

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-126776

(P2010-126776A)

(43) 公開日 平成22年6月10日(2010.6.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 4/10 (2006.01)	C23C 4/10	4F033
C23C 4/02 (2006.01)	C23C 4/02	4F100
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00 A	4K031
H01L 21/3065 (2006.01)	H01L 21/302 I01G	5F004
H01L 21/205 (2006.01)	H01L 21/205	5F045
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-303520 (P2008-303520)
 (22) 出願日 平成20年11月28日(2008.11.28)

(71) 出願人 391005824
 株式会社日本セラテック
 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番
 (74) 代理人 100114258
 弁理士 福地 武雄
 (74) 代理人 100125391
 弁理士 白川 洋一
 (72) 発明者 酒巻 誠
 宮城県仙台市泉区明通三丁目24番1号
 株式会社日本セラテック内
 (72) 発明者 傳井 美史
 宮城県仙台市泉区明通三丁目24番1号
 株式会社日本セラテック内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐食性に優れ、プラズマ環境で使用したときに発生するパーティクルを低減できる耐食性部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】耐食性部材は、基材と、基材上に溶射により形成され、5%以上20%以下の気孔率を有する酸化ガドリニウム皮膜とを備える。耐食性部材の皮膜は、低気孔率の酸化ガドリニウムにより形成されているため、耐食性に優れ、プラズマ環境で使用したときに発生するパーティクルを低減できる。また、酸化ガドリニウム皮膜の気孔率が20%以下であるため、皮膜の強度が向上し、カケや剥離等が発生しにくく、プラズマが皮膜を透過して基材を損傷する可能性も低い。一方、酸化ガドリニウム皮膜の気孔率は5%以上であり、皮膜が緻密すぎないため、クラックが発生しにくい。

【選択図】 図3

(a)

試料	実施例	比較例1
使用した溶射装置	ツインアノード型	溶射装置
皮膜原料	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
平均表面粗さ Ra(μm)	4.8	5.2
最大表面粗さ Rz(μm)	29.3	33.8
気孔率(%)	11.5	11.8
エッチングレート (nm/min)	0.3	1
密着強度(MPa)	22	14

(b)

試料	実施例	比較例2
使用した溶射装置	ツインアノード型 溶射装置	シングルアノード型 溶射装置
皮膜原料	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
平均表面粗さ Ra(μm)	4.8	7.1
最大表面粗さ Rz(μm)	29.3	43.3
エッチングレート (nm/min)	0.3	2.0
密着強度(MPa)	22	10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、

前記基材上に溶射により形成され、5%以上20%以下の気孔率を有する酸化ガドリニウム皮膜と、を備えることを特徴とする耐食性部材。

【請求項 2】

前記酸化ガドリニウム皮膜は、射ち放し表面で5 μ m以下の平均表面粗さを有することを特徴とする請求項 1 記載の耐食性部材。

【請求項 3】

前記酸化ガドリニウム皮膜は、20MPa以上の強度で前記基材に密着していることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の耐食性部材。

10

【請求項 4】

カソードトーチおよび複数のアノードトーチを備えるトーチ型溶射装置を用いて行う耐食性部材の製造方法であって、

酸化ガドリニウムを前記トーチ型溶射装置に投入する原料投入工程と、

前記カソードトーチ側およびアノードトーチ側から前記トーチ型溶射装置内に不活性ガスを供給するガス供給工程と、

前記トーチ型溶射装置内において、出力50kW以上で前記カソードトーチおよび複数のアノードトーチにより生成されたプラズマアークを前記酸化ガドリニウムに接触させることで、前記酸化ガドリニウムを溶融させる溶融工程と、

20

前記溶融させた酸化ガドリニウムを基材に噴射する噴射工程と、を含むことを特徴とする耐食性部材の製造方法。

【請求項 5】

前記ガス供給工程において、前記カソードトーチ側から流量10L/min以上40L/min以下で不活性ガスを供給するとともに、前記アノードトーチ側から流量2L/min以上15L/min以下で不活性ガスを供給することを特徴とする請求項 4 記載の耐食性部材の製造方法。

【請求項 6】

前記噴射工程より前に、前記基材の平均表面粗さを4.50 μ m以上6.00 μ m以下に粗面化する粗面化工程を含むことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 記載の耐食性部材の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマ環境で使用される耐食性部材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体製造装置内やフラットパネルディスプレイ製造装置内では、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系ガスプラズマ等の環境で製造が行われるため、耐食性を持った部材が使用される。近年では、希土類化合物の耐食性が確認され、その中でも特に、酸化イットリウムが注目されている。そして、溶射により基材表面に酸化イットリウムを含む耐食性皮膜を作製する方法が提案されている（たとえば、特許文献 1 参照）。

40

【0003】

特許文献 1 記載の耐食性部材は、酸化物セラミックスの溶射膜で覆われている耐食性部材であって、カソードトーチと、互いに分離したアノードトーチとを備えたトーチ型溶射装置を用いて作製されている。セラミックス原料をプラズマアーク発生部に投入し、原料を十分に溶融しつつ溶射することにより、基材上に溶射膜が形成されている。

【特許文献 1】特開 2004 - 10981 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0004】

しかし、デバイスを高精度化するためには、半導体製造装置やフラットパネルディスプレイ製造装置等の内部で使用される部材に対して、さらに低パーティクル性が要求される。本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、耐食性に優れ、プラズマ環境で使用したときに発生するパーティクルを低減できる耐食性部材およびその製造方法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】

【0005】

(1) 上記の目的を達成するため、本発明に係る耐食性部材は、基材と、前記基材上に溶射により形成され、5%以上20%以下の気孔率を有する酸化ガドリニウム皮膜と、を備えることを特徴としている。

10

【0006】

このように、本発明の耐食性部材の皮膜は、低気孔率の酸化ガドリニウムにより形成されているため、耐食性に優れ、プラズマ環境で使用したときに発生するパーティクルを低減できる。また、酸化ガドリニウム皮膜の気孔率が20%以下であるため、皮膜の強度が向上し、カケや剥離等が発生しにくく、プラズマが皮膜を透過して基材を損傷する可能性も低い。一方、酸化ガドリニウム皮膜の気孔率は5%以上であり、皮膜が緻密すぎないため、クラックが発生しにくい。このような耐食性部材の皮膜は、高出力の溶射により生成することができる。

【0007】

(2) また、本発明に係る耐食性部材は、前記酸化ガドリニウム皮膜は、射ち放し表面で5 μ m以下の平均表面粗さを有することを特徴としている。このように酸化ガドリニウム皮膜の表面を平滑面にすることができるため、本発明の耐食性部材は、プラズマの影響を受けにくく、腐食されにくくなる。

20

【0008】

(3) また、本発明に係る耐食性部材は、前記酸化ガドリニウム皮膜は、20MPa以上の強度で前記基材に密着していることを特徴としている。これにより、使用中や洗浄中における酸化ガドリニウム皮膜の剥離を防止できる。その結果、剥離により露出した基材からパーティクルが発生することを防止できる。

【0009】

(4) また、本発明に係る耐食性部材の製造方法は、カソードトーチおよび複数のアノードトーチを備えるトーチ型溶射装置を用いて行う耐食性部材の製造方法であって、酸化ガドリニウムを前記トーチ型溶射装置に投入する原料投入工程と、前記カソードトーチ側およびアノードトーチ側から前記トーチ型溶射装置内に不活性ガスを供給するガス供給工程と、前記トーチ型溶射装置内において、出力50kW以上で前記カソードトーチおよび複数のアノードトーチにより生成されたプラズマアークを前記酸化ガドリニウムに接触させることで、前記酸化ガドリニウムを溶融させる溶融工程と、前記溶融させた酸化ガドリニウムを基材に噴射する噴射工程と、を含むことを特徴としている。

30

【0010】

このように本発明の耐食性部材の製造方法では、複数のアノードを有するトーチ型溶射装置を用い高出力で溶射することにより、溶融状態で溶射被膜を形成することができ、低気孔率の酸化ガドリニウム皮膜を形成することができる。また、凹凸が少なく、平均表面粗さRaの小さい平滑面を形成することが可能となる。したがって、耐食性に優れ、プラズマ環境で使用したときに発生するパーティクルを低減する耐食性部材を製造することができる。

40

【0011】

(5) また、本発明に係る耐食性部材の製造方法は、前記ガス供給工程において、前記カソードトーチ側から流量10L/min以上40L/min以下で不活性ガスを供給するとともに、前記アノードトーチ側から流量2L/min以上15L/min以下で不活性ガスを供給することを特徴としている。

50

【0012】

このようなガス条件範囲で不活性ガスを供給することで、プラズマ生成のための印加電圧を上げ、安定したプラズマを生成し、プラズマを直進化させることができる。その結果、高出力のプラズマアークを酸化ガドリニウム粉末に接触させて確実に溶融状態で酸化ガドリニウム皮膜を形成することができる。

【0013】

(6)また、本発明に係る耐食性部材の製造方法は、前記噴射工程より前に、前記基材の平均表面粗さを4.50 μ m以上6.00 μ m以下に粗面化する粗面化工程を含むことを特徴としている。このように基材の表面を粗くし、その上に酸化ガドリニウム皮膜を形成することで、基材と溶射皮膜との密着強度を高めることができる。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐食性に優れ、プラズマ環境で使用したときに発生するパーティクルを低減できる耐食性部材およびその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本願発明者は、鋭意検討を行った結果、高出力の溶射により形成された酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)の皮膜が、低い気孔率を有し、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系ガスプラズマ等に曝されても、酸化イットリウム(Y_2O_3)の皮膜に比べ優れた耐食性を発揮し、パーティクルの発生が低減されることを見出した。

20

【0016】

(耐食性部材の構成)

以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。本発明の耐食性部材は、半導体製造装置内やフラットパネルディスプレイ装置内で使用するのに適しており、基材と基材上に形成された酸化ガドリニウム皮膜を有している。

【0017】

基材は、ガラス、石英、アルミニウムやステンレス等の金属、アルミナ等のセラミックス等により形成されている。これらのように、基材の材質は、皮膜が剥離してもすぐには腐食が進まない程度の耐食性を有し、酸化ガドリニウム皮膜との密着性を高く維持できるものであることが好ましいが、特に上記に限定されない。

30

【0018】

酸化ガドリニウム皮膜は、溶射により基材上に形成され、5%以上20%以下の気孔率を有する。酸化ガドリニウム皮膜の気孔率が5%未満である場合には、皮膜が緻密すぎるためクラックが発生する可能性がある。また、気孔率が20%より大きい場合には、酸化ガドリニウム皮膜の強度が低下してしまい、カケや剥離等が発生するか、またはプラズマが透過し基材を損傷する可能性がある。20%以下の気孔率は、複数のアノードを有するトーチ型溶射装置を用いて高出力で皮膜を生成することで達成できる。

【0019】

また、酸化ガドリニウム皮膜は、射ち放し表面で5 μ m以下の平均表面粗さを有する。平滑面にすることによりプラズマの影響を受けにくく、腐食されにくくなる。複数のアノードを有するトーチ型溶射装置を用いることにより、溶融状態で溶射被膜を形成することができ、その結果、凹凸が少なく平均表面粗さRaの小さい平滑面を形成することが可能となる。

40

【0020】

また、酸化ガドリニウム皮膜は、20MPa以上の強度で基材に密着していることが好ましい。酸化ガドリニウム皮膜と基材との密着強度を20MPa以上にするすることで、使用中や洗浄中における酸化ガドリニウム皮膜の剥離を防止することができる。剥離すると基材の露出部からのパーティクルが発生しやすいがこれを防止できる。このような、密着強度を達成するための製造方法については後述する。

【0021】

50

また、酸化ガドリニウム皮膜は、99.9%以上の純度を有する。純度を99.9%以上にすることによりプラズマ環境での皮膜の腐食の進行を抑制することができる。酸化ガドリニウム皮膜は、基材上に設けられ、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系ガスプラズマ等に対する耐食性を有する。

【0022】

酸化ガドリニウム皮膜の厚さは50 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましい。厚さを50 μ m以上にすることにより、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系ガスプラズマ等に曝された場合でも、耐食性の効果が得られ、耐食性部材の基材までハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系プラズマガス等が透過しにくくなる。また、厚さを1000 μ m以下にすることにより、酸化ガドリニウム皮膜と基材の密着性が向上し、基材と皮膜との熱膨張差による剥離が発生しにくくなる。

10

【0023】

(耐食性部材の製造方法)

本発明の耐食性部材の製造方法を説明する。酸化ガドリニウム皮膜の原料となるガドリニウムを酸化させて粉末化し、基材表面に溶射し、酸化ガドリニウム皮膜を形成することで、本発明の耐食性部材を製造することができる。

【0024】

酸化ガドリニウム皮膜は、プラズマ溶射等の溶射法で形成できる。プラズマ溶射は、出力が高く、かつ高融点材料の溶射に適している。出力が低い場合、溶射粉末が溶融しにくく、溶射被膜の平滑化が困難となる。出力が高い場合、溶射粉末の粘性が低下し、密着強度の低下に繋がる。高出力で皮膜原料を溶射するためには、カソードトーチおよび複数のアノードトーチを備えるトーチ型溶射装置を用いることが好ましい。以下に、このようなトーチ型溶射装置の一例を説明する。

20

【0025】

図1はトーチ型溶射装置の一例を示す概略断面図である。このトーチ型溶射装置は、溶射粒子射出口1aを有する装置本体1と、装置本体1の溶射粒子射出口1aと反対側に設けられたカソードトーチ2と、装置本体1の両側面にそれぞれ支持部材4a、4bに支持されて設けられた2つのアノードトーチ3a、3bとを備えている。

【0026】

カソードトーチ2の先端にはArガス供給配管11およびArガス導入路11aを通過してArガスが供給され、トーチ(電極)の酸化を防止しつつアークを発生させる。カソードトーチ2の下流側にはアクセルノズル5が設けられており、カソードトーチ2で発生したアークが加速されプラズマアーク40が生成される。カソードトーチ2からのアークには空気供給配管12から空気導入路12aを通過して空気が供給され、アクセルノズル5から発生するプラズマアーク40はO含有プラズマとなる。

30

【0027】

このプラズマアーク40の発生部には、図示しない原料供給ホッパーから原料供給配管13を介して溶射原料粉末である氧化物セラミック原料粉末が導入され、この原料粉末が完全に溶融して溶射粒子が形成される。プラズマアーク40の先端部に原料粉末を供給しても同様に原料粉末を完全に溶融させることが可能であるが、プラズマアーク40の発生部のほうが高温であるため好ましい。

40

【0028】

アノードトーチ3aの先端には、Arガス供給配管21aおよびArガス導入路22aおよび23aを通過してArガスが供給され、トーチ(電極)の酸化を防止しつつアークが生成され、カソードトーチ2から射出されたプラズマジェット40aに対して垂直にプラズマアーク41aが延びている。アノードトーチ3bの先端にも、Arガス供給配管21bおよびArガス導入路22bおよび23bを通過してArガスが供給されてトーチ(電極)の酸化を防止しつつアークが生成され、カソードトーチ2から射出されたプラズマアーク40に対して垂直にプラズマアーク41bが延びている。そして、プラズマアーク40、41a、41bの合流点においてプラズマジェット40aとなる。装置本体1の溶射粒

50

子射出口 1 a 近傍において、空気配管 2 4 a、2 4 b からそれぞれ空気導入路 2 5 a、2 5 b を通ってプラズマジェット 4 0 a に空気を供給し、プラズマジェット 4 0 a における溶融に寄与しない熱をトリミングする。

【0029】

カソードトーチ 2 およびアノードトーチ 3 a、3 b には、アーク発生を開始させる高周波スターターとして機能する補助電源 3 2 a、3 2 b と、アークを持続させるエネルギー供給源としての直流主電源 3 1 a、3 1 b とが接続されている。なお、これら補助電源 3 2 a、3 2 b と、直流主電源 3 1 a、3 1 b とは、図示しない制御装置により制御される。このように複数の独立した電源により複数のアノードトーチ 3 a、3 b からプラズマアーク 4 1 a、4 1 b を生成できるため、高出力で溶射原料粉末を溶融させることができる。その結果、耐食性部材の皮膜の気孔率を小さくし、表面を平滑化することができる。

10

【0030】

カソードトーチ 2 およびアクセルノズル 5 の周囲にはこれらを高温から保護する冷却ジャケット 1 4 が設けられ、アノードトーチ 3 a、3 b の周囲にも冷却ジャケット 2 6 a、2 6 b が設けられている。このようなトーチ型溶射装置においては、プラズマジェット 4 0 a にキャリアされた溶射粒子 5 1 が基材 5 3 に当たり溶射膜 5 2 が形成される。

【0031】

次に、このようなトーチ型溶射装置を用いた耐食性部材の製造方法を説明する。図 2 は、耐食性部材の製造方法を示すフローチャートである。まず、基材を準備する。粗面化するために必要に応じて表面にブラスト処理を施す（ステップ S 1）。基材の平均表面粗さを $4.50 \mu\text{m}$ 以上 $6.00 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。基材の表面を粗くし、その上に酸化ガドリニウム皮膜を形成することで、基材と溶射皮膜との密着強度を高めることができる。そして、耐食性部材の使用時や洗浄中に発生しがちな皮膜の剥離や剥離による基材の露出を防止することができる。その結果、基材からのパーティクルの発生を低減することができる。

20

【0032】

次に、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下の酸化ガドリニウム粉末をトーチ型溶射装置投入する（ステップ S 2）。平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 以上の酸化ガドリニウム粉末を使用することにより、溶射粉末の投入時に酸化ガドリニウム粉末はプラズマ炎に吹き飛ばされることがなくプラズマ炎内に流れる。その結果、酸化ガドリニウムを溶融状態で部材に付着させることができる。また、平均粒径 $60 \mu\text{m}$ 以下の酸化ガドリニウム粉末を使用することにより、プラズマ炎への酸化ガドリニウム粉末の投入時に溶射粉末はプラズマ炎を通り抜けることがなくプラズマ炎上に流れ、溶融状態で部材に付着させることができる。なお、平均粒径が $30 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の溶射粉末を使用することがさらに好ましい。

30

【0033】

一方、カソードトーチ側およびアノードトーチ側からトーチ型溶射装置内に不活性ガスを供給する（ステップ S 3）。その際には、カソードトーチ側から流量 10 L/min 以上 40 L/min 以下で、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等の不活性ガスを供給するとともに、アノードトーチ側からも流量 2 L/min 以上 15 L/min 以下で不活性ガスを供給する。このようなガス条件範囲外では、電圧が上がらず、生成されたプラズマが不安定となり、プラズマが直進化しない。なお、カソードトーチ側から流量 20 L/min 以上 80 L/min 以下で酸素ガス等の活性ガスを供給してもよい。

40

【0034】

そして、トーチ型溶射装置の各アノードについて 260 V 以上 290 V 以下の電圧を印加し、 100 A 以上 140 A 以下の電流を流して、合計出力を 52 kW 以上 80 kW 以下とする。このように、出力 50 kW 以上でカソードトーチおよび複数のアノードトーチにより生成されたプラズマアークを酸化ガドリニウムに接触させることで、酸化ガドリニウムを溶融させる（ステップ S 4）。

【0035】

溶融させた酸化ガドリニウムを基材に噴射する（ステップ S 5）。溶射粉末がプラズマ

50

炎内に流れ、溶融状態で基材に噴射し、付着させることで、気孔率の低い耐食性に優れた耐食性部材を製造することができる。プラズマ溶射時のプラズマ発生の際に使用する不活性ガスおよび活性ガスは特に上記の例に限定されない。

【実施例 1】

【0036】

酸化ガドリニウム皮膜を有する耐食性部材（実施例）と酸化イットリウム皮膜を有する部材（比較例 1）をいずれも一対のアノードを有するトーチ型溶射装置（ツインアノード型溶射装置）を用いて作製し、射ち放し表面の平均表面粗さ R_a および最大表面粗さ R_z 、気孔率、密着強度ならびにエッチングレートを測定した。図 3（a）は、実施例と比較例 1 とを比較した表である。

10

【0037】

（実施例の作製）

酸化ガドリニウムの純度 99.9% 以上の溶射粉末を用意した。溶射粉末の平均粒径は、 $30\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ であった。溶射粉末の平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒度測定機を用い測定した。一方、 $100 \times 100 \times 5\ \text{t}(\text{mm})$ のアルミニウム基材を用意し、射面にブラスト処理を施した。そして、エアロプラズマ社製 ASP7100 プラズマ溶射装置（ツインアノード型溶射装置）を使用し、アルミニウム基材上に $200\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の酸化ガドリニウム皮膜を形成した。その際、プラズマ溶射装置の各アノードについて電圧 275 V を印加し、電流 110 A を流して、合計出力 60 kW で溶射粉末を溶融させた。また、カソードトーチ側からアルゴンガスを流量 $25\ \text{L}/\text{min}$ で供給し、酸素ガスを流量 $40\ \text{L}/\text{min}$ で供給した。各アノードトーチ側から、アルゴンガスを流量 $8\ \text{L}/\text{min}$ で供給した。

20

【0038】

（比較例 1 の作製）

上記の実施例の作製手順と同様に、酸化イットリウムの純度 99.9% 以上の溶射粉末を用意した。溶射粉末の平均粒径は、 $30\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ であった。実施例と同様の条件で、アルミニウム基材上に $200\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の酸化イットリウム皮膜を形成した。

【0039】

このようにして作製した実施例および比較例 1 それぞれの射ち放し表面について、JIS B 0601:2001 で規定された粗さ曲線の算術平均粗さである R_a 値（中心線平均粗さ）、JIS B 0601:2001 で規定された粗さ曲線の最大高さである R_z 値（最大高さ）を測定した。その結果いずれも実施例のものの方が小さく、耐食性部材の表面が平滑であることが証明された。

30

【0040】

また、実施例および比較例 1 について気孔率を評価した。気孔率は、皮膜の乾燥重量 W_1 、水中重量 W_2 、飽水重量 W_3 を測定し、以下の数式で表されるアルキメデス法を用いて求めた。その結果、実施例の気孔率の方が比較例 1 の気孔率より小さいことが分かった。

【数 1】

$$\text{気孔率 (\%)} \equiv \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 100$$

40

【0041】

また、実施例および比較例 1 についてエッチングレートを測定した。エッチングレートは、酸化ガドリニウム皮膜の一部をポリイミドテープでマスクングし、ICP エッチング装置（EIS-700SI）を用いて CF_4 プラズマ中で 10 時間照射を行い、マスクング有無の箇所段差を測定して求めた。その際には、 CF_4 ガスを $8\ \text{sccm}$ で、 O_2 ガスを $4\ \text{sccm}$ で供給し、圧力を $0.25\ \text{Pa}$ に調整しつつ、700 W の出力で行った。

50

【 0 0 4 2 】

図 3 (a) に示すように、同じツインアノード型溶射装置を使用しても実施例のエッチングレートは比較例 1 のエッチングレートの 1 / 3 程度であり、酸化ガドリニウム皮膜は酸化イットリウム皮膜より耐食性に優れ、パーティクルの発生量が少ないことが分かった。したがって、本発明の耐食性部材は、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系ガスプラズマ等を利用する半導体製造装置内やフラットパネルディスプレイ装置内での使用に好適であると分かった。

【 0 0 4 3 】

また、実施例および比較例 1 について酸化ガドリニウム皮膜と基板との密着強度の試験を行った。棒状のアルミニウム基材の先端面 (表面粗さ $5.11 \mu\text{m}$) 上に厚さ $200 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ で純度 99.9% 以上の酸化ガドリニウム皮膜を形成し、実施例の密着強度測定用の試料を作製した。また、表面粗さ $5.02 \mu\text{m}$ の棒状のアルミニウム基材の先端面上に、厚さ $200 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ で純度 99.9% 以上の酸化イットリウム皮膜を形成し、比較例 1 の密着強度測定用の試料を作製した。いずれの場合にもエアロプラズマ社製 A S P 7 1 0 0 プラズマ溶射装置を用いて皮膜を形成した。そして、実施例および比較例 1 をそれぞれ別の棒状部材の先端面に接着剤で接合し、引っ張りにより剥離する強度、すなわち密着強度を測定した (J I S H 8 6 6 6 に準じた試験方法) 。

【 0 0 4 4 】

図 3 (a) に示すように、同等の条件下において酸化イットリウム皮膜と基材との密着強度が 14MPa であるのに対し、酸化ガドリニウム皮膜と基材との密着強度は 22MPa であった。このように、酸化ガドリニウム皮膜の方が、酸化イットリウム皮膜より、基材に密着しやすく、剥離が生じにくいことが実証された。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 5 】

次に、単一のアノードを有するトーチ型溶射装置 (シングルアノード型溶射装置) を用い、比較例 2 として酸化ガドリニウム皮膜を有する耐食性部材を作製した。そして、比較例 2 についても上記の実施例と同様に射ち放し表面の平均表面粗さ R_a および最大表面粗さ R_z 、気孔率、密着強度ならびにエッチングレートを測定した。図 3 (b) は、実施例と比較例 2 とを比較した表である。

【 0 0 4 6 】

(比較例 2 の作製)

上記の実施例の作製手順と同様に基材上に酸化ガドリニウム皮膜を作製した。但し、溶射の際にはシングルアノード型溶射装置 (スルザーメテコ社製) を用いた。溶射粉末の平均粒径は、 $30 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ であった。実施例と同様の条件で、アルミニウム基材上に $200 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の酸化ガドリニウム皮膜を形成した。

【 0 0 4 7 】

このようにして作製した比較例 2 について、射ち放し表面の平均表面粗さ R_a および最大表面粗さ R_z を測定した。その結果、いずれも比較例 2 のものよりも実施例のものの方が小さく、耐食性部材の皮膜表面が平滑であることが証明された。

【 0 0 4 8 】

次に、比較例 2 についてエッチングレートを測定した。エッチングレートは、酸化ガドリニウム皮膜の一部をポリイミドテープでマスキングし、R I E 装置を用いて CF_4 プラズマ中で 10 時間照射を行い、マスキング有無の箇所の段差を測定して求めた。図 3 (b) に示すように、実施例のエッチングレートは比較例 2 のエッチングレートの $1/6 \sim 1/7$ であり、ツインアノード型溶射装置を用いて製造した酸化ガドリニウム皮膜はシングルアノード型溶射装置を用いて製造した酸化ガドリニウム皮膜より耐食性に優れ、パーティクルの発生が少ないことが分かった。そのため、本発明の耐食性部材は、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲン系ガスプラズマ等を利用する半導体製造装置内やフラットパネルディスプレイ装置内での使用に好適であると分かった。

【 0 0 4 9 】

また、比較例 2 について酸化ガドリニウム皮膜と基板との密着強度の試験を行った。棒状のアルミニウム基材の先端面（表面粗さ $5.13 \mu\text{m}$ ）上に厚さ $200 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ で純度 99.9% 以上の酸化ガドリニウム皮膜を形成し、比較例 2 の密着強度測定用の試料を作製した。そして、比較例 2 を棒状部材の先端面に接着剤で接合し、密着強度を測定した（JISH 8666 に準じた試験方法）。

【0050】

図 3 (b) に示すように、同等の条件下において比較例 2 の酸化ガドリニウム皮膜と基材との密着強度が 10MPa であったのに対し、酸化ガドリニウム皮膜と基材との密着強度は 22MPa であった。このように、ツインアノード型溶射装置で作製した酸化ガドリニウム皮膜の方が、酸化イットリウム皮膜より、基材に密着しやすく、剥離が生じにくいことが実証された。

10

【0051】

なお、半導体製造装置内、フラットパネルディスプレイ製造装置内、太陽電池製造装置内で使用される部材としては、例えば、静電チャック、ヒーター等の内部に静電電極や抵抗発熱体が挙げられる。静電電極には耐食性の低い金属が用いられることが多いことから、静電電極を本発明の耐食性部材で被覆することで大幅に耐食性を高めることができる。

【0052】

また、本発明の耐食性部材は、ハロゲン系腐蝕ガスを装置内に導入するためのガス拡散プレート、バッフルプレート、バッフルリング、シャワープレート等にも採用できる。さらに、ガスが導入される処理容器であるチャンバー、ベルジャー、ドームおよびそれらの内壁材、ならびに高周波透過窓、赤外線透過窓および監視窓にも適用でき、また、容器内で使用されるサセプター、クランプリング、フォーカスリング、シャドーリング、絶縁リング、ダミーウエハ、半導体ウエハを支持するためのリフトピン、ベローズカバー、クーリングプレート、上部電極、下部電極等にも適用できる。このように、本発明の耐食性部材は、プラズマ雰囲気曝露に耐え、耐食性を要する種々の部材に適用できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図 1】 トーチ型溶射装置の一例を示す概略断面図である。

【図 2】 耐食性部材の製造方法を示すフローチャートである。

【図 3】 (a) 実施例と比較例 1 とを比較した表、(b) 実施例と比較例 2 とを比較した表である。

30

【符号の説明】

【0054】

- 1 装置本体
- 1 a 溶射粒子射出口
- 2 カソードトーチ
- 3 a、3 b アノードトーチ
- 4 a、4 b 支持部材
- 5 アクセルノズル
- 11 ガス供給配管
- 11 a ガス導入路
- 12 空気供給配管
- 12 a 空気導入路
- 13 原料供給配管
- 14 冷却ジャケット
- 21 a ガス供給配管
- 21 b ガス供給配管
- 22 a ガス導入路
- 22 b ガス導入路
- 24 a、24 b 空気配管

40

50

【 図 3 】

(a)

試料	実施例	比較例1
使用した溶射装置	ツインアノード型溶射装置	
皮膜原料	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
平均表面粗さ Ra(μm)	4.8	5.2
最大表面粗さ Rz(μm)	29.3	33.8
気孔率(%)	11.5	11.8
エッチングレート (nm/min)	0.3	1
密着強度(MPa)	22	14

(b)

試料	実施例	比較例2
使用した溶射装置	ツインアノード型 溶射装置	シングルアノード型 溶射装置
皮膜原料	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
平均表面粗さ Ra(μm)	4.8	7.1
最大表面粗さ Rz(μm)	29.3	43.3
エッチングレート (nm/min)	0.3	2.0
密着強度(MPa)	22	10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 5 B 7/22 (2006.01) B 0 5 B 7/22

(72)発明者 井上 幸生

宮城県仙台市泉区明通三丁目2 4 番 1 号 株式会社日本セラテック内

F ターム(参考) 4F033 QA01 QB05 QB13Y QG07
4F100 AA17B AB10 AT00A BA02 EH56B GB51 JB02 YY00B
4K031 AA01 AA04 AA08 AB02 AB09 BA01 CB42 DA04 EA01 EA07
EA10
5F004 AA13 AA15 BB29
5F045 AA08 BB15 EB03 EC05 EF11 EM09