

明 細 書

発明の名称：耐食性部材

技術分野

[0001] 本発明は耐食性部材に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスにおいては、塩素ガス、フッ素ガス等の腐食性の強いガスが使用される場合があるため、半導体製造装置を構成する部材には耐食性が要求される。半導体製造装置を構成する部材の例としては、チャンバー、配管、ガス貯蔵装置、バルブ、サセプター、シャワーヘッド等が挙げられる。

特許文献1には、半導体製造プロセスにおいて使用されるシャワーヘッド等の部材が開示されている。この部材は、フッ化アルミニウム及びフッ化マグネシウムの少なくとも一方からなる耐食性被膜によって被覆されたアルミニウム表面を有している。

[0003] また、特許文献2には、基材の表面に耐食性被膜が形成されてなる真空チャンバー部材が開示されている。耐食性被膜の表面側は、アルミニウム酸化物を主体とする層であるか、又は、アルミニウム酸化物とアルミニウムフッ化物を主体とする層であり、耐食性被膜の基材側は、マグネシウムフッ化物を主体とする層であるか、又は、マグネシウムフッ化物とアルミニウム酸化物を主体とする層である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公表公報 2005年第533368号

特許文献2：日本国特許公開公報 平成11年第61410号

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、特許文献1、2に開示の部材は、熱履歴によって耐食性被

膜が基材から剥離しやすいという問題点を有していた。

本発明は、熱履歴を受けても耐食性被膜が基材から剥離しにくい耐食性部材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔１〕～〔４〕の通りである。

〔１〕 金属製の基材と、前記基材の表面に形成された耐食性被膜と、を備え、

前記耐食性被膜は、前記基材側から順に、フッ化マグネシウムを含有するフッ化マグネシウム層と、フッ化アルミニウムを含有するフッ化アルミニウム層と、が積層されたものであり、

前記フッ化アルミニウム層は、前記フッ化マグネシウム層側から順に、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第一の結晶質層と、含有するフッ化アルミニウムが非晶質である非晶質層と、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第二の結晶質層と、が積層されたものであり、

前記第一の結晶質層及び前記第二の結晶質層は、電子線の照射により得られる電子線回折像に回折スポットが観察される層であり、

前記非晶質層は、電子線の照射により得られる電子線回折像にハローパターンが観察される層である耐食性部材。

[0007] 〔２〕 前記金属製の基材がアルミニウム製又はアルミニウム合金製である〔１〕に記載の耐食性部材。

〔３〕 前記フッ化マグネシウム層の厚さが１００ｎｍ以上１０００ｎｍ以下である〔１〕又は〔２〕に記載の耐食性部材。

〔４〕 前記フッ化アルミニウム層の合計の厚さが２００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下である〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の耐食性部材。

発明の効果

[0008] 本発明に係る耐食性部材は、熱履歴を受けても耐食性被膜が基材から剥離しにくい。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の一実施形態に係る耐食性部材の構成を説明する断面図である。
- [図2]図1の耐食性部材が有する第一の結晶質層に電子線を照射して得られる電子線回折像である。
- [図3]図1の耐食性部材が有する非晶質層に電子線を照射して得られる電子線回折像である。
- [図4]図1の耐食性部材が有する第二の結晶質層に電子線を照射して得られる電子線回折像である。

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。
- [0011] 本実施形態に係る耐食性部材は、図1に示すように、金属製の基材10と、基材10の表面に形成された耐食性被膜30と、を備える。この耐食性被膜30は、基材10側から順に、フッ化マグネシウム (MgF_2) を含有するフッ化マグネシウム層31と、フッ化アルミニウム (AlF_3) を含有するフッ化アルミニウム層32と、が積層されたものである。
- [0012] また、フッ化アルミニウム層32は、フッ化マグネシウム層31側から順に、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第一の結晶質層32Aと、含有するフッ化アルミニウムが非晶質である非晶質層32Bと、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第二の結晶質層32Cと、が積層されたものである。
- [0013] そして、図2、4に示すように、第一の結晶質層32A及び第二の結晶質層32Cは、電子線の照射により得られる電子線回折像に回折スポットが観察される層である。また、図3に示すように、非晶質層32Bは、電子線の照射により得られる電子線回折像にハローパターンが観察される層であり、好ましくはハローパターンのみが観察される層である。

[0014] なお、第一の結晶質層 3 2 A 及び第二の結晶質層 3 2 C は、含有するフッ化アルミニウムの少なくとも一部が結晶質であればよく、全部が結晶質である必要はない。また、第一の結晶質層 3 2 A 及び第二の結晶質層 3 2 C のフッ化アルミニウムは、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化アルミニウム水和物 ($AlF_3 \cdot nH_2O$)、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム ($AlF_{3-x}(OH)_x$)、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム水和物 ($AlF_{3-x}(OH)_x \cdot nH_2O$)、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム ($AlF_{3(1-x)}O_{3/2x}$)、及び、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム水和物 ($AlF_{3(1-x)}O_{3/2x} \cdot nH_2O$) から選ばれる少なくとも一つであればよい。また、非晶質層 3 2 B が含有する非晶質のフッ化アルミニウムは、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化アルミニウム水和物 ($AlF_3 \cdot nH_2O$)、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム ($AlF_{3-x}(OH)_x$)、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム水和物 ($AlF_{3-x}(OH)_x \cdot nH_2O$)、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム ($AlF_{3(1-x)}O_{3/2x}$)、及び、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム水和物 ($AlF_{3(1-x)}O_{3/2x} \cdot nH_2O$) から選ばれる少なくとも一つであればよい。

[0015] 本実施形態に係る耐食性部材は、耐食性被膜 3 0 を備えているため、腐食性の強いガスやプラズマの中でも優れた耐食性を有する。また、フッ化アルミニウム層 3 2 と基材 1 0 との間にフッ化マグネシウム層 3 1 が介在されているため、フッ化アルミニウム層 3 2 と基材 1 0 との密着性が高い。さらに、フッ化アルミニウム層 3 2 が、第一の結晶質層 3 2 A と第二の結晶質層 3 2 C との間に非晶質層 3 2 B を挟んだサンドイッチ構造を有しているため、熱履歴を受けても耐食性被膜 3 0 が基材 1 0 から剥離しにくく且つ割れが生じにくい。例えば、昇温と降温を繰り返す熱履歴を受けても、耐食性被膜 3 0 の剥離や割れが生じにくい。その結果、本実施形態に係る耐食性部材は、熱履歴を受けても耐食性が優れているとともに、耐食性被膜 3 0 の剥離に由来するパーティクルの発生が抑制される。

[0016] このような本実施形態に係る耐食性部材は、耐食性及び耐熱性が必要とさ

れる部材として好適であり、例えば、半導体製造装置（特に、化学蒸着法を用いた成膜装置）を構成する部材として好適である。具体例を挙げると、プラズマを発生させた状態でウェハ上に薄膜を形成する成膜装置のサセプターやシャワーヘッドとして好適である。半導体製造装置を構成する部材として本実施形態に係る耐食性部材を用いれば、パーティクルの発生が抑制されるので、高い歩留まりで半導体を製造することができる。

[0017] 本実施形態に係る耐食性部材は、例えば、基材 10 の表面上にフッ化マグネシウム層 31 を形成し、さらにフッ化マグネシウム層 31 の上に、第一の結晶質層 32 A、非晶質層 32 B、第二の結晶質層 32 C をこの順に形成してフッ化アルミニウム層 32 を形成することによって製造することができる。

[0018] フッ化マグネシウム層 31 は、例えば真空蒸着やスパッタリング等の方法によって形成することができる。また、フッ化アルミニウム層 32 の第一の結晶質層 32 A と第二の結晶質層 32 C も、例えば真空蒸着やスパッタリング等の方法によって形成することができ、特にフッ化アルミニウム層を形成する対象物を高温に制御することでフッ化アルミニウム層の結晶性を高めることができる。非晶質層 32 B は、例えば、蒸着法（物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）など）等の方法によって形成することができ、特にフッ化アルミニウム層を形成する対象物を低温に制御することでフッ化アルミニウム層の結晶性を抑制することができる。

[0019] 以下に、本実施形態に係る耐食性部材について、さらに詳細に説明する。

基材 10 を構成する金属は、特に限定されるものではなく、単体の金属（不可避免的不純物は含有する）であってもよいし、合金であってもよい。例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金であってもよい。

[0020] フッ化マグネシウム層 31 の厚さは、100 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましい。フッ化マグネシウム層 31 の厚さが上記範囲内であれば、フッ化アルミニウム層 32 と基材 10 との密着性がより高くなる。

フッ化アルミニウム層 32 の厚さ、つまり第一の結晶質層 32 A と第二の

結晶質層 3 2 C と非晶質層 3 2 B の合計の厚さは、2 0 0 n m 以上 5 0 0 0 n m 以下であることが好ましい。フッ化アルミニウム層 3 2 の厚さが上記範囲内であれば、熱履歴を受けた場合の耐食性被膜 3 0 の剥離のしにくさがより高くなる。

[0021] フッ化マグネシウム層 3 1 及びフッ化アルミニウム層 3 2 の厚さの測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型透過電子顕微鏡（STEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）等の方法が挙げられる。第一の結晶質層 3 2 A、非晶質層 3 2 B、第二の結晶質層 3 2 C の厚さも、それぞれ同様の方法で測定することができる。

[0022] フッ化マグネシウム層 3 1 及びフッ化アルミニウム層 3 2 に存在するマグネシウム、アルミニウム等の各元素は、例えば、エネルギー分散型 X 線分析（EDS 分析）により定量することができる。

第一の結晶質層 3 2 A、非晶質層 3 2 B、第二の結晶質層 3 2 C に結晶質又は非晶質のフッ化アルミニウムが存在することは、電子線回折法（電子線の照射により得られる電子線回折像）により分析することができる。本発明における電子線回折法の条件は、次のとおりである。すなわち、イオンライサースで厚さ 4 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下に加工したサンプルを用い、電子線のビーム径を 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下とし、TEM にて電子線回折像を得る方法である。

実施例

[0023] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔実施例 1〕

基材に対してまず前処理を行い、その後に真空蒸着を行って基材の表面上にフッ化マグネシウム層を形成した後に、フッ化マグネシウム層の上に第一の結晶質層、非晶質層、第二の結晶質層をこの順に形成してフッ化アルミニウム層を形成し、耐食性部材を得た。第一の結晶質層及び第二の結晶質層は、加熱蒸着により形成し、非晶質層は常温蒸着により形成した。

[0024] 基材を構成する金属は、マグネシウムを 2.55 質量%含有するアルミニ

ウム合金A5052である。基材に対する前処理は、次のように行った。まず、エスクリンAL-13（佐々木化学薬品株式会社製）70gを水1Lに溶かし温度を50℃としたものを脱脂液とし、この脱脂液中に基材を10分間浸漬させて脱脂を行い、純水にて洗浄した。次に、エスクリンAL-5000（佐々木化学薬品株式会社製）500gを70℃に加熱したものをエッチング液とし、このエッチング液中に、上記脱脂した基材を1分間浸漬させてエッチングを行い、純水にて洗浄した。その後、スマットクリーン（ライキ株式会社）200gを水400gに溶かし温度を25℃としたものをスマット除去液とし、このスマット除去液中に、上記エッチングした基材を30秒間浸漬させてスマット除去を行い、純水にて洗浄した。そして、上記スマット除去した基材を真空乾燥させて、前処理を完了した。

[0025] フッ化マグネシウム層を形成する際の真空蒸着の条件は、次のとおりである。まず、前処理を施した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 2×10^{-4} Paとなるまで真空チャンバー内を排気した。その後、前処理を施した基材を380℃に加熱した。蒸着材料としてフッ化マグネシウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、前処理を行った基材上に厚さ約235nmのフッ化マグネシウム層を形成した。このときの電子ビームの投入電力は、5kVの加速電圧で40mA程度であり、蒸着時の真空度は 5×10^{-4} Paとした。

[0026] 第一の結晶質層を形成する際の蒸着の条件は、以下のとおりである。まず、フッ化マグネシウム層を形成した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 2×10^{-4} Paとなるまで真空チャンバー内を排気した。その後、フッ化マグネシウム層を形成した基材を400℃に加熱した。蒸着材料としてフッ化アルミニウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、400℃に加熱した基材のフッ化マグネシウム層上に236nmの膜厚のフッ化アルミニウム層を第一の結晶質層として形成した。このときの電子ビームの投入電力は、5kVの加速電圧で40mA程度であり、蒸着時の真空度は 5×10^{-4} Paとした。

[0027] 非晶質層を形成する際の蒸着の条件は、以下のとおりである。まず、第一の結晶質層を形成した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 2×10^{-4} Pa となるまで真空チャンバー内を排気し、常温に保持した。蒸着材料としてフッ化アルミニウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、常温に保持した基材の第一の結晶質層上に厚さ約 451 nm のフッ化アルミニウム層を非晶質層として形成した。このときの電子ビームの投入電力は、5 kV の加速電圧で 40 mA 程度であり、蒸着時の真空度は 5×10^{-4} Pa とした。

[0028] 第二の結晶質層を形成する際の蒸着の条件は、第一の結晶質層の場合と同様であり、第一の結晶質層上に非晶質層を形成した基材を 400℃ に加熱し、400℃ に加熱した基材の非晶質層上に厚さ約 249 nm のフッ化アルミニウム層を第二の結晶質層として形成した。

第一の結晶質層、非晶質層、及び第二の結晶質層を形成した後に、20% フッ素ガス（残り 80% は窒素ガス）雰囲気中で基材を 350℃ に加熱し、上記蒸着中に発生したフッ素原子の欠損を補った。

[0029] 形成されたフッ化マグネシウム層及びフッ化アルミニウム層に存在するマグネシウム、アルミニウム等の各元素は、EDS により分析した。詳述すると、イオンスライサーで厚さ 40 nm 以上 100 nm 以下に加工したサンプルに対して、加速電圧 200 V にて各層の点分析を行って、マグネシウム、アルミニウム等の各元素の分析を行った。

形成された第一の結晶質層、非晶質層、第二の結晶質層に結晶質又は非晶質のフッ化アルミニウムが存在することは、電子線回折法により確認した。詳述すると、イオンスライサーで厚さ 40 nm 以上 100 nm 以下に加工したサンプルに対して、ビーム径 10 nm 以上 20 nm 以下の電子線を照射し、TEM にて電子線回折像を得た。第一の結晶質層、非晶質層、第二の結晶質層の電子線回折像を、それぞれ図 2、図 3 及び図 4 に示す。

[0030] 得られた実施例 1 の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。加熱試験の条件は、窒素ガス雰囲気中で 300℃ で 3

00min保持した後に室温まで自然冷却するという工程を1サイクルとして、これを10サイクル行うというものである。

加熱試験が終了したら、耐食性部材の耐食性被膜を走査型電子顕微鏡で観察し、剥離の程度を評価した。結果を表1に示す。表1においては、耐食性被膜のうち剥離した部分の面積が耐食性被膜の面積の1%未満であった場合はA、1%以上10%未満であった場合はB、10%以上50%未満であった場合はC、50%以上であった場合はDで示してある。

[0031] また、得られた実施例1の耐食性部材に対して腐食試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。腐食試験は、フッ素ガス（F₂）含有不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うというものであり、その条件は、不活性ガス雰囲気中のフッ素ガスの濃度が1体積%、熱処理温度が300℃、熱処理時間が300minである。

[0032] 腐食試験が終了したら、耐食性部材の耐食性被膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、剥離の程度を評価した。結果を表1に示す。表1においては、耐食性被膜のうち剥離した部分の面積が耐食性被膜の面積の1%未満であった場合はA、1%以上10%未満であった場合はB、10%以上50%未満であった場合はC、50%以上であった場合はDで示してある。なお、表1中の数値は各層の厚さを示し、「－」は当該層が形成されていないことを示す。

[0033]

[表1]

	フッ化マグネシウム層 (nm)	フッ化アルミニウム層 (nm)			耐食性被膜の剥離の状態	
		第一の結晶質層	非晶質層	第二の結晶質層	加熱試験後	腐食試験後
実施例1	235	236	451	249	A	A
比較例1	240	246	443	—	A	D
比較例2	243	230	—	252	C	A
比較例3	239	—	461	267	D	A
比較例4	—	239	421	254	D	A
比較例5	242	231	—	—	C	A
比較例6	239	—	—	—	A	C

[0034] [比較例1]

フッ化マグネシウム層の上にフッ化アルミニウム層として第一の結晶質層及び非晶質層のみを形成し、第二の結晶質層を形成しない点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

〔比較例 2〕

フッ化マグネシウム層の上にフッ化アルミニウム層として第一の結晶質層及び第二の結晶質層のみを形成し、非晶質層を形成しない点を除いては、実施例 1 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0035] 〔比較例 3〕

フッ化マグネシウム層の上にフッ化アルミニウム層として非晶質層及び第二の結晶質層のみを形成し、第一の結晶質層を形成しない点を除いては、実施例 1 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

基材の表面上にフッ化マグネシウム層を形成しない点を除いては、実施例 1 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0036] 〔比較例 5〕

フッ化マグネシウム層の上にフッ化アルミニウム層として第一の結晶質層のみを形成し、非晶質層及び第二の結晶質層を形成しない点を除いては、実施例 1 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 6〕

フッ化マグネシウム層の上にフッ化アルミニウム層を形成しない点を除いては、実施例 1 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0037] 表 1 から分かるように、実施例 1 は、加熱試験による熱履歴を受けても耐食性被膜の剥離がほとんど生じなかった。また、腐食試験による腐食を受けても、耐食性被膜の剥離がほとんど生じなかった。

これに対して、表面にフッ化アルミニウムの結晶質層が無い比較例 1、6 は、腐食試験による耐食性被膜の剥離が生じた。特に非晶質層が最表面にある比較例 1 は、フッ素ガスに対し腐食しやすいことが分かる。また、最表面

がフッ化マグネシウム層である比較例 6 は、最表面がフッ化アルミニウムの結晶質層である実施例 1 に比べて、耐腐食性が低いことが分かる。

[0038] 金属製の基材の上に、フッ化マグネシウム層を介さず、直接フッ化アルミニウムの層を形成させた比較例 4 は、昇温と降温を繰り返した際に界面より剥がれが生じた。

第一の結晶層と第二の結晶層の間に非晶質層が存在しない比較例 2 は、昇温と降温を繰り返した際に、フッ化アルミニウム層の積層方向にクラックが発生し、結果として剥がれが生じた。この結果より、非晶質層は、温度変化で生じるストレスを緩和することに寄与していると予想される。

[0039] フッ化マグネシウム層の上に第一の結晶層のみが存在する比較例 5 は、実施例 1 と比べて、昇温と降温の繰り返しによるクラックが発生しやすい傾向にあり、このクラックを起点として剥がれが発生した。この結果からも、非晶質層は温度変化で生じるストレスを緩和することに寄与していると予想される。

フッ化マグネシウム層の上に非晶質層が存在する比較例 3 は、昇温と降温の繰り返しにより、界面で剥離が生じやすかった。

符号の説明

- [0040] 1 0 . . . 基材
 3 0 . . . 耐食性被膜
 3 1 . . . フッ化マグネシウム層
 3 2 . . . フッ化アルミニウム層
 3 2 A . . . 第一の結晶質層
 3 2 B . . . 非晶質層
 3 2 C . . . 第二の結晶質層

請求の範囲

- [請求項1] 金属製の基材と、前記基材の表面に形成された耐食性被膜と、を備え、
- 前記耐食性被膜は、前記基材側から順に、フッ化マグネシウムを含有するフッ化マグネシウム層と、フッ化アルミニウムを含有するフッ化アルミニウム層と、が積層されたものであり、
- 前記フッ化アルミニウム層は、前記フッ化マグネシウム層側から順に、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第一の結晶質層と、含有するフッ化アルミニウムが非晶質である非晶質層と、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第二の結晶質層と、が積層されたものであり、
- 前記第一の結晶質層及び前記第二の結晶質層は、電子線の照射により得られる電子線回折像に回折スポットが観察される層であり、
- 前記非晶質層は、電子線の照射により得られる電子線回折像にハローパターンが観察される層である耐食性部材。
- [請求項2] 前記金属製の基材がアルミニウム製又はアルミニウム合金製である請求項 1 に記載の耐食性部材。
- [請求項3] 前記フッ化マグネシウム層の厚さが100nm以上1000nm以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の耐食性部材。
- [請求項4] 前記フッ化アルミニウム層の合計の厚さが200nm以上5000nm以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の耐食性部材。