

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5934069号
(P5934069)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/581 (2006.01) C O 4 B 35/58 1 O 4 F

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-203586 (P2012-203586)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成24年9月14日 (2012.9.14)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2014-58418 (P2014-58418A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成26年4月3日 (2014.4.3)	(74) 代理人	110000017
審査請求日	平成27年5月20日 (2015.5.20)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	神藤 明日美
			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
		(72) 発明者	井上 勝弘
			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
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体、半導体製造装置用部材及び積層構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を主相とする第1構造体と、
窒化アルミニウムを主相とし、ガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相を含む第2構造体と、
前記第1構造体と前記第2構造体との間に存在し希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相の希薄な窒化アルミニウムの層である反応層と、を備え、
前記反応層は、厚さが150 μm以下であり、
前記第1構造体と前記第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3 ppm / K以下である、
積層構造体。

【請求項2】

前記反応層は、厚さが100 μm以下である、請求項1に記載の積層構造体。

【請求項3】

前記第2構造体は、更にペロブスカイト型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物を含む、請求項1又は2に記載の積層構造体。

【請求項4】

前記第1構造体は、CuK α 線をを用いたときのXRDピークが少なくとも2θ = 47 ~ 50°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、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の積層構造体。

【請求項5】

前記第1構造体は、窒化アルミニウムが50mol%以上95mol%以下、酸化マグネシウムが1mol%以上40mol%以下、酸化アルミニウムが1mol%以上25mol%以下の原料組成である、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層構造体。

【請求項6】

前記第2構造体は、窒化アルミニウムが84mol%以上99mol%以下、酸化アルミニウムが0.5mol%以上15mol%以下、希土類酸化物が0.5mol%以上10mol%以下の原料組成である、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層構造体。

【請求項7】

前記希土類アルミニウム複合酸化物に含まれる希土類は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuのうち1以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層構造体。

10

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の積層構造体を有する、半導体製造装置用部材。

【請求項9】

第1構造体と第2構造体とを積層した積層構造体の製造方法であって、

前記第1構造体と前記第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3ppm/K以下となり、窒化アルミニウムを主相としガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物が粒界相となる前記第2構造体の原料粉体を、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物を含む焼結体である前記第1構造体に形成し、ホットプレス焼成する第2構造体作製工程、を含み、

前記第1構造体と前記第2構造体との間に存在しうる希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相の希薄な窒化アルミニウムの層である反応層の厚さを150μm以下として前記積層構造体を製造する、積層構造体の製造方法。

20

【請求項10】

前記第2構造体作製工程では、前記第2構造体の原料粉体の組成を、窒化アルミニウムが84mol%以上99mol%以下、酸化アルミニウムが0.5mol%以上15mol%以下、希土類酸化物が0.5mol%以上10mol%以下の範囲とする、請求項9に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項11】

前記希土類は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuのうち1以上を含む、請求項9又は10に記載の積層構造体の製造方法。

30

【請求項12】

前記第2構造体作製工程では、前記第2構造体の原料組成を、希土類酸化物及び酸化アルミニウムのモル総量に対する希土類酸化物のモル量の比が0.7以下の範囲とする、請求項9～11のいずれか1項に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項13】

前記第2構造体作製工程では、前記ホットプレスの焼成温度が1650を超え1850未満である、請求項9～12のいずれか1項に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項14】

前記第1構造体は、窒化アルミニウムが50mol%以上95mol%以下、酸化マグネシウムが1mol%以上40mol%以下、酸化アルミニウムが1mol%以上25mol%以下の原料組成である、請求項9～13のいずれか1項に記載の積層構造体の製造方法。

40

【請求項15】

前記第1構造体は、1850以上2000以下の温度範囲でホットプレス焼成されている、請求項9～14のいずれか1項に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項16】

請求項9～15のいずれか1項に記載の積層構造体の製造方法であって、

マグネシウム-アルミニウム酸窒化物となる前記第1構造体の原料粉体を成形しホットプレス焼成する第1構造体作製工程、を含む積層構造体の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層構造体、半導体製造装置用部材及び積層構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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、Cl等の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Siウェ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いる。このようなセラミック材料を用いても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イットリアや更に高耐食なマグネシアやスピネル(MgAl₂O₄)、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)。

10

【0003】

また、配線の微細化により、静電チャックやヒーターといったSiウェハーを支持固定する部材には優れた均熱性が求められている。均熱性の向上には熱伝導率の高い材料を用いることが望ましく、前述したセラミック材料では窒化アルミニウムが熱伝導率に特に優れており高い均熱性が得られる。しかしながら、プラズマ耐食性がイットリア等に比べると低いため、発塵による配線へのコンタミが問題になってくる。ここで、耐食性の高いマグネシウム-アルミニウム酸窒化物を主相とする第1構造体(耐食層)と、熱伝導率の高い窒化アルミニウムを主相とする第2構造体(基材層)とを積層した積層構造体が提案されている(例えば、特許文献2参照)。この積層構造体では、耐食性の高い第1構造体と、第1構造体と異なる特性(例えば伝熱性や機械的強度など)を有する第2構造体とにより、耐食性に加えて他の特性をより高めることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0004】

【特許文献1】特許第3559426号公報

【特許文献2】WO2012/056875号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、この特許文献2に記載された積層体では、例えば、耐食材層と基材層との厚さが大きく異なる場合などには、クラックが入るなど、不具合が生じることがあった。このように、不具合の発生をより低減して第1構造体と第2構造体とを積層した積層構造体を作製することが望まれていた。

40

【0006】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、任意の厚さの複数の構造体を積層したものにおいて不具合の発生をより低減することができる積層構造体、半導体製造装置用部材及び積層構造体の製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、第1構造体と第2構造体の線熱膨張係数の差をできるだけ小さくした上で、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物を主相とする第1構造体に、ガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物(RE₃Al₅O₁₂、RE:希土類金属元素を示す)の粒界相を含む第2構造

50

体を積層させて焼成すると、第1構造体及び第2構造体の間に生成する、粒界相が希薄な反応層の生成をより抑制可能であり、不具合の発生をより低減できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の積層構造体は、

マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を主相とする第1構造体と、

窒化アルミニウムを主相とし、ガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相を含む第2構造体と、

前記第1構造体と前記第2構造体との間に存在し希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相の希薄な窒化アルミニウムの層である反応層と、を備え、

前記反応層は、厚さが150 μm以下であり、

前記第1構造体と前記第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3 ppm/K以下であるものである。

【0009】

本発明の半導体製造装置用部材は、上述した積層構造体を有するものである。

【0010】

本発明の積層構造体の製造方法は、

第1構造体と第2構造体とを積層した積層構造体の製造方法であって、

前記第1構造体と前記第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3 ppm/K以下となり、窒化アルミニウムを主相としガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物が粒界相となる前記第2構造体の原料粉体を、マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を含む焼結体である前記第1構造体に形成し、ホットプレス焼成する第2構造体作製工程、を含むものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の積層構造体、半導体製造装置用部材及び積層構造体の製造方法は、任意の厚さの複数の構造体を積層したものにおいて不具合の発生をより低減することができる。この理由は定かではないが、以下のように推察される。例えば、第1構造体と第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3 ppm/K以下では、第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数の差が小さいため、両構造体を高温で接合（例えば焼結により接合）した際やこの積層構造体の高温 - 低温での使用を繰り返したりした際にクラックや剥離が生じるおそれがない。また、例えば、マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を含む第1構造体と、モノクリニック型の希土類アルミニウム複合酸化物（ $RE_4Al_2O_9$ 、RE：希土類金属元素を示す）を粒界相として含む第2構造体とを積層して焼成すると、第2構造体の粒界相が第1構造体へ拡散しやすく、希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相の希薄な反応層がより厚く生成するものと推察される。このとき、第1構造体の厚さと第2構造体の厚さとの差が大きくなればなるほど、焼成時の応力が大きくなり、クラックなどの不具合が生じやすくなるものと推察される。一方、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物を粒界相として含む第2構造体を用いた場合は、第2構造体の粒界相の第1構造体への拡散をより抑制することができる、反応層の生成をより抑制することができる。このため、積層構造体にクラックなどが生じる不具合をより抑制することができるものと推察される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】積層構造体10の構成の概略を示す構成図。

【図2】実施例1, 15の第1構造体の断面のSEM写真。

【図3】実施例3, 4の反応層を含む断面のSEM写真。

【図4】比較例1の第2構造体のX線回折測定結果。

【図5】比較例2の第2構造体のX線回折測定結果。

【図6】実施例1の第2構造体のX線回折測定結果。

【図7】実施例4の第2構造体のX線回折測定結果。

10

20

30

40

50

【図8】実施例1の第1構造体のX線回折測定結果。

【図9】実施例15の第1構造体のX線回折測定結果。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の積層構造体は、マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を主相とする第1構造体と、窒化アルミニウムを主相とし、ガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相を含む第2構造体と、第1構造体と第2構造体との間に存在し希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相の希薄な窒化アルミニウムの層である反応層と、を備えている。

【0014】

本発明の第1構造体は、マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を主相とする。マグネシウム - アルミニウム酸窒化物は、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第1構造体も耐食性が高まると考えられる。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事もできる。

【0015】

本発明の第1構造体は、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ある $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ$ 、 $62.3 \sim 65.2^\circ$ にそれぞれ現れるものとしてもよく、更に、(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。(111)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から、(200)面及び(220)面のXRDピークのみ上記範囲に現れるものとしてもよい。

【0016】

本発明の第1構造体は、スピネルを少量を含有してもよい。スピネルは、アルミナやAlN結晶よりも耐食性が高いためである。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 - AlN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。また、AlN結晶相は少ないことが好ましい。副相としてAlN結晶相を含むと耐食性が低下する傾向があるためである。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AlN結晶相を少量含有していてもよい。

【0017】

本発明の第1構造体は、窒化アルミニウムが50mol%以上95mol%以下、酸化マグネシウムが1mol%以上40mol%以下、酸化アルミニウムが1mol%以上25mol%以下の原料組成であることが好ましい。この範囲では、マグネシウム - アルミニウム酸窒化物を主相としやすい。この窒化アルミニウムの原料組成は、51mol%以上90mol%以下であることがより好ましく、53mol%以上89mol%以下であることが更に好ましい。また、酸化マグネシウムの原料組成は、3mol%以上35mol%以下であることがより好ましく、5mol%以上32mol%以下であることが更に好ましい。また、酸化アルミニウムの原料組成は、2mol%以上20mol%以下であることがより好ましく、3mol%以上15mol%以下であることが更に好ましい。原料粉体中のマグネシウム / アルミニウムのモル比は、0.05以上1.50以下であることが好ましく、0.10以上1.0以下であることがより好ましい。この範囲では、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ことができる。

【0018】

本発明の第1構造体において、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、5.5 ~ 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 ~ 7 ppm/Kに制御することができる。但し、耐食性の点では、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。このような副相成分による熱膨張の調整によって、第2構造体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。こうすれば、表面(第1構造体)のみを高い耐食性を有するセラミックス材料とし、下部の基材(第2構造体)に熱伝導性の高いセラミックス材料を使用するなど、複数の構造体の積層や貼り合わせがしやすくなる。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、まず有効となる。なかでも、第2構造体の基材に窒化アルミニウムを主相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、高耐食である第1構造体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。

【0019】

本発明の第1構造体において、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。

【0020】

本発明の第2構造体は、窒化アルミニウムを主相とし、ガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相を含む。この第2構造体は、更にペロブスカイト型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物($REAlO_3$ 、RE:希土類金属元素を示す)を含むものとしてもよい。このとき、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物は、ペロブスカイト型の希土類アルミニウム複合酸化物に比して含有量が多いことが好ましい。こうすれば、後述する反応層の厚さをより低減することができる。また、本発明の第2構造体は、モノクリニック型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相を含まないことが好ましい。こうすれば、反応層の厚さをより低減することができる。モノクリニック型の希土類アルミニウム複合酸化物は、ガーネット型に比して第1構造体のマグネシウム - アルミニウム酸窒化物に拡散しやすいためである。

【0021】

本発明の第2構造体は、窒化アルミニウムと希土類アルミニウム複合酸化物と希土類酸化物とを100質量%とするXRDによる定量値において、窒化アルミニウムの含有量が50質量%以上95質量%以下であることが好ましく、60質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、70質量%以上85質量%以下であることが更に好ましい。また、第2構造体は、このXRDによる定量値において、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物の含有量が4.0質量%以上36.2質量%以下であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましい。また、第2構造体は、このXRDによる定量値において、ペロブスカイト型の希土類アルミニウム複合酸化物は、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。第2構造体は、窒化アルミニウムの含有量が多いほど熱伝導性が高く好ましい。また、希土類アルミニウム複合酸化物の量により、第1構造体との線熱膨張係数の差が小さくなるように調整することができる。このXRDの定量には、ブルカー・エイエックスエス社の粉末回折データ解析用ソフトウェア「EVA」の簡易プロファイルフィッティング機能(FPM Eval.)を利用する。本機能は定性した結晶相のICDD PDFカードのI/I_{cor}(コランダム₂の回折強度に対する強度比)を用いて構成相の量比を算出するものである。本機能により、2θ = 10 ~ 60°の範囲で、各構成相のICDD PDFカード番号に、AIN:00-025-1133、M

10

20

30

40

50

(Y4A1209):00-055-1088、G(Y3A15012):01-070-7794、P(YA103):01-070-1677を用いて解析する。

【0022】

本発明の第2構造体は、窒化アルミニウムが84mol%以上99mol%以下、酸化アルミニウムが0.5mol%以上13mol%以下、希土類酸化物が0.5mol%以上10mol%以下の原料組成であることが好ましい。この範囲では、窒化アルミニウムを主相としやすい。この窒化アルミニウムの原料組成は、85mol%以上98mol%以下であることがより好ましく、86mol%以上97mol%以下であることが更に好ましい。また、酸化アルミニウムの原料組成は、1mol%以上11mol%以下であることがより好ましく、1mol%以上9mol%以下であることが更に好ましい。また、

10

【0023】

本発明の第2構造体は、窒化アルミニウム、希土類酸化物及び酸化アルミニウムから作製されており、その原料組成は、希土類酸化物のモル量R、酸化アルミニウムのモル量Aとしたとき、希土類酸化物及び酸化アルミニウムのモル総量(R+A)に対する希土類酸化物のモル量Rの比(R/(R+A))が0.70以下の範囲であることが好ましい。この範囲では、粒界相において、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物に対するペロブスカイト型の希土類アルミニウム複合酸化物の比率が低くなり、反応層の厚さをより低減でき好ましい。この比(R/(R+A))は、0.38以上0.60以下の範囲であることがより好ましく、0.39以上0.55以下の範囲であることが更に好ましい。

20

【0024】

本発明の第2構造体は、希土類アルミニウム複合酸化物に含まれる希土類REが、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuのうち1以上であることが好ましく、このうち、Yがより好ましい。これらの希土類REはガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物を造りやすいからである。

【0025】

本発明の反応層は、第1構造体と第2構造体との間に存在し希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相の希薄な窒化アルミニウムの層である。積層構造体は、第2構造体の焼成時に、第2構造体の希土類アルミニウム複合酸化物を含む粒界相が第1構造体側へ拡散することにより、この粒界相が希薄となる二次界面が形成される。反応層は、第1構造体及び第2構造体の初期界面と、この二次界面との間の粒界相の希薄な層をいうものとする。この反応層は、電子顕微鏡(SEM)による断面観察及び元素分析などにより決定する。この反応層は、窒化アルミニウムを主とする層であればよく、窒化アルミニウム以外の(粒界相に準ずる)結晶相が含まれているものとしてもよい。本発明の反応層は、厚さが150 μ m以下であるが、100 μ m以下であることがより好ましく、75 μ m以下であることが更に好ましい。厚さが150 μ m以下では、第1構造体と第2構造体との積層において、不具合(例えばクラックや剥離など)の発生をより抑制することができる。なお、この反応層の厚さのみで不具合の発生を防止できるものではないが、この反応層の厚さはより薄い方が不具合の発生を抑制可能であり、好ましい。

30

40

【0026】

本発明の積層構造体は、第1構造体と第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3ppm/K以下である。この線熱膨張係数の差が0.3ppm/K以下では、第1構造体と第2構造体との積層において、不具合(例えばクラックや剥離など)の発生をより抑制することができる。なお、この線熱膨張係数の差の値のみで不具合の発生を防止できるものではないが、この線熱膨張係数の差はより「0」に近い方が不具合の発生を抑制可能であり、好ましく、0であることが最も好ましい。

【0027】

本発明の積層構造体は、第1構造体の厚さT1に対して、第2構造体の厚さT2が厚いものであることが好ましい。本発明の構成によれば、第1構造体や第2構造体の厚さにか

50

かわらず、積層構造体に生じる不具合（例えばクラックや剥離など）の発生を抑制することができる。このため、自由に第1構造体や第2構造体の厚さを設定することができる。本発明の積層構造体において、第1構造体の厚さ T_1 に対する第2構造体の厚さ T_2 の比（ T_2/T_1 ）は、1以上であることが好ましく、2以上がより好ましく、3以上が更に好ましい。 T_2/T_1 が1以上であれば、複数の構造体を積層した積層構造体に不具合が発生しやすく、本発明を適用する意義が高い。

【0028】

本発明の積層構造体は、半導体製造装置用部材に利用することができる。即ち、本発明の半導体製造装置用部材は、上述したいずれかの積層構造体を有するものである。半導体製造装置用部材としては、例えば、半導体製造装置に用いられる静電チャックやサセプター、ヒーター、プレート、内壁材、監視窓、マイクロ波導入窓、マイクロ波結合用アンテナなどが挙げられる。これらは、ハロゲン元素を含む腐食性ガスのプラズマに対する優れた耐腐食性が必要とされるため、本発明の積層構造体を用いるのが好適といえる。本発明は、耐食性及び伝熱性を高めることから、特にヒーターに用いることが好適である。

【0029】

次に、本発明の積層構造体を図面を用いて説明する。図1は、本発明の積層構造体10の構成の概略を示す構成図である。この図1には、積層構造体10の断面拡大図をその下部に示した。積層構造体10は、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物を主相とする第1構造体12と、窒化アルミニウムを主相としガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相18を含む第2構造体14と、第1構造体12と第2構造体14との間に存在し希土類アルミニウム複合酸化物の粒界相18の希薄な窒化アルミニウムを主とする層である反応層15と、を備えている。積層構造体10は、第2構造体14の焼成時に、第2構造体14の希土類アルミニウム複合酸化物を含む粒界相18が第1構造体12側へ拡散することにより、この粒界相18が希薄となる二次界面17が形成される（図1の拡大図参照）。反応層15は、初期界面16と二次界面17との間の粒界相18の希薄な層をいうものとする。この積層構造体10は、反応層15の厚さが $150\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは、 $75\mu\text{m}$ 以下である。また、積層構造体10は、第1構造体12と第2構造体14の線熱膨張係数の差が 0.3ppm/K 以下である。

【0030】

次に、本発明の積層構造体の製造方法について説明する。この製造方法は、例えば、第1構造体を作製する第1構造体作製工程と、作製した第1構造体に第2構造体を形成する第2構造体作製工程とを含むものとしてもよい。

【0031】

第1構造体作製工程では、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物となる第1構造体の原料粉体を成形し、成形した成形体をホットプレス焼成する処理を行う。この工程では、原料として、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム及び酸化アルミニウムを用いることができる。原料組成は、例えば、窒化アルミニウムが $50\text{mol}\%$ 以上 $95\text{mol}\%$ 以下、酸化マグネシウムが $1\text{mol}\%$ 以上 $40\text{mol}\%$ 以下、酸化アルミニウムが $1\text{mol}\%$ 以上 $25\text{mol}\%$ 以下とすることが好ましい。この範囲では、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物を主相としやすい。この窒化アルミニウムの原料組成は、 $51\text{mol}\%$ 以上 $90\text{mol}\%$ 以下であることがより好ましく、 $53\text{mol}\%$ 以上 $89\text{mol}\%$ 以下であることが更に好ましい。また、酸化マグネシウムの原料組成は、 $3\text{mol}\%$ 以上 $35\text{mol}\%$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{mol}\%$ 以上 $32\text{mol}\%$ 以下であることが更に好ましい。また、酸化アルミニウムの原料組成は、 $2\text{mol}\%$ 以上 $20\text{mol}\%$ 以下であることがより好ましく、 $3\text{mol}\%$ 以上 $15\text{mol}\%$ 以下であることが更に好ましい。原料粉体中のマグネシウム/アルミニウムのモル比は、 0.05 以上 1.50 以下であることが好ましく、 0.10 以上 1.0 以下であることがより好ましい。この範囲では、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ことができる。

【0032】

第1構造体作製工程では、第1構造体の原料粉体を周知の方法で成形する。例えば、原料粉体を1軸プレスにより成形してもよいし、1軸プレスしたのちCIP成形するものとしてもよい。また、原料粉体のスラリーを作製しキャストによって成形体を作製するものとしてもよい。成形体に加えるバインダは、熱分解性を有するものが好ましい。成形時の圧力は、特に制限するものではなく、例えば、機械的強度を有し、且つ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。ホットプレス焼成は、例えば、1850以上2000以下の温度範囲で行うことが好ましい。焼成温度が1850以上では、緻密(開気孔率0.5%以下)かつ、目的とするマグネシウム-アルミニウム酸窒化物結晶相が得られるため好ましい。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などの不活性雰囲気であることが好ましい。このようにして、第1構造体の焼結体を作製する。

10

【0033】

第2構造体作製工程では、窒化アルミニウムを主相としガーネット型の結晶構造を有する希土類アルミニウム複合酸化物が粒界相となる第2構造体の原料粉体を、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物を含む焼結体である第1構造体に形成し、ホットプレス焼成する。このとき、第2構造体の原料は、焼成後の第1構造体と第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3 ppm/K以下となるよう配合する。この工程では、原料として、窒化アルミニウム、希土類酸化物及び酸化アルミニウムを用いることができる。また、酸化物成分は焼成時に加熱によって酸化物を形成可能な前駆体原料であってもよい。原料組成は、例えば、窒化アルミニウムが84mol%以上99mol%以下、酸化アルミニウムが0.5mol%以上13mol%以下、希土類酸化物が0.5mol%以上10mol%以下とすることが好ましい。この範囲では、窒化アルミニウムを主相としやすい。この窒化アルミニウムの原料組成は、85mol%以上98mol%以下であることがより好ましく、86mol%以上97mol%以下であることが更に好ましい。また、酸化アルミニウムの原料組成は、1mol%以上11mol%以下であることがより好ましく、1mol%以上9mol%以下であることが更に好ましい。また、希土類酸化物の原料組成は、1mol%以上8mol%以下であることがより好ましく、1mol%以上6mol%以下であることが更に好ましい。第2構造体の原料に含まれる希土類は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuのうち1以上を含むことが好ましく、このうち、Yがより好ましい。

20

30

【0034】

また、第2構造体の原料組成は、希土類酸化物のモル量R、酸化アルミニウムのモル量Aとしたとき、希土類酸化物及び酸化アルミニウムのモル総量(R+A)に対する希土類酸化物のモル量Rの比(R/(R+A))が0.70以下の範囲であることが好ましい。この範囲では、粒界相において、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物に対するペロブスカイト型の希土類アルミニウム複合酸化物の比率が低くなり、反応層の厚さをより低減でき好ましい。この比(R/(R+A))は、0.38以上0.60以下の範囲であることがより好ましく、0.39以上0.55以下の範囲であることが更に好ましい。

【0035】

第2構造体作製工程では、第2構造体の原料粉体を焼結体である第1構造体に形成する。この方法としては、例えば、第2構造体の原料粉体を成形したのち、第1構造体の焼結体に貼り合わせるものとしてもよいし、第1構造体の焼結体の上に直接第2構造体の原料粉体を載せてプレス成形するものとしてもよい。第2構造体の成形は、第1構造体と同様に、原料粉体を1軸プレスにより成形してもよいし、1軸プレスしたのちCIP成形するものとしてもよい。また、原料粉体のスラリーを作製しキャストによって成形体を作製するものとしてもよい。第1構造体に押圧して第1構造体と第2構造体とを積層するものとしてもよい。成形時の圧力は、特に制限するものではなく、例えば、機械的強度を有し、且つ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。

40

【0036】

第2構造体作製工程では、ホットプレス焼成は、例えば、1650を超え1850

50

未満の温度範囲で行うことが好ましい。焼成温度が1650を超えると、目的とする希土類アルミニウム複合酸化物を含有した緻密な第2構造体を得られると共に、第1構造体と一体化できるため好ましい。また、焼成温度が1850未満では、第1構造体と第2構造体の界面での反応層の厚さをより低減でき、好ましい。緻密（開気孔率0.5%以下）な第2構造体を得るには、焼成温度は1675以上であることがより好ましく、1700以上であることが更に好ましい。また、界面反応層の生成を抑制するには、焼成温度は1825以下であることが好ましく、1800以下であることが更に好ましい。ホットプレス焼成時のプレス圧力は、50～300kgf/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などの不活性雰囲気であることが好ましい。このようにして、第1構造体と第2構造体とを積層した積層構造体の焼結体を作製することができる。

10

【0037】

以上説明した実施形態の積層構造体、半導体製造装置用部材及び積層構造体の製造方法によれば、任意の厚さの複数の構造体を積層したものにおいて不具合の発生をより低減することができる。この理由は、例えば、第1構造体と第2構造体の線熱膨張係数の差が0.3ppm/K以下では、第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数の差が小さいため、両構造体を高温で接合（例えば焼結により接合）した際やこの積層構造体の高温-低温での使用を繰り返したりした際にクラックや剥離が生じるおそれがない。また、例えば、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物を含む第1構造体と、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物を粒界相として含む第2構造体とを積層して焼成すると、第2構造体の粒界相の第1構造体への拡散をより抑制することができ、反応層の生成をより抑制することができる。このため、クラックや剥離などが積層構造体に生じる不具合をより抑制することができる。

20

【0038】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【0039】

例えば、上述した実施形態では、積層構造体の製造方法を、第1構造体作製工程を含むものとしたが、特にこれに限定されず、第1構造体の焼結体を別途用意するものとするれば、この第1構造体作製工程を省略するものとしてもよい。

30

【0040】

上述した実施形態では、第1構造体と第2構造体とを積層した積層構造体としたが、特にこれに限定されず、3層以上積層するものとしてもよい。こうしても、上述した第1構造体と第2構造体とを備えていれば、任意の厚さの複数の構造体を積層したものにおいて不具合の発生をより低減することができる。

【実施例】

【0041】

以下には、積層構造体を具体的に製造した例を実施例として説明する。

【0042】

（第1構造体作製工程）

AlN原料、MgO原料及びAl₂O₃原料を、表1に示すmol%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20mmの鉄芯入りナイロンボールを用いて4時間湿式混合した。ここで、AlN原料、MgO原料及びAl₂O₃原料は、純度99.9質量%以上、平均粒径1μm以下の市販品を使用した。なお、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。次に、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、第1構造体の調合粉体とした。この調合粉体を、100kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形し、円盤状成形体を作製し、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した後、加工によって直径50mm、厚

40

50

さ10mmの円盤状の第1構造体を得た。ホットプレス焼成では、プレス圧力を200kgf/cm²とし、表1に示す焼成温度(最高温度)で焼成し、焼成終了まで窒素雰囲気とした。焼成温度での保持時間は4時間とした。

【0043】

(第2構造体作製工程)

AlN原料、Y₂O₃原料及びAl₂O₃原料を、表1に示すmol%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20mmの鉄芯入りナイロンボールを用いて4時間湿式混合した。ここで、AlN原料及びAl₂O₃原料は第1構造体と同じものを用い、Y₂O₃原料は純度99.9%以上、平均粒径1μm以下の市販品を使用した。次に、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、第2構造体の調合粉体とした。円筒型の金型内に第2構造体の調合粉体を充填し、200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形することにより、第2構造体の円盤状成形体を作製した。その後、上記にて作製した第1構造体の上に第2構造体の成形体を積み上げた積層体を焼成用黒鉛モールドに収納し、ホットプレス焼成することにより、一体焼結された積層構造体を得た。ホットプレス焼成では、プレス圧力を200kgf/cm²とし、表1に示す積層焼成温度で焼成し、焼成終了まで窒素雰囲気とした。積層焼成温度での保持時間は4時間とした。こうして得られた焼結体は、上部をマグネシウム-アルミニウム酸窒化物を主相とする高耐食な表面とし、下部を窒化アルミニウムを主相とし希土類アルミニウム複合酸化物を含む高熱伝導な基材とすることができる。なお、第2構造体の厚さは、17mmとした。

【0044】

(比較例1, 2)

第1構造体については、AlN原料が80.3mol%、MgO原料が10.9mol%、Al₂O₃原料が8.8mol%の組成比で混合して焼成温度を1950℃とし、第2構造体については、AlN原料が97.8mol%、Y₂O₃原料が2.2mol%、Al₂O₃原料が0mol%の組成比で混合して焼成温度を1800℃として作製した積層構造体を比較例1とした。また、第2構造体についてAlN原料が89.9mol%、Y₂O₃原料が10.1mol%、Al₂O₃原料が0mol%の組成比で混合した以外は比較例1と同様の工程で作製した積層構造体を比較例2とした。この比較例1, 2では、希土類酸化物及び酸化アルミニウムのモル総量(R+A)に対する希土類酸化物のモル量Rの比(R/(R+A))は、1.00である。作製した各積層構造体の作製条件を表1に示す。

【0045】

10

20

30

【 表 1 】

	第1構造体						第2構造体													
	原料組成(mol%)			焼成温度(°C)	構成相 ¹⁾		線熱膨張係数(ppm/K)	原料組成(mol%)			R/(R+A) ²⁾	積層焼成温度(°C)								
	AlN	MgO	Al ₂ O ₃		Mg/Al	主相		副相	AlN	Y ₂ O ₃ (R)			Al ₂ O ₃ (A)							
				比較例1			比較例2				実施例1	実施例2		実施例3	比較例3	比較例4	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
比較例1	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	97.8	2.2	0	1.00	1800							
比較例2	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	89.9	10.1	0	1.00	1800							
実施例1	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	93.5	2.7	3.8	0.41	1700							
実施例2	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	93.5	2.7	3.8	0.41	1750							
実施例3	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	93.5	2.7	3.8	0.41	1800							
比較例3	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	93.5	2.7	3.8	0.41	1850							
比較例4	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	93.5	2.7	3.8	0.41	1900							
実施例4	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	98.8	0.7	0.5	0.60	1800							
実施例5	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	96.9	1.7	1.4	0.55	1800							
実施例6	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	97.0	1.5	1.5	0.50	1800							
実施例7	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	95.4	2.0	2.6	0.43	1800							
実施例8	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	92.1	3.2	4.7	0.41	1800							
比較例5	80.3	10.9	8.8	0.11	1950	Mg-Al-O-N*	-	5.9	86.7	5.2	8.1	0.39	1800							
実施例9	88.8	5.3	5.9	0.05	1950	Mg-Al-O-N*	AlN	5.7	96.7	1.5	1.8	0.46	1700							
実施例10	88.8	5.3	5.9	0.05	1950	Mg-Al-O-N*	AlN	5.7	96.7	1.5	1.8	0.46	1800							
実施例11	73.6	18.3	8.1	0.20	1950	Mg-Al-O-N*	-	6.2	92.1	3.2	4.7	0.41	1700							
実施例12	73.6	18.3	8.1	0.20	1950	Mg-Al-O-N*	-	6.2	92.1	3.2	4.7	0.41	1800							
実施例13	74.7	21.2	4.1	0.26	1950	Mg-Al-O-N*	MgOss,AlN	6.5	86.7	5.2	8.1	0.39	1700							
実施例14	74.7	21.2	4.1	0.26	1950	Mg-Al-O-N*	MgOss,AlN	6.5	86.7	5.2	8.1	0.39	1800							
実施例15	54.0	31.5	14.5	0.38	1950	Mg-Al-O-N*	MgAl2O4	6.8	86.7	5.2	8.1	0.39	1700							
実施例16	54.0	31.5	14.5	0.38	1950	Mg-Al-O-N*	MgAl2O4	6.8	86.7	5.2	8.1	0.39	1800							

1) 組成比の異なる複数種のMg-Al-O-Nが混在する場合を含む

副相:Mg-Al-O-N以外の検出相 MgOss:MgO-AlN固溶体

2) 希土類酸化物及び酸化アルミニウムのモル総量(R+A)に対する希土類酸化物のモル量Rの比

【 0 0 4 6 】

(実施例 1 ~ 3)

第1構造体については、AlN原料が80.3mol%、MgO原料が10.9mol%、Al₂O₃原料が8.8mol%の組成比で混合して焼成温度を1950とし、第2構造体については、AlN原料が93.5mol%、Y₂O₃原料が2.7mol%、Al₂O₃原料が3.8mol%の組成比で混合して焼成温度を1700として作製した積層

構造体を実施例 1 とした。また、積層体の焼成温度を 1750、1800 とした以外は実施例 1 と同様の工程を経て得られた積層構造体をそれぞれ実施例 2、3 とした。

【0047】

(比較例 3, 4)

また、積層体の焼成温度を 1850 とした以外は実施例 1 と同様の工程を経て得られた積層構造体を比較例 3 とした。また、積層体の焼成温度を 1900 とした以外は実施例 1 と同様の工程を経て得られた積層構造体を比較例 4 とした。実施例 1 ~ 3 及び比較例 3, 4 の比 ($R / (R + A)$) は、0.41 である。実施例 1 ~ 3 及び比較例 3, 4 は、第 2 構造体の焼成温度について検討するものである。

【0048】

(実施例 4 ~ 8)

また、第 2 構造体の AlN 原料が 98.8 mol%、 Y_2O_3 原料が 0.7 mol%、 Al_2O_3 原料が 0.5 mol% の組成比で混合して焼成温度を 1800 とした以外は実施例 1 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 4 とした。また、第 2 構造体の AlN 原料が 96.9 mol%、 Y_2O_3 原料が 1.7 mol%、 Al_2O_3 原料が 1.4 mol% の組成比で混合した以外は実施例 4 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 5 とした。また、第 2 構造体の AlN 原料が 97.0 mol%、 Y_2O_3 原料が 1.5 mol%、 Al_2O_3 原料が 1.5 mol% の組成比で混合した以外は実施例 4 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 6 とした。また、第 2 構造体の AlN 原料が 95.4 mol%、 Y_2O_3 原料が 2.0 mol%、 Al_2O_3 原料が 2.6 mol% の組成比で混合した以外は実施例 4 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 7 とした。また、第 2 構造体の AlN 原料が 92.1 mol%、 Y_2O_3 原料が 3.2 mol%、 Al_2O_3 原料が 4.7 mol% の組成比で混合した以外は実施例 4 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 8 とした。実施例 4 ~ 8 の比 ($R / (R + A)$) は、それぞれ、0.60、0.55、0.50、0.43、0.41 である。

【0049】

(比較例 5)

また、第 2 構造体の AlN 原料が 86.7 mol%、 Y_2O_3 原料が 5.2 mol%、 Al_2O_3 原料が 8.1 mol% の組成比で混合した以外は実施例 4 と同様の工程を経て得られた積層構造体を比較例 5 とした。

【0050】

(実施例 9, 10)

第 1 構造体については、AlN 原料が 88.8 mol%、MgO 原料が 5.3 mol%、 Al_2O_3 原料が 5.9 mol% の組成比で混合して焼成温度を 1950 とし、第 2 構造体については、AlN 原料が 96.7 mol%、 Y_2O_3 原料が 1.5 mol%、 Al_2O_3 原料が 1.8 mol% の組成比で混合して焼成温度を 1700 とし、作製した積層構造体を実施例 9 とした。また、積層体の焼成温度を 1800 とした以外は実施例 9 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 10 とした。

【0051】

(実施例 11, 12)

第 1 構造体については、AlN 原料が 73.6 mol%、MgO 原料が 18.3 mol%、 Al_2O_3 原料が 8.1 mol% の組成比で混合して焼成温度を 1950 とし、第 2 構造体については、AlN 原料が 92.1 mol%、 Y_2O_3 原料が 3.2 mol%、 Al_2O_3 原料が 4.7 mol% の組成比で混合して焼成温度を 1700 とし、作製した積層構造体を実施例 11 とした。また、積層体の焼成温度を 1800 とした以外は実施例 11 と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例 12 とした。

【0052】

(実施例 13, 14)

第 1 構造体については、AlN 原料が 74.7 mol%、MgO 原料が 21.2 mol%、 Al_2O_3 原料が 4.1 mol% の組成比で混合して焼成温度を 1950 とし、第 2

10

20

30

40

50

構造体については、AlN原料が86.7mol%、Y₂O₃原料が5.2mol%、Al₂O₃原料が8.1mol%の組成比で混合して焼成温度を1700℃として作製した積層構造体を実施例13とした。また、積層体の焼成温度を1800℃とした以外は実施例13と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例14とした。

【0053】

(実施例15, 16)

第1構造体については、AlN原料が54.0mol%、MgO原料が31.5mol%、Al₂O₃原料が14.5mol%の組成比で混合して焼成温度を1950℃とし、第2構造体については、AlN原料が86.7mol%、Y₂O₃原料が5.2mol%、Al₂O₃原料が8.1mol%の組成比で混合して焼成温度を1700℃として作製した積層構造体を実施例15とした。また、積層体の焼成温度を1800℃とした以外は実施例15と同様の工程を経て得られた積層構造体を実施例16とした。

【0054】

[密度、開気孔率]

純水を媒体としたアルキメデス法により測定した。

【0055】

[結晶相評価、第2構造体の簡易定量]

第1構造体と第2構造体との反応層から十分に離れた部分を乳鉢で粉碎し、X線回折装置により結晶相を同定した。測定条件はCuK α , 40kV, 40mA, 2 θ = 5~70°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。比較例1の第2構造体以外の測定試料には、標準物質としてSiを添加した。また、第2構造体に含まれる結晶相の簡易定量を行った。この簡易定量は、第2構造体に含まれる結晶相の含有量をX線回折のピークに基づいて求めるものである。本例では、AlN、モノクリニック型の希土類アルミニウム複合酸化物(M)、ガーネット型の希土類アルミニウム複合酸化物(G)、ペロブスカイト型の希土類アルミニウム複合酸化物(P)及びそれ以外の希土類酸化物(RE₂O₃)に分けて簡易定量を行い含有量を求めた。簡易定量には、ブルカー・エイエックスエス社の粉末回折データ解析用ソフトウェア「EVA」の簡易プロファイルフィッティング機能(FPM Eval.)を利用した。本機能は定性した結晶相のICDD PDFカードのI/I_{cor}(コランダム(100)の回折強度に対する強度比)を用いて構成相の量比を算出するものである。本機能により、2 θ = 10~60°の範囲で、各構成相のICDD PDFカード番号に、AIN:00-025-1133、M(Y4Al₂O₉):00-055-1088、G(Y₃Al₅O₁₂):01-070-7794、P(YAlO₃):01-070-1677を用いて解析した。

【0056】

[クラックの評価]

作製した積層構造体の外観を観察することにより、界面及び上下面のクラックの有無を判定した。クラック評価では、積層構造体の外面に市販の蛍光探傷液を浸透させ、ブラックライト(紫外線)を照射し、クラックの有無を目視により評価した。

【0057】

[SEM観察、反応層厚さ測定]

作製した積層構造体のSEM観察を行った。SEM観察では、第1構造体及び第2構造体の接合部分を含む断面を電子顕微鏡(SEM; フィリップス社製XL30)により反射電子像で観察した。SEM撮影は、加速電圧20kV、スポットサイズ4の条件で行った。このとき、微構造測定結果及びSEM-EDSによる組成分析結果から第1構造体と第2構造体との初期界面や、第2構造体から希土類の粒界相が拡散した二次界面を決定した。この初期界面と二次界面との間の層を反応層とし、この反応層の厚さをSEMのスケールを用いて実測した。なお、初期界面及び二次界面は、撮影した画像のコントラストから判別可能であった。

【0058】

[平均線熱膨張係数(40~1000℃)]

10

20

30

40

50

熱膨張計（マックスサイエンス製TD5000S）を用いてアルゴン雰囲気中で測定した。

【0059】

[結果と考察]

各測定結果をまとめて表2に示す。図2は、実施例1, 15の第1構造体の断面のSEM写真である。図3は、実施例3, 4の反応層を含む断面のSEM写真である。図4~7は、それぞれ比較例1, 2及び実施例1, 4の第2構造体のX線回折測定結果である。図8, 9は、それぞれ実施例1, 15の第1構造体のX線回折測定結果である。なお、第1構造体については、実施例1~8及び比較例1~5は同じ構成であり、実施例9と10、11と12、13と14、15と16は同じ構成である。図2に示すように、実施例1ではマグネシウム-アルミニウム酸窒化物(Mg-Al-O-N)が確認され、実施例15ではマグネシウム-アルミニウム酸窒化物及び副相として少量の $MgAl_2O_4$ が確認された。図3に示すように、実施例3, 4など、作製した積層構造体では、初期界面から第2構造体中の希土類アルミニウム複合酸化物が第1構造体側へ拡散し、希土類を含む粒界相が希薄となった、窒化アルミニウムを主とする反応層が形成されていた。この反応層の厚さは、第2構造体の組成などを含む作製条件に依存して変化することがわかった。また、X線回折測定により、すべての第2構造体は、窒化アルミニウムが主相であり、モノクリニック型、ガーネット型及びペロブスカイト型のうちいずれか1以上のイットリウム-アルミニウム複合酸化物(以下、単に複合酸化物とも称する)の粒界相を含むことが確認された。図3に示すように、比較例1では、第2構造体に含まれる粒界相は、モノクリニック型及びペロブスカイト型の複合酸化物であった。この比較例1の反応層は、 $365\mu m$ と厚く、その積層構造体の外周面にはクラックが発生していた。また、図4に示すように、比較例2では、第2構造体に含まれる粒界相は、モノクリニック型の複合酸化物及び希土類酸化物(RE_2O_3)であった。この比較例2の反応層は、 $370\mu m$ と厚く、その積層構造体の外周面にはクラックが発生していた。このように、モノクリニック型の複合酸化物の粒界相を含む場合には、第2構造体に含まれる粒界相が、耐食層である第1構造体のマグネシウム-アルミニウム酸窒化物へ容易に拡散し、その結果反応層が厚くなり、クラックが生じやすくなるものと推察された。なお、図8に示すように、実施例1の第1構造体は、主相がマグネシウム-アルミニウム酸窒化物であった。

【0060】

10

20

30

【表 2】

	クラック 有無	第2構造体部のXRD簡易定量結果 ¹⁾ / 質量%					線熱膨張 係数 (ppm/K)	Δ CTE ³⁾ (ppm/K)	反応層 厚さ (μ m)
		AlN	M	G	P	Re ₂ O ₃ ²⁾			
比較例1	有	89.3	9.8	-	0.9	-	5.7	0.2	365
比較例2	有	61.8	14.3	-	-	23.9	6.0	0.1	370
実施例1	無	80.7	-	17.7	1.6	-	5.9	0	10
実施例2	無	80.6	-	17.6	1.8	-	5.9	0	20
実施例3	無	80.7	-	17.5	1.8	-	5.9	0	50
比較例3	有	80.1	-	17.9	2.0	-	5.9	0	375
比較例4	有	80.1	-	17.8	2.1	-	5.9	0	430
実施例4	無	92.8	-	4.6	2.6	-	5.7	0.2	140
実施例5	無	92.6	-	4.9	2.5	-	5.7	0.2	100
実施例6	無	92.9	-	4.8	2.3	-	5.8	0.1	90
実施例7	無	85.4	-	12.5	2.1	-	5.9	0	50
実施例8	無	76.7	-	22.1	1.2	-	6.1	0.2	50
比較例5	有	62.8	-	36.5	0.7	-	6.5	0.6	55
実施例9	無	85.9	-	11.9	2.2	-	5.9	0.1	20
実施例10	無	85.8	-	12.1	2.1	-	5.9	0.1	45
実施例11	無	76.8	-	22.3	0.9	-	6.1	0.1	15
実施例12	無	76.9	-	22.1	1.0	-	6.1	0.1	50
実施例13	無	63.8	-	35.4	0.8	-	6.5	0	10
実施例14	無	64.1	-	35.1	0.8	-	6.5	0	45
実施例15	無	63.2	-	36.1	0.7	-	6.5	0.3	20
実施例16	無	63.4	-	35.8	0.8	-	6.5	0.3	40

- 1) M、G、Pは第二構造体(下部)のXRD測定から同定される
AlN以外の希土類アルミニウム複合酸化物の結晶型
M:モノクリニック型、G:ガーネット型、P:ペロブスカイト型
2) Re₂O₃は希土類酸化物の残留を示す
3) Δ CTEは第一構造体と第二構造体の線熱膨張係数差を示す

【0061】

実施例1～3では、第2構造体に含まれる粒界相はガーネット型及びペロブスカイト型の複合酸化物であり、その反応層は10～50 μ mと薄かった。また、実施例1～3では、第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数の差が0～0.1と小さく、積層構造体の外周面にはクラックは発生しなかった。一方、比較例3、4では、第2構造体に含まれる粒界相はガーネット型及びペロブスカイト型の複合酸化物であり、線熱膨張係数の差が0～0.1と小さいものの、焼成温度が高く、その反応層は375 μ m、430 μ mと厚かった。このため、比較例3、4では、積層構造体の外周面にクラックが発生した。

【0062】

実施例4～8では、第2構造体に含まれる粒界相はガーネット型及びペロブスカイト型の複合酸化物であり、その反応層は50～140 μ mと比較的に薄かった。また、実施例4～8では、線熱膨張係数の差が0～0.2と小さく、積層構造体の外周面にはクラックは発生しなかった。このうち実施例4～6では、ガーネット型に対してペロブスカイト型の粒界相の比率が高いため、反応層の厚さはやや厚かった。一方、比較例5では、第2構造体に含まれる粒界相はガーネット型及びペロブスカイト型の複合酸化物であり、その反応層は55 μ mと薄いものの、線熱膨張係数の差が0.6と大きかった。このため、比較例5では、積層構造体の外周面にクラックが発生した。

【0063】

実施例9～16では、第2構造体に含まれる粒界相の主相がガーネット型及びペロブスカイト型の複合酸化物であり、その反応層は20～50 μ mと薄かった。また、実施例9～16では、線熱膨張係数の差が0～0.3と小さく、積層構造体の外周面にはクラック

10

20

30

40

50

は発生しなかった。このうち実施例 11 ~ 16 では、第 1 構造体の Mg が他よりも多い組成であり線熱膨張係数が $6.2 \sim 6.8 \text{ ppm/K}$ と高いものであるが、耐食性も高いものである。これら実施例 11 ~ 16 では、第 2 構造体に含まれる粒界相はガーネット型の複合酸化物が多く、ペロブスカイト型の複合酸化物の比率が低い。これにより、実施例 11 ~ 16 では、反応層の厚さをより抑制でき、線熱膨張係数の差の値も小さいことから、積層構造体の外周面にクラックのない良好なものが得られたと推察された。なお、図 9 に示すように、実施例 15 の第 1 構造体は、主相がマグネシウム - アルミニウム酸窒化物であり、副相が MgAl_2O_4 であった。

【0064】

このように、少なくとも反応層の厚さを低減するには、第 2 構造体に含まれる粒界相において、モノクリニック型の複合酸化物を含まず、更に、ペロブスカイト型の複合酸化物に対してガーネット型の複合酸化物を多くすることが有効であると推察された。また、ペロブスカイト型の複合酸化物に対してガーネット型の複合酸化物を多くするには、原料組成において希土類酸化物及び酸化アルミニウムのモル総量 ($R + A$) に対する希土類酸化物のモル量 R の比 ($R / (R + A)$) が 0.70 以下の範囲が望ましいことがわかった。以上のように、第 2 構造体に含まれる粒界相がガーネット型及びペロブスカイト型の複合酸化物であり、反応層が $200 \mu\text{m}$ 以下の厚さで、且つ第 1 構造体と第 2 構造体との線熱膨張係数の差が 0.3 以下であるものとする、積層構造体のクラックの発生をより抑制することができることがわかった。本発明によれば、耐食層の第 1 構造体の厚さに比して基材層の第 2 構造体の厚さを厚くするのが通常であるが、第 2 構造体の厚さ如何に関わらず、積層構造体のクラックの発生をより抑制することができることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明は、例えば、静電チャックやサセプター、ヒーター、プレート、内壁材、監視窓、マイクロ波導入窓、マイクロ波結合用アンテナなどの半導体製造装置用部材に利用可能である。

【符号の説明】

【0066】

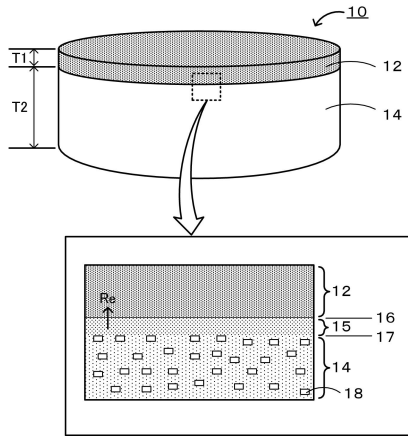
10 積層構造体、12 第 1 構造体、14 第 2 構造体、15 反応層、16 初期界面、17 二次界面、18 粒界相。

10

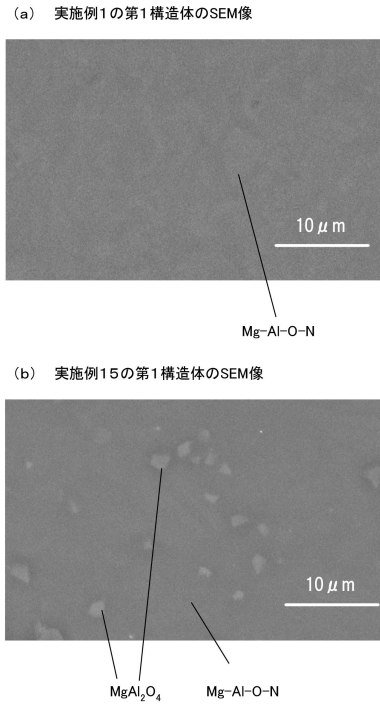
20

30

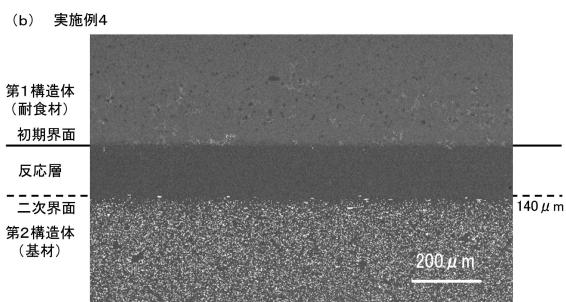
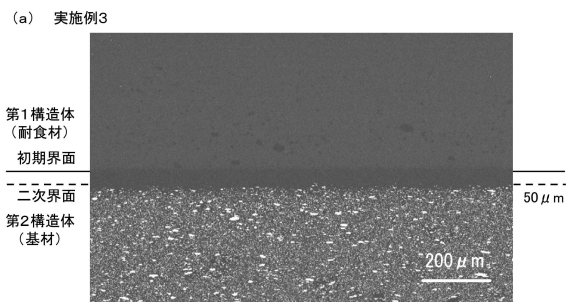
【図1】



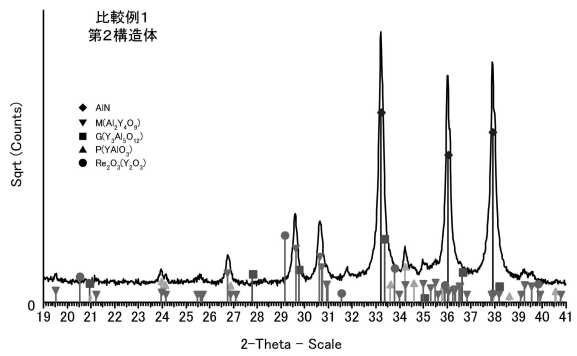
【図2】



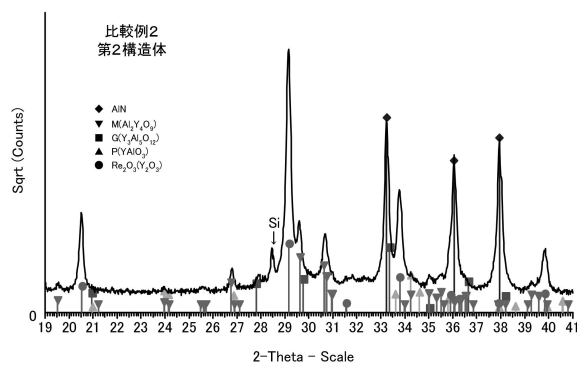
【図3】



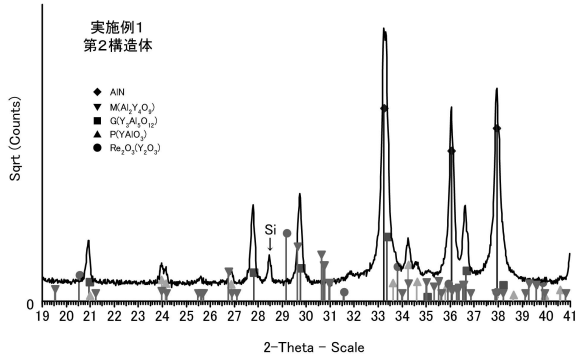
【図4】



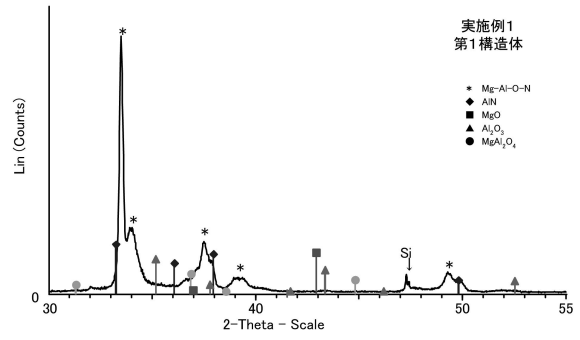
【図5】



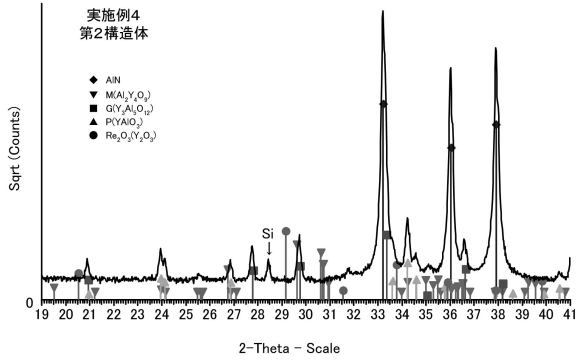
【 図 6 】



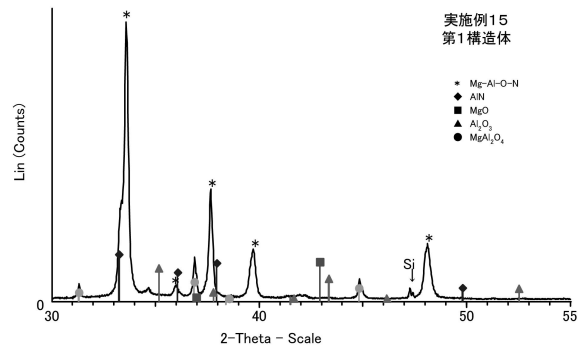
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



フロントページの続き

審査官 佐溝 茂良

- (56)参考文献 国際公開第2012/056917(WO, A1)
国際公開第2012/056875(WO, A1)
特開2004-244312(JP, A)
特開2002-249379(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/581

B32B 18/00

WPI

JSTPlus(JDreamIII)