

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/052010 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/44 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/073891
- (22) 国際出願日: 2015 年 8 月 25 日(25.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-198317 2014 年 9 月 29 日(29.09.2014) JP
特願 2015-131217 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015) JP
- (71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大友 恵(OOTOMO, Megumi); 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 健太郎(TAKAHASHI, Kentaro); 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 日▲高▼ 宣浩(HIDAKA, Nobuhiro); 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 釘本 弘訓(KUGIMOTO, Hironori); 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CORROSION-RESISTANT MEMBER, MEMBER FOR ELECTROSTATIC CHUCK, AND PROCESS FOR PRODUCING CORROSION-RESISTANT MEMBER

(54) 発明の名称: 耐食性部材、静電チャック用部材および耐食性部材の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a corrosion-resistant member that, when used as a member for an electrostatic chuck, can enhance the attraction force of the electrostatic chuck to which an electric field is being applied and that can weaken the residual attraction force of the electrostatic chuck at the time when application of the electric field was stopped; a member for electrostatic chucks; and a process for producing the corrosion-resistance member. This corrosion-resistant member comprises an oxide which contains samarium and aluminum and has a perovskite-type structure. This member for electrostatic chucks comprises this corrosion-resistant member. This process for producing the corrosion-resistant member comprises a step in which an aluminum oxide powder and a samarium oxide powder are mixed with a solvent to produce a slurry containing the aluminum oxide powder and samarium oxide powder, a step in which the slurry is dried to produce a mixture powder comprising the aluminum powder and samarium oxide powder and the mixture powder is molded to produce a molded object, and a step in which the molded object is burned to produce a sintered object.

(57) 要約: 本発明は、静電チャック用部材に使用した場合、電界を印加したときの静電チャックの吸着力を強くし、電界の印加を停止したときの静電チャックの残留吸着力を弱くすることができる耐食性部材、静電チャック用部材および耐食性部材の製造方法を提供する。本発明の耐食性部材は、サマリウムおよびアルミニウムを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物を含む。本発明の静電チャック用部材は本発明の耐食性部材を含む。本発明の耐食性部材の製造方法は、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒とを混合して、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含むスラリーを作製する工程、スラリーを乾燥して、アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含む混合粉末を作製し、該混合粉末を成形して成形体を作製する工程、および成形体を焼成して焼結体を作製する工程を含む。

WO 2016/052010 A1

明 細 書

発明の名称：

耐食性部材、静電チャック用部材および耐食性部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐食性部材、静電チャック用部材および耐食性部材の製造方法に関し、さらに詳しくは、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガスなどのハロゲン系腐食性ガスおよびこれらのプラズマに対して高い耐食性を有する耐食性部材、それを含む静電チャック用部材およびその耐食性部材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] IC、LSI、VLSIなどの半導体装置の製造ラインには、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガスなどのハロゲン系腐食性ガスおよびこれらのプラズマを用いる工程がある。これらの工程では、静電チャックにより固定された半導体ウエハに対して、たとえば、ドライエッチング、プラズマエッチング、クリーニングなどの処理が実施される。これらの処理には、 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、それらのガスのプラズマなどが使用される。これらの腐食性ガスやプラズマは腐食性が高いため、これらの腐食性ガスやプラズマによる静電チャックを構成する静電チャック用部材の腐食が問題となっている。そこで、従来は、静電チャック用部材に用いる耐食性材料として、イットリウム・アルミニウム・ガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、以下、YAGと略す) や、酸化イットリウム以外の希土類酸化物をYAGに添加したものなどが使用されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-315308号公報

特許文献2：特開2011-151336号公報

特許文献3：特開2012-94826号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1～3に記載されている耐食性部材は、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガスなどのハロゲン系腐食性ガスおよびこれらのプラズマに対して高い腐食性を有する。これらの耐食性部材は、とくに静電チャック用部材に使用されるので、腐食性が高いのみならず、静電チャック用部材として使用した場合、電界を印加したときの静電チャックの吸着力が強く、電界の印加を停止したときの静電チャックの残留吸着力が弱いことが重要である。そこで、本発明は、静電チャック用部材に使用した場合、電界を印加したときの静電チャックの吸着力を従来よりもさらに強くし、電界の印加を停止したときの静電チャックの残留吸着力を従来よりもさらに弱くすることができる耐食性部材、静電チャック用部材および耐食性部材の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

[0005] 従来、ペロブスカイト型化合物の多くは、正方晶、斜方晶、三方晶などの立方格子から歪んだ構造を有しているため、強誘電性を示し、強い電界が印加される静電チャック用部材の用途には不適當であると考えられていた。しかし、本発明者は、 SmAlO_3 は、斜方晶ペロブスカイト型構造（ LaAlO_3 型構造）であるにも関わらず、静電チャック用部材としての用途に好適であることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] サマリウムおよびアルミニウムを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物を含む耐食性部材。

[2] 上記耐食性部材における上記酸化物の割合は80体積%以上である上記[1]に記載の耐食性部材。

[3] 上記酸化物におけるサマリウム：アルミニウム（モル比）の範囲は、73：27～9：91である上記[1]または[2]に記載の耐食性部材。

〔４〕圧力が 0.5 Pa 未満である雰囲気中、 1 mm の厚さを有する耐食性部材に 2.0 kV の電圧を 60 秒間印加して、 1 インチのシリコンウエハを耐食性部材に吸着させた後、電圧の印加を止めたときの残留吸着力が $0.1 \sim 0.9\text{ kPa}$ である上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の耐食性部材。

〔５〕上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の耐食性部材を含む静電チャック用部材。

〔６〕酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒とを混合して、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含むスラリーを作製する工程、スラリーを乾燥して、アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含む混合粉末を作製し、該混合粉末を成形して成形体を作製する工程、および成形体を焼成して焼結体を作製する工程を含む耐食性部材の製造方法。

〔７〕焼結体をアニールする工程をさらに含む上記〔６〕に記載の耐食性部材の製造方法。

発明の効果

〔０００６〕 本発明によれば、静電チャック用部材に使用した場合、電界を印加したときの静電チャックの吸着力を強くし、電界の印加を停止したときの静電チャックの残留吸着力を弱くすることができる耐食性部材、静電チャック用部材および耐食性部材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔０００７〕〔図１〕図１は実施例１のＸ線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

〔０００８〕〔耐食性部材〕

本発明の耐食性部材は、サマリウムおよびアルミニウムを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物を含む。サマリウムおよびアルミニウムを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物は、たとえば、 SmAlO_3 である。

〔０００９〕 本発明の耐食性部材は、サマリウムおよびアルミニウムを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物であれば、他の元素を含んでもよい。しかし、この酸化物は、酸化物を構成する原子がサマリウム、アルミニウムおよび酸

素で大部分占められる酸化物であることが好ましい。

[0010] 上記酸化物におけるサマリウム：アルミニウム（モル比）の範囲は、好ましくは73：27～9：91であり、より好ましくは73：27～14：86であり、より好ましくは73：27～19：81であり、より好ましくは、73：27～26：74であり、より好ましくは73：27～35：65であり、さらに好ましくは65：35～40：60であり、とくに好ましくは60：40～45：55であり、さらに好ましくは60：40～47：53である。上記酸化物におけるサマリウム：アルミニウム（モル比）の範囲が73：27～9：91であると、上記酸化物の主要な構造をペロブスカイト型構造にすることができる。

[0011] 本発明の耐食性部材における上記酸化物の割合は、好ましくは80体積%以上であり、より好ましくは90体積%以上であり、さらに好ましくは95体積%以上である。耐食性部材における上記酸化物の割合が80体積%以上であると、耐食性部材の誘電率を高くすることができるとともに、本発明の耐食性部材を静電チャック用部材に使用した場合、電界を印加したときの静電チャックの吸着力を強くし、電界の印加を停止したときの静電チャックの残留吸着力を弱くすることができる。

[0012] 本発明の耐食性部材の40Hzの周波数における比誘電率は、好ましくは20以上であり、より好ましくは23以上であり、さらに好ましくは25以上である。本発明の耐食性部材における比誘電率が20以上であると、耐食性部材を静電チャック用部材に使用した場合、電界を印加したときの静電チャックの吸着力を強くすることができる。

[0013] 本発明の耐食性部材の曲げ強度は、好ましくは150MPa以上であり、より好ましくは160MPa以上であり、さらに好ましくは170MPa以上である。ここで、曲げ強度は、JIS R1601に準拠して、4点曲げ試験により測定した値である。耐食性部材の曲げ強度が150MPa以上であると、耐食性部材を静電チャック用部材として使用した場合、強度に関して実用上の問題は生じない。

[0014] 本発明の耐食性部材における相対密度は、好ましくは97%以上であり、より好ましくは97.5%以上であり、さらに好ましくは98%以上である。耐食性部材における相対密度が97%以上であると、耐食性部材の強度を高くし、耐食性部材の比誘電率を高くすることができる。また、耐食性部材中の気孔は誘電損失増大の原因となるので、耐食性部材における相対密度が97%以上であると、耐食性部材の誘電損失を低減することができる。

[0015] 圧力が0.5 Pa未満である雰囲気中、1 mmの厚さを有する耐食性部材に2.0 kVの電圧を印加して、1インチのシリコンウエハを、本発明の耐食性部材に吸着させたときの吸着力は、好ましくは10~30 kPaであり、より好ましくは12~30 kPaである。吸着力が10~30 kPaであると、本発明の耐食性部材を静電チャック用部材に使用することにより、シリコンウエハなどの基板を静電チャックに確実に固定させることができる。

[0016] 圧力が0.5 Pa未満である雰囲気中、1 mmの厚さを有する本発明の耐食性部材に2.0 kVの電圧を60秒間印加して、1インチのシリコンウエハを耐食性部材に吸着させた後、電圧の印加を止めたときの残留吸着力は、好ましくは0.1~0.9 kPaである。残留吸着力が0.1~0.9 kPaであると、本発明の耐食性部材を静電チャック用部材に使用することにより、シリコンウエハなどの基板の処理が終わった後、基板を静電チャックから容易に取り外すことができる。

[0017] [耐食性部材の製造方法]

本発明の耐食性部材の製造方法は、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒とを混合して、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含むスラリーを作製する工程（A）、スラリーを乾燥して、アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含む混合粉末を作製し、該混合粉末を成形して成形体を作製する工程（B）、および成形体を焼成して焼結体を作製する工程（C）を含む。

[0018] （工程（A））

工程（A）では、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒

とを混合して、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含むスラリーを作製する。酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の平均粒子径は、それぞれ、好ましくは $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の平均粒子径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であると、相対密度が高い耐食性部材を得ることができる。また、耐食性部材中のアルミニウムおよびサマリウムの偏析を抑制できる。また、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は、好ましくは $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。なお、平均粒子径は、1次粒子の平均粒子径であり、レーザー回折・散乱法により測定した体積平均粒子径である。

[0019] 酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末のBET比表面積は、好ましくは $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末のBET比表面積が $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であると、相対密度が高い耐食性部材を得ることができる。BET比表面積は、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積である。

[0020] 工程(A)で使用する溶媒には、たとえば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トルエン、キシレン、アセトン、塩化メチレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテルなどが挙げられる。好ましい溶媒は、水、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールからなる群から選択される少なくとも1種である。溶媒を用いて酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を混合するので、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を均一に混合することができる。

[0021] 酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒との混合に使用する装置は、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を均一に含むスラリーを作製できれば、とくに限定されない。酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒との混合に使用する装置には、たとえば、ボールミル、ビーズミル、ディスパーミル、ホモジナイザー、振動ミル、サンドグラインドミル、アトライター、超音波分散機、高圧分散機などが挙げられる。

[0022] (工程 (B))

工程 (B) では、上記スラリーを乾燥して、アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含む混合粉末を作製し、その混合粉末を成形して成形体を作製する。

[0023] アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末を含む混合粉末は、混合粉末の成形を容易にするために、顆粒状であることが好ましい。したがって、スラリーの乾燥は、スラリーを乾燥するとともに、顆粒を形成する方法で実施されることが好ましい。スラリーの乾燥には、たとえば、噴霧乾燥機、気流乾燥機、流体層などが使用される。混合粉末の顆粒を形成するために、ポリアクリル酸塩などの分散剤、ポリエチレングリコール系消泡剤などの消泡剤、ステアリン酸などの潤滑剤、ポリビニルアルコールなどの結合材、ポリエチレングリコールなどの可塑剤などをスラリーに添加してもよい。工程 (B) では、たとえば、得られた混合粉末を金型中で一軸プレスするか、またはゴム型中で静水圧プレスすることにより成形体を得る。

[0024] 結合材などの有機成分を顆粒状の混合粉末から除去するために、成形の前に、混合粉末を脱脂することが好ましい。混合粉末を脱脂する温度は、たとえば 50～600℃である。

[0025] (工程 (C))

工程 (C) では、成形体を焼成して焼結体を作製する。成形体を焼成するときの焼成温度は、好ましくは 1400～1800℃であり、より好ましくは 1450～1750℃であり、さらに好ましくは 1500～1700℃である。焼成温度が 1400～1800℃であると、緻密な焼結体を得ることができるとともに焼結体が溶融することを抑制することができる。上記焼成温度の焼成における焼成時間は、好ましくは 1～5 時間であり、より好ましくは 1～4 時間であり、さらに好ましくは 1.5～3 時間である。焼成時間が 1～5 時間であると、緻密な焼結体を得ることができるとともに、焼結体に異常粒成長が起こることを抑制することができる。大気中で成形体を焼成してもよいし、不活性ガス雰囲気中で成形体を焼成してもよい。

[0026] 成形体の焼成は、常圧焼成でもよいが、より緻密な焼結体を得ることができるという点で加圧焼成であることがより好ましい。加圧焼成には、たとえば熱間静水圧（HIP）焼成、ホットプレス（HP）一軸加圧焼成、超高压プレス（UHP）多軸加圧焼成などが挙げられる。加圧焼成により成形体を焼成するときの成形体への圧力は、たとえば10～40MPaである。

[0027] （アニールする工程（D））

本発明の耐食性部材の製造方法は、焼結体をアニールする工程（D）をさらに含んでもよい。これにより、焼結体中の酸素欠陥を少なくすることができる。なお、焼結体中に酸素欠陥が多いと、誘電率が高くなり吸着力は高くなるが、抵抗値が低下するので残留吸着力は高くなる。酸素欠陥を少なくすることを目的とすることから、焼結体のアニール処理は大気中で実施することが好ましい。アニール処理温度は、好ましくは1300～1600℃であり、より好ましくは1350～1550℃であり、さらに好ましくは1400～1500℃である。アニール処理温度が1300～1600℃であると、酸素欠陥を十分に減少させることができるとともに、吸着力が低減しすぎることを抑制できる。上記アニール処理温度におけるアニール処理時間は、好ましくは2～10時間であり、より好ましくは3～10時間である。アニール処理時間が2～10時間であると、酸素欠陥を十分に減少させることができるとともに吸着力が低減しすぎることを抑制できる。

[0028] [静電チャック用部材]

本発明の静電チャック用部材は本発明の耐食性部材を含む。静電チャック用部材は、たとえば、試料を静電吸着するための試料載置面を有する板状体と、その背面に設けられた静電吸着用内部電極層と、静電吸着用内部電極層を埋設する接着剤層と、接着剤層における板状体と反対側に設けられた絶縁性材料層とを有する。静電チャック部材における板状体の少なくとも試料載置面に、本発明の耐食性部材が使用される。

実施例

[0029] 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

らの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0030] 後述の実施例および比較例における測定および評価は以下のように行った。

(1) 原料粉体の平均粒子径

原料粉体を水中に分散させた後、粒度分布測定装置（（株）島津製作所製、SALD-2000J）を使用して原料粉体の平均粒子径を測定した。

(2) 耐食性部材の相対密度

アルキメデス法により、実施例および比較例で得られた耐食性部材の密度を測定し、下記式により求めた理論密度で、測定した密度を割り算して相対密度を算出した。

単位胞重量（g）＝酸化サマリウムアルミニウム結晶相の各単位胞重量×各結晶相のmol%

単位胞体積（cm³）＝酸化サマリウムアルミニウム結晶相の各単位胞体積×各結晶相のmol%

理論密度（g/cm³）＝単位胞重量／単位胞体積

なお、酸化サマリウムアルミニウムの各結晶相%のmol%は、原料粉体の仕込み量から算出した。

(3) 耐食性部材の結晶相の同定

粉末X線回折法により、実施例および比較例で得られた耐食性部材の結晶相の同定を行った。粉末X線回折には、X線回折装置（PANalytical社製、X'Pert PRO MPD）を使用した。

(4) 耐食性部材の比誘電率

実施例および比較例で得られた耐食性部材をφ48×1mmに加工した後、40MHzにおける耐食性部材の比誘電率を、充放電評価装置（東洋システム（株）製、TOSCAT-3000）を使用して測定した。

(5) 耐食性部材の吸着力

実施例および比較例で得られた耐食性部材を厚さ1.0mmに加工し、加工した耐食性部材とアルミナセラミックスとの間に電極を埋設した接着層を

形成して静電チャックを作製した。静電チャックの試料載置面温度を 25°C にし、 2.0 kV の電圧を電極に 60 秒間印加して、 1 インチのシリコンウエハを静電チャックに真空中 ($<0.5\text{ Pa}$) で吸着させた。そして、 1 インチのシリコンウエハに対する吸着力を測定した。測定はロードセルを用いた引き剥がしにより行い、そのとき発生した最大引き剥がし応力を吸着力とした。

(6) 耐食性部材の残留吸着力

実施例および比較例で得られた耐食性部材を厚さ 1.0 mm に加工し、加工した耐食性部材とアルミナセラムックスとの間に電極を埋設した接着層を形成して静電チャックを作製した。静電チャックの試料載置面温度を 25°C にし、 2.0 kV の電圧を電極に 60 秒間印加して、 1 インチのシリコンウエハを静電チャックに真空中 ($<0.5\text{ Pa}$) で吸着させた。その後、電圧の印加を停止し、電圧の印加を停止した直後の 1 インチのシリコンウエハに対する残留吸着力を測定した。測定はロードセルを用いた引き剥がしにより行い、そのとき発生した最大引き剥がし応力を残留吸着力とした。

(7) 耐食性部材の曲げ強度

JIS R1601 に準拠して、 4 点曲げ試験により実施例および比較例で得られた耐食性部材の曲げ強度を測定した。測定には曲げ試験器 ((株) 丸東製作所製、マルトー JIS 曲げ試験機 MZ-401) を使用した。

(8) 耐食性評価

実施例および比較例で得られた耐食性部材に (i) $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($2/2/16\text{ mL/分}$) および (ii) SF_6 (10 mL/分) のガス種を照射し、プラズマ暴露試験を行った。条件は真空度: 1 mTorr 、電極周波数: 2.5 GHz 、バイアス周波数: 13.56 MHz 、電圧: 3400 V 、電流: 1.8 A 、プラズマパワー: 420 W (CF_4) および 400 W (SF_6) であった。

暴露していない部分と暴露後の部分の表面粗さを測定し、その差からエッチングレートを算出した。

[0031] (実施例 1)

酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末 (大明化学工業 (株) 製、型番: TM-5D) および酸化サマリウム (Sm_2O_3) 粉末 (日本イットリウム (株) 製、型番: N-SM3CP) を表 1 に示す組成となるようにそれぞれ秤量した。秤量した酸化アルミニウム粉末と酸化サマリウム粉末および酸化アルミニウム粉末と酸化サマリウム粉末の合計した質量に対して 1 質量%の分散剤 (中京油脂 (株) 製、型番: D-735) を水の入ったビーカーに投入した。水の量は固形分が 30% になるように測りとってあった。次に、攪拌羽により湿式混合した後、ボールミルで分散させて、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末のスラリーを作製した。このスラリーの一部を採取して酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径の測定を行ったところ、 $0.541\ \mu m$ であった。

[0032] スプレードライヤー (日本ビュッヒ (株) 製、型番: B-290) を使用してこのスラリーを乾燥および造粒して、混合粉末の顆粒を作製した。この混合粉末の顆粒を $500^\circ C$ で 4 時間熱処理して脱脂した。次いで、この混合粉末を所定形状に成形した。そして、ホットプレス機 (富士電波工業 (株) 製、型番: ハイマルチ 5000) を使用して、 $1600^\circ C$ の焼成温度、2 時間の焼成時間、 $20\ MPa$ の圧力およびアルゴン中で成形体を加圧焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を $1480^\circ C$ のアニール温度および 3 時間のアニール時間でアニール処理を行い、実施例 1 の耐食性部材を作製した。

[0033] (実施例 2)

焼成温度を $1700^\circ C$ にした以外は、実施例 1 と同様な方法で実施例 2 の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は $0.662\ \mu m$ であった。

[0034] (実施例 3)

焼成温度を $1500^\circ C$ にした以外は、実施例 1 と同様な方法で実施例 3 の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は $0.578\ \mu m$ であった。

[0035] (実施例4)

焼成温度を1450℃にした以外は、実施例1と同様な方法で実施例4の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は0.521 μmであった。

[0036] (実施例5)

サマリウム：アルミニウム（モル比）を9：91にした以外は、実施例1と同様な方法で実施例5の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は0.552 μmであった。

[0037] (実施例6)

サマリウム：アルミニウム（モル比）を14：86にし、焼成温度を1400℃にした以外は、実施例1と同様な方法で実施例6の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は0.548 μmであった。

[0038] (実施例7)

サマリウム：アルミニウム（モル比）を19：81にした以外は、実施例1と同様な方法で実施例6の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は0.531 μmであった。

[0039] (実施例8)

サマリウム：アルミニウム（モル比）を26：74にし、焼成温度を1500℃にした以外は、実施例1と同様な方法で実施例8の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の平均粒子径は0.529 μmであった。

[0040] (実施例9)

サマリウム：アルミニウム（モル比）を47：53にし、焼成温度を1550℃にした以外は、実施例1と同様な方法で実施例8の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末の混合粉末の

平均粒子径は $0.520\mu\text{m}$ であった。

[0041] (比較例 1)

酸化サマリウム粉末の代わりに酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末 (日本イットリウム (株) 製、型番: Y T 3 S) を使用した以外は、実施例 1 と同様な方法で比較例 1 の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化イットリウム粉末の混合粉末のスラリーの一部を採取して酸化アルミニウム粉末および酸化イットリウム粉末の混合粉末の平均粒子径の測定を行ったところ、 $0.674\mu\text{m}$ であった。

[0042] (比較例 2)

酸化サマリウム粉末の代わりに酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末 (日本イットリウム (株) 製、型番: Y T 3 S) を使用し、酸化アルミニウム粉末および酸化イットリウム粉末を表 1 に示す組成となるようにそれぞれ秤量した以外は、実施例 1 と同様な方法で比較例 2 の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末および酸化イットリウム粉末の混合粉末のスラリーの一部を採取して酸化アルミニウム粉末および酸化イットリウム粉末の混合粉末の平均粒子径の測定を行ったところ、 $0.564\mu\text{m}$ であった。

[0043] (比較例 3)

酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末に加えて酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末 (日本イットリウム (株) 製、型番: Y T 3 S) をさらに使用し、酸化アルミニウム粉末、酸化サマリウム粉末および酸化イットリウム粉末を表 1 に示す組成となるようにそれぞれ秤量した以外は、実施例 1 と同様な方法で比較例 3 の耐食性部材を作製した。なお、酸化アルミニウム粉末、酸化サマリウム粉末および酸化イットリウム粉末の混合粉末のスラリーの一部を採取して酸化アルミニウム粉末、酸化サマリウムおよび酸化イットリウム粉末の混合粉末の平均粒子径の測定を行ったところ、 $0.775\mu\text{m}$ であった。

[0044] 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3 で得られた耐食性部材の結晶相を同定するために測定された X 線回折パターンの一例として実施例 1 の X 線回折パタ

ーンを図 1 に示す。実施例 1 ～ 4 および比較例 1 で得られた耐食性部材の結晶構造はペロブスカイト型構造であったのに対し、比較例 2 および 3 で得られた耐食性部材の結晶構造はガーネット構造であった。

[0045] 実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 3 で得られた耐食性部材の評価結果を表 1 ～ 3 に示す。

[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
原料組成／モル比	0.50Sm ₂ O ₃ ・ 0.50Al ₂ O ₃	0.50Sm ₂ O ₃ ・ 0.50Al ₂ O ₃	0.50Sm ₂ O ₃ ・ 0.50Al ₂ O ₃	0.50Sm ₂ O ₃ ・ 0.50Al ₂ O ₃
焼結体の結晶組成	SmAlO ₃	SmAlO ₃	SmAlO ₃	SmAlO ₃
焼結体の結晶構造	ペロブスカイト	ペロブスカイト	ペロブスカイト	ペロブスカイト
焼成温度／(°C)	1600	1700	1500	1450
相対密度／(%)	98	98.7	97.5	97.3
比誘電率／40MHz	45.1	30.5	27.2	25.5
吸着力(+)／(kPa)	28.5	20.2	14.5	12.5
吸着力(-)／(kPa)	28.8	19	14.3	13
残留吸着力(+)／ ／(kPa)	0.8	0.9	0.7	0.7
残留吸着力(-)／ ／(kPa)	0.7	0.8	0.7	0.7
曲げ強度／(MPa)	200	180	190	170
耐食性評価 エッチングレート／(μm/hr) ((CF ₄ /O ₂) Ar)	0.02	0.02	0.03	0.04
耐食性評価 エッチングレート／(μm/hr) (SF ₆ /Ar)	0.52	0.5	0.55	0.6

[0046]

[表2]

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
原料組成／モル比	0.09Sm ₂ O ₃ ・ 0.91Al ₂ O ₃	0.14Sm ₂ O ₃ ・ 0.86Al ₂ O ₃	0.19Sm ₂ O ₃ ・ 0.81Al ₂ O ₃	0.26Sm ₂ O ₃ ・ 0.74Al ₂ O ₃	0.47Sm ₂ O ₃ ・ 0.53Al ₂ O ₃
焼結体の結晶組成	SmAlO ₃	SmAlO ₃	SmAlO ₃	SmAlO ₃	SmAlO ₃
焼結体の結晶構造	ペロブスカイト	ペロブスカイト	ペロブスカイト	ペロブスカイト	ペロブスカイト
焼成温度／(℃)	1600	1400	1600	1500	1550
相対密度／(%)	98.1	97	98.5	98.3	98.2
比誘電率／40MHz	31	36	39	42	47
吸着力(+)／(kPa)	19.1	23.1	23.5	25.1	27.8
吸着力(−)／(kPa)	19.5	21.1	22.3	25.2	27.4
残留吸着力(+)／ ／(kPa)	0.9	0.7	0.7	0.9	0.8
残留吸着力(−)／ ／(kPa)	0.8	0.7	0.7	0.8	0.9
曲げ強度／(MPa)	324	298	269	258	215
耐食性評価 エッチングレート／(μm/hr) (CF ₄ /O ₂ Ar)	0.09	0.08	0.07	0.05	0.04
耐食性評価 エッチングレート／(μm/hr) (SF ₆ /Ar)	1.5	1.3	1	0.8	0.7

[0047] [表3]

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
原料組成／モル比	Y ₂ O ₃ ・Al ₂ O ₃	3Y ₂ O ₃ ・5Al ₂ O ₃	0.1Sm ₂ O ₃ ・2.9Y ₂ O ₃ ・5Al ₂ O ₃
焼結体の結晶組成	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sm _{0.1} Y _{2.9} Al ₅ O ₁₂
焼結体の結晶構造	ペロブスカイト	ガーネット	ガーネット
焼成温度／(℃)	1600	1600	1600
相対密度／(%)	97.3	97.5	97.2
比誘電率／40MHz	16.7	13	12
吸着力(+)／(kPa)	4.3	9.7	5.1
吸着力(−)／(kPa)	4.9	11.6	5.7
残留吸着力(+)／ ／(kPa)	1	1	2.3
残留吸着力(−)／ ／(kPa)	1.1	1	2.1
曲げ強度／(MPa)	175	160	107
耐食性評価 エッチングレート／(μm/hr) (CF ₄ /O ₂ Ar)	0.14	0.3	0.26
耐食性評価 エッチングレート／(μm/hr) (SF ₆ /Ar)	0.52	0.8	0.501

[0048] 表 1 ～ 3 に示すように実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 3 で得られた耐食性部材の相対密度は、すべて 97 % 以上であり、実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 3 で得られた耐食性部材は緻密な焼結体であることがわかった。また、これらの耐食性部材は良好な耐食性を有していた。

実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材の比誘電率は比較例 1 ～ 3 で得られた耐食性部材の比誘電率に比べて高かった。これらの結果は、ペロブスカイト型構造はガーネット構造よりも分極が起こりやすいことと、サマリウムイオン半径はイットリウムイオン半径よりも大きいことと分極が大きいこととによると予想される。

一方、実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材の吸着力は比較例 1 ～ 3 で得られた耐食性部材の吸着力よりも大きかった。これより、実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材を静電チャック用部材として使用することにより、シリコンウエハなどの基板を静電チャックにより確実に固定できることがわかった。

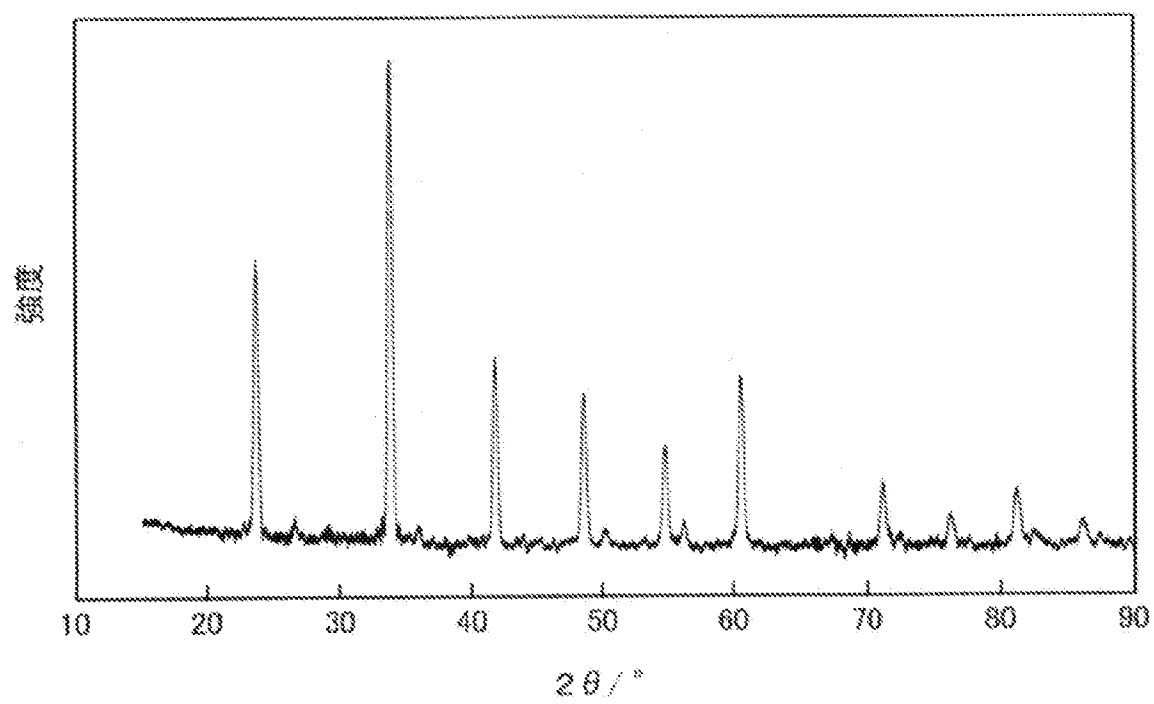
また、実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材の残留吸着力は比較例 1 ～ 3 で得られた耐食性部材の残留吸着力よりも小さかった。これより、実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材を静電チャック用部材として使用することにより、所定の処理が終わった後、シリコンウエハなどの基板を静電チャックからより容易に取り外せることがわかった。

実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材の曲げ強度は比較例 2 および 3 で得られた耐食性部材の曲げ強度よりも強かった。これより、実施例 1 ～ 9 で得られた耐食性部材を静電チャック用部材として使用することにより、静電チャックの強度を高くすることができるとわかった。

請求の範囲

- [請求項1] サマリウムおよびアルミニウムを含み、ペロブスカイト型構造を有する酸化物を含む耐食性部材。
- [請求項2] 前記耐食性部材における前記酸化物の割合は80体積%以上である請求項1に記載の耐食性部材。
- [請求項3] 前記酸化物におけるサマリウム：アルミニウム（モル比）の範囲は、73：27～9：91である請求項1または2に記載の耐食性部材。
- [請求項4] 圧力が0.5Pa未満である雰囲気中で、1mmの厚さを有する前記耐食性部材に2.0kVの電圧を60秒間印加して、1インチのシリコンウエハを前記耐食性部材に吸着させた後、電圧の印加を止めたときの残留吸着力が0.1～0.9kPaである請求項1～3のいずれか1項に記載の耐食性部材。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の耐食性部材を含む静電チャック用部材。
- [請求項6] 酸化アルミニウム粉末および酸化サマリウム粉末と溶媒とを混合して、前記酸化アルミニウム粉末および前記酸化サマリウム粉末を含むスラリーを作製する工程、
前記スラリーを乾燥して、前記アルミニウム粉末および前記酸化サマリウム粉末を含む混合粉末を作製し、該混合粉末を成形して成形体を作製する工程、および
前記成形体を焼成して焼結体を作製する工程を含む耐食性部材の製造方法。
- [請求項7] 前記焼結体をアニールする工程をさらに含む請求項6に記載の耐食性部材の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/44(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i,
H01L21/683(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/44, C04B35/50, H01L21/3065, H01L21/683

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-094826 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; table 1, example 11; paragraphs [0041], [0047], [0051] (Family: none)	1-5 5
X Y	JP 63-236213 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 03 October 1988 (03.10.1988), claims; table 4, sample no.3; page 2, lower left column (Family: none)	1-3, 6 4, 5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October 2015 (28.10.15)

Date of mailing of the international search report
10 November 2015 (10.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-297136 A (Taiheiyo Cement Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; paragraphs [0004], [0031] (Family: none)	4, 7
P, X	WO 2015/056702 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; table 1, comparative example 1; paragraph [0066] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/44(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/683(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/44, C04B35/50, H01L21/3065, H01L21/683

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2012-094826 A（住友大阪セメント株式会社）2012.05.17, 特許請求の範囲, 表1 実施例11, [0041], [0047], [0051]（ファミリーなし）	1-5 5
X Y	JP 63-236213 A（住友金属鉱山株式会社）1988.10.03, 特許請求の範囲, 第4表試料番号3, 2頁左下欄（ファミリーなし）	1-3, 6 4, 5, 7
Y	JP 2008-297136 A（太平洋セメント株式会社）2008.12.11, 特許請求の範囲, [0004], [0031]（ファミリーなし）	4, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	W0 2015/056702 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2015.04.23, 特許 請求の範囲, 表 1 比較例 1, [0 0 6 6] (ファミリーなし)	1-6