

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5593694号
(P5593694)

(45) 発行日 平成26年9月24日(2014.9.24)

(24) 登録日 平成26年8月15日(2014.8.15)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 35/44 (2006.01) C O 4 B 35/44

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-298459 (P2009-298459)	(73) 特許権者	000183266 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区六番町6番地28
(22) 出願日	平成21年12月28日(2009.12.28)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2011-136877 (P2011-136877A)	(72) 発明者	釘本 弘訓 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内
(43) 公開日	平成23年7月14日(2011.7.14)	(72) 発明者	安藤 和人 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内
審査請求日	平成24年8月16日(2012.8.16)	審査官	末松 佳記
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐食性部材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウムと、イットリウムと、イットリウムを除く希土類元素とを含む複合酸化物焼結体を有し、該焼結体において、イットリウムの原子数 (N_Y) とイットリウムを除く希土類元素の原子数 (N_{RE}) の和 ($N_Y + N_{RE}$) に対するイットリウムを除く希土類元素の原子数 (N_{RE}) の比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ が 0.05 以上 0.5 未満であって、焼結体中の平均粒子径が 0.5 μm 以上 10 μm 以下であり、かつ最大粒子径が 30 μm 以下であり、

前記複合酸化物焼結体の結晶構造が、ガーネット型結晶相である結晶構造、又はガーネット型結晶相と、ペロブスカイト型結晶相及び単斜晶系結晶相から選ばれる少なくとも1種とからなる結晶構造であり、

複合酸化物焼結体の誘電率が 1 MHz 以下の周波数領域において 10 以上であり、かつ 1 kHz 以下の周波数領域において 30 以上であることを特徴とする静電チャック用耐食性部材。

【請求項2】

イットリウムを除く希土類元素が、ランタン、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム及びジスプロシウムの中から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の静電チャック用耐食性部材。

【請求項3】

下記の工程により形成された複合酸化物焼結体を有する、請求項1または2に記載の静

10

20

電チャック用耐食性部材の製造方法であって、

(a) 酸化アルミニウム粉体と、酸化イットリウム粉体と、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体とを、メディアレス分散機を用いて溶媒中に分散させてスラリーを調製する工程、(b) 前記(a)工程で得られたスラリーを乾燥処理したのち、所定形状の成形体に成形する工程、及び(c) 前記(b)工程で得られた成形体を焼成することにより、複合酸化物焼結体を形成する工程を含み、かつ前記(a)工程において、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体の平均一次粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつスラリー中の酸化アルミニウム粒子、酸化イットリウム粒子及びイットリウムを除く希土類元素の酸化物粒子からなる混合粒子の平均二次粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする静電チャック用耐食性部材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐食性部材及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマ中においても、十分な誘電率と強度を発揮することができ、例えば半導体製造装置における半導体ウェハ保持などに用いられる静電チャック用などとして好適な耐食性部材、及びその効果的な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、IC、LSI、VLSI等の半導体製造ラインにおいては、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマを用いる工程があり、なかでもドライエッチング、プラズマエッチング、クリーニング等の工程において CF_4 、 SF_6 、 HF 、 NF_3 、 F_2 等のフッ素系ガスや、 Cl_2 、 SiCl_4 、 BCl_3 、 HCl 等の塩素系ガスを用いていることから、これらの腐食性ガスやプラズマによる半導体製造装置内の静電チャックのような構成部材の腐食が問題となっている。

20

そこで、これまで、耐食性材料として、例えば、イットリウムアルミニウム・ガーネットやイットリウムアルミニウム・ガーネットにイットリウムを除く希土類酸化物を添加したものが使用されている(例えば、特許文献1~3参照)。

【0003】

前記特許文献1には、イットリウムアルミニウム複合酸化物にイットリウムを除く希土類元素を複合化することにより、耐食性が改善されることが開示されている。これはイットリウムを除く希土類元素のハロゲン化物の蒸発温度がイットリウムやアルミニウムのハロゲン化物よりかなり高いためであり、生成すると表面で保護膜として働き、イットリウムやアルミニウムの蒸発やハロゲンとの反応を抑制するためと思われる。

30

上記イットリウム(Y)を除く希土類元素(RE)は、入手し易さや耐食性の改善効果の点から、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、ジスプロシウム(Dy)の中から選択される1種又は2種以上が好ましく、なかでもサマリウム(Sm)及びガドリニウム(Gd)が耐食性の改善効果が著しいことが記されている。

40

【0004】

半導体製造工程において使用されるCVD装置、スパッタリング装置等の成膜装置あるいは微細加工を施すためのエッチング装置等においては、ウェハを保持するためにチャック装置が用いられる。

このチャック装置においては、従来真空チャック方式やメカニカルクランプ方式が採用されてきたが、近年の半導体製造プロセスの高度化に伴い、半導体ウェハを静電引力(クーロン力)により吸着する静電チャック(Electro Static Chuck: ESC)方式が用いられるようになってきている。この静電チャック方式は、ウェハ平面度の矯正や均熱などの面において、従来の真空チャック方式やメカニカルクランプ方式に比べ優れた特性を発揮する。静電チャックの動作特性としては、電圧を印加している間は

50

大きなチャッキング力を発生して被吸着物の落下等を防止し、電圧印加を解除したならば直ちにチャッキング力を小さくして被吸着物を容易に取外し得ることが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-315308号公報

【特許文献2】特開2001-151559号公報

【特許文献3】特開平10-236871号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

静電チャックにおいては、電圧印加により表面に生成した表面電荷により静電吸着するために、表面電荷の生成量に関係する材料の誘電率制御が重要である。また、ウェハ面上でナノオーダーでの平面度が要求されるために、その精度で研削するために十分な機械的強度が必要である。

しかしながら、上述した従来の耐食性材料では、半導体製造プロセスでウェハを吸着固定する静電チャックとして用いる場合に、誘電率が低く吸着特性に劣り、また、異常粒成長により強度が低下し、平面加工精度に劣るといった問題点があり、高い誘電率と機械的強度を満足することはできなかった。

本発明は、このような状況下になされたものであって、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマ中で用いられ、静電チャックとして十分な誘電率と強度を有する耐食性部材、及びその効果的な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記の知見を得た。

耐食性部材の少なくともハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマに曝される部位を、アルミニウム(A1)と、イットリウム(Y)と、イットリウムを除く希土類元素(RE)とを含む複合酸化物焼結体により構成し、該焼結体において、イットリウムの原子数(N_Y)とイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の和($N_Y + N_{RE}$)に対するイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ を0.05以上0.5未満とし、かつその焼結体中における平均粒子径を0.5 μm 以上10 μm 以下であって、最大粒子径を30 μm 以下にすることにより、十分な誘電率(1MHz以下の周波数領域において10以上であり、かつ1kHz以下の周波数領域において30以上)と強度をもつ複合酸化物焼結体を有する耐食性部材が得られることを見出した。

また、このような性状を有する耐食性部材は、特定の操作を施すことにより、効率よく製造し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) アルミニウムと、イットリウムと、イットリウムを除く希土類元素とを含む複合酸化物焼結体を有し、該焼結体において、イットリウムの原子数(N_Y)とイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の和($N_Y + N_{RE}$)に対するイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ が0.05以上0.5未満であって、焼結体中の平均粒子径が0.5 μm 以上10 μm 以下であり、かつ最大粒子径が30 μm 以下であることを特徴とする耐食性部材、

(2) 複合酸化物焼結体の誘電率が1MHz以下の周波数領域において10以上であり、かつ1kHz以下の周波数領域において30以上である上記(1)に記載の耐食性部材、

(3) 複合酸化物焼結体の結晶構造が、ガーネット型結晶相である結晶構造、又はガーネット型結晶相と、ペロブスカイト型結晶相及び単斜晶系結晶相から選ばれる少なくとも1

10

20

30

40

50

種とからなる結晶構造である上記(1)又は(2)に記載の耐食性部材、

(4) イットリウムを除く希土類元素が、ランタン、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム及びジスプロシウムの中から選ばれる少なくとも一種である上記(1)～(3)のいずれかに記載の耐食性部材、及び

【0009】

(5) 下記の工程により形成された複合酸化物焼結体を有する、上記(1)～(4)のいずれかに記載の耐食性部材の製造方法であって、

(a) 酸化アルミニウム粉体と、酸化イットリウム粉体と、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体とを、溶媒中に分散させてスラリーを調製する工程、(b) 前記(a)工程で得られたスラリーを乾燥処理したのち、所定形状の成形体に成形する工程、及び(c) 前記(b)工程で得られた成形体を焼成することにより、複合酸化物焼結体を形成する工程を含み、かつ前記(a)工程において、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体の平均一次粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつスラリー中の酸化アルミニウム粒子、酸化イットリウム粒子及びイットリウムを除く希土類元素の酸化物粒子からなる混合粒子の平均二次粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする耐食性部材の製造方法、を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマ中においても、十分な誘電率と強度を発揮することができ、例えば半導体製造装置における半導体ウェハ保持などに用いられる静電チャック用などとして好適な耐食性部材、及びその効果的な製造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】

まず、本発明の耐食性部材について説明する。

[耐食性部材]

本発明の耐食性部材は、アルミニウムと、イットリウムと、イットリウムを除く希土類元素とを含む複合酸化物焼結体を有し、該焼結体において、イットリウムの原子数(N_Y)とイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の和($N_Y + N_{RE}$)に対するイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ が 0.05 以上 0.5 未満であって、焼結体中の平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ最大粒子径が $30\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0012】

これまでの金属酸化物焼結体を有する静電チャックは、体積抵抗値が $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ 以上であり、クーロン型の静電チャックの特性を示す。そのため、吸着力は誘電率と印加電圧に比例し、厚さに反比例する。本発明者らは、印加電圧と厚さを調整しても、誘電率が $1\ \text{MHz}$ 以下の周波数領域で 10 未満かつ $1\ \text{kHz}$ 以下の周波数領域において 30 未満では十分な吸着力が得られないことを見出した。

【0013】

本発明の耐食性部材に用いられる複合酸化物焼結体において、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 未満であると粒子内での分極が小さく十分な誘電率が得られない。また、 $10\ \mu\text{m}$ を超えると密度及び強度の低下が起り、腐食性ガス又はそのプラズマ中で脱落や放電により損傷し、シリコンウェハとの磨耗により削られる。さらに、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であっても、最大粒子径が $30\ \mu\text{m}$ を超えると損傷や磨耗によりパーティクルの発生原因となる。

したがって、当該複合酸化物焼結体においては、焼結体中の平均粒子径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ最大粒子径は $30\ \mu\text{m}$ 以下であることを要し、平均粒子径は $1 \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、また最大粒子径は $10 \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

なお、上記焼結体中の平均粒子径及び最大粒子径は、焼結体表面を鏡面研磨した後、 1300 で 30 分のサーマルエッチングを施し、任意 5 点のSEM像から平均粒子径と最

10

20

30

40

50

大粒子径を測定した値である。

【0014】

当該複合酸化物焼結体の結晶構造は、ガーネット型単相になるのが好ましい。しかし、ガーネット型結晶相と、ペロブスカイト型結晶相及び単斜晶系結晶相のうちの少なくとも1種とからなる結晶構造でもよい。この複合酸化物焼結体では、上記の結晶構造を有することにより、4点曲げ強度において、150MPa以上の実用上問題ない強度が得られる。

【0015】

当該複合酸化物焼結体におけるイットリウム原子数(N_Y)とイットリウムを除く希土類元素原子数(N_{RE})の和($N_Y + N_{RE}$)に対するイットリウムを除く希土類元素原子数(N_{RE})の比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ は0.05以上0.5未満であることを要する。その理由は、比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ が0.5以上であると、第2相として副生成物が粒内あるいは粒界相に生成するからであり、熱膨張係数の違う第2相の生成により内部に残留応力が残り強度の低下を招く。また、比 $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ が0.05より小さいと耐食性への効果が十分でない。好ましい $[N_{RE} / (N_Y + N_{RE})]$ は0.1~0.3の範囲である。

前記のイットリウムを除く希土類元素としては、ランタン、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム及びジスプロシウムの中から選ばれる少なくとも一種であるものが好ましい。

【0016】

当該複合酸化物焼結体は、前述した種々の性状を有することにより、誘電率を1MHz以下の周波数領域において10以上、かつ1kHz以下の周波数領域において30以上とすることができる上、4点曲げ強度を150MPa以上とすることができる。

このような特性を有する複合酸化物焼結体により、部材の少なくともハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマに曝される部位を構成してなる本発明の耐食性部材は、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマ中においても、十分な誘電率と強度を発揮することができ、例えば半導体製造装置における半導体ウェハ保持などに用いられる静電チャック用などとして好適である。

なお、本発明の耐食性部材においては、当該部材の少なくともハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマに曝される部位が、前述した性状及び特性を有する複合酸化物焼結体により構成されていればよく、その構造については特に制限はない。

【0017】

次に、本発明の耐食性部材の製造方法について説明する。

本発明の耐食性部材の製造方法(以下、単に「製造方法」と称することがある。)は、下記の(a)工程、(b)工程及び(c)工程を含む工程により形成された複合酸化物焼結体を有する、前述した本発明の耐食性部材を製造する方法である。

【0018】

((a)工程)

本発明の製造方法における(a)工程は、酸化アルミニウム粉体と、酸化イットリウム粉体と、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体とを、溶媒中に分散させてスラリーを調製する工程である。

当該(a)工程においては、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体の平均一次粒子径が0.2μm以下であり、かつスラリー中の酸化アルミニウム粒子、酸化イットリウム粒子及びイットリウムを除く希土類元素の酸化物粒子からなる混合粒子の平均二次粒子径が2μm以下であることを要する。

本発明の製造方法で得られる複合酸化物焼結体は、イットリウムを除く希土類元素の酸化物を添加することにより、焼成中に粒成長が促進される。これは、イットリウムを除く希土類元素の酸化物の添加によって複合酸化物焼結体の融点が低下するためであり、物質移動が促進され、その結果粒成長する。そのため、原料粉体中のイットリウムを除く希土類酸化物粒子の分散性が悪いと、焼成中に局所的な異常粒成長を起こす。そこで、分散性を改善するためにイットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体の一次粒子径を0.2μm

10

20

30

40

50

以下と小さくし、原料スラリー中の酸化アルミニウム粒子、酸化イットリウム粒子、イットリウムを除く希土類元素の酸化物からなる混合粒子の平均二次粒径も $2\ \mu\text{m}$ 以下と小さくする必要がある。

【0019】

なお、上記イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)により計測された値である。また、原料スラリー中の酸化アルミニウム粒子、酸化イットリウム粒子及びイットリウムを除く希土類元素の酸化物粒子からなる混合粒子の平均二次粒径は、スラリーにレーザー光を当てた際に回折・散乱する光の強度変化により(レーザー回折・散乱法により)測定された値である。

【0020】

当該(a)工程においては、具体的には、以下に示す操作を施すことにより、原料スラリーを調製する。

まず、原料粉体である、純度99.9%程度かつ一次粒子の平均粒径(平均一次粒子径)が $0.01\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 程度の、市販の酸化アルミニウム(Al_2O_3)粉体と、市販の酸化イットリウム(Y_2O_3)粉体、及びイットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体として、平均一次粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.2\ \mu\text{m}$ の市販の酸化サマリウム(Sm_2O_3)粉体や市販の酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)粉体などを用い、それぞれ、所定の比率で混合する。ここで、原料粉体の平均一次粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると価格が高く、経済的に不利となる。また、酸化アルミニウム粉体や酸化イットリウム粉体の平均一次粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ より大きくなると焼結性が悪く密度の低下を招くとともに、焼結体中の粒子径が大きくなることにより腐食性ガスまたはそのプラズマ中での劣化が早まるおそれが生じる。

さらに、イットリウムを除く希土類元素の酸化物粉体の平均一次粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ を超えると、前述したように、焼成中に局所的な異常粒成長を起こす。

【0021】

当該(a)工程においては、前述した原料の各酸化物粉体を用い、溶媒中に分散させて酸化アルミニウム粒子、酸化イットリウム粒子及びイットリウムを除く希土類元素の酸化物粒子からなる混合粒子の平均二次粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下であるスラリーを調製する。混合粒子の平均二次粒径が $2\ \mu\text{m}$ を超えると、得られる複合酸化物焼結体中の平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ を超えたり、最大粒子径が $30\ \mu\text{m}$ を超えたりする。その結果、該複合酸化物焼結体の曲げ強度が低下する。この平均二次粒径は、好ましくは $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ である。

【0022】

なお、前記溶媒に特に制限はなく、例えば、水、アルコール類などが挙げられる。また、原料粉体のスラリー化には分散剤を用いてもよい。分散剤に特に制限はなく、粒子表面に吸着し分散効率を上げるものを使用する。さらには、金属不純物を低減するため対イオンとして金属イオンを含まないものが望ましい。分散剤は異粒子同士のヘテロ凝集を防止する意味でも添加される。

【0023】

原料粉体のスラリー化には、分散機を用いるのが効率的である。分散機により粒子表面への分散剤の吸着を効率よくすると共に異粒子同士の均一な混合が可能となる。分散機は特に制限はなく、例えば、超音波、遊星ボールミル、ボールミル、サンドミルなどのメディアを用いた分散機や、アルティマイザー(商品名)、ナノマイザー(商品名)などのメディアレス分散機が挙げられる。メディアレス分散機はコンタミの混入が少なく半導体製造装置用の耐食性部材には特に有利である。また、上記アルティマイザーやナノマイザーは、粒子同士を高圧で衝突させて、前記混合粒子の平均二次粒径を容易に $2\ \mu\text{m}$ 以下にし得ることからも有利である。

【0024】

((b)工程)

本発明の製造方法における(b)工程は、前記(a)工程で得られたスラリーを乾燥処

10

20

30

40

50

理したのち、所定形状の成形体に成形する工程である。具体的には、以下に示す操作を施すことにより、所定形状の成形体を形成する。

まず、前述の(c)工程で得られた混合粒子のスラリーを、例えばスプレードライ法などで乾燥処理してなる混合粉末を仮焼又は造粒し、得られた仮焼粉末又は造粒物を、周知の成形手法により、所定形状の成形体に成形する。

【0025】

((c)工程)

本発明の製造方法における(c)工程は、前述した(b)工程で得られた成形体を焼成することにより、複合酸化物焼結体を得る工程である。具体的には、以下に示す操作を施すことにより、複合酸化物焼結体を形成する。

まず、前述の(b)工程で得られた成形体を、大気中、50~600程度にて脱脂処理した後、大気中あるいは真空中又は不活性ガス雰囲気中、1000~1800程度、好ましくは1500~1700にて1~10時間程度焼成することにより、98%以上の相対密度を有する緻密な焼結体を作製することができる。1000未満では焼結が進まず密度が上がらない。また、1800を超えると溶解が起こるため好ましくない。

焼成方法としては、常圧焼成でもよいが、緻密な焼結体を得るためにはホットプレス、熱間静水圧プレス(HIP)等の加圧焼成法が好ましい。加圧焼成時の加圧力は特に制限はないが、通常、10~40MPa程度である。

【実施例】

【0026】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例における諸特性は、下記に示す方法に従って測定した。

(1) 金属酸化物粉体原料の一次平均粒子径

透過型電子顕微鏡[日立製作所社製、機種名「H-800」]を用いて測定した。

(2) 焼結体の相対密度

アルキメデス法により、焼結体の密度を測定し、下記により求めた理論密度に対する割合(相対密度)を算出した。

<理論密度>

理論密度 = 単位胞重量(g) / 単位胞体積(cm^3)

単位胞重量 : (ガーネット型結晶相の単位胞重量 × 結晶相のmol%) + (ペロブスカイト型結晶相の単位胞重量 × 結晶相のmol%) + (単斜晶系結晶相の単位胞重量 × 結晶相のmol%)

単位胞体積 : (ガーネット型結晶相の単位胞体積 × 結晶相のmol%) + (ペロブスカイト型結晶相の単位胞体積 × 結晶相のmol%) + (単斜晶系結晶相の単位胞体積 × 結晶相のmol%)

なお、各結晶相の単位胞重量は、希土類元素がすべて結晶構造中に固溶しているものとして理論値より算出した。

また、各結晶相の単位胞体積は、希土類元素の酸化イットリウムアルミニウムへの固溶による格子定数の変化はないものとして、理論値を用いた。

さらに、結晶相のmol%は、原料粉体の仕込み量から Al_2O_3 - Y_2O_3 系相図を用いて算出した。ガーネット型結晶相と SmAlO_3 斜方晶系結晶相の混在しているものはガーネット型結晶相単相として算出した。

【0027】

(3) 焼結体における結晶相の同定

粉末X線回折法により、X線回折装置として、PANalytical社製、機種名「X'Pert PRO MPD」を用いて、結晶相の同定を行った。表1中、Gはガーネット型結晶相、Mは単斜晶系結晶相、Oは斜方晶系結晶相である。

(4) 焼結体の誘電率

10

20

30

40

50

40 Hz から 1 MHz の周波数領域における誘電率を、測定機器としてAgilent社製、機種名「Agilent 4294A プレシジョン・インピーダンス・アナライザー」を用いて測定した。

(5) スラリー中の混合粒子の二次平均粒子径

レーザ回折・散乱法により、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置 [島津社製、機種名「SALD-2000J」] を用いて、混合粒子の二次平均粒子径を測定した。

【0028】

(6) 複合酸化物焼結体の平均粒子径及び最大粒子径

焼結体表面を鏡面研磨した後、1300 で30分のサーマルエッチングを施し、走査型電子顕微鏡 [日立製作所社製、機種名「S-4000」] を用いて、任意5点のSEM像から平均粒子径と最大粒子径を測定した。

なお、任意5点のSEM像は、各点において、1000倍スケールで100 μm \times 70 μm 長方形範囲内の粒子について測定した。

(7) 焼結体の四点曲げ強度

試料から、JIS R 1601 に準じる試験片を切り出し、INSTRON社製、機種名「インストロン4206型万能材料試験機」を用い、4点曲げ試験にて曲げ強度 (10本平均) を測定した。

【0029】

(8) 焼結体の消耗速度 (エッチングレート)

試料から、10 mm \times 10 mm \times 5 mm の板状体を切り出し、一方の面を鏡面研磨し、この研磨面を試験面とする試験片を作製した。次いで、この試験片をアセトン洗浄した後、その重量を測定し、プラズマエッチング装置のチャンバー内に設置した。次いで、このチャンバー内にCF₄ガス及びマイクロ波 (100 W) を導入してCF₄プラズマを発生させ、このCF₄プラズマに各試験片を暴露させた。その後、この試験片の暴露後の重量を測定し、暴露前後の重量変化から消耗速度 (エッチングレート) を算出し、耐食性の評価とした。

なお、暴露条件は、雰囲気圧：11 torr、暴露時間：10分、暴露温度：900 である。

【0030】

実施例 1 ~ 20

いずれも純度99.9%かつ透過型電子顕微鏡 (TEM) により計測される平均一次粒子径が0.1 μm の市販の酸化アルミニウム (Al₂O₃) 粉体と、市販の酸化イットリウム (Y₂O₃) 粉体、及び市販の酸化サマリウム (Sm₂O₃) 粉体、酸化ガドリニウム (Gd₂O₃) 粉体、酸化ランタン (La₂O₃) 粉体、酸化ネオジム (Nd₂O₃) 粉体、酸化ジスプロシウム (Dy₂O₃) 粉体を用い、これらの粉体を表1に示す組成となるように秤量、調整し、その後、水を溶媒としてアルティマイザーで分散して湿式混合し、原料スラリーを調製したのち、スプレードライにより造粒し混合粉末とした。

次いで、この混合粉末を周知の成形手段により所定形状に成形した。次いで、ホットプレスを用いて、アルゴンガス中、1600 にて2時間、加圧焼成することにより、複合酸化物焼結体を作製した。この際の加圧力は20 MPaである。

【0031】

比較例 1 ~ 6

実施例1と同様な操作を行い、表1に示す組成となるように、複合酸化物焼結体を作製した。

【0032】

比較例 7

実施例1において、分散機をアルティマイザーからボールミルに変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、表1に示す組成となるように、複合酸化物焼結体を作製した。

【0033】

比較例 8

10

20

30

40

50

実施例 1 において、希土類酸化物 (Sm_2O_3) 粉体の平均一次粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ から $1.5 \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、表 1 に示す組成となるように複合酸化物焼結体を作製した。

【 0 0 3 4 】

実施例 1 ~ 2 0 及び比較例 1 ~ 8 における各原料スラリーと複合酸化物焼結体の諸特性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

表 1

No.	組成	布工処理		原料の特性		焼結体の特性									
		分散機	物粉体一次 粒子径(μm)	原料スラリー 二次粒子径 (μm)	焼成温度 (°C)	原子比 N _{RE} /(N _Y +N _{RE})	相対密度 (%)	平均 (μm)	最大 (μm)	結晶相	誘電率 1MHz	40Hz	曲げ強度 (MPa)	消耗速度 (μm/分)	
1	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3Sm ₂ O ₃	A ¹⁾	0.1	0.6	1600	0.1	98.6	5	25	G ¹⁾	10.2	79.9	138.3	182	0.001
2	5.0Al ₂ O ₃ ·4.5Y ₂ O ₃ ·0.5Sm ₂ O ₃	B ²⁾	0.1	0.6	1600	0.1	99.0	6	25	G, M ²⁾	10.3	80.0	140.0	178	0.011
3	5.0Al ₂ O ₃ ·2.1Y ₂ O ₃ ·0.9Sm ₂ O ₃	C ³⁾	0.1	0.6	1600	0.3	98.1	6	28	G	10.6	80.0	140.8	152	0.012
4	5.0Al ₂ O ₃ ·1.8Y ₂ O ₃ ·1.2Sm ₂ O ₃	D ⁴⁾	0.1	0.6	1600	0.4	99.2	5	25	G	10.3	78.0	139.5	160	0.020
5	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3Gd ₂ O ₃	A	0.1	0.6	1600	0.1	99.3	4	26	G	10.5	81.0	140.6	178	0.012
6	5.0Al ₂ O ₃ ·4.5Y ₂ O ₃ ·0.5Gd ₂ O ₃	B	0.1	0.6	1600	0.1	98.3	5	25	G, M	10.6	81.0	140.0	160	0.016
7	5.0Al ₂ O ₃ ·2.1Y ₂ O ₃ ·0.9Gd ₂ O ₃	C	0.1	0.6	1600	0.3	99.2	5	27	G	10.6	78.9	140.0	189	0.025
8	5.0Al ₂ O ₃ ·1.8Y ₂ O ₃ ·1.2Gd ₂ O ₃	D	0.1	0.6	1600	0.4	99.0	7	28	G	10.4	80.7	135.0	187	0.045
9	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3La ₂ O ₃	A	0.1	0.6	1600	0.1	99.1	3	24	G	10.7	80.6	140.0	160	0.090
10	5.0Al ₂ O ₃ ·4.5Y ₂ O ₃ ·0.5La ₂ O ₃	B	0.1	0.6	1600	0.1	99.2	5	25	G, M	10.5	80.3	140.3	158	0.087
11	5.0Al ₂ O ₃ ·2.1Y ₂ O ₃ ·0.9La ₂ O ₃	C	0.1	0.6	1600	0.3	99.3	4	23	G	10.5	78.9	142.3	175	0.095
12	5.0Al ₂ O ₃ ·1.8Y ₂ O ₃ ·1.2La ₂ O ₃	D	0.1	0.6	1600	0.4	98.8	6	21	G	10.3	79.6	128.9	168	0.098
13	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3Nd ₂ O ₃	A	0.1	0.6	1600	0.1	99.0	5	25	G	10.5	80.6	135.0	179	0.086
14	5.0Al ₂ O ₃ ·4.5Y ₂ O ₃ ·0.5Nd ₂ O ₃	B	0.1	0.6	1600	0.1	99.1	5	25	G, M	10.5	80.4	138.3	160	0.095
15	5.0Al ₂ O ₃ ·2.1Y ₂ O ₃ ·0.9Nd ₂ O ₃	C	0.1	0.6	1600	0.3	98.9	7	28	G	10.7	80.4	148.0	179	0.092
16	5.0Al ₂ O ₃ ·1.8Y ₂ O ₃ ·1.2Nd ₂ O ₃	D	0.1	0.6	1600	0.4	99.0	3	29	G	10.8	80.6	148.0	182	0.098
17	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3Dy ₂ O ₃	A	0.1	0.6	1600	0.1	99.1	5	24	G	10.5	79.8	150.0	186	0.056
18	5.0Al ₂ O ₃ ·4.5Y ₂ O ₃ ·0.5Dy ₂ O ₃	B	0.1	0.6	1600	0.1	99.3	5	25	G, M	10.6	80.6	148.5	159	0.063
19	5.0Al ₂ O ₃ ·2.1Y ₂ O ₃ ·0.9Dy ₂ O ₃	C	0.1	0.6	1600	0.3	99.0	6	28	G	10.4	79.3	140.0	184	0.062
20	5.0Al ₂ O ₃ ·1.8Y ₂ O ₃ ·1.2Dy ₂ O ₃	D	0.1	0.6	1600	0.4	99.0	4	27	G	10.3	80.0	143.0	178	0.093
1	5.0Al ₂ O ₃ ·3.0Y ₂ O ₃	-	0.1	0.6	1600	0.0	99.0	5	25	G	10.5	50.0	55.0	160	0.135
2	5.0Al ₂ O ₃ ·1.2Y ₂ O ₃ ·1.8Sm ₂ O ₃	E ⁵⁾	0.1	0.6	1600	0.6	98.0	6	25	G, O ⁶⁾	10.7	83.3	142.5	112	0.045
3	5.0Al ₂ O ₃ ·1.2Y ₂ O ₃ ·1.8Gd ₂ O ₃	E	0.1	0.6	1600	0.6	98.1	5	24	G, O	10.4	85.0	140.0	103	0.055
4	5.0Al ₂ O ₃ ·1.2Y ₂ O ₃ ·1.8La ₂ O ₃	E	0.1	0.6	1600	0.6	98.5	6	26	G, O	10.8	84.3	140.0	104	0.123
5	5.0Al ₂ O ₃ ·1.2Y ₂ O ₃ ·1.8Nd ₂ O ₃	E	0.1	0.6	1600	0.6	98.3	4	29	G, O	10.7	79.0	145.0	103	0.133
6	5.0Al ₂ O ₃ ·1.2Y ₂ O ₃ ·1.8Dy ₂ O ₃	E	0.1	0.6	1600	0.6	98.3	3	28	G, O	10.5	80.0	150.0	110	0.122
7	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3Sm ₂ O ₃	A	0.1	5.0	1600	0.1	99.1	8	40	G, O	10.5	85.5	145.5	103	0.056
8	5.0Al ₂ O ₃ ·2.7Y ₂ O ₃ ·0.3Sm ₂ O ₃	A	1.5	0.9	1600	0.1	99.4	8	40	G, O	10.2	85.0	140.3	98	0.058

【 0 0 3 6 】

【 注 】

- 1) A : 5 . 0 A l ₂ O ₃ · 2 . 7 Y ₂ O ₃ · 0 . 3 R E ₂ O ₃
- 2) B : 5 . 0 A l ₂ O ₃ · 4 . 5 Y ₂ O ₃ · 0 . 5 R E ₂ O ₃
- 3) C : 5 . 0 A l ₂ O ₃ · 2 . 1 Y ₂ O ₃ · 0 . 9 R E ₂ O ₃
- 4) D : 5 . 0 A l ₂ O ₃ · 1 . 8 Y ₂ O ₃ · 1 . 2 R E ₂ O ₃

10

20

30

40

50

- 5) E : $5.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.2 \text{ Y}_2\text{O}_3 \cdot 1.8 \text{ RE}_2\text{O}_3$
 6) AM : アルティマイザー
 7) BM : ボールミル
 8) G : ガーネット型結晶相
 9) M : 単斜晶系結晶相
 10) O : SmAlO_3 斜方晶系結晶相

【0037】

表1より、次の事項が判明した。

実施例1~20のように原子比 $N_{\text{RE}} / (N_{\text{Y}} + N_{\text{RE}})$ が0.05以上0.5未満の範囲であれば、いずれも相対密度は98%以上、曲げ強度は150MPa以上、消耗速度は0.1 μm /分以下であり実用上問題ない程度である。結晶相はガーネット型結晶相単相、あるいはガーネット型結晶相と単斜晶系結晶相が混在しているものがあるが、結晶相による特性の変化は見られない。

10

しかし、比較例1のように原子比 $N_{\text{RE}} / (N_{\text{Y}} + N_{\text{RE}})$ を0まで減少させると、消耗速度が0.1 μm /分以上となり耐食性(耐プラズマ性)が低下する。逆に比較例2~6のように0.6まで増加させると、第二層として SmAlO_3 斜方晶系結晶相が析出し、曲げ強度のかなりの低下が見られた。これは、粒内あるいは粒界に生成した SmAlO_3 の熱膨張率係数がマトリックスであるイットリウムアルミニウム・ガーネット相と異なるために降温時に残留応力が発生し、破壊時の起点となったからであると推察される。

一方、比較例7と8のように、原料スラリーや酸化サマリウム(Sm_2O_3)粒子の粒径が大きく、 Sm_2O_3 の分散性が悪いものでは、局所的な異常粒成長が起こり最大粒子径が30 μm より大きくなってしまっている。また、第二層として SmAlO_3 斜方晶系結晶相が生成しており、これらが要因となり、曲げ強度がかなり低下している。

20

【0038】

以上説明したように、本発明の耐食性部材によれば、ハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマに曝される部位を、アルミニウム(Al)と、イットリウム(Y)と、イットリウムを除く希土類元素(RE)とを含む複合酸化物により構成し、イットリウムの原子数(N_{Y})とイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の和($N_{\text{Y}} + N_{\text{RE}}$)に対するイットリウムを除く希土類元素の原子数(N_{RE})の比 $[N_{\text{RE}} / (N_{\text{Y}} + N_{\text{RE}})]$ は0.05以上0.5未満であり、かつ焼結体中の平均粒子径を0.5 μm 以上10 μm 以下かつ最大粒子径を30 μm 以下にすることにより、腐食性ガスやそのプラズマに曝されるおそれのある半導体製造装置内で、十分な誘電率と強度を有する。

30

したがって、この耐食性部材を、上記の腐食性ガスやプラズマに曝されるおそれのある半導体装置内の構成部材に適用すれば、パーティクル等の発生も無く、シリコン(Si)等のウェハの表面を汚染するおそれもない。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明の耐食性部材は、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマ中においても、十分な誘電率と強度を発揮することができ、例えば半導体製造装置における半導体ウェハ保持などに使用される静電チャックなどとして好適に用いられる。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-315308(JP,A)
国際公開第2009/004230(WO,A2)
特開2001-158620(JP,A)
特開2001-151559(JP,A)
特開昭50-127908(JP,A)
特開平08-268751(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/10
C03B 35/42 - 35/51