

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4006596号

(P4006596)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

C23C 4/10 (2006.01)

F I

C23C 4/10

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-190086 (P2003-190086)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成15年7月2日(2003.7.2)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-100039 (P2004-100039A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成16年4月2日(2004.4.2)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成17年5月26日(2005.5.26)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2002-211400 (P2002-211400)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成14年7月19日(2002.7.19)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(72) 発明者	前田 孝雄
			福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社 武生工場内
		審査官	日比野 隆治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類酸化物溶射部材および溶射用粉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イットリウムを含む3A族の希土類元素から選ばれる1種以上の希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉に、カーボンを0.1~2質量%、チタンを1~1000ppm、またはモリブデンを1~1000ppm含有させてなり、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物の溶射膜が、基材に形成されてなることを特徴とする希土類酸化物溶射部材。

【請求項2】

希土類元素がY、Gd、YbおよびLuから選ばれる請求項1記載の希土類酸化物溶射部材。

10

【請求項3】

イットリウムを含む3A族の希土類元素から選ばれる1種以上の希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉に、カーボンを0.1~2質量%、チタンを1~1000ppm、またはモリブデンを1~1000ppm含有し、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈することを特徴とする希土類酸化物溶射用粉。

【請求項4】

請求項3記載の溶射用粉を製造する方法であって、白色を呈する希土類元素の酸化物粉

20

または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉と、溶射用粉のカーボン濃度が0.1～2質量%になるように用いたカーボン源とのスラリーを乾燥、培焼、焼成させて、 $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が50以下、 a^* が-3.0～+3.0、 b^* が-3.0～+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉を得ることを特徴とする希土類酸化物溶射用粉の製造方法。

【請求項5】

培焼を窒素ガス中500～900で行った後、培焼した粉を真空または還元雰囲気中で1500～1700で焼成する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】

請求項3記載の溶射用粉を製造する方法であって、白色を呈する希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉と、ポリビニルアルコールと、溶射用粉のチタンまたはモリブデン濃度が1～1000ppmになるように用いたチタンまたはモリブデンの水溶性塩とのスラリーを造粒乾燥、焼成させて、 $L^*a^*b^*$ 色度表示で L^* が50以下、 a^* が-3.0～+3.0、 b^* が-3.0～+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉を得ることを特徴とする希土類酸化物溶射用粉の製造方法。

10

【請求項7】

造粒乾燥させた粉を真空または還元雰囲気中で1500～1800で焼成する請求項6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類酸化物溶射部材および希土類酸化物溶射用粉に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、希土類酸化物は高温で比較的安定であることから、耐熱および耐プラズマ部材用途に希土類酸化物を用いることにより部材の長寿命化を図ることを目的として、希土類酸化物溶射部材の開発が行われている。例えば、超硬工具を焼結する際に使用する焼結トレーやハロゲンガスを使用したプラズマエッチング装置用部材である。

【0003】

30

しかしながら、通常、希土類酸化物の代表とされるイットリアは白色を呈し、このため超硬工具焼成用トレーに使用された場合、白色部に超硬の成分であるWCやCが付着し、異物として汚れたように見えるほか、その汚れのため、同一トレー内に黒色部と白色部を有するようになるので、高温焼成時に輻射効率にムラが発生し、特にマイクロドリルなどの細くて長い工具を焼成するときの反りの原因になりやすい問題があった。また、ハロゲンガスを用いたプラズマエッチング装置用部材では、使用后、レジスト分解物の残渣が付着し、茶色に変色する部分が生じるため、その部分を重点的に洗浄する結果、本来、耐プラズマ性をもって長寿命化ができるところを洗浄しすぎて寿命を低下させてしまう問題があった。

【0004】

40

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高温での輻射ムラが低減し、反りの少ない溶射部材や使用后等において部分的な色の变化の少ない溶射膜を有する希土類酸化物溶射部材および該溶射膜を得るための希土類酸化物溶射用粉を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち、上述した問題点は、希土類酸化物が基本的に白色を呈することにあり、この点から希土類酸化物を灰色または黒色に着色するために他の元素を添加したりすることが考えられるが、但し、焼結トレーの場合は、被焼結物への異物混入を防止する必要があるし、また、耐

50

プラズマ部材では、主に半導体製造プロセスで使用されるため、コンタミネーション防止の点を考慮する必要があり、その添加量も抑制することが必要になってくることから、少量の添加元素を用いて灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射被膜を形成することが求められた。そこで、この要望に鑑み、検討を続けた結果、特にカーボン、チタンまたはモリブデンの含有、とりわけカーボンの場合は0.1~2質量%、チタンやモリブデンの場合は1~1000ppm含有させることが有効であることを知見し、更にL*a*b*色度表示を種々検討の結果、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉を用いることで、本発明の目的を達成し得る灰色または黒色を呈する溶射部材が作製できることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

10

【0006】

従って、本発明は下記の希土類酸化物溶射部材および溶射用粉とその製造方法を提供する。

(1) イットリウムを含む3A族の希土類元素から選ばれる1種以上の希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉に、カーボンを0.1~2質量%、チタンを1~1000ppm、またはモリブデンを1~1000ppm含有させてなり、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物の溶射膜が、基材に形成されてなることを特徴とする希土類酸化物溶射部材。

(2) 希土類元素がY、Gd、YbおよびLuから選ばれる(1)記載の希土類酸化物溶射部材。

20

(3) イットリウムを含む3A族の希土類元素から選ばれる1種以上の希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉に、カーボンを0.1~2質量%、チタンを1~1000ppm、またはモリブデンを1~1000ppm含有し、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈することを特徴とする希土類酸化物溶射用粉。

(4) (3)記載の溶射用粉を製造する方法であって、白色を呈する希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉と、溶射用粉のカーボン濃度が0.1~2質量%になるように用いたカーボン源とのスラリーを乾燥、培焼、焼成させて、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉を得ることを特徴とする希土類酸化物溶射用粉の製造方法。

30

(5) 培焼を窒素ガス中500~900で行った後、培焼した粉を真空または還元雰囲気中で1500~1700で焼成する(4)記載の製造方法。

(6) (3)記載の溶射用粉を製造する方法であって、白色を呈する希土類元素の酸化物粉または該希土類元素の酸化物とAl、Si、Zr、Inから選ばれる金属との複合酸化物粉と、ポリビニルアルコールと、溶射用粉のチタンまたはモリブデン濃度が1~1000ppmになるように用いたチタンまたはモリブデンの水溶性塩とのスラリーを造粒乾燥、焼成させて、L*a*b*色度表示でL*が50以下、a*が-3.0~+3.0、b*が-3.0~+3.0の灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉を得ることを特徴とする希土類酸化物溶射用粉の製造方法。

40

(7) 造粒乾燥させた粉を真空または還元雰囲気中で1500~1800で焼成する(6)記載の製造方法。

【0007】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明において、希土類酸化物としては、イットリウム(Y)を含む3A族の希土類元素のうちから1種以上を用いることができるが、特にY、Gd、YbおよびLuから選ばれる1種または2種以上の重希土類酸化物を用いることが好ましい。

なお、上記希土類酸化物とAl、Si、Zr、In等から選ばれる1種以上の金属との複

50

合酸化物を用いてもよい。

【0008】

また、希土類酸化物溶射用粒子の平均粒径は10～100 μm であることが好ましく、平均粒径が10 μm 未満では、溶射時のプラズマ炎等の中で蒸発、飛散してしまい、その分だけロスが生じるおそれがある。一方、平均粒径が100 μm を超えると、溶射時のプラズマ炎等の中で完全に熔融されずに溶け残り、それが未融着粉となって、密着強度の低下を招くおそれがある。

なお、上記平均粒径とは、レーザー回折法で測定した粒度分布のD50の値である。

【0009】

本発明の溶射用粉は、通常白色（例えば、 L^* :93.2、 a^* :0.52、 b^* :0.66のイットリア等）を呈する希土類酸化物粉に灰色または黒色を付与する材料を含有せしめて、 L^* が50以下、 a^* が-3.0～+3.0、 b^* が-3.0～+3.0の $L^*a^*b^*$ 色度表示になるように形成するものである。

この場合、上記灰色または黒色を付与する材料としては、例えばカーボン、チタン、モリブデンが好ましく、特にカーボンの場合は0.1～2質量%、特に0.2～1.8質量%、チタン、モリブデンの場合は1～1000ppm、特に1～800ppmとなるように含有させることが好ましい。

【0010】

このように、カーボンを含有させる手段としては、特に制限されないが、例えば白色を呈する希土類酸化物粉とカーボン源を有する溶液を用いてスラリーを作り、5～60分混合後、乾燥、培焼させる方法を採用し得る。カーボン源としては、カーボン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることが可能であり、必要により水、有機溶剤に溶解させて混合させることができ、例えばフェノールをアルコールで希釈したものや、水溶性有機物（例えばスクロース）を用いることができるが、培焼してカーボン源となるものであればこの限りではない。カーボン添加は、上記のように直接混合、浸漬、塗布、噴射等のいずれを用いてもよい。カーボンと希土類酸化物粉を混合乾燥後は、窒素ガス中500～900で培焼させることが好ましい。更に好ましくは、培焼した粉を真空または還元雰囲気中で1500～1700の高温で焼成するとよい。焼成後、篩がけを行うことにより、灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射用粉ができる。そのとき溶射用粉中のカーボン濃度を0.1～2質量%になるようにカーボン源となるフェノールやスクロースの添加濃度をコントロールすることがポイントである。0.1質量%未満では、高温焼成時に輻射効率にムラが発生する場合があります。2質量%を超えてしまうと、炭素が高濃度すぎて余剰物質となり、汚染につながる場合が多い。

【0011】

また、溶射粉にチタンやモリブデンを含有させる手段としては、特に制限されないが、例えば希土類酸化物粉とポリビニルアルコール（PVA）と、水と、チタンまたはモリブデンの水溶性の塩、例えば塩化チタン、チタンアンモニウム、塩化モリブデン、モリブデンアンモニウムなどを混合、スラリー化し、スプレードライヤーで造粒乾燥させることで得ることができる。更に、その粉を真空または還元雰囲気中1500以上1800以下で焼成することで、灰色または黒色の希土類酸化物溶射用粉を得ることができる。その時、チタンまたはモリブデンの含有量としては、1～1000ppmが好ましい。1ppm未満では、期待される着色膜が得られず、また1000ppmより多いと、特に半導体製造装置に使用された場合に汚染の原因になるおそれがある。

【0012】

本発明に係る溶射部材は、基材と、この基材表面に上述の希土類酸化物溶射用粉を溶射してなる被膜（溶射膜）とを備えることを特徴とする。

ここで、基材としては、特に限定はなく、Al、Fe、Si、Cr、Zn、ZrもしくはNiを主成分とする金属、合金、セラミックス（金属窒化物、金属炭化物、金属酸化物（例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素等））、ガラス（石英ガラス等）等を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0013】

上記基材表面の被膜の厚さは50～500 μm が好ましく、より好ましくは150～300 μm である。被膜の厚さが50 μm 未満であると、当該被膜を有する溶射部材を耐食性部材として使用する場合、わずかの腐食で交換する必要が生じるおそれがある。一方、被膜の厚さが500 μm を超えると、厚すぎて剥離が生じやすくなるおそれがある。

【0014】

本発明の溶射部材は、基材表面に、上述の希土類酸化物溶射用粉をプラズマ溶射または減圧プラズマ溶射等にて被膜を形成することで得ることができる。ここで、プラズマガスとしては、特に限定されるものではなく、窒素/水素、アルゴン/水素、アルゴン/ヘリウム、アルゴン/窒素等を用いることができる。

なお、溶射条件等については、特に限定はなく、基材、希土類酸化物溶射用粉等の具体的な材質、得られる溶射部材の用途等に応じて適宜設定すればよい。

【0015】

また、このようにして得られる溶射部材は、 L^* が50以下、 a^* が $-3.0 \sim +3.0$ 、 b^* が $-3.0 \sim +3.0$ の $L^* a^* b^*$ 色度表示である。

【0016】

このように $L^* a^* b^*$ 色度を特定することにより、被処理物、例えば超硬工具等に反り、割れが少なくなり、また取り出し洗浄のときも部分的に無理な洗浄を施すこともなくなり、本来の長寿命を実現できる部材となる。

なお、本発明において、 $L^* a^* b^*$ 色度は、例えばミノルタ製色差計(CHOROMA METER)CR-200で測定することができる(JIS Z 8729)。

【0017】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で%は質量%を示す。

【0018】

[実施例1]

酸化イッテルビウム(平均粒径40 μm)粉末1kgにエタノールで3%に希釈したフェノール溶液1リットルを入れ、5分間混合し、乾燥後、800の窒素フローで2時間培焼した。更に、この造粒粉を減圧(1×10^{-2} torr以下)中1600で2時間焼成し、黒色溶射用粉とした。この溶射用粉は $L^* a^* b^*$ 色度表示で L^* :45.26、 a^* :
-0.23、 b^* : -0.75であり、粉体中のカーボン濃度は1.2%であった。

この溶射用粉を用いて、アルゴン、水素の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をカーボン部材に120 μm 施工し、黒色の酸化イッテルビウム焼結トレーを製作した。この溶射被膜の $L^* a^* b^*$ 色度を測定したところ、 L^* :48.3、 a^* : -0.82、 b^* : -0.73であり、溶射膜中のカーボン濃度は0.9%であった。このトレーを段積み(3段)にしてその間に4 \times 50Lの超硬部材をセットし、1400で焼成したところ、反りはなかった。

【0019】

[比較例1]

酸化イッテルビウム(平均粒径40 μm)粉末を用いてアルゴン、水素の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をカーボン部材に施工し、白色の酸化イッテルビウム焼結トレーを製作した。この溶射被膜の $L^* a^* b^*$ 色度を測定したところ、 L^* :92.4、 a^* :0.56、 b^* :0.88であり、カーボン濃度は0.01%であった。このトレーを段積みにして1400で仮焼きした。表面に黒色のカーボンが付着した部分が生じた。このトレーを段積みにしてその間に4 \times 50Lの超硬部材をセットし、1400で焼成したところ、反りが発生していた。

【0020】

[実施例2]

酸化イットリウム(平均粒径35 μm)粉末をスクロース30%水溶液に浸漬後、10分

10

20

30

40

50

間攪拌し、ろ過、乾燥後、1630 のアルゴン気流中にて焼成し、#100 篩がけをして黒色を呈した溶射用粉を作製した。この溶射用粉の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^* : 41.12$ 、 $a^* : -0.64$ 、 $b^* : -0.66$ であり、カーボン濃度は 1.0% であった。

この溶射用粉を用いてアルゴン 40 L/min、水素 5 L/min の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をアルミニウム部材に施工し、200 μ m 程度の黒色を呈した溶射被膜を形成した部材を得た。この溶射被膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^* : 43.52$ 、 $a^* : -0.52$ 、 $b^* : -0.60$ であり、カーボン濃度は 0.7% であった。この部材をリアクティブイオンプラズマ試験装置にレジストを塗布したシリコンウェハーとともにセットし、周波数 13.56 MHz、プラズマ出力 1000 W、ガス種 $CF_4 + O_2$ (20 vol%)、流量 50 sccm、ガス圧 50 mtorr の条件でプラズマ暴露試験を行ったところ、目視での部分的被膜の色の変化はなかった。 $L^*a^*b^*$ 色度を測定した結果、 $L^* : 45.20$ 、 $a^* : -0.71$ 、 $b^* : -0.55$ であった。

【0021】

[比較例 2]

酸化イットリウム (平均粒径 35 μ m) 粉末をアルゴン 40 L/min、水素 5 L/min の混合ガスを用いた大気圧プラズマ溶射をアルミニウム部材に施工し、200 μ m 程度の白色を呈した溶射被膜を形成した部材を得た。この溶射被膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^* : 91.50$ 、 $a^* : -0.08$ 、 $b^* : -0.17$ であり、カーボン濃度は 0.005% であった。この部材をリアクティブイオンプラズマ試験装置にレジストを塗布したシリコンウェハーとともにセットし、周波数 13.56 MHz、プラズマ出力 1000 W、ガス種 $CF_4 + O_2$ (20 vol%)、流量 50 sccm、ガス圧 50 mtorr の条件でプラズマ暴露試験を行った。取り出した溶射被膜には部分的に茶色に変色した部分がみられた。

【0022】

[実施例 3]

酸化イットリウム粉 1 kg にポリビニルアルコール (PVA) 3% 溶液 1.5 リットル、塩化チタン ($TiCl_3$) 1.5 g を添加し、混合、スラリー化し、スプレードライヤーにて造粒粉を作製した。その造粒粉をアルゴンガスをフローさせながら 1600 で 1 時間焼成した。得られた溶射用粉を #200 の篩にかけ、溶射用粉とした。

この溶射用粉を用いて、アルミニウム合金部材に約 200 μ m になるようアルゴンガス、水素ガスを用いてプラズマ溶射にて膜をつけた。その膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^* : 40.21$ 、 $a^* : 0.22$ 、 $b^* : -0.04$ であった。この溶射部材をリアクティブイオンプラズマ試験装置にレジストを塗布したシリコンウェハーとともにセットし、周波数 13.56 MHz、プラズマ出力 1000 W、ガス種 $CF_4 + O_2$ (20 vol%)、流量 50 sccm、ガス圧 50 mtorr の条件でプラズマ暴露試験を行った。取り出した溶射被膜の色に変化はなかった。

【0023】

[実施例 4]

酸化イットリウム粉 1 kg にポリビニルアルコール (PVA) 3% 溶液 1.5 リットル、塩化モリブデン ($MoCl_5$) 2.0 g を添加し、混合、スラリー化し、スプレードライヤーにて造粒粉を作製した。その造粒粉をアルゴンガスをフローさせながら 1600 で 1 時間焼成した。得られた溶射用粉を #200 の篩にかけ、溶射用粉とした。

この溶射用粉を用いて、アルミニウム合金部材に約 200 μ m になるようアルゴンガス、水素ガスを用いてプラズマ溶射にて膜をつけた。その膜の $L^*a^*b^*$ 色度を測定したところ、 $L^* : 42.53$ 、 $a^* : -0.19$ 、 $b^* : -0.33$ であった。この溶射部材をリアクティブイオンプラズマ試験装置にレジストを塗布したシリコンウェハーとともにセットし、周波数 13.56 MHz、プラズマ出力 1000 W、ガス種 $CF_4 + O_2$ (20 vol%)、流量 50 sccm、ガス圧 50 mtorr の条件でプラズマ暴露試験を行った。取り出した溶射被膜の色に変化はなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、灰色または黒色を呈する希土類酸化物溶射部材を大気圧プラズマ溶射にて成膜できるので低コスト化が可能となる。また、灰色または黒色を呈する希土類酸化物で溶射された溶射被膜をもつ焼結トレーにて超硬のマイクロドリルを焼成した場合、高温での輻射ムラが低減し、反りの少ない超硬焼結体を製造することができる。更に、ハロゲンガス中での耐プラズマ部材として使用した場合、部分的な色の変化が少なく、取り出し洗浄のときも部分的に無理な洗浄を施すこともなくなり、本来の長寿命を実現できる部材となる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特公平07-122127(JP, B2)
特開平07-138728(JP, A)
特開平07-138729(JP, A)
特開2001-164354(JP, A)
特開2001-240953(JP, A)
特開2001-287987(JP, A)
特開2002-080954(JP, A)
国際公開第02/029877(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 4/10