

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4936948号
(P4936948)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/50 (2006.01) C O 4 B 35/50
C O 4 B 35/48 (2006.01) C O 4 B 35/48 C
H O 1 L 21/3065 (2006.01) H O 1 L 21/302 I O 1 G

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-80693 (P2007-80693)	(73) 特許権者	000004064 日本碍子株式会社
(22) 出願日	平成19年3月27日(2007.3.27)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(65) 公開番号	特開2008-239385 (P2008-239385A)	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(43) 公開日	平成20年10月9日(2008.10.9)	(72) 発明者	小林 義政 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
審査請求日	平成21年11月19日(2009.11.19)	(72) 発明者	勝田 祐司 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
		審査官	横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体製造装置用部材に使用される複合材料であって、酸化イットリウム (Y_2O_3) に酸化ジルコニウム (ZrO_2) が固溶した酸化イットリウム固溶体と、酸化ジルコニウムに酸化イットリウムが固溶した酸化ジルコニウム固溶体とを主結晶相として含み、酸化イットリウム固溶体の一部の結晶粒内に粒径 $1 \mu m$ 以下の酸化ジルコニウム固溶体の結晶粒が分散混入していることを特徴とする複合材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の複合材料において、酸化イットリウムに対する酸化ジルコニウムの含有率が $5 \sim 60 mol\%$ の範囲内にあることを特徴とする複合材料。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の複合材料において、酸化ジルコニウム固溶体の平均結晶粒径が酸化イットリウム固溶体の平均結晶粒径より大きいことを特徴とする複合材料。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のうち、いずれか 1 項に記載の複合材料において、3点曲げ強度が $250 MPa$ 以上であることを特徴とする複合材料。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のうち、いずれか 1 項に記載の複合材料において、破壊靱性が $1.3 MPa \cdot m$ 以上であることを特徴とする複合材料。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のうち、いずれか 1 項に記載の複合材料において、気孔率が 5 % 以下であることを特徴とする複合材料。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のうち、いずれか 1 項に記載の複合材料の製造方法において、酸化イットリウムと酸化ジルコニウムの混合粉末を 1400 以上 1850 以下の焼成温度で焼成する焼成工程と、焼成工程後の降温時に 1200 以上 1500 以下の温度に 5 分以上保持するアニール工程とを含むことを特徴とする複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体製造装置用部材に適用して好適な複合材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ベルジャー、チャンバー、サセプター、クランプリング、フォーカスリング等の半導体製造装置用部材は、ハロゲン系ガス雰囲気や高密度プラズマ雰囲気等の化学的腐食性が高い雰囲気内において使用されることが多い。このような背景から、従来より、耐食性が高く、汚染源になりにくい酸化イットリウム材料により半導体製造装置用部材を形成することが検討されている。

【特許文献 1】特開 2001-181042 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、従来の酸化イットリウム材料は 3 点曲げ強度が 140 ~ 180 MPa 程度、破壊靱性が 0.8 ~ 1.1 MPa m 程度と機械的特性に劣っている。このため、半導体製造装置用部材に適用した場合、加工時や使用時に破損することがあり、歩留まり、ハンドリング性、及び信頼性の面において問題がある。

【0004】

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、機械的特性に優れた複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願発明の発明者らは、鋭意研究を重ねてきた結果、酸化イットリウム (Y_2O_3) に酸化ジルコニウム (ZrO_2) が固溶した酸化イットリウム固溶体と、酸化ジルコニウムに酸化イットリウムが固溶した酸化ジルコニウム固溶体とを主結晶相として含ませることにより酸化イットリウム材料が強靱化し、半導体製造装置用部材に適用した場合の歩留まり、ハンドリング性、及び信頼性を向上できることを知見した。

【0006】

本発明に係る複合材料では、酸化イットリウムに対する酸化ジルコニウムの含有率が 5 ~ 60 mol % の範囲内にあることが望ましい。一般に、ハロゲン系プラズマ耐食性は、酸化イットリウムの方が酸化ジルコニウムに比べ優れている。このため、半導体製造装置用部材としての使用に十分な耐食性を維持するためには、酸化イットリウムに対する酸化ジルコニウムの含有率が大きいほど良い。一方、強度及び破壊靱性は酸化イットリウムに比べ酸化ジルコニウムの方が優れている。このため、酸化イットリウムに対する酸化ジルコニウムの含有率は大きいほど良く、また複合組織を形成することにより、更に機械的特性の向上が見込まれる。上記の観点から、酸化イットリウムに対する酸化ジルコニウムの含有率は 5 ~ 60 mol % の範囲内であることが好ましい。

【0007】

また、本発明においては、酸化イットリウム固溶体の平均結晶粒径が酸化ジルコニウム固溶体の平均結晶粒径より小さいことが望ましい。一般に、セラミックスの強度は、結晶

10

20

30

40

50

粒径と相関があり、粒径が小さいほど欠陥寸法は小さくなり、強度が上昇することが知られている。また、同一欠陥寸法であっても、材料により欠陥寸法に対する敏感性は異なり、機械的特性に優れている酸化ジルコニウム固溶体に比べ、機械的特性に劣っている酸化イットリウム固溶体の方が敏感である。そのため、酸化ジルコニウム固溶体に比べ、機械的特性に劣っている酸化イットリウム固溶体の粒径が小さい方が、複合材料としての強度を効率的に高くできる。

【0008】

また本発明においては、酸化イットリウム固溶体の一部の結晶粒内に粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の酸化ジルコニウム固溶体の結晶粒が分散混入していることが望ましい。一般に、材料の結晶粒子内に微細な異種材料を分散混入することにより、強度を向上することができる。機械的特性に劣っている酸化イットリウム固溶体の結晶粒子内に $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な酸化ジルコニウム固溶体を分散混入することにより、酸化イットリウム固溶体の結晶粒子の強度を向上でき、複合材料の強度も効率的に向上できる。

【0009】

また本発明においては、酸化イットリウムと酸化ジルコニウムの混合粉末を 1400 以上 1850 以下の焼成温度で焼成する焼成工程と、焼成工程後の降温時に 1200 以上 1500 以下の温度に5分以上保持又は 1200 迄の降温速度を 200 /h 以下に調整するアニール工程とを含むことが望ましい。 1400 以下では十分に緻密化できず、十分な機械的特性を有する材料を得ることができず、 1850 以上では酸化イットリウム固溶体及び酸化ジルコニウム固溶体の結晶粒子径が大きくなり、十分な機械的特性を有する材料を得ることができない。また、焼成工程後の降温時に 1200 以上 1500 以下の温度に5分以上保持又は 1200 迄の降温速度を 200 /h 以下に調整するアニール工程をすることにより、酸化イットリウム固溶体の結晶粒子内に $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な酸化ジルコニウム固溶体が析出し、さらに高い機械的特性とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、実施例と比較例の複合材料の強度、破壊靱性、及びエッチングレートを比較することにより本発明の実施形態となる複合材料を詳しく説明する。なお、実施例1～7は、本発明を具体的に示した例ではなく単なる参考例であり、実施例8～21が、本発明を具体的に示した例である。

【0011】

〔実施例1〕

実施例1では、酸化イットリウム (Y_2O_3) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) をそれぞれ $95\ \text{mol}\%$ 及び $5\ \text{mol}\%$ の比率で混合した後、混合粉末を 1600 の焼成温度で4時間焼成することにより、実施例1の複合材料を得た。

【0012】

〔実施例2〕

実施例2では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ $90\ \text{mol}\%$ 及び $10\ \text{mol}\%$ とした以外は実施例1と同じ処理を行うことにより、実施例2の複合材料を得た。

【0013】

〔実施例3〕

実施例3では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ $80\ \text{mol}\%$ 及び $20\ \text{mol}\%$ とした以外は実施例1と同じ処理を行うことにより、実施例3の複合材料を得た。

【0014】

〔実施例4〕

実施例4では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ $70\ \text{mol}\%$ 及び $30\ \text{mol}\%$ とした以外は実施例1と同じ処理を行うことにより、実施例4の複合材料を得た。

【0015】

〔実施例5〕

実施例 5 では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ 60 mol % 及び 40 mol % とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより、実施例 5 の複合材料を得た。

【0016】

〔実施例 6〕

実施例 6 では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率を同じにした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより、実施例 6 の複合材料を得た。

【0017】

〔実施例 7〕

実施例 7 では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ 40 mol % 及び 60 mol % とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより、実施例 7 の複合材料を得た。

10

【0018】

〔実施例 8〕

実施例 8 では、焼成工程後の降温時に 1400 に 4 時間保持した以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより、実施例 8 の複合材料を得た。

【0019】

〔実施例 9〕

実施例 9 では、焼成工程後の降温時に 1400 に 4 時間保持した以外は実施例 2 と同じ処理を行うことにより、実施例 9 の複合材料を得た。

【0020】

〔実施例 10〕

実施例 10 では、焼成工程後の降温時に 1500 に 4 時間保持した以外は実施例 3 と同じ処理を行うことにより、実施例 10 の複合材料を得た。

20

【0021】

〔実施例 11〕

実施例 11 では、焼成工程後の降温時に 1400 に 4 時間保持した以外は実施例 3 と同じ処理を行うことにより、実施例 11 の複合材料を得た。

【0022】

〔実施例 12〕

実施例 12 では、焼成工程後の降温時に 1500 に 4 時間保持した以外は実施例 4 と同じ処理を行うことにより、実施例 12 の複合材料を得た。

30

【0023】

〔実施例 13〕

実施例 13 では、焼成工程後の降温時に 1400 に 4 時間保持した以外は実施例 4 と同じ処理を行うことにより、実施例 13 の複合材料を得た。

【0024】

〔実施例 14〕

実施例 14 では、焼成工程後の降温時に 1500 に 4 時間保持した以外は実施例 5 と同じ処理を行うことにより、実施例 14 の複合材料を得た。

【0025】

〔実施例 15〕

実施例 15 では、焼成工程後の降温時に 1400 に 4 時間保持した以外は実施例 5 と同じ処理を行うことにより、実施例 15 の複合材料を得た。

40

【0026】

〔実施例 16〕

実施例 16 では、焼成工程後の降温時に 1500 に 4 時間保持した以外は実施例 6 と同じ処理を行うことにより、実施例 16 の複合材料を得た。

【0027】

〔実施例 17〕

実施例 17 では、焼成工程後の降温時に 1400 に 4 時間保持した以外は実施例 6 と同じ処理を行うことにより、実施例 17 の複合材料を得た。

50

【 0 0 2 8 】

〔 実施例 1 8 〕

実施例 1 8 では、焼成工程後の降温時に 1 3 0 0 に 4 時間保持した以外は実施例 6 と同じ処理を行うことにより、実施例 1 8 の複合材料を得た。

【 0 0 2 9 】

〔 実施例 1 9 〕

実施例 1 9 では、焼成工程後の降温時に 1 5 0 0 に 4 時間保持した以外は実施例 7 と同じ処理を行うことにより、実施例 1 9 の複合材料を得た。

【 0 0 3 0 】

〔 実施例 2 0 〕

実施例 2 0 では、焼成工程後の降温時に 1 4 0 0 に 4 時間保持した以外は実施例 7 と同じ処理を行うことにより、実施例 2 0 の複合材料を得た。

【 0 0 3 1 】

〔 実施例 2 1 〕

実施例 2 1 では、焼成工程後の降温時に 1 3 0 0 に 4 時間保持した以外は実施例 7 と同じ処理を行うことにより、実施例 2 1 の複合材料を得た。

【 0 0 3 2 】

〔 比較例 1 〕

比較例 1 では、 Y_2O_3 粉末を 1 6 0 0 の焼成温度で 4 時間焼成することにより、比較 1 の材料を得た。

【 0 0 3 3 】

〔 比較例 2 〕

比較例 2 では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ 9 9 m o l % 及び 1 m o l % とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより、比較例 2 の複合材料を得た。

【 0 0 3 4 】

〔 比較例 3 〕

比較例 3 では、焼成工程後、1 4 0 0 に 4 時間保持した以外は比較例 2 と同じ処理を行うことにより、比較例 3 の複合材料を得た。

【 0 0 3 5 】

〔 比較例 4 〕

比較例 4 では、 Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ 3 0 m o l % 及び 7 0 m o l % とした以外は実施例 1 と同じ処理を行うことにより、比較例 4 の複合材料を得た。

【 0 0 3 6 】

〔 比較例 5 〕

比較例 5 では、焼成工程後、1 5 0 0 に 4 時間保持した以外は比較例 4 と同じ処理を行うことにより、比較例 5 の複合材料を得た。

【 0 0 3 7 】

〔 比較例 6 〕

比較例 6 では、焼成工程後の降温時に 1 4 0 0 に 4 時間保持した以外は比較例 4 と同じ処理を行うことにより、比較例 6 の複合材料を得た。

【 0 0 3 8 】

〔 比較例 7 〕

比較例 7 では、焼成工程後の降温時に 1 3 0 0 に 4 時間保持した以外は比較例 4 と同じ処理を行うことにより、比較例 7 の複合材料を得た。

【 0 0 3 9 】

〔 構成相の評価 〕

X 線回折装置 (回転対陰極型 X 線回折装置 (理学電機製 R I N T) , C u K 線源 , 5 0 k V , 3 0 0 m A , $2\theta = 10 \sim 70^\circ$) を利用して実施例 1 ~ 2 1 及び比較例 1 ~ 7 の各材料から得られた X 線回折パターンから結晶相を同定し、さらに S E M - E D X により結晶粒子内の組成を分析した結果、焼成後にアニール処理を行った実施例 1 ~ 2 1 の各

10

20

30

40

50

材料は、 Y_2O_3 に ZrO_2 が固溶した Y_2O_3 固溶体と、 ZrO_2 に Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 固溶体とを主結晶相として含むことが知見された。

【0040】

Y_2O_3 と ZrO_2 は結晶構造が類似しているため、主要なピークが重なり、別々に同定することは困難である。そのため、 20.5° に出現する Y_2O_3 のみに起因したピークから Y_2O_3 の存在を確認し、更にピークシフトによる固溶体の形成を確認した。その結果、実施例 1 ~ 21 及び比較例 1 ~ 3 では Y_2O_3 の存在が確認され、さらに 20.5° に相当するピークは高角度側にシフトしており、 Y_2O_3 に ZrO_2 が固溶していることが推測された。一方、 ZrO_2 固溶体の形成は、SEM-EDX により確認した。実施例 1 ~ 21 では、 ZrO_2 に対して Y_2O_3 を多く含む結晶粒子の他に Y_2O_3 に対して ZrO_2 を多く含む結晶粒子が存在し、 Y_2O_3 に ZrO_2 が固溶した Y_2O_3 固溶体と、 ZrO_2 に Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 固溶体とを主相とすることが分かった。一方、比較例 1 ~ 3 では Y_2O_3 に ZrO_2 が固溶した Y_2O_3 固溶体が主相であり、実施例 4 ~ 7 では Y_2O_3 に ZrO_2 が固溶した ZrO_2 固溶体が主相であることが分かった。

10

【0041】

また、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 7 の各材料の構造及び組成を SEM 観察と EDX による化学分析により評価した結果、焼成後の降温時にアニール処理を行った実施例 8 ~ 21 の各材料では、図 1 の SEM 写真に示すように、 ZrO_2 固溶体の平均結晶粒径が Y_2O_3 固溶体の平均結晶粒径より大きいことが知見された。また、実施例 8 ~ 21 の各材料では、図 2 の SEM 写真に示すように、 Y_2O_3 固溶体の一部の結晶粒内に粒径 $1 \mu m$ 以下の ZrO_2 固溶体の結晶粒が分散混入していることが知見された。

20

【表 1】

	調合組成 (mol%)		焼成条件	降温時保持条件	強度 (MPa)	破壊靱性 (MPa√m)	エッチングレート (nm/h)	Y2O3ss粒中に ZrO2ssの有無
	Y2O3	ZrO2						
実施例1	95	5	1600°C、4h	なし	220	1.1	-	無
実施例2	90	10	1600°C、4h	なし	230	1.2	-	無
実施例3	80	20	1600°C、4h	なし	243	1.3	-	無
実施例4	70	30	1600°C、4h	なし	233	1.3	-	無
実施例5	60	40	1600°C、4h	なし	248	-	-	無
実施例6	50	50	1600°C、4h	なし	237	1.2	-	無
実施例7	40	60	1600°C、4h	なし	234	1.1	-	無
実施例8	95	5	1600°C、4h	1400°C、4h	254	1.3	-	有
実施例9	90	10	1600°C、4h	1400°C、4h	261	1.3	-	有
実施例10	80	20	1600°C、4h	1500°C、4h	264	-	-	有
実施例11	80	20	1600°C、4h	1400°C、4h	272	1.5	266	有
実施例12	70	30	1600°C、4h	1500°C、4h	260	-	-	有
実施例13	70	30	1600°C、4h	1400°C、4h	258	1.5	288	有
実施例14	60	40	1600°C、4h	1500°C、4h	285	-	-	有
実施例15	60	40	1600°C、4h	1400°C、4h	310	1.4	315	有
実施例16	50	50	1600°C、4h	1500°C、4h	268	-	-	有
実施例17	50	50	1600°C、4h	1400°C、4h	300	1.3	319	有
実施例18	50	50	1600°C、4h	1300°C、4h	263	-	-	有
実施例19	40	60	1600°C、4h	1500°C、4h	251	-	-	有
実施例20	40	60	1600°C、4h	1400°C、4h	284	1.3	326	有
実施例21	40	60	1600°C、4h	1300°C、4h	259	-	-	有
比較例1	100	0	1600°C、4h	なし	220	1.0	243	無
比較例2	99	1	1600°C、4h	なし	227	1.1	-	無
比較例3	99	1	1600°C、4h	1400°C、4h	217	1.1	-	無
比較例4	30	70	1600°C、4h	なし	174	1.1	-	無
比較例5	30	70	1600°C、4h	1500°C、4h	224	-	-	無
比較例6	30	70	1600°C、4h	1400°C、4h	236	1.1	333	無
比較例7	30	70	1600°C、4h	1300°C、4h	238	-	-	無

【0042】

〔強度の評価〕

実施例1～21及び比較例1～7の各材料について3点曲げ試験を行うことにより3点曲げ強度を評価した。評価結果を表1に示す。この結果、焼成後の降温時にアニール処理を行った実施例8～21の各材料の3点曲げ強度はいずれも250MPa以上であることが明らかになった。

【0043】

〔破壊靱性の評価〕

実施例1～21及び比較例1～7の各材料についてJIS_R_1607にしたがってIF法により破壊靱性を評価した。評価結果を表1に示す。この結果、焼成後にアニール処理を行った実施例8～21の各材料の破壊靱性はいずれも1.3MPa√m以上であることが明らかになった。

【0044】

〔エッチングレートの評価〕

実施例1～21及び比較例1～7の各材料について耐食試験装置を用いてプラズマ耐食

10

20

30

40

50

試験を行った。具体的には、ガスは NF_3 、 O_2 、 Ar を使用し、ICPを用いて800 Wでプラズマを発生させ、発生したプラズマをバイアス300 Wで被試験片に照射した。そして、段差計により測定したマスク面と暴露面の段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。算出結果を表1に示す。 Y_2O_3 に対して ZrO_2 の含有量が大きくなるに従い、エッチングレートは単調に大きくなり、プラズマ耐食性が低下する傾向を示した。しかしながら、比較例1の Y_2O_3 が100 mol %に比べ、実施例20の Y_2O_3 と ZrO_2 の比率をそれぞれ40 mol %及び60 mol %の場合でも、エッチングレートの増加は約3割程度であった。

【0045】

以上のことから、 Y_2O_3 に対し5～60 mol %の範囲内の ZrO_2 を含有させると共に、焼成工程後に1200～1500の温度に5分以上保持又は1200迄の降温速度を200/h以下に調整することにより、強靱化し、半導体製造装置用部材に適用した場合の歩留まり、ハンドリング性、及び信頼性を向上できる複合材料を製造できる。

10

【0046】

以上、本発明者らによってなされた発明を適用した実施の形態について説明したが、この実施の形態による本発明の開示の一部をなす論述及び図面により本発明は限定されることはない。すなわち、上記実施の形態に基づいて当業者等によりなされる他の実施の形態、実施例及び運用技術等は全て本発明の範疇に含まれることは勿論であることを付け加えておく。

【図面の簡単な説明】

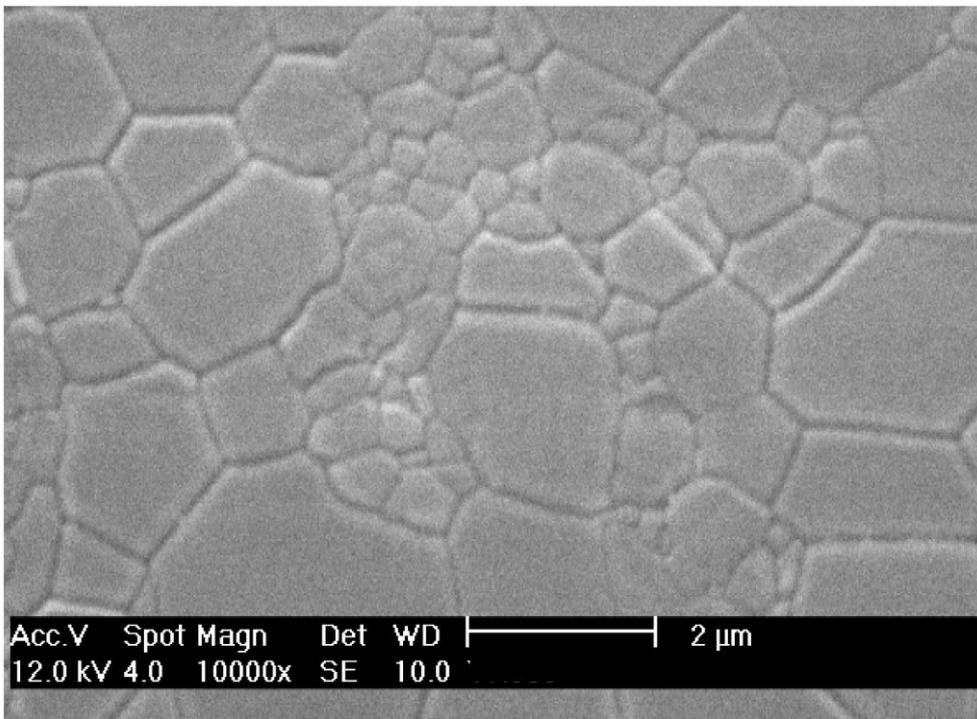
20

【0047】

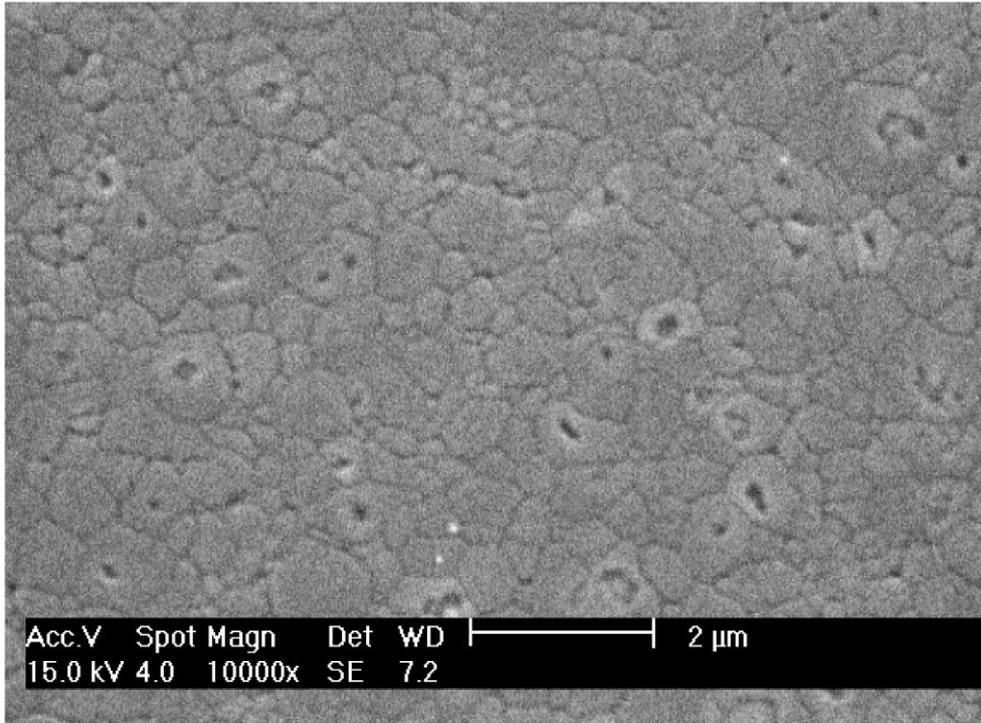
【図1】実施例の複合材料表面のSEM写真図を示す。

【図2】実施例の複合材料表面のSEM写真図を示す。

【図1】



【 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-001362(JP,A)

特開平04-130055(JP,A)

特開平10-273364(JP,A)

特開2001-181042(JP,A)

特開2003-238250(JP,A)

特開2007-063069(JP,A)

Nalini BALAKRISHNAN, et al., Aging effect of 8 mol% YSZ ceramics with different microstructures, Journal of The Electrochemical Society, 2004, Vol.151, No.8, pp.A1286-A1291

S. SUZUKI, et al., Structural studies on ZrO₂-Y₂O₃ system by electron diffraction and electron microscopy I, Japanese Journal of Applied Physics, April 1985, Vol.24, No.4, pp.401-410

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/00-35/51

H01L21/3065

Science Direct

JSTPlus(JDreamII)

Cinii