

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4606121号  
(P4606121)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 3 C</b>	<b>4/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 4/10
<b>C 2 3 C</b>	<b>4/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 4/18
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 14/08 J
<b>C 2 3 C</b>	<b>28/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 28/04

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-310859 (P2004-310859)  
 (22) 出願日 平成16年10月26日(2004.10.26)  
 (65) 公開番号 特開2005-240171 (P2005-240171A)  
 (43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)  
 審査請求日 平成19年9月7日(2007.9.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-22271 (P2004-22271)  
 (32) 優先日 平成16年1月29日(2004.1.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006633  
 京セラ株式会社  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地  
 (72) 発明者 早崎 哲治  
 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内  
 (72) 発明者 中原 正博  
 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内  
 審査官 日比野 隆治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食膜積層耐食性部材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックスまたは金属からなる基材の表面に、 $Y_2O_3$ を主成分とし、Tiを酸化物換算で0.001~3質量%含有し、かつその平均結晶粒径が0.5~10 $\mu m$ である溶射耐食膜が形成されており、該溶射耐食膜の表面に、 $Y_2O_3$ を主成分とし、X線回折による(222)面帰属ピーク強度を $I_{222}$ 、(400)面帰属ピーク強度を $I_{400}$ としたとき、 $I_{400}/I_{222}$ が0.5以下であり、平均結晶粒径が50nm以上1000nm以下であるPVD耐食膜が形成されてなることを特徴とする耐食膜積層耐食性部材。

【請求項2】

前記溶射耐食膜中のFeおよびCrの含有量が、Feが $Fe_2O_3$ 換算で10ppm以下、Crが $Cr_2O_3$ 換算で10ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐食膜積層耐食性部材。

【請求項3】

前記溶射耐食膜の気孔率が10%以下、厚みが500 $\mu m$ 以下、表面粗さ(Ra)が5 $\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐食膜積層耐食性部材。

【請求項4】

純度が99%以上であり、平均粒径が0.5~10 $\mu m$ の $Y_2O_3$ 粉末に、0.001~3質量%のTiの酸化物粉末を添加した1次原料を予め造粒して平均粒径が10~50 $\mu m$ の溶射材料を得、得られた溶射材料を基材表面に溶射して溶射膜を形成した後、10

00~1400 で熱処理して溶射耐食膜を形成し、該溶射耐食膜の表面に、 $Y_2O_3$  焼結体を蒸発源とするイオンプレーティング法を用いて300~500 でPVD耐食膜を形成することを特徴とする耐食膜積層耐食性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体・液晶製造装置において、内壁材（チャンパー）、マイクロ波導入窓、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をはじめとする半導体・液晶製造装置（エッチャーやCVD等）の構成部品、これらの装置で高真空を得るために使用されるクライオポンプやターボ分子ポンプ等の構成部品、その中でも特に腐食性ガス又はそのプラズマに対して高い耐食性を求められる部材に適用できるものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来、半導体・液晶製造装置を形成する真空チャンパーの内壁材、マイクロ波導入窓、フォーカスリング、サセプタ等の如きフッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される半導体・液晶製造装置用部材には、石英や酸化アルミニウム焼結体が多く使用されてきた。

【0003】

しかしながら、近年では石英や酸化アルミニウム等にかわり、耐食性に優れた部材としてフッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される表面を周期律表第3a族元素の酸化物又はフッ化物により形成することが提案されている。

20

【0004】

さらに、ごく最近では、フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下に曝される部材全体を耐食性を有する材料で構成するのではなく、従来から用いていた部材を基材とし、それに耐食膜や耐食層を形成することにより、従来の部材の特性を生かし、その耐食性を改善しようという提案がなされてきている。

【0005】

そして、前記のような耐食膜、耐食層を形成する方法としては、その大部分に溶射法が用いられている。この溶射法は、基材より高い耐食性を有する材料を、プラズマ等の熱源により溶融し、ノズルから微粒子状として噴射して、金属、セラミックス等からなる基材表面へ凝固、堆積させて耐食膜あるいは耐食層を形成する方法である。

30

【0006】

前記溶射法により耐食膜、耐食層を形成する方法としては、例えば半導体製造における被処理基板を収容する処理容器と、前記処理容器内の被処理基板に処理を施す処理機構とを具備する処理装置であって、前記処理容器はその内壁が周期律表第3a族元素化合物を含む膜からなり、この膜を溶射法により形成することを特徴とする処理装置が開示されている（特許文献1参照）。

【0007】

また、ハロゲンガスのプラズマに曝露される耐ハロゲンガスプラズマ用部材であって、部材の本体と、この本体の少なくとも表面に形成されている耐食膜とを備えており、前記耐食膜の前記本体に対する剥離強度が15MPa以上であり、この耐食膜を溶射法により形成し、さらに溶射膜の緻密化のために、1400~1600 で熱処理することを特徴とする耐ハロゲンガスプラズマ用部材が開示されている（特許文献2参照）。

40

【0008】

さらに、酸化物セラミックス複合材料の形成方法において、セラミック材料を用いる溶射法により形成した複酸化物非晶質材料を800 以上かつ構成成分の共晶温度未満で行い、複数種の10nm~10μm結晶粒子を析出させるセラミックス複合材料の形成方法が開示されていた（特許文献3参照）。

【0009】

また、溶射膜の基材への密着性や膜そのものの持つ強度、耐食性、耐摩耗性、耐久性を

50

改善するために、予め種々の材料を混合させ、その複合材料を溶射材料として用いる方法や、金属等の基材表面に溶射膜を形成した後、その気孔に封孔剤を含浸させ、膜の緻密化を図った溶射膜やその溶射膜を有する部材が開示されている（特許文献4～7参照）。

【特許文献1】特開2001-226773号公報

【特許文献2】特開2002-249864号公報

【特許文献3】特開2003-328107号公報

【特許文献4】特開2000-355752号公報

【特許文献5】特開2001-131730号公報

【特許文献6】特開2001-152307号公報

【特許文献7】特開2001-152308号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところが、特許文献1に示す耐食膜は、緻密化が十分ではないため、腐食性ガスやそのプラズマに曝される表面積が大きくなり、耐食膜として用いている材料自体の耐食性は十分にあるものの、結果的に目標とする耐食性は得られていないのが現状であった。

【0011】

このように、耐食膜が十分に緻密化できないのは、耐食膜を溶射法により形成しているためである。溶射法は、一般的に、膜を形成しようとする基材に対して、溶融させた膜材料を溶射装置のノズルから基材表面に微粒子状として吹き付けて凝固、堆積させていくものであり、最初に凝固、堆積させた扁平状の微粒子と、後から吹き付けて凝固、堆積させた微粒子との界面には必然的に隙間が生じてしまう。このため、溶射法により形成した耐食膜、耐食層の耐食性は緻密体と比較して低く問題となっていた。さらには、この隙間を腐食性ガスが通過することで、基材そのものが腐食されてしまい、溶射膜が剥離してしまうという問題があった。

20

【0012】

そこで、この問題に対して特許文献2では、基材表面に溶射法により耐食膜を形成した後、1400～1600の高温で熱処理することにより、緻密化をはかる工程をとることが記載されている。こうすることにより、溶射法により形成された耐食膜は、高温において膜の材料粒子界面が活性化され、粒成長するために、前記のように膜界面に発生した隙間が閉塞される現象が起こる。これにより、熱処理前の溶射法により形成した膜と比較して、熱処理後の耐食膜はより緻密化した状態となる。

30

【0013】

しかしながら、前記特許文献2においても、1400～1600という高い温度で熱処理するために、耐食膜を構成している溶射粒子の粒成長が急激に進み、耐食膜表面には溶射に用いた1次原料粒子を基として大きく成長した結晶粒子が析出してくる。そのため、耐食膜表面は大きな曲面状の凹凸が多くなるため、腐食性ガスやそのプラズマとの反応により生じた生成物が耐食膜表面に付着した際に、アンカー効果が得られにくく剥離して、パーティクルの要因となるという問題があった。

40

【0014】

更には、高温で熱処理するために、基材と耐食膜の熱膨張差が原因で双方の密着性が低下してしまうばかりでなく、基材と耐食膜の材質によっては非常に大きな熱膨張差があるために、熱処理後に耐食膜が剥がれるという問題があった。

【0015】

また、基材として金属を用いた場合には、基材の酸化が著しく進むため、基材が本来持っている機械的特性あるいは電気的特性が失われる場合があり、問題であった。

【0016】

また、高温で熱処理するために基材と耐食膜の界面で、基材成分と耐食膜成分が化学反応を起こし基材や耐食膜とは異なる特性を有した反応生成物を形成するため、基材と耐食膜の結びつきがより深まり密着性は向上するものの、生成された反応生成物が耐食膜表面

50

にまで拡散し、この影響により耐食性が低下するという不具合が生じる場合があり、問題となっていた。

【0017】

前記のような問題に対し、特許文献3では800 ~ 1400 の比較的低温で、耐食膜を形成する方法が記載されているが、この方法では溶射に用いる材料が $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 等、高温で熱処理を行わなければ粒成長が促進されないものを用いており、思うように粒成長が促進されないため、耐食膜の表面積を増加させ、腐食性ガスやプラズマとの反応生成物をより強固に付着させてこれらがパーティクルとして剥離しない効果を得るのは困難であった。

【0018】

さらには、特許文献4~7に記載されているような複合材料を用い、これに更に封孔処理等を施して緻密化させた溶射膜においては、膜の緻密化やその密着性は著しく向上するものの、溶射膜中にハロゲン系腐食性ガスやそれらのプラズマに対する耐食性が低い成分が多く含まれており、耐食性を満足している部材ではなかった。

【課題を解決するための手段】

【0019】

前記課題に鑑み、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、セラミックスまたは金属からなる基材の表面に、 $Y_2O_3$ を主成分とし、Tiを酸化物換算で0.001~3質量%含有し、かつその平均結晶粒径が0.5~10 $\mu m$ である溶射耐食膜が形成されており、該溶射耐食膜の表面に、 $Y_2O_3$ を主成分とし、X線回折による(222)面帰属ピーク強度を $I_{222}$ 、(400)面帰属ピーク強度を $I_{400}$ としたとき、 $I_{400}/I_{222}$ が0.5以下であり、平均結晶粒径が50nm以上1000nm以下であるPVD耐食膜が形成されてなることを特徴とする。

【0020】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、前記溶射耐食膜中のFeおよびCrの含有量が、Feが $Fe_2O_3$ 換算で10ppm以下、Crが $Cr_2O_3$ 換算で10ppm以下であることを特徴とする。

【0022】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、前記溶射耐食膜の気孔率が10%以下、厚みが500 $\mu m$ 以下、表面粗さ(Ra)が5 $\mu m$ 以下であることを特徴とする

【0027】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材の製造方法としては、純度が99%以上であり、平均粒径が0.5~10 $\mu m$ の $Y_2O_3$ 粉末に、0.001~3質量%のTiの酸化物粉末を添加した1次原料を予め造粒して平均粒径が10~50 $\mu m$ の溶射材料を得、得られた溶射材料を基材表面に溶射して溶射膜を形成した後、1000~1400 で熱処理して溶射耐食膜を形成し、該溶射耐食膜の表面に、 $Y_2O_3$ 焼結体を蒸発源とするイオンブレーティング法を用いて300~500 でPVD耐食膜を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0030】

本発明の耐食膜積層耐食性部材は、セラミックスまたは金属からなる基材の表面に、 $Y_2O_3$ を主成分とし、Tiを酸化物換算で0.001~3質量%含有し、かつその平均結晶粒径が0.5~10 $\mu m$ である溶射耐食膜が形成されており、該溶射耐食膜の表面に、 $Y_2O_3$ を主成分とし、X線回折による(222)面帰属ピーク強度を $I_{222}$ 、(400)面帰属ピーク強度を $I_{400}$ としたとき、 $I_{400}/I_{222}$ が0.5以下であり、平均結晶粒径が50nm以上1000nm以下であるPVD耐食膜が形成されてなることから、PVD耐食膜形成時の結晶配向を抑制して膜内部に残留する応力の発生を低減させることが可能であり、膜形成時や膜形成後に膜内部の残留応力により発生する亀裂、破損を防止するとともに、(222)面への結晶配向を主とした結晶構造とすることにより、膜表面に外部からの衝撃が加わった場合にも(400)面に結晶配向させた場合と比較して亀裂や破損が生じにくくでき、耐久性を有した耐食性部材を提供することが可能となる

10

20

30

40

50

## 【0031】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、前記溶射耐食膜に含まれるTiの含有量が、酸化物換算で0.001～3質量%とすることにより、溶射耐食膜材料の緻密化温度を低くすることが可能で、かつ高い耐食性を維持することができるために、溶射耐食膜をより緻密化させるための熱処理温度を低下させることができ、熱処理後の溶射耐食膜と基材の密着性の低下や剥がれがない。

## 【0033】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、前記溶射耐食膜中のFeおよびCrの含有量が、FeがFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で10ppm以下、CrがCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で10ppm以下であるときには、ハロゲン系腐食性ガスやそれらのプラズマに対して、高い耐食性を有する。

10

## 【0035】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、前記溶射耐食膜の気孔率が10%以下であることにより、従来の溶射法により形成された耐食膜と比較して、より高い耐食性を有する耐食膜とすることが可能となる。また、前記溶射耐食膜の厚さが500μm以下であることにより、剥離の無い良好な膜を形成することが可能となる。さらには前記溶射耐食膜の表面粗さ(Ra)が5μm以下であることにより、前記溶射耐食膜表面の凹凸が少ないために、耐食膜積層耐食性部材の耐食性を向上させることが可能となる。

20

## 【0038】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、前記溶射耐食膜の表面に前記PVD耐食膜を形成してなる膜構成とすることにより、比較的気孔が多く、半導体製造工程内で使用される腐食性ガスを透過させてしまうものの、膜厚みを厚くできる溶射耐食膜と、腐食性ガスを透過させることにはない緻密な膜を形成できるものの、膜厚みを厚くできないPVD耐食膜のそれぞれの長所・短所を補った耐食膜とできる。よって、半導体製造装置内の比較的腐食速度が速く、直接プラズマに曝され易い部材(シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング、サセプタ)として用いることができる。

## 【0041】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材の製造方法は、純度が99%以上であり、平均粒径が0.5～10μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末に、0.001～3質量%のTiの酸化物粉末を添加した1次原料を予め造粒して平均粒径が10～50μmの溶射材料を得、得られた溶射材料を基材表面に溶射して溶射膜を形成した後、1000～1400で熱処理して溶射耐食膜を形成することにより、従来と比較して低温での熱処理が可能であり、基材と溶射耐食膜との熱膨張差が原因で生じる膜の密着性低下や剥がれを防止することが可能となる。さらには、溶射耐食膜の緻密化を図ることが可能となる。

30

## 【0042】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材の製造方法は、基材表面に溶射した前記溶射耐食膜の表面に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体を蒸発源とするイオンプレーティング法を用いて300～500でPVD耐食膜を形成しており、300～500という低温でPVD耐食膜を形成することが可能となり、PVD耐食膜の表面は高密度に結晶化させたものとなるため、ハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに対して高い耐食性を示す耐食膜とすることが可能となる。

40

## 【0043】

また、本発明の耐食膜積層耐食性部材の製造方法に、前記イオンプレーティング法の蒸発源として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体を用いたことにより、生成されたPVD耐食膜の結晶配向性をより均一化することが可能となる。特に(222)面への結晶配向性を高めることができ、外部応力に対してより耐久性の高い、高強度なPVD耐食膜とできる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0044】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

50

## 【0045】

本発明の耐食膜積層耐食性部材は、セラミックスまたは金属からなる基材の表面に耐食膜を形成してなる耐食性部材であって、特にフッ素系や塩素系ガス及びプラズマに対して高い耐食性が要求される半導体製造装置に使用される耐プラズマ部材として使用されるものであり、フッ素系や塩素系ガスとしては、 $SF_6$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $ClF_3$ 、 $NF_3$ 、 $C_4F_8$ 、 $HF$ 等のフッ素系、 $Cl_2$ 、 $HCl$ 、 $BCl_3$ 、 $CCl_4$ 等の塩素系ガス、或いは $Br_2$ 、 $HBr$ 、 $BBr_3$ 等の臭素系ガスなどがあり、これらの腐食性ガスが使用される1~10Paの圧力雰囲気下でマイクロ波や高周波が導入されるとこれらのガスがプラズマ化され半導体製造装置用の各部材に接触することとなる。また、よりエッチング効果を高めるために腐食性ガスとともに、Ar等の不活性ガスを導入してプラズマを発生させることもある。

10

## 【0046】

前記基材は、主にセラミックス、金属からなり、基材に耐食膜を形成することで、用途に応じて基材の特性を生かした耐食性部材を作製することが可能である。前記セラミックスとしては、アルミナ、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニア、YAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）等が適用でき、金属としては、ステンレス鋼（SUS）、合金工具鋼、炭素工具鋼、クロム鋼、アルミニウム、クロムモリブデン鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼等が適用できる。

## 【0047】

特に、前記基材として、アルミナ、窒化珪素、炭化珪素等のセラミックスを用いることが好ましい。アルミナは一般に多くの用途で使用されており、しかも安価なため、例えば半導体製造装置では腐食性ガスとの接触面積が一番多い内壁材として用いられており、また窒化珪素は高強度材として、炭化珪素は高熱伝導率を有するとして、半導体製造装置用部材として用いられている。したがって、これらの表面に耐食膜を形成して、フッ素系や塩素系の腐食性ガスに対してより耐食性を高めることにより、それぞれの材質の特徴を有した耐食性部材を構成することが可能となる。

20

## 【0048】

さらに、前記基材がセラミックスからなる場合、その相対密度が95%以上とすることが好ましく、基材の電氣的、機械的特性を生かしたまま、耐食膜によってさらに耐食性を付与することができる。95%より低いものでは、基材の材質の本来の電氣的、機械的特性が得られにくいからである。

30

## 【0049】

基材の表面には溶射耐食膜が形成されており、以下、実施形態について説明する。

## 【0051】

この溶射耐食膜は、 $Y_2O_3$ を主成分とし、Tiを酸化物換算で0.001~3質量%含有し、かつその平均結晶粒径が0.5~10 $\mu m$ の溶射耐食膜である。

## 【0052】

この溶射耐食膜は、その平均結晶粒径が0.5~10 $\mu m$ とすることが特に重要であり、溶射法により形成する膜は、熔融させた材料を微粒子状にして加速し基材表面に衝突させて、粒子を凝固・堆積させることにより形成していくために、堆積させた各粒子同士の界面には必然的に隙間が生じ、形成された膜全体としては緻密化が十分でない。さらに、基材に堆積されていく材料は、溶射前は高温の熔融状態であるが、基材へ噴射された直後から急激に冷却されるために、熱衝撃の影響で微細なクラックが多数存在している。このような状態のまま、例えば半導体製造装置用の耐食性部材として使用した場合には、フッ素系や塩素系の腐食性ガスが、前記粒子界面の隙間や、粒子の微細クラックから膜内部に入り込むため、プラズマに曝される表面積が増大し、膜の耐食性が低下してしまうばかりか、基材まで腐食される。さらには堆積された粒子の接合部が腐食され、粒子が剥がれ落ち、最悪の場合、耐食膜全体が剥がれるという現象が起こる。

40

## 【0053】

このような現象を防止するためには、膜の緻密化を行うと同時に、粒子に存在する微細

50

クラックを解消するべく、溶射法により形成した溶射膜を熱処理することにより形成することができる。この溶射法は溶射耐食膜の材料を溶融し、それを粒子状とし、所定の厚さとなるまで基材表面に噴射、衝突させて、凝固・堆積することにより溶射膜を得るもので、これをさらに熱処理することにより溶射耐食膜が得られる。

【0054】

ここで、溶射耐食膜の平均結晶粒子径を上述の範囲としたのは、熱処理により溶射耐食膜表面に析出してくる結晶の平均結晶粒径が $0.5\mu\text{m}$ 未満であると、溶射耐食膜の粒子が十分に粒成長していないために、溶射耐食膜に内在する溶射法による膜の形成時に残留した気孔やクラックを閉塞することができず、耐食性が低下するためである。また、 $10\mu\text{m}$ より大きな平均結晶粒径では、気孔を閉塞するための粒子の粒成長は十分なものの、粒成長が促進され過ぎたために、溶射耐食膜表面に大きな結晶粒子が析出してしまい、溶射耐食膜表面には大きな曲面状の凹凸が多くなるからである。

10

【0055】

なお、上述の平均結晶粒径とするには、溶射後に熱処理を実施することにより得られ、熱処理により粒子同士はその接触界面が活性化され、粒成長を起こし粒子間の隙間を埋める方向に作用するため、溶射膜の緻密化が進む。また粒子に存在する微少クラックも同様にクラック界面が活性化し、クラックを閉塞するために、膜はより緻密化する。

【0056】

さらに、溶射耐食膜は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を主成分とし、 $\text{Ti}$ を酸化物換算で $0.001\sim 3$ 質量%含有してなる。これは、熱処理に際して、基材と溶射耐食膜の熱膨張差による密着強度の低下を考慮すると、熱処理はより低温で実施することが好ましく、溶射耐食膜の焼結性を高める必要があるためである。 $\text{Ti}$ は溶射耐食膜の主成分である $\text{Y}_2\text{O}_3$ の焼結性を高める効果があり、例えば $\text{Ti}$ を $\text{TiO}_2$ 換算で1質量%含有させた状態で $\text{Y}_2\text{O}_3$ の焼結を行うと、 $\text{Ti}$ を添加しない場合の緻密化温度と比較して、 $100$ 前後も低い温度で緻密化させることが可能である。従って、本発明における熱処理温度を低くするためにはこの $\text{Ti}$ を含有させることが特に重要である。

20

【0057】

ここで、前記 $\text{Ti}$ を酸化物換算で $0.001\sim 3$ 質量%の含有量としたのは、 $0.001$ 質量%より少ないと、溶射耐食膜の焼結性を高める効果が得られず、 $3$ 質量%より多いと、溶射耐食膜の純度が低下し、その影響により耐食性が低下してしまうからである。より好ましくは溶射耐食膜のハロゲン系腐食性ガスやそれらのプラズマに対する耐食性を考慮すると、 $0.001\sim 1$ 質量%の範囲が良い。

30

【0058】

また、本発明を構成する溶射耐食膜の材質としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を主成分とする材料を用いることが重要であり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を主成分とする材料は、腐食性ガスやそれらのプラズマに対して高い耐食性を有しており、これを用いて半導体製造装置等に用いられる部材を形成することにより、部材の耐食性を向上でき、長寿命化することができる。

【0059】

ここで、溶射耐食膜の材質の主成分を $\text{Y}_2\text{O}_3$ としたのは、基材の表面に形成されている溶射耐食膜に $\text{Y}_2\text{O}_3$ が用いられていることにより、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ とフッ素系ガスが反応すると主に $\text{YF}_3$ を生成し、また塩素系ガスと反応すると $\text{YCl}_3$ を生成するが、これらの反応生成物の融点( $\text{YF}_3$ :  $1152$ 、 $\text{YCl}_3$ :  $680$ )が、従来から耐食性部材として用いられていた石英やアルミナとの反応により生成される反応生成物の融点( $\text{SiF}_4$ :  $-90$ 、 $\text{SiCl}_4$ :  $-70$ 、 $\text{AlF}_3$ :  $1040$ 、 $\text{AlCl}_3$ :  $178$ )より高く、腐食性ガスやそれらのプラズマに高温で曝されたとしてもより安定した耐食性を備えているからである。他の希土類元素化合物である $\text{CeO}_2$ や $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等の希土類酸化物でも同様の効果が得られる。

40

【0060】

また、溶射耐食膜中の $\text{Fe}$ および $\text{Cr}$ の含有量が、 $\text{Fe}$ が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で $10\text{ppm}$ 以下、 $\text{Cr}$ が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 換算で $10\text{ppm}$ 以下であることが好ましい。

50

## 【 0 0 6 1 】

これは、これら F e、C r が酸化物換算で溶射耐食膜中に 1 0 p p m を超える割合で含まれると、耐食性が低下するためであり、さらにはこれらの元素からなる化合物、反応生成物は半導体製造工程において、製品特性を劣化させる物質としてあげられているからである。

## 【 0 0 6 2 】

なお、溶射耐食膜中の F e、C r を酸化物換算で 1 0 p p m 以下とするには、高純度の溶射材料を選定し、溶射中の混入を防ぐための環境確保が必要である。また、溶射装置のノズルやその周辺部材として、銅製のものや、種々のセラミック表面に金属被覆させ導電性を持たせたものを用いる。

10

## 【 0 0 6 3 】

さらに、溶射耐食膜の気孔率は 1 0 % 以下とすることが好ましく、これより高い気孔率では、溶射耐食膜表面に現れる凹凸により、フッ素系や塩素系の腐食性ガスやそれらのプラズマに曝される表面積が増大するからである。なお、溶射耐食膜の気孔率はアルキメデス法により測定する。

## 【 0 0 6 4 】

さらにまた、溶射耐食膜の厚みは 5 0 0 μ m 以下とすることが好ましく、5 0 0 μ m より厚い膜厚を得ようとする、溶射法により微粒子を堆積、凝固させて溶射耐食膜を形成する方法をとっているために、膜に発生する応力が基材との密着力を上回り膜剥離が発生するからである。

20

## 【 0 0 6 5 】

またさらに、溶射耐食膜の表面粗さ ( R a ) は 5 μ m 以下とすることが好ましく、5 μ m より粗い表面粗さとした場合には、溶射耐食膜表面の凹凸が大きくなり、フッ素系や塩素系の腐食性ガスに曝される表面積が大きくなり、溶射耐食膜の耐食性が低下してしまうからである。なお、前記表面粗さは、市販の表面粗さ計を用いて測定した値であり、より具体的には算術平均粗さ ( R a ) で示される値である。より好適には、表面粗さ ( R a ) が 5 μ m 以下であるとともに、その平均山間隔 ( S m ) が狭い方がよい。

## 【 0 0 6 6 】

なお、溶射耐食膜の気孔率を 1 0 % 以下、厚みを 5 0 0 μ m 以下、表面粗さ ( R a ) を 5 μ m 以下とするには、溶射材料を十分に溶融させ、未溶融粒子を無くすることが重要である。未溶融粒子が存在すると、それを起点に気孔が発生し、また未溶融粒子の大きさがそのまま表面粗さの悪化を招くことになる。厚みについては、一回に吹き付け・成膜される膜厚みを元にして、狙いの厚さとなるよう回数を定め溶射を実施することにより調整可能である。

30

## 【 0 0 6 7 】

既に前述したように、溶射法により形成した溶射膜は緻密化が十分でなく、これを熱処理することで得られた前記溶射耐食膜は、膜形成粒子の粒成長により緻密化が進み、安定した耐食性を有するものの、それでも当初溶射膜内に存在していた気孔や微少クラックは完全に解消されず、膜内部に残留する。このような耐食性低下の要因となる溶射耐食膜内部の気孔や微少クラックの存在が完全に解消できないにもかかわらず溶射法を用いる理由は、他の方法では厚みの厚い耐食膜を安価に得ることができないからである。C V D 法等により安価に得られる膜厚さはせいぜい 5 μ m 前後である。これと比較して、溶射法では安価に 1 m m 前後の厚さまでの膜を得ることが可能であり、これより厚い膜についても形成可能である。

40

## 【 0 0 6 8 】

ここで、このような溶射耐食膜を形成する方法について説明する。

## 【 0 0 6 9 】

溶射法として、減圧プラズマ溶射法、大気圧プラズマ溶射法、フレイム溶射法、アーク溶射法、レーザー溶射法等、様々な溶射法が適用可能であるが、特に高温の熱源を利用可能で高融点を有する材料も適用可能であり、他の溶射法より比較的安価に耐食膜を形成で

50

きることから大気圧プラズマ溶射法を用いることが好ましい。

【0070】

先ず、溶射耐食膜となる $Y_2O_3$ 粉末を溶射装置により熔融する。基材へ噴射する $Y_2O_3$ 粉末としては、平均粒径が $0.5 \sim 10 \mu m$ の材料を用いる。ここで、平均粒径を $0.5 \sim 10 \mu m$ としたのは、 $0.5 \mu m$ より小さな粒径のものを用いると、材料コストがアップしてしまい好ましくなく、 $10 \mu m$ より大きな粒径のものを用いると熱処理時に焼結性が悪くなるために好ましくない。

【0071】

そして、 $Y_2O_3$ 粉末に、さらに $0.001 \sim 3$ 質量%で、粒径が $1 \mu m$ 程度のTiの酸化物粉末を添加する。これにより耐食膜を溶射法により形成した後、熱処理する際に熱処理温度を下げるのが可能となり、耐食膜と基材の熱膨張、収縮差により耐食膜が剥離してしまうのを防止することができる。

10

【0072】

次に、 $Y_2O_3$ 粉末へ $0.001 \sim 3$ 質量%の範囲でTiの酸化物粉末を添加した1次原料を一般的な転動造粒等の造粒方法を用いて平均粒径が $10 \sim 50 \mu m$ の溶射材料を得る。ここで、 $Y_2O_3$ 粉末は純度が99%以上であり、これにより形成される溶射耐食膜中のFe、Cr等の不純物量を少なくすることが可能であり、Feを $Fe_2O_3$ 換算で10ppm以下、Crを $Cr_2O_3$ 換算で10ppm以下とできる。より好ましくは $Y_2O_3$ 粉末の純度を99.9%以上の範囲とする。

【0073】

20

また、前記溶射材料の平均粒径を $10 \sim 50 \mu m$ としたのは、 $10 \mu m$ より小さな粒径であると、質量が軽すぎるために噴出するプラズマへ溶射材料を投入する際にプラズマ表面で粒子がはじかれて良好な溶射が実施できないからであり、また $50 \mu m$ より大きな粒径はプラズマ中での熔融に時間がかかり未熔融粒子として残ってしまう危険があるからである。

【0074】

そして、前記溶射材料を大気圧プラズマ溶射装置の粉末投入口から投入する。投入された溶射材料は、熱源であるプラズマにより数千～数万度に加熱され熔融する。溶射時に熔融材料を噴出するためのガスとしては、アルゴンと水素の混合ガスを用いる。このガスの噴出と同時に熔融した溶射材料を、基材表面に向かって噴出するが、装置の出力調整は、アルゴンガスを主体として水素ガスを添加する形で行う。このとき、出力は40kW前後がよく、基材から溶射装置の噴出口までの距離としては、100mm前後とする。さらに、溶射口は基材表面に均一に溶射膜を形成するために、基材までの距離を一定に保ちながら上下左右に可動するが、その可動速度は例えば左右方向に30m/min前後、上下方向には5mm間隔で移動しながら、基材表面全体に溶射膜を形成していく。

30

【0075】

前記のようにして形成された溶射耐食膜は、用いた溶射材料の1次原料平均粒径が反映され易く、その平均結晶粒径は $0.5 \sim 10 \mu m$ となり、また熱処理温度の低温化のために添加したTiの酸化物を $0.001 \sim 3$ 質量%の範囲で含むものとなる。

【0076】

40

また、前記溶射装置による膜厚の調整は、例えば基材表面全体に溶射膜を形成した後、その厚みを元に前述の溶射条件と同様の条件で所望の厚みに対し溶射膜を積層していくことにより可能である。この調整により $500 \mu m$ 以下の膜厚を得ることが可能である。

【0077】

前記のようにして、基材へ所定の厚さで溶射膜を形成した後、熱処理を行う。熱処理は温度条件さえ満たせば大気中雰囲気炉で実施すれば良く、 $1000 \sim 1400$ の温度で実施する。ここで、熱処理温度を $1000 \sim 1400$ としたのは、 $1000$ より低い温度域では、溶射法により形成した耐食膜の粒子同士の接触界面を活性化させ、粒成長を促す効果がなく、緻密化が困難なためであり、 $1400$ より高い温度では、耐食膜の緻密化は実施できるものの、基材との熱膨張差により耐食膜が剥離してしまうためである。

50

## 【 0 0 7 8 】

また、前記熱処理を実施する際の昇温速度は  $0.5 \sim 4 / \text{min}$  とするのが良い。 $0.5 / \text{min}$  よりも遅い昇温速度とすると、耐食膜の緻密化は十分に実施できるものの、生産効率が悪くなり、 $4 / \text{min}$  より早い昇温速度では、耐食膜の緻密化が急激に進むため、基材との熱膨張、収縮差が大きくなり、耐食膜に割れが生じたり、ひどい場合には基材から剥離してしまう。この熱処理によって気孔率を  $10\%$  以下とでき、さらにその表面粗さを  $5 \mu\text{m}$  以下とすることができる。

## 【 0 0 7 9 】

前記溶射膜は、耐食膜の厚みを容易に厚く形成することができ、表面粗さを粗いものにできるため、例えば半導体製造装置や、液晶製造装置におけるチャンバーとして用いた際に、内部に発生するパーティクルを表面に保持することができる。しかし、上述のように粒子からなる溶射材料を溶融させ、基材へ吹き付け急冷し積層させる製法であるために、積層した溶融粒子間には必ず隙間が生じやすく、その隙間から腐食性ガスが侵入するおそれがある。そこで、このような耐食膜中に隙間のない耐食膜として PVD 耐食膜がある。PVD 耐食膜は、厚さの厚い膜を形成することができないものの、より高密度な耐食膜を形成することが可能であり、特に、半導体製造装置のウェハーの周辺に配置される部材として好適に用いることができ、腐食性ガスのプラズマに対してより優れた耐食性を有し、PVD 耐食膜のみを基材表面に形成することでより耐食性の高い耐食性部材を得ることができる。

## 【 0 0 8 0 】

次に、PVD 耐食膜 について説明する。

## 【 0 0 8 1 】

この PVD 耐食膜 は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を主成分とし、X線回折による  $(222)$  面帰属ピーク強度を  $I_{222}$ 、 $(400)$  面帰属ピーク強度を  $I_{400}$  としたとき、 $I_{400} / I_{222}$  が  $0.5$  以下のものである。

## 【 0 0 8 2 】

$I_{400} / I_{222}$  を  $0.5$  以下とすることにより、膜形成時や膜形成後に表面や内部に加わる応力に対して耐久性を有した膜構造とするためである。この PVD 耐食膜は、膜形成後にその結晶が X 線回折による  $(400)$  面よりも  $(222)$  面 に結晶配向するものに特定するものである。

## 【 0 0 8 3 】

ここで、図 1 ( a ) に PVD 耐食膜 の膜結晶構造のうち、 $(222)$  面に結晶配向した場合の断面概略図を、同図 ( b ) に  $(400)$  面に結晶配向した場合の断面概略図を示す。図 1 に示すように、 $(222)$  面に結晶配向した場合は、2 次元的に見ると基材 1 に対してほぼ  $45^\circ$  の角度に結晶 2 が配列されている。また  $(400)$  面に配向した場合は、基材 1 に対して垂直方向に結晶 2 が配列されることとなる。従って、図 1 ( a ) では、例えば基材 1 に対して垂直方向に応力が加わった場合、特に亀裂や破損が生じやすい結晶粒界 3 では応力が垂直方向と斜め  $45^\circ$  方向に分散されるため、膜に亀裂や破損が生じにくい。これに対して図 1 ( b ) は同様に耐食膜表面に応力が加わった場合、結晶粒界 3 に応力が集中するため耐食膜 2 により亀裂や破損が生じやすい。さらに、耐食膜 2 形成時に膜内部に残留する応力に対しても同様であり、 $(222)$  面に結晶配向した方が、耐食膜 2 に亀裂や破損が生じにくい。

## 【 0 0 8 4 】

このように  $(222)$  面に結晶配向させた方が耐食膜に残留した応力、ならびに外部から加えられる応力に対してより耐久力を有しており、X線回折による  $(222)$  面帰属ピーク強度を  $I_{222}$ 、 $(400)$  面帰属ピーク強度を  $I_{400}$  としたとき、 $I_{400} / I_{222}$  を  $0.5$  以下とし、 $(222)$  面に結晶配向した耐食膜の割合を多くした耐食膜は内部応力や外部応力に対して優れた耐久力を有しているといえる。前記  $I_{400} / I_{222}$  を  $0.3$  以下とすればより好適であり、さらに  $0.1$  以下とすれば、耐食膜結晶のほとんどが  $(222)$  面に結晶配向した膜とできるために最適である。

## 【 0 0 8 5 】

図2に酸化アルミニウムからなる基材1に所定厚さのPVD耐食膜を形成した耐食性部材において、PVD耐食膜表面をX線回折装置により解析したX線回折チャートを示す。図中、 $\square$ が立方晶酸化イットリウムの回折ピークであり、 $\triangle$ が基材である酸化アルミニウムの回折ピークである。X線回折結果から分かるように、図2(a)は耐食膜表面のX線回折による(400)面帰属ピーク強度 $I_{400}$ と(222)面帰属ピーク強度 $I_{222}$ との比、すなわち $I_{400}/I_{222}$ が1以下のより最適な0.1以下の値を示している。これと比較して、図2(b)は $I_{400}/I_{222}$ が1以上の値を示しており、(400)面帰属ピーク強度の値が大きく、PVD耐食膜を形成時に膜中に生じた残留応力によってその表面から内部にかけて亀裂を生じた。

10

## 【 0 0 8 6 】

また、PVD耐食膜としては $Y_2O_3$ を用いることが重要である。 $Y_2O_3$ は、3族元素化合物の中でも一般的であり安価で材料を入手でき、しかもフッ素系や塩素系等のハロゲン系腐食性ガスやそれらのプラズマに対する耐食性に優れているからである。

## 【 0 0 8 7 】

さらに、前記PVD耐食膜は、平均結晶粒径を50nm以上、1000nm以下の範囲内とすることが好ましい。これにより、前記のように(222)面に多く結晶配向させた耐食膜を形成可能である。このメカニズムについては明らかにはなっていないが、この範囲外では耐食膜形成後に耐食膜が(400)面に多く結晶配向し、膜表面に亀裂を生じてしまうためである。

20

## 【 0 0 8 8 】

また、PVD耐食膜の厚みは、100 $\mu$ m前後が均質で緻密な膜を得ることが可能であり、100 $\mu$ m以下の厚さがより安価で耐食膜を形成できるため好適である。

## 【 0 0 8 9 】

さらに、前記PVD耐食膜はその相対密度を70%以上とすることが好ましい。70%より低い場合には耐食性が著しく低下するためである。なお、膜密度はX線反射率法を用い測定した値を用い、その値から相対密度を算出すれば良い。

## 【 0 0 9 0 】

また、前記PVD耐食膜の基材への密着強度としては、一般的に膜の密着性を確認するために用いられるスクラッチ試験機にて耐久荷重10gf以上の特性を有している。

30

## 【 0 0 9 1 】

なお、前記スクラッチ試験機は、本体の振動に応じて発生する試験機先端部の摩擦力と復元力を元に、動きの差を電圧として引き出し膜剥離を検知するものであり、市販されている試験機であれば、膜剥がれが生じる際の耐久荷重を測定することが可能である。

## 【 0 0 9 2 】

ここで、このようなPVD耐食膜を形成する方法について説明する。

## 【 0 0 9 3 】

PVD耐食膜は、イオンプレーティング法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法等のPVD(物理的蒸着)法により形成されたものであり、この中でも特に成膜レートを向上させ、より緻密なPVD耐食膜を形成することが可能で、密着強度を高くすることが可能な、イオンプレーティング法を用いることが好適である。以下イオンプレーティング法を用いたPVD耐食膜の形成方法について一例を示す。

40

## 【 0 0 9 5 】

図4に示すようなイオンプレーティング装置11を用いてPVD耐食膜の形成方法について具体的に説明する。

## 【 0 0 9 6 】

PVD耐食膜を蒸着する前に、予め、真空容器12内の雰囲気を整える。例えば、真空度 $4 \times 10^{-2}$ Paになるまでアルゴンガスを真空容器12内に導入した後、グロー放電を生じさせ、さらに真空度約 $1.2 \times 10^{-1}$ Paになるまで酸化促進用 $O_2$ ガスを真空容器12内に導入した後、イオンプレーティング装置11で、前記の溶射法により形成し

50

た溶射耐食膜表面に対し、速度約  $0.5 \text{ nm/sec}$  で所定の膜厚となるまで、蒸発用電源 18 によりフィラメント 16 を有する蒸発源 15 を加熱させ、蒸発物質 14 としてイオン化させた  $\text{Y}_2\text{O}_3$  をぶつけて付着させる。

【0097】

ここで、前記蒸発成分 14 として用いる  $\text{Y}_2\text{O}_3$  は粉末を用いることも可能であるが、本発明では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  焼結体を用いる。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  焼結体を用いることにより形成された耐食膜は、(222)面に多く結晶配向するため、膜内部および表面にかかる応力に対してより強い耐食膜とできる。このように、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  焼結体を蒸発物質 14 として用いることで、耐食膜が(222)面に多く結晶配向するのは、蒸発物質を蒸発させるために、より強いエネルギーを与えなければならない、自然と蒸発物質(イオン)も高い活性エネルギーを持って、基材表面に膜を形成する。膜の結晶を配向させるためには、エネルギーが必要であり、高い活性エネルギーを有していれば、(222)面へ結晶配向できると考えられるが、詳細は明らかになっていない。また、このように  $\text{Y}_2\text{O}_3$  焼結体を用いてイオンプレーティング法により耐食膜を形成することで、膜の基材への密着強度を向上させることが可能となる。

10

【0098】

さらに、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  焼結体を蒸発物質 14 に用いることで、(222)面への結晶配向性を高めることができるとともに、形成された PVD 耐食膜の平均結晶粒径を  $50 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲とすることができる。なぜこの範囲の結晶粒径が得られるかは明らかにはなっていないが、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末を用いた場合  $50 \text{ nm}$  より小さな結晶粒径となるが、これと比較して結晶成長が著しく、結晶粒径が  $50 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲であれば、亀裂等のない良好な耐食膜を得ることが可能である。

20

【0099】

また、前記イオンプレーティング法では、アルゴンガスを放電させるプラズマソースを使用して真空容器 12 内にプラズマ発生用電源 17 を用いて  $300 \text{ W}$  のグロー放電を生じさせ、これにより生じたプラズマのうちの  $\text{Ar}^+$  を蒸発材料  $\text{Y}_2\text{O}_3$  とその分解した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{O}_2$  ガスに衝突させて、これらをイオン化させたり活性化させたりしている。このような条件下で、約  $10 \text{ V}$  の負のバイアスを耐食性部材に印可して、その表面に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を付着させている。なお、前記のプラズマ発生に使用するガスとしては、アルゴンの他に窒素、酸素等も利用可能である。

30

【0100】

このようなイオンプレーティング法により、形成された PVD 耐食膜は、 $300 \sim 500$  の低温で形成されるために、先に基材表面に形成した溶射耐食膜が再溶解することがなく、また両者の熱膨張差の影響を小さくでき、耐食膜表面のほとんど好ましくは全てを高密度に結晶化させることができるために耐食性をより高めることが可能である。また、PVD 耐食膜は真空チャンパー中で蒸発粒子をイオン化させ、これを負に帯電させた耐食性部材に対して運動エネルギーをもって加速衝突させる物理的衝突にて形成しており、形成される基材表面に強固に付着させることができるばかりか、緻密な耐食膜とでき、さらには耐食膜中の不純物量を少なくすることが可能である。

【0101】

なお、上述したのは、プラズマ中で耐食膜を形成するプラズマ法であるが、この他にも耐食膜成分のイオン化に高周波電力を用いる高周波励起法等も本発明の PVD 耐食膜の製造方法として用いることが可能である。

40

【0102】

このような PVD 耐食膜は、膜の緻密化は十分であるものの、薄い膜しか形成できないため、厚みをもたせた耐食膜を形成するためには、複数層積層して形成することが好ましい。

【0103】

次いで、基材の表面に複数の耐食膜が形成され、この耐食膜として、前記溶射耐食膜および前記 PVD 耐食膜とからなる耐食性部材について説明する。

50

## 【 0 1 0 4 】

溶射耐食膜と P V D 耐食膜の組み合わせについては、基材側より溶射耐食膜、P V D 耐食膜の順に形成してなることが重要である。

## 【 0 1 0 5 】

図 3 ( a ) は基材側より溶射耐食膜、P V D 耐食膜を形成したもの、同図 ( b ) は基材側より P V D 耐食膜、溶射耐食膜を形成したもの、同図 ( c ) は基材側より P V D 耐食膜、溶射耐食膜、P V D 耐食膜の順に 3 層に形成したものの各耐食性部材の部分断面図を示す。

## 【 0 1 0 6 】

図 3 ( a ) の耐食性部材は、基材 4 の表面にまず溶射法により溶射膜を形成し熱処理を行って溶射耐食膜 5 を形成した後、P V D 法により P V D 耐食膜 6 を形成した耐食性部材であり、膜内部に微細な亀裂や隙間のない緻密な P V D 耐食膜 6 を形成することにより、溶射耐食膜 5 の内部の残留気孔および微少クラック部への腐食性ガスの侵入を防止することが可能となり、優れた耐食性を示す耐食性部材が得られる。

10

## 【 0 1 0 7 】

また、図 3 ( b ) の耐食性部材は、基材 1 表面に緻密な P V D 耐食膜 6 を P V D 法により形成した後、溶射法により溶射膜を形成し熱処理を行って溶射耐食膜 5 を形成することにより、熱処理によって膜粒子の粒成長を促進させ、膜の気孔や微少クラックを低減した溶射耐食膜 5 の残留気孔や残留微少クラック内に、腐食性ガスの侵入があった場合にも、基材 4 表面は緻密な P V D 耐食膜 6 で被覆されており、基材 4 が腐食性ガスの侵入により腐食されることはない。さらに半導体製造の成膜工程においては膜の蒸発成分が半導体製造装置の内壁部材に付着し、この付着成分が落下してパーティクルが発生するが、この内壁部材に付着する膜の蒸発成分の落下を粗面となった溶射耐食膜 5 表面とのアンカー効果により防止することができる点である。

20

## 【 0 1 0 8 】

また、このように図 3 ( a )、( b ) の膜構成をした耐食性部材を形成する理由としては、半導体製造装置用部材には 2 種類の腐食形態が存在するからである。1 つは、比較的緩やかに腐食が進む例えばチャンパーやマイクロ波導入窓の部分の腐食形態であり、プラズマ発生源から遠く、プラズマが直接あたりにくい部材であるのでほぼ腐食性ガスのみに対する耐食性が要求される。この部分には図 3 ( b ) のように、腐食性ガスに曝される表面に溶射耐食膜 5 を形成するのが良い。溶射耐食膜 5 は P V D 耐食膜 5 6 と比較して緻密化が不十分であるため、腐食性ガスが膜内部へ進入するが、これを基材表面に設けた P V D 耐食膜 6 によりシャットアウトできる。また溶射耐食膜 5 表面は粗面を有しているため、パーティクル発生の要因となる成膜の際の膜蒸発物質を溶射耐食膜 5 粗面にアンカー効果により強固に付着させ、その落下を防止できる。さらに、寿命やコスト面においても、表面の溶射耐食膜 5 がある程度劣化すれば、その上に再度溶射耐食膜 5 を溶射法により形成すれば良く、基材ごと交換する必要がないため長寿命かつ安価な耐食性部材とできる。

30

## 【 0 1 0 9 】

また、2 つめには急激に腐食が進む、例えばシャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング、サセプタの部分の腐食形態であり、腐食性ガスのプラズマが直接あたる可能性が高く、それへの耐久性が要求される。この部分には図 1 ( a ) のように、プラズマに直接さらされる表面に P V D 耐食膜 6 を形成するのが良い。P V D 耐食膜 6 は充分緻密化されており、従ってプラズマに接した場合にも腐食が進みにくい。よって、ある程度の寿命を確保でき、P V D 耐食膜 6 が腐食によりなくなっても、露出した溶射耐食膜 5 表面に再形成させればよく、基材を含む耐食性部材全体を交換する必要がなく、コスト的メリットが大きい。

40

## 【 0 1 1 0 】

なお、このように膜を 2 層としているために寿命の長い耐食性部材とすることができる。

## 【 0 1 1 1 】

50

これに加えて図3(c)のような構成とすれば(a)、(b)の膜構成より優れた耐食性を有することとなり更に良好である。このように、膜構成については、半導体製造装置内で、腐食形態に応じて(a)、(b)、(c)を使いわけすれば良く、本発明の耐食性部材を用いれば従来と比較して優れた耐食性を有するとともに、コスト的にもメリットがでてくる。

【0112】

なお、図3(a)、(b)、(c)に示した溶射耐食膜5とPVD耐食膜6を組み合わせた耐食性部材では、溶射耐食膜5は特に熱処理を施すことにより緻密化させなくても使用することが可能である。

【0113】

なお、前述したミラー指数は、X線回折法にて得られる測定結果とJCPDSカードより確認できる。

【0114】

さらに、前記PVD耐食膜6、溶射耐食膜5を形成する基材4の表面粗さとしては、図3(a)に示すように、溶射耐食膜5を基材4側に形成する場合には、表面粗さ(Ra)1 $\mu$ m以上とすることが好ましく、溶射法による溶融粒子が基材表面の凹凸部に密着し、アンカー効果を得ることができるためである。

【0115】

またさらに、図3(b)、(c)のように、緻密なPVD耐食膜6を基材4側に形成する場合には、基材4の表面粗さ(Ra)1 $\mu$ m未満とすることが好ましく、PVD法は原子レベルでの堆積となり、基材の表面粗さにならって形成されやすいため、得られたPVD耐食膜6の表面を滑らかとでき、その表面に形成される溶射耐食膜5、さらにはその表面にさらにPVD耐食膜6を形成した場合に、耐食膜表面をより滑らかな表面とできるためにより良い。

【0116】

なお、PVD耐食膜6を形成する際には前述のように、より高い耐食性を得るためには基材4の表面粗さを1 $\mu$ m未満とするのがより好適であるが、耐食性よりも基材4への密着性を重要視する場合には、基材4表面を1 $\mu$ m以上の比較的粗い表面としてPVD耐食膜6を形成することも可能である。

【0117】

なお、本発明の耐食膜積層耐食性部材は、上述の実施形態に限定されるものでなく、その要旨を逸脱しない範囲内であれば種々変更をしてもよい。

【実施例1】

【0118】

以下、基材表面に溶射法により溶射膜を形成し、これを熱処理することにより溶射耐食膜を形成した例について説明する。

【0119】

まず、縦50mm×横50mm、厚さ5mmで正方形をした基材を相対密度95%、純度99.5%のアルミナセラミックスから作製した。基材の表面粗さは、市販の表面粗さ計を用いて測定したところ、算術平均粗さ(JIS B 0601)Ra5 $\mu$ mの表面粗さを有していた。

【0120】

また、溶射材料としては平均粒径が0.5 $\mu$ m、純度が99.5%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を主成分とし、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>を表1に示す如く添加量、平均粒径として種々変更して添加し、この1次原料を転動造粒等の方法により10~50 $\mu$ mの範囲内として造粒し用いた。

【0121】

そして、溶射材料を大気圧プラズマ溶射装置に投入し、プラズマにより溶融して基材表面へ溶射した。

【0122】

10

20

30

40

50

前記プラズマ溶射条件としては、作動ガスとしてアルゴンを用い、これに水素ガスを添加することにより出力調整を行う。出力は40 kWとした。また、基材から溶射装置の噴出口までの距離は100 mmとし、可動速度は基材表面に対し前後方向に30 m/minで往復可動させ、この往復可動を5 mm間隔で繰り返すことにより基材表面へ均一な厚さで溶射膜を形成する。この時、原料の供給量は30 g/minとした。そして前記のような溶射装置の運転により、基材へ20～50 μmの膜厚の溶射膜を形成し、これを積層することにより、膜厚500 μmの溶射膜とした。

【0123】

そして、前記溶射工程により、基材へ $Y_2O_3$ からなる溶射膜を形成した試料を、市販の大気雰囲気炉を用いて、大気雰囲気中で1000～1400 の温度条件で熱処理し、溶射耐食膜を得た。

10

【0124】

なお、熱処理時の昇温速度としては、2.5 /minとした。

【0125】

その後、各試料の溶射耐食膜について、X線反射率法を用いて比重について測定し、さらに溶射耐食膜の耐食性を測定するため、RIE（リアクティブ・イオン・エッチング）装置を用いて、チャンバー内に試料を入れ、フッ素系の $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、Arの混合ガス雰囲気中にて高周波出力140 Wを印可し、プラズマを発生させ、一定時間保持した後、試料の体積減少率にて耐食性を確認した。なお、表中の耐食性は $Y_2O_3$ 焼結体の体積減少率の値を1として算出しており、1に近いほど耐食性が優れ、2.0以下のものを特に良好なものと判断した。前記体積減少率とは、耐食性測定前後の試料の重量を測定して重量減少を算出した後、これを試料の密度で除した値である。

20

【0126】

その結果を表1に示す。

【表 1】

試料 No.	溶射耐食膜中の添加物		溶射耐食膜の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比重	耐食性
	種類	添加量 (質量%)			
*1	TiO <sub>2</sub>	0.0009	1.0	4.65	1.25
2		0.001	1.0	4.70	1.03
3		0.01	1.0	4.72	1.05
4		0.1	1.0	4.78	1.07
*5		1.0	0.2	4.79	2.08
6		1.0	0.5	4.80	1.58
7		1.0	1.0	4.82	1.15
8		1.0	10.0	4.85	1.78
*9		1.0	11.0	4.87	2.14
10		2.5	1.0	4.89	1.75
11		3.0	1.0	4.92	1.92
*12		6.0	1.0	4.95	2.32
*13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0009	1.0	4.62	1.28
*14		0.001	1.0	4.70	1.01
*15		0.01	1.0	4.72	1.02
*16		0.1	1.0	4.75	1.05
*17		1.0	0.2	4.76	2.05
*18		1.0	0.5	4.77	1.48
*19		1.0	1.0	4.78	1.10
*20		1.0	1.0	4.82	1.15
*21		1.0	10.0	4.83	1.82
*22		1.0	11.0	4.84	2.00
*24		2.5	1.0	4.82	1.52
*25		5.0	1.0	4.85	1.85
*26		6.0	1.0	4.89	2.23
*27		SiO <sub>2</sub>	0.0009	1.0	4.60
*28	0.001		1.0	4.69	1.07
*29	0.01		1.0	4.71	1.05
*30	0.1		1.0	4.79	1.10
*31	1.0		0.2	4.80	2.10
*32	1.0		0.5	4.82	1.55
*33	1.0		1.0	4.83	1.25
*34	1.0		1.0	4.82	1.15
*35	1.0		10.0	4.84	1.79
*36	1.0		11.0	4.86	2.07
*37	2.5		1.0	4.90	1.80
*38	5.0		1.0	4.93	1.95
*39	6.0	1.0	4.97	2.52	

\*は参考例である。

【0127】

表1から、試料No. 1は、TiO<sub>2</sub>の添加量が少ないため、溶射耐食膜の比重が4.65と低く、十分緻密化していない。

【0128】

また、試料No. 12は、TiO<sub>2</sub>の添加量が多く耐食性が低下した。

【0129】

10

20

30

40

50

さらに、試料No. 5は、膜粒子の粒成長が進んでおらず、溶射耐食膜の平均結晶粒径が小さいため、溶射耐食膜が十分に緻密化しておらず、耐食性に劣る。また、試料No. 9は溶射耐食膜の平均結晶粒径が大きく、膜表面の凹凸が大きいため腐食性ガスやそれらのプラズマに曝される表面積が増加して耐食性に劣る結果となった。

【0130】

これと比較して、Tiを酸化物換算で0.001～3質量%含有してなり、平均結晶粒径が0.5～10 $\mu$ mである試料No. 2～4、6～8、10、11については耐食性が良好であることが判った。

【実施例2】

【0131】

次に、溶射耐食膜中のFe、Cr量の耐食性への影響を確認する試験を実施した。

【0132】

まず、前記実施例1の試料No. 7と同様のTi添加量の1次原料を準備し、これにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を表2に示す量加えた後、実施例1と同様の基材表面へ、同様の溶射条件にて溶射、同様の熱処理を施して溶射耐食膜を形成する。そして、この溶射耐食膜の耐食性をRIE（リアクティブ・イオン・エッチング）装置を用いて、チャンパー内に試料を入れ、フッ素系のCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、Arの混合ガス雰囲気中にて高周波出力140Wを印可し、プラズマを発生させ、一定時間保持した後、試料の体積減少率にて耐食性を確認した。耐食性については実施例1と同様に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体の体積減少率の値を1として算出した。

【0133】

結果を表2に示す。

【0134】

なお、表中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量については、形成した溶射耐食膜の一部を、誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）発光分光分析装置（セイコー電子工業製 SPS1200VR）にて測定して酸化物に換算した値である。

【表2】

試料 No.	溶射耐食膜中の添加物		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	耐食性
	種類	添加量(質量%)			
40	TiO <sub>2</sub>	1.0	10	0	1.65
41	TiO <sub>2</sub>	1.0	20	0	2.28
42	TiO <sub>2</sub>	1.0	0	10	1.54
43	TiO <sub>2</sub>	1.0	0	20	2.06
44	TiO <sub>2</sub>	1.0	10	10	1.78
45	TiO <sub>2</sub>	1.0	20	10	2.56
46	TiO <sub>2</sub>	1.0	10	20	2.35

【0135】

表より、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量がそれぞれ10ppmより多い試料No. 41、43、45、46については、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が10ppm以下の試料と比較して耐食性が低下することがわかり、耐食性部材に含有されるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は10ppm以下とするのが良いことが確認される結果となった。

【実施例3】

【0136】

次に実施例1のTiO<sub>2</sub>添加試料と同様の条件で溶射膜を形成し、この熱処理温度を市販の大気雰囲気炉を用いて、大気雰囲気中で900、1000、1100、1200、1300、1400、1500の温度条件に振って熱処理し溶射耐食膜を得た。

## 【 0 1 3 7 】

その後、各試料の気孔率、表面粗さについて測定し、さらに各試料の耐食性を実施例 1 と同様に、R I E (リアクティブ・イオン・エッチング) 装置を用いて、各試料の耐食性を確認した。

## 【 0 1 3 8 】

また、気孔率については、前述と同様にして作製した試料の耐食膜を切り取ってアルキメデス法で測定し、表面粗さは市販の表面粗さ計による測定で算術平均粗さ ( J I S B 0 6 0 1 ) R a として表している。

## 【 0 1 3 9 】

表 3 にその結果を示す。

## 【表 3】

試料 No.	粉末粒径 ( $\mu\text{m}$ )	熱処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	耐食膜の気孔率 (%)	表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	耐食性
47	1	900	0.5	15	9	1.60
48	1	1000	0.5	10	7	1.40
49	1	1100	0.8	9	6	1.12
50	1	1200	2	9	6	1.10
51	1	1300	5	8	5	1.05
52	1	1400	10	5	3	1.03
53	1	1500	12	—	—	—

## 【 0 1 4 0 】

表 3 の結果から明らかなように、熱処理温度の高い試料 N o . 5 3 は熱処理後に溶射耐食膜が基材との熱膨張、収縮差の影響により剥離してしまい、その気孔率、表面粗さ、耐食性について評価することができなかった。

## 【 0 1 4 1 】

また、熱処理温度の低い試料 N o . 4 7 については、平均結晶粒径は 0 . 5  $\mu\text{m}$  であったものの、気孔率が 1 5 % と高く、また溶射耐食膜表面が緻密化していない為に、表面粗さも 9  $\mu\text{m}$  と粗く、耐食性が劣る結果となった。

## 【 0 1 4 2 】

これらと比較して、熱処理温度が 1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 の試料 N o . 4 8 ~ 5 2 については、良好な耐食性を示した。特に、表面粗さが 5  $\mu\text{m}$  以下である N o . 5 1、5 2 は特に良好な結果を示した。

## 【実施例 4】

## 【 0 1 4 3 】

以下、セラミックス基材表面に P V D 耐食膜を形成した例を示す。

## 【 0 1 4 4 】

図 4 のような構造を有するイオンプレATING装置 1 1 を用いて、縦 3 0 m m x 横 3 0 m m x 厚さ 2 m m の基材に  $I_{400} / I_{222}$  の値を振って結晶配向状態を変化させた耐食膜を 1 0  $\mu\text{m}$  の厚みで形成し、膜形成後に膜内部の残留応力により亀裂、破損が生じていないかを評価した。また、同時に形成した膜の相対密度についても測定した。

## 【 0 1 4 5 】

結果を表 4 に示す。

## 【 0 1 4 6 】

なお、前記基材の材質としては、セラミックスとして酸化アルミニウム、金属としてアルミニウム、ステンレス鋼 ( S U S ) を用いており、これら基材の表面粗さを 1  $\mu\text{m}$  となるように研磨加工を施している。また、前記酸化アルミニウムは純度 9 9 % 以上、比重が 3 . 9、気孔率 1 % 以下の緻密体を用いている。

## 【0147】

また、耐食膜の製造は前記基材を図4に示すイオンプレーティング装置の13の位置にセッティングし、蒸発物質14には酸化イットリウム焼結体を投入し、これを蒸発させると同時に、容器内にプラズマを発生させて、蒸発材料である酸化イットリウムをイオン化する。そして、13の位置にセットした試料である基材にバイアス電圧を印可することによって、試料にイオン化させた酸化イットリウムを付着させて、形成している。 $I_{400}/I_{222}$ の値は、前記バイアス電圧の印可量を変えることによって所定の値に調節している。

## 【0148】

さらに、耐食性の評価については、RIE（リアクティブ・イオン・エッチング）装置を用い、そのチャンパー内に試料を入れ、フッ素系の $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、Arの混合腐食性ガス雰囲気中にて高周波周波出力140Wを印可しプラズマを発生させ、一定時間保持した後、試料の重量減少率にて耐食性を確認した。前記堆積減少率は、 $Y_2O_3$ 焼結体の値を1として算出しており、1に近い程耐食性に優れる。本実験では特に体積減少率が2以下のものを耐食性良好なものと判断した。

【表4】

試料No.	基材の材質	膜特性		評価	耐食性
		$I_{400}/I_{222}$	相対密度(%)		
54	酸化アルミニウム	0.1	69	○	2.05
55		〇	1.62		
56		〇	1.43		
57		〇	1.12		
58		〇	1.9		
59		〇	1.53		
60		〇	1.18		
61		〇	1.98		
62		〇	1.59		
63		〇	1.24		
64		×	—		
65		×	—		
66		×	—		
67		×	—		
68	アルミニウム	0.1	75	〇	1.65
69		〇	1.71		
70		〇	1.73		
71		×	—		
72		×	—		
73	ステンレス鋼	0.1	75	〇	1.62
74		〇	1.69		
75		〇	1.74		
76		×	—		
77		×	—		

試料No. 54~77は参考例である。

## 【0149】

その結果、表4から分かるように、 $I_{400}/I_{222}$ の値が0.5を超える試料No. 64~67、71、72、76、77については、耐食膜形成後に膜に微少亀裂が多数生じていた。そしてこの耐食膜表面のX線回折を実施すると、図2(b)に示したX線回折チャートと同様に(400)面帰属ピーク強度が(222)面帰属ピーク強度より高く

10

20

30

40

50

、(400)面への結晶配向が多いことが確認された。

【0150】

また、試料No. 54については、 $I_{400} / I_{222}$ の値は低いものの、相対密度が69%と低く、耐食性が低かった。

【0151】

これらと比較して試料No. 55~63、68~70、62~64については、耐食膜形成後に、膜内部の残留応力に起因する亀裂等なく、しかも良好な耐食性を示すことが確認された。

【実施例5】

【0152】

次に、本発明の耐食膜積層耐食性部材を構成する溶射膜を熱処理した溶射耐食膜に、さらにPVD耐食膜を形成したものについて評価を行った。

【0153】

まず、実施例1の試料No. 29と同様のものを準備し、この溶射耐食膜表面に $Y_2O_3$ からなるPVD耐食膜を、図3(a)の構成となるようにイオンプレーティング法を用いて形成した。イオンプレーティング装置としては、図4に示すような構造からなる装置11を用いた。

【0154】

試料を図4の13の位置にセットする。そして、真空容器12内を真空ポンプにて $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$  Torrの真空雰囲気としてアルゴン(Ar)ガスを注入し、プラズマ発生用電源17にて試料13と蒸発源15の間に2~5kVの直流を印可し約0.5mA/cm<sup>2</sup>の直流グロー放電を起こさせる。その後、試料13にArイオンが衝突し、試料13表面が清浄化された後、蒸発用電源18によりフィラメント16を加熱させ、蒸発物質14である $Y_2O_3$ を蒸発させる。蒸発した $Y_2O_3$ はプラズマ中でイオン化され、試料13表面に衝突することによりPVD耐食膜が形成される。

【0155】

前述のようにして形成した $Y_2O_3$ からなるPVD耐食膜は、X線反射率法により測定される膜密度が $3.0 \text{ g/cm}^3$ 以上の密度を有しており緻密化していた。さらには、X線回折装置により測定したX線回折チャートを確認したところ、X線回折による(222)面帰属ピーク強度を $I_{222}$ 、(400)面帰属ピーク強度を $I_{400}$ としたとき、 $I_{400} / I_{222}$ が0.5以下であった。さらに、相対密度は99%であった。

【0156】

そして、前述のようにして形成した本発明の耐食膜積層耐食性部材について、RIE(リアクティブ・イオン・エッチング)装置を用いてチャンバー内に試料を入れ、フッ素系の $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、Arの混合ガス雰囲気中にて高周波出力140Wを印可し、プラズマを発生させ、一定時間保持した後、試料の体積減少率にて耐食性を確認したところ、その体積減少率は $Y_2O_3$ 焼結体の値を1とすると1.15を示し、優れた耐食性を有していることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0158】

【図1】PVD耐食膜の結晶構造を示し、(a)は(222)面に結晶配向した場合、(b)は(400)面に結晶配向した場合の概略断面図である。

【図2】PVD耐食膜のX線回折チャートの概略図を示し、(a)は $I_{400} / I_{222}$ が0.1以下の値であるとき、(b)は $I_{400} / I_{222}$ が1以上の値であることを示す。

【図3】(a)~(c)は耐食膜積層耐食性部材の種々の実施形態を示す部分断面図である。

【図4】本発明で用いられるイオンプレーティング装置を示す概略図である。

【符号の説明】

【0159】

10

20

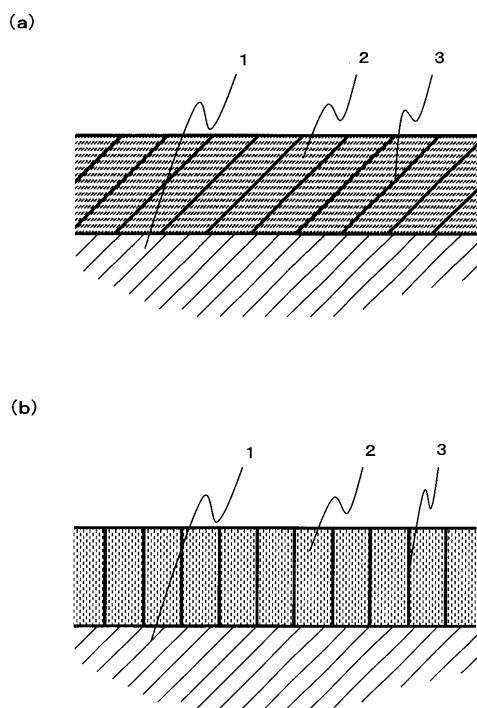
30

40

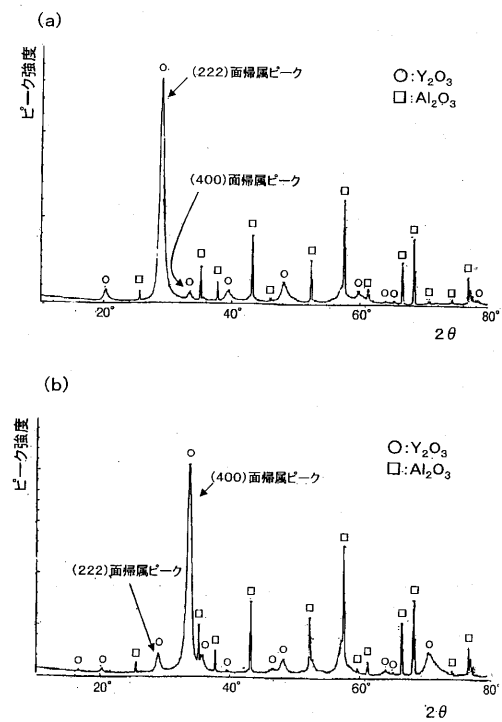
50

- 1、4：基材
- 2：結晶
- 3：結晶粒界
- 5：溶射耐食膜
- 6：PVD耐食膜
- 11：イオンプレATING装置
- 12：真空容器
- 13：試料
- 14：蒸発物質
- 15：蒸発源
- 16：フィラメント
- 17：プラズマ発生用電源
- 18：蒸発用電源

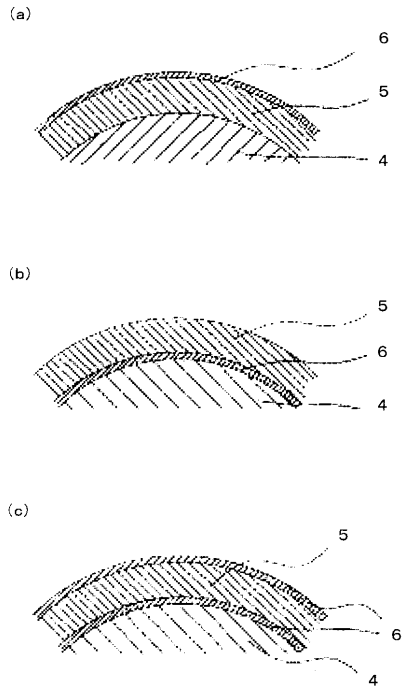
【図1】



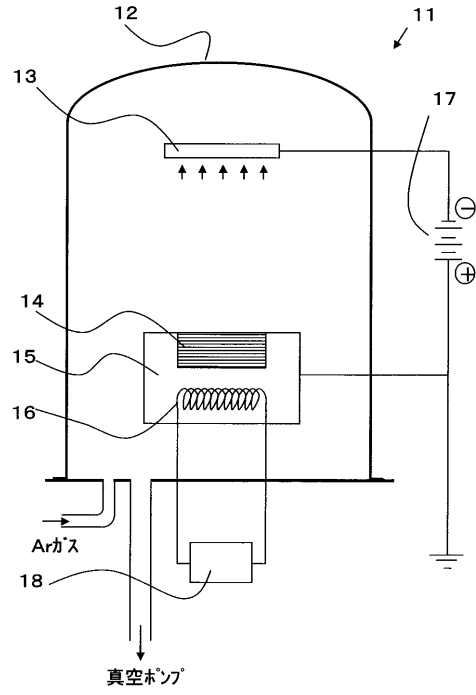
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-332559(JP,A)  
特開2004-292270(JP,A)  
特開2003-310859(JP,A)  
特開2003-055050(JP,A)  
特開2003-328107(JP,A)  
特開2002-249864(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/10  
C23C 4/18  
C23C 14/08  
C23C 28/04