

(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
2012年5月3日(03.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/056916 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/581 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073769
- (22) 国際出願日: 2011年10月11日(11.10.2011)
- (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 2010-239000 2010年10月25日(25.10.2010) JP
特願 2011-135312 2011年6月17日(17.06.2011) JP
PCT/JP2011/069479 2011年8月29日(29.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社(NGK Insulators, Ltd.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

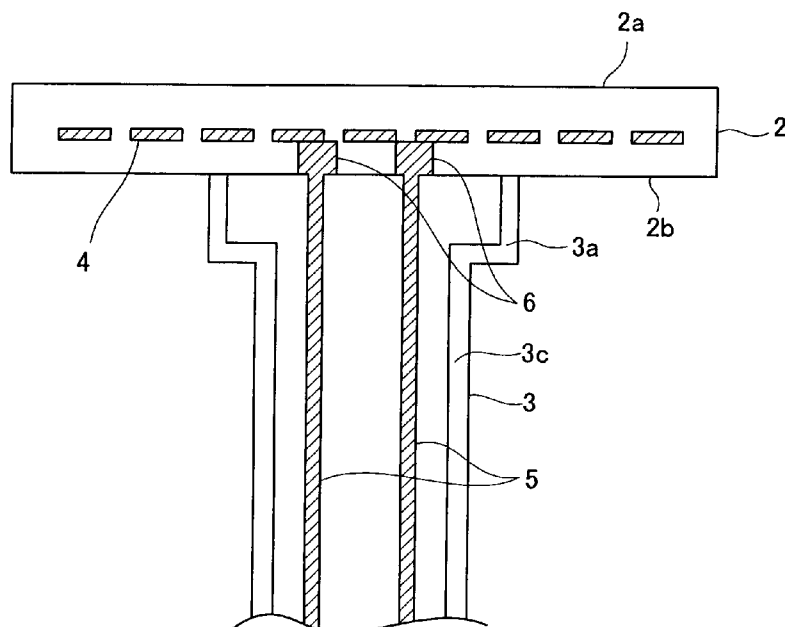
- (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 近藤 暢之(KONDO, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邊 守道(WATANABE, Morimichi) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 神藤 明日美(JINDO, Asumi) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 勝田 祐司(KATSUDA, Yuji) [JP/JP]; 〒4678530 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 Aichi (JP). 佐藤 洋介(SATO, Yosuke) [JP/JP]; 〒4678530 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 Aichi (JP). 磯田 佳範(ISODA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒4678530 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 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: HEATING DEVICE

(54) 発明の名称: 加熱装置

第5図



(57) Abstract: A heating device is provided with: a susceptor (2) having a heating surface for heating a semiconductor; and a support section (3) joined to the rear surface of the susceptor (2). The susceptor (2) is formed from a ceramic material containing, as the main components, magnesium, aluminum, oxygen and nitrogen, wherein the ceramic material has, as the main phase, a magnesium-aluminum oxynitride phase having an XRD peak at least at $2\theta = 47$ to 50° when using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

(57) 要約: 加熱装置は、半導体を加熱する加熱面を有するサセプター2およびこのサセプター2の背面に接合されている支持部3を備えている。サセプター2が、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料からなり、このセラミックス材料が、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とする。

WO 2012/056916 A1



(74) 代理人: 細田 益稔, 外 (HOSODA, Masutoshi et al.); 〒1080074 東京都港区高輪一丁目 5 番 4 号 常和高輪ビル 7 階 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, 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, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

1

明細書

加熱装置

発明の属する技術分野

- 5 本発明は、半導体を加熱する装置に関するものである。

背景技術

- 半導体製造におけるドライプロセスやプラズマコーティングなどに用いられる半導体製造装置には、エッチング用やクリーニング用として、反応性の高いF、C l等の
- 10 ハロゲン系プラズマが使用される。このため、そのような半導体製造装置に組み付けられる部材には、高い耐食性が要求され、一般的にはアルマイト処理を施したアルミニウムやハステロイ等の高耐食金属やセラミックス部材が使用される。特にS i ウエハーを支持固定する静電チャック材やヒーター材には高耐食と低発塵性が必要なため、窒化アルミニウム、アルミナ、サファイア等の高耐食セラミックス部材が用いられて
- 15 いる。これらの材料では長期間の使用によって徐々に腐食が進行して発塵原因となるため、更なる高耐食材料が求められている。このような要求に応えるべく、材料としてアルミナ等より高耐食であるマグネシアやスピネル ($MgAl_2O_4$)、それらの複合材を用いることが検討されている(例えば特許文献1:特許第3 5 5 9 4 2 6号公報)。

- また、ウエハーを加熱するために用いられるセラミックスヒーターが知られている。
- 20 こうしたセラミックスヒーターにおいては、ウエハーを均一に加熱できるよう、ヒーターの均熱性が要求される。例えば、特許文献2(特開平8-73280)には、抵抗発熱体を窒化アルミニウム質セラミックスプレートに埋設し、窒化アルミニウム質のシャフトをプレートに接合したセラミックスヒーターが開示されている。特許文献3(特開2003-288975号公報)においては、シャフト付きのヒーターにお
- 25 いて、更に抵抗発熱体における金属炭化物の量を少なくすることで、抵抗発熱体の場所ごとの炭化物量のばらつきを少なくして加熱面の温度分布を小さくすることが記載されている。

発明の開示

通常、半導体製造プロセスはウェハーの汚染防止の為、ハロゲン系ガス等の腐食性の強いガスを装置クリーニングに用いている。又、ウェハー上に均一に成膜を行う為、ウェハー上の温度均一性が求められる。半導体製造装置内で Si ウェハーを保持し
5 更に加温する部材として、AlN（窒化アルミニウム）製のセラミックヒーターが既存技術として広く用いられており、使用初期には良好なウェハー上温度均一性を示す事が出来る。しかし、腐食性ガスによるクリーニングによって、AlN が腐食され、ヒーター表面の形状や粗さが変化してしまう事により、使用期間が経過するに従って温度分布が変化し、温度均一性が保てなくなるという問題があった。

10 また、上述したようなシャフトを備えたセラミックスヒーターにおいて、設計温度付近で温度分布の均一性、すなわち均熱性が良好な場合でも、設計温度と異なる温度領域では均熱性が悪化してしまう場合がある。例えば、セラミックスヒーターが設計温度より高い温度となるように抵抗発熱体を発熱させると、セラミックスプレートの加熱面の中央付近にホットスポットが生じて外周付近との温度差が大きくなり均熱
15 性が悪化する。そして、このように設計温度以外では均熱性が悪化するため、ウェハーのエッチングや CVD などにおけるプロセス温度が異なる毎に異なる設計温度のセラミックスヒーターを設計することが行われている。しかし、近年ではプロセス中に温度を変える必要性が生じており、温度が変化しても均熱性が悪化しにくいヒーターが求められている。

20 又、AlN の熱伝導率が高い為、AlN シャフト部からの放熱が大きく、その放熱を補う為、プレート中心部と外周部で発熱量を変える必要があるが、使用温度が変化すると、発熱と放熱のバランスが変化する為、AlN ヒーターには、良好な温度均一性を保ったまま広い温度範囲で使用する事が出来ないという問題がある。

本発明の課題は、半導体処理に使用するセラミック加熱装置において、ハロゲン系
25 腐食性ガスまたそのプラズマ雰囲気下で使用したときのパーティクルを少なくし、また温度均一性を長期間にわたって保持できるようにすることである。

また、本発明の課題は、半導体処理に使用するセラミック加熱装置において、広い温度範囲で良好な温度均一性を実現できるようにすることである。

3

本発明は、半導体を加熱する加熱面を有するサセプターおよびこのサセプターの背面に接合されている支持部を備えている加熱装置であって、

サセプターが、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料からなり、このセラミックス材料が、Cu K α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とすることを特徴とする。

本発明のセラミックス材料は、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相としているが、窒化アルミニウムと比較して、ハロゲン系ガス等の腐食性の強いガスに対する耐食性に優れている。このセラミックス材料によってサセプターを形成すると、
10 腐食環境下で長く使用されても、腐食による表面状態の変化を生じにくく、この結果として良好なウェハー上温度均一性を長期間にわたって発現する事が可能となった。

好適な実施形態においては、サセプターを支持する支持部を前記セラミックス材料によって形成する。このセラミックス材料は、窒化アルミニウムと比較して熱伝導率が低いため、このセラミックス材料によって形成された支持部によってサセプターを
15 支持することで、幅広い使用温度域で良好なウェハー上温度均一性を示す事が出来る。

図面の簡単な説明

- 図1は、実験例1のXRD解析チャートである。
- 図2は、実験例1，4のEPMA元素マッピング像である。
- 20 図3は、実験例7のXRD解析チャートである。
- 図4は、実験例10のXRD解析チャートである。
- 図5は、本発明の実施形態に係る加熱装置を概略的に示す断面図である。
- 図6は、本発明の実施形態に係る加熱装置の外観を概略的に示す正面図である。
- 図7は、本発明の実施形態に係る加熱装置の製造方法を示すフローチャートである。

25

発明を実施するための形態

以下、本発明で用いる新規なセラミックス材料を説明し、次いで加熱装置の構成を説明する。

[セラミックス材料]

本発明者らは、酸化マグネシウムとアルミナと窒化アルミニウムとの混合粉末を成形後ホットプレス焼成することにより得られるセラミックス材料の耐食性を鋭意検討したところ、特定位置にXRDピークを有するマグネシウム－アルミニウム酸窒化物
5 を主相とするセラミックス材料が非常に高い耐食性を示すことを見いだした。

すなわち、本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料であって、CuK α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相を主相とするものである。

10 本発明のセラミックス材料は、耐食性がスピネルと同等かそれよりも高い。このため、本発明のサセプターは、半導体製造プロセスにおいて使用される反応性の高いF、Cl等のハロゲン系プラズマに長期間耐えることができ、この部材からの発塵量を低減することができる。しかも、腐食環境下で長く使用されても、腐食による表面状態の変化を生じにくく、この結果として良好なウエハー上温度均一性を長期間にわたって
15 発現する。

本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とし、CuK α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相を主相とするものである。このマグネシウム－アルミニウム酸窒化物は、ハロゲン系プラズマに対する耐食性がスピネルと
20 同等かそれより高いため、この酸窒化物を主相とする本発明のセラミックス材料も耐食性が高くなったと考えられる。また、このマグネシウム－アルミニウム酸窒化物は、スピネルと同等の耐食性を持ちながらスピネルよりも線熱膨張係数が低いものとすることもできる。

本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶したMgO－AlN固溶体の結晶相を副相として含んでいてもよい。このMgO－AlN固溶体も耐食性が高いため、副相として含まれていても問題ない。このMgO－AlN固溶体は、CuK α 線を用いたときの(200)面及び(220)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間で
25

5

ある $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ$, $62.3 \sim 65.2^\circ$ に現れるものとしてもよく、更に、(1 1 1)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$ に現れるものとしてもよい。(1 1 1)面のピークが他の結晶相のピークとの判別を行いにくい場合があること
5 とから、(2 0 0)面及び(2 2 0)面のXRDピークのみ上記範囲に現れるものとしてもよい。同様に、(2 0 0)面または(2 2 0)面のピークも他の結晶相のピークとの判別を行いにくい場合がある。

本発明のセラミックス材料は、スピネルと同等かそれよりも高い耐食性を得るには、副相としてA 1 N結晶相を含むと耐食性が低下する傾向があるため、A 1 N結晶相は
10 少ないことが好ましく、含まないことがより好ましい。また、スピネルは、アルミナやA 1 N結晶よりも耐食性が高いため、少量を含有してもよい。但し、スピネルは、本発明のマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相、及びMgO－A 1 N固溶体よりも耐食性が劣るため、より少ないことが好ましい。一方、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数を低くするには、スピネルやA 1 N結晶相を少量含有していてもよい。
15

本発明のセラミックス材料は、スピネルと同等かそれよりも高い耐食性を得るには、原料粉末中のマグネシウム／アルミニウムのモル比が0.20以上2以下であることが好ましいが、マグネシウム／アルミニウムのモル比が0.75以上2以下であることがより好ましい。マグネシウム／アルミニウムのモル比が0.20未満であると窒
20 化アルミニウム、スピネル、酸化アルミニウムのいずれかの生成量が多くなり、高耐食な特徴が失われることが懸念される。マグネシウム／アルミニウムのモル比が2を超えるとMgO－A 1 N固溶体の主相になりやすい。一方、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数を低くするには、原料粉末中のマグネシウム／アルミニウムのモル比が0.05以上1.5以下であることが好ましいが、マグネシウム／アルミ
25 ニウムのモル比が0.1以上1以下であることがより好ましい。

本発明のセラミックス材料において、開気孔率は5%以下であることが好ましい。ここでは、開気孔率は、純水を媒体としたアルキメデス法により測定した値とする。開気孔率が5%を超えると、強度が低下するおそれや材料自身が脱粒によって発塵し

6

易くなるおそれがあり、更に材料加工時等で気孔内に発塵成分がたまり易くなるため好ましくない。また、開気孔率は、できるだけゼロに近いほど好ましい。このため、特に下限値は存在しない。

- 本発明のセラミックス材料において、主相をなすマグネシウム－アルミニウム酸窒化物の40～1000℃の線熱膨張係数は、6～7 ppm/Kである。そこで、副相成分のMgO－AlN固溶体（12～14 ppm/K）や、スピネル（8～9 ppm/K）、窒化アルミニウム（5～6 ppm/K）の比率を変えることにより、高耐食性を維持したまま、線熱膨張係数を5.5～10 ppm/Kに制御することができる。但し、スピネルや窒化アルミニウムは、マグネシウム－アルミニウム酸窒化物やMgO－AlN固溶体よりも耐食性が低いことから、より少ないことが好ましい。このような熱膨張の調整によって、酸化アルミニウム、酸化イットリウム及び窒化アルミニウムなど、半導体製造装置部材として用いられている材料との熱膨張を合わせる、または、熱膨張差を小さくすることができる。これによって、本発明のセラミックス材料と従来材料との積層や貼り合わせが可能となる。こうすれば、表面（第1構造体）のみを本発明の高い耐食性を有するセラミックス材料とし、下部（第2構造体）の基材に従来材料を使用することができる。特に、一体焼結においてこのような積層構造及び熱膨張調整は有効となる。なかでも、第2構造体の基材に窒化アルミニウムを主体とした材料を用いることにより、高熱伝導を維持することができ、高耐食であるセラミックス材料の表面温度を均一に保ちやすくなる。このような構成は、特にヒーター内蔵型の半導体製造装置において有効である。

[セラミックス材料の製造]

- 本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムとアルミナと窒化アルミニウムとの混合粉末を、成形後焼成することにより製造することができる。例えば、スピネルと同等かそれよりも高い耐食性を得るには、酸化マグネシウムを15質量%以上66.2質量%以下、アルミナを63質量%以下、窒化アルミニウムを57.7質量%以下となるように混合した粉末を成形後焼成してもよい。更には、酸化マグネシウムを37質量%以上66.2質量%以下、アルミナを63質量%以下、窒化アルミニウムを57.7質量%以下となるように混合した粉末を成形後焼成してもよい。一方、スピ

ネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数を低くして均熱性を高くするには、酸化マグネシウムを5質量%以上60質量%以下、アルミナを60質量%以下、窒化アルミニウムを90質量%以下となるように混合した粉末を成形後焼成してもよい。また、焼成温度は1750℃以上とすることが好ましい。焼成温度が1750℃未満では、目的とするマグネシウム-アルミニウム酸窒化物が得られないおそれがあるため好ましくない。なお、焼成温度の上限は、特に限定するものではないが、例えば1850℃とか1900℃としてもよい。また、焼成はホットプレス焼成を採用することが好ましく、ホットプレス焼成時のプレス圧力は、50～300 kgf/cm²で設定することが好ましい。焼成時の雰囲気は、酸化物原料の焼成に影響を及ぼさない雰囲気であることが好ましく、例えば窒素雰囲気やアルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気などの不活性雰囲気であることが好ましい。成形時の圧力は、特に制限するものではなく、形状を保持することのできる圧力に適宜設定すればよい。

[加熱装置]

本発明の加熱装置は、半導体を加熱する加熱面を有するサセプターおよびこのサセプターの背面に接合されている支持部を備えている。第5図、第6図は、こうした加熱装置を概略的に例示するものである。

サセプター2はプレート状であり、サセプター2の上面2aは半導体加熱面である。半導体加熱面2aは平坦である必要はなく、凹凸加工を行ったり、基板の大きさに合わせた溝を形成したり、パージガス用の溝を形成しても良い。サセプターの下面（背面）2bには支持部3が接合されている。本例では支持部は管状であり、支持部3中に電力供給部材5が収容されている。電力供給部材は、サセプター内に埋設された発熱体4に接続されている。

サセプターは盤状であり、好ましくは略円盤状である。サセプターの大きさは、特に限定するものではないが、例えば直径280～380 mm、厚さ8～20 mmである。また、サセプターと支持部との接合部分の外径は、特に限定するものではないが、直径として例えば60～120 mmである。支持部は、好ましくは途中に段差を有しており、段差を境にしてサセプター側が大径部3a、反対側が小径部3cとなっている。大径部3aの端部及び小径部3cの端部には、それぞれフランジ3b、3dが形

成されている（ただし第5図の例にはフランジ3bがない）。そして、支持部はサセプターと中心軸が同軸となるように、大径部の端部がサセプターの背面に接合されている。

ここで、発熱体は、サセプター内に埋設されていることが好ましいが、サセプター
5 に取り付けられていても良い。また、発熱体は、サセプターから離れた位置に設けられた赤外線加熱素子のような外部発熱体であってよい。

本発明では、サセプターを前記セラミックス材料によって形成するが、支持部3（いわゆるシャフト）の材質は必ずしも限定はされず、以下を例示できる。

窒化アルミニウム、アルミナ、スピネル、酸化マグネシウム

10 好ましくは、支持部3の材質も前記セラミックス材料とする。ただし、この場合にも、サセプターを形成する前記セラミックス材料と、支持部を形成する前記セラミックス材料とは、同一組成である必要はなく、前記の範囲で互いに異なる組成であってよい。

本発明者らは、設計温度から外れると均熱性が悪化する原因について考察した結果、
15 高温では3種の熱伝導の形態のうち放射熱伝導による放熱への寄与が大きくなるためであると考えた。例えば、サセプターの中心部に支持部が接合されているため、低温で支配的な固体熱伝導が大きく寄与して、低温ではサセプター中心部からの熱の逃げが大きく、中心部の温度は高くない。しかし、高温では放射熱伝導の寄与が相対的に大きく、サセプターの中央付近と比べて支持部がない外周付近の方が放射により
20 熱が逃げやすいため、外周部の放射による放熱が相対的に大きくなり、外周部の温度が中心部に比較して低くなり、高温で均熱性が悪化すると考えた。このため、支持部を前記セラミックス材料で形成すると、窒化アルミニウムなどに比べて熱伝導性が低いので、広い範囲の作動温度において良好な均熱性が得られ易い。

発熱体は、例えば線状の導体を屈曲させ、巻回体に加工したものを使用可能である。
25 発熱体の線径は0.3mm～0.5mm程度であり、コイル形状の場合には巻径は2mm～4mm程度であり、ピッチは1mm～7mm程度である。ここで「巻径」とは、発熱体を構成するコイルの内径を意味する。

発熱体の形状としては、コイル形状の他にも、リボン状、メッシュ状、コイルスプ

- リング状、シート状、印刷電極等の種々の形態を採用することもできる。なお、リフトピン等やパージガス用に設けられた貫通孔に隣接する部分では、発熱体 1 2 を迂回させたりするなど、必要に応じてパターンの変形を行うことが望ましい。発熱体 1 2 の材料としては、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ニオブ (Nb) 等の高融点導電材料を好ましく使用できる。

加熱装置のサセプター内には、プラズマをサセプター上に発生させるための高周波電極を埋設することもできる。高周波電極の材質としては、前記の発熱体材料を転用できる。

[ハロゲン系腐食性ガス]

- 10 本発明のサセプターは、ハロゲン系腐食性ガスおよびそのプラズマに対する耐蝕性に優れているが、特に以下のハロゲン系腐食性ガスまたはその混合物またはこれらのプラズマに対する耐蝕性が特に優れている。

NF_3 、 CF_4 、 ClF_3 、 Cl_2 、 BCl_3 、 HBr

15 実施例

[セラミックス材料の製造と評価]

- 以下に、本発明の好適な適用例について説明する。 MgO 原料、 Al_2O_3 原料及び AlN 原料は、純度 99.9 質量%以上、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の市販品を使用した。ここで、 AlN 原料については 1% 程度の酸素の含有は不可避であるため、酸素を不純物元素から除いた純度である。なお、 MgO 原料は、純度 99 質量%以上のものを使用した場合でも純度 99.9 質量%以上のものを使用した場合と同等のセラミックス材料が作製できた。

1. セラミックス材料

- 25 まず、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料について説明する (実験例 1~19)。なお、実験例 1~3、6~16 が本発明の実施例に相当し、実験例 4、5、17~19 が比較例に相当する。

[実験例 1~3]

・調合

10

- MgO原料、Al₂O₃原料及びAlN原料を、表1に示す質量%となるように秤量し、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5mmのアルミナ玉石を用いて4時間湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、窒素気流中110℃で乾燥した。その後30メッシュの篩に通し、調合粉末とした。なお、この調合粉末
- 5 のMg/Alのモル比は1.2である。

・成形

調合粉末を、200 kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形し、直径35mm、厚さ10mm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

- 10 円盤状成形体をホットプレス焼成することによりセラミックス材料を得た。ホットプレス焼成では、プレス圧力を200 kgf/cm²とし、表1に示す焼成温度（最高温度）で焼成し、焼成終了までAr雰囲気とした。焼成温度での保持時間は4時間とした。

[実験例4]

- 15 MgO原料及びAl₂O₃原料を、表1に示す質量%となるように秤量した以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

[実験例5]

焼成温度を1650℃に設定した以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

- 20 [実験例6～12]

MgO原料、Al₂O₃原料及びAlN原料を、表1に示す質量%となるように秤量し、焼成温度を、表1に示す温度とした以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

[実験例13～19]

- 25 MgO原料、Al₂O₃原料及びAlN原料を、表1に示す質量%となるように秤量し、焼成温度を、表1に示す温度とし、焼成雰囲気をN₂にした以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

[評価]

実験例 1 ～ 19 で得られた各材料を各種評価用に加工し、以下の評価を行った。各評価結果を表 1 に示す。なお、実験例 1 ～ 19 では、直径 50 mm のサンプルも作製したが、それらについても表 1 と同様の評価結果が得られた。

(1) 嵩密度・開気孔率

- 5 純水を媒体としたアルキメデス法により測定した。

(2) 結晶相評価

材料を乳鉢で粉碎し、X線回折装置により結晶相を同定した。測定条件は $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 40 mA, $2\theta = 5 - 70^\circ$ とし、封入管式 X 線回折装置 (ブルカー・エイエックスエス製 D8 ADVANCE) を使用した。

- 10 (3) エッチングレート

各材料の表面を鏡面に研磨し、ICP プラズマ耐食試験装置を用いて下記条件の耐食試験を行った。段差計により測定したマスク面と暴露面との段差を試験時間で割ることにより各材料のエッチングレートを算出した。

- 15 ICP: 800 W、バイアス: 450 W、導入ガス: $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar} = 75/35$
 $/100 \text{ sccm}$ 0.05 Torr (6.67 Pa)、暴露時間: 10 h、試料温度: 室温

(4) 構成元素

EPMA を用いて、構成元素の検出及び同定と、各構成元素の濃度分析を行った。

(5) 平均線熱膨張係数 (40 ～ 1000 °C)

- 20 デイラトメーター (ブルカー・エイエックスエス製) を用いてアルゴン雰囲気中で測定した。

(6) 曲げ強度

JIS-R1601 に準拠した曲げ強度試験によって測定した。

(7) 体積抵抗率測定

- 25 JIS-C2141 に準じた方法により、大気中、室温 (25 °C) にて測定した。
 試験片形状は、直径 50 mm × (0.5 ～ 1 mm) とし、主電極は直径 20 mm、ガード電極は内径 30 mm、外径 40 mm、印加電極は直径 40 mm となるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は 2 kV/mm とし、電圧印加後 1 分時の電流値を読み取

り、その電流値から室温体積抵抗率を算出した。また、実験例7と実験例19 (MgO焼結体) について、真空下 (0.01 Pa 以下)、600℃にて測定した。試験片形状は直径50mm×(0.5~1mm)とし、主電極は直径20mm、ガード電極は内径30mm、外径40mm、印加電極は直径40mmとなるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は500V/mmとし、電圧印加後1時間時の電流値を読み取り、その電流値から体積抵抗率を算出した。なお、表1の体積抵抗率において、「aEb」は $a \times 10^b$ を表し、例えば「1E16」は 1×10^{16} を表す。

[評価結果]

図1に実験例1のXRD解析チャートを示す。なお、実験例2, 3のXRD解析チャートは実験例1とほぼ同じだったため、図示を省略する。また、実験例1~19で検出された結晶相をまとめて表1に示す。図1に示すように、実験例1~3のセラミックス材料のXRD解析チャートは、同定不能な複数のピーク (図1中□) と酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶したMgO-AlN固溶体のピーク (図1中○) で構成されていた。同定不能ピーク (□) はマグネシア、スピネル、窒化アルミニウムのいずれにも合致しない $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ ($47 \sim 50^\circ$) にピークを有しており、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物と推定された。なお、これらのマグネシウム-アルミニウム酸窒化物のピークは、例えば、参考文献1 (J. Am. Ceram. Soc., 93[2] 322-325(2010)) や参考文献2 (特開2008-115065) に示されているMgAlON (又はマグアロン) のピークとは一致しない。一般に、これらのMgAlONはスピネルにN成分が固溶したものとして知られており、本発明のマグネシウム-アルミニウム酸窒化物とは異なる結晶構造を有すると考えられる。

MgO-AlN固溶体の(111)面、(200)面及び(220)面のXRDピークは、酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$, $42.9 \sim 44.8^\circ$, $62.3 \sim 65.2^\circ$ に現れた。図2に実験例1のEPMA元素マッピング像を示す。図2より、実験例1は図1に示したマグネシウム-アルミニウム酸窒化物 (x部) とMgO-AlN固溶体 (y部) の2相で構成されることが確認され、前者が主相であることが分かった。ここで、主相とは、体積割合において50%以上を有する成分をいい、副相とは、主相

以外でXRDピークが同定された相をいう。断面観察における面積比は体積割合を反映すると考えられるため、主相はE PMA元素マッピング像で50%以上の面積を有する領域とし、副相は主相以外の領域とする。図2より、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物の面積比は約66%であり、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物が主相であることがわかった。なお、x部がマグネシウム-アルミニウム酸窒化物であると特定した根拠は、Mg、Al、O、Nの4成分で構成され、実験例4のスピネル材（z部）と比較してMg、N濃度は高く、Al濃度は同程度、O濃度は低かったからである。すなわち、このマグネシウム-アルミニウム酸窒化物はスピネルよりも多くのMgを含む特徴がある。その他の実験例についても同様の解析を行い、例えば実験例10のマグネシウム-アルミニウム酸窒化物の面積比は約87%であり、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物が主相であることがわかった。また、ここでは、一例として、主相と副相との判定をE PMA元素マッピングにて行うものとしたが、各相の体積割合を識別できる方法であれば、他の方法を採用してもよい。

なお、E PMA元素マッピング像は、濃度に応じて、赤・橙・黄・黄緑・緑・青・藍に色分けされており、赤が最も高濃度、藍が最も低濃度、黒はゼロを表す。しかし、図2はモノクロで表示されているため、以下に図2の本来の色について説明する。実験例1では、Mgはx部が黄緑でy部が赤、Alはx部が橙でy部が青、Nはx部が橙でy部が青、Oはx部が水色でy部が橙だった。実験例4では、Mgは全体（z部）が緑、Alは全体が橙、Nは全体が黒、Oは全体が赤だった。

また、実験例4では、窒化アルミニウムを用いなかったため、上述したマグネシウム-アルミニウム酸窒化物が生成せず、そのセラミックス材料は、主相としてスピネル（ $MgAl_2O_4$ ）を含むものであった。実験例5では、焼成温度が低かったため、上述したマグネシウム-アルミニウム酸窒化物が生成せず、そのセラミックス材料は、主相として酸化マグネシウム、副相としてスピネルや窒化アルミニウムを含むものであった。図3に実験例7のXRD解析チャートを示し、図4に実験例10のXRD解析チャートを示す。図3、4より、実験例7、10共に $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ （又は $47 \sim 50^\circ$ ）にピークを有するマグネシウム-アルミニウム酸窒化物（図中□）が主として検出され、実験例7はスピネル（図中△）、実験例10はMgO-AlN固溶体

(図中○)を副相とすることが分かった。なお、実験例6, 8, 9, 11, 12については、XRD解析チャートの図示を省略し、主相と副相を表1に示した。

そして、実験例1~3、6~8のセラミックス材料のエッチングレートは、実験例4の80%以下、実験例9~12のエッチングレートは、実験例4の90%以下という低い値であり、耐食性が非常に高いものであることがわかった。実験例5は耐食性が低いスピネルや窒化アルミニウムを多く含むため、エッチングレートが高くなった。なお、実験例18に示したアルミナのエッチングレートは、実験例4のセラミックス材料(スピネル)よりも更に高い値である。また、実験例1~3、6~8のセラミックス材料は、曲げ強度や体積抵抗率も十分高い値を持つものである。

また、高温でのエッチングレートも測定した。ここでは、実験例2及び実験例10のセラミックス材料について、各材料の表面を鏡面に研磨し、ICPプラズマ耐食試験装置を用いて下記条件の高温での耐食試験を行った。そして、段差計により測定したマスク面と暴露面との段差を試験時間で割ることにより、各材料のエッチングレートを算出した。その結果、各材料のエッチングレートは、アルミナの1/3倍以下、窒化アルミニウムの1/5倍以下、スピネルと同レベルであり、高温下でのプラズマ耐食性も良好であった。

ICP: 800W、バイアス: なし、導入ガス: $\text{NF}_3/\text{Ar} = 300/300 \text{ sccm}$ 、 0.1 Torr 、暴露時間: 5h、試料温度: 650°C

実験例12~16のセラミックス材料では、エッチングレートが実験例4のスピネルとほぼ同等($212 \sim 270 \text{ nm/h}$)であり、線熱膨張係数がスピネルより低かった($5.8 \sim 6.9 \text{ ppm/K}$)。つまり、実験例12~16のセラミックス材料は、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数が低いものであるといえ、静電チャック材やヒーター材、特にヒーター材として有用といえる。なお、実験例17は、原料組成を実験例6と同一としたが、焼成温度が低かったため、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物ではなくスピネルが主相となったため、実験例6に比べて耐食性が低くなると共に線熱膨張係数が高くなった。また、実験例12~16のセラミックス材料は、曲げ強度や体積抵抗率も十分高い値を持つものである。

また、実験例7と実験例19の 600°C での体積抵抗率はそれぞれ $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 、

$2 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ であり、XRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ （又は $47 \sim 50^\circ$ ）に現れるマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相を主相とするセラミックス材料はMgOに比べて低い電気抵抗を有することがわかった。

以上のことから、実験例1～3，6～16で作製したセラミックス材料も、酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有すると予測される。

表1

	本発明 との 関係	第一 成分 (MgO) (質量%)	第二 成分 (Al ₂ O ₃) (質量%)	第三 成分 (AlN) (質量%)	Mg/Al mol比	焼成 温度 (°C)	嵩密度 (g/cm ³)	開気 孔率 (%)	結晶相		NF ₃ エッチレート (nm/h)	線熱膨 張係数 @40~ 1000°C (ppm/K)	強度 (MPa)	体積 抵抗率 @25°C (Ω・cm)	体積 抵抗率 @600°C (Ω・cm)
									主相	副相					
実験例1	実施例 比較例	51.6	21.9	26.5	1.2	1850	3.40	0.04	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	176	9.5	240	>1E16	---
実験例2		51.6	21.9	26.5	1.2	1800	3.37	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	177	9.3	291	>1E16	---
実験例3		51.6	21.9	26.5	1.2	1750	3.38	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	179	9.6	320	>1E16	---
実験例4		28.2	71.8	-	0.5	1850	3.57	0.01	MgAl ₂ O ₄	なし	244	8.6	168	>1E16	---
実験例5		51.6	21.9	26.5	1.2	1650	3.47	0.01	MgO	MgAl ₂ O ₄ , AlN	224	>10	350	>1E16	---
実験例6	実施例	33.3	30.2	36.4	0.7	1775	3.28	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss** MgAl ₂ O ₄	181	7.7	236	>1E16	---
実験例7		27.6	32.8	39.6	0.4	1800	3.30	0.02	Mg-Al-O-N*	MgAl ₂ O ₄	191	7.3	242	>1E16	5E8
実験例8		33.9	22.3	43.8	0.6	1800	3.28	0.01	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	195	7.6	272	>1E16	---
実験例9		28.1	24.3	47.7	0.4	1850	3.25	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	210	7.1	233	>1E16	---
実験例10		28.1	24.3	47.7	0.4	1800	3.26	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	209	7.1	257	>1E16	---
実験例11		28.1	24.3	47.7	0.4	1750	3.26	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	211	7.1	265	>1E16	---
実験例12		18.6	27.5	54.0	0.3	1800	3.33	0.02	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	219	6.9	387	>1E16	---
実験例13		9.6	11.0	79.4	0.1	1800	3.27	0.01	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	270	5.8	304	>1E16	---
実験例14		9.6	11.0	79.4	0.1	1850	3.27	0.08	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	255	6.0	304	>1E16	---
実験例15		24.2	25.5	50.2	0.4	1800	3.27	0.12	Mg-Al-O-N*	MgAl ₂ O ₄	212	6.9	283	>1E16	---
実験例16		9.4	19.4	71.2	0.1	1900	3.27	0.02	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	230	6.2	320	>1E16	---
実験例17	比較例	33.3	30.2	36.4	0.7	1700	3.28	0.03	MgAl ₂ O ₄	AlN MgO	256	8.1	400	---	---
実験例18		0	100	0	-	1700	3.94	0.01	Al ₂ O ₃	なし	623	8.0	290	---	---
実験例19		100	0	0	-	1500	3.57	0.30	MgO	-	---	---	240	>1E16	2E12

*: Mg-Al-O-N: マグネシウム-アルミニウム酸窒化物(XRD: 2θ = 47-49° にピークあり)

**: MgO-AINss: MgO-AIN固溶体

「---」は未測定

2. 積層焼結

次に、上述したセラミックス材料を利用した第1構造体と第2構造体とを積層焼結した積層体について説明する（実験例20～26）。なお、実験例20～24が本発明の実施例に相当し、実験例25、26が比較例に相当する。

5 [実験例20、21]

実験例4、6～12のセラミックス材料は、40～1000℃の平均線熱膨張係数が7～9 ppm/Kであった。実験例20、21では、表2に示すように、実験例10のセラミックス材料を第1構造体とすると共に、窒化アルミニウムを第2構造体とし、第1及び第2構造体を積層し直径50mmに成形した試料にて積層焼結を行った。

10 この窒化アルミニウムには酸化イットリウムを焼結助剤として外配で5質量%添加したもの（つまりAlN100質量部に対してY₂O₃5質量部の割合で添加したもの、AlN[1]という）、または50質量%添加したもの（つまりAlN100質量部に対してY₂O₃50質量部の割合で添加したもの、AlN[2]という）を用いた。窒化アルミニウム、酸化イットリウム原料は、それぞれ純度99.9質量%以上、平均粒径

15 1μm以下の市販品を使用した。ここで、AlN原料については1質量%程度の酸素の含有は不可避であるため、酸素を不純物元素から除いた純度である。また、40～1000℃の平均線熱膨張係数は、AlN[1]が5.7 ppm/K、AlN[2]が6.2 ppm/Kであることから、第1構造体と第2構造体との間には熱膨張差が生じる。このため、第1構造体と第2構造体との間に、AlN[1]あるいはAlN

20 [2]と実験例10の原料とを混合した中間層を設けた。この中間層により、熱膨張差を緩和することができる。中間層は、AlN[1]を用いた実験例20では、質量比25:75、50:50、75:25で混合した3層とし、AlN[2]を用いた実験例21では質量比40:60、60:40で混合した2層とした。以下、調合、成形、焼成の各工程について詳説する。

25 ・調合

第1構造体の原料は、上記の実験例10と同様の手法で作製した調合粉末を用いた。第2構造体の原料は、窒化アルミニウムを主相とし、以下のように調合した。第2構造体のAlN[1]では、まず、窒化アルミニウム粉末、酸化イットリウム粉末を1

00質量%、5.0質量%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、ナイロン製玉石を用いて4時間湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、窒素気流中110℃で乾燥した。その後、30メッシュの篩に通し、調合粉末とした。さらに、得られた調合粉末を450℃で5時間以上、大気雰囲気中で熱処理し、湿式混合中に混入したカーボン成分を焼失除去した。A1N[1]を用いた積層体の中間層は、以下のように調合した。まず、実験例10の調合粉末と上記の窒化アルミニウムの調合粉末とを質量比75:25(中間層1)、50:50(中間層2)、25:75(中間層3)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、ナイロン製玉石を用いて4時間湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、窒素気流中110℃で乾燥した。その後30メッシュの篩に通し、調合粉末とした。第2構造体のA1N[2]では、窒化アルミニウム粉末、酸化イットリウム粉末を100質量%、50質量%の割合で秤量した他はA1N[1]と同様の方法で調合した。また、A1N[2]を用いた積層体の中間層は、実験例10の調合粉末と上記の窒化アルミニウムの調合粉末を質量比60:40(中間層1)、40:60(中間層2)の割合で秤量した他はA1N[1]の場合と同様の方法で調合した。

・成形

最初に第2構造体の原料である窒化アルミニウム調合粉末を直径50mmの金型内に充填し、200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形した。窒化アルミニウム成形体は型抜きせず、その上部に窒化アルミニウム比が多い順に中間層の調合粉末を充填し、200kgf/cm²の圧力で充填毎に一軸加圧成形した。最後に第1構造体の原料である実験例10の調合粉末を充填し、200kgf/cm²にて加圧成形を行った。A1N[1]を用いた積層体については、第2構造体の窒化アルミニウム層が10mm、中間層が各1mm×3層、第1構造体の実験例10の層が10mmからなる計23mmの円盤状成形体とした。また、A1N[2]を用いた積層体については、第2構造体の窒化アルミニウム層が10mm、中間層が各1mm×2層、第1構造体の実験例10の層が10mmからなる計22mmの円盤状成形体とし、これら積層した円盤状成形体を焼成用黒鉛モールドに収納した。

・焼成

焼成用黒鉛モールドに収納した円盤状成形体をホットプレス焼成することにより、一体焼成したセラミックス材料を得た。ホットプレス焼成では、プレス圧力を 200 kgf/cm^2 とし、焼成温度 1800°C で焼成し、焼成終了まで Ar 雰囲気とした。焼成温度での保持時間は4時間とした。なお、実験例20、21については焼成温度

5 1750°C での焼成も実施した（実験例20-1、21-1）。

上述の製造方法で得られた焼結体は、 AlN [1] を用いた積層体（実験例20、20-1）、 AlN [2] を用いた積層体（実験例21、21-1）共に、上部が高耐食なマグネシウム-アルミニウム酸窒化物、焼結体の下部が高熱伝導な窒化アルミニウムを主とする焼結体で構成され、その中間に中間層が配置されていた。中間層は、

10 第1構造体から第2構造体に近づくにつれて AlN の含有量が高くなるように傾斜させたものである。これらの焼結体には、各層間のクラック、ヒビ等はなかった。これは、第1構造体と第2構造体との間に中間層を有することで焼成中の熱応力が回避されたと考えられた。また、基材である窒化アルミニウムの熱膨張率を制御することで、

15 基材とマグネシウム-アルミニウム酸窒化物間に生じる熱応力が小さくなり、中間層を薄くすることができた。

[実験例22～24]

実験例22では、表2に示すように、実験例6のセラミックス材料を第1構造体、酸化アルミニウムを第2構造体とし、中間層なしで N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は、実験例20と同様にして積層体を得た。実験例23では、表2に示すように、実

20 験例6のセラミックス材料を第1構造体、酸化イットリウムを第2構造体とし、中間層なしで N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は、実験例20と同様にして積層体を得た。実験例24では、表2に示すように、実験例13のセラミックス材料を第1構造体、窒化アルミニウム (AlN [1]) を第2構造体とし、中間層なしで N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は、実験例20と同様にして積層体を得た。実験例22～24のい

25 ずれにおいても、層間にクラックやヒビ等はみられなかった。また、実験例22～24では、いずれも第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数差が 0.3 ppm/K 以下と小さかったため、中間層なしでクラックやヒビ等の発生を防止することができた。なお、実験例22～24においても、実験例20、20-1、21、21-1のよう

に中間層を設けても構わない。

[実験例 25, 26]

実験例 25 では、表 2 に示すように、アルミナを第 1 構造体、窒化アルミニウム (A
1 N [1]) を第 2 構造体とし、N₂ 雰囲気で積層焼結したこと以外は実験例 20 と同
5 様にして積層体を得た。実験例 26 では、表 2 に示すように、スピネルを第 1 構造体、
窒化アルミニウム (A 1 N [1]) を第 2 構造体とし、N₂ 雰囲気で積層焼結したこと
以外は実験例 20 と同様にして積層体を得た。実験例 25, 26 のいずれにおいても、
層間にクラックが発生した。これは、第 1 構造体と第 2 構造体との線熱膨張係数差が
大き過ぎ、その結果、中間層を設けたにもかかわらず、熱膨張差によるクラックを防
10 止しきれなかったと考えられる。

表2

	本発明との 関係	第1構造体		第2構造体		中間層		焼成温度 ℃	クラック の有無
		材料	線熱膨張係数 @40~1000℃ (ppm/K)	材料	線熱膨張係数 @40~1000℃ (ppm/K)	有無	内訳		
実験例20	実施例	実験例10	7.1	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1800	なし
実験例20-1		実験例10	7.1	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1750	なし
実験例21		実験例10	7.1	AlN (AlN[2])	6.2	あり	2層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=60/40、40/60)	1800	なし
実験例21-1		実験例10	7.1	AlN (AlN[2])	6.2	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1750	なし
実験例22		実験例6	7.7	Al ₂ O ₃	8.0	なし	—	1800	なし
実験例23		実験例6	7.7	Y ₂ O ₃	7.9	なし	—	1800	なし
実験例24		実験例13	5.8	AlN (AlN[1])	5.7	なし	—	1800	なし
実験例25	比較例	アルミナ	8.0	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1800	あり
実験例26		スピネル	8.6	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1800	あり

[加熱装置の製造と評価]

本発明に実施の形態に係るセラミックスヒーターの製造方法について、第5図～第7図を参照しつつ説明する。

- (イ) まず、サセプター（プレート）の材料調整を行う（S101）。具体的には、
- 5 プレートを構成するMgO原料、Al₂O₃原料及びAlN原料を、表3に示す質量%となるように秤量し、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5mmのアルミナ玉石を用いて4時間湿式混合した。混合方法としては、例えば、
- 10 トロンメルと呼ばれる容器そのものが回転する大型のボールミル装置を用いて行う。混合後スラリーを取り出し、窒素気流中110℃で乾燥した。その後30メッシュの
- 10 篩に通し、調合粉末とした。

なお、下記表3の各実験結果（実施例）において用いた材料組成の、前記実施例（表1）との関係は、下記の通りである。

- 実験 No. A1-1, 2, 3: 実験例 2
- 実験 No. A2-1, 2, 3: 実験例 1 0
- 15 実験 No. A3-1, 2, 3: 実験例 1 2
- 実験 No. A4-1, 2, 3: 実験例 1 4

- (ロ) 次に、得られた調合粉末を、機械プレスによって一軸加圧下で成形し、予備的な成形体を製造する（S102）。そして、この予備的な成形体内部に発熱体4及び電流導入端子部6を加熱し、再び機械プレスによる成形を行う。
- 20 (ハ) 上記のようにして作られた成形体をホットプレス方式などの焼成炉に入れ、焼成を行う（S103）。ホットプレスは、カーボン治具内に原料粉末や成形体を充填、あるいは挿入し、30～50MPaの一軸加圧下で焼成するもので、通常の常圧焼結では、緻密化が困難なセラミックス材料の焼成に適する。このときの焼成条件は、焼成温度1600℃～2000℃、圧力100～300kg/cm²、焼成時間2～5時
- 25 間である。

(ニ) 一方、支持部（シャフト）部分は、プレートとは別途に製造される。まず、シャフトの材料調整を行う（S104）。具体的には、プレートの材料調整（S101）と同じくして調合粉末を得る。得られた調合粉末を冷間等方圧プレス（冷間静水圧プ

23

レス：Cold Isostatic Pressing, C I P) などの焼成炉に入れ、焼成を行い、成形体を製造する (S 1 0 5)。C I Pとは、金型成形法により得られる一軸成形体に等方圧の成形処理を施す方法であり、成形体密度の向上とむらをなくすることができる。金型成形せずに、直接、ゴム型に原料粉末を充填しC I P処理を行い、成形体を得ることも可能である。こうして得られたシャフトの成形体を常圧焼成炉などにより焼成を行う (S 1 0 6)。このときの焼成条件は、焼成温度1600℃～2000℃、圧力1～30kg/cm²、焼成時間1～5時間である。そして、シャフトの外周やラッピングの加工を行う (S 1 0 7)。

(ホ) 上記の手順で得られたプレートとシャフトは、ダイレクトボンド法により、
10 焼成炉内で接合される (S 1 0 8)。このときの焼成条件は、焼成温度1400℃～2000℃、圧力100～300kg/cm²、焼成時間2～5時間である。接合後のセラミックスヒーターは、側面加工が施され、接合炉によって端子の接合が行われる。その後、洗浄処理や均熱性の評価などが行われる。

セラミックスプレートと筒状シャフトとを接合したのち、セラミックスプレートの
15 第1孔、第2孔に金ロウを用いて、ニッケル製の給電ロッド5をコバルト金属を介在させて接続端子6にロウ付け接合する。

(比較例の加熱装置)

比較例 (実験No. B-1、B-2、B-3) として、イットリアを5重量%含む窒化アルミニウム粉末 (純度99.5%) からサセプター2および支持部3を形成し、
20 接合し、加熱装置を製造した。

[試験条件]

・耐食試験： ICP： 800W， バイアス： 450W， 導入ガス：NF3/O2/Ar=75/35/100sccm，
0.05Torr， 暴露時間：100hrs.， 試料温度： 600℃

・評価特性： 上記の耐食試験前後における、ウエハー上温度均一性、パーティクル量、
25 表面粗度

・均熱性測定

実施例， 比較例のセラミックヒーターを真空チャンバー内に設置し、温度測定用の黒体ウエハーをセラミックヒーター上に設置し、200℃， 400℃， 600℃ (設

計温度)に加熱し、各温度での黒体ウエハー表面の温度分布をチャンバー外部から赤外線放射温度計 (IRカメラ) で測定した。得られた温度分布から温度の最大値と最小値との差 ΔT を算出した。なお、ヒーターの各温度への加熱は、セラミックスプレートの背面に取り付けられた図示しない熱電対による温度制御により行った。

5 . パーティクル量

実施例、比較例のセラミックヒーターを真空チャンバー内に設置し、Si ウエハーをセラミックヒーター上に設置し、200℃, 400℃, 600℃ (設計温度) に加熱した。加熱後の Si ウエハーのセラミックヒーター設置面側表面のパーティクル量をパーティクルカウンタを用いて測定した。なお、ヒーターの各温度への加熱は、セラミックスプレートの背面に取り付けられた図示しない熱電対による温度制御により行った。

. 表面粗度

サセプターの表面 (半導体設置面) の粗さをテラーホブソン粗さ測定器にて測定した。測定箇所は面内の内側と外側の任意の二箇所である。

表3

実験No.	材質	MgO含有 比(%)	評価温 度(°C)	ウェハ上温度均一性(°C)			パーテイクル量(個)			表面粗さRa(μm)		
				耐食試 験前	50RF時 間後	100RF時 間後	耐食試 験前	50RF時 間後	100RF 時間後	耐食試 験前	50RF時 間後	100RF時 間後
A1-1	Mg-Al-O-N	51.6	200	2.8	2.9	2.8	1,300	1,300	1,300	0.7	0.7	0.7
A1-2	Mg-Al-O-N	51.6	400	2.6	2.6	2.7	1,400	1,500	1,400	0.7	0.7	0.7
A1-3	Mg-Al-O-N	51.6	600	2.5	2.5	2.4	1,600	1,600	1,700	0.7	0.7	0.7
A2-1	Mg-Al-O-N	28.1	200	2.9	2.8	2.9	1,400	1,300	1,400	0.7	0.7	0.7
A2-2	Mg-Al-O-N	28.1	400	2.8	2.8	2.7	1,500	1,400	1,400	0.7	0.7	0.7
A2-3	Mg-Al-O-N	28.1	600	2.6	2.6	2.6	1,600	1,500	1,500	0.7	0.7	0.7
A3-1	Mg-Al-O-N	18.6	200	2.8	2.9	2.9	1,400	1,300	1,300	0.7	0.7	0.7
A3-2	Mg-Al-O-N	18.6	400	2.7	2.7	2.7	1,400	1,400	1,400	0.7	0.7	0.7
A3-3	Mg-Al-O-N	18.6	600	2.5	2.6	2.5	1,500	1,600	1,600	0.7	0.7	0.7
A4-1	Mg-Al-O-N	9.6	200	2.8	2.8	2.9	1,300	1,400	1,300	0.7	0.7	0.7
A4-2	Mg-Al-O-N	9.6	400	2.7	2.6	2.7	1,400	1,400	1,500	0.7	0.7	0.7
A4-3	Mg-Al-O-N	9.6	600	2.5	2.5	2.5	1,700	1,600	1,700	0.7	0.7	0.7
B-1	AlN	0	200	4.5	5.7	7.0	2,100	5,300	7,400	0.7	1.0	1.2
B-2	AlN	0	400	4.3	6.0	8.3	2,200	5,100	7,500	0.7	0.9	1.2
B-3	AlN	0	600	2.8	5.0	7.6	2,000	6,000	8,900	0.7	1.0	1.3

26

比較例では、評価温度 200～600℃のいずれにおいても、ガス曝露後のパーティクル量が多く、表面粗さが劣化しており、この結果としてウェハー上温度均一性が劣化している。本発明例では、評価温度 200～600℃のいずれにおいても、ガス曝露後のパーティクル量が多く、表面粗さが劣化せず、この結果としてウェハー上温度均一性も維持されている。これは、サセプター材質を本発明のセラミックス材料としたことによる。

また、比較例では、評価温度 600℃では耐食試験前のウェハー上温度均一性が良好であるが、評価温度 200℃、400℃ではウェハー上温度均一性が劣る。本発明例では、評価温度 200～600℃のいずれにおいても、耐食試験後だけでなく、耐食試験前のウェハー上温度均一性が良好となる。これは、支持部（シャフト）を本発明のセラミックス材料によって形成したことで、パーティクル発生の抑制に加えて、支持部からの熱の逃げによる均熱性の劣化を抑制できたことを示している。

これらの作用効果は、半導体処理装置分野において画期的であり、産業上多大な利用を期待できることが明らかである。

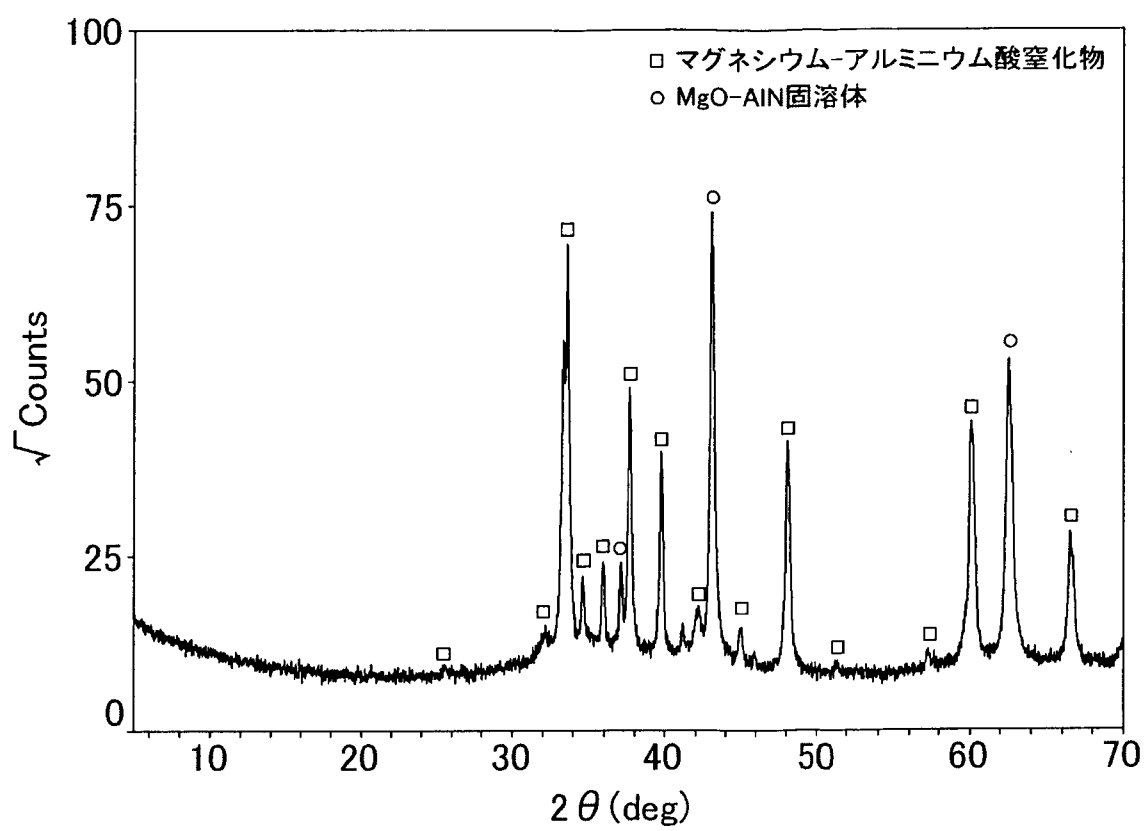
本発明の特定の実施形態を説明してきたけれども、本発明はこれら特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲の範囲から離れることなく、種々の変更や改変を行いながら実施できる。

請求の範囲

1. 半導体を加熱する加熱面を有するサセプターおよびこのサセプターの背面に接合されている支持部を備えている加熱装置であって、
- 5 前記サセプターが、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料からなり、このセラミックス材料が、Cu K α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とすることを特徴とする、加熱装置。
2. 前記支持部が前記セラミックス材料からなることを特徴とする、請求項1記載
10 の加熱装置。
3. 前記サセプター内部に埋設されている発熱体、および前記支持部の内側空間に收容されており、前記発熱体に電氣的に接続されている電力供給部材を備えていることを特徴とする、請求項1または2記載の加熱装置。
4. 前記 2θ は $47 \sim 49^\circ$ である、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載
15 の加熱装置。
5. 前記セラミックス材料が、酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶したMgO-AlN固溶体の結晶相を副相とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の加熱装置。
6. 前記MgO-AlN固溶体は、Cu K α 線を用いたときの(200)面及び(2
20 20)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ$, $62.3 \sim 65.2^\circ$ に現れる、請求項5記載の加熱装置。
7. 前記MgO-AlN固溶体は、Cu K α 線を用いたときの(111)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピーク
25 との間である $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$ に現れる、請求項5記載の加熱装置。
8. 前記セラミックス材料がAlN結晶相を含まない、請求項1～7のいずれか一つの請求項に記載の加熱装置。

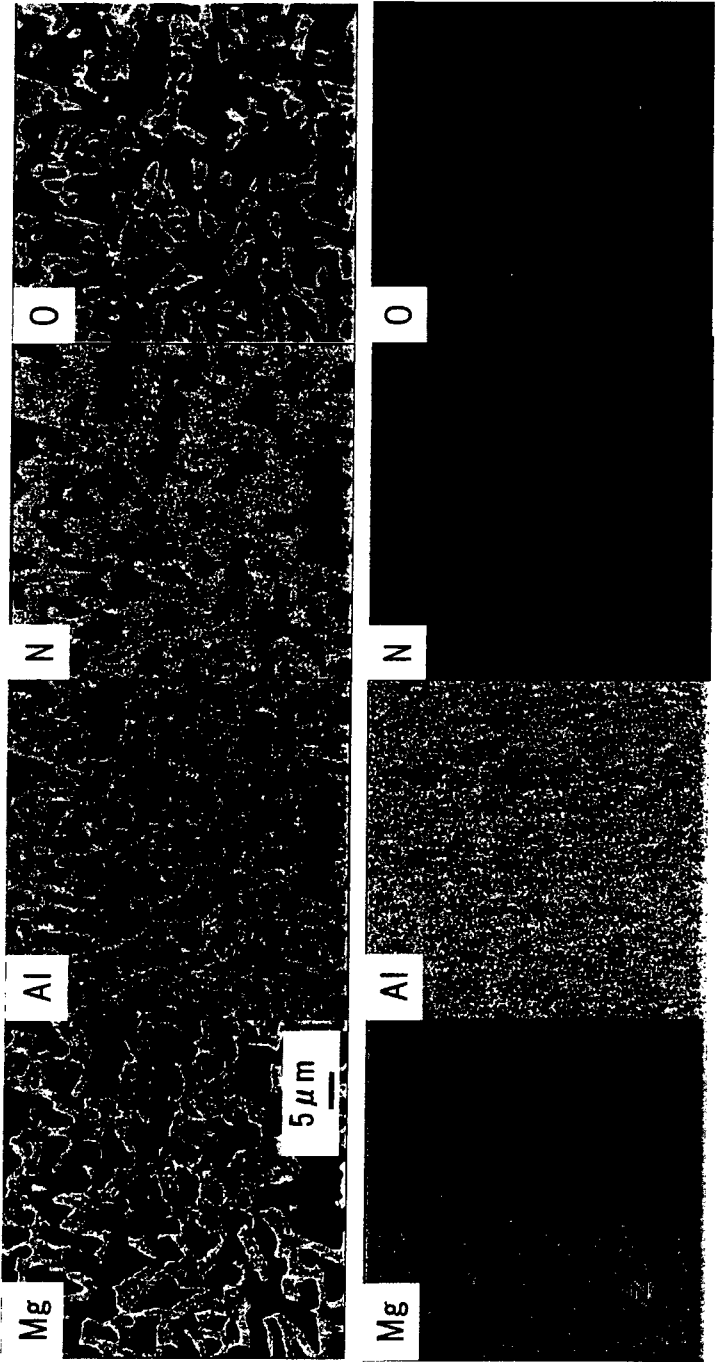
1/7

第 1 図



2/7
第 2 図

濃度 高 低



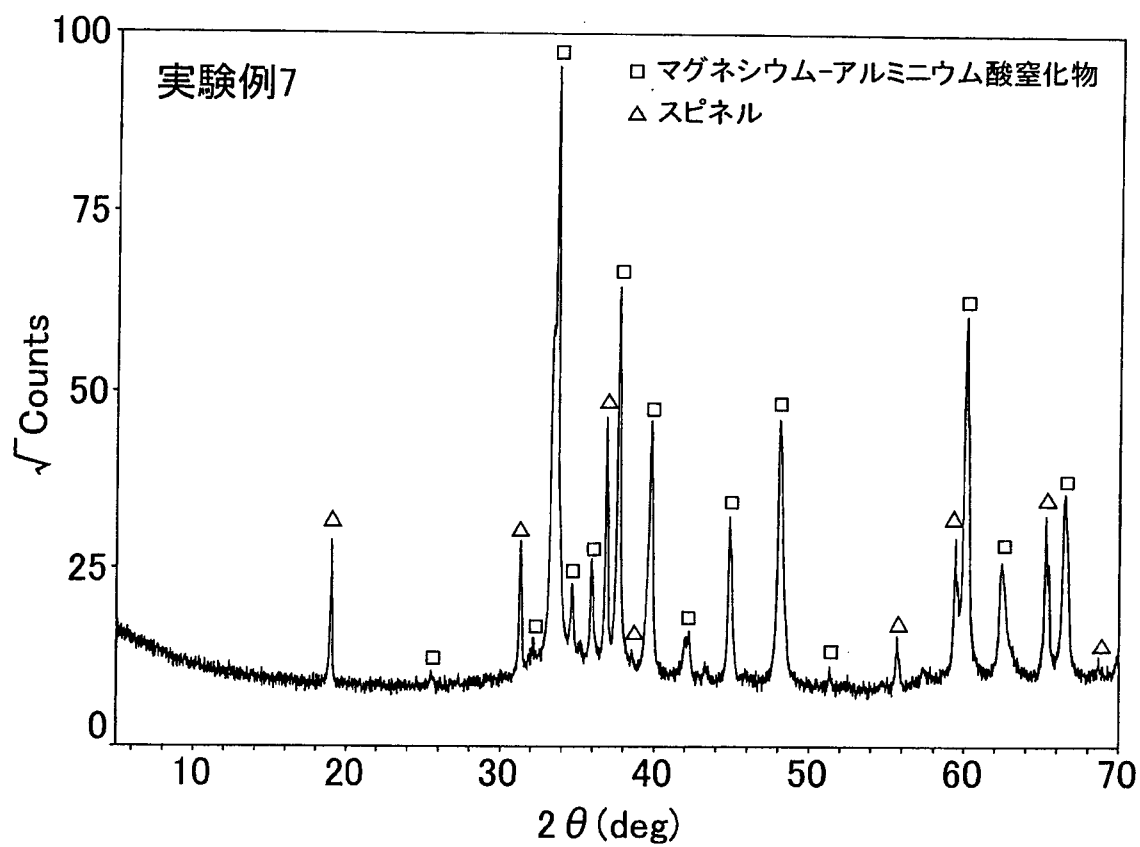
実験例1

実験例4

x: マグネシウム-アルミニウム酸窒化物
y: MgO-AIN固溶体
z: スピネル材

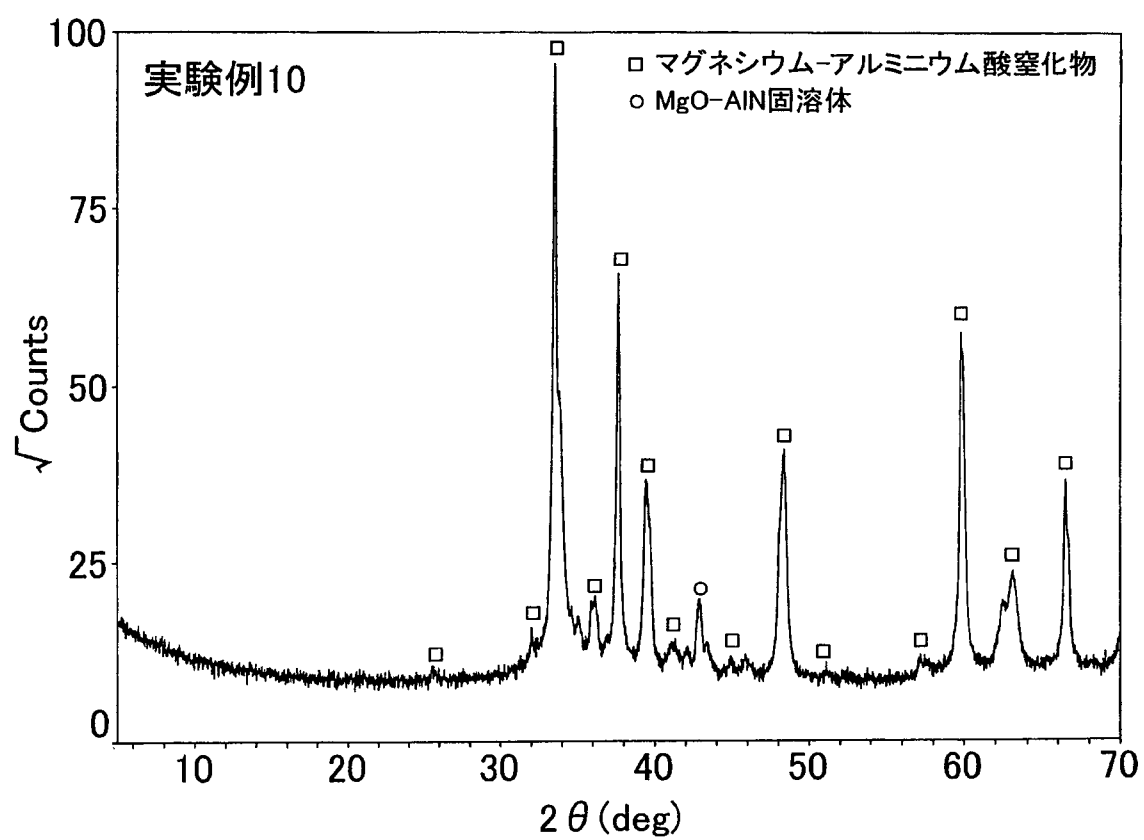
3/7

第3図

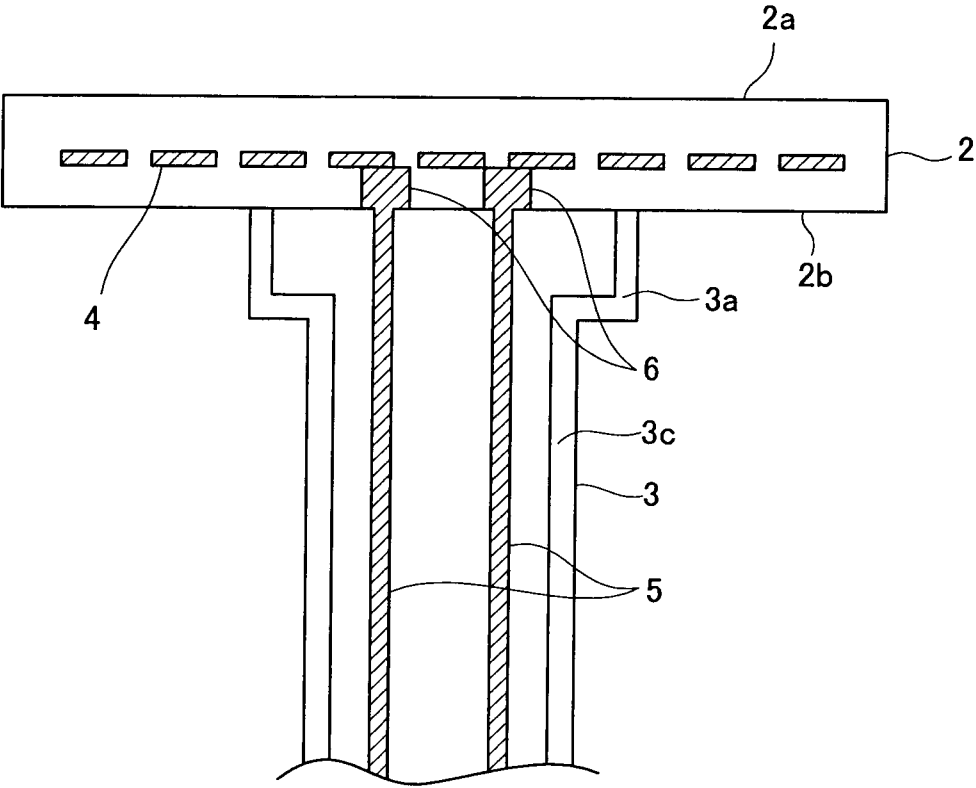


4/7

第4図

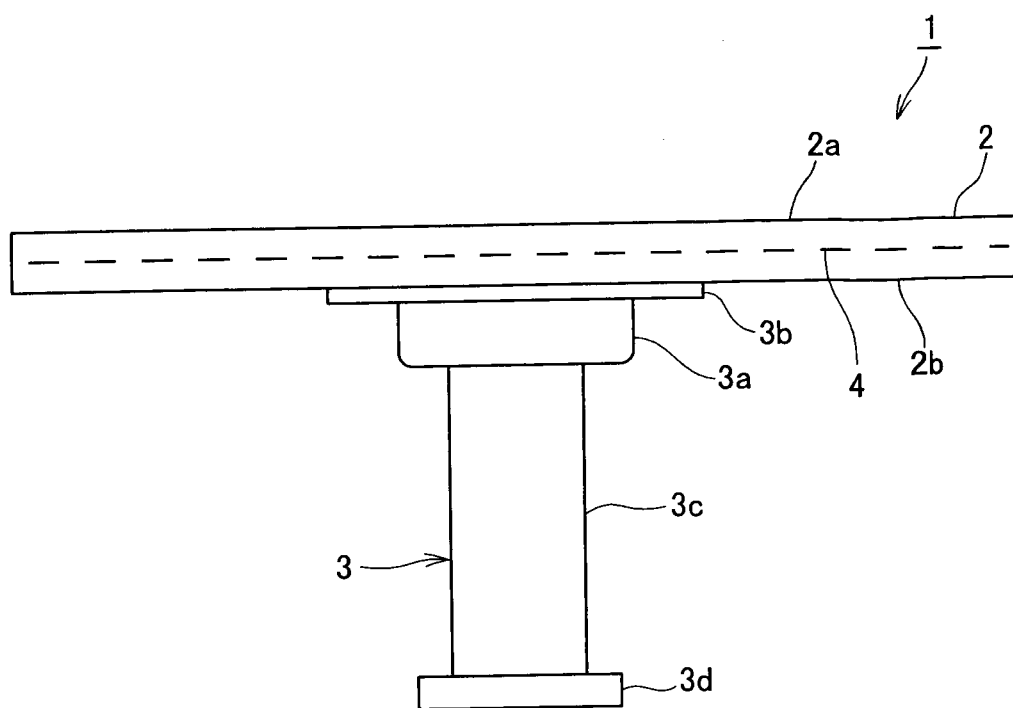


第 5 図



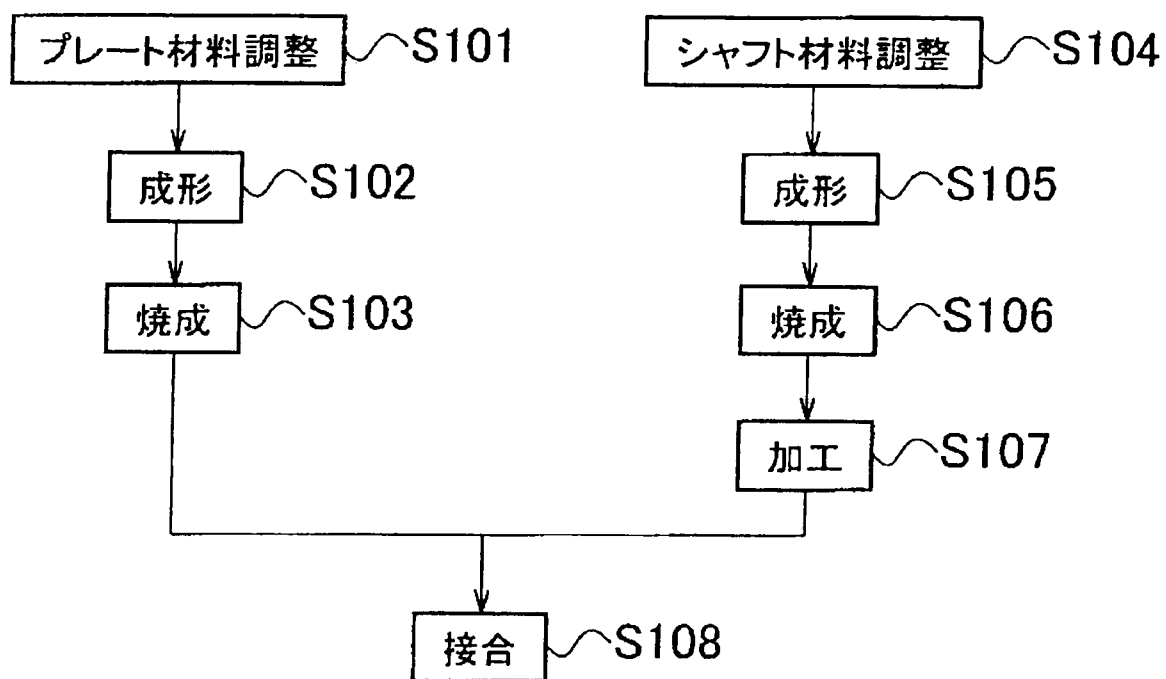
6/7

第 6 図



7/7

第 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/581(2006.01)i, C04B35/04(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i,
H01L21/31(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)

C04B35/581, C04B35/04, H01L21/3065, H01L21/31

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2000-44345 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims; paragraphs [0022], [0032] to [0036], [0043], [0095] to [0101]; fig. 1, 10 & US 6239402 B1	1-8
Y	JP 2007-84367 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims; paragraphs [0018], [0025], [0032], [0034] (Family: none)	1-8
A	JP 5-319937 A (Toshiba Corp.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraphs [0010], [0013], [0014] (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
08 November, 2011 (08.11.11)

Date of mailing of the international search report
15 November, 2011 (15.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073769

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-300079 A (Hitachi, Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraphs [0002], [0017], [0034], [0038], [0070] & US 2007/0258281 A1 & EP 1852874 A1 & DE 602006013948 D & KR 10-2007-0108052 A & CN 101067967 A	1-8
A	JP 4-304359 A (Pechiney Electrometallurgie), 27 October 1992 (27.10.1992), claims; paragraphs [0022], [0032], [0033] & US 5314675 A & EP 494129 A1 & DE 69200351 C & FR 2671339 A & ES 2060460 T & ZA 9200013 A & AU 1000792 A & CA 2058682 A & BR 9200009 A & KR 10-0235522 B & CA 2058682 A1	1-8
A	JP 2005-203456 A (NGK Insulators, Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims; paragraph [0016] & US 2005/0173412 A1 & TW 251895 B & KR 10-2005-0074930 A	1-8
A	JP 62-28917 A (Hitachi, Ltd.), 06 February 1987 (06.02.1987), claims; example 1; page 4, lower right column, lines 3 to 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2008-115065 A (Okayama Ceramics Research Foundation), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraph [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 6-37207 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 February 1994 (10.02.1994), claims; paragraphs [0028] to [0031]; fig. 1 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/581 (2006.01)i, C04B35/04 (2006.01)i, H01L21/3065 (2006.01)i, H01L21/31 (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. C04B35/581, C04B35/04, H01L21/3065, H01L21/31

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2000-44345 A（日本碍子株式会社）2000.02.15, 特許請求の範囲, 【0022】、【0032】－【0036】、【0043】、【0095】 －【0101】、図1、図10& US 6239402 B1	1-8
Y	JP 2007-84367 A（松下電工株式会社）2007.04.05, 特許請求の範囲, 【0018】、【0025】、【0032】、【0034】（ファミリー なし）	1-8
A	JP 5-319937 A（株式会社東芝）1993.12.03, 特許請求の範囲, 【0 010】、【0013】、【0014】（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

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

0 8 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 1 . 2 0 1 1

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
A	JP 2007-300079 A (株式会社日立製作所) 2007. 11. 15, 【0002】, 【0017】, 【0034】, 【0038】, 【0070】 & US 2007/0258281 A1 & EP 1852874 A1 & DE 602006013948 D & KR 10-2007-0108052 A & CN 101067967 A	1-8
A	JP 4-304359 A (ペシネ・エレクトロメタルルジ) 1992. 10. 27, 特許請求の範囲, 【0022】, 【0032】, 【0033】 & US 5314675 A & EP 494129 A1 & DE 69200351 C & FR 2671339 A & ES 2060460 T & ZA 9200013 A & AU 1000792 A & CA 2058682 A & BR 9200009 A & KR 10-0235522 B & CA 2058682 A1	1-8
A	JP 2005-203456 A (日本碍子株式会社) 2005. 07. 28, 特許請求の範囲, 【0016】 & US 2005/0173412 A1 & TW 251895 B & KR 10-2005-0074930 A	1-8
A	JP 62-28917 A (株式会社日立製作所) 1987. 02. 06, 特許請求の範囲, 実施例 1, 4 頁右下欄 3 ~ 4 行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-115065 A (岡山セラミックス技術振興財団) 2008. 05. 22, 特許請求の範囲, 【0017】, 図 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-37207 A (イビデン株式会社) 1994. 02. 10, 特許請求の範囲, 【0028】 ~ 【0031】, 図 1 (ファミリーなし)	1-8