 表2より、実施例1～実施例5においては、ホウ素原子を1.5～29質量ppm、窒素原子を120～940質量ppm含むことにより、抵抗率が13 $\Omega \cdot \text{cm}$ ～85000 $\Omega \cdot \text{cm}$ と高く、波長950nmにおける光透過率が0.05～0.8%と低いSiC成形体を簡便に製造し得ることが分かる。

[0069] また、表2の記載から、実施例1～実施例5で得られたSiC成形体と比較例1で得られたSiC成形体とを比較することにより、特に窒素原子を100質量ppm超1000質量ppm以下含むことにより、波長950nmにおける透過率を0～1%に制御し得ることが分かる。

さらに、表2の記載から、実施例1および実施例2で得られたSiC成形体は、窒素原子量がほぼ等しいものであるが、これ等のSiC成形体においては、ホウ素原子量が多い程抵抗率が高くなることが分かる。

このため、SiC成形体に導入する窒素原子量およびホウ素原子量を制御することにより、得られるSiC成形体の抵抗率および透過率を制御し得ることが分かる。

[0070] これに対して、比較例1～比較例2においては、ホウ素原子の含有量が54質量ppmと多過ぎたり（比較例1）、窒素原子の含有量が1800質量ppmと多過ぎる（比較例2）ために、抵抗率が0.17～6.5 $\Omega \cdot \text{cm}$

と低かったり（比較例１～比較例２）、波長 950 nm における透過率が 2.8 % と高い（比較例１）SiC 成形体しか得られないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明によれば、半導体製造工程で使用されるエッチャー用部材等として好適に使用することができる、光透過性が低く抵抗率が高い CVD-SiC 成形体を提供するとともに、該 SiC 成形体を、CVD 法により簡便に作製する方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] CVD法により形成されてなるSiC成形体であって、ホウ素原子を1～30質量ppm、窒素原子を100質量ppm超1000質量ppm以下含むことを特徴とするSiC成形体。
- [請求項2] 抵抗率が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 超 $100000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、波長950nmにおける光透過率が0～1％である請求項1に記載のSiC成形体。
- [請求項3] 反応室内に、原料ガスとともに、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスを導入し、CVD法により基材の表面にSiC膜を形成する工程を含むSiC成形体の製造方法であって、
20℃の温度下における体積割合で、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記ホウ素化合物ガスの量が $5\times 10^{-4}\sim 0.02$ 体積％、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記窒素原子含有化合物ガスの量が0.05～3.0体積％、前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量に対する前記キャリアガスの量が96.9800～99.9495体積％であり、
20℃の温度下における体積割合で、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記原料ガスの量が2～15体積％、前記原料ガス、ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの総量に対する前記ホウ素化合物ガス、窒素原子含有化合物ガスおよびキャリアガスの合計量が85～98体積％であることを特徴とするSiC成形体の製造方法。