

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5093745号
(P5093745)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 24/04 (2006.01)

C 2 3 C 24/04

C O 1 F 17/00 (2006.01)

C O 1 F 17/00

A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-274848 (P2006-274848)	(73) 特許権者	000010087
(22) 出願日	平成18年10月6日 (2006.10.6)		T O T O 株式会社
(65) 公開番号	特開2007-131943 (P2007-131943A)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年5月31日 (2007.5.31)	(72) 発明者	岩澤 順一
審査請求日	平成21年9月7日 (2009.9.7)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-298223 (P2005-298223)	(72) 発明者	西水亮市
(32) 優先日	平成17年10月12日 (2005.10.12)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鳩野 広典
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材表面に酸化イットリウムからなる構造物が形成された複合構造物であって、
該構造物は、前記構造物を形成する酸化イットリウム微粒子と、前記酸化イットリウム微粒子よりも大粒径の、前記構造物の構成材料にはならない製膜補助粒子として機能する酸化アルミニウム微粒子と、を含むエアロゾルを用いてエアロゾルデポジション法によって形成されており、
前記構造物は酸化イットリウム多結晶体が主成分であり、前記構造物を構成する結晶同士の界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在せず、さらに前記構造物を構成する前記酸化イットリウム多結晶体の結晶構造に立方晶系 (c u b i c) と単斜晶系 (m o n o c l i n i c) とが混在することを特徴とする複合構造物。

【請求項 2】

前記酸化アルミニウム微粒子と前記酸化イットリウム微粒子は、1 : 1 0 ~ 1 : 1 0 0 の個数比で混合することを特徴とする、請求項 1 に記載の複合構造物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の複合構造物において、前記複合構造物の一部が基材表面に食い込むアンカー部となっていることを特徴とする複合構造物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合構造物によって形成されたプラズマ雰囲気曝される半導体または液晶製造装置用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材表面に酸化イットリウムからなる構造物を形成した複合構造物に関する。

【背景技術】

【0002】

基材表面に脆性材料の構造物を加熱工程なしに形成する方法として、エアロゾルデポジション法と呼ばれる手法が認知されている。このエアロゾルデポジション法は、脆性材料などの微粒子をガス中に分散させたエアロゾルをノズルから基材に向けて噴射し、金属やガラス、セラミックスなどの基材に微粒子を衝突させ、この衝突の衝撃により脆性材料微粒子を変形や破碎を起さしめてこれらを接合させ、基材上に微粒子の構成材料からなる構造物をダイレクトで形成させることを特徴としており、特に加熱手段を必要としない常温で構造物が形成可能である。エアロゾルデポジション法により作製した製膜体は、焼結体と同程度の緻密性を有し、高密度高強度な製膜体を提供することができる（特許文献1）。

10

【0003】

エアロゾルデポジション法を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物については、特許文献2～5に記載されている。

【0004】

20

【特許文献1】特許第3265481号

【特許文献2】特開2005-158933号公報

【特許文献3】特開2005-217349号公報

【特許文献4】特開2005-217350号公報

【特許文献5】特開2005-217351号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、基材表面に形成された酸化イットリウムからなる構造物の機械的強度を向上させることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために本発明によれば、基材表面にエアロゾルデポジション法によって形成された酸化イットリウムからなる構造物は、酸化イットリウム多結晶体が主成分であり、構造物を構成する結晶同士の界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在せず、さらに前記構造物を構成する酸化イットリウム多結晶体の結晶構造に立方晶系(cubic)と単斜晶系(monoclinic)とが混在するように、前記エアロゾルデポジション法において、エアロゾルは、前記構造物を形成する酸化イットリウム微粒子と、前記酸化イットリウム微粒子よりも大粒径の、前記構造物の構成材料にはならない粒子とを含むことにより、基材表面に形成された酸化イットリウムからなる構造物の硬度を酸化イットリウム焼結体の硬度よりも大きくすることを可能とした。

40

【0007】

また、本発明の好ましい形態によれば、基材表面に形成された酸化イットリウムからなる複合構造物において、複合構造物の一部が基材表面に食い込むアンカー部を形成して直接接合されていることにより、基材と構造物との密着強度を大きくすることを可能とした。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、基材表面に形成された酸化イットリウムからなる構造物の機械的強度

50

を向上させることができるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本件で使用する語句の説明を以下に行う。

(結晶構造)

本発明において結晶構造とは、X線回折法や電子線回折法によって測定し、JCPDS (ASTM) データを指標として同定される結晶構造を言う。

(多結晶)

本発明において多結晶とは、結晶子が接合・集積してなる構造体を言う。結晶子は実質的にそれひとつで結晶を構成し、その径は通常5nm以上である。ただし、微粒子が破碎されずに構造物中に取り込まれるなどの場合がまれに生じるが、実質的には多結晶である。

10

(界面)

本発明において界面とは、結晶子同士の境界を構成する領域を言う。

(粒界層)

本発明において粒界層とは、界面あるいは焼結体で言う粒界に位置する厚み(通常数nm~数μm)を持つ層を言い、通常結晶粒内の結晶構造とは異なるアモルファス構造をとり、また場合によっては不純物の偏析を伴う。

(アンカー部)

本発明においてアンカー部とは、基材と脆性材料構造物の界面に形成された凹凸を言い、特に、予め基材に凹凸を形成させるのではなく、脆性材料の構造物を形成させる時に、元の基材の表面精度を変化させて形成される凹凸を言う。

20

(微粒子)

本発明において微粒子とは、一次粒子が緻密質粒子である場合は、粒度分布測定や走査型電子顕微鏡で同定される平均粒径が10μm以下であるものを言う。また一次粒子が衝撃によって破碎されやすい多孔質粒子である場合は、平均粒径が50μm以下であるものを言う。粉体とは上述の微粒子が自然凝集した状態を言う。

(エアロゾル)

本発明においてエアロゾルとは、ヘリウム、窒素、アルゴン、酸素、乾燥空気、これらの混合ガスなどのガス中に前述の微粒子を分散させたものであり、一次粒子が分散している状態が望ましいが、通常はこの一次粒子が凝集した凝集粒を含む。エアロゾルのガス圧力と温度は任意であるが、ガス中の微粒子の濃度は、ガス圧を1気圧、温度を20℃と換算した場合に、ノズルから噴射される時点において0.0003mL/L~10mL/Lの範囲内であることが構造物の形成にとって望ましい。

30

(常温)

本発明において常温とは、酸化イットリウムの焼結温度に対して著しく低い温度で、実質的には0~100℃の室温環境を言う。

(主成分)

本発明において主成分とは、酸化イットリウムが最も多く含まれる成分であることを言い、好ましくは酸化イットリウムが90wt%以上であることを指す。

40

(平均結晶粒径)

本発明において平均結晶粒径とは、X線回折法におけるScherrerの方法によって算出される結晶子のサイズを言い、マックスサイエンス社製MXP-18を使用して測定し算出する。あるいは、TEM(透過型電子顕微鏡)像から直接結晶子のサイズを測定することにより算出された値を用いてもよい。

(緻密度)

本発明において緻密度とは、みかけ比重/真比重で算出される値の百分率(%)を言う。真比重については、膜成分の構成比を考慮し、文献値から算出した値を用いる。

(基材)

本発明において基材とは、その上にエアロゾルが噴射されて微粒子が衝突されることに

50

より、微粒子原料を粉碎または変形させるに足る機械的衝撃力を与えることができる程度の硬さを有する材料であれば限定されない。好ましい基材の例としては、ガラス、金属、セラミックス、および有機化合物が挙げられ、これらの複合材であってもよい。

【0010】

次に、本発明を実施するための最良の形態を図面により説明する。まず、基材上に形成させる酸化イットリウムからなる構造物の作製方法について図4を用いて説明する。

【0011】

図4は基材上に酸化イットリウムからなる構造物を形成する作製装置の概略構成図であり、窒素、乾燥空気、ヘリウムの各種ガスボンベ11が、搬送管12を介してエアロゾル発生器13に連結され、さらに搬送管12を通じて構造物形成装置14内にノズル15が配置される。ノズル15の先方にはXYステージ17に設置された基材16がノズル15に対向して10mmの間隔をあけて配置される。構造物形成室14は排気ポンプ18に接続している。

10

【0012】

そして、原料粉体をエアロゾル発生器13内に充填した後、ガスボンベ11を開き、ガスを搬送管12を通じてエアロゾル発生器13に導入し、原料粉体をガス中に分散させたエアロゾルを発生させる。このエアロゾルを搬送管12を通じてさらに構造物形成室14の方向へ搬送し、高速に加速させつつノズル15より原料粉体を基材16に向けて噴射する。

【0013】

20

次に、基材上に形成させる酸化イットリウムからなる構造物のより好ましい作製方法について説明する。

【0014】

ガスボンベ11に封入するガスは、ヘリウム、窒素、アルゴン、酸素、乾燥空気、これらの混合ガスを用いることができるが、ヘリウムもしくは窒素を用いることがより好ましい作製方法である。

【0015】

また、エアロゾル発生器13に内蔵する原料粉体は、平均粒径がサブ μm オーダーの酸化イットリウム微粒子と平均粒径が μm オーダーの酸化アルミニウム微粒子を用いることがより好ましい作製方法である。

30

【0016】

上述の作製装置を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物の結晶構造は、X線回折における立方晶系(cubic)の最強線強度に対する単斜晶系(monoclinic)の最強線強度の強度比(単斜晶系の最強線強度/立方晶系の最強線強度)が0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、さらに好ましくは1以上である。それによりビッカース硬度が大きく向上する。ここで最強線強度とは、最強線のピーク高さの強度を指す。

【0017】

また、上述の作製装置を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物の平均結晶粒径は、10~70nmであることが好ましく、より好ましくは10~50nm、さらに好ましくは10~30nmである。

40

【0018】

さらに、上述の作製装置を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物の緻密度は、90%以上が好ましく、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上である。

【0019】

上述の作製装置を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物は、チャンバー、ベルジャー、サセプター、クランプリング、フォーカスリング、キャプチャーリング、シャドーリング、絶縁リング、ダミーウエハー、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、監視窓、終点

50

検出モニター、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板、バッフル板、ベローズカバー、上部電極、下部電極などのプラズマ雰囲気曝される半導体または液晶製造装置用部材に利用することができる。

【0020】

半導体または液晶製造装置用部材の基材は、金属、セラミックス、半導体、ガラス、石英、樹脂などが挙げられる。

【0021】

さらに、本発明の酸化イットリウムからなる構造物は、半導体ウエハーや石英ウエハーに微細な加工を施すエッチング装置などの静電チャックに利用することが可能である。

【0022】

さらに、本発明の酸化イットリウムからなる構造物は、絶縁膜、耐摩耗膜、誘電体膜、輻射膜、耐熱被膜に利用することが可能である。

【0023】

以下に、本発明の実施の形態につき、実施例を用いて説明する。本実施例にあつては、酸化イットリウムからなる構造物を形成する原料粉体として酸化イットリウム微粒子とこれよりも大粒径の酸化アルミニウム微粒子の混合粉体を用いた。

【0024】

(実施例)

酸化イットリウム微粒子と酸化アルミニウム微粒子を用意した。酸化アルミニウム微粒子の体積基準による50%平均粒径は5.9 μmで、酸化イットリウム微粒子の平均粒径は0.47 μmであった。ここで、体積基準による50%平均粒径とは、レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した粒度分布測定データにおける、粒径の小さい側からの微粒子の累計体積が50%に達した時の微粒子の粒径をいう。また、酸化イットリウム微粒子の平均粒径は、フィッシャーサブシーブサイザーで測定した比表面積から算出した粒子径である。

【0025】

次にこれらの微粒子を(酸化アルミニウム微粒子):(酸化イットリウム微粒子)=1:100の個数比で混合した混合粉体を得た。

【0026】

また、酸化アルミニウム微粒子の体積基準による50%平均粒径が2.1 μmで、酸化イットリウム微粒子の平均粒径が0.47 μmの微粒子を用意し、これらの微粒子を(酸化アルミニウム微粒子):(酸化イットリウム微粒子)=1:10の個数比で混合し、混合粉体を得た。

【0027】

尚、酸化アルミニウム微粒子は製膜補助粒子として機能し、酸化イットリウム微粒子を变形或いは破砕せしめて新生面を生じさせるためのもので、衝突後は反射し、不可避免的に混入するものを除いて直接層状構造物の構成材料にはならないため、その材料は酸化アルミニウムに限定されず、酸化イットリウムを用いてもよいが、コスト面を考慮すると酸化アルミニウムが最適である。

【0028】

上記混合粉体を図4に示した作製装置のエアロゾル発生器に装填し、キャリアガスとして窒素ガスを5リットル/分の流量で装置内を流しながらエアロゾルを発生させて、アルミニウム合金基材上に噴出させた。ノズルは縦0.4 mm、横20 mmの開口のものを使用した。構造物形成時の構造物形成装置内の圧力は90~120 kPaであった。こうして、基材上に高さ25 μm、面積20 mm×20 mmの酸化イットリウムからなる構造物を形成した。

【0029】

図1は、(酸化アルミニウム微粒子):(酸化イットリウム微粒子)=1:100の個数比で混合した混合粉体を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物のX線回折パターンである。図5は、(酸化アルミニウム微粒子):(酸化イットリウム微粒子)=1:

10

20

30

40

50

10の個数比で混合した混合粉体を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物のX線回折パターンである。図2は、酸化イットリウムからなる構造物作製の原料粉体に使用した酸化イットリウム微粒子のX線回折パターンである。図3は酸化イットリウム焼結体(HIP処理品)のX線回折パターンである。

【0030】

上記方法により作製した酸化イットリウムからなる構造物の結晶構造は、立方晶系(cubic)と単斜晶系(monoclinic)とを混在させた。一方、原料粉体および酸化イットリウム焼結体の結晶構造は立方晶系(cubic)のみであった。

【0031】

また、図1において、 $2\theta = 29^\circ$ 付近に見られる立方晶系(cubic)に起因する最強ピーク強度と $2\theta = 30^\circ$ 付近に見られる単斜晶系(monoclinic)に起因する最強ピーク強度から、単斜晶系の最強線強度/立方晶系の最強線強度の強度比は1.04であった。

【0032】

また、図5において、 $2\theta = 29^\circ$ 付近に見られる立方晶系(cubic)に起因する最強ピーク強度と $2\theta = 30^\circ$ 付近に見られる単斜晶系(monoclinic)に起因する最強ピーク強度から、単斜晶系の最強線強度/立方晶系の最強線強度の強度比は0.80であった。

【0033】

上記試料のビッカース硬度測定結果を表1に示す。ビッカース硬度は、ダイナミック超微小硬度計(DUH-W201/島津製作所)を用いて、試験力50gfで測定した。立方晶系(cubic)のみで構成されている酸化イットリウム焼結体よりも、本発明により作製した立方晶系(cubic)と単斜晶系(monoclinic)が混在している酸化イットリウムからなる構造物の方が硬度が大きかった。

【0034】

【表1】

	酸化イットリウム からなる構造物 混合比1:100	酸化イットリウム からなる構造物 混合比1:10	酸化イットリウム 焼結体
結晶構造	立方晶系+ 単斜晶系	立方晶系+ 単斜晶系	立方晶系
単斜晶系の最強ピーク強度/ 立方晶系の最強ピーク強度	1.04	0.80	0.00
ビッカース硬度 (GPa)	9.2	7.8	6.7

【0035】

本発明により作製した酸化イットリウム多結晶体から成る構造物(混合比1:100)の密着強度を、以下に示す方法により測定した。酸化イットリウム多結晶体から成る構造物表面に、SUS製の円柱ロッドをエポキシ樹脂を用いて120、1時間で硬化させ、円柱ロッドを卓上小型試験機(EZ Graph/島津製作所製)を用いて90°方向に引き倒し評価した。密着強度Fは次式により算出した。

$$F = (4 / r^3) \times h \times f$$

ここで、rは円柱ロッドの半径、hは円柱ロッドの高さ、fは剥離時の試験力である。アルミニウム合金基材上に形成させた酸化イットリウム多結晶体から成る構造物の密着強度は、80MPa以上で非常に優れた密着強度を有していた。

【0036】

本発明により作製した酸化イットリウム多結晶体から成る構造物(混合比1:10)の断面TEM写真を図6に示す。酸化イットリウム多結晶体から成る構造物の一部が、石英ガラス基材の表面に食い込みアンカー部を形成していた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】本発明により、（酸化アルミニウム微粒子）：（酸化イットリウム微粒子）＝ 1 : 1 0 0 の個数比で混合した混合粉体を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物の X 線回折パターンである。

【図 2】本発明の酸化イットリウムからなる構造物の作製に用いた原料粉体である酸化イットリウム微粒子の X 線回折パターンである。

【図 3】酸化イットリウム焼結体（HIP 処理品）の X 線回折パターンである。

【図 4】本発明の酸化イットリウムからなる構造物を作製する装置の概略図である。

【図 5】本発明により、（酸化アルミニウム微粒子）：（酸化イットリウム微粒子）＝ 1 : 1 0 の個数比で混合した混合粉体を用いて作製した酸化イットリウムからなる構造物の X 線回折パターンである。

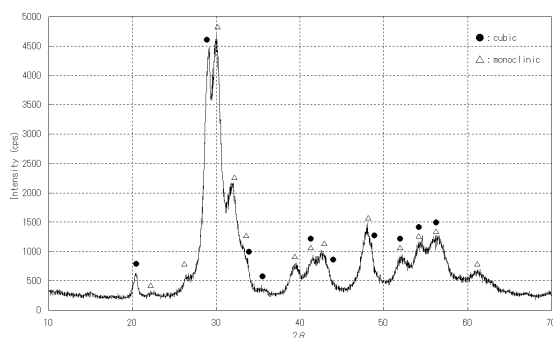
【図 6】本発明の酸化イットリウム多結晶体から成る構造物の断面 TEM 写真である。

【符号の説明】

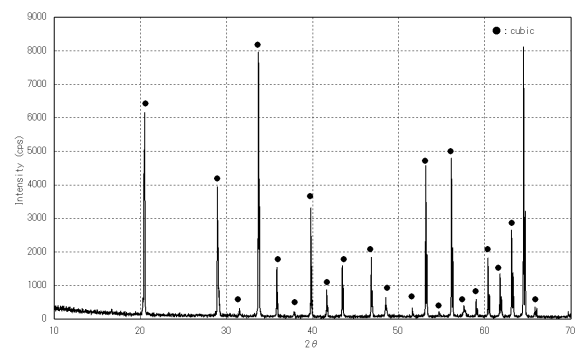
【 0 0 3 8 】

- 1 1 ... ガスボンベ
- 1 2 ... 搬送管
- 1 3 ... エアロゾル発生器
- 1 4 ... 構造物形成装置
- 1 5 ... ノズル
- 1 6 ... 基材
- 1 7 ... X Y ステージ
- 1 8 ... 排気ポンプ

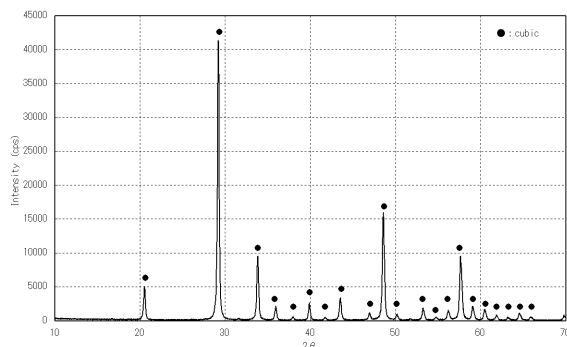
【図 1】



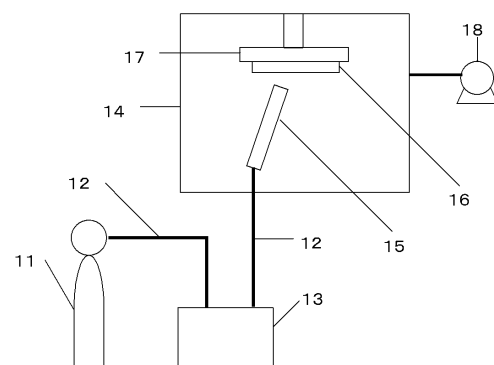
【図 3】



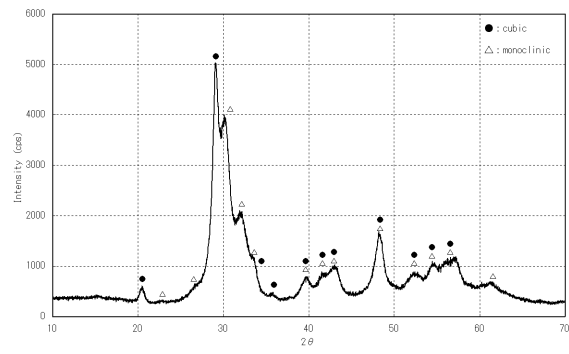
【図 2】



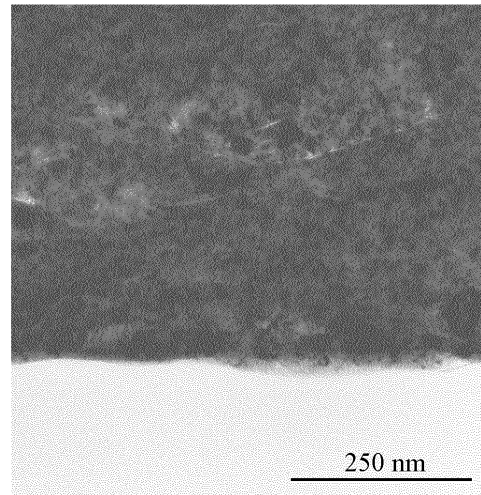
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 芦澤 宏明

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開2005-217351(JP, A)

特開2001-003180(JP, A)

特開2007-109828(JP, A)

特開2007-109827(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00

C23C 4/00 ~ 6/00

B05B 1/00 ~ 3/18

B05B 7/00 ~ 9/08

B05D 1/00 ~ 7/26

B24C 1/00 ~ 11/00

C01F 1/00 ~ 17/00