



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I807631 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：111104691

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(51) Int. Cl. :	<b>B32B9/00 (2006.01)</b>	<b>C01F17/206 (2020.01)</b>
	<b>C01F17/259 (2020.01)</b>	<b>C01F17/265 (2020.01)</b>
	<b>C04B35/50 (2006.01)</b>	<b>C04B35/515 (2006.01)</b>
	<b>C09D1/00 (2006.01)</b>	<b>C09D5/03 (2006.01)</b>
	<b>C09D7/61 (2018.01)</b>	<b>C23C4/04 (2006.01)</b>
	<b>C23C4/11 (2016.01)</b>	<b>C23C4/134 (2016.01)</b>
	<b>H01L21/302 (2006.01)</b>	<b>H01J37/32 (2006.01)</b>

(30) 優先權：2017/03/01 日本 2017-038174

(71) 申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：濱谷典明 HAMAYA, NORIAKI (JP)；植原一郎 UEHARA, ICHIRO (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201638009A

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 37 頁

(54) 名稱

熔射皮膜及熔射用粉

(57) 摘要

本發明提供一種熔射皮膜，其係含有稀土類氟化物及/或稀土類氟氧化物之熔射皮膜，含有碳 0.01~2 質量%、或含有鈦或鉬 1~1000ppm，且在不含氟氧化物的情況，呈現以 L\*a\*b\* 色度表示，L\* 為 25~64、a\* 為 -3.0~+5.0、b\* 為 -4.0~+8.0 之灰色至黑色，在含有氟氧化物的情況，呈現以 L\*a\*b\* 色度表示，L\* 為 25 以上未達 91、a\* 為 -3.0~+5.0、b\* 為 -6.0~+8.0 之白色或灰色至黑色。若以此皮膜形成耐電漿構件，則會成為部分顏色的變化少，取出洗淨時也不需施行某些不合理的洗淨，可確實地實現原本長壽命之構件。

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

熔射皮膜及熔射用粉

## 【中文】

本發明提供一種熔射皮膜，其係含有稀土類氟化物及/或稀土類氟氧化物之熔射皮膜，含有碳0.01~2質量%、或含有鈦或鉬1~1000ppm，且在不含氟氧化物的情況，呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25~64、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-4.0~+8.0之灰色至黑色，在含有氟氧化物的情況，呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25以上未達91、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-6.0~+8.0之白色或灰色至黑色。若以此皮膜形成耐電漿構件，則會成為部分顏色的變化少，取出洗淨時也不需施行某些不合理的洗淨，可確實地實現原本長壽命之構件。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

熔射皮膜及熔射用粉

## 【技術領域】

【0001】本發明關於一種含有稀土類元素的氟化物、或該稀土類元素的氟化物與稀土類元素的氟氧化物熔射皮膜、用以得到該熔射皮膜的熔射用粉、該熔射用粉之製造方法及該熔射皮膜之製造方法。

## 【先前技術】

【0002】近年來，稀土類氟化物由於在高溫下較安定，因此藉由在耐電漿構件用途使用稀土類氟化物，為了謀求初期粒子減少或構件的長壽化，正在進行形成稀土類氟化物熔射皮膜的構件的開發。例如使用了鹵素氣體的電漿蝕刻裝置用構件。

【0003】然而，通常，具有代表性的稀土類氟化物氟化釷會呈現白色，因此在使用鹵素氣體的電漿蝕刻裝置構件中，使用後，阻劑分解物的殘渣會附著，而出現變色為褐色的部分。另外，因為電漿蝕刻的影響，會局部地發生由白色變色為黑色的現象(色中心(color center)造成的孔洞破損等)，因此將該部分重點洗淨的結果，會有原本具有耐電漿性而可長壽命化之處因為洗淨而降低壽命的問題。此外，先前技術文獻，可列舉下述專利文獻1~6。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0004】**

[專利文獻1]日本特開2004-100039號公報

[專利文獻2]日本特開2012-238894號公報

[專利文獻3]日本特許第3894313號公報

[專利文獻4]日本特開2014-010638號公報

[專利文獻5]日本特許第5396672號公報

[專利文獻6]日本特開2016-079258號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決的課題]

**【0005】** 本發明鑑於上述狀況而完成，目的為提供一種在熔射構件的使用後等，部分顏色的變化少的熔射皮膜、用來得到該熔射皮膜的熔射用粉、及該熔射用粉或該熔射皮膜之製造方法。

[用於解決課題的手段]

**【0006】** 本發明人等為了達成上述目的進行鑽研檢討，結果完成了本發明。亦即，上述問題點在於稀土類氟化物或含有氟氧化物的稀土類氟化物基本上呈現白色，由這點看來，可考慮為了將這些稀土類氟化物著色成灰色或黑色而添加其他元素。但是，耐電漿構件主要是被使用在半導體製造程序，因此必須以防止污染為考量點，其添加

量也有必要抑制，由此看來，需要使用少量的添加元素，形成呈現既定色度的白色或灰色至黑色之稀土類氟化物或含有氟氧化物的稀土類氟化物的熔射皮膜。於是，鑑於此需求而持續地檢討，結果領悟到特別是碳、或者鈦或鉬的含有是有效的，尤其在碳的情況，含有0.01~2質量%，在鈦或鉬的情況，含有1~1000ppm，進一步對L\*a\*b\*色度表示作各種檢討，結果發現，藉由使用呈現以L\*a\*b\*色度表示，L\*為25以上未達91，依照情況為25~64、a\*為-3.0~+5.0、b\*為-6.0~+8.0之白色或灰色至黑色的稀土類氟化物或含有氟氧化物的稀土類氟化物的熔射用粉，可得到能夠達成本發明目的之呈現白色或灰色至黑色的熔射皮膜，而完成了本發明。

【0007】所以，第一發明提供下述熔射皮膜、熔射用粉及該熔射用粉之製造方法。

[1]一種熔射皮膜，其係由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物所構成之熔射皮膜，

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種

以上的金屬的複合氟化物

其特徵為：含有碳 0.004~2 質量%、或含有鈦或鋁 1~1000ppm，且

在不合上述(2)之氟氧化物的情況，呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25~64、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之灰色至黑色，

在含有上述(2)之氟氧化物的情況，呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25 以上未達 91、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之白色或灰色至黑色。

[2]如[1]之熔射皮膜，其中稀土類元素係選自 Y、Gd、Yb、La 的 1 種以上。

[3]如[1]或[2]之熔射皮膜，其中氧含量為 0.01~13.5 質量%。

[4]如[1]~[3]之任一者熔射皮膜，其中碳含量為 0.004~0.15 質量%。

[5]一種熔射用粉，其係由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(6)的 1 種或 2 種以上的混合物所構成之熔射用粉，

(1)選自包含鈮的 3A 族稀土類元素的 1 種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬之氧化物

，其特徵為：含有碳 0.004~2 質量%、或含有鈦或鋁 1~1000ppm，且呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25 以上未達 91、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之白色或灰色至黑色。

[6]如 [5]之熔射用粉，其中稀土類元素係選自 Y、Gd、Yb、La 的 1 種以上。

[7]如 [5]或 [6]之熔射用粉，其中氧含量為 0.01~13.5 質量%。

[8]如 [5]~[7]中任一項之熔射用粉，其中燒成的熔射用粉，碳含量為 0.004~0.15 質量%。

[9]如 [5]~[7]中任一項之熔射用粉，其中未燒成的熔射用粉，碳含量為 0.004~0.15 質量%。

[10]一種熔射用粉之製造方法，其係製造如 [5]~[8]中任一項之熔射用粉的方法，其特徵為：

將由下述 (1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述 (3)~(6)的 1 種或 2 種以上的混合物所構成之呈現白色的粉、

(1)選自包含釷的 3A 族稀土類元素的 1 種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種

以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬之氧化物

與以使熔射用粉的碳濃度成為 0.004~2 質量% 的方式使用的碳源之漿料進行乾燥、焙燒、燒成，得到呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25 以上未達 91、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之白色或灰色至黑色之熔射用粉。

[11]如 [10]之熔射用粉之製造方法，其中在氮氣中以 500~800℃ 進行焙燒之後，將焙燒的粉在真空或惰性氣體環境中以 800~1000℃ 燒成。

[12]如 [10]或 [11]之熔射用粉之製造方法，其中由上述 (1)及/或(2)、或上述 (1)及/或(2)與選自上述 (3)~(6)的 1 種或 2 種以上的混合物所構成之呈現白色的粉之氧含量為 0.01~13.5 質量%。

[13]如 [10]~[12]中任一項之製造方法，其中以使熔射粉的碳濃度成為 0.004~0.15 質量% 的方式使用碳源。

[14]一種熔射用粉之製造方法，其係製造如 [5]~[8]中任一項之熔射用粉的方法，其特徵為：

將由下述 (1)及/或(2)、或下述 (1)及/或(2)與選自下述 (3)~(6)的 1 種或 2 種以上的混合物所構成之呈現白色的粉、

(1)選自包含釷的 3A 族稀土類元素的 1 種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬之氧化物

與聚乙烯醇、與以使熔射用粉的鈦或鉬的濃度成為 1~1000ppm 的方式使用的鈦或鉬的水溶性鹽之漿料進行造粒乾燥、燒成，得到呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25 以上未達 91、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之白色或灰色至黑色之熔射用粉。

[15]如 [14]之熔射用粉之製造方法，其中將造粒乾燥的粉在真空或惰性氣體環境中以 800~1000°C 燒成。

[16]如 [14]或 [15]之熔射用粉之製造方法，其中由上述 (1)及/或(2)、或上述 (1)及/或(2)與選自上述 (3)~(6)的 1 種或 2 種以上的混合物所構成之呈現白色的粉之氧含量為 0.01~13.5 質量%。

**【0008】**另外，本發明人等進一步進行檢討，結果發現，即使皮膜中沒有碳、鈦或鉬也可藉由電漿光與反應氣體使皮膜表面因為色中心而灰色至黑色化，預先藉由電漿暴露處理使皮膜表面灰色至黑色化，在作為電漿蝕刻裝置用的構件的熔射膜的情況，不會因為使用而造成的變色，

而能夠達成上述本發明之目的。

【0009】所以，第二發明提供下述熔射皮膜、及該熔射皮膜之製造方法。

[17]一種熔射皮膜，其係由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物所構成之熔射皮膜，

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氟化物

其特徵為：表面具有呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25~64、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-6.0~+8.0之灰色至黑色之灰色至黑色層。

[18]如[17]之熔射皮膜，其中灰色至黑色層的深度為由皮膜表面算起 $2\mu\text{m}$ 以內。

[19]如[17]或[18]之熔射皮膜，其中氧含量為0.01~13.5質量%。

[20]一種熔射皮膜之製造方法，其係[17]~[19]中任一項之熔射皮膜之製造方法，其特徵為：

將由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述

(3)~(6)的1種或2種以上的混合物所構成之呈現白色的粉，

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬之氧化物

熔射至基材表面，得到呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為81以上， $a^*$ 為 $-3.0\sim+3.0$ 、 $b^*$ 為 $-3.0\sim+3.0$ 之白色之熔射皮膜，對此熔射皮膜施行電漿暴露處理，在該熔射皮膜表面形成呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25~64、 $a^*$ 為 $-3.0\sim+5.0$ 、 $b^*$ 為 $-6.0\sim+8.0$ 之灰色至黑色之灰色至黑色層。

[21]如[20]之熔射皮膜之製造方法，其中將灰色至黑色層的深度定為由皮膜表面算起 $2\mu\text{m}$ 以內。

[22]如[20]或[21]之熔射用粉之製造方法，其中由上述(1)及/或(2)、或上述(1)及/或(2)與選自上述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物所構成之呈現白色的粉之氧含量為0.01~13.5質量%。

[發明之效果]

**【0010】** 依據本發明，可藉由大氣電漿熔射，使呈現既定色度的白色或灰色至黑色的稀土類氟化物或含有氟氧化物的稀土類氟化物的熔射皮膜成膜，因此可達成低成本化。另外，將具有以呈現此既定色度的白色或灰色至黑色的稀土類氟化物熔射成的熔射皮膜的構件作為鹵素氣體中的耐電漿構件使用的情況，會成為部分顏色的變化少，取出洗淨時，也不需施行某些不合理的洗淨，可確實地實現原本的長壽命的構件。

### **【圖式簡單說明】**

#### **【0011】**

[圖1]為說明熔射皮膜的黑色層厚度的測定法的說明圖。

[圖2]表示實驗例的熔射皮膜的碳含量與硬度的關係圖。

### **【實施方式】**

**【0012】** 以下對於本發明進一步詳細說明。

在上述第一發明之中，本發明之熔射皮膜，是由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物所構成之熔射皮膜。

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氟化物

另外，本發明之熔射用粉，是由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(6)的 1 種或 2 種以上的混合物所構成之熔射用粉。

(1)選自包含釷的 3A 族稀土類元素的 1 種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬之氧化物

此情況下，上述稀土類元素，如上述所述般，可使用選自含有釷(Y)的 3A 族稀土類元素之中的 1 種以上，尤其以選自 Y、Gd、Yb 及 La 的 1 種或 2 種以上的重稀土類元素為佳。此處，上述(2)之稀土類元素的氟氧化物，可使用各種結晶構造的化合物，例如在 Y 的氟氧化物的情況，可使用  $Y_5O_4F_7$ 、 $Y_6O_5F_8$ 、YOF、等各種結晶構造的化合物。

【0013】本發明中之熔射用粉的粒子的平均粒徑，以 $1\sim 100\mu\text{m}$ 為佳，在平均粒徑未達 $1\mu\text{m}$ 的情況，會有在熔射時的電漿焰等之中蒸發、飛散而損失這些部分的顧慮。另一方面，若平均粒徑超過 $100\mu\text{m}$ ，則在熔射時的電漿焰等之中不會完全熔融而發生熔融殘留，這會成為未熔融粉，而有導致密著強度降低的顧慮。此外，上述平均粒徑，是指以雷射繞射法測得的粒度分布的D50之值。

【0014】本發明之熔射皮膜及熔射用粉，含有對通常呈現白色的稀土類氟化物粉(例如 $L^* : 91$ 以上、 $a^* : -3.0\sim +3.0$ 、 $b^* : -3.0\sim +3.0$ 的氟化鈮粉等)或含有氟氧化物的稀土類氟化物粉賦予灰色至黑色的材料，以達成 $L^*$ 為 $25$ 以上未達 $91$ 、 $a^*$ 為 $-3.0\sim +5.0$ 、 $b^*$ 為 $-6.0\sim +8.0$ 的 $L^*a^*b^*$ 色度表示的方式來調製。但是，上述 $L^*$ 之值，在不合上述(2)之稀土類元素的氟氧化物的皮膜的情況，被定為 $L^* : 25\sim 64$ 。上述賦予灰色至黑色的材料，可使用例如碳、鈦、鉬，尤其在碳的情況，皮膜或粉中含有 $0.004\sim 2$ 質量%，尤其 $0.05\sim 1.8$ 質量%為佳，另外，在鈦或鉬的情況，含有 $1\sim 1000\text{ppm}$ ，尤其 $1\sim 800\text{ppm}$ 為佳。另外，在本發明中，熔射皮膜及熔射用粉的氧含量並不受特別限制，以 $0.01\sim 13.5$ 質量%為佳， $0.05\sim 8$ 質量%為較佳。

【0015】此處，根據本發明人等的見解，上述碳含量會有影響皮膜硬度的情形，若碳含量變多，則會有皮膜硬度降低的情形。因此，在需要高皮膜硬度的情況，以將碳含量定在 $0.15$ 質量%以下，尤其 $0.1$ 質量%以下為佳。此

外，碳含量的下限值，如上述般，為0.004質量%，宜為0.01質量%，更佳為0.02質量%。藉此，可得到具有300HV以上，尤其400HV以上的硬度的皮膜。為了得到這種高硬度的皮膜，在燒成的熔射用粉的情況，只要將碳含量定在0.004~0.15質量%，在未燒成的熔射用粉的情況，只要將碳含量定在0.004~1.5質量%即可，藉由將這種熔射用粉熔射，可得到碳含量0.15質量%以下、具有上述良好硬度的熔射皮膜。

**【0016】**含有上述碳的手段並不受特別限制，可採用例如使用含有由上述(1)及/或(2)、或上述(1)及/或(2)與選自上述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物所構成之呈現白色的粉與碳源的溶液調製出漿料，混合5~60分鐘後，進行乾燥、造粒、燒成的方法。此情況下，碳源可使用碳、脂肪族烴、芳香族烴等，可依照必要使其溶解至水、有機溶劑，並加以混合，可使用例如將苯酚以醇稀釋的溶劑、或水溶性有機物(例如丙烯酸系黏結劑、羧甲基纖維素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)、蔗糖)，然而如果是燒成後會成為碳源的物質，則不受其限定。碳的添加，可使用直接混合、浸漬、塗佈、噴射等的任一者。將碳源與上述粉混合，乾燥之後，在氮氣中以500~1000℃燒成為佳。燒成後，藉由進行過篩，可得到呈現上述既定色度的白色或灰色至黑色之熔射用粉。另外，將上述碳源與上述粉混合，進行乾燥、造粒之後，亦可不進行燒成，而將混合乾燥粉直接製成熔射用粉。

此外，在作為SPS(懸浮液電漿噴塗)漿料，使用細粒徑的熔射用粉(1~10 $\mu$ m)的情況，不需要乾燥、造粒。

【0017】以這樣的方式得到熔射用粉時，在本發明中，以熔射用粉中的碳濃度成為0.004~2質量%的方式來控制作為碳源的苯酚或丙烯酸系黏結劑、CMC、PVA、蔗糖等的添加濃度是重要的。在碳含量未達0.004質量%的情況，會有無法得到目標之著色膜、高溫燒成時或熔射時粉強度變弱，粉體性能不均勻的情形。另一方面，若碳含量超過2質量%，則碳濃度過高，成為剩餘物質，導致污染或熔射皮膜的硬度降低的情形很多。此外，如上述般，為了製成具有例如300HV以上，尤其400HV以上的高硬度的皮膜，在燒成的熔射粉的情況，以熔射用粉的碳含量成為0.004~0.15質量%，尤其0.01~0.1質量%的方式控制碳源的添加濃度為佳，在未燒成的熔射用粉的情況，以碳含量成為0.004~1.5質量%的方式控制碳源的添加濃度為佳。

【0018】另外，含有鈦或鉬的手段並不受特別限制，可例示例如將由上述(1)及/或(2)、或上述(1)及/或(2)與選自上述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物所構成之呈現白色的粉、聚乙烯醇(PVA)、水、與鈦或鉬的水溶性鹽，例如氯化鈦、鈦化鉍、氯化鉬、鉬化鉍等混合，使其漿料化，以噴霧乾燥機進行造粒乾燥的方法。此外，藉由將該粉在真空或惰性氣體環境中以800 $^{\circ}$ C以上1000 $^{\circ}$ C以下燒成，可得到灰色至黑色的熔射用粉。此時，鈦或鉬的含量定在1~1000ppm。在鈦或鉬的含量未達1ppm的情況，無法得到

目標之著色膜，若超過1000ppm，則尤其在使用於半導體製造裝置的情況，會有成為污染原因的顧慮。

【0019】本發明之熔射皮膜，可藉由例如在電漿蝕刻裝置的構件等的基材上將上述本發明之熔射用粉熔射成膜而形成。此處，基材並無特別限定，可使用以Al、Fe、Si、Cr、Zn、Zr或Ni為主成分的金屬、合金、陶瓷{金屬氮化物、金屬碳化物、金屬氧化物(例如氧化鋁、氮化鋁、氮化矽、碳化矽等)}、玻璃(石英玻璃等)等。

【0020】本發明之熔射皮膜的厚度，可因應用途等適當地設定，並不受特別限制，在以賦予耐蝕性為目的而在電漿蝕刻裝置等的耐蝕性構件上作為耐蝕皮膜而成膜的情況，以50~500 $\mu\text{m}$ 為佳，較佳為150~300 $\mu\text{m}$ 。若皮膜的厚度未達50 $\mu\text{m}$ ，則會有因為些微腐蝕就必須更換的顧慮。另一方面，若皮膜的厚度超過500 $\mu\text{m}$ ，則會有過厚而容易剝離的顧慮。

【0021】本發明之熔射皮膜，可藉由在上述基材表面將上述本發明之熔射用粉藉由電漿熔射、減壓電漿熔射、SPS熔射等的適當的熔射方式熔射而形成。此情況下，電漿氣體並未受到特別限定，可使用氬/氬、氬/氬、氬/氬、氬/氬、氬/氬/氬等。此外，熔射條件等並無特別限定，只要因應基材、稀土類氟化物熔射用粉等的具體的材質，所得到的熔射構件的用途等適當地設定即可。

【0022】以這樣的方式得到的本發明之熔射皮膜，如以上所述般，在不合上述(2)之稀土類元素的氟氧化物的

情況，呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25~64、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之灰色至黑色。另外，在含有上述 (2) 之稀土類元素的氟氧化物的情況，呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25 以上未達 91，宜為 25~85，較佳為 25~80， $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之白色或灰色至黑色。像這樣製成以  $L^*a^*b^*$  色度表示明確規定的白色或灰色至黑色的熔射皮膜，被處理物的取出洗淨時，也不需施行某些不合理的洗淨，而成為可實現原本的長壽命的構件。此外，在本發明中， $L^*a^*b^*$  色度，可使用例如 Minolta 製的色差計 (CHOROMA METER) CR-200，依據 JIS Z 8729 作測定。

【0023】在本發明之熔射皮膜中，將僅由上述 (1) 之稀土類元素的氟化物所構成的熔射粉，例如  $YF_3$  熔射粉熔射的情況，可得到只有  $YF_3$  結晶構造的灰色至黑色的熔射皮膜。另一方面，將在上述 (1) 之稀土類元素的氟化物混合了上述 (2) 之稀土類元素的氟氧化物或 (3) 之稀土類元素的氧化物的熔射用粉，例如在  $YF_3$  混合了 Y 的氟氧化物 ( $Y_5O_4F_7$  或  $Y_6O_5F_8$ ) 或 Y 的氧化物 ( $Y_2O_3$ ) 的熔射用粉熔射的情況，可得到  $YF_3+Y_5O_4F_7$  或  $YF_3+Y_6O_5F_8$  等除了  $YF_3$  以外還多相含有 Y 的氟氧化物結晶相之既定色度的白色或灰色至黑色的熔射皮膜。此外，將在上述 (1) 之稀土類元素的氟化物混合了上述 (6) 之金屬氧化物的熔射用粉，例如在  $YF_3$  混合了 Al 系氧化物的熔射用粉熔射的情況，可得到  $YOF+Y_3Al_5O_{12}+Y_7O_6F_9$ 、 $YF_3+Y_5O_4F_7+Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_6O_5F_8+Y_3Al_5O_{12}$  等含有氟化物或氟氧化物與 YAG 的多相

的熔射皮膜。這樣的熔射皮膜的結晶構造，可藉由X光繞射法作測定。

【0024】另外，關於熔射皮膜及熔射用粉的氧含量，該氧含量是由原料粉中所含有的稀土類元素的氧化物或氟氧化物(例如 $Y_2O_3$ 或 $Y_5O_4F_7$ )等的氧量所決定。在熔射皮膜中的氧量少的情況，會具有 $YF_3+Y_5O_4F_7$ 結晶構造，若氧量變多，則會轉變為 $YF_3+YOF$ 結晶構造。若氧量進一步變多，則除了 $YF_3+YOF$ 以外，還會有觀測到 $Y_2O_3$ 結晶構造的情形。該等可藉由XRD圖來確認。在本發明中，如上述所述般，熔射皮膜及熔射用粉的氧含量，以0.01~13.5質量%為佳，0.05~8質量%為較佳，進一步氧含量為6質量%以下，尤其2~4質量%的情況，可提供皮膜硬度高達300HV以上、耐電漿性能優異、呈現 $L^*$ 為25以上未達91、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-6.0~+8.0之白色或灰色至黑色之熔射皮膜。

【0025】此處，本發明之熔射皮膜及熔射用粉之中，在不合上述(2)之稀土類元素的氟氧化物的情況，如上述所述般， $L^*$ 的上限被定在64。像這樣，將 $L^*$ 值設定得更低，更能謀求利用洗淨達到的長壽命化。此外，關於含有上述(2)、(3)的稀土類元素的氟氧化物或氧化物的熔射用粉及熔射皮膜的顏色，可藉由碳含量來控制色彩值 $L^*$ ，因此 $L^*$ 只要未達白色值91，則可任意控制。如此一來，可提供本發明之既定色度的白色或灰色至黑色熔射用粉或熔射皮膜。

【0026】接下來，在第二發明之中，首先將由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物所構成之呈現白色的粉熔射至基材，形成呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為91以上， $a^*$ 為-3.0~+3.0、 $b^*$ 為-3.0~+3.0的白色之熔射皮膜。

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬之氧化物

接下來，對此熔射皮膜施行電漿暴露處理，在該熔射皮膜表面形成呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25~64、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-6.0~+8.0之灰色至黑色之灰色至黑色層。此情況下，上述灰色至黑色層由皮膜表面算起的深度(厚度)並不受特別限制，以 $2\mu\text{m}$ 以內，尤其 $1\mu\text{m}$ 左右為佳。

【0027】藉此可得到一種熔射皮膜，其係由下述(1)及/或(2)、或下述(1)及/或(2)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物所構成之熔射皮膜，

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類

元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自 Al、Si、Zr、In 的 1 種或 2 種以上的金屬的複合氟化物

其特徵為：表面具有呈現以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$  為 25~64、 $a^*$  為 -3.0~+5.0、 $b^*$  為 -6.0~+8.0 之灰色至黑色之灰色至黑色層。

**【0028】** 上述電漿暴露處理，只要可藉由電漿光與反應氣體使皮膜表面灰色至黑色化至上述色度即可，電漿的頻率或輸出、反應氣體的種類、流量、氣壓等，只要以可得到上述色度的方式適當地設定即可。其他事項與上述第一發明相同。此外，熔射所使用的上述熔射用粉並不受特別限制，因為與上述第一發明同樣的理由，氧含量以 0.01~13.5 質量% 為佳，0.05~8 質量% 為較佳。

[實施例]

**【0029】** 以下揭示實施例與比較例，對本發明作具體說明，然而本發明不受下述實施例限制。此外，在以下的例子之中，% 表示質量%。

**【0030】**

[實施例 1]

在氧濃度為3.4%的氟化鎂(平均粒徑40 $\mu\text{m}$ )粉末1kg添加以乙醇稀釋成3%的苯酚溶液1升，混合5分鐘，乾燥後，以800 $^{\circ}\text{C}$ 的氬氣流焙燒2小時。進一步將此造粒粉在減壓( $1 \times 10^{-2}$ torr以下)下以1000 $^{\circ}\text{C}$ 燒成2小時，製成熔射用粉。此熔射用粉為以L\*a\*b\*色度表示，L\*：42.3、a\*：-0.30、b\*：-0.65的黑色，粉體中的碳濃度為1.3%。另外，氧濃度為2.9%。

**【0031】** 使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約200 $\mu\text{m}$ 的皮膜的方式使用氬氣、氬氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的L\*a\*b\*色度，結果為L\*：45.2、a\*：-0.53、b\*：-0.62，碳濃度為1.1%。另外，氧濃度為3.6%。

**【0032】** 將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率13.56MHz、電漿輸出1000W、氣體種類CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>(20vol%)、流量50sccm、氣壓50mtorr的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

### **【0033】**

[比較例1]

使用氟化鎂(平均粒徑40 $\mu\text{m}$ )粉末，在鋁合金構件以產生厚約200 $\mu\text{m}$ 的皮膜的方式使用氬氣、氬氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的L\*a\*b\*色度，結果為L\*：91.46、a\*：-0.47、b\*：0.75，碳濃度為0.003%。

**【0034】** 將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設

置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4+\text{O}_2$ (20vol%)、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件，與實施例 1 同樣地進行電漿暴露測試。在取出的熔射皮膜觀察到局部變色為褐色與黑色的部分。

### 【0035】

#### [實施例 2]

將氧濃度為 0.2% 的氟化鈮(平均粒徑 40 $\mu\text{m}$ )粉末浸漬於蔗糖 30% 水溶液，攪拌 10 分鐘之後，進行過濾，乾燥。將此氟化鈮粉末以 800 $^{\circ}\text{C}$  的氬氣流燒成 2 小時，使其通過 #100 的篩網，而得到熔射用粉。此熔射用粉為以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^*$ ：72.23、 $a^*$ ：-0.02、 $b^*$ ：3.12 的灰色，粉體中的碳濃度為 0.235%。另外，氧濃度為 0.75%。

【0036】使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約 200 $\mu\text{m}$  的皮膜的方式使用氬氣、氬氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的  $L^*a^*b^*$  色度，結果為  $L^*$ ：76.18、 $a^*$ ：0.04、 $b^*$ ：3.77，碳濃度為 0.015%。另外，氧濃度為 1.1%。

【0037】將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4+\text{O}_2$ (20vol%)、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

### 【0038】

#### [實施例 3]

在呈現白色的氧化釔(平均粒徑  $1.1\mu\text{m}$ )粉末 150g 及氟化釔(平均粒徑  $3\mu\text{m}$ )粉末 850g 添加丙烯酸系黏結劑 2% 水溶液 4 升，並加以混合，而調製出漿料，將其以噴霧乾燥機進行造粒、乾燥之後，使其通過 #100 的篩網，製成氟化釔(平均粒徑  $36\mu\text{m}$ )粉末，而得到熔射用粉。此熔射用粉為以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^* : 88.46$ 、 $a^* : 3.63$ 、 $b^* : -2.85$  的灰色，粉體中的碳濃度為 1.46%、氧濃度為 3.37%。另外，進行粉體的 X 光繞射，結果觀測到  $\text{YF}_3$  與  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的峰。

【0039】使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約  $200\mu\text{m}$  的皮膜的方式使用氬氣、氬氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的  $L^*a^*b^*$  色度，結果為  $L^* : 43.18$ 、 $a^* : 0.87$ 、 $b^* : 3.78$ ，碳濃度為 0.068 質量%、氧濃度為 3.73%。另外，進行皮膜的 X 光繞射，結果觀測到  $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$  與  $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  峰。

【0040】將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  (20 vol%)、流量 50 sccm、氣壓 50 mtorr 的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

#### 【0041】

[比較例 2]

使用氧化釔(平均粒徑  $40\mu\text{m}$ )粉末，在鋁合金構件以產生厚約  $200\mu\text{m}$  的皮膜的方式使用氬氣、氬氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的  $L^*a^*b^*$  色度，結果為  $L^* :$

92.75、 $a^*$ ：-0.23、 $b^*$ ：0.73，碳濃度為0.002%。

【0042】將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率13.56MHz、電漿輸出1000W、氣體種類 $CF_4+O_2(20vol\%)$ 、流量50sccm、氣壓50mtorr的條件，與實施例2同樣地進行電漿暴露測試。在取出的熔射皮膜觀察到局部變色為褐色與黑色的部分。

#### 【0043】

[實施例4]

在呈現白色的氧化釷(平均粒徑 $0.2\mu m$ )粉末100g及氟化釷(平均粒徑 $3\mu m$ )粉末900g添加羧甲基纖維素(CMC)黏結劑1%水溶液4升，並加以混合，而調製出漿料，將其以噴霧乾燥機進行造粒、乾燥之後，將此粉末以 $800^\circ C$ 的氬氣流燒成2小時，使其通過#100的篩網，製成氟化釷(平均粒徑 $37\mu m$ )粉末，而得到熔射用粉。此熔射用粉為以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ ：58.46、 $a^*$ ：3.63、 $b^*$ ：2.85的灰色，粉體中的碳濃度為1.34%。另外，氧濃度為2.0%。進行粉體的X光繞射，結果觀測到 $YF_3$ 與 $Y_5O_4F_7$ 的峰。

【0044】使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約 $200\mu m$ 的皮膜的方式使用氬氣、氬氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的 $L^*a^*b^*$ 色度，結果為 $L^*$ ：37.78、 $a^*$ ：-0.06、 $b^*$ ：5.76，碳濃度為0.098%。另外，氧濃度為3.26%。進行皮膜的X光繞射，結果觀測到 $YF_3$ 與 $Y_5O_4F_7$ 的峰。

【0045】將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設

置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4+\text{O}_2(20\text{vol}\%)$ 、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

#### 【0046】

##### [實施例 5]

在呈現白色的氧化鋁(平均粒徑  $3\mu\text{m}$ )粉末 100g 及氟化鈮(平均粒徑  $3\mu\text{m}$ )粉末 900g 添加丙烯酸系黏結劑 3% 水溶液 4 升，並加以混合，而調製出漿料，將其以噴霧乾燥機進行造粒、乾燥之後，使其通過 #100 的篩網，製成氟化鈮(平均粒徑  $30\mu\text{m}$ )粉末，而得到氧濃度為 4.7% 的熔射用粉。此熔射用粉為以  $L^*a^*b^*$  色度表示， $L^* : 90.24$ 、 $a^* : 4.60$ 、 $b^* : -5.55$  的白色，粉體中的碳濃度為 1.46%。另外，進行粉體的 X 光繞射，結果觀測到  $\text{YF}_3$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰。

【0047】使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約  $200\mu\text{m}$  的皮膜的方式使用氫氣、氫氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的  $L^*a^*b^*$  色度，結果為  $L^* : 27.75$ 、 $a^* : 2.96$ 、 $b^* : 0.64$ ，碳濃度為 0.13 質量%、氧濃度為 4.9%。另外，進行皮膜的 X 光繞射，結果觀測到  $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$  與  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 的峰。

【0048】將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4+\text{O}_2(20\text{vol}\%)$ 、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的

顏色沒有變化。

**【0049】**

[實施例6]

在呈現白色的氧化鈮(平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$ )粉末50g、呈現白色的氧化鋁(平均粒徑 $3\mu\text{m}$ )粉末50g及氟化鈮(平均粒徑 $3\mu\text{m}$ )粉末900g添加CMC黏結劑0.2%水溶液4升，並加以混合，而調製出漿料，將其以噴霧乾燥機進行造粒、乾燥之後，將此粉末以 $1000^{\circ}\text{C}$ 的氮氣流燒成2小時，通過#100的篩網，製成氟化鈮(平均粒徑 $30\mu\text{m}$ )粉末，得到氧濃度為3.4%的熔射用粉。此熔射用粉為以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ ：89.52、 $a^*$ ：-0.07、 $b^*$ ：1.92的白色，粉體中的碳濃度為0.004%。進行粉體的X光繞射，結果觀測到 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)峰。

**【0050】**使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約 $200\mu\text{m}$ 的皮膜的方式使用氬氣、氫氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的 $L^*a^*b^*$ 色度，結果為 $L^*$ ：89.75、 $a^*$ ：-0.23、 $b^*$ ：0.73，碳濃度為0.009質量%、氧濃度為3.8%。另外，進行皮膜的X光繞射，結果觀測到 $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 與 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)的峰。

**【0051】**將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率13.56MHz、電漿輸出1000W、氣體種類 $\text{CF}_4+\text{O}_2$ (20vol%)、流量50sccm、氣壓50mtorr的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

**【 0052】**

## [比較例 3]

使用含有 3% 氧的氟化鈮(平均粒徑 30 $\mu\text{m}$ )粉末，在鋁合金構件以產生厚約 200 $\mu\text{m}$ 的皮膜的方式使用氬氣、氫氣，藉由電漿熔射成膜。測定此熔射皮膜的 L\*a\*b\* 色度，結果為 L\* : 87.83、a\* : -0.07、b\* : 1.92，碳濃度為 0.003% 以下。

**【 0053】** 將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4+\text{O}_2$ (20vol%)、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件，與實施例 3 同樣地進行電漿暴露測試。在取出的熔射皮膜觀察到局部變色為褐色與黑色的部分。

**【 0054】**

## [實施例 7]

在氧濃度為 12.8% 的氟化鈮粉末 1kg 添加聚乙炔醇(PVA)3% 水溶液 1.5 升、氯化鈦( $\text{TiCl}_3$ )1.5g，進行混合、漿料化，並以噴霧乾燥機進行造粒、乾燥，得到造粒粉。將此造粒粉在流通的氬氣中以 1000 $^{\circ}\text{C}$  燒成 1 小時。使所得到的熔射用粉通過 #200 的篩網，製成熔射用粉。測定此熔射用粉的 L\*a\*b\* 色度，結果為 L\* : 38.21、a\* : 0.12、b\* : 0.23 的黑色粉，粉體中的鈦濃度為 680ppm。另外，氧濃度為 13.1%。

**【 0055】** 使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約 200 $\mu\text{m}$ 的皮膜的方式使用氬氣、氫氣，藉由電漿熔射成

膜。測定此皮膜的 $L^*a^*b^*$ 色度，結果為 $L^* : 41.02$ 、 $a^* : -0.56$ 、 $b^* : 4.31$ 。此外，皮膜的鈦濃度為670ppm、氧濃度為13.5%。

**【0056】** 將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率13.56MHz、電漿輸出1000W、氣體種類 $CF_4+O_2(20vol\%)$ 、流量50sccm、氣壓50mtorr的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

**【0057】**

[實施例8]

在氧濃度為2%的氟化鈮粉末1kg添加聚乙烯醇(PVA)2%水溶液1.5升、氯化鉬( $MoCl_5$ )2.0g，進行混合、漿料化，並以噴霧乾燥機進行造粒、乾燥，得到造粒粉。將此造粒粉在流通的氫氣中以1000℃燒成1小時。使所得到的熔射用粉通過#200的篩網，製成熔射用粉。測定此熔射用粉的 $L^*a^*b^*$ 色度，結果為 $L^* : 45.23$ 、 $a^* : -0.08$ 、 $b^* : -0.21$ 的黑色粉，粉體中的鉬濃度為920ppm。另外，氧濃度為1.8%。

**【0058】** 使用此熔射用粉，在鋁合金構件以產生厚約200 $\mu m$ 的皮膜的方式使用氫氣、氫氣，藉由電漿熔射成膜。測定此皮膜的 $L^*a^*b^*$ 色度，結果為 $L^* : 63.82$ 、 $a^* : -0.47$ 、 $b^* : 0.75$ 。此外，皮膜的鉬濃度為890ppm、氧濃度為2.5%。

**【0059】** 將此熔射構件與塗佈了阻劑的矽晶圓一起設

置於反應性離子電漿測試裝置，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $\text{CF}_4+\text{O}_2$ (20vol%)、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件進行電漿暴露測試。取出的熔射皮膜的顏色沒有變化。

### 【0060】

[實施例 9、10、比較例 4、5]

使用氧濃度為 0.48% 的氟化鈮(平均粒徑  $27.8\mu\text{m}$ )與氧濃度為 0.148% 的氟化鏷(平均粒徑  $30.9\mu\text{m}$ )，而調製出表 1 所示的造粒粉，以表 1 所示的燒成條件燒成 2 小時，得到具有同表所揭示的碳含量、氧含量及色度的熔射用粉。接下來，使用所得到的熔射用粉，與實施例 1 同樣地在鋁合金構件表面使熔射皮膜成膜，得到具有表 1 所示的碳含量、氧含量及色度的熔射皮膜，與實施例 1 同樣地進行電漿暴露測試，測定皮膜的色度。將結果揭示於表 1。

### 【0061】

【表 1】

		實施例 9	比較例 4	實施例 10	比較例 5
造粒粉	材質	GdF <sub>3</sub>	GdF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>
	粒徑 (μm)	28.9	28.9	27.78	27.78
	C 量 (質量%)	0.06	0.06	0.088	0.088
	O 量 (質量%)	0.48	0.48	0.148	0.148
	外觀色	白色	白色	白色	白色
燒成條件	氣體環境	氮	大氣	氮	大氣
	溫度 (°C)	800	800	800	800
熔射用粉	C 量 (質量%)	0.058	0.005	0.075	<0.005
	O 量 (質量%)	0.483	0.467	0.152	0.143
	外觀色	濃灰色	白色	濃灰色	白色
	色度 L*	62.01	98.84	60.94	90.71
	色度 a*	+0.25	+0.11	+0.45	-0.25
	色度 b*	+0.92	+0.87	+1.33	-1.01
熔射膜	C 量 (質量%)	0.032	<0.005	0.053	<0.005
	O 量 (質量%)	1.0	0.550	0.203	0.257
	外觀色	濃灰色	白色	濃灰色	白色
	色度 L*	62.79	90.47	61.84	98.84
	色度 a*	+0.19	-0.01	+0.92	+0.11
	色度 b*	+2.22	-0.18	+0.86	+0.87
電漿 暴露試驗	外觀色	濃灰色	局部變色 (黑色部分)	濃灰色	局部變色 (黑色部分)
	色度 L*	60.94	59.22	58.21	52.3
	色度 a*	+0.45	+0.88	+1.52	+1.46
	色度 b*	+1.33	+0.24	+4.35	+6.86

【0062】如表 1 所示般，藉由在惰性氣體環境之中實施燒成(實施例 9、10)，可抑制碳量的減少，而保持在 0.01% 以上。另一方面，若在大氣中進行燒成(比較例 4、5)、則碳會因為氧化而減少至未達 0.01%，熔射的情況，皮膜的顏色成為白色。

## 【0063】

[實驗例]

使用呈現白色的氧化鈮(平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$ )粉末 $100\text{g}$ 及氟化鈮(平均粒徑 $3\mu\text{m}$ )粉末 $900\text{g}$ 、及作為碳源的CMC，得到表2所示的碳濃度不同的7種熔射用粉。此情況下，樣品6的熔射用粉，是依照相當於實施例3的方法所調製出的未燒成粉，其他樣品的熔射用粉，是依照相當於上述實施例4的方法所調製出的燒成粉。接下來，使用各熔射用粉，在鋁合金構件使表2所示的厚約 $200\mu\text{m}$ 的皮膜成形。藉由下述方法測定所得到的各熔射皮膜的表面硬度(HV)及剖面硬度(HV)，並調查碳含量與皮膜硬度的關係，將結果揭示於表2及圖2的圖形。

#### 【0064】

(硬度的測定方法)

藉由將所得到的各構件切斷加工，製作出 $10\text{mm}$ 見方的測試片。將表面、剖面鏡面加工( $R_a=0.1\mu\text{m}$ )，藉由維氏硬度計實施皮膜表面與剖面的硬度測定。以維氏硬度計(Akashi製AVK-C1)進行負荷荷重 $300\text{gf}$ 、負荷時間 $10$ 秒鐘時的硬度測定，測定3個表面硬度與3個剖面硬度，評估其平均值。

#### 【0065】

【表 2】

樣品 No.		1	2	3	4	5	6	7
熔射用粉	C 量(質量%)	0.004	0.007	0.033	0.079	0.134	0.626	0.242
	色度 L*	90.47	90.71	71.57	59.08	58.46	88.46	51.94
	色度 a*	0.11	0.1	4.39	3.67	0.26	3.63	0.45
	色度 b*	0.87	1.01	-2.10	-2.81	0.70	-2.85	1.33
熔射皮膜	C 量(質量%)	0.004	0.01	0.02	0.048	0.098	0.139	0.2
	色度 L*	88.92	87.83	81.2	57.39	37.78	37.39	37.47
	色度 a*	4.43	-0.07	4.22	4.22	3.09	3.22	2.98
	色度 b*	-5.63	1.92	-2.41	2	1.08	1.89	0.65
	表面硬度(HV)	324	434	385	475	467	342	125
	剖面硬度(HV)	391	438	333	406	419	422	199

【0066】如表 2 及圖 2 所示般，認為若碳含量超過 0.15 質量%，則皮膜硬度降低，如果碳含量在 0.15 質量%以下，尤其 0.1 質量%以下，則可得到超過 300HV 的良好皮膜硬度。所以，在需要高皮膜硬度的情況，以將碳含量定在 0.15 質量%以下，尤其 0.1 質量%以下為佳。

## 【0067】

[實施例 11~14]

使用表 3 所示的氟化鎢、氟化鈮、氟化鈳的各粉末，與實施例 1 同樣地對鋁合金構件進行電漿熔射，使表 3 所示的熔射皮膜成膜。對於所得到的熔射皮膜，以頻率 13.56MHz、電漿輸出 1000W、氣體種類  $CF_4+O_2(20vol\%)$ 、流量 50sccm、氣壓 50mtorr 的條件施行電漿暴露處理，得到具有表 3 所示的色度的熔射皮膜。

## 【0068】

【表 3】

		實施例 1 1	實施例 1 2	實施例 1 3	實施例 1 4	
熔射用粉		皮膜材質	YbF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	GdF <sub>3</sub>
		C 量 (質量%)	0.005	0.005	0.005	0.005
		O 量 (質量%)	0.02	0.01	3	6
熔射皮膜	電漿暴露 處理前	皮膜外觀色	白色	白色	白色	白色
		色度 L*	90.47	87.77	87.82	90.71
		色度 a*	-0.01	-0.46	-0.47	-0.25
		色度 b*	-0.18	-0.27	-0.23	-1.01
	電漿暴露 處理後	皮膜外觀色	黑色	黑色	黑色	黑色
		色度 L*	58.72	38.78	38.86	62.01
		色度 a*	0.26	1.45	1.5	0.25
		色度 b*	0.7	6.95	7.03	0.92

【0069】如表 3 所示，藉由對呈現通常的白色的稀土類氟化物熔射皮膜利用電漿光與蝕刻氣體進行電漿暴露處理，可得到呈現均勻黑色的熔射皮膜。而且，在使用形成了此黑色熔射皮膜的構件作為鹵素氣體中的耐電漿構件的情況，部分顏色的變化少，取出洗淨時也不需施行某些不合理的洗淨，可確實地實現原本的長壽命。

【0070】關於實施例 12 所得到的黑色熔射皮膜，對構件表面實施球磨，形成直徑 1650 $\mu\text{m}$  的坑，藉由圖 1 所示的計算式測定、計算出黑色層的厚度，結果推測為 2 $\mu\text{m}$  以下，大概為 1000nm。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種熔射皮膜，其係由下述(1)、下述(2)、下述(1)及(2)、下述(1)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物、下述(2)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物或下述(1)及(2)與選自下述(3)~(5)的1種或2種以上的混合物所構成之熔射皮膜，

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氟化物

其特徵為：含有碳0.05~1.5質量%、或含有鈦或鋁1~1000ppm，氧含量為0.01~13.5質量%，且

在不合上述(2)之氟氧化物的情況，呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25~64、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-6.0~+8.0之灰色至黑色，

在含有上述(2)之氟氧化物的情況，呈現以 $L^*a^*b^*$ 色度表示， $L^*$ 為25以上未達91、 $a^*$ 為-3.0~+5.0、 $b^*$ 為-6.0~+8.0之白色或灰色至黑色。

【請求項2】如請求項1之熔射皮膜，其中稀土類元素係選自Y、Gd、Yb、La的1種以上。

【請求項3】一種熔射用粉，其係由下述(1)、下述(2)、下述(1)及(2)、下述(1)與選自下述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物、下述(2)與選自下述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物或下述(1)及(2)與選自下述(3)~(6)的1種或2種以上的混合物所構成之熔射用粉，

(1)選自包含釷的3A族稀土類元素的1種以上的稀土類元素的氟化物

(2)上述稀土類元素的氟氧化物

(3)上述稀土類元素的氧化物

(4)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氧化物

(5)上述稀土類元素與選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬的複合氟化物

(6)選自Al、Si、Zr、In的1種或2種以上的金屬之氧化物

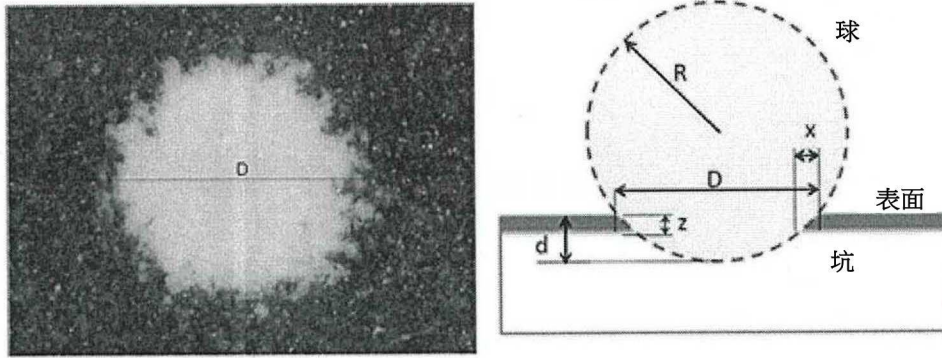
其特徵為：含有碳0.05~1.5質量%、或含有鈦或鉬1~1000ppm，氧含量為0.01~13.5質量%，且呈現以L\*a\*b\*色度表示，L\*為25以上未達91、a\*為-3.0~+5.0、b\*為-6.0~+8.0之白色或灰色至黑色。

【請求項4】如請求項3之熔射用粉，其中稀土類元素係選自Y、Gd、Yb、La的1種以上。

【發明圖式】

圖 1

利用球磨坑法進行的  
黑色層厚度的推測



- d: 坑的深度
- D: 坑的直徑
- R: 球的半徑
- x: 與坑的一端的距離
- z: 深度

坑的深度是依照下式求得

$$d = D^2 / 8R$$

由與坑的一端的距離 x 可求得深度 z

$$z = d - R + [R^2 - (D/2 - x)^2]^{1/2}$$

圖 2

碳量與硬度、色彩的關係圖

