

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5065772号  
(P5065772)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月17日 (2012.8.17)

(51) Int.Cl.

F I

**C 2 3 C 16/44 (2006.01)****H O 1 L 21/205 (2006.01)****C 2 5 D 11/04 (2006.01)****C 2 5 D 11/18 (2006.01)****H O 1 L 21/683 (2006.01)**

C 2 3 C 16/44 B

H O 1 L 21/205

C 2 5 D 11/04 3 O 2

C 2 5 D 11/18 3 O 1 A

H O 1 L 21/68 N

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-153269 (P2007-153269)  
 (22) 出願日 平成19年6月8日 (2007.6.8)  
 (65) 公開番号 特開2008-303442 (P2008-303442A)  
 (43) 公開日 平成20年12月18日 (2008.12.18)  
 審査請求日 平成21年9月29日 (2009.9.29)

(73) 特許権者 000001199  
 株式会社神戸製鋼所  
 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2  
 6号  
 (74) 代理人 100064414  
 弁理士 磯野 道造  
 (74) 代理人 100111545  
 弁理士 多田 悦夫  
 (74) 代理人 100123249  
 弁理士 富田 哲雄  
 (72) 発明者 田中 敏行  
 三重県いなべ市大安町梅戸1100番地  
 株式会社神戸製鋼所 大安工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置用部材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ワークにプラズマ処理を施すプラズマ処理装置の前記ワークを載置する電極として用い  
 られるプラズマ処理装置用部材であって、

アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基材と、

前記基材の表面に形成された陽極酸化皮膜と、を備え、

前記陽極酸化皮膜は、印加電圧100V時のリーク電流密度が $0.9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$   
 を超え、膜厚が3 $\mu\text{m}$ 以上で、表面の算術平均粗さが1 $\mu\text{m}$ 未満であって、

前記陽極酸化皮膜を形成された表面の平面度が50 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするプ  
 ラズマ処理装置用部材。

【請求項 2】

前記陽極酸化皮膜は、リン酸 - クロム酸浸漬試験における溶解速度が、 $100 \text{ mg/dm}^2 / 15 \text{ min}$   
 未満であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理装置用部材  
 。

【請求項 3】

前記陽極酸化皮膜の表面の算術平均粗さは、前記プラズマ処理装置用部材の半径方向に  
 おける表面の算術平均粗さであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のプ  
 ラズマ処理装置用部材。

【請求項 4】

前記陽極酸化皮膜を形成された表面の形状が同心円状に高さの変化した凹面または凸面

のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載のプラズマ処理装置用部材。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載のプラズマ処理装置用部材の製造方法であって、表面加工工程（機械的切削）、陽極酸化処理工程、加水処理工程（水和処理工程）をこの順に行うことを特徴とするプラズマ処理装置用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置および液晶表示装置を製造するための、成膜やエッチング等を行うプラズマ処理装置を構成するプラズマ処理装置用部材に関する。

10

【背景技術】

【0002】

半導体装置、液晶表示装置を製造するための、成膜やエッチング等を行うプラズマ処理装置を構成する部材には、多くのアルミニウム部材が使用されている。成膜処理装置である CVD（Chemical Vapor Deposition：気相化学成長）装置の、処理室内の上部と下部にそれぞれ設置される上部電極と下部電極は、その一部である。これらの電極となる部材は、ソースガス等に対する高い耐食性が要求されると共に、電極の表面形状がプロセスの均一性および安定性に大きく影響するため、その制御には様々な工夫がなされている。

20

【0003】

特に、CVD 装置の下部電極は、ウエハやガラス基板等のワークが直接載置された状態で成膜処理が行われるため、その表面形状による成膜への影響は大きい。成膜処理において、ワークが静電吸着により下部電極に貼り付いて離れない「スティッキング」が発生することがある。このスティッキングにより、成膜処理後に下部電極からワークを移送する際、CVD 装置のワーク支持部材やワークが破損する虞があるため、スティッキングを防止する（耐スティッキング性を備える）ため下部電極の表面にブラスト（粗化）処理を施す等の、ワークとの接触面積を減らすための処理が施されている。

【0004】

しかしながら、このような下部電極は、その表面にブラスト処理によって急峻な突起が形成されている。そして、この突起はワークとの接触によって磨耗し、塵芥となって汚染の原因となる。さらに、磨耗によって下部電極の表面形状が変化することで、下部電極からワークへの熱伝導が変化、すなわち成膜条件が変化して、形成された膜に悪影響を及ぼす。そこで、特許文献 1 には、ブラスト処理後に表面を研磨処理して表面粗さを維持しつつ急峻な突起を除去する技術が開示されている。また、特許文献 2 には、表面に波打ち形状等のパターンの凹凸を形成してワークとの接触面積を減らす技術が開示されている。

30

【特許文献 1】特許第 3 1 6 0 2 2 9 号公報（段落 0 0 0 8 ～ 0 0 1 0、0 0 2 1、0 0 2 5、図 2）

【特許文献 2】特開平 8 - 7 0 0 3 4 号公報（請求項 5、段落 0 0 1 6、図 1 0）

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 のようにブラスト処理を行った下部電極には不可避免的に残留応力が生じ、下部電極が反ってワークを安定して支持できないことがある。また、特許文献 2 のように、パターン化した凹凸が形成された下部電極では、このパターンに沿ってワークに成膜ムラを生じる虞がある。すなわち、上記従来技術では、耐スティッキング性を備えつつ、下部電極として優れた性能を備えた部材は得られなかった。

【0006】

また、CVD 装置の上部電極および下部電極に代表されるプラズマ処理装置用部材は、静電気を帯びた状態でプラズマ処理を行うと、部材における微小欠陥等の電氣的に弱い部

50

分に局所的に電気が集中し、異常放電等の不具合が生じる虞がある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、耐スティッキング性に優れ、C V D装置の下部電極等のワーク載置部材として好適かつ安定した形状を備え、プラズマ処理時の異常放電を抑制することが可能なプラズマ処理装置用部材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 0 8 】

前記課題を解決するために、請求項 1 に係るプラズマ処理装置用部材は、ワークにプラズマ処理を施すプラズマ処理装置の前記ワークを載置する電極として用いられるプラズマ処理装置用部材であって、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基材と前記基材の表面に形成された陽極酸化皮膜とを備え、前記陽極酸化皮膜は、印加電圧 1 0 0 V 時のリーク電流密度が  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  を超え、膜厚が 3  $\mu\text{m}$  以上、表面の算術平均粗さが 1  $\mu\text{m}$  未満であって、前記陽極酸化皮膜を形成された表面の平面度が 5 0  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

このような構成によれば、基材の表面に所定の厚さの陽極酸化皮膜を備えることで、プラズマ処理装置用部材に耐食性を備えることができる。また、陽極酸化皮膜が上記所定を超えるリーク電流密度を有することにより、プラズマ処理時にプラズマ処理装置用部材に帯電する電荷が少なくなり、ワークの、下部電極であるプラズマ処理装置用部材への静電吸着が抑制される。同時に、プラズマ処理装置用部材の電荷分布が均一となって、電氣的に集中する部分が少なくなる。また、陽極酸化皮膜の表面すなわちプラズマ処理装置用部材の表面を平滑にすることで、均一かつ安定した成膜が可能となる。

【 0 0 1 0 】

さらに、請求項 2 に係るプラズマ処理装置用部材は、請求項 1 に記載のプラズマ処理装置用部材において、前記陽極酸化皮膜が、リン酸 - クロム酸浸漬試験における溶解速度が、1 0 0  $\text{mg / dm}^2 / 15 \text{ min}$  未満であることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

このような陽極酸化皮膜のリン酸 - クロム酸浸漬試験により、陽極酸化皮膜が水和されて少なくとも一部がペーナイトおよび/または擬ペーナイト化していると判定することが可能であり、この水和処理を制御することによって陽極酸化皮膜に微細なクラックを形成することができ、その結果、リーク電流密度を制御することができる。

【 0 0 1 2 】

さらに、請求項 3 に係るプラズマ処理装置用部材は、請求項 1 または請求項 2 に記載のプラズマ処理装置用部材において、前記陽極酸化皮膜の表面の算術平均粗さが、プラズマ処理装置用部材の半径方向における表面の算術平均粗さであることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

このように、プラズマ処理装置用部材の半径方向に沿って測定した表面粗さの算術平均粗さを制御することにより、均一な成膜処理を実現する下部電極とすることが可能となる。

【 0 0 1 4 】

また、請求項 4 に係るプラズマ処理装置用部材は、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載のプラズマ処理装置用部材において、前記陽極酸化皮膜を形成された表面の形状が同心円状に高さの変化した凹面または凸面のいずれかであることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

このように、プラズマ処理装置用部材の中心から同心円状に表面の高さ位置が変化する凹面または凸面のいずれかにすることにより、ワークが安定して載置される下部電極とすることが可能となる。

【 0 0 1 6 】

また、請求項 5 に係るプラズマ処理装置用部材の製造方法は、請求項 1 ないし請求項 4

10

20

30

40

50

のいずれか一項に記載のプラズマ処理装置用部材の製造方法であって、表面加工工程（機械的切削）、陽極酸化処理工程、加水処理工程（水和処理工程）をこの順に行うことを特徴とする。

【0017】

このような製造方法により、表面が平滑で、微細クラックが形成された陽極酸化皮膜を備えたプラズマ処理装置用部材が得られる。

【発明の効果】

【0018】

請求項1に係るプラズマ処理装置用部材によれば、耐食性および耐スティッキング性を備え、異常放電を抑制し、均一かつ安定した成膜が可能となる。また、請求項2に係るプラズマ処理装置用部材によれば、陽極酸化皮膜のリーク電流密度を制御することが容易となり、耐スティッキング性および異常放電抑制効果をさらに向上させることが可能となる。

10

【0019】

請求項3、請求項4に係るプラズマ処理装置用部材によれば、CVD装置の下部電極として好適な表面形状に制御できる。

【0020】

請求項5に係るプラズマ処理装置用部材の製造方法によれば、上記プラズマ処理装置用部材を容易に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0021】

以下、本発明に係るプラズマ処理装置用部材の構成について説明する。

図1は、本発明の実施の形態であるプラズマ処理装置用部材の一部を拡大した模式図、図2は、本発明の実施の形態であるプラズマ処理装置用部材の表面形状を説明する断面模式図である。図1に示すように、プラズマ処理装置用部材1は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基材2と基材2の表面に形成された陽極酸化皮膜3とを備える。以下に、本発明に係るプラズマ処理装置用部材を構成する各要素について説明する。

【0022】

〔基材〕

基材2となるアルミニウムまたはアルミニウム合金は特に限定されないが、プラズマ処理装置用部材として十分な機械的強度、熱伝導率、導電率を有する、JIS規定の3000(Al-Mn)系合金、5000(Al-Mg)系合金、または6000(Al-Mg-Si)系合金が好ましい。また、基材2の加工形態は、プラズマ処理装置用部材1の用途によるが、圧延材、押出材、または鍛造材であることが好ましく、公知の方法により加工される。

30

【0023】

〔陽極酸化皮膜〕

陽極酸化皮膜3は、中心に縦に空いたポア（空孔）4を有する主に六角柱形状のセル5を基本構成とするセル集合体であって、ポア4が形成された部分であるポーラス層32と、このポーラス層32と基材2との間に介在してポア4のないバリア層31とが積層された複合皮膜である。このような陽極酸化皮膜3が基材2の表面に形成されることによって、本発明に係るプラズマ処理装置用部材1に耐食性が付与される。なお、基材2の表面とは、プラズマ処理装置用部材1の用途によっては、全表面である必要はなく、その一部のみであってもよい。例えば、CVD装置の下部電極とするのであれば、少なくともワークを載置する側の面に陽極酸化皮膜3が形成されていればよく、好ましくはさらにプラズマおよびソースガスに接触する部分に形成されていればよい。また、陽極酸化皮膜3の表面（ポア4の側壁を含む）がペーマイトおよび/または擬ペーマイト化して、陽極酸化皮膜3に微細なクラックが均一に形成されていることが好ましい。

40

【0024】

（印加電圧100V時のリーク電流密度： $0.9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  超）

50

本発明においては、陽極酸化皮膜 3 に適度なリーク電流を発生させることにより、プラズマ処理時にプラズマ処理装置用部材 1 に帯電する電荷が少なくなる。そして、このようなプラズマ処理装置用部材 1 を C V D 装置の下部電極とした場合、ワークの静電吸着が抑制される。また、プラズマ処理装置用部材 1 の電荷分布が均一となって電氣的に集中する部分が少なくなるので、下部電極以外の部材とする場合も含め、プラズマ処理時の異常放電を抑制する。リーク電流密度が印加電圧 1 0 0 V 時で  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  以下では、これらの効果が低い。したがって、リーク電流密度は  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  を超えるようにする。また、耐スティッキング性の観点からはリーク電流密度の上限は特に限定されないが、 $20 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  を超える場合は、陽極酸化皮膜 3 にその膜厚方向全体に伝播するような大きなクラックが生じている虞があり、その結果耐食性が低下する。したがって、陽極酸化皮膜 3 の好ましいリーク電流密度は、印加電圧 1 0 0 V 時で  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  を超え  $20 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  以下である。なお、陽極酸化皮膜 3 のリーク電流密度は、その膜厚および構造により制御され、詳細は後述する。

#### 【 0 0 2 5 】

( 陽極酸化皮膜厚さ :  $3 \mu\text{m}$  以上 )

陽極酸化皮膜 3 はプラズマ処理装置用部材 1 の耐食性を確保し、プラズマ処理時に帯電する電荷量を抑え、その分布を均一にするものである。厚さが  $3 \mu\text{m}$  未満では、酸、アルカリ等の耐薬品性および耐ガス腐食性といった耐食性を確保できない。したがって、陽極酸化皮膜 3 の厚さは  $3 \mu\text{m}$  以上とする。また、 $120 \mu\text{m}$  を超えると、内部応力等の影響で陽極酸化皮膜 3 が皮膜剥離しやすくなる。したがって、陽極酸化皮膜 3 の好ましい厚さは  $3 \sim 120 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  である。

#### 【 0 0 2 6 】

なお、陽極酸化皮膜 3 のリーク電流密度は、膜厚および構造により制御されるが、膜厚のみによってリーク電流密度を  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$  超となるように制御できるのは、膜厚が  $10 \mu\text{m}$  未満である場合である。すなわち、膜厚が  $10 \mu\text{m}$  以上の陽極酸化皮膜 3 については、構造制御が必要となる。しかしながら、膜厚が  $10 \mu\text{m}$  未満であってもより安定したリーク電流密度とするためには構造制御を必要とすることと、上記耐食性の観点から、陽極酸化皮膜 3 の厚さは耐食性を十分に満足する値とした上、後述する構造制御を行うことが好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明に係る陽極酸化皮膜 3 の構造制御は、適度なリーク電流の発生と耐食性とを両立させるため、陽極酸化皮膜 3 に微細なクラックを形成することにある。このクラックから、プラズマ処理時にプラズマ処理装置用部材 1 に帯電する電荷が放電されて、電荷が少なくなる。したがって、クラックが陽極酸化皮膜 3 において偏って形成されているとプラズマ処理時に帯電する電荷の分布が均一にならないので、プラズマ処理装置用部材 1 に電氣的に集中する部分が生じ、異常放電の原因となる。また、クラックが大きかったり、陽極酸化皮膜 3 の膜厚方向全体に伝播していると、このクラックからガスが侵入して基材 2 が腐食しやすくなり、耐食性の低下の原因となる。したがって、陽極酸化皮膜 3 のクラックは、微小で、均一に分散され、膜厚方向全体に伝播しないように形成される。クラックは陽極酸化皮膜 3 が水和して膨張することで形成されるので、上記のような好ましいクラックの形成は、後述する陽極酸化皮膜 3 の水和処理の条件を制御することによって行われる。なお、水和処理によって、陽極酸化皮膜 3 の少なくとも一部がベーマイトおよび/または擬ベーマイト化する。

#### 【 0 0 2 8 】

( 陽極酸化皮膜表面粗さ :  $1 \mu\text{m}$  未満 )

陽極酸化皮膜 3 の表面すなわちプラズマ処理装置用部材 1 の表面は、可能な限り平滑であることが好ましい。特に、C V D 装置の下部電極とした場合、その表面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \mu\text{m}$  以上であると、その凹凸パターンに沿ってワークに成膜ムラを生じる虞がある。したがって、陽極酸化皮膜 3 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  は  $1 \mu\text{m}$  未満とし、好ましくは  $0.8 \mu\text{m}$  未満である。また、算術平均粗さ  $R_a$  は、プラズマ処理装置用部材 1 の半径

10

20

30

40

50

に沿って測定した表面粗さから算出されることが好ましい。なお、算術平均粗さ  $R_a$  は、JIS B 0601 に規定される。このような表面粗さの調整は、基材 2 である陽極酸化処理前のアルミニウムまたはアルミニウム合金に対して行い、プラズマ処理装置用部材 1 の反り防止のため、機械加工によることが好ましい。さらに、機械加工後に、表面をサンドペーパー、バフ等で研磨してもよい。

#### 【0029】

(リン酸 - クロム酸浸漬試験の溶解速度:  $100 \text{ mg} / \text{dm}^2 / 15 \text{ min}$  未満)

リン酸 - クロム酸浸漬試験 (JIS H 8683 - 2) は、アルミニウムおよびアルミニウム合金に施された陽極酸化皮膜の封孔度に関わる試験規格の 1 つで、陽極酸化皮膜の耐酸性によって封孔度を調べるものである。本発明においては、陽極酸化皮膜 3 の表面 (ポア 4 の側壁を含む) がペーマイトおよび / または擬ペーマイト化しているかを判定するものであり、すなわち、リン酸 - クロム酸浸漬試験の溶解速度が  $100 \text{ mg} / \text{dm}^2 / 15 \text{ min}$  未満であれば、陽極酸化皮膜 3 の少なくとも一部がペーマイトおよび / または擬ペーマイト化していると判定することができ、陽極酸化皮膜 3 にクラックを形成するための水和反応が生じたとみなせる。

#### 【0030】

また、本発明に係るプラズマ処理装置用部材の表面形状を以下に示す。

(平面度:  $50 \mu\text{m}$  以下)

プラズマ処理装置用部材 1 を CVD 装置の下部電極等のワークを載置する部材とした場合、その表面すなわち陽極酸化皮膜 3 を形成された面はワーク載置面となる。したがって、この面は、プラズマ処理時のワークの安定性および成膜等のプラズマ処理の均一性のため、可能な限り平面であることが望ましい。プラズマ処理装置用部材 1 の平面度が  $50 \mu\text{m}$  を超える、すなわち、表面の凹凸が大きいと、載置されたワークが不安定になったり、ワークとプラズマ処理装置用部材 1 との間に隙間を生じて、ワークに成膜ムラを生じる虞がある。したがって、プラズマ処理装置用部材 1 における陽極酸化皮膜 3 を形成された表面の平面度は  $50 \mu\text{m}$  以下とする。また、プラズマ処理装置用部材 1 の表面が波打ち形状であると、ワークとの間に隙間を生じて成膜ムラを生じる虞がある。また、表面形状すなわち表面の高さ位置の変化が同心円状とならず、偏っていると、ワークが安定して載置されずに、やはり成膜ムラを生じる虞がある。したがって、プラズマ処理装置用部材 1 の中心から周縁へ同心円状に表面の高さ位置が漸減する凸面 (図 2 (b) 参照)、または漸増する凹面 (図 2 (c) 参照) のいずれかであることが好ましく、より好ましいのは凹面である。すなわち、プラズマ処理装置用部材 1 の表面形状はうねりやねじれのない、すり鉢形状または部分球面形状となる。理想的なプラズマ処理装置用部材 1 の表面は平面度が 0、すなわち真平面 (図 2 (a) 参照) であるが、平面度が 0 にならない場合、このような表面形状とすることで、ワークが傾斜せず、水平に載置される。なお、前記陽極酸化皮膜 3 の表面粗さの調整と同様、表面形状の加工は陽極酸化処理前の基材 2 に対して行う。

#### 【0031】

本発明に係る陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理および水和処理の方法を、以下に説明する。

(陽極酸化処理)

陽極酸化処理は、基材 2 となるアルミニウム (またはアルミニウム合金) を電解液に浸漬して電圧を印加し、陽極に発生する酸素によりアルミニウムの表面に酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 皮膜を形成する電気分解である。この陽極酸化処理の通電方法には、直流法、交流法および交直重畳法等、公知の方法が用いられる。本発明に係る陽極酸化処理における電解液は特に限定されないが、硫酸溶液、リン酸溶液、クロム酸溶液、ホウ酸溶液等の無機酸系溶液、ギ酸溶液、シュウ酸溶液等の有機酸系溶液、およびこれらの混合液が挙げられる。また、処理温度 (電解液温度) は電解液の種類、濃度等に応じて適宜制御する。

#### 【0032】

本発明に係る陽極酸化処理の方法は、一般的な電圧制御、電流制御のいずれも適用でき

る。なお、陽極酸化処理における印加電圧は特に限定されないが、電解電圧が低いと、皮膜成長速度が遅くなって陽極酸化効率が低下する。また、例えばシュウ酸溶液を電解液とした場合は陽極酸化皮膜の硬さが不足することがある。一方、電解電圧が高いと陽極酸化皮膜が溶解しやすくなり、陽極酸化皮膜 3 に欠陥を生じることがある。したがって、これらを踏まえ、また、皮膜成長速度や電解液濃度等に応じて適宜制御する。また、陽極酸化処理における処理時間は特に限定されず、所望の陽極酸化皮膜 3 の膜厚に成長する時間を適宜計算しながら処理時間を設定すればよい。

#### 【 0 0 3 3 】

##### ( 水和処理 )

上述したように、本発明に係る陽極酸化皮膜 3 の構造制御は、陽極酸化皮膜 3 に微細かつ均一なクラックを形成することであり、そのために、陽極酸化皮膜 3 を水和反応で膨張させる、水和処理（加水処理）によってなされる。水和処理は、被処理物を高温の水に接触させることでなされ、熱水に浸漬（熱水浸漬）する方法、水蒸気に曝す方法がある。なお、本発明における被処理物は、前記陽極酸化処理によって成膜された陽極酸化皮膜であり、特にポーラス層である。しかしながら、陽極酸化皮膜 3 の表面付近の皮膜膨張が過剰に進行すると、膜厚方向全体に伝播するクラックが発生する虞がある。したがって、水和処理においては、処理温度（熱水または水蒸気の温度）や処理時間等の精緻な制御が必要である。

#### 【 0 0 3 4 】

次に、本発明に係るプラズマ処理装置用部材の製造方法について、その一例を説明する。まず、基材 2 となるアルミニウムまたはアルミニウム合金を、プラズマ処理装置用部材 1 の形状に合わせて、公知の方法により加工する。そして、その表面（陽極酸化皮膜 3 を成膜する面）を機械加工により平滑に仕上げ、基材 2 とする。なお、このときの基材 2 の表面粗さおよび平面度は、プラズマ処理装置用部材 1 の、すなわち陽極酸化皮膜 3 を形成された表面の表面粗さおよび平面度にほぼ持ち越されることとなる。

#### 【 0 0 3 5 】

次に、基材 2 に陽極酸化処理を施して、基材 2 の表面に陽極酸化皮膜を成膜する。そして、成膜された陽極酸化皮膜に水和処理を施して、本発明に係る陽極酸化皮膜 3 とする。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 3 6 】

以上、本発明を実施するための最良の形態について述べてきたが、以下に、本発明の効果を確認した実施例を、本発明の要件を満たさない比較例と比較して具体的に説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 7 】

##### ( 供試材作製 )

表 1 に示すアルミニウム合金を、板厚 5 mm の板材と、CVD 装置の上部電極および下部電極の形状にそれぞれ成形して、平面度が 50  $\mu\text{m}$  以下になるように表面形状を加工し、さらに機械加工（切削）により表面粗さを調整し、基板とした。また、表 1 に示すように、比較例 5 ～ 7 はアルミナ砥粒を用いたブラスト処理による表面加工を行って基板とした。

#### 【 0 0 3 8 】

次に、表 1 に示す溶液、温度の電解液にアノードに接続した基板を浸漬して電気を印加し、表 1 に示す膜厚の陽極酸化皮膜を成膜した。そして、陽極酸化された基板を熱水に浸漬して水和処理を行い、供試材とした。熱水の温度および浸漬時間を表 1 に示す。また、実施例 14, 15 および比較例 1 ～ 4 は水和処理を行わなかったため、同欄に「 - 」で示す。

#### 【 0 0 3 9 】

得られた供試材のうち板厚 5 mm の板材を 50 mm × 50 mm の試験材に切り出して、リーク電流密度、およびリン酸 - クロム酸浸漬試験における溶解速度を測定した。また、別の供試材で CVD 装置の下部電極（250 mm）を作製し、表面粗さおよび平面度を

10

20

30

40

50

測定した。さらに、この下部電極で耐スティッキング性および異常放電の評価を行うため、さらに別の伴試材でCVD装置の上部電極(250mm)を作製し、下部電極と併せてCVD装置に使用した。

#### 【0040】

(リーク電流密度測定)

試験材の陽極酸化皮膜表面にアルミニウムを約1μm蒸着し、約1cm角の測定用電極を形成した。そして、市販の電流電圧測定器により、アルミニウム蒸着部分と基材2との間に直流100Vを印加して、印加電圧100Vでのリーク電流密度を測定した。測定結果を表1に示す。リーク電流密度の合格基準は、 $0.9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  超とした。

#### 【0041】

(リン酸-クロム酸浸漬試験)

JISH8683-2 1999に基づいて、試験材を、前処理として硝酸水溶液(500mL/L、18~20)に10分間浸漬させた後、脱イオン水で洗浄、温風乾燥させて質量を測定した。この試験材をリン酸-無水クロム酸水溶液(リン酸35mLおよび無水クロム酸20gを脱イオン水1Lに溶かした溶液)に15分間浸漬させた。浸漬後の試験材を、水槽中、次いで流水中でそれぞれ洗浄し、さらに、脱イオン水で洗浄、温風乾燥させて質量を測定した。単位面積あたりの質量減少を算出した結果を表1に示す。質量減少が100mg/dm<sup>2</sup>未満、すなわち溶解速度が100mg/dm<sup>2</sup>/15min未満であれば、陽極酸化皮膜3の少なくとも一部が水和処理によってペーマイトおよび/または擬ペーマイト化したと判定することができる。

#### 【0042】

(表面粗さ測定)

表面粗さは、(株)東京精密製のハンディサーフE-35Aを使用して、下部電極の半径に沿って測定し、JISB0601に規定された測定法で算術平均粗さRaを算出した。測定結果を表1に示す。

#### 【0043】

(平面度測定)

平面度は、(株)東京精密製の3次元形状測定器であるザイザックPA-1500Aを使用し、下部電極の半径に沿って測定した。測定結果を表1に示す。

#### 【0044】

(耐スティッキング性評価)

耐スティッキング性、異常放電、および成膜均一性の評価を行うため、供試材を下部電極および上部電極としてそれぞれをCVD装置に装着し、ワークとしてシリコンウエハ(200mm)100枚にCVD処理を行った。なお、耐スティッキング性評価および異常放電評価のためのCVD処理は、同時に行った。CVD装置は、ソースガスにより処理室内の清掃を行った上で、下部電極および下部電極上に載置したウエハを300~380に加熱し、約2~5Torr(約260~670Pa)に減圧維持された処理室で、プラズマを発生させ、このプラズマ処理により、ウエハの表面に500nm程度のシリコン酸化皮膜を成膜させた。

#### 【0045】

耐スティッキング性は、供試材をCVD装置に下部電極として装着し、ウエハにCVD処理を行い、スティッキング発生の有無により評価した。スティッキングは、CVD処理後、下部電極の周縁に90°毎4箇所備えられたノックピンを上昇させて、ウエハを裏面側から持ち上げ、ウエハが下部電極から抵抗なく剥がれるかを目視にて判定した。ウエハ100枚中、スティッキングが全く発生しなかったものを耐スティッキング性が優れるとして「○」、1枚以上のウエハでスティッキングが発生したものを耐スティッキング性が劣るとして「×」で評価した。評価結果を表1に示す。

#### 【0046】

(異常放電評価)

異常放電は、供試材をCVD装置に下部電極として装着し、ウエハ100枚にCVD処

10

20

30

40

50



理を行い、異常放電発生の有無により評価した。異常放電発生は、ウエハ 100 枚を処理した後に、放電痕として上部電極の表面に直径約 0.1 ~ 1 mm 程度の褐色 ~ 黒色の点状痕が見られるかを、目視にて判定した。点状痕が全く生じなかったものを異常放電の抑制効果が優れるとして「○」、点状痕が 1 個以上生じたものを異常放電の抑制効果が劣るとして「×」で評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0047】

(成膜均一性評価)

成膜均一性は、供試材を CVD 装置に下部電極として装着し、ウエハに CVD 処理を行い、このウエハの成膜ムラの有無により評価した。成膜ムラは目視にて判定した。ウエハ 100 枚中、全てのウエハに成膜ムラがなく、均一に成膜されたものを成膜均一性が優れるとして「○」、1 枚以上のウエハに成膜ムラが発生したものを成膜均一性が劣るとして「×」で評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

No.	供試材作製条件					測定結果					評価結果				
	基板		陽極酸化処理条件			水和処理条件		リーク電流 密度 (A/cm <sup>2</sup> )	溶解速度 (mg/dm <sup>2</sup> /15min)	表面粗さ Ra (μm)	平面度 (μm)	耐 スライキング 性	異常放電 抑制効果	成膜 均一性	
	材料 Al合金	表面 加工方法	電解液	処理温度 (°C)	皮膜厚さ (μm)	処理温度 (°C)	処理時間 (min)								
実施例	1	6061	機械加工	15% 硫酸	0	40	100	45	1.7×10 <sup>-5</sup>	15	0.5	7	○	○	○
	2	6061	機械加工	15% 硫酸	0	40	90	30	1.5×10 <sup>-5</sup>	21	0.6	8	○	○	○
	3	6061	機械加工	15% 硫酸	0	20	100	30	3.6×10 <sup>-5</sup>	18	0.3	12	○	○	○
	4	6061	機械加工	18% 硫酸	2	35	100	30	2.0×10 <sup>-5</sup>	17	0.2	9	○	○	○
	5	6061	機械加工	18% 硫酸	2	35	80	20	1.4×10 <sup>-5</sup>	82	0.8	20	○	○	○
	6	6061	機械加工	20% 硫酸	5	30	100	45	2.5×10 <sup>-5</sup>	10	0.9	12	○	○	○
	7	6061	機械加工	2% シュウ酸	15	10	100	30	2.3×10 <sup>-5</sup>	3	0.5	6	○	○	○
	8	6061	機械加工	3% シュウ酸	15	20	90	15	1.7×10 <sup>-5</sup>	5	0.6	7	○	○	○
	9	6061	機械加工	4% シュウ酸	20	20	80	20	2.0×10 <sup>-5</sup>	5	0.1	25	○	○	○
	10	5052	機械加工	15% 硫酸	0	40	100	45	3.0×10 <sup>-5</sup>	25	0.7	30	○	○	○
	11	5052	機械加工	15% 硫酸	0	40	90	30	2.5×10 <sup>-5</sup>	33	0.5	8	○	○	○
	12	5052	機械加工	3% シュウ酸	15	20	80	15	2.3×10 <sup>-5</sup>	14	0.6	15	○	○	○
	13	5052	機械加工	15% 硫酸	0	3	100	45	9.5×10 <sup>-5</sup>	18	0.4	5	○	○	○
	14	6061	機械加工	15% 硫酸	0	5	-	-	2.4×10 <sup>-5</sup>	420	0.4	6	○	○	○
	15	6061	機械加工	3% シュウ酸	15	5	-	-	1.6×10 <sup>-5</sup>	160	0.5	6	○	○	○
比較	1	6061	機械加工	15% 硫酸	0	40	-	-	0.8×10 <sup>-5</sup>	465	0.6	8	×	×	○
	2	6061	機械加工	15% 硫酸	20	20	-	-	0.9×10 <sup>-5</sup>	433	0.5	15	×	×	○
	3	6061	機械加工	3% シュウ酸	18	20	-	-	0.5×10 <sup>-5</sup>	163	0.2	7	×	×	○
	4	5052	機械加工	3% シュウ酸	18	20	-	-	0.6×10 <sup>-5</sup>	172	0.3	7	×	×	○
例	5	6061	プラスチック	15% 硫酸	0	40	100	45	0.7×10 <sup>-5</sup>	16	3.5	60	○	○	×
	6	6061	プラスチック	15% 硫酸	0	40	100	45	0.5×10 <sup>-5</sup>	5	3.2	75	○	○	×
	7	6061	プラスチック	3% シュウ酸	15	20	90	15	0.5×10 <sup>-5</sup>	20	1.5	56	○	○	×

(表面形状による評価)

実施例 1 ~ 15 は、基板の表面加工を機械加工により行っているため、表面粗さおよび平面度が本発明の範囲となり、さらに、表面形状は中心が高い凸面(図 2 (b) 参照)または中心が低い凹面(図 2 (c) 参照)のどちらかであった。したがって、これらのプラズマ処理装置用部材を下部電極として CVD 処理を行ったウエハの成膜均一性は良好であった。これに対して、比較例 5 ~ 7 は表面加工にブラスト処理を行っているため、表面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $1.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$  と粗い表面となり、さらに、ブラスト処理による残留応力で反りが生じて平面度が悪化したため、これらのプラズマ処理装置用部材を下部電極として CVD 処理を行ったウエハには成膜ムラを生じたものがあり、CVD 装置の下部電極として不適合であった。

10

【0050】

(リーク電流密度による評価)

実施例 1 ~ 13 は、陽極酸化皮膜に水和処理が施されているため、陽極酸化皮膜の少なくとも一部がペーマイトおよび/または擬ペーマイト化して、リン酸-クロム酸浸漬試験の溶解速度が  $100 \text{ mg} / \text{dm}^2 / 15 \text{ min}$  未満となった。また、水和処理により陽極酸化皮膜に微細なクラックが形成され、その結果、リーク電流密度が  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A} / \text{cm}^2$  を超えて、耐スティッキング性および異常放電抑制効果に優れたプラズマ処理装置用部材が得られた。一方、実施例 14, 15 は水和処理を行わなかったため溶解速度が  $100 \text{ mg} / \text{dm}^2 / 15 \text{ min}$  以上となったが、陽極酸化皮膜の膜厚を  $5 \mu\text{m}$  と薄くしたため、リーク電流密度が  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A} / \text{cm}^2$  を超えて、水和処理を施したものと同様に、耐スティッキング性および異常放電抑制効果に優れたプラズマ処理装置用部材が得られた。これに対して、同じく水和処理を行わなかった比較例 1 ~ 4 は陽極酸化皮膜の膜厚が  $10 \mu\text{m}$  以上であるため、リーク電流密度が  $0.9 \times 10^{-5} \text{ A} / \text{cm}^2$  以下となり、耐スティッキング性および異常放電抑制効果が、実施例 1 ~ 15 と比較して劣る結果となった。

20

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図 1】本発明に係るプラズマ処理装置用部材の構造を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明に係るプラズマ処理装置用部材の表面形状を説明する断面模式図である。

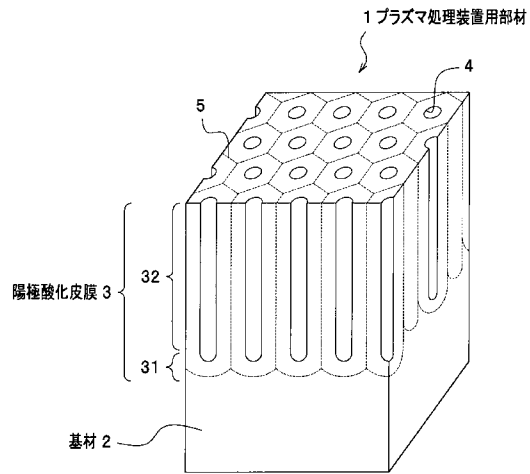
【符号の説明】

30

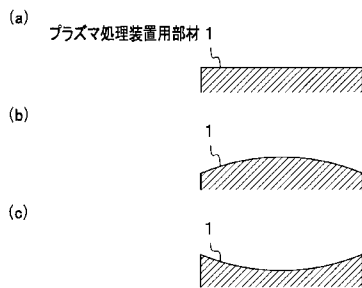
【0052】

- 1 プラズマ処理装置用部材
- 2 基材
- 3 陽極酸化皮膜
- 31 バリア層
- 32 ポーラス層
- 4 ポア
- 5 セル

【図 1】



【図 2】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 5 H 1/46 (2006.01) H 0 5 H 1/46 A

(72)発明者 久本 淳  
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

(72)発明者 菅野 裕人  
 三重県いなべ市大安町梅戸1100番地 株式会社神戸製鋼所 大安工場内

審査官 伊藤 光貴

(56)参考文献 特開2005-135996(JP,A)  
 特開2005-029891(JP,A)  
 特開2006-161060(JP,A)  
 特開2002-359197(JP,A)  
 特開2005-294301(JP,A)  
 特開2001-023908(JP,A)  
 特開2000-119896(JP,A)  
 特開平08-045911(JP,A)  
 特開平11-229185(JP,A)  
 特開2008-182081(JP,A)  
 特開平09-050897(JP,A)  
 特開2006-193820(JP,A)  
 特開平03-277797(JP,A)  
 特開平05-331688(JP,A)  
 特開2006-080148(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6  
 C 2 5 D 1 1 / 0 4  
 C 2 5 D 1 1 / 1 8  
 H 0 1 L 2 1 / 2 0 5  
 H 0 1 L 2 1 / 6 8 3  
 H 0 5 H 1 / 4 6