

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5537001号
(P5537001)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/12 (2006.01)

C O 1 B 33/12 Z

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

C 2 3 C 26/00 C

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-211292 (P2008-211292)
 (22) 出願日 平成20年8月20日(2008.8.20)
 (65) 公開番号 特開2010-47434 (P2010-47434A)
 (43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)
 審査請求日 平成23年4月7日(2011.4.7)

(73) 特許権者 000231464
 株式会社アルバック
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
 (73) 特許権者 591034280
 株式会社フェローテックセラミックス
 東京都中央区日本橋二丁目3番4号
 (74) 代理人 100093469
 弁理士 杉岡 幹二
 (74) 代理人 100083585
 弁理士 穂上 照忠
 (74) 代理人 100134980
 弁理士 千原 清誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理セラミックス部材、その製造方法および真空処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気孔率が1%以下のセラミックス焼結体基材の少なくとも一部に皮膜形成表面を有するセラミックス部材であって、
 皮膜形成表面が、ケイ素アルコキシド化合物重合体のゾルゲル皮膜と基材表面とが混在してなり、

前記ゾルゲル皮膜の面積率が、前記皮膜形成表面全体の5～80%である、
 表面処理セラミックス部材。

【請求項 2】

前記皮膜形成表面において、セラミックス焼結体基材表面の凹部が選択的に前記ゾルゲル皮膜によって被覆されていることを特徴とする請求項1に記載の表面処理セラミックス部材。

10

【請求項 3】

真空処理装置または雰囲気処理装置に用いられることを特徴とする請求項1または2に記載の表面処理セラミックス部材。

【請求項 4】

少なくとも処理雰囲気に接する部分に、前記皮膜形成表面が形成されていることを特徴とする請求項3に記載の表面処理セラミックス部材。

【請求項 5】

気孔率が1%以下のセラミックス焼結体基材の表面にケイ素アルコキシド化合物重合体

20

のゾルゲルからなる皮膜材を塗布した後、硬化前の皮膜材がセラミックス焼結体表面の凹部に残存するような条件で皮膜材の一部を除去し、セラミックス焼結体表面の凹部に残存した皮膜材を硬化させることを特徴とする表面処理セラミックス部材の製造方法。

【請求項 6】

皮膜材の一部の除去が、拭き取りにより行われることを特徴とする請求項 5 に記載の表面処理セラミックス部材の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の表面処理セラミックス部材を用いた真空処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、表面処理を施したセラミックス部材およびその製造方法に関する。より詳しくは、加熱処理に供される部材、または、処理ガス雰囲気、プラズマ雰囲気、もしくは熱処理時の真空雰囲気に曝される部材に用いるのに適した表面処理セラミックス部材およびその製造方法に関する。本発明は、さらに、表面処理セラミックス部材を用いた真空処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス製造装置などのプラズマチャンバー用部材などの腐食性ガスに曝される部材には、耐食性に優れるセラミックスが用いられている。これは、耐食性に劣る材料では、装置寿命が短いという問題があると共に、腐食性ガスとの反応生成物がパーティクルとしてデバイスに付着し、デバイスの品質劣化をもたらす場合があるからである。このような用途には、アルミナなどの一般的なセラミックス材料の他、 AlN 、 Y_2O_3 などのより耐食性に優れる材料が用いられる。

20

【0003】

しかしながら、材料の変更だけではパーティクルを完全に防止するには至らない。すなわち、セラミックス部材は脆性材料の加工品であるため、必ず表層には凹部（気孔、マイクロクラック、加工傷など）が存在するが、凹部内に表面研削工程などにおいて発生した微粒子が入り込む場合がある。このような凹部内微粒子は、通常の洗浄工程を経ても完全に除去するのは難しい。また、セラミックス部材の製造工程中にはマイクロクラックが発生する場合もある。このような微粒子やマイクロクラックが高温雰囲気、処理ガス雰囲気、プラズマ雰囲気もしくは熱処理時の真空雰囲気などに曝されると、パーティクルとして飛散する。

30

【0004】

従来、セラミックス部材のパーティクルの飛散を防止する方法についての提案がいくつかなされている。

【0005】

特許文献 1 には、「セラミックス製品を洗浄する方法であって、前記セラミックス製品の被洗浄面に溶剤を塗布し、次いでこの溶剤に可溶性の材料からなるフィルムを前記被洗浄面に接触させ、前記フィルムを前記被洗浄面から剥離させることによって前記被洗浄面を洗浄することを特徴とする、セラミックス製品の洗浄方法」に関する発明が開示されている。この発明では、溶剤によってフィルムの被洗浄面に対する接触部分が溶融し、被洗浄面の形態の凹凸に対して追従するため、被洗浄面に存在するパーティクルが、フィルムの溶融した部分に包み込まれる。その結果、フィルムを被洗浄面から剥離させると、フィルムの接触面側にパーティクルが固定化され、被洗浄面から取り除かれるとされている。

40

【0006】

特許文献 2 には、「99.2重量%以上、99.99重量%以下の酸化アルミニウムと残部がアルミニウム以外の金属の酸化物からなり、平均粒子径が $0.5\mu m$ 以上、 $15\mu m$ 以下で、かつ密度が 3.88 g/cm^3 以上、 3.97 g/cm^3 以下である焼結体、または研削加工した焼結体を、1000 以上、1550 以下の温度で0.1時間以上、6時間

50

以下にわたり加熱処理したことを特徴とするアルミナセラミックス焼結体」に関する発明が開示されている。

【 0 0 0 7 】

また、セラミックス材料の耐食性を向上させる方法として、主として溶射セラミックスについて、耐食性の高い皮膜を形成する発明も提案されている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 3 には「ハロゲン系腐食ガス環境下またはハロゲン系腐食ガスのプラズマの環境下で用いられる耐食性複合部材であって、基材と、基材上の少なくともハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系腐食ガスのプラズマに曝される部位に設けられたセラミックスゾル／ゲルにより形成された被膜とを有することを特徴とする耐食性複合部材」に関する発明が開示されている。

10

【 0 0 0 9 】

特許文献 4 には「溶射用の前加工をした基材表面に、単一金属または合金またはサーメットあるいはセラミックスを溶射し、その後溶射皮膜内の気孔中で封孔物を形成する浸透性の良い封孔液を塗布または含浸し、時効または熱処理を行って封孔処理をした後、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または 900 以下の温度で焼成することによりガラス質表層皮膜を形成することを特徴とする耐食性を有し、長期間使用に耐える複合皮膜の形成方法」に関する発明が開示されている。

【 0 0 1 0 】

20

特許文献 5 には「セラミック部材上に設けられる複合コーティング材料であって、開気孔を有するセラミック多孔体と、前記開気孔に含浸されている樹脂とを備えていることを特徴とする、複合コーティング材料」に関する発明が開示されており、その実施例では、セラミック多孔体が溶射法によって形成されているもののみが記載されている。

【 0 0 1 1 】

特許文献 6 には「溶射によって得られたセラミックス絶縁層において、気体と樹脂との温度差による収縮率の違いを利用して、このセラミックス絶縁層に発生した気孔の入口に熱硬化性樹脂からなる封孔体を形成したことを特徴とする封孔処理セラミックス絶縁層」に関する発明が記載されている。

【 0 0 1 2 】

30

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 1 1 8 7

【特許文献 2】特開平 8 - 8 1 2 5 8

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 3 3 5 5 8 9

【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 1 5 2 3 0 7

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 1 1 9 0 8 7

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 1 8 0 2 3 3

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 に記載の発明では、セラミックスの表面にフィルムを形成し、そのフィルムを被洗浄面から剥離させることによりパーティクルの原因となる微粒子を除去するものであるが、粒界、気孔内に入り込んだ微粒子の除去は困難である。

40

【 0 0 1 4 】

特許文献 2 に記載の発明は、1000～1550 の熱処理によってパーティクルの原因となるマイクロクラックを修復することとしているが、粒界、気孔内に入り込んだ微粒子の除去はできない。

【 0 0 1 5 】

特許文献 3～6 に記載の発明は、いずれも溶射セラミックスへの皮膜形成を目的とするものであり、そもそもパーティクルの問題を解決するものではない。また、特許文献 3～5 は、セラミックス表面の全面に皮膜を形成させるものであるから、セラミックスの機能

50

を發揮できない。

【 0 0 1 6 】

また、セラミックス等の溶射によって皮膜を形成し、パーティクルを低減する方法の場合、例えば周期的に洗浄を必要とする部品については、洗浄により溶射自体が部材から剥離する為、1回または数回の洗浄ごとに再溶射を施す必要がある。この洗浄ごとの溶射費用は装置のランニングコストを上げる要因となっている。このコストを削減する為には恒久的に有効な処理方法の発明が必要となる。

【 0 0 1 7 】

本発明者らは、上記の問題を解決するために、セラミックス焼結体が有する優れた耐食性を維持しつつ、恒久的にパーティクルの発生を防止する方法について鋭意研究を行った結果、下記の知見を得た。

【 0 0 1 8 】

(A) セラミックス焼結体の全面を皮膜で覆ったのではセラミックス焼結体が本来有する機能を發揮できず、耐食性部材としての機能が皮膜の性能によって左右されることになる。また、全面被覆の場合、剥離等の耐久性の問題がある。従って、セラミックス焼結体の全面(処理雰囲気と接触する面の全面)を覆わない構成とするのが望ましい。

【 0 0 1 9 】

(B) パーティクルの発生原因の一つは、焼成時、研削加工時などに生じるセラミックスの微粒子の飛散によるものである。即ち、焼成炉内に飛散したセラミックス微粒子、研削加工時に発生したセラミックス微粒子などは、セラミックス焼結体表面に付着するが、超音波洗浄等の従来知られている様々な洗浄方法を用いたとしても、結晶粒界の隙間、微小気孔内、加工傷内などに入り込んだ微粒子を完全に除去することは困難である。従って、これらの微小空間に残存したセラミックス微粒子を除去するのではなく、セラミックス微粒子を微小空間内に固定することが必要である。

【 0 0 2 0 】

(C) パーティクルの発生原因のもう一つは、セラミックス部材に生じたマイクロクラックにより発生した微小片が装置運転中に脱落することによるものである。従って、セラミックス部材の表面には、マイクロクラックによる微小片の脱落を防止するための定着材を存在させることが必要である。

【 0 0 2 1 】

(D) 上記(B)および(C)に記載された原因によるパーティクルは、装置運用の比較的初期の段階にて大量に発生する。図5は、従来のセラミックス部材および表面に定着材を被覆したセラミックス部材を半導体製造装置に適用した場合の使用時間とパーティクルの発生量との関係を示す図である。図5に示すように、従来のセラミックス部材を用いた場合、パーティクルの発生量は、運用を続けることにより徐々に低減するものの、パーティクル数が使用可能な数に減少するまでは、製品処理を行うことはできない。しかし、定着材を被覆したセラミックス部材を用いれば、初期段階からパーティクルの発生量を低減できる。そして、定着材は、装置運用中に減少するが、上記(B)および(C)に記載された原因によるパーティクルは、運用を続けるうちに低減する。このため、定着材を存在させたセラミックス部品は、恒久的にパーティクルの発生量を低いレベルに抑えることができる。

【 0 0 2 2 】

本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、セラミックス焼結体が本来有する機能を發揮しつつ、パーティクルの飛散が発生しないセラミックス部材およびその製造方法、ならびに、そのようなセラミックス部材を用いた真空処理装置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】

【 0 0 2 3 】

本発明は、下記(1)~(4)に示す表面処理セラミックス部材、下記(5)および(6)に示す表面処理セラミックス部材の製造方法、ならびに、下記(7)に示す真空処理

10

20

30

40

50

装置を要旨とする。

【0024】

(1) 気孔率が1%以下のセラミックス焼結体基材の少なくとも一部に皮膜形成表面を有するセラミックス部材であって、皮膜形成表面が、ケイ素アルコキシド化合物重合体のゾルゲル皮膜と基材表面とが混在してなり、前記ゾルゲル皮膜の面積率が、前記皮膜形成表面全体の5～80%である、表面処理セラミックス部材。

【0026】

(2) 前記皮膜形成表面において、セラミックス焼結体基材表面の凹部が選択的に前記ゾルゲル皮膜によって被覆されている上記(1)の表面処理セラミックス部材。

【0027】

(3) 真空処理装置または雰囲気処理装置に用いられる上記(1)または(2)の表面処理セラミックス部材。

【0028】

(4) 少なくとも処理雰囲気に接する部分に、前記皮膜形成表面が形成されている上記(3)の表面処理セラミックス部材。

【0029】

(5) 気孔率が1%以下のセラミックス焼結体基材の表面にケイ素アルコキシド化合物重合体のゾルゲルからなる皮膜材を塗布した後、硬化前の皮膜材がセラミックス焼結体表面の凹部に残存するような条件で皮膜材の一部を除去し、セラミックス焼結体表面の凹部に残存した皮膜材を硬化させることを特徴とする表面処理セラミックス部材の製造方法。

【0030】

(6) 皮膜材の一部の除去が、拭き取りにより行われる上記(5)の表面処理セラミックス部材の製造方法。

【0031】

(7) 上記(1)～(4)のいずれかの表面処理セラミックス部材を用いた真空処理装置。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、セラミックス焼結体が本来有する機能、即ち、優れた耐食性を発揮しつつ、焼結時、研削加工時などに発生し、セラミックス焼結体表面の気孔内などの微小空間に残存した微粒子またはマイクロクラックに起因して発生するパーティクルの飛散を防止することができる。さらにはこれにより、装置運用の初期段階から成膜処理等の必要な処理を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

1. セラミックス焼結体

セラミックス焼結体としては、本来の化学的に安定な機能を発現させるために、気孔率が1%以下の緻密質で微細組織を呈するものを用いる。気孔率が1%を超えると、機械的特性及び耐食性が低下するからである。また、セラミックス溶射被膜の場合は、緻密に焼結した焼結体と比較すると多孔質であり、さらに機械的強度が弱いとともに、比表面積が大きいので、耐食性や耐久性も劣る。このため、脱粒などによるパーティクルが発生しやすい材料であるため、本発明の表面処理セラミックス部材には用いることができない。

【0034】

本発明に用いるセラミックス材料には、特に制限はないが、アルミナ、イットリア、ジルコニア、ムライト、コーディエライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロン等の一般的なセラミックス材料を用いることができる。このうち、特に、耐食性及び耐熱性に優れるアルミナ、窒化アルミニウム、イットリアなどを用いるのが望ましい。

【0035】

セラミックス焼結体の製造方法には、特に制限はなく、一般的な製造方法を採用すればよい。例えば、平均粒径で0.01～1μm程度の粉末原料に、公知の成形バインダーを

10

20

30

40

50

添加し、スプレードライ法などの公知の方法により造粒した後、金型プレス、CIP（冷間静水圧成形）により得られた成形体を焼成して製造することができる。粉末原料には、必要に応じて公知の焼結助剤を添加してもよい。このとき、酸化物系セラミックスであれば、大気炉を用いることができる。また、非酸化物系セラミックスであれば、真空炉のほか、窒素、アルゴン等の雰囲気焼成炉を用いることができる。

【0036】

2. 皮膜材料

本発明の表面処理セラミックス部材は、上記のセラミックス焼結体の表面にケイ素アルコキシド化合物重合体のゾルゲル膜からなる皮膜を形成したものである。ケイ素アルコキシド化合物は、室温下もしくは加熱により重合反応が進行して容易に硬化し、装置運転中
10
も安定的に存在するからである。また、処理されるデバイスがシリコン系材料で構成されている場合、仮に飛散した場合でも悪影響を及ぼしにくいからである。さらに、ケイ素アルコキシド化合物重合体のゾルゲル膜は、溶液を用いて膜を形成できる点で簡便であるというメリットもある。

【0037】

上記の皮膜は、セラミックス焼結体の少なくとも半導体製造装置などにおいて処理雰囲気に曝される表面に存在する凹部（結晶粒界の隙間、微小気孔、加工傷など）に選択的に埋め込まれ、凹部以外の部分にはセラミックス焼結体が露出するように形成させ、セラミックス焼結体の処理表面がセラミックス焼結体基材の表面と皮膜の表面とが混在している必要がある。ここで処理雰囲気とは、処理ガス雰囲気（アルゴンガス、水素ガス、ハロゲン等の腐食ガスなど）、プラズマ雰囲気、熱処理時の真空雰囲気などである。
20

【0038】

これは、前掲のように、セラミックス焼結体の凹部には微粒子などが残存しており、また、焼成工程、加工工程などにおいてマイクロクラックが形成されている場合がある。上記の皮膜は、凹部を選択的に被覆し、そこに存在する微粒子を捕捉して飛散を防止すると共に、マイクロクラック発生により生じた微小片の脱落をも防止する役割を担う。その一方で、耐食性に優れるセラミックス焼結体が露出している。このセラミックス焼結体が露出した面は、もともと凹みがない平滑な部分であるので、洗浄等により微粒子を除去しやすく、パーティクルが発生しにくいため、この部分は、セラミックス焼結体を露出させて、本来の機能を発揮させるべき部位である。
30

【0039】

セラミックス焼結体の処理表面における皮膜の面積率は、表面処理面全体の5～80%を占めることが望ましい。即ち、皮膜の面積率が5%未満の場合には、上記の微粒子等の捕捉効果が不十分となり、パーティクルの飛散を防止できないおそれがあり、一方、その面積率が80%を超えると、セラミックス焼結体の本来の機能を発揮できないおそれがある。

【0040】

皮膜の面積率は、以下の方法により求めることができる。

（1）表面処理セラミックス部材の任意箇所を波長分散型の電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）にて皮膜材由来の主要元素（例えば、Si系アルコキシド化合物の場合
40
、主要元素はSiである。）の分布比率をマッピングする。

（2）上記（1）と同様の方法でセラミックス基材由来の主要元素（例えば、アルミナの場合、主要元素はAlである。）の分布比率をマッピングし、補完関係になっていることを確認する。

（3）検出されたX線検出強度とその面積比から、皮膜材由来の主要元素の面積率を求めこれを皮膜の面積率とする。具体的には、X線散乱、表面性状によるノイズの影響を除外するため、X線検出強度の最大値の0.20倍となる値を閾値として、X線検出強度を2区分に分け、X線検出強度が閾値以上となる領域における面積率を皮膜の面積率とする。

【0041】

処理表面に基材表面と皮膜表面とを混在させるためには、前掲の皮膜材をセラミックス
50

焼結体に塗布し、これが完全に硬化する前にウエスなどで拭き取り、乾燥、硬化させるのが有用である。この作業は、1回でも効果が発揮されるが、2回以上行うのがより望ましい。基材表面としては、研削面のほか、焼成面、熱処理面、ブラスト面などであってもよい。

【0042】

ここで、比較的平滑な面（この面には、微粒子が残存しにくい）においては、皮膜液は容易に除去できるが、凹部（気孔等）には皮膜液が残存し、これが乾燥、硬化してセラミックス焼結体の凹部が被覆される。凹部に形成された皮膜は、アンカー効果により強固に被覆されるため、脱落の心配はない。

【実施例1】

10

【0043】

表1に掲げる組成および気孔率を有する種々のセラミックス基材（面粗さ R_a : $0.7 \pm 0.1 \mu m$ 、寸法 : $30 mm \times 30 mm \times 2.5 mm$ ）を作製し、これらに表1に示す皮膜材を塗布し、ウエスで拭き取ったものを試験片とした。各種試験片について、その皮膜の面積率およびパーティクルの発生個数を求めた。また、一部の実施例については、実際に半導体製造装置の真空槽内部品を作製し、装置に実装し、使用状況を調査した。

【0044】

<皮膜の面積率>

SEM試験用スputta成膜装置（サンヨー電子製、SC-704）を用いて、試験片に予め金蒸着し、導電膜を形成し、分析装置（日本電子製、JXA-8100）により、 $100 \mu m \times 100 \mu m$ 視野、加速電圧 $15 kV$ の条件によって、SEM像と、基材由来の元素および皮膜材由来の元素の分布をスキニングして、マップ表示した。これにより、基材由来の元素および皮膜材由来の元素の分布が補完関係になっていることを確認した。その後、検出されたX線検出強度の最大値の 0.20 倍となる値を閾値として2区分に分け、X線検出強度が閾値以上となる領域における面積率を皮膜の面積率とした。

20

【0045】

<パーティクル数>

純水を入れたビーカーの中に各試験片を挿入し、このビーカーを、超音波発信機を備えた槽の中に装着した後、室温で $104 kHz$ の超音波を1分間負荷し、ビーカーの純水中に飛散したパーティクルの数を液中パーティクルカウンター（測定範囲 $0.5 \sim 20 \mu m$ ）で測定し、 $1 \mu m$ 以上のパーティクルの数を表1に示す。

30

【0046】

【表 1】

表 1

| 区分 | | 基材 | | 被膜 | | | 評価 | |
|------|---|-------------------------------------|---------|-----------------------------|----------|---------|----------------|----------|
| | | 材質 | 気孔率 (%) | 材質 | 塗布回数 (回) | 面積率 (%) | パーティクル数 (個/ml) | 実機使用 |
| 本発明例 | 1 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 0.1 | テトラエトキシシラン | 2 | 16 | 45 | 良好 |
| | 2 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 0.3 | テトラエトキシシラン | 1 | 48 | 37 | — |
| | 3 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 0.1 | メチルトリメトキシシラン | 3 | 51 | 18 | 良好 |
| | 4 | AlN (焼結) | 0.5 | テトライソプロポキシシラン | 2 | 64 | 26 | — |
| | 5 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 0.9 | テトラエトキシシラン | 2 | 78 | 81 | — |
| 比較例 | 1 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 0.1 | —* | — | — | 480 | パーティクル多数 |
| | 2 | Y ₂ O ₃ (焼結) | 0.2 | —* | — | — | 560 | — |
| | 3 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 0.9 | テトラエトキシシラン | 1** | 100* | 19 | 被膜の剥離発生 |
| | 4 | Al ₂ O ₃ (焼結) | 3.0* | ジメチルジメトキシシラン +テトラエトキシシラン | 2 | 85* | 850 | — |
| | 5 | Y ₂ O ₃ (溶射) | 9.0* | テトラエトキシシラン | 1 | 91* | 2697 | — |
| | 6 | Al ₂ O ₃ (溶射) | 17.0* | テトライソプロポキシシラン | 3 | 98* | 3474 | — |
| | 7 | AlN (溶射) | 1.2* | テトライソプロポキシシラン | 2 | 73 | 240 | — |

* 本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

**拭き取りなし

【0047】

表 1 に示すように、本発明例 1 ～ 5 では、パーティクル数が 18 ～ 81 個 / ml と良好であった。以下、本発明例 1 および 3 についての SEM 像ならびに基材由来の元素および皮膜由来の元素の分布を示すと共に、皮膜由来の元素の分布から皮膜の面積率を求める手法を具体的に説明する。

【0048】

図 1 には、本発明例 1 の SEM 像ならびに Al (基材由来の元素) および Si (皮膜由来の元素) の X 線検出強度の最大値を基準とした分布を示し、図 2 には、本発明例 1 の SEM 像と、上記の手法に従って 2 区分化した Si (皮膜由来の元素) の分布とを示している。なお、図中 SL が SEM 像であり、Si が Si の分布、Al が Al の分布を示している。図 1, 2 の SEM 像並びに Al、Si の分布図は、同一部位かつ 1 : 1 で対応しているため、それぞれ重ね合わせが可能である。

【0049】

図 1 に示すように、本発明例 1 では、Al と Si とが補完関係となっており、基材表面と皮膜表面とが混在していることがわかる。また、図 2 に示すように、Si の分布における X 線検出強度の最大値は 240 であり、その 0.20 倍である 48 を閾値として 2 区分に分けたとき、X 線検出強度が閾値以上となる領域における面積率 (皮膜の面積率) は 16.0 % である。

【0050】

図 3 には、本発明例 3 の SEM 像ならびに Al (基材由来の元素) および Si (皮膜由来の元素) の X 線検出強度の最大値を基準とした分布を示し、図 4 には、本発明例 3 の SEM 像と、上記の手法に従って 2 区分化した Si (皮膜由来の元素) の分布とを示している。なお、図中 SL が SEM 像であり、Si が Si の分布、Al が Al の分布を示している。図 3, 4 の SEM 像並びに Al、Si の分布図は、同一部位かつ 1 : 1 で対応しているため、それぞれ重ね合わせが可能である。

【0051】

図 3 に示すように、本発明例 3 においても、Al と Si とが補完関係となっており、基材表面と皮膜表面とが混在していることがわかる。また、図 4 に示すように、Si の分布における X 線検出強度の最大値は 310 であり、その 0.20 倍である 62 を閾値として 2 区分に分けたとき、X 線検出強度が閾値以上となる領域における面積率 (皮膜の面積率

10

20

30

40

50

)は50.9%である。

【0052】

一方、比較例1は、アルミナを基材に用いた例であり、比較例2は、耐食性高いことが知られているイットリア(Y_2O_3)を基材に用いた例であるが、いずれも、皮膜を形成していないため、パーティクル数が多かった。また、全面に皮膜を形成した比較例3では、当初のパーティクル数は少ないものの、半導体製造装置のチャンバー部品として2時間使用すると剥離し、パーティクル数が急増した。比較例4～7は、いずれも基材に溶射セラミックスを用いたものであるが、いずれも気孔率が大きく、皮膜を形成させてもパーティクル数を減少させるには至らなかった。

【実施例2】

【0053】

表1に示す本発明例3および比較例1については、半導体製造装置プラズマ処理槽で使用する防着板として設置し、パーティクルの発生数をパーティクルカウンター(KLA Tencor社製SPI)を用いて調査した。調査は25枚のウエハーに対しプラズマ処理を行い、1、5、10、15、20および25枚目の計6枚のウエハーに対し、ウエハー上に存在する1 μ m以上のパーティクル数を測定した。その結果を表2に示す。また、本発明例3のセラミックス部材については、通常メンテナンス時に必要となる洗浄を5回を行い、再度実装置に取り付け、上記と同様の方法によりパーティクルの発生数を調査した。その結果を本発明例6として、表2に併記する。

【0054】

【表2】

表 2

| 区分 | #1 | #5 | #10 | #15 | #20 | #25 | 平均 |
|-------|----|----|-----|-----|-----|-----|------|
| 比較例1 | 8 | 12 | 20 | 21 | 22 | 18 | 16.8 |
| 本発明例3 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 1.0 |
| 本発明例6 | 0 | 1 | 6 | 9 | 4 | 0 | 3.3 |

【0055】

表2に示すように、比較例1のセラミックス部材では、いずれのウエハーにもパーティクルが平均で16.8個と多数付着していたが、本発明例3のセラミックス部材には、平均で1.0個とほとんど付着していなかった。また、5回の洗浄を実施した本発明例6のセラミックス部材においても、平均で3.3個と少なく、洗浄後にも本発明の効果が維持されることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明によれば、セラミックス焼結体が本来有する機能、即ち、優れた耐食性を発揮しつつ、焼成時、研削加工時などに発生し、セラミックス焼結体表面の気孔内などの微小空間に残存した微粒子またはマイクロクラックに起因して発生するパーティクルの飛散を防止することができる。従って、本発明の表面処理セラミックス部材は、例えば、半導体デバイス製造装置、液晶ディスプレイ製造装置、精密分析機器の加熱ユニットなどにおいて、高温雰囲気、処理ガス雰囲気またはプラズマ雰囲気に曝される部材に用いるのに最適である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明例1のSEM像ならびにAl(基材由来の元素)およびSi(皮膜由来の元素)の分布

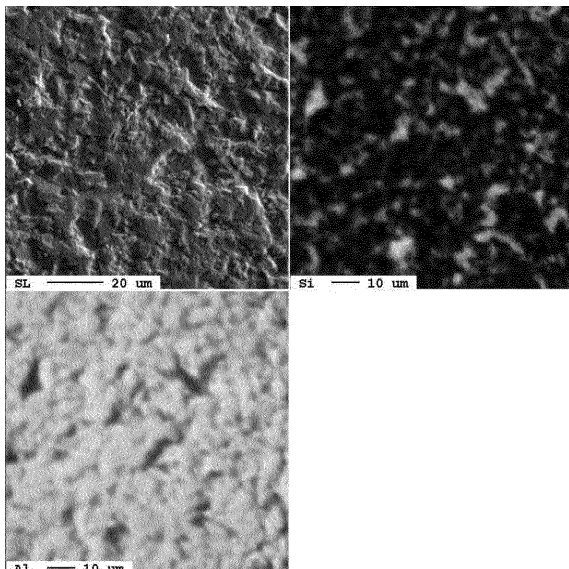
【図 2】本発明例 1 の S E M 像と、上記の手法に従って 2 区分化した S i（皮膜由来の元素）の分布

【図 3】本発明例 3 の S E M 像ならびに A l（基材由来の元素）および S i（皮膜由来の元素）の分布

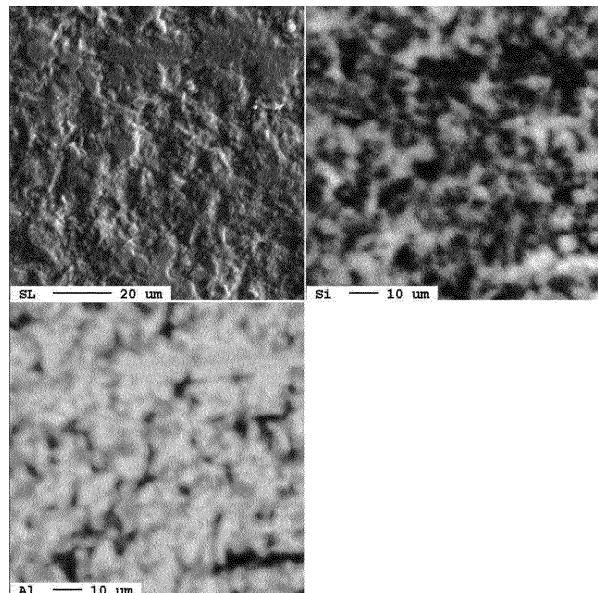
【図 4】本発明例 3 の S E M 像と、上記の手法に従って 2 区分化した S i（皮膜由来の元素）の分布

【図 5】従来のセラミックス部材および表面に定着材を被覆したセラミックス部材を半導体製造装置に適用した場合の使用時間とパーティクルの発生量との関係を示す図

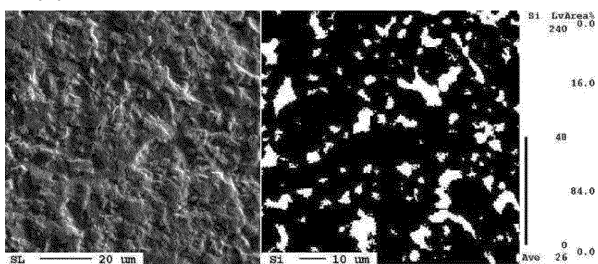
【図 1】



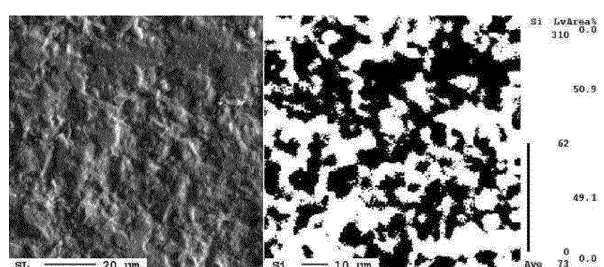
【図 3】



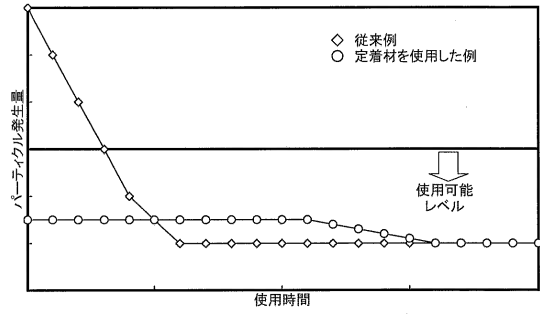
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 中野 賢明
静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4
場内 株式会社アルバック 富士裾野工
- (72)発明者 伊東 潤一
静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4
場内 株式会社アルバック 富士裾野工
- (72)発明者 平松 大典
静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4
場内 株式会社アルバック 富士裾野工
- (72)発明者 荒堀 忠久
東京都中央区京橋一丁目 4 番 1 4 号
クス内 株式会社フェローテックセラミッ
- (72)発明者 岡本 研
東京都中央区京橋一丁目 4 番 1 4 号
クス内 株式会社フェローテックセラミッ

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 1 2 7 2 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 3 7 6 6 0 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 0 0 7 3 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 3 / 1 2
C 2 3 C 2 6 / 0 0
C 0 4 B 4 1 / 8 0 - 9 1