

(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
2010年3月4日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/024353 A1

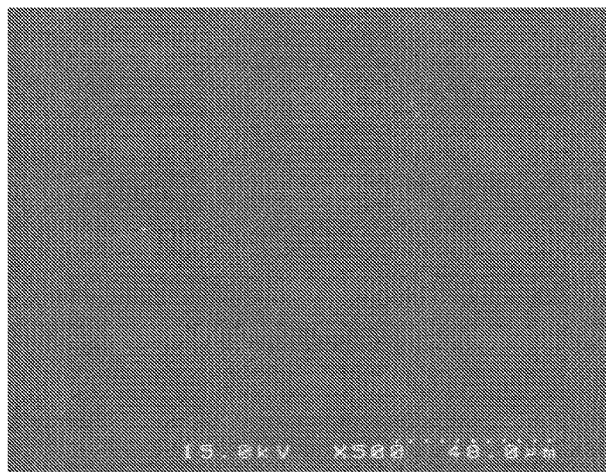
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/50 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065001
- (22) 国際出願日: 2009年8月27日(27.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-219314 2008年8月28日(28.08.2008) JP
特願 2009-197028 2009年8月27日(27.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TOTO株式会社(TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井出 貴之 (IDE, Takayuki) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 安藤 正美 (ANDO, Masami) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 有光 宏美 (ARIMITSU, Hiromi)
- [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 日向寺 雅彦, 外 (HYUGAJI, Masahiko et al.); 〒2310015 神奈川県横浜市中区尾上町1丁目4番1号 関内S Tビル Kanagawa (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: CORROSION-RESISTANT MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 耐蝕性部材およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a corrosion-resistant member comprising a ceramic member which is mainly composed of yttrium oxide, contains a cerium element, and can be produced by burning in a non-oxidative atmosphere. The corrosion-resistant member has high corrosion-resistant properties and comprises a ceramic member having a low volume resistivity.

(57) 要約: 本発明の一実施形態においては、酸化イットリウムを主成分とし、セリウムの元素を含有し、非酸化雰囲気での焼成により得られるセラミック部材からなる耐蝕性部材とすることで、高い耐蝕特性を有し、体積抵抗率が低いセラミック部材からなる耐蝕性部材を提供できるようになる。



WO 2010/024353 A1

WO 2010/024353 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

明 細 書

発明の名称：耐蝕性部材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明の態様は、一般に、耐蝕性部材およびその製造方法に係り、高い耐蝕特性を有し、体積抵抗率が低いセラミック部材からなる耐蝕性部材に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体製造装置用部材等に用いる耐蝕性と導電性の双方を有する材料として、高い耐プラズマ特性を有する酸化イットリウムを用いたセラミック部材が検討されてきた。酸化イットリウムは絶縁体である。この酸化イットリウムに導電性を示す物質を添加すると、その体積抵抗率が低下することが知られている。

[0003] 特許文献1には、酸化イットリウムにSiCを2～30wt%添加し、ホットプレスを用いて焼結することで $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となることが記載されている。

[0004] また、特許文献2には、酸化イットリウムに TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) を1～15wt%添加し、酸化雰囲気焼成後にカーボンを主成分とする物質を接触させ、不活性ガスまたは還元雰囲気焼成あるいはHIP処理を行うことで $10^5 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となることが記載されている。

[0005] 特許文献3には、酸化イットリウムに金属イットリウム、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの何れか一種を0.5～10wt%添加し、不活性加圧雰囲気焼成を行い $10^{-2} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ となることが記載されている。

[0006] 特許文献4には、酸化イットリウムにランタノイド酸化物を5質量%以下添加してなる耐蝕性部材の製造方法が記載されている。

[0007] 一方、本出願人は、酸化イットリウム粉末に対し焼結助剤としてほう素化合物を添加することにより、 $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成し、緻密体が得ら

れることを開示している（例えば、特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2006-069843号公報
特許文献2：特開2001-089229号公報
特許文献3：特開2005-206402号公報
特許文献4：特開2005-335991号公報
特許文献5：特開2007-45700号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献1～3の製法は、低抵抗の酸化イットリウムが得られるが、金属、炭素材料、 SiC や TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) を添加する製法である。炭素などの難焼結物質を導電物質として利用する場合には、高温や高圧下での熱処理が必要となり、作製時間の増加およびコスト高となってしまう。金属などの導電性物質を添加した場合には、添加物した金属成分が酸化し、導電性が失われないようにするために、煩雑な調合工程や特殊な雰囲気での焼成工程を必要とし、作製時間の増加およびコスト高となってしまう。
- [0010] 導電性物質の添加により得られる低抵抗セラミックスの微細構造は、高抵抗の絶縁相中に低抵抗の導電相や導体導電相が点在する構造もしくはネットワークを形成する構造であり、これら導電相は、プラズマ照射による腐食環境下ではプラズマの集中が部材の局所で発生し、選択的に浸食が進行する懸念がある。
- [0011] 本発明の態様は、耐蝕性部材及びその製造方法に係り、高い耐蝕特性を有し、体積抵抗率が低いセラミック部材からなる耐蝕性部材を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0012] 前記目的を達成するために、本発明の一実施形態においては、酸化イット

リウムを主成分とし、セリウムの元素を含有し、非酸化雰囲気での焼成により得られるセラミック部材からなる耐蝕性部材とすることができる。

[0013] 本発明の好ましい形態においては、セラミック部材において、イットリウム酸化物中に含まれるセリウム元素が酸化物換算で5重量%以上、60重量%以下である耐蝕性部材とすることができる。

[0014] 本発明の好ましい形態においては、セラミック部材において、体積抵抗率が室温において $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である耐蝕性部材とすることができる。

[0015] 本発明の好ましい形態においては、セラミック部材において、その焼成体表面におけるX線回折により得られる最強ピーク位置（ 2θ ）は下記リファレンスの粉末X線回折により得られる最強ピーク位置（ 2θ ）よりも低角度側にシフトしている耐蝕性部材とすることができる。（ただし、上記リファレンスは酸化雰囲気焼成により立方晶酸化イットリウムに立方晶酸化セリウムが固溶した固溶体を粉砕して得られた粉末である。）

本発明の他の実施形態においては、酸化イットリウムに酸化セリウムを5重量%以上、60重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、非酸化雰囲気下において 1300°C 以上 1800°C 以下で焼成することによって耐蝕性部材を製造することができる。

[0016] 本発明の他の実施形態においては、酸化イットリウムにセリウム化合物をセリウムの酸化物換算で5重量%以上、60重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、酸化雰囲気下において 1300°C 以上 1800°C 以下で焼成した後、非酸化雰囲気下で 1300°C 以上 1800°C 以下の温度で熱処理することによって耐蝕性部材を製造することができる。

[0017] 本発明の他の実施形態においては、酸化イットリウムに酸化セリウムを5重量%以上、60重量%以下、ほう素化合物を酸化ほう素換算で0.02重量%以上、10重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、非酸化雰囲気下において 1300°C 以上 1600°C 以下で焼成することによって耐蝕性部材を製造することができる。

[0018] 本発明の他の実施形態においては、酸化イットリウムにセリウム化合物をセリウムの酸化物換算で5重量%以上、60重量%以下、ほう素化合物を酸化ほう素換算で0.02重量%以上、10重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、酸化雰囲気下において1300℃以上1600℃以下で焼成した後、非酸化雰囲気下で1300℃以上1600℃以下の温度で熱処理することによって耐蝕性部材を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施例による耐蝕性部材の電子顕微鏡写真を示した図である。

[図2]本発明の一実施例による耐蝕性部材の検知角度 $2\theta = 28 \sim 30^\circ$ におけるX線回折プロファイルを示した図である。

発明を実施するため最良の形態

[0020] 以下、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明する。

本件で使用する語句の説明を以下に行う。

[0021] (密度)

本発明における密度とは、見かけ密度をさす。具体的には、試料の質量を外容積から開気孔を除いた容積で除した値であり、アルキメデス法により測定を行った。

[0022] (アルキメデス法)

本発明におけるアルキメデス法とは、JIS規格(JIS R1634)に示される密度測定方法である。飽水方法は真空法、媒液には蒸留水を用いて測定を行った。気孔率の算出方法もJIS R 1634に従って行った。

[0023] (低抵抗)

酸化イットリウム焼成体の体積抵抗率は、室温(25℃)において $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。本発明における低抵抗とは、絶縁材料である酸化イットリウムの体積抵抗率を意図的に変化できる $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となった性質を低抵抗と定義した。

[0024] (体積抵抗率)

本発明における体積抵抗率とは、JIS規格(JIS C 2141)に示される試験材料の電気抵抗を単位体積当りに換算した値である。室温(25℃)における体積抵抗率を三端子法により測定した。

[0025] (酸化雰囲気)

本発明における酸化雰囲気とは、酸素を含む雰囲気であり、大気雰囲気や酸素濃度を制御した雰囲気のことである。

[0026] (非酸化雰囲気)

本発明における非酸化雰囲気とは、還元雰囲気および不活性雰囲気をいう。具体的には、還元雰囲気とは、COやH₂のような還元ガス種を含む雰囲気であり、不活性雰囲気とは、N₂やArなどの不活性ガスを導入して加熱する場合の雰囲気である。

[0027] (X線回折プロファイル)

本発明におけるX線回折プロファイルとは、試料にCu管球を用いてCu K α 線のX線を照射し、回折された回折X線を検知した角度(2 θ)を横軸に、回折強度を縦軸にとったチャート図をさす。本発明では、この検知した角度(2 θ)をピーク位置とし、最強ピークを、回折したX線の検知強度が最も高いピークとした。

[0028] (X線回折ピーク位置の低角度側へのシフト)

本発明におけるX線回折ピーク位置の低角度側へのシフトとは、酸化イットリウムを主成分とし、焼成により得られるセラミック部材の表面におけるX線回折の2 θ が下記リファレンスの粉末X線回折の2 θ よりも低角度側にシフトしていることさす。(ただし、上記リファレンスは酸化雰囲気焼成により立方晶酸化イットリウム: JCPDFカード00-041-1105に立方晶酸化セリウム: JCPDFカード01-071-4807が固溶した固溶体を粉砕して得られた粉末である。)

次に本発明の一実施形態について記載する。

[0029] (混合・原料粉末)

原料に酸化物を用いる場合には、ボールミルのようなセラミックスの製造工程で利用される混合方法を用いて原料を混合する。酸化イットリウム原料粉末の粒子径に制限はないが、平均 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。下限値の制限はないが、成形性の低下があることから、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。酸化セリウム原料粉末の粒子径においても制限はないが、平均 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。下限値の制限はないが、成形性の低下があることから、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。ボールミルのような粉砕工程を伴う混合方法は、粒子径を細かくするだけでなく粗大粒子を粉砕する効果があり、均質で微細な粒子からなるセラミック部材を得るには好ましい。

[0030] 酸化雰囲気中でセリウムの酸化物となる原料粉末に硝酸セリウムのような水溶性化合物を用いた場合、セリウム化合物の水溶液に酸化イットリウム原料を投入し、湿式混合したスラリーを酸化雰囲気中で焼成し、必要に応じて解砕工程を行うことで、酸化セリウムが均質に分散した酸化イットリウム-酸化セリウム原料粉末が得られ、これを原料粉末とすることができる。

[0031] (成形)

本発明の実施形態における成形方法は、造粒した粉末をプレス成形やCIPなどの乾式成形方法により成形体を得ることができる。成形は乾式成形に限らず、押し出し成形、射出成形、シート成形、鋳込み成形、ゲルキャスト成形などの成形方法を利用して成形体を得ることができる。乾式成形の場合、バインダーを加えてスプレードライヤーなどを利用し、顆粒にし利用できる。

[0032] (焼成)

本発明の一実施形態において、焼成は酸化雰囲気中で 1300°C 以上 1800°C 以下の焼成が可能であり、SiC発熱体やカンタル発熱体を有する電気炉での焼成が可能である。酸化雰囲気焼成後は、 1300°C 以上 1800°C 以下の温度で非酸化雰囲気下の熱処理を施すことにより、セラミック部材が得られる。得られたセラミック部材は必要に応じてHIP処理を施すことが

できる。これにより、開気孔率が0%以上、0.1%未満、より好ましくは0.05%未満となり、緻密質セラミック部材を得ることができる。

[0033] 本発明の一実施形態において、前記酸化雰囲気気の焼成後における非酸化雰囲気気の焼成工程を、HIP処理とすることで、本発明のセラミック部材を得ることが可能である。非酸化雰囲気気焼成を省略し、HIP処理としても、前記焼成体と同等のセラミック部材が得られる。HIP処理後のセラミック部材は、開気孔率が0%以上、0.1%未満、より好ましくは0.05%未満となり、緻密質セラミック部材を得ることができる。

[0034] 本発明の一実施形態において、焼成は非酸化雰囲気気で1300℃以上1800℃以下の焼成が可能である。非酸化雰囲気気の焼成により、本発明の一実施形態のセラミック部材が得られる。得られたセラミック部材は必要に応じてHIP処理を施すことができる。これにより、開気孔率が0%以上、0.1%未満、より好ましくは0.05%未満となり、緻密質セラミック部材を得ることができる。

[0035] 酸化イットリウムに添加するセリウム化合物としては、三酸化二セリウム(Ce_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、塩化セリウム、硝酸セリウムのアンモニウム塩、三硝酸セリウムの水和物、水酸化セリウム、炭酸セリウム、ほう化セリウム、しゅう酸セリウム、酢酸セリウムなど、酸化雰囲気気による焼成の過程で酸化物になるセリウム化合物が利用可能であり、酸化セリウムが好適に利用できる。

[0036] 焼結性を高めるために、原料セラミック中にほう素化合物を添加した場合には、焼成中にほう素化合物が蒸散しやすいことから、マッフル等を施し焼成することが好ましい。ほう素化合物は焼成の過程で Y_3BO_6 を形成し、1100～1600℃の温度で液相を形成し焼結を促進する。

[0037] ほう素化合物を添加した場合には、1100～1600℃の温度範囲で液相が生成する為、焼成温度は1300℃以上1600℃以下、好ましくは1400℃以上1550℃以下の温度領域で焼成することが好ましい。焼成時間は0.5～8時間の間で選択することができる。

- [0038] ほう素化合物を添加した場合においても、成形、脱脂後、酸化雰囲気焼成により焼成体を得た後、 N_2 やArやCO、 H_2 などの非酸化雰囲気での熱処理を行うことで、所望のセラミック部材を得ることができる。また、成形後、窒素やアルゴン、水素などの雰囲気焼成や真空中の焼成により所望のセラミック部材が得られる。
- [0039] 得られたセラミック焼結体はHIP処理を施すことができる。これにより、開気孔率が0%以上、0.1%未満、より好ましくは0.05%未満となり、緻密質セラミック部材を得ることができる。
- [0040] 前記 Y_3BO_6 結晶を生成するほう素化合物としては、酸化ほう素に限らず、ほう酸、窒化ほう素、炭化ほう素、 YBO_3 、 Y_3BO_6 等のほう素化合物が利用可能であり、中でも酸化ほう素、ほう酸、 YBO_3 が好適に利用できる。
- [0041] このような製造方法により得られた焼成体の特異性について説明する。
- [0042] 酸化イットリウムと酸化セリウムを混合し、大気焼成した場合、酸化イットリウムと酸化セリウムは1つの結晶相となることが確認された。この結晶相は室温で $1 \times 10^{15} \Omega \cdot cm$ 以上の高い体積抵抗率を有する。しかし、非酸化雰囲気焼成で得られる焼成体もしくは大気焼成で得られた焼結体を非酸化雰囲気処理することで、大気焼成で得られる結晶相のピーク位置が低角度側にシフトすることを確認した。ピークシフトした焼成体は低抵抗を発現することを見出した。
- [0043] 大気焼成で得られる結晶相のピーク位置より格子定数を算出すると、酸化イットリウムと酸化セリウムの格子定数の割合に応じた格子定数であることが確認された。
- [0044] 一方、非酸化雰囲気で焼成した試料の格子定数は、大気焼成で得られる格子定数より大きい値が算出された。この格子の変化がピークシフトとなって確認されたと推測している。格子の変化によりピークシフトが発現しているため、本提案のピークシフトの現象は最強ピークに制限されるものではない。
- [0045] 本発明により得られる耐食性部材は、チャンバー、ベルジャー、サセプタ

一、クランプリング、フォーカスリング、キャプチャーリング、シャドーリング、絶縁リング、ライナー、ダミーウェーハ、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、半導体ウェーハを支持するためのリフトピン、シャワー板、バッフル板、ベローズカバー、上部電極、下部電極、チャンバー内部の部材固定用のネジ、ネジキャップ、ロボットアームなどのプラズマ雰囲気曝される半導体または液晶製造装置用部材に利用することができる。例えばチャンバーやベルジャーであれば、プラズマ照射が行われる内壁面に利用され、フォーカスリングやキャプチャーリングであれば、プラズマ雰囲気に接する面に利用できる。またその他の部材もプラズマ雰囲気に曝される面に利用することができる。

[0046] さらに、本発明の耐食性部材は、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の体積抵抗率を有するため、半導体ウェーハや石英ウェーハに微細な加工を施すエッチング装置などのジョンセンラーベック型静電チャックに利用することが可能である。

[0047] また、本発明の耐食性部材は、フッ化水素等の腐食溶液や腐食ガス等を搬送するための搬送管等の腐食防止用部材や、腐食溶液を用いた化学的処理等を行う際に使用する坩堝等を利用することができる。

[0048] 本発明の一実施形態に係る耐蝕性部材は、酸化イットリウムとセリウム元素からなるセラミック部材であって、添加したセリウム元素は、酸化イットリウムの粒界や三重点に単独で存在するのではないため、酸化イットリウムの耐蝕性を損なうことなく、高いプラズマ耐性を有するセラミック部材が得られる。

[0049] (実施例 1)

原料として酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3 : 平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 、比表面積 $11 \sim 15 \text{ g/cm}^2$) と酸化セリウム (CeO_2 : 平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ 、比表面積約 20 g/cm^2) を用意し、酸化セリウム添加量を 5 重量%とし、酸化ほう素粉末 (試薬) 添加量を 1 重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライ

ヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体を得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1480℃で焼成した。得られた焼成体は、100MPaのアルゴン雰囲気中で1500℃2時間のHIP処理を施した。

[0050] (実施例2)

原料として酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3 : 平均粒子径 $1\mu m$ 、比表面積 $11\sim 15 g/cm^2$) と酸化セリウム (CeO_2 : 平均粒子径 $0.6\mu m$ 、比表面積約 $20 g/cm^2$) を用意し、酸化セリウム添加量を10重量%とし、酸化ほう素粉末 (試薬) 添加量を1重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体を得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1480℃で焼成した。得られた焼成体は、100MPaのアルゴン雰囲気中で1500℃2時間のHIP処理を施した。

[0051] (実施例3)

原料として酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3 : 平均粒子径 $1\mu m$ 、比表面積 $11\sim 15 g/cm^2$) と酸化セリウム (CeO_2 : 平均粒子径 $0.6\mu m$ 、比表面積約 $20 g/cm^2$) を用意し、酸化セリウム添加量を20重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体を得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。得られた焼成体は、100MPaのアルゴン雰囲気中で1500℃2時間のHIP処理を施した。

[0052] (実施例4)

原料として酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3 : 平均粒子径 $1\ \mu m$ 、比表面積 $11 \sim 15\ g/cm^2$) と酸化セリウム (CeO_2 : 平均粒子径 $0.6\ \mu m$ 、比表面積約 $20\ g/cm^2$) を用意し、酸化セリウム添加量を 40 重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中 $1650^\circ C$ で焼成した。得られた焼成体は、 $100\ MPa$ のアルゴン雰囲気中で $1500^\circ C$ 2時間のHIP処理を施した。

[0053] (実施例5)

原料として酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3 : 平均粒子径 $1\ \mu m$ 、比表面積 $11 \sim 15\ g/cm^2$) と酸化セリウム (CeO_2 : 平均粒子径 $0.6\ \mu m$ 、比表面積約 $20\ g/cm^2$) を用意し、酸化セリウム添加量を 60 重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中 $1650^\circ C$ で焼成した。得られた焼成体は、 $100\ MPa$ のアルゴン雰囲気中で $1500^\circ C$ 2時間のHIP処理を施した。

[0054] (実施例6)

原料として酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3 : 平均粒子径 $1\ \mu m$ 、比表面積 $11 \sim 15\ g/cm^2$) と酸化セリウム (CeO_2 : 平均粒子径 $0.6\ \mu m$ 、比表面積約 $20\ g/cm^2$) を用意し、酸化セリウム添加量を 5 重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒

とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。得られた焼成体は、100MPaのアルゴン雰囲気中で1500℃2時間のHIP処理を施した。

[0055] (実施例7)

原料として酸化イットリウム粉末(Y_2O_3 : 平均粒子径1 μm 、比表面積11~15 g/cm^2)と酸化セリウム(CeO_2 : 平均粒子径0.6 μm 、比表面積約20 g/cm^2)を用意し、酸化セリウム添加量を15重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉砕攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。得られた焼成体は、100MPaのアルゴン雰囲気中で1500℃2時間のHIP処理を施した。

[0056] (実施例8)

原料として酸化イットリウム粉末(Y_2O_3 : 平均粒子径1 μm 、比表面積11~15 g/cm^2)と酸化セリウム(CeO_2 : 平均粒子径0.6 μm 、比表面積約20 g/cm^2)を用意し、酸化セリウム添加量を20重量%とし、酸化ほう素粉末(試薬)添加量を1重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉砕攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1480℃で焼成した。得られた焼成体は、100MPaのアルゴン雰囲気中で1500℃2時間のHIP処理を施した。

[0057] (比較例1)

原料として酸化イットリウム粉末(Y_2O_3 : 平均粒子径1 μm 、比表面積

11～15 g/cm²)と酸化セリウム(CeO₂: 平均粒子径0.6 μm、比表面積約20 g/cm²)を用意し、酸化セリウム添加量を80重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。酸化セリウムを80重量%添加した試料は脱脂による熱処理でワレが発生し、焼成することが困難であり、得られる焼成体から体積抵抗を測定するにいたらなかった。

[0058] (比較例2)

比較例2は高純度の酸化イットリウム焼成体である。

[0059] (比較例3)

比較例3は純度99.7%の高純度酸化アルミニウム焼成体である。

[0060] (比較例4)

原料として酸化イットリウム粉末(Y₂O₃: 平均粒子径1 μm、比表面積11～15 g/cm²)と酸化セリウム(CeO₂: 平均粒子径0.6 μm、比表面積約20 g/cm²)を用意し、酸化セリウム添加量を20重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体を得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。

[0061] (比較例5)

原料として酸化イットリウム粉末(Y₂O₃: 平均粒子径1 μm、比表面積11～15 g/cm²)と酸化セリウム(CeO₂: 平均粒子径0.6 μm、比表面積約20 g/cm²)を用意し、酸化セリウム添加量を40重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造

粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。

[0062] (比較例6)

原料として酸化イットリウム粉末(Y_2O_3 : 平均粒子径1 μm 、比表面積11~15 g/cm^2)と酸化セリウム(CeO_2 : 平均粒子径0.6 μm 、比表面積約20 g/cm^2)を用意し、酸化セリウム添加量を60重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。

[0063] (比較例7)

原料として酸化イットリウム粉末(Y_2O_3 : 平均粒子径1 μm 、比表面積11~15 g/cm^2)と酸化セリウム(CeO_2 : 平均粒子径0.6 μm 、比表面積約20 g/cm^2)を用意し、酸化セリウム添加量を5重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られる。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中1650℃で焼成した。

[0064] (比較例8)

原料として酸化イットリウム粉末(Y_2O_3 : 平均粒子径1 μm 、比表面積11~15 g/cm^2)と酸化セリウム(CeO_2 : 平均粒子径0.6 μm 、比表面積約20 g/cm^2)を用意し、酸化セリウム添加量を15重量%とし、分散剤・バインダー・離型剤を加えてボールミルによる粉碎攪拌混合を行った。混合後スプレードライヤーによる造粒を行った。得られた造粒粉末はプレス成形を行った後、CIP成形を行った。スプレードライヤーによる造粒とCIP処理により、成形体密度を向上させると安定して焼成体が得られ

る。得られた成形体は、脱脂した後、酸化雰囲気中 1650°C で焼成した。

[0065] 実施例 1～8 及び比較例 1 で得られたセラミック部材の密度、体積抵抗率を表 1 に示す。実施例 1～8 のセラミック部材の体積抵抗率は $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満を示した。

[0066] また、実施例 1～8 のセラミック部材は緻密質であった。代表例として、実施例 4 のセラミック部材の断面の電子顕微鏡写真を図 1 に示す。本セラミック部材は均質な組織からなり、気孔が存在しない緻密な組織であった。

[0067] 以上の結果より、イットリウム酸化物中にセリウム元素を酸化物換算で 5 重量%以上、60 重量%以下添加することで、体積抵抗率が室温において $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であるセラミック部材を得ることができた。

[0068] [表 1]

	組成(重量%)			焼成体密度 (g/cm^3)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	Y_2O_3	CeO_2	B_2O_3		
実施例 1	94	5	1	5.06	3.1×10^{13}
実施例 2	89	10	1	5.11	3.0×10^{11}
実施例 3	80	20	0	5.25	5.1×10^9
実施例 4	60	40	0	5.46	1.6×10^7
実施例 5	40	60	0	5.77	1.5×10^7
実施例 6	95	5	0	5.08	9.4×10^{11}
実施例 7	85	15	0	5.19	7.5×10^{10}
実施例 8	79	20	1	5.21	7.7×10^9
比較例 1	20	80	0	焼成不可	

本発明の一実施形態の耐食性部材の耐プラズマ性を評価するために、実施例 1～8 および比較例 2、3 をリアクティブイオンエッチング装置（アネルバ株式会社 DEA-506）を用い、エッチングガスは CF_4 (40 sccm) + O_2 (10 sccm) で 1000W 、30 時間のプラズマ照射処理を行った。結果を表 2 に示す。

[0069]

[表2]

	組成(重量%)			エッチング速度 (nm /h)
	Y ₂ O ₃	CeO ₂	B ₂ O ₃	
実施例1	94	5	1	78~80
実施例2	89	10	1	54~62
実施例3	80	20	0	40~55
実施例4	60	40	0	57~76
実施例5	40	60	0	65~78
実施例6	95	5	0	44~52
実施例7	85	15	0	51~58
実施例8	79	20	1	43~60
比較例2	100	0	0	40~80
比較例3	Al ₂ O ₃			220~300

実施例1～8は、比較例2の高純度の酸化イットリウムと同等以上の耐プラズマ性を有し、比較例3の高純度アルミナと比較して非常に優れた耐プラズマ性を有していることが分かる。

[0070] 実施例3～7及び比較例4～8の酸化セリウム添加量、焼成雰囲気および最強ピーク位置（ $2\theta/\text{CuK}\alpha$ ）の関係を表3に示す。

[0071] 非酸化雰囲気焼成後のピークシフトは酸化セリウム添加量に応じて変化し、酸化セリウム添加量が多いものほどシフト量が大きくなる傾向がある。また、シフト量が大きいものほど抵抗値は低くなる傾向が確認された。

[0072] [表3]

			$2\theta/^\circ$ (CuK α)	抵抗値($\Omega\cdot\text{cm}$)
実施例3	CeO ₂ 20重量%	還元雰囲気焼成	28.91	5.1×10^9
実施例4	CeO ₂ 40重量%	還元雰囲気焼成	28.70	1.6×10^7
実施例5	CeO ₂ 60重量%	還元雰囲気焼成	28.43	1.5×10^7
実施例6	CeO ₂ 5重量%	還元雰囲気焼成	29.07	9.4×10^{11}
実施例7	CeO ₂ 15重量%	還元雰囲気焼成	28.93	7.5×10^{10}
比較例4	CeO ₂ 20重量%	酸化雰囲気焼成	29.02	1×10^{15} 以上
比較例5	CeO ₂ 40重量%	酸化雰囲気焼成	28.98	1×10^{15} 以上
比較例6	CeO ₂ 60重量%	酸化雰囲気焼成	28.94	1×10^{15} 以上
比較例7	CeO ₂ 5重量%	酸化雰囲気焼成	29.08	1×10^{15} 以上
比較例8	CeO ₂ 15重量%	酸化雰囲気焼成	28.98	1×10^{15} 以上

実施例3～5の試料において、成形体、大気焼成品、HIP品それぞれのX線回折プロファイルにおける最強ピーク位置の変化をまとめたものを図2

に示す。

- [0073] 成形体では、酸化イットリウム（ $2\ 2\ 2$ ）帰属ピーク（図中 a）と、酸化セリウム（ $1\ 1\ 1$ ）帰属ピーク（図中 b）は分離している。大気焼成により、2つのピークが1つとなり（図中 c）、ピーク位置が2つのピークの間に位置している。HIP 後、c の位置から低角度側へシフトする様子（図中 d）が観察された。この現象は、セリウム添加量にかかわらず、HIP 処理により低角度シフトの挙動が確認された。

産業上の利用分野

- [0074] 本発明の態様によれば、耐蝕性部材およびその製造方法に係り、高い耐蝕特性を有し、体積抵抗率が低いセラミック部材からなる耐蝕性部材が提供される。

請求の範囲

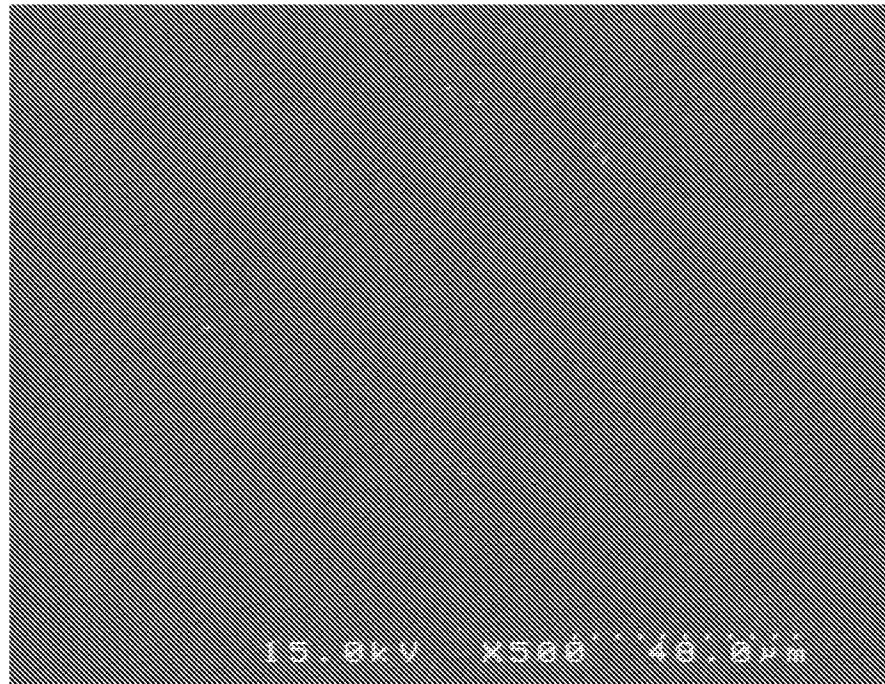
- [請求項1] 酸化イットリウムを主成分とし、セリウムの元素を含有し、非酸化雰囲気での焼成により得られるセラミック部材からなることを特徴とする耐蝕性部材。
- [請求項2] 前記セラミック部材において、イットリウム酸化物中に含まれるセリウム元素が酸化物換算で5重量%以上、60重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐蝕性部材。
- [請求項3] 前記セラミック部材において、体積抵抗率が室温において $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐蝕性部材。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の前記セラミック部材にあって、その焼成体表面におけるX線回折により得られる最強ピーク位置（ 2θ ）は、リファレンスとして酸化雰囲気焼成により立方晶酸化イットリウムに立方晶酸化セリウムを固溶した固溶体を粉碎して得られた粉末の粉末X線回折により得られる最強ピーク位置（ 2θ ）よりも低角度側にシフトしていることを特徴とする耐蝕性部材。
- [請求項5] 酸化イットリウムに酸化セリウムを5重量%以上、60重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、非酸化雰囲気下において1300℃以上1800℃以下で焼成することを特徴とする耐蝕性部材の製造方法。
- [請求項6] 酸化イットリウムにセリウム化合物をセリウムの酸化物換算で5重量%以上、60重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、酸化雰囲気下において1300℃以上1800℃以下で焼成した後、非酸化雰囲気下で1300℃以上1800℃以下の温度で熱処理することを特徴とする耐蝕性部材の製造方法。
- [請求項7] 酸化イットリウムに酸化セリウムを5重量%以上、60重量%以下、ほう素化合物を酸化ほう素換算で0.02重量%以上、10重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、非酸化雰囲気下にお

いて1300℃以上1600℃以下で焼成することを特徴とする耐蝕性部材の製造方法。

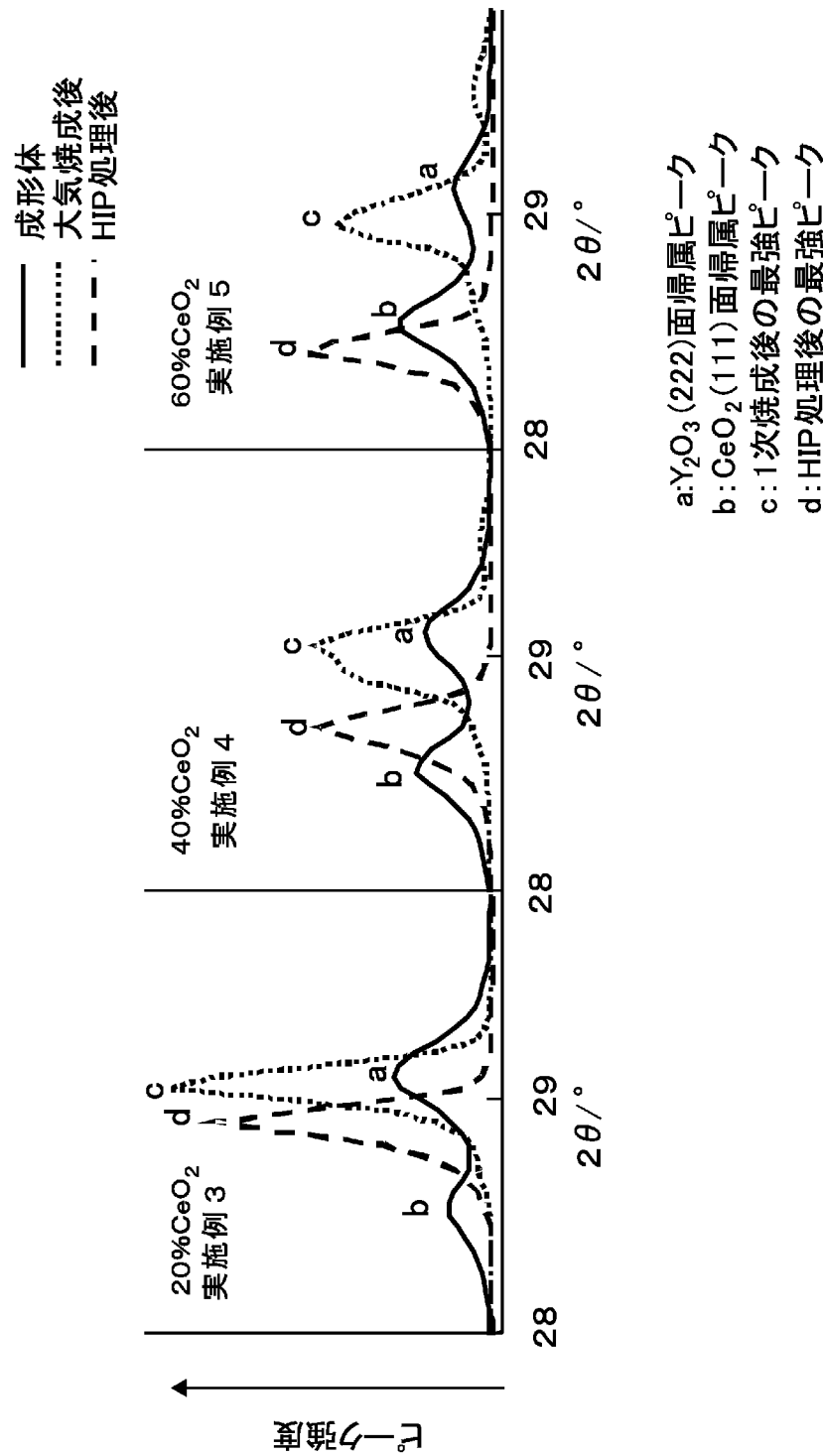
[請求項8]

酸化イットリウムにセリウム化合物をセリウムの酸化物換算で5重量%以上、60重量%以下、ほう素化合物を酸化ほう素換算で0.02重量%以上、10重量%以下の割合で添加し、この混合物を成形した後、酸化雰囲気下において1300℃以上1600℃以下で焼成した後、非酸化雰囲気下で1300℃以上1600℃以下の温度で熱処理することを特徴とする耐蝕性部材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C04B35/42-35/51

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	JP 2006-512737 A (Praxair Technology, Inc.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claim 3; Par. Nos. [0031], [0034] & US 2004/0126488 A1 & EP 1601469 A & WO 2004/062000 A2 & CA 2511942 A & BR 317639 A & KR 10-2005-0089080 A & CN 1732050 A	1-8
P, A	JP 2009-104990 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 May, 2009 (14.05.09), Par. Nos. [0029], [0046] (Family: none)	1-8

☐ 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
10 September, 2009 (10.09.09)

Date of mailing of the international search report
29 September, 2009 (29.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C04B35/50(2006.01)i, H01L21/3065(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. C04B35/42-35/51			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009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	
A	JP 2006-512737 A（プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイテッド）2006.04.13, 請求項3, 【0031】, 【0034】 & US 2004/0126488 A1 & EP 1601469 A & WO 2004/062000 A2 & CA 2511942 A & BR 317639 A & KR 10-2005-0089080 A & CN 1732050 A	1-8	
PA	JP 2009-104990 A（株式会社日本触媒）2009.05.14, 【0029】, 【0046】（ファミリーなし）	1-8	
☐ 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 10.09.2009		国際調査報告の発送日 29.09.2009	
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） 櫻木 伸一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 4 1 4 0