

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4429742号
(P4429742)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/50 (2006.01)	C O 4 B 35/50
C 2 2 C 1/05 (2006.01)	C 2 2 C 1/05 J
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 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-13080 (P2004-13080)	(73) 特許権者	000183266
(22) 出願日	平成16年1月21日(2004.1.21)		住友大阪セメント株式会社
(65) 公開番号	特開2005-206402 (P2005-206402A)		東京都千代田区六番町6番地28
(43) 公開日	平成17年8月4日(2005.8.4)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成18年6月20日(2006.6.20)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼結体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属イットリウムと、酸化イットリウムとからなり、前記金属イットリウムの含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下としたことを特徴とする焼結体。

【請求項2】

炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウムと、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素の少なくとも1種とからなり、

前記炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種を5体積%以上かつ30体積%以下、前記酸化イットリウムを60体積%以上かつ95体積%以下としたことを特徴とする焼結体。

【請求項3】

前記金属イットリウムは粒界に偏析していることを特徴とする請求項1記載の焼結体。

【請求項4】

金属イットリウム粉末と、酸化イットリウム粉末とからなり、前記金属イットリウム粉末の含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下とした混合粉を成形して成形体とし、この成形体を焼成することを特徴とする焼結体の製造方法。

【請求項5】

金属イットリウム粉末と、酸化イットリウム粉末とからなり、前記金属イットリウム粉

10

20

末の含有量を 0.5 体積%以上かつ 10 体積%以下とした混合粉を型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧することを特徴とする焼結体の製造方法。

【請求項 6】

炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも 1 種と、酸化イットリウム粉末と、酸化アルミニウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化珪素粉末の少なくとも 1 種とからなり、

前記炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも 1 種を 5 体積%以上かつ 30 体積%以下、前記酸化イットリウム粉末を 60 体積%以上かつ 95 体積%以下とした混合粉を、成形して成形体とし、この成形体を焼成することを特徴とする焼結体の製造方法。

10

【請求項 7】

炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも 1 種と、酸化イットリウム粉末と、酸化アルミニウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化珪素粉末の少なくとも 1 種とからなり、

前記炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも 1 種を 5 体積%以上かつ 30 体積%以下、前記酸化イットリウム粉末を 60 体積%以上かつ 95 体積%以下とした混合粉を、型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧することを特徴とする焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、焼結体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、例えば、ドライエッチング装置やクリーニング装置等の半導体製造装置内の構造部材、エッチング電極、静電チャック用誘電材等に好適に用いられ、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対して高い耐食性を有すると共に導電性にも優れた焼結体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、IC、LSI、VLSI等の半導体装置の製造ラインにおいては、フッ素系腐食性ガス、塩素系腐食性ガス等のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマを用いる工程があり、なかでもドライエッチング工程やクリーニング工程においては、上記の腐食性ガスやプラズマによる半導体製造装置内の構成部材の腐食が問題となっている。そのため、耐食性部材としては酸化アルミニウム焼結体や酸化イットリウム焼結体等が用いられている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

30

また、上記のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマを用いる工程においては、例えばエッチング電極等の様な耐食性及び導電性が要求される部材があるが、現状では導電性と耐食性の双方を備えた材料に適切なものがないため、このエッチング電極等を構成するための材料として、耐食性が充分でないシリコンあるいはシリコン系化合物が用いられている（例えば、特許文献 3、4 参照）。

【特許文献 1】特開平 11 - 246263 号公報

40

【特許文献 2】特開 2002 - 255647 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 231698 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 353294 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、従来の酸化アルミニウム焼結体や酸化イットリウム焼結体は、耐食性こそ優れているものの、焼結体自体が絶縁性であるから、導電性が要求される部材には用いることができないという問題点があった。

また、従来のシリコンあるいはシリコン系化合物は、ハロゲン系腐食性ガス及びこれら

50

のプラズマに対して耐食性が不十分なものであるから、耐食性部材として用いた場合、消耗が激しく、これらの消耗に伴う部品交換が半導体製造のスループット低下に大きな影響を及ぼしているという問題点があった。

このように、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性と導電性を兼ね備えた材料の出現が強く求められているが、このような材料はいまだに提案されていないのが現状である。

【0004】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性と導電性を兼ね備えた焼結体及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】

本発明者は、既存のセラミックスにおいて最も耐食性に優れる材料の一種である酸化イットリウム系焼結体に着目し、この酸化イットリウム系焼結体のハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を低下させることなく、優れた導電性を付与するべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明の焼結体は、金属イットリウムと、酸化イットリウムとからなり、前記金属イットリウムの含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下としたことを特徴とする。

【0007】

本発明の他の焼結体は、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウムと、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素の少なくとも1種とからなり、前記炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種を5体積%以上かつ30体積%以下、前記酸化イットリウムを60体積%以上かつ95体積%以下としたことを特徴とする。

【0008】

本発明の焼結体においては、前記金属イットリウムは粒界に偏析していることが好ましい。

【0009】

本発明の焼結体の製造方法は、金属イットリウム粉末と、酸化イットリウム粉末とからなり、前記金属イットリウム粉末の含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下とした混合粉を成形して成形体とし、この成形体を焼成することを特徴とする。

【0010】

本発明の焼結体の他の製造方法は、金属イットリウム粉末と、酸化イットリウム粉末とからなり、前記金属イットリウム粉末の含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下とした混合粉を型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧することを特徴とする。

【0011】

本発明の焼結体のさらに他の製造方法は、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末と、酸化アルミニウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化珪素粉末の少なくとも1種とからなり、前記炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種を5体積%以上かつ30体積%以下、前記酸化イットリウム粉末を60体積%以上かつ95体積%以下とした混合粉を、成形して成形体とし、この成形体を焼成することを特徴とする。

【0012】

本発明の焼結体のさらに他の製造方法は、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末と、酸化アルミニウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化珪素粉末の少なくとも1種とからなり、前記炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも

10

20

30

40

50

1種を5体積%以上かつ30体積%以下、前記酸化イットリウム粉末を60体積%以上かつ95体積%以下とした混合粉を、型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の焼結体によれば、金属イットリウムと、酸化イットリウムとからなることとしたので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に加えて優れた導電性を有することができる。

しかも、金属イットリウムの含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下としたので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を少しも損なうことなく、導電性をより一層高めることができる。

10

【0014】

本発明の他の焼結体によれば、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウムと、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素の少なくとも1種とからなり、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種を5体積%以上かつ30体積%以下、酸化イットリウムを60体積%以上かつ95体積%以下としたので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に加えて優れた導電性を有することができる。

【0016】

また、金属イットリウムを粒界に偏析させれば、金属イットリウムという導電性物質を少量、粒界に偏析させることにより、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する優れた耐食性を少しも損なうことなく、導電性をより一層高めることができ、しかもパーティクルの発生の原因となることがない。

20

【0017】

本発明の焼結体の製造方法によれば、金属イットリウム粉末と、酸化イットリウム粉末とからなり、金属イットリウム粉末の含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下とした混合粉を成形して成形体とし、この成形体を焼成するので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に加えて優れた導電性を有する焼結体を、既存のセラミックス製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価に製造することができる。

【0018】

本発明の焼結体の他の製造方法によれば、金属イットリウム粉末と、酸化イットリウム粉末とからなり、前記金属イットリウム粉末の含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下とした混合粉を型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧するので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に加えて優れた導電性を有する焼結体を、既存のセラミックス製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価に製造することができる。

30

【0019】

本発明の焼結体のさらに他の製造方法によれば、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末と、酸化アルミニウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化珪素粉末の少なくとも1種とからなり、前記炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種を5体積%以上かつ30体積%以下、前記酸化イットリウム粉末を60体積%以上かつ95体積%以下とした混合粉を、成形して成形体とし、この成形体を焼成するので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に加えて優れた導電性を有する焼結体を、既存のセラミックス製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価に製造することができる。

40

【0020】

本発明の焼結体のさらに他の製造方法によれば、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末と、酸化アルミニウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化珪素粉末の少なくとも1種とからなり、前記炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少な

50

くとも1種を5体積%以上かつ30体積%以下、前記酸化イットリウム粉末を60体積%以上かつ95体積%以下とした混合粉を、型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧するので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に加えて優れた導電性を有する焼結体を、既存のセラミックス製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の焼結体及びその製造方法の最良の形態について説明する。

10

なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0022】

「焼結体」

本発明の焼結体は、金属イットリウム、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウムとを含有し、この酸化イットリウムがマトリックスを構成するとともに、導電性成分である金属イットリウム、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種が粒界を構成している。

この焼結体には、酸化イットリウムがマトリックスを構成する通常の焼結体構造の他、例えば、酸化イットリウム及び酸化ランタン等、複数種の金属酸化物がマトリックスを構成する複合焼結体構造も含まれる。

20

上記の炭素としては、グラファイトが好適である。

【0023】

この焼結体においては、導電性の粒界を構成する金属イットリウム、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種の含有量は、特に制限されるものではないが、下記のように含有量を限定すれば、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を損なうことなく良好な導電性を発現させることができるので好ましい。

【0024】

30

(1) 金属イットリウムのみを含有する場合

a. 金属イットリウムの含有量が0.5体積%以上かつ10体積%以下

b. 酸化イットリウムの含有量が60体積%以上かつ99.5体積%以下

(2) 炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムのいずれかを含有する場合

a. 炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムのいずれかの含有量が5体積%以上かつ30体積%以下

b. 酸化イットリウムの含有量が60体積%以上かつ95体積%以下

(3) 金属イットリウム、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムのうち2種以上を含有する場合

導電性成分の含有量が増加するに従い導電性は向上するものの、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性が低下するので、所望の導電性及び耐食性が得られるよう適宜調整する。

40

【0025】

この焼結体においては、半導体ウエハ等への汚染源となる虞がなく、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に優れた上記以外の成分が共存することは許容される。このような成分の例としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素等を例示することができる。

これらの成分の含有量は、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を損なわない範囲内であればよく、通常、30体積%以下が好ましく、より好ましくは25体積%以下である。

50

ここで、これらの成分の含有量が30体積%を超えると、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性が低下する他、マトリックスの特性低下、例えば機械的強度の低下が著しくなるので好ましくない。

【0026】

本発明の焼結体は、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する優れた耐食性を有することはもちろんのこと、 $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm} \sim 1 \cdot 0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 程度の導電性を兼ね備えている。

【0027】

次に、本発明の焼結体について、導電性成分として金属イットリウムのみを用いた場合を例にとり詳細に説明する。

この焼結体は、金属イットリウムを0.5体積%以上かつ10体積%以下、酸化イットリウムを60体積%以上かつ99.5体積%以下、それぞれ含有し、この酸化イットリウムがマトリックスを構成するとともに、導電性成分である金属イットリウムが粒界を構成している。

【0028】

ここで、金属イットリウムの含有量を0.5体積%以上かつ10体積%以下と限定した理由は、金属イットリウムの焼結体中における含有量が0.5体積%未満であると、この焼結体が導電性を発現せず、また、10体積%を超えると、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性が低下し、また、焼成時に金属イットリウムを主成分とする液相の割合が過剰となり、液相の染みだしが生じて焼結体の組成が不均一となる虞があるからである。

【0029】

この焼結体においても、半導体ウエハ等への汚染源となる虞がなく、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に優れた金属イットリウム以外の成分が共存することは許容される。このような成分の例としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素等を例示することができる。

これらの成分の含有量は、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を損なわない範囲内であればよく、通常、30体積%以下が好ましく、より好ましくは25体積%以下である。

これらの成分の含有量が30体積%を超えると、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性が低下する他、マトリックスの特性低下、例えば機械的強度の低下が著しくなるので好ましくない。

【0030】

この焼結体においては、金属イットリウムを3体積%以上かつ5体積%以下とし、残部を酸化イットリウム及び不可避不純物とするのがより好ましい。

この様な組成とすることにより、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する優れた耐食性と、 $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}$ 程度の良好な導電性を兼ね備えた焼結体となる。

【0031】

この場合、金属イットリウムは、焼結体のマトリックスを構成する酸化イットリウム結晶粒子の粒界に偏析していることが好ましい。

この金属イットリウムが焼結体中に存在する網目状の粒界に偏析することにより、この金属イットリウムが焼結体中で連続した導電経路を形成することになり、導電性成分である金属イットリウムを少量添加したにもかかわらず、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する優れた耐食性を更に損なうことなく、優れた導電性を発現することとなる。

【0032】

また、金属イットリウムはマトリックスを構成する酸化イットリウム結晶粒子の粒界に存在することから、金属イットリウムの個々の粒子は小さく、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに曝されて消耗しても、金属イットリウムに起因する粗大なパーティクルの発生が抑制され、パーティクルの発生の原因となることがない。

10

20

30

40

50

【0033】

このような焼結体は、 $1 \times 10^{-2} \cdot \text{cm} \sim 1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 程度の導電性を有し、組成が均一なものになると共に、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性がより一層優れたものとなる。

【0034】

例えば、半導体製造工程において用いられるプラズマには、酸素あるいはフッ素化合物が混入しており、プラズマによって励起された酸素原子やフッ素原子が金属イットリウムと接触することにより、金属イットリウムは酸化イットリウムやフッ化イットリウムに変化する。これらの化合物は、いずれもマトリックスを構成する酸化イットリウムと同一、もしくは類似の性質を有する化合物であるから、マトリックスを構成する酸化イットリウムと粒界に偏析した導電性成分である金属イットリウムとの間に、プラズマ照射による消耗速度の差がない。したがって、パーティクルの発生を防止することができ、また、発生する虞が生じた場合においても、発生するパーティクルのサイズを小さく抑えることができる。

10

【0035】

「焼結体の製造方法」

本発明の焼結体は、下記のいずれかの製造方法により作製することができる。

(1) 常圧焼結法

金属イットリウム粉末、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末とを含有する混合粉を成形して成形体とし、この成形体を焼成する方法。

20

(2) 加圧焼結法

金属イットリウム粉末、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末とを含有する混合粉を型に充填し、この混合粉を加熱及び加圧する方法。

【0036】

次に、これらの製造方法について、詳細に説明する。

(1) 常圧焼結法

a. 混合

金属イットリウム粉末、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末とを、それぞれ所定量、秤量し、その後、混合し、混合粉とする。

30

上記の混合粉中における導電性成分の含有量や、共存が許容されるその他の成分及びその含有量は、上記の焼結体において記載したとおりである。

【0037】

金属イットリウム粉末の粒径は特に制限されるものではなく、通常、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上かつ $500 \mu\text{m}$ 以下のものを用いる。また、他の導電性成分である炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末や、酸化イットリウム粉末、その他共存が許容される粉末の粒径も特に制限されるものではなく、通常、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上かつ $10 \mu\text{m}$ 以下の粒径のものを用いる。

40

これらの原料粉末の混合方法としては、公知の混合法を用いることができ、例えば、ボールミル、振動ミル等を用いた湿式混合法、あるいは自動乳鉢等を用いた乾式混合法を用いることができる。

【0038】

b. 成形

上記の混合粉を鋼等の金属からなる金型に充填し、成形機を用いて上下方向に加圧（一軸加圧）し、円板状、矩形板状、直方体状等の成形体とする。

c. 焼成

上記の成形体を、所定の雰囲気下、所定の最高保持温度（焼成温度）にて所定時間（焼成時間）保持することにより焼成し、焼結体とする。

50

【0039】

雰囲気としては、金属イットリウム粉末、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末等が酸化されない雰囲気であればよく、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気等の不活性雰囲気、あるいは5v/v% H₂ - N₂等の還元性雰囲気が好適である。

焼成温度は、緻密化が達成される温度であれば特に制限はないが、例えば、混合粉を、金属イットリウムと酸化イットリウムとの混合粉とした場合、焼成温度を金属イットリウム（融点：1520 / 常圧下）の熔融温度以上の温度とすれば、緻密な焼結体が得られるので好ましい。

焼成時間は、緻密化が達成される時間であれば特に制限はないが、成形体内部の温度分布が均一化されるに十分な時間が好ましい。

10

【0040】

この常圧焼結法によれば、金属イットリウム粉末、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末とを含有する混合粉を成形して成形体とし、この成形体を焼成するので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を有することはもちろんのこと、優れた導電性を兼ね備えた焼結体を、既存のセラミックス製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価に製造することができる。

【0041】

(2) 加圧焼結法

a. 混合

混合粉を作製する方法は、上記の常圧焼結法と全く同様である。

20

b. 加熱・加圧

加熱・加圧は、ホットプレス法（HP法）、熱間静水圧加圧法（HIP (Hot Isostatic Pressing) 法）等により行うことができる。

ここでは、ホットプレス法（HP法）について説明する。

上記の混合粉を黒鉛、アルミナ、炭化ケイ素等からなる型に充填し、この混合粉を一軸加圧しながら同時に加熱し、所定の最高保持温度（焼成温度）、所定の最高保持圧力（焼成圧力）にて所定時間（焼成時間）保持することにより焼成し、焼結体とする。

【0042】

この加圧焼結法によれば、金属イットリウム粉末、炭素粉末、窒化イットリウム粉末、炭化イットリウム粉末の群から選択された少なくとも1種と、酸化イットリウム粉末とを含有する混合粉を加熱・加圧し、焼結体とするので、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を有することはもちろんのこと、優れた導電性を兼ね備えた焼結体を、既存のセラミックス製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価に製造することができる。

30

さらに、常圧焼結法に比べて、焼成温度を下げることができ、理論密度に近い焼結体を短時間で作製することができる。また、窒化物や炭化物等の難焼結性物質の焼結体を得ることができる。

【0043】

次に、本発明の焼結体の製造方法について、導電性成分として金属イットリウムのみを用いた場合を例にとり詳細に説明する。

40

ここでは、金属イットリウムを0.5体積%以上かつ10体積%以下、酸化イットリウムを60体積%以上かつ99.5体積%以下、それぞれ含有した混合粉を作製し、この混合粉を成形して所定形状の成形体とし、この成形体を金属イットリウム（融点：1520 / 常圧下）の熔融温度以上の温度にて焼成し、焼結体とする。

【0044】

この製造方法においても、混合粉中における導電性成分の含有量や、共存が許容されるその他の成分及びその含有量は、上記の「焼結体」において記載したとおりであり、用いる金属イットリウム粉末や酸化イットリウム粉末の粒径、焼結法、焼結雰囲気等は上述した焼結体の製造方法において記載したとおりである。

50

【0045】

ここで、焼成温度を金属イットリウムの溶融温度以上の温度としたのは、金属イットリウムが焼成過程において液相となり、固相である酸化イットリウム粒子間に浸入して粒界に偏析することから、一般的な液相焼結と同様、比較的低温においても緻密な焼結体を得られるからである。

また、金属イットリウムの溶融体はマトリックスを構成する酸化イットリウム結晶粒子の粒界に侵入し偏析して、網目状の導電経路を形成するので、導電性成分である金属イットリウムの添加量が少量であっても、焼結体の抵抗率を顕著に低下させることができ、しかも、酸化イットリウムのハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性を低下させることがない。

10

【0046】

金属イットリウムの溶融温度は、焼成過程における圧力変化（加圧等）により変動するが、通常は1500～1800の温度範囲内であればよい。

その理由は、焼結温度が1500未満であると、金属イットリウムが焼成過程で溶融せず、したがって、マトリックスを構成する酸化イットリウムの結晶粒子の粒界に偏析して導電経路を形成することが困難となり導電性が発現しないからであり、一方、焼成温度が1800を超えると、金属イットリウムが蒸発し揮散してしまい、マトリックスを構成する酸化イットリウムの結晶粒子の粒界に偏析することができなくなるからである。また、焼結エネルギーコストも嵩むので好ましくない。

20

【0047】

この製造方法においては、焼結温度を金属イットリウムの溶融温度以上としたことにより、金属イットリウムが焼成過程において液相化し、一般的な液相焼結と同様、比較的低温においても緻密な焼結体を得ることができる。

この金属イットリウムの溶融体はマトリックスを構成する酸化イットリウム結晶粒子の粒界に侵入し偏析して、網目状の導電経路を形成するので、導電性成分の添加量が比較的少量であっても焼結体の抵抗率を顕著に低下させることができ、マトリックスを構成する酸化イットリウムのハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する優れた耐食性を損なうこともない。

【実施例】

【0048】

以下、実施例1～10及び比較例1～3により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

30

【0049】

「焼結体の作製」

（実施例1）

市販の酸化イットリウム粉末（日本イットリウム（株）社製、平均粒径：1.5 μ m）と、市販の金属イットリウム粉末（日本イットリウム（株）社製、20メッシュ通過品）とを、表1に示す組成比となるように秤量し、遊星型ボールミルを用いてエタノール溶媒中にて湿式混合を行った。

得られた混合粉を一軸加圧成形した後、アルゴン（Ar）雰囲気下、焼成温度1550にて2時間、常圧焼結し、直径60mm、厚み8mmの円板状の金属イットリウム含有酸化イットリウム焼結体を得た。

40

【0050】

（実施例2～7）

組成比を表1に示すように変更した他は、実施例1に準じて実施例2～7の金属イットリウム含有酸化イットリウム焼結体を得た。

【0051】

（実施例8）

金属イットリウム粉末を市販のグラファイト粉末（東海カーボン（株）社製、平均一次粒径：30nm）に変更した他は、実施例1に準じて実施例8のグラファイト含有酸化イ

50

ットリウム焼結体を得た。

【 0 0 5 2 】

(実施例 9)

金属イットリウム粉末を窒化イットリウム粉末 (平均粒径 : 0 . 2 μ m) に変更した他は、実施例 1 に準じて実施例 9 の窒化イットリウム含有酸化イットリウム焼結体を得た。

【 0 0 5 3 】

(実施例 1 0)

金属イットリウム粉末を炭化イットリウム粉末 (平均粒径 : 0 . 2 μ m) に変更した他は、実施例 1 に準じて実施例 1 0 の炭化イットリウム含有酸化イットリウム焼結体を得た。

【 0 0 5 4 】

(比較例 1 ~ 3)

組成比を表 1 に示すように変更した他は、実施例 1 に準じて比較例 1 ~ 3 の金属イットリウム含有酸化イットリウム焼結体を得た。

【 0 0 5 5 】

「 焼結体の評価 」

実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 ~ 3 の焼結体の体積固有抵抗値 (Ω · c m) 及び焼結体の相対密度を測定し、耐食性を調べた。

また、実施例 1 ~ 7 及び比較例 2、3 については、マトリックス結晶粒界の組成分析を実施し、粒界における金属イットリウムの析出状態を調べた。

以上の評価結果を表 1 に示してある。

【 0 0 5 6 】

なお、評価方法は下記のとおりである。

(1) 体積固有抵抗値

日本工業規格 : J I S C 2 1 4 1 に規定された方法に準じて測定した。

(2) 相対密度

焼結体の真密度 (d_0) をアルキメデス法により測定し、この真密度 (d_0) の理論密度 (d_r) に対する比 (d_0 / d_r) を百分率で表し、相対密度 (%) とした。

【 0 0 5 7 】

(3) 耐食性

CF_4 (2 0 v o l %) 及び O_2 (8 0 v o l %) からなる混合ガスを減圧下 (1 . 0 torr) のチャンパー内に導入して発生させたプラズマに 1 0 時間暴露し、暴露面を走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いて観察し、表面粗れを評価した。

評価基準は次のとおりである。

○ : 表面粗れが認められない

△ : 表面粗れがやや認められる

× : 表面粗れが認められる

【 0 0 5 8 】

(4) 金属イットリウムの析出状態

焼結体の一面を鏡面研磨し、この鏡面研磨面を電子線マイクロアナライザー (E P M A) を用いて組成分析し、酸化イットリウム結晶粒子の粒界における金属イットリウムの析出状態を評価した。

評価基準は次のとおりである。

A : 少量の金属イットリウムが偏析し、断続的に析出している。

B : 多量の金属イットリウムが偏析し、しかも連続的に析出している。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【表 1】

	酸化イットリウム (v/v%)	導電性成分		体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	相対密度 (%)	耐食 性	金属イットリウム の析出状態
		組	組成比 (v/v%)				
実施例	1	Y	0.5	8.92×10^9	92.0	O	A
	2	Y	1.0	6.60×10^7	90.0	O	A
	3	Y	2.0	4.00×10^3	97.9	O	A
	4	Y	3.0	5.70×10^2	98.8	O	B
	5	Y	4.0	4.60×10^2	100.0	O	B
	6	Y	5.0	2.30×10^2	99.3	O	B
	7	Y	10.0	5.86×10^{-1}	99.0	Δ	B
	8	G	20.0	7.20×10^4	96.3	Δ	/
	9	YN	20.0	8.92×10^3	94.1	Δ	/
	10	YC	20.0	7.56×10^3	95.5	Δ	/
比較例	1	-	0	1.90×10^{10}	91.4	O	/
	2	Y	0.1	1.86×10^{10}	91.0	O	A
	3	Y	11.0	2.00×10^{-1}	99.5	X	B

Y: 金属イットリウム G: グラファイト YN: 窒化イットリウム YC: 炭化イットリウム

【0060】

これらの評価結果によれば、

実施例 1 ~ 10 の焼結体は、比較例 1、2 の焼結体と比較して耐食性はほぼ同様であるものの、導電性に優れていることが分かった。

また、実施例 1 ~ 10 の焼結体は、比較例 3 の焼結体と比較して耐食性に優れているこ

とが分かった。

【0061】

図1は、実施例5における金属イットリウム含有酸化イットリウム焼結体の表面を鏡面研磨したときの鏡面研磨面を示す走査型電子顕微鏡像（SEM像）である。ここでは、倍率を1000倍とした。

このSEM像によれば、酸化イットリウム結晶粒子の粒界に金属イットリウムが偏析し、この偏析した金属イットリウムにより網目状の連続した導電経路が形成されていることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の焼結体は、導電性成分である金属イットリウム、炭素、窒化イットリウム、炭化イットリウムの群から選択された少なくとも1種と、マトリックスを構成する酸化イットリウムとを含有したことにより、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性と導電性を兼ね備えるという優れた特徴を有するものであるから、半導体製造装置内の構造部材としてはもちろんのこと、エッチング電極、静電チャック用誘電材等、半導体製造装置以外の耐食性及び導電性が同時に要求される様々な部材に適用可能であり、その有用性は非常に大きいものである。

【図面の簡単な説明】

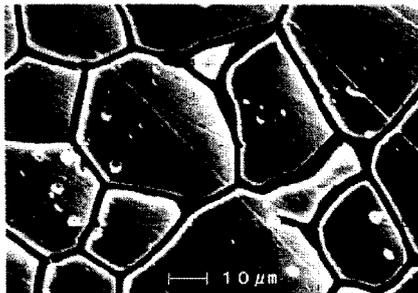
【0063】

【図1】本発明の実施例5の金属イットリウム含有酸化イットリウム焼結体の表面状態を示すSEM像である。

10

20

【図1】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 北川 高郎

東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特開平05-330911(JP,A)

特開2001-114515(JP,A)

特開2002-255647(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/50

C22C 1/05

H01L 21/3065

CAplus/REGISTRY(STN)