

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、金属からなる基材の表面にマグネシウムフッ化物膜からなる耐食性被膜を形成してなる耐食性部材が開示されている。また、特許文献2には、マグネシウムを含有するアルミニウム合金からなる基材の表面が、フッ化マグネシウムを含むフッ化不働態膜からなる耐食性被膜で被覆された耐食性アルミニウム合金材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報 2000年第169953号

特許文献2：日本国特許公開公報 平成4年第66657号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1、2に開示の耐食性部材は、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

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[5]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、前記基材及び前記耐食性被膜の間に形成されたバッファ層と、を備え、

前記基材は、前記基材が含有する元素の中で質量含有率が最も高い元素である主元素と、質量含有率が１質量％以下である元素である微量元素と、を含有し、

前記耐食性被膜は、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも１種で構成され、

前記バッファ層は、前記微量元素と同種の元素を含有し、前記バッファ層中に含有される前記微量元素と同種の元素のエネルギー分散型Ｘ線分析による含有率は、２質量％以上９９質量％以下である耐食性部材。

[0006] 〔２〕 前記主元素がアルミニウムである〔１〕に記載の耐食性部材。

〔３〕 前記微量元素が、クロム、ニッケル、鉄、及び銅から選ばれる少なくとも１種である〔１〕又は〔２〕に記載の耐食性部材。

[0007] 〔４〕 前記バッファ層の厚さが５ｎｍ以上１００ｎｍ以下である〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の耐食性部材。

〔５〕 前記耐食性被膜の厚さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下である〔１〕～〔４〕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の耐食性部材の変形例の構成を説明する断面図である。

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、基材10及び耐食性被膜30の間に形成されたバッファ層20と、を備える。すなわち、基材10の表面上にバッファ層20が形成され、バッファ層20の上に耐食性被膜30が形成されている。

[0012] 基材10は、基材10が含有する元素の中で質量含有率が最も高い元素である主元素と、質量含有率が1質量%以下である元素である微量元素（例えば、不純物元素、合金を形成する元素）と、を含有する。ここで、基材10中の主元素の質量含有率は、50質量%以上であることが好ましい。

耐食性被膜30は、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) から選ばれる少なくとも1種で構成されている。

[0013] バッファ層20は、上記の微量元素と同種の元素を含有している。そして、バッファ層20中に含有される微量元素と同種の元素のエネルギー分散型X線分析 (EDS分析) による含有率は、2質量%以上99質量%以下である。

すなわち、バッファ層20は、基材10が含有する微量元素と同種の元素によって構成されている層、又は、基材10が含有する微量元素と同種の元素を含有し且つその濃度が高い層である。なお、バッファ層20は、微量元素と同種の元素を、金属、金属間化合物、合金、酸化物、及びフッ化物の少なくとも1種として含有していてもよい。

[0014] 本実施形態に係る耐食性部材は、耐食性被膜30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、バッファ層20を有しているため、熱履歴を受けても耐食性被膜30が基材10から剥離しにくい。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30の剥離に由来するパーティクルの発生が抑制される。さらに、基材10が含有する微量元素が基材10の

表面に拡散しても、その微量元素はバッファ層20に捕捉されるため、微量元素を含有するパーティクルが耐食性部材から発生することが抑制される。

[0015] 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、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。

[0016] 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、スパッタリング等の方法によって、微量元素と同種の元素からなる層又は微量元素と同種の元素を含有する層（バッファ層20）を形成し、さらにバッファ層20の上に耐食性被膜30を、電気泳動堆積法、蒸着法等の方法によって形成することによって製造することができる。

[0017] 基材10を構成する金属は、単体の金属（不可避免の不純物は含有する）であってもよいし、合金であってもよい。基材10が含有する元素の中で質量含有率が最も高い元素である主元素は、アルミニウムであることが好ましく、微量元素は、クロム、ニッケル、鉄、銅、ケイ素、チタン、及びマンガンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。主元素及び微量元素以外に基材10が含有する元素の例としては、マグネシウムを挙げることができる。

[0018] さらに、バッファ層20の厚さは、5 nm以上100 nm以下であることが好ましい。さらに、耐食性被膜30の厚さは、100 nm以上5000 nm以下であることが好ましい。バッファ層20の厚さが5 nm以上100 nm以下であれば、熱履歴を受けても耐食性被膜30が基材10から剥離しにくいという効果がより高くなる。耐食性被膜30の厚さが100 nm以上5000 nm以下であれば、耐食性がより優れている。バッファ層20及び耐食性被膜30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）、走査透過型電子顕微鏡（STEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）等が挙げられる。

- [0019] 耐食性被膜であるフッ化マグネシウムは、フッ化マグネシウム（ MgF_2 ）、フッ化マグネシウム水和物（ $\text{MgF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部水酸基が含まれたフッ化マグネシウム（ $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ ）、一部水酸基が含まれたフッ化マグネシウム水和物（ $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部酸素が含まれたフッ化マグネシウム（ $\text{MgF}_{2(1-x)}\text{O}_x$ ）、及び、一部酸素が含まれたフッ化マグネシウム水和物（ $\text{MgF}_{2(1-x)}\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）から選ばれる少なくとも一つであればよい。
- [0020] 同様に、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（ $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム（ $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ）、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム水和物（ $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム（ $\text{AlF}_{3(1-x)}\text{O}_{3/2x}$ ）、及び、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム水和物（ $\text{AlF}_{3(1-x)}\text{O}_{3/2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）から選ばれる少なくとも一つであればよい。
- [0021] 同様に、酸化アルミニウムは、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化アルミニウム水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部水酸基が含まれた酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_{2x}$ ）、一部水酸基が含まれた酸化アルミニウム水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部フッ素が含まれた酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ）、及び、一部フッ素が含まれた酸化アルミニウム水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）から選ばれる少なくとも一つであればよい。
- [0022] なお、耐食性部材は、図2に示す変形例のように、耐食性被膜30が複数の層（図2の例では2つの層31、32）で構成されていてもよい。これら複数の層は、異なる種類の化合物で構成されている。例えば、図2の例のように耐食性被膜30が2つの層31、32で構成されている場合であれば、層31がフッ化マグネシウムで構成され、層32がフッ化アルミニウムで構成されていてもよい。

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〕

基材に対してスパッタリングを行って基材の表面上にバッファ層を形成した後、電気泳動堆積法によりバッファ層の上に耐食性被膜を形成した。そして、耐食性被膜に対して後処理を施して耐食性部材を得た。

[0024] 基材を構成する金属は、マグネシウム 2.55 質量%を含有するアルミニウム合金 A5052 である。このアルミニウム合金 A5052 は、微量元素としてクロム 0.23 質量%、ニッケル 0.04 質量%、鉄 0.26 質量%、及び銅 0.07 質量%を含有している。

[0025] まず、上記基材の前処置を行った。エスクリン AL-13（佐々木化学薬品株式会社製）70 g を水 1 L に溶かした 50℃ の脱脂液中に上記基材を 10 分間浸漬させ、純水にて洗浄した。次に、70℃ に加熱したエスクリン AL-5000（佐々木化学薬品株式会社製）500 g のエッチング液中に、上記のように洗浄した基材を 1 分間浸漬させ、純水にて洗浄した。その後、スマットクリーン（ライキ株式会社製）200 g を水 400 g に溶かした 25℃ のスマット除去液中に上記基材を 30 秒間浸漬させ、純水にて洗浄し、真空乾燥させ、基材の前処理を完了した。

[0026] 次に、前処理を行った上記基材に、バッファ層を形成させる目的でスパッタリングを行った。バッファ層を構成する金属は、微量元素と同種の元素であり、クロム、ニッケル、鉄、及び銅である。ターゲットとして、クロム、ニッケル、鉄、及び銅を含有する合金を準備し、直流マグネトロンスパッタリング装置のカソードにターゲットを配置した。ターゲットの対向位置に前処理を行った基材を配置し、ターゲットと前処理を行った基材との間の距離を 50 mm とした。1 × 10⁻³ Pa 以下の圧力に真空引きした後にアルゴンガスを導入して圧力を 10 Pa とし、ターゲットに直流電力を投入して、30 秒間処理した。なお、直流放電電力は 50 W とした。

[0027] 次に、電気泳動堆積法によって、耐食性被膜を形成させた。耐食性被膜を

構成する化合物は、フッ化マグネシウムである。電気泳動堆積法の条件は、以下のとおりである。まず、純度が99.99%以上の MgF_2 の粉末（富士フィルム和光純薬株式会社製）5gを、分散材として0.15gのエスリム（登録商標）C-20931（日油株式会社製）を添加した495gのエタノールに分散させ、ビーズミル処理を行い、一次粒径が30nmの MgF_2 懸濁液を作製した。この懸濁液に、上記スパッタリングを行った基材からなる寸法20mm×25mm×2mmの負極と、カーボンからなる正極を電極間距離30mmで浸漬させ、50Vの定電圧を120秒間印加し、負極表面に厚さ約2μmの MgF_2 からなる粒子膜を形成した。

耐食性被膜の後処理の方法は、フッ素ガス（ F_2 ）含有雰囲気下での熱処理である。後処理の条件は、雰囲気中のフッ素ガスの濃度が1体積%、窒素ガスの濃度が99体積%、熱処理温度が350℃、熱処理時間が900minである。

[0028] 得られた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、窒素ガス雰囲気下で室温から300℃まで3時間かけて昇温し300℃で5時間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、これを10サイクル行うというものである。

[0029] 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30%未満であった場合はC、30%以上であった場合はDで示してある。

[0030] また、加熱試験の前後それぞれにおいて、耐食性被膜の表面上に存在する元素（微量元素と同種の元素）の量を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）で測定した。まず、加熱試験前の耐食性部材を濃度0.3質量%の硝酸100mL中に5分間浸漬させ、耐食性被膜の表面上に存在する元素を抽出し、溶液を得た。得られた溶液についてICP-MS分析行うことで、加熱試験前の元素量を測定した。加熱試験後の耐食性部材についても同様の

操作を行い、加熱試験後の元素量を測定した。

[0031] そして、加熱試験の前後での各元素の増加率（％）を、下記式により算出した。

$$(\text{加熱試験の前後での元素の増加率}) = 100 \times \{ (\text{加熱試験後の元素の量}) - (\text{加熱試験前の元素の量}) \} / (\text{加熱試験前の元素の量})$$

結果を表１に示す。表１においては、上記式により算出した「加熱試験の前後での元素の増加率」が２００％未満であった場合はＡ、２００％以上５００％未満であった場合はＢ、５００％以上１０００％未満であった場合はＣ、１０００％以上であった場合はＤで示してある。

[0032]

[表1]

	基材	バフファ層の元素の 含有率(質量%)	バフファ層の 厚さ(nm)	耐食性被膜	耐食性被膜の 厚さ(μm)	耐食性被膜の 剥離の状態	加熱試験の前後での元素の増加率			
							Cr	Ni	Fe	Cu
実施例1	A5052	Cr:7.4, Ni:2.0, Fe:2.9, Cu:2.5	37	MgF ₂	2.1	A	A	A	A	A
実施例2	A6061	Cr:6.9, Ni:2.4, Fe:3.1, Cu:2.2	46	MgF ₂	2.3	A	A	A	A	A
実施例3	A5052	Cr:7.1, Ni:2.1, Fe:2.9, Cu:2.3	32	Al ₂ O ₃	2.0	A	A	A	A	A
実施例4	A5052	Cr:7.4, Ni:3.2, Fe:3.6, Cu:2.7	37	AlF ₃	2.3	A	A	A	A	A
実施例5	A5052	Cr:6.4, Ni:2.2, Fe:2.3, Cu:2.2	37	MgF ₂ , AlF ₃	MgF ₂ :2.1, AlF ₃ :1.7	A	A	A	A	A
実施例6	A5052	Cr:7.0, Ni:2.3, Fe:3.0, Cu:2.5	40	MgF ₂	2.0	A	A	A	A	A
比較例1	A5052	なし	—	MgF ₂	2.1	C	C	D	C	D
比較例2	A6061	なし	—	MgF ₂	2.2	C	D	D	C	D

[0033] [実施例2]

基材を構成する金属がマグネシウム0.84質量%及びケイ素0.78質量%を含有するアルミニウム合金A6061である点を除いては、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。なお、アルミニウム合金A6061は、微量元素としてクロム0.16質量%、ニッケル0.04質量%、鉄0.52質量%、及び銅0.25質量%を含有している。

[0034] 〔実施例3〕

後処理の条件における窒素ガスの濃度を100体積%とし、熱処理温度を450℃とした点、及び、耐食性被膜を構成する化合物が酸化アルミニウムである点を除いては、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。なお、耐食性被膜の形成方法は、実施例1と同様に、電気泳動堆積法を用い、5gの水酸化酸化アルミニウム（富士フイルムワコーケミカル株式会社製）を使って粒子膜を形成させた。なお、ビーズミル処理後の一次粒径は21nmであった。ここで、前記水酸化酸化アルミニウムは、450℃で熱処理することで、焼結した酸化アルミニウム膜となった。結果を表1に示す。

[0035] 〔実施例4〕

耐食性被膜を構成する化合物がフッ化アルミニウムである点を除いては、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。なお、耐食性被膜の形成方法は、実施例1と同様に、電気泳動堆積法を用い、5gのフッ化アルミニウムの粉末（富士フイルムワコーケミカル株式会社製）を使って粒子膜を形成させた。なお、ビーズミル処理後の一次粒径は27nmであった。結果を表1に示す。

[0036] 〔実施例5〕

耐食性被膜を構成する化合物がフッ化マグネシウム及びフッ化アルミニウムである点を除いては、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。なお、実施例5においては、耐食性被膜は、図2に示す変形例と同様に、フッ化マグネシウムからなる層とフッ化アルミニ

ウムからなる層の2つの層で構成されている。なお、耐食性被膜の形成方法は、実施例1と同様に、電気泳動堆積法を用い、5 gのフッ化マグネシウムの粉末（実施例1と同じ）と5 gのフッ化アルミニウムの粉末（実施例4と同じ）を使って粒子膜を形成させた。なお、ビーズミル処理後の一次粒径はそれぞれ、33 nm、24 nmであった。

[0037] 〔実施例6〕

耐食性被膜を形成する方法が真空蒸着法である点を除いては、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。なお、実施例6における耐食性被膜の形成方法は、以下のとおりである。まず、スパッタリングを行った基材を真空チャンバー内に設置した後に、圧力が 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、スパッタリングを行った基材を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、スパッタリングを行った基材上に厚さ2.0 μm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、5 kVの加速電圧で40 mA程度であり、真空蒸着時の真空度は 5×10^{-4} Paとした。

[0038] 〔比較例1〕

バッファ層を形成することなく基材の表面上に直接的に耐食性被膜を形成した点を除いては、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〕

バッファ層を形成することなく基材の表面上に直接的に耐食性被膜を形成した点を除いては、実施例2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。

[0039] 表1から分かるように、実施例1～6は、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、熱履歴を受けても、基材が含有する微量元素が耐食性被膜の表面まで拡散することはほとんどなかった。

符号の説明

[0040] 1 0 . . . 基材
 2 0 . . . バッファ層
 3 0 . . . 耐食性被膜

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、前記基材及び前記耐食性被膜の間に形成されたバッファ層と、を備え、
前記基材は、前記基材が含有する元素の中で質量含有率が最も高い元素である主元素と、質量含有率が1質量%以下である元素である微量元素と、を含有し、
前記耐食性被膜は、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種で構成され、
前記バッファ層は、前記微量元素と同種の元素を含有し、前記バッファ層中に含有される前記微量元素と同種の元素のエネルギー分散型X線分析による含有率は、2質量%以上99質量%以下である耐食性部材。
- [請求項2] 前記主元素がアルミニウムである請求項1に記載の耐食性部材。
- [請求項3] 前記微量元素が、クロム、ニッケル、鉄、及び銅から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の耐食性部材。
- [請求項4] 前記バッファ層の厚さが5nm以上100nm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。
- [請求項5] 前記耐食性被膜の厚さが100nm以上5000nm以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の耐食性部材。