

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77012

(P2010-77012A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/111 (2006.01)	CO4B 35/10	D 4G030
HO1L 21/683 (2006.01)	HO1L 21/68	R 5F031

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-174334 (P2009-174334)	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社
(22) 出願日	平成21年7月27日 (2009.7.27)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(31) 優先権主張番号	特願2008-223910 (P2008-223910)	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(32) 優先日	平成20年9月1日 (2008.9.1)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	寺谷 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	勝田 祐司 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	小林 義政 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化アルミニウム焼結体及びその製法

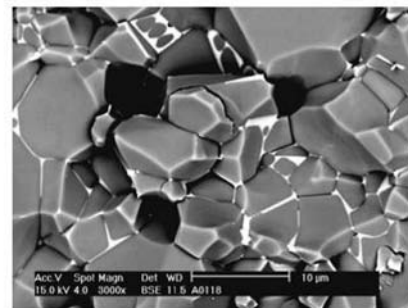
(57) 【要約】

【課題】クーロン型とジョンソン・ラーベック型の中間の体積抵抗率に調整することができ、しかも耐食性に優れた酸化アルミニウム焼結体を提供する。

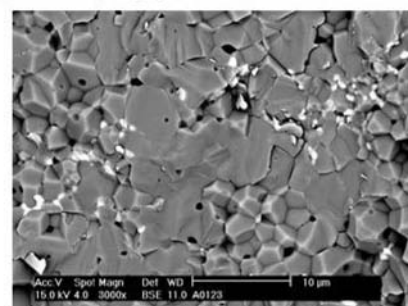
【解決手段】本発明の酸化アルミニウム焼結体は、主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の間希土類元素とフッ素とを含む相が層状に存在するもの、又は、主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の稜に沿って希土類元素とフッ素とを含む相が存在するものである。この酸化アルミニウム焼結体は、SEM画像を見たときに、酸化アルミニウムの粒子同士の間希土類元素とフッ素元素とを含む相が局所的に点となって存在するのではなく、線分をなすように存在している。また、本発明の酸化アルミニウム焼結体は、室温において2kV/mmの電圧を印加して1分経過後の電流値から算出した体積抵抗率を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ の範囲に容易に調整することができる。

【選択図】 図1

(a) 実施例2 (添加物YbF₃, 焼成温度1600°C)



(b) 比較例5 (添加物Yb₂O₃, 焼成温度1600°C)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の間には希土類元素とフッ素とを含む相が層状に存在する、

酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 2】

主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の稜に沿って希土類元素とフッ素とを含む相が存在する、

酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 3】

室温において $2 \text{ kV} / \text{mm}$ の電圧を印加して 1 分経過後の電流値から算出した体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ である、

請求項 1 又は 2 に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 4】

前記希土類元素がイットリウム、ランタン及びイッテルビウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上である、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 5】

前記希土類元素の含有量は焼結体全体に対して $0.1 \sim 20$ 重量% であり、前記フッ素の含有量は焼結体全体に対して $0.05 \sim 5$ 重量% である、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 6】

前記希土類元素とフッ素とを含む相にはマグネシウムが含まれており、該マグネシウムの含有量は焼結体全体に対して 0.1 重量% 以上である、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 7】

前記希土類元素とフッ素とを含む相にはマグネシウムが含まれており、該マグネシウムの焼結体含有量の前記希土類元素の焼結体含有量に対する重量比は $0.1 \sim 0.33$ である、

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 8】

前記酸化アルミニウムの粒径は $7 \mu\text{m}$ 以下である、

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 9】

静電チャックに用いられる、

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム焼結体。

【請求項 10】

主原料の酸化アルミニウムに希土類元素のフッ素化合物を添加した混合物を真空又は不活性雰囲気下でホットプレス焼成することによって酸化アルミニウム焼結体を得る、

酸化アルミニウム焼結体の製法。

【請求項 11】

前記酸化アルミニウム 100 重量部に対して前記希土類元素のフッ素化合物を $0.5 \sim 10$ 重量部の範囲で添加する、

請求項 10 に記載の酸化アルミニウム焼結体の製法。

【請求項 12】

前記混合物として、前記酸化アルミニウム 100 重量部に対して酸化マグネシウムを 0.3 重量部以上添加したものを使用する、

請求項 10 又は 11 に記載の酸化アルミニウム焼結体の製法。

【請求項 13】

前記混合物として、前記希土類元素のフッ化物に対する酸化マグネシウムの重量比が 0

10

20

30

40

50

． 1 ~ 0 . 4 となるように酸化マグネシウムを添加したものを使用する、
請求項 1 2 に記載の酸化アルミニウム焼結体の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化アルミニウム焼結体及びその製法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、半導体製造装置において、ウエハを固定するために静電チャックが用いられている。静電チャックは、電圧を印加する内部電極と、その内部電極に積層された誘電体層とを備えたものであり、ウエハを載置した状態で内部電極に電圧を印加したときに誘電体層とウエハとの間で静電吸着力が発生するように構成されるものである。静電チャックには、1つの内部電極を有する単極方式と、1対の（つまり2つの）内部電極が離間して設けられた双極方式とがある。単極方式の静電チャックでは、静電吸着力はその内部電極と静電チャックの外部に設けられた外部電極との間に電圧を印加することにより発生し、双極方式の静電チャックでは、静電吸着力は1対の内部電極に電圧を印加することにより発生する。こうした静電チャックは、図11に示すように、誘電体として体積抵抗率が $10^8 \sim 10^{12} \cdot \text{cm}$ 程度のものを利用してジョンソン・ラーベック力を発生させることによりウエハを吸着させるジョンソン・ラーベック型と、誘電体として絶縁体（体積抵抗率が $10^{16} \cdot \text{cm}$ を超えるもの）を利用してクーロン力を発生させることによりウエハを吸着させるクーロン型に大別される。ジョンソン・ラーベック型では、高い吸着力が得られるものの、高電流容量の高価な電源が必要になるだけでなく、そのリーク電流によりウエハに微少電流が流れるため、ウエハに形成した集積回路に電氣的なダメージが加わることが懸念される。こうしたことから、近年、リーク電流が少ないクーロン型を採用することが多くなっているが、クーロン型では、ジョンソン・ラーベック型と比べて静電吸着力が小さいという問題がある。この問題を解決するために、誘電体の体積抵抗率を $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ 前後に制御して、吸着力の向上とリーク電流の低減を両立させる検討がなされている。例えば、特許文献1では、酸化アルミニウムに導電性を持つ炭化ケイ素を添加したものを焼成することで体積抵抗率を調整している。また、特許文献2では、酸化アルミニウムに導電性を持つ酸化マグネシウムと酸化チタンを添加したものを焼成することで体積抵抗率を調整している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2003-152065号公報

【特許文献2】特開2004-22585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1, 2で使用されるケイ素化合物やチタン化合物は、特にフッ素系の腐食ガス又はそれらのプラズマに対して十分な耐食性を有していないため、ウエハがこれらの導電性粒子によって汚染されるおそれがある。

【0005】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、クーロン型とジョンソン・ラーベック型の中間の体積抵抗率に調整することができ、しかも耐食性に優れた酸化アルミニウム焼結体を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述した目的を達成するために、本発明者らは、主成分である酸化アルミニウムに各種金属酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物等を添加し、ホットプレスにより焼成したところ

、希土類フッ化物を添加した場合に、クーロン型とジョンソン・ラーベック型の中間の体積抵抗率を有する酸化アルミニウム焼結体が見いだされ、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の酸化アルミニウム焼結体は、主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の間希土類元素とフッ素とを含む相が層状に存在するものである。ここで、層状とは、連続して層をなしている場合のほか、断片的に層をなしている場合も含む。また、別の見方をすれば、本発明の酸化アルミニウム焼結体は、主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の稜に沿って希土類元素とフッ素とを含む相が存在するものである。ここで、稜に沿って存在するとは、稜に沿って連続して存在している場合のほか、稜に沿って断続的に存在している場合も含む。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明の酸化アルミニウム焼結体では、室温において2 kV/mmの電圧を印加して1分経過後の電流値から算出した体積抵抗率がクーロン型とジョンソン・ラーベック型との中間になるように調整することが容易なため、クーロン型よりも強い吸着力が得られるし、ジョンソン・ラーベック型よりもリーク電流が低減する。また、酸化アルミニウムは十分な耐食性を有しており、希土類元素とフッ素とを含む相もケイ素化合物やチタン化合物に比べて耐食性が高く、アルミナに対しても同等以上の耐食性を有するため、全体として耐食性、特にフッ素系の腐食ガスやそれらのプラズマに対する耐食性が高くなる。なお、体積抵抗率がクーロン型とジョンソン・ラーベック型の間調整しやすい理由は定かではないが、酸化アルミニウムの粒子同士の間希土類元素とフッ素とを含む相が酸化アルミニウムに比べて電気抵抗が低くなっていることが一因と考えられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】酸化アルミニウム焼結体の破壊断面のSEM画像であり、(a)が実施例2(添加物 YbF_3 、焼成温度1600)、(b)が比較例5(添加物 Yb_2O_3 、焼成温度1600)を表す。

【図2】酸化アルミニウム焼結体の破壊断面のSEM画像であり、(a)が実施例3(添加物 YbF_3 、焼成温度1700)、(b)が比較例6(添加物 Yb_2O_3 、焼成温度1700)を表す。

30

【図3】実施例7の鏡面研磨面のSEM画像である。

【図4】実施例7の鏡面研磨面のEPMAによるマッピング像であり、同一視野のF, Al, Ybの各元素のマッピングを行った像である。

【図5】酸化アルミニウム100重量部に対するフッ化イッテルビウムの添加量と室温体積抵抗率との関係を表すグラフである。

【図6】横軸を YbF_3 の重量部、縦軸をMgOの重量部としたときの各プロットの近傍に強度を付したグラフである。

【図7】横軸をMgOの重量部、縦軸を強度としたときのグラフである。

40

【図8】横軸をMg/Ybの重量比、縦軸を強度としたときのグラフである。

【図9】横軸を焼結体のアルミナ粒径、縦軸を強度としたときのグラフである。

【図10】酸化アルミニウム焼結体の破壊断面のSEM画像であり、(a)が実施例4、(b)が実施例16、(c)が実施例17を表す。

【図11】体積抵抗率と吸着力との関係を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の酸化アルミニウム焼結体は、主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の間希土類元素とフッ素とを含む相が層状に存在するもの、又は、主成分である酸化アルミニウムの粒子同士の稜に沿って希土類元素とフッ素とを含む相が存在するものである。

50

【0011】

本発明の酸化アルミニウム焼結体は、SEM画像を見たときに、酸化アルミニウムの粒子同士の間には希土類元素とフッ素元素とを含む相が局所的に点となって存在するのではなく、線分をなすように存在している。こうしたSEM画像は、本発明の酸化アルミニウム焼結体を三次元的に見たときに、酸化アルミニウムの粒子同士の間には希土類元素とフッ素とを含む相が層状に存在することや酸化アルミニウムの粒子同士の稜に沿って希土類元素とフッ素とを含む相が存在することを裏付けるものである。

【0012】

本発明の酸化アルミニウム焼結体は、室温において2kV/mmの電圧を印加して1分経過後の電流値から算出した体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。こうすれば、体積抵抗率がクーロン型とジョンソン・ラーベック型との中間になるため、本発明の酸化アルミニウム焼結体を静電チャックの誘電体として用いた場合に、クーロン型よりも強い吸着力が得られるし、ジョンソン・ラーベック型よりもリーク電流が低減する。

10

【0013】

本発明の酸化アルミニウム焼結体において、酸化アルミニウムの粒子は、球体（球状や楕円球状など）であってもよいし多面体であってもよいが、多面体であることが好ましい。また、平均粒径は、特に限定されるものではないが、大きすぎると強度低下を招く可能性があるため、 $40 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。小さすぎる場合の弊害は特にないが、実質的に $0.3 \mu\text{m}$ 以上が通常である。このときのアルミナ粒径の測定は、曲げ試験後の試料破面を電子顕微鏡により観察し、線分法により算出した平均粒径に1.5を乗じたものとした。

20

【0014】

本発明の酸化アルミニウム焼結体において、希土類元素は特に限定するものではないが、例えばイットリウム、ランタン又はイッテルビウムが好ましい。なお、周知のとおり、希土類元素とは、ランタノイドにスカンジウムとイットリウムを加えた合計17種類の元素のことをいい、ランタノイドとは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの合計15種類の元素のことをいう。こうした希土類元素の含有量は、特に限定するものではないが、多すぎると熱伝導率、熱膨張率等において酸化アルミニウムとずれが大きくなる傾向があり、この観点から、希土類元素の含有量は20重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。少なすぎると導電に寄与すると考えられる粒界相の量が減少し、所望の抵抗特性が得られない可能性があり、この観点から、希土類元素の含有量は0.1重量%以上が好ましく、0.3重量%以上がより好ましい。また、フッ素元素の含有量も、特に限定するものではないが、多すぎると緻密化し難いという傾向があり、少なすぎると所望の微構造及び抵抗特性が得られ難いという傾向がある。この観点から、フッ素元素の含有量は、0.05～5重量%の範囲に入ることが好ましく、0.1～2重量%の範囲に入ることがより好ましい。

30

【0015】

本発明の酸化アルミニウム焼結体において、前記希土類元素とフッ素とを含む相にはマグネシウムが含まれており、該マグネシウムの含有量は焼結体全体に対して0.1重量%以上であることが好ましい。マグネシウムの含有量が焼結体全体に対して0.1重量%未満の場合には、マグネシウムを含有しない場合に比べて焼結体の強度が低下するが、0.1重量%以上の場合には逆に焼結体の強度が向上する。なお、マグネシウムの含有量は特に限定するものではないが、多すぎると室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ を超えるため、5重量%以下とするのが好ましい。

40

【0016】

本発明の酸化アルミニウム焼結体において、前記希土類元素とフッ素とを含む相にはマグネシウムが含まれており、該マグネシウムの前記希土類元素に対する重量比は0.1～

50

0.33であることが好ましい。この数値範囲内であれば、マグネシウムを含有しない場合に比べて高強度の焼結体を得られる。

【0017】

本発明の酸化アルミニウム焼結体において、前記酸化アルミニウムの粒径は7 μm以下であることが好ましい。酸化アルミニウムの粒径が7 μm以下であれば、高強度の焼結体を得ることができる。特に6 μm以下であれば、より高強度の焼結体を得ることができる。

【0018】

本発明の酸化アルミニウム焼結体は、静電チャックの誘電体として使用可能である。具体的には、本発明の酸化アルミニウム焼結体に内部電極を埋め込むことにより静電チャックを作製してもよいし、内部電極の上面を本発明の酸化アルミニウム焼結体で覆うと共に内部電極の下面及び側面を他の焼結体で覆うことにより静電チャックを作製してもよいし、内部電極の上面及び側面を本発明の酸化アルミニウム焼結体で覆うと共に内部電極の下面を他の焼結体で覆うことにより静電チャックを作製してもよい。なお、静電チャックは、単極方式であっても双極方式であっても構わない。

10

【0019】

本発明の酸化アルミニウム焼結体は、半導体汚染とならない元素や量であれば他の添加物、例えば金属酸化物や金属窒化物などを含んでいても構わない。金属酸化物としては、酸化マグネシウムなどが挙げられ、金属窒化物としては窒化アルミニウムなどが挙げられる。これらの添加物は、焼結体における酸化アルミニウムの粒子形状や粒径を制御する役割を果たす。但し、耐食性の観点から、これらの成分の含有量は少ない方が望ましい。

20

【0020】

本発明の酸化アルミニウム焼結体の製法は、主原料の酸化アルミニウムに希土類元素のフッ素化合物を添加した混合物を真空又は不活性雰囲気下でホットプレス焼成することによって酸化アルミニウム焼結体を得るものである。この製法によれば、室温において2 kV/mmの電圧を印加して1分経過後の電流値から算出した体積抵抗率がクーロン型とジョンソン・ラーベック型との中間になる酸化アルミニウム焼結体を作製しやすい。

【0021】

本発明の酸化アルミニウム焼結体の製法において、使用する酸化アルミニウムは高純度のものが好ましく、例えば純度99%以上のもの、特に純度99.5%以上のものが好ましい。また、酸化アルミニウムの粒子の形状は、球体（球状や楕円球状など）であっても多面体であってもよいが、多面体であることが好ましい。

30

【0022】

本発明の酸化アルミニウム焼結体の製法において、希土類元素のフッ素化合物は、フッ化スカンジウム、フッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユウロピウム、フッ化ガドリニウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ホルミウム、フッ化エルビウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム及びフッ化ルテチウムからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましく、フッ化イットリウム、フッ化ランタン又はフッ化イッテルビウムがより好ましい。

40

【0023】

本発明の酸化アルミニウム焼結体の製法において、酸化アルミニウムに対する希土類元素のフッ素化合物の重量比は、小さすぎると体積抵抗率が高いままであり十分な吸着力が得られなくなるおそれがあり、大きい場合は、体積抵抗率が 10^{13} ・cm程度までで下げ止まるが、強度などの他の材料特性に悪影響を与える懸念がある。この観点から、酸化アルミニウム100重量部に対して希土類元素のフッ素化合物を0.5~10重量部の範囲で添加することが好ましく、1~5重量部の範囲で添加することがより好ましい。また、ホットプレス焼成に供する混合物として酸化マグネシウムを含有するものを用いる場合、酸化アルミニウム100重量部に対して酸化マグネシウムを0.3重量部以上添加したり、希土類元素のフッ素化合物に対する酸化マグネシウムの重量比が0.1~0.4とな

50

るように酸化マグネシウムを添加することが好ましい。こうすれば、酸化マグネシウムを添加しない場合に比べて高強度の焼結体を得ることができる。

【0024】

本発明の酸化アルミニウム焼結体の製法においては、主原料の酸化アルミニウムに希土類元素のフッ素化合物を添加した混合物を有機溶媒中で湿式混合することによりスラリーとし、該スラリーを乾燥して調合粉末を得ることができる。なお、湿式混合を行う際は、ポットミル、トロンメル、アトリッションミルなどの混合粉碎機を使用してもよい。また、湿式混合の代わりに乾式混合してもよい。得られた調合粉末を成形する工程においては、板状の成形体を製造する場合には、金型プレス法を使用できる。成形圧力は、 100 kgf/cm^2 以上とすることが好ましいが、保型が可能であれば、特に限定されない。粉末の状態ホットプレスダイス中に充填することも可能である。一般的にフッ化物は酸化アルミニウムの焼結を阻害するといわれており、常圧焼成では、緻密な焼結体が得られ難い。従って、本発明材料のようにホットプレス焼成することが好適である。ホットプレス焼成時のプレス圧力は、低すぎると緻密化しない傾向があり、高すぎると液相化した粒界相成分が存在する場合には焼結体からこの粒界相が流失するおそれや閉気孔が残留しやすく緻密化を阻害するおそれがある。この観点から、少なくとも焼成時の最高温度においてプレス圧力を $30\sim 300\text{ kgf/cm}^2$ とすることが好ましく、 $50\sim 200\text{ kgf/cm}^2$ とすることがより好ましい。また、焼成温度が低すぎると緻密化しないおそれがあり、高すぎると酸化アルミニウムの粒子が大きくなりすぎたりフッ素化合物が蒸散したりするおそれがある。この観点から、焼成温度を $1400\sim 1850$ の範囲に設定することが好ましく、 $1500\sim 1750$ の範囲で設定することがより好ましい。さらに、ホットプレス焼成は、真空又は不活性雰囲気下で行うが、常温から所定温度（例えば 1500 とか 1550 とか 1600 ）に至るまでは真空雰囲気とし、所定温度から焼成温度に至るまでの間及びその焼成温度で保持する間は不活性雰囲気としてもよい。なお、所定温度と焼成温度とは同じ温度であってもよい。ここで、不活性雰囲気とは、焼成に影響を与えないガス雰囲気であればよく、例えば窒素雰囲気、ヘリウム雰囲気、アルゴン雰囲気などが挙げられる。

10

20

【0025】

本発明の酸化アルミニウム焼結体の製法によれば、開気孔率が $0\sim 0.50\%$ 、嵩密度が $3.90\sim 4.10\text{ g/cm}^3$ の酸化アルミニウム焼結体を得られやすい。また、誘導結合プラズマ発光スペクトル分析による希土類元素の含有量が $0.5\sim 2.5$ 重量%、熱加水分解分離-イオンクロマトグラフ法によるフッ素の含有量が $0.1\sim 0.6$ 重量%の酸化アルミニウム焼結体を得られやすい。

30

【実施例】

【0026】

[実施例1]

原料粉末として、純度 99.99% 以上、平均粒径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ の市販の酸化アルミニウム(Al_2O_3)粉末、純度 99.9% 以上、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の市販のフッ化イットルビウム(YbF_3)粉末をそれぞれ、 100 重量部、 1.25 重量部の割合で秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒とし、ナイロン製のポット、直径 5 mm のアルミナ玉石を用いて 4 時間湿式混合した。なお、原料粉末の平均粒径はレーザ回折法による。混合後、スラリーをバットに取り出し、窒素気流中 110 で 16 時間乾燥した。その後 30 メッシュの篩に通し、調合粉末とした。得られた調合粉末を、 200 kgf/cm^2 の圧力で一軸加圧成形し、直径 50 mm 、厚さ 20 mm 程度の円盤状成形体を作製し、焼成用黒鉛モールドに収納した。焼成はホットプレス法を用いた。焼成時のプレス圧力は 100 kgf/cm^2 、雰囲気は、室温から 1600 までは真空とし、その後、 1600 で焼成を終了するまでは 1.5 kgf/cm^2 の窒素ガスを導入した。なお、焼成は、焼成温度で 2 時間保持することにより終了した。このようにして、実施例1の酸化アルミニウム焼結体を得た。

40

【0027】

50

得られた焼結体を加工し、以下の(1)～(5)の項目の測定を行った。測定結果を表1に示す。表1中、「E」は10のべき乗を表す。例えば「1E+14」は「 1×10^{14} 」を表す。なお、酸化アルミニウムとして、そのほかに市販されている純度99.0～99.995%の数種の高純度酸化アルミニウム粉末を用いたが、実施例1と同様の結果が得られた。

(1) 開気孔率、嵩密度

純水を媒体としたアルキメデス法により測定した。

(2) 体積抵抗率

JIS C 2141に準じた方法により、大気中、室温にて測定した。試験片形状は直径50mm×厚さ0.5～1mmとし、主電極の直径20mm、ガード電極の内径30mm、ガード電極の外径40mm、印加電極の直径40mmとなるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は2kV/mmとし、電圧を印加して1分経過後の電流値を読み取り、その電流値から室温体積抵抗率を算出した。

10

(3) 結晶相

回転対陰極型X線回折装置(理学電機製のRINT)により同定した。測定条件はCuK α 、50kV、300mA、 $2\theta = 10 - 70^\circ$ とした。

(4) 希土類含有量

誘導結合プラズマ(ICP)発光スペクトル分析により求めた。

(5) フッ素含有量

熱加水分解分離-イオンクロマトグラフ法により求めた(JIS R 9301-3-11)。

20

(6) マグネシウム含有量

誘導結合プラズマ(ICP)発光スペクトル分析により求めた。

(7) 強度

JIS R 1601に準じて、四点曲げ試験法により測定した。

(8) アルミナ粒径

アルミナ粒径の測定は、曲げ試験後の試料破面を電子顕微鏡により観察し、線分法により算出した平均粒径に1.5を乗じたものとした。

【0028】

【表 1】

	組成(重量部)						焼成条件		焼結体							
	Al ₂ O ₃	YbF ₃	YF ₃	LaF ₃	MgO	AlN	焼成温度 (°C)	他の 条件	化学分析値(wt%)		開孔率 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	強度 (MPa)	室温体積 抵抗率 (Ω·cm)	アルミナ 粒径 (μm)	結晶相 (Al ₂ O ₃ 以外)
									希土類	フッ素						
実施例1	100	1.25	—	—	—	—	1600	C1	0.67	0.15	0.00	3.97	240	1.3E+15	6.3	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例2	100	2.08	—	—	—	—	1600	C1	1.05	0.29	0.00	3.97	240	6.5E+14	7.0	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例3	100	2.08	—	—	—	—	1700	C1	1.03	0.25	0.00	3.99	190	4.3E+14	12.0	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例4	100	2.8	—	—	—	—	1600	C1	1.40	0.40	0.00	4.02	190	4.5E+14	8.1	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例5	100	2.8	—	—	—	—	1700	C1	1.34	0.34	0.00	4.01	未	6.1E+14	11.8	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例6	100	3.4	—	—	—	—	1600	C1	1.85	0.45	0.00	4.01	220	3.1E+14	8.6	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例7	100	4.18	—	—	—	—	1600	C1	2.05	0.51	0.00	4.01	210	3.4E+14	8.7	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例8	100	2.08	—	—	0.4	—	1600	C1	1.19	0.31	0.17	3.99	290	2.2E+14	5.3	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂
実施例9	100	2.08	—	—	—	0.4	1600	C1	1.08	0.27	0.00	3.97	未	1.7E+13	未	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例10	100	2.08	1.88	—	—	—	1600	C1	1.86	0.45	0.00	3.98	未	3.4E+14	未	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例11	100	—	1.25	—	—	—	1600	C1	0.56	0.23	0.00	3.98	未	8.5E+15	未	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YF ₃ , YOF
実施例12	100	—	1.25	—	—	—	1700	C1	0.53	0.19	0.00	3.98	未	4.3E+15	未	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , YF ₃
実施例13	100	—	—	1.74	—	—	1700	C1	0.83	0.26	0.00	3.98	未	8.5E+15	未	LaOF, LaF ₃
実施例14	100	1.25	—	—	0.3	—	1600	C1	0.68	0.18	0.12	4.00	290	7.1E+14	5.1	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂
実施例15	100	2.08	—	—	0.6	—	1600	C1	1.23	0.32	0.27	4.00	300	6.9E+14	5.0	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂ , MgAl ₂ O ₄
実施例16	100	2.8	—	—	0.2	—	1600	C1	0.69	0.22	0.06	4.00	180	2.9E+14	13.2	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃
実施例17	100	2.8	—	—	0.4	—	1600	C1	1.51	0.38	0.16	4.01	260	4.3E+13	6.1	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂
実施例18	100	2.8	—	—	0.6	—	1600	C1	1.38	0.33	0.21	4.01	260	5.7E+14	5.7	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂ , MgAl ₂ O ₄
実施例19	100	2.8	—	—	1.0	—	1600	C1	1.34	0.32	0.43	4.00	250	1.6E+15	6.1	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂ , MgAl ₂ O ₄
実施例20	100	3.4	—	—	0.6	—	1600	C1	1.73	0.42	0.23	4.02	250	4.8E+14	6.5	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃ , MgF ₂ , MgAl ₂ O ₄
実施例21	100	4.18	—	—	0.16	—	1600	C1	1.08	0.34	0.05	4.00	200	2.8E+14	11.4	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂ , YbF _{3-x} , YbF ₃

※1 C1=保持時間2(h), プレス圧力100(kgf/cm²), 焼成雰囲気: 室温→1600°Cは真空, 1600°C→焼成温度(焼成終了まで)はN₂
 ※2 未=未測定

【表 2】

比較例	組成(重量部)							焼成条件			焼結体						
	Al ₂ O ₃	YbF ₃	AlF ₃	CaF ₂	MgF ₂	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	焼成温度 (°C)	他の 条件	化学分析値(wt%)		開孔率 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	強度 (MPa)	室温体積 収縮率 (%)	アルミナ 粒度 (μm)	結晶相 (Al ₂ O ₃ 以外)
										希土類	フッ素						
比較例1	100	—	—	—	—	—	—	1700	C1	—	—	0.06	3.98	未	7.8E+16	未	未
比較例2	100	—	0.82	—	—	—	—	1600	C1	—	0.02	0.28	3.97	未	6.1E+16	未	未
比較例3	100	—	—	0.77	—	—	—	1600	C1	—	0.12	0.33	3.97	未	1.4E+17	未	CaF ₂
比較例4	100	—	—	—	0.61	—	—	1600	C1	—	0.07	0.50	3.96	未	9.9E+16	未	未
比較例5	100	—	—	—	—	1.94	—	1600	C1	1.48	0.03	0.28	3.97	250	4.5E+16	7.2	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
比較例6	100	—	—	—	—	1.94	—	1700	C1	1.47	0.02	0.18	4.01	280	2.4E+16	4.4	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
比較例7	100	—	—	—	—	—	1.11	1600	C1	0.62	0.02	0.28	3.97	未	4.5E+16	未	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
比較例8	100	2.8	—	—	—	—	—	1600	C2	1.52	0.02	40	2.41	未	測定不可	未	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
比較例9	100	3.4	—	—	—	—	—	1600	C3	2.01	0.03	28	2.93	未	測定不可	未	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂

※1 C1=保持時間2(h), プレス圧力100(kgf/cm²), 焼成雰囲気: 室温→1600°Cは真空, 1600°C→焼成温度(焼成終了まで)はN₂
 C2=保持時間2(h), プレス圧力0(kgf/cm²), 焼成雰囲気: 室温→1600°Cは真空, 1600°C→焼成温度(焼成終了まで)はN₂
 C3=保持時間2(h), プレス圧力0(kgf/cm²), 焼成雰囲気: 大気中

※2 未=未測定

[実施例 2 ~ 21 , 比較例 1 ~ 9]

実施例 1 に準じて、表 1 及び表 2 の組成及び焼成条件により実施例 2 ~ 21 , 比較例 1 ~ 9 の酸化アルミニウム焼結体を作製し、実施例 1 と同様にして (1) ~ (8) の項目の測定を行った。その結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、焼成温度が 1700 の場合の焼成時の雰囲気は、室温から 1600 までは真空とし、その後、1600 から 1700 に昇温するまでの間及び 1700 で焼成を終了するまでの間は 1.5 kgf/cm^2 の窒素ガスを導入した。また、比較例 9 では大気中で焼成したため、特に雰囲気制御は行っていない。

【 0031 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 13、すなわち、主原料の酸化アルミニウムに希土類元素のフッ素化合物 (YbF_3 , YF_3 , LaF_3) を添加した混合物をホットプレス焼成することによって得られた酸化アルミニウム焼結体は、室温体積抵抗率が 1×10^{13} ~ $1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ であった。このため、これらの酸化アルミニウム焼結体を静電チャックの誘電体層に用いた場合、クーロン型よりも強い吸着力が得られるし、ジョンソン・ラーベック型よりもリーク電流が低減する。また、酸化アルミニウムは十分な耐食性を有しており、希土類元素とフッ素とを含む相もケイ素化合物やチタン化合物に比べて耐食性が高いため、全体として耐食性、特にフッ素系の腐食ガスやそれらのプラズマに対する耐食性が高くなる。加えて、希土類元素のフッ素化合物の種類や添加量、焼成温度を変えたり、別途、酸化物や窒化物を添加したりすることで室温体積抵抗率を調整可能なことがわかった。一方、比較例 1 ~ 9、すなわち、主原料の酸化アルミニウムに希土類元素のフッ素化合物以外の化合物を添加した混合物をホットプレス焼成することによって得られた酸化アルミニウム焼結体や、希土類元素のフッ素化合物を添加しても加圧せずに焼成して得られた酸化アルミニウム焼結体は、室温体積抵抗率が $1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ を超えるか又は緻密な焼結体は得られず抵抗値が測定不能であった。また、希土類元素の酸化物を添加し得られた焼結体は、緻密であったが室温体積抵抗率が $1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ を超えた。なお、AlN を添加した実施例 9 では、AlN 無添加の実施例 2 と比べて、室温体積抵抗率は $1.7 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ とかなり低くなったが、強度はやや低下した。

【 0032 】

図 1 は酸化アルミニウム焼結体の破壊断面の SEM 画像であり、(a) が実施例 2 (添加物 YbF_3 , 焼成温度 1600)、(b) が比較例 5 (添加物 Yb_2O_3 , 焼成温度 1600) を表す。図 2 も酸化アルミニウム焼結体の破壊断面の SEM 画像であり、(a) が実施例 3 (添加物 YbF_3 , 焼成温度 1700)、(b) が比較例 6 (添加物 Yb_2O_3 , 焼成温度 1700) を表す。また、図 3 は実施例 7 の鏡面研磨面の SEM 画像であり、図 4 は実施例 7 の鏡面研磨面を EPMA を用いて F, Al, Yb の各元素のマッピングを行った像である。図 1 及び図 2 から明らかなように、実施例 2, 3 では、グレーの酸化アルミニウムの多面体粒子同士の間には白色の相が層状に存在している。見方によっては、酸化アルミニウムの多面体粒子同士の稜に沿って白色の相が存在しているともいえる。また、図 3 の実施例 7 にも、同様の白色の相が存在している。こうした白色の相は、X 線回折や EPMA によって少なくとも希土類元素とフッ素元素とを含む相であることがわかっており、主に表 1 に記載の結晶相からなるものである。なお、表 1 の各実施例における結晶相の表記について、 YbF_{3-x} は $\text{YbF}_{2.35}$ や $\text{YbF}_{2.41}$ 等でピーク位置を同定したことを示す。また、 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ は $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ でピーク位置を同定したことを示すものであり、フッ素を一部含有している可能性がある。また、他の希土類 - アルミニウム酸化物においても同様にフッ素を含有する可能性がある。一方、比較例 5, 6 では、酸化アルミニウムの多面体粒子同士の間には白色の相が点在している。この白色の相は、X 線回折及び化学分析によって実質的にフッ素元素を含む相ではないことがわかっている。このように、実施例の酸化アルミニウム焼結体は、比較例の酸化アルミニウム焼結体に比べて、微構造が明らかに異なることがわかる。

【 0033 】

[YbF_3 の添加量と室温体積抵抗率との関係]

図5は、横軸に酸化アルミニウム100重量部に対するフッ化イッテルビウムの添加量（重量部）を取り、縦軸に室温体積抵抗率（前出の（2）参照）を取ったグラフである。フッ化イッテルビウムの添加量がゼロのプロット（2つ）が比較例であり、それ以外のプロットが実施例であるが、ここでは比較例や実施例のナンバリングは省略した。各酸化アルミニウム焼結体は実施例1に準じて作製した。図5から明らかなように、主原料の酸化アルミニウムにフッ化イッテルビウムを添加した混合物を真空又は窒素ガス雰囲気下でホットプレス焼成することによって得られた酸化アルミニウム焼結体は、室温体積抵抗率が $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ の範囲に入ることがわかる。

【0034】

また、表1から明らかなように、実施例8及び実施例14～21、すなわち、主原料の酸化アルミニウムに希土類元素のフッ素化合物（ YbF_3 ）及び酸化マグネシウムを添加した混合物をホットプレス焼成することによって得られた酸化アルミニウム焼結体は、他の実施例と同様、室温体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ のため、これらの酸化アルミニウム焼結体を静電チャックの誘電体層に用いた場合、クーロン型よりも強い吸着力が得られるし、ジョンソン・ラーベック型よりもリーク電流が低減するという効果が得られる。また、全体として耐食性、特にフッ素系の腐食ガスやそれらのプラズマに対する耐食性が高くなるという効果や、 YbF_3 の添加量や MgO の添加量を変えたり焼成温度を変えたりすることで室温体積抵抗率を調整することができるという効果も得られる。特に、室温体積抵抗率は、実施例1～7のように添加物が YbF_3 のみの場合には $3 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ 程度（実施例6,7）で下げ止まったが、 MgO を共添加した場合には、 $2.2 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ （実施例8）や、 $4.3 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ （実施例17）まで低下させることができた。

【0035】

図6～図9は、実施例1,2,4,6～8,14～21のデータをグラフにまとめたものである。図6は、横軸を YbF_3 の重量部、縦軸を MgO の重量部としたときの各プロットの近傍に強度を付したグラフ、図7は、横軸を MgO の重量部、縦軸を強度としたときのグラフである。それぞれの軸の重量部は、 Al_2O_3 100重量部に対する各成分の添加量である。これらのグラフから、 Al_2O_3 100重量部に対して MgO を0.3重量部以上添加した場合には強度が250MPa以上となり、 MgO を添加しない場合に比べて高強度となることがわかる。

【0036】

図8は、横軸を焼結体に含まれる Mg/Yb の重量比、縦軸を強度としたときのグラフである。このグラフから、 Mg/Yb が0.10～0.33の場合には強度が250MPa以上となり、 MgO を添加しない場合に比べて高強度となることがわかる。なお、 Mg/Yb の重量比が0.1～0.33という条件を MgO/YbF_3 の重量比に換算すると0.12～0.41となる。

【0037】

図9は、横軸を焼結体のアルミナ粒径、縦軸を強度としたときのグラフである。このグラフから、アルミナ粒径が $7 \mu\text{m}$ 以下、特に $6 \mu\text{m}$ 以下の場合に高強度の焼結体を得られることがわかる。

【0038】

図10は酸化アルミニウム焼結体の破壊断面のSEM画像であり、（a）が実施例4、（b）が実施例16、（c）が実施例17を表す。このSEM画像から明らかなように、実施例4,16,17のいずれのSEM画像においても、グレーの酸化アルミニウムの多面体粒子同士の間には白色の相が連なっている部分が存在している。具体的には、白色の相は、部分的に層状になって存在していたり、部分的に酸化アルミニウムの多面体粒子同士の稜に沿って存在していたりしている（図10（c）の実施例17のSEM画像では、多面体粒子同士の稜に存在している白色の相を認識しづらいため、矢印を付した）。この白色の相は、主に表1に記載の結晶相からなるものであり、実施例17では MgO を共添加したことにより MgF_2 が含まれている。この MgF_2 は、 MgO が YbF_3 と反応して生

10

20

30

40

50

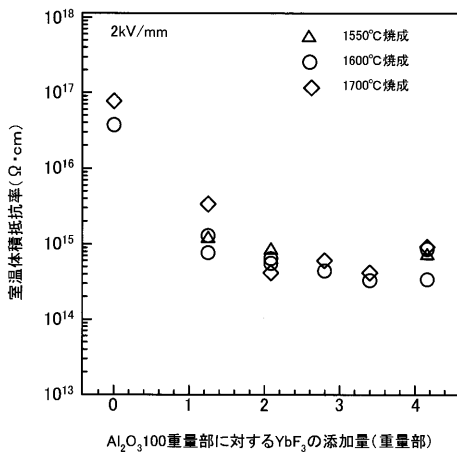
成したものと考えられる。なお、実施例 16 では MgO の添加量が微量のため MgF₂ のピークは確認できなかったが、実際には MgF₂ が存在していると考えられる。図 10 から明らかなように、MgO の添加量がゼロの実施例 4 の場合に比べて、MgO を 0.2 重量部添加した実施例 16 の場合には、アルミナ粒径が大きくなり強度低下を招いたが、MgO を 0.4 重量部添加した実施例 17 の場合には、アルミナ粒径が小さくなり MgO 無添加に比べて強度が向上した。すなわち、所定量の MgO の共添加は、アルミナ焼結粒の粗大化を抑制し、強度向上の効果があるが、MgO 添加量が少ない場合においては粒成長が促進されることが分かった。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。すなわち、焼結体の結晶相解析より MgO を添加することによって MgF₂ が生成することが分かっている。この MgF₂ は YbF₃ との状態図 (MgF₂ - YbF₃) において 967

7 で液相生成することが知られており、MgO を 0.2 重量部添加した実施例 16 では、ちょうどその共融温度 (967) 組成に近い組成水準に相当する。このため、実施例 16 においては、液相生成温度が低下すると共に焼成時の昇温途中での液相生成量が増大して粒成長が促進されたと考えられる。一方、MgO を 0.4 重量部添加した実施例 17 においては、MgF₂ の組成水準の状態図の液相線と交わる温度が YbF₃ の融点を超えている可能性があると考えられ、それによって焼成中の液相量が MgO 無添加の実施例 4 に比べて相対的に少なくなり、粒成長が抑制された可能性が考えられる。なお、MgO を 0.6 重量部添加した実施例 18 や 1.0 重量部添加した実施例 19 では、実施例 17 に比べて室温体積抵抗率が高くなったが、これは、MgO と反応する YbF₃ の量が多くなるため、その分、白色の相に含まれる YbF₃ の量が減少し、抵抗が下がりにくくなったと推察される。

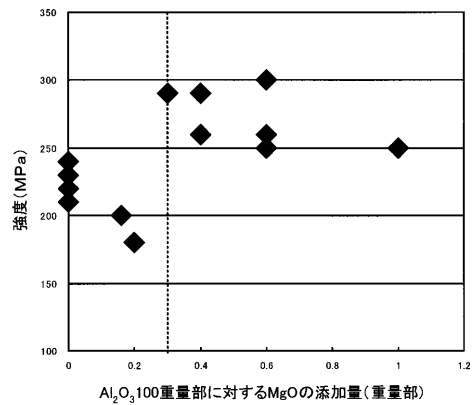
10

20

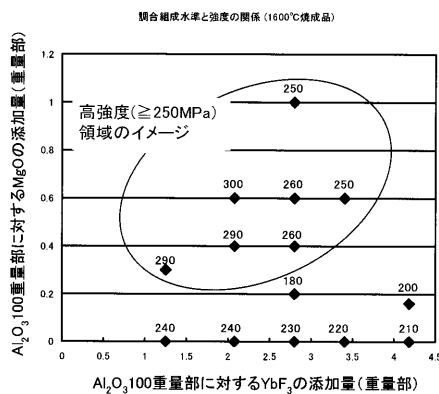
【 図 5 】



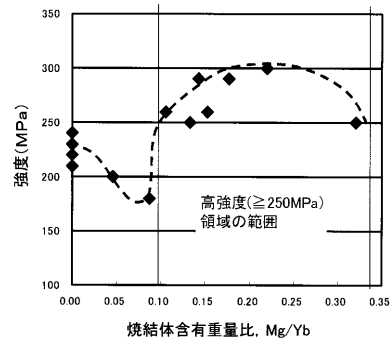
【 図 7 】



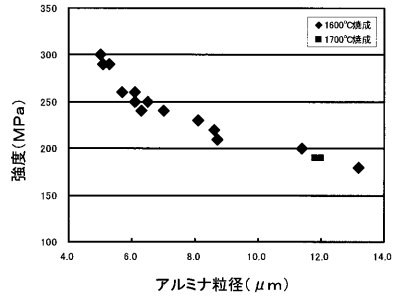
【 図 6 】



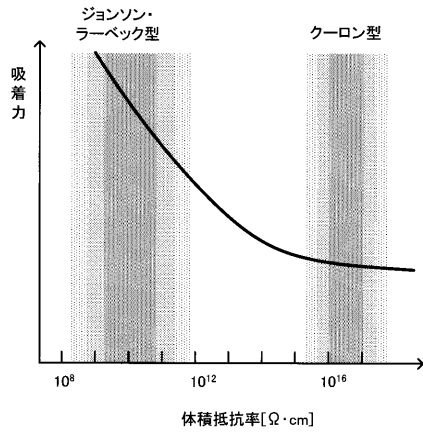
【 図 8 】



【 図 9 】

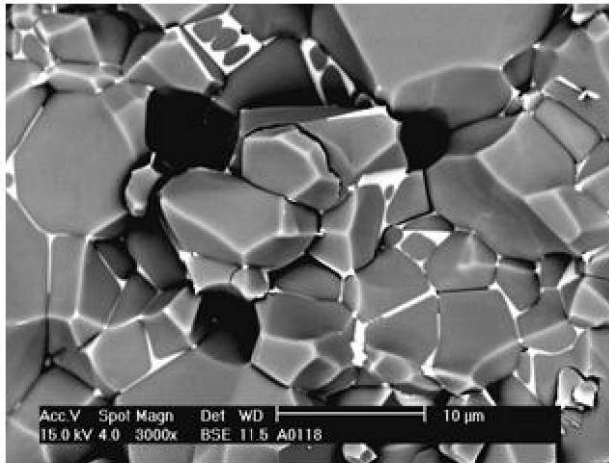


【 図 1 1 】

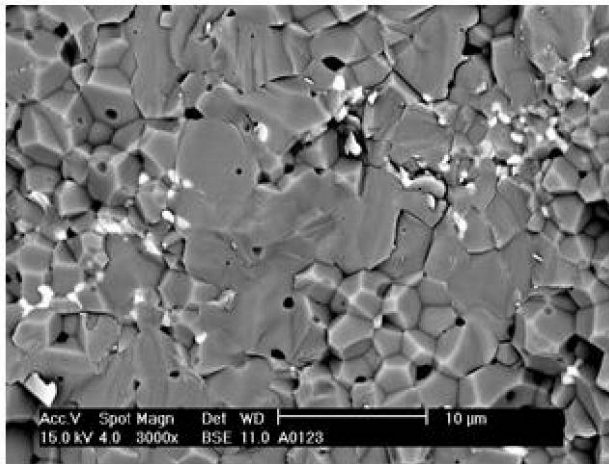


【 図 1 】

(a) 実施例2 (添加物 YbF_3 , 焼成温度 1600°C)

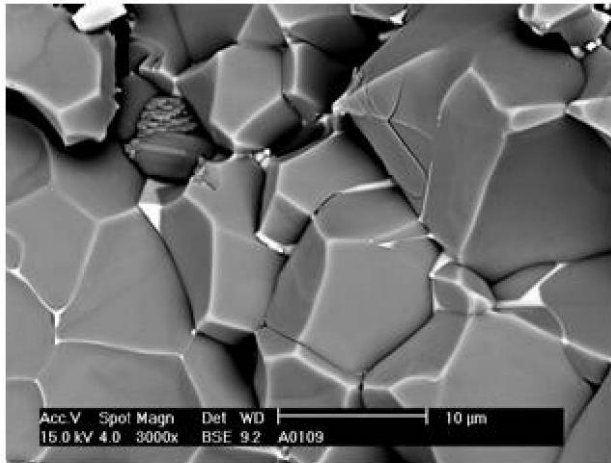


(b) 比較例5 (添加物 Yb_2O_3 , 焼成温度 1600°C)

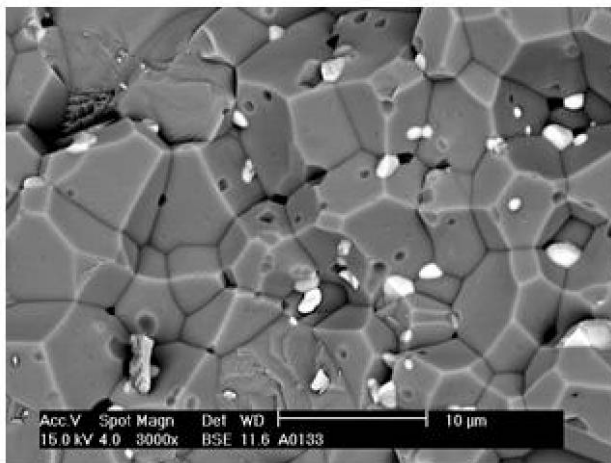


【 図 2 】

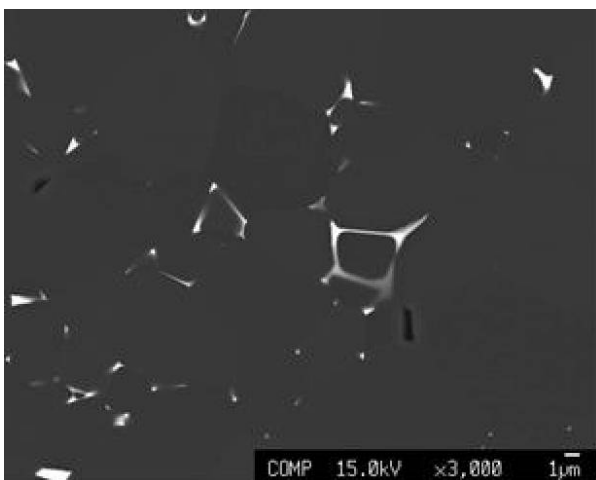
(a) 実施例3 (添加物 YbF_3 , 焼成温度 1700°C)



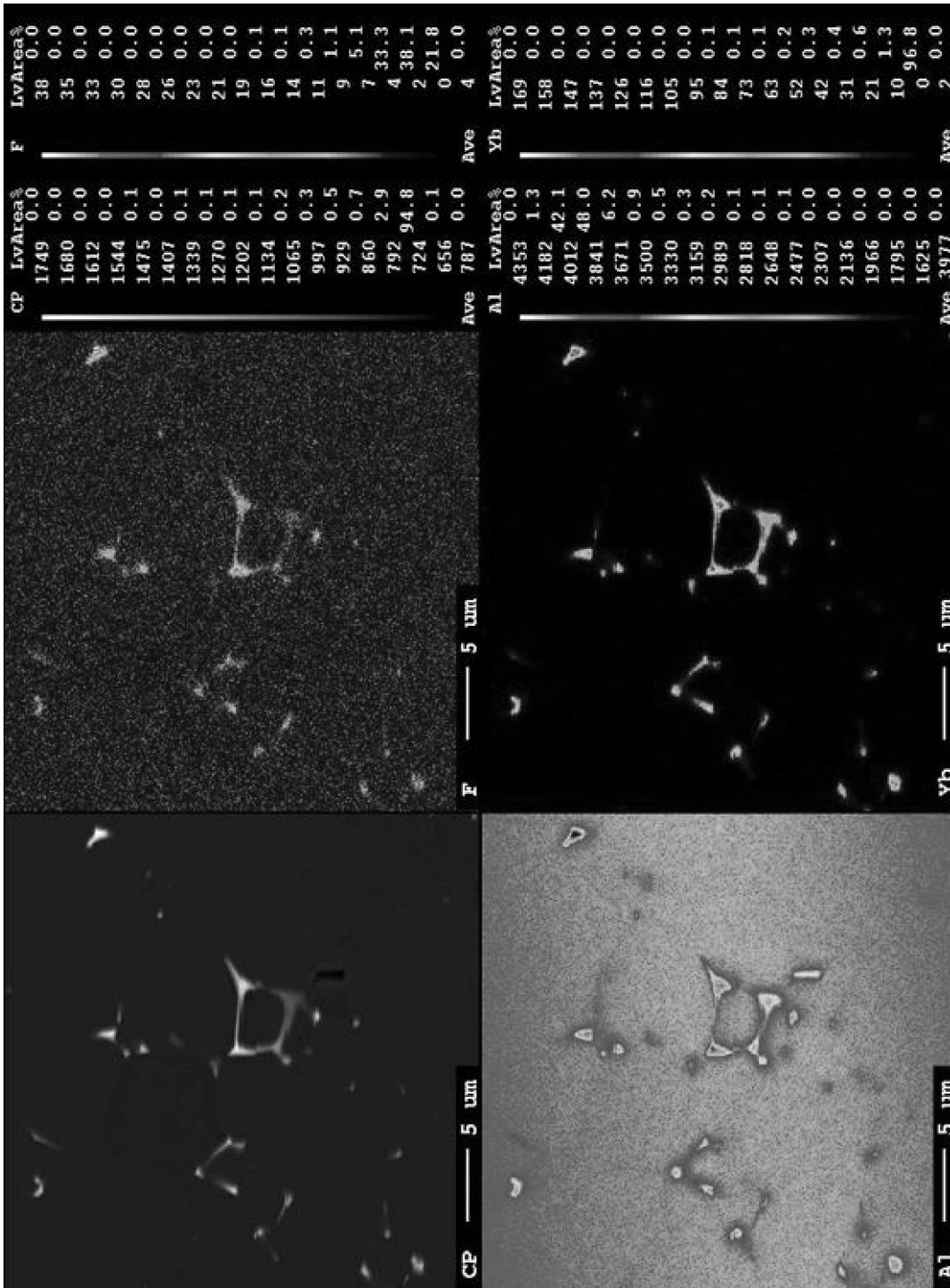
(b) 比較例6 (添加物 Yb_2O_3 , 焼成温度 1700°C)



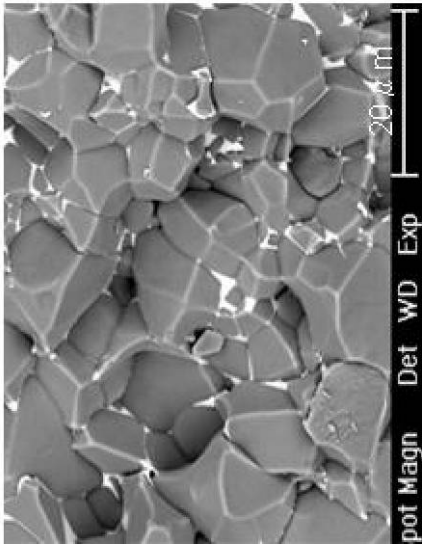
【 図 3 】



【 図 4 】

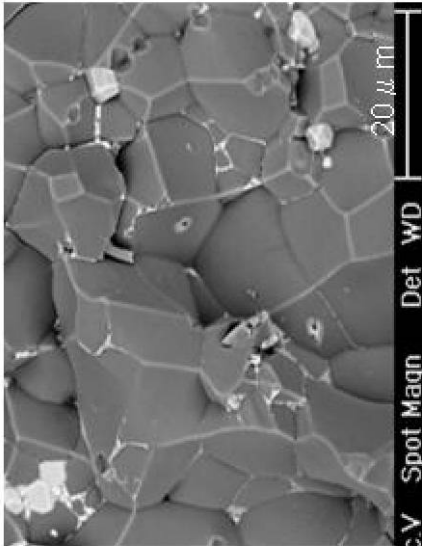


(a) 実施例4



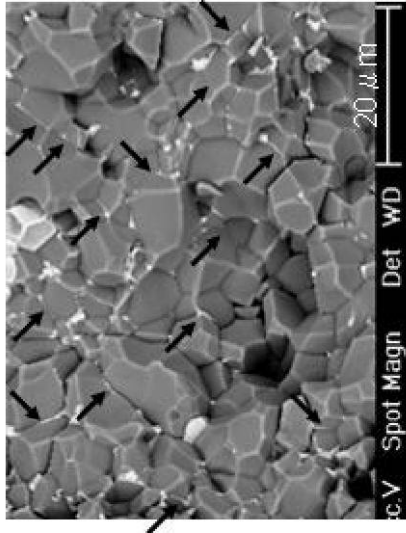
MgO添加量 ゼロ
室温体積抵抗率 $4.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$
強度 240MPa

(b) 実施例16



MgO添加量 0.2重量部
室温体積抵抗率 $2.3 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$
強度 180MPa

(c) 実施例17



MgO添加量 0.4重量部
室温体積抵抗率 $4.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
強度 260MPa

【 図 1 0 】

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA11 AA12 AA13 AA36 AA58 BA12 CA04 CA05 GA26
GA27 GA29
5F031 CA02 FA01 FA07 HA02 HA03 PA23