

(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2010-261069

(P2010-261069A)

(43) 公開日 平成22年11月18日(2010.11.18)

|                               |              |             |
|-------------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                  | F I          | テーマコード (参考) |
| <b>C 2 3 C</b> 4/18 (2006.01) | C 2 3 C 4/18 | 4 K O 3 1   |
| <b>C 2 3 C</b> 4/10 (2006.01) | C 2 3 C 4/10 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

|           |                              |          |                 |
|-----------|------------------------------|----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-111489 (P2009-111489) | (71) 出願人 | 000183266       |
| (22) 出願日  | 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)     |          | 住友大阪セメント株式会社    |
|           |                              |          | 東京都千代田区六番町6番地28 |
|           |                              | (71) 出願人 | 591282205       |
|           |                              |          | 島根県             |
|           |                              |          | 島根県松江市殿町1番地     |
|           |                              | (71) 出願人 | 599098747       |
|           |                              |          | 竹内電機株式会社        |
|           |                              |          | 兵庫県尼崎市次屋3丁目6-15 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100064908       |
|           |                              |          | 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        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶射膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】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とを兼ね備えた溶射膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の溶射膜は、酸化イットリウムと、導電性物質とを含有し、この導電性物質の含有率は4.0体積%以上かつ12.0体積%以下であり、この導電性物質は、イットリウム、ケイ素、アルミニウムの群から選択された1種または2種以上であり、粒界に偏析して網目状構造を形成している。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

導電性物質を 4 . 0 体積 % 以上かつ 12 . 0 体積 % 以下含有し、残部を酸化イットリウム及び不可避不純物としたことを特徴とする溶射膜。

**【請求項 2】**

前記導電性物質が粒界に偏析して網目状構造を形成していることを特徴とする請求項 1 記載の溶射膜。

**【請求項 3】**

前記導電性物質は、イットリウム、ケイ素、アルミニウムの群から選択された 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の溶射膜。

10

**【請求項 4】**

酸化イットリウムをアルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第 1 の熱プラズマにより加熱してその一部を溶融し、この一部が溶融した酸化イットリウムを基板上に堆積させて粗密な溶射膜を形成し、

次いで、酸化イットリウムと導電性物質とを含む混合物を、アルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第 2 の熱プラズマにより加熱して溶融し、この酸化イットリウムと導電性物質との溶融物を前記粗密な溶射膜上に堆積させて緻密な溶射膜を形成し、

次いで、この緻密な溶射膜から前記粗密な溶射膜及び前記基板を除去することを特徴とする溶射膜の製造方法。

**【請求項 5】**

20

前記緻密な溶射膜上に、酸化イットリウムをアルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第 3 の熱プラズマにより加熱してその一部が溶融した酸化イットリウムを堆積させて前記粗密な溶射膜より低密度の溶射膜を形成し、

次いで、前記緻密な溶射膜から、前記低密度の溶射膜、前記粗密な溶射膜及び前記基板を除去することを特徴とする請求項 4 記載の溶射膜の製造方法。

**【請求項 6】**

前記第 1 及び第 2 の熱プラズマ、前記第 3 の熱プラズマ、のうちいずれか一方または双方の圧力は、13 k P a 以上かつ 100 k P a 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の溶射膜の製造方法。

**【請求項 7】**

30

前記除去の際に水蒸気を含むガスを導入することを特徴とする請求項 4 ないし 6 のいずれか 1 項記載の溶射膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、溶射膜及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、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溶射膜及びその製造方法に関するものである。

**【背景技術】**

40

**【0002】**

従来、I C、L S I、V L S I 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や酸化イットリウム等の溶射皮膜が用いられている。

この様な溶射皮膜としては、金属、ガラス等のセラミックス等の基材の表面に形成された、熱放射性及び耐損傷性に優れた酸化イットリウムの黒色溶射皮膜が提案されている（特許文献 1）。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2005-256098号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、従来の酸化イットリウムの黒色溶射皮膜では、確かに、熱放射性及び耐損傷性には優れているものの、使用時に、この黒色溶射皮膜に剥がれ、腐食、目視が困難な微細なクラック（マイクロクラック）等が生じた場合、基材を構成している元素が拡散し、  
10 基材自体が破損または破壊する危険性があるという問題点があった。

また、この酸化イットリウムの黒色溶射皮膜は、酸化イットリウム自体が絶縁性であるから、導電性が要求される部分には用いることができないという問題点があった。

このように、例えば、半導体製造装置内の構成部材やエッチング電極等のような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及び導電性が要求される部材に対しては、従来の酸化イットリウムの黒色溶射皮膜では対応することが難しく、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と導電性とを兼ね備えた膜が要望されているが、いまだに実現していない。

【0005】

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とを兼ね備えた溶射膜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】

【0006】

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に着目し、この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保持したまま、さらに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。

【0007】

すなわち、本発明の溶射膜は、導電性物質を4.0体積%以上かつ12.0体積%以下含有し、残部を酸化イットリウム及び不可避不純物としたことを特徴とする。

【0008】

前記導電性物質が粒界に偏析して網目状構造を形成していることが好ましい。

前記導電性物質は、イットリウム、ケイ素、アルミニウムの群から選択された1種または2種以上であることが好ましい。

【0009】

本発明の溶射膜の製造方法は、酸化イットリウムをアルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第1の熱プラズマにより加熱してその一部を溶融し、この一部が溶融した酸化イットリウムを基板上に堆積させて粗密な溶射膜を形成し、次いで、酸化イットリウムと導電性物質とを含む混合物を、アルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第2の熱プラズマにより加熱して溶融し、この酸化イットリウムと導電性物質との溶融物を前記粗密な溶射膜上に堆積させて緻密な溶射膜を形成し、次いで、この緻密な溶射膜から前記粗密な溶射膜及び前記基板を除去することを特徴とする。

【0010】

前記緻密な溶射膜上に、酸化イットリウムをアルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第3の熱プラズマにより加熱してその一部が溶融した酸化イットリウムを堆積させて前記粗密な溶射膜より低密度の溶射膜を形成し、次いで、前記緻密な溶射膜から、前記低密度の溶射膜、前記粗密な溶射膜及び前記基板を除去することとしてもよい。

前記第1及び第2の熱プラズマ、前記第3の熱プラズマ、のうちいずれか一方または双方の圧力は、13kPa以上かつ100kPa以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

前記除去の際に水蒸気を含むガスを導入することが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の溶射膜によれば、導電性物質を4.0体積%以上かつ12.0体積%以下含有し、残部を酸化イットリウム及び不可避不純物としたので、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する耐食性を少しも損なうことなく、導電性を高めることができる。

【0012】

また、導電性物質を粒界に偏析させて網目状構造を形成すれば、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る。

10

【0013】

本発明の溶射膜の製造方法によれば、酸化イットリウムをアルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第1の熱プラズマにより加熱してその一部を溶融し、この一部が溶融した酸化イットリウムを基板上に堆積させて粗密な溶射膜を形成し、次いで、酸化イットリウムと導電性物質とを含む混合物を、アルゴン及び水素を含む混合ガスからなる第2の熱プラズマにより加熱して溶融し、この酸化イットリウムと導電性物質との溶融物を前記粗密な溶射膜上に堆積させて緻密な溶射膜を形成し、次いで、この緻密な溶射膜から前記粗密な溶射膜及び前記基板を除去するので、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優れると共に導電性にも優れた溶射膜を、既存の製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価かつ簡便に製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施形態の溶射膜の製造方法に用いられる溶射膜形成装置を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態の2層の溶射膜の製造方法を示す過程図である。

【図3】本発明の一実施形態の3層の溶射膜の製造方法を示す過程図である。

【図4】本発明の実施例1の2層の溶射膜の断面構造を示す走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

【図5】本発明の実施例1の $Y_2O_3$ -Y膜の表面を示す走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

30

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の溶射膜及びその製造方法を実施するための形態について説明する。

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。

【0016】

「溶射膜」

本実施形態の溶射膜は、酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）と、導電性物質とを含有してなる溶射膜である。

40

この溶射膜は、導電性物質を4.0体積%以上かつ12.0体積%以下、好ましくは4.0体積%以上かつ10.0体積%以下、さらに好ましくは4.0体積%以上かつ8.0体積%以下含有し、残部が酸化イットリウム及び不可避不純物であることが好ましい。

この導電性物質としては、イットリウム（Y）、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）の群から選択された1種または2種以上であることが好ましい。

【0017】

ここで、導電性物質の含有率を4.0体積%以上かつ12.0体積%以下と限定した理由は、含有率が4.0体積%未満では、導電性物質が少なすぎて、溶射膜に導電性を十分に付与することができず、したがって、良好な導電性を発現させることができないからであり、一方、含有率が12.0体積%を超えると、良好な導電性を発現させることはでき

50

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好ましくないからである。

【0018】

この溶射膜の密度は、理論密度の90%以上であることが好ましく、より好ましくは理論密度の92%以上、さらに好ましくは理論密度の95%以上である。

ここで、この溶射膜の密度を理論密度の90%以上とした理由は、密度が理論密度の90%を下回ると、膜中の微小な空孔や欠陥の量が多くなるために、膜質が低下することとなり、その結果、緻密な溶射膜を得ることができず、したがって、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が低下するからである。

【0019】

この溶射膜では、酸化イットリウムがマトリックス状の粒子を構成し、導電性物質が溶射膜を構成する酸化イットリウム粒子の粒界に偏析して網目状構造を形成している。

この場合、導電性物質が網目状構造の粒界に偏析することにより、この導電性物質が溶射膜中に網目状の連続した導電経路を形成することになり、したがって、導電性物質の含有率が低いにもかかわらず、ハロゲン系腐食性ガス及びこれらのプラズマに対する耐食性に優れると共に、優れた導電性を発現することとなる。

【0020】

この導電性物質は、マトリックスを構成する酸化イットリウム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、この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。

【0021】

本実施形態の溶射膜は、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、表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega / \square \sim 1 \times 10^6 \Omega / \square$ 程度の導電性を兼ね備えているので、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。

【0022】

「溶射膜の製造方法」

図1は、本実施形態の溶射膜の製造方法に用いられる溶射膜形成装置を示す断面図であり、図において、1はチャンバ、2はチャンバ1内に配置され基板4を支持する基板ホルダ、3はチャンバ1上部に設けられ基板4上に熱プラズマ5を形成するプラズマトーチである。

【0023】

基板ホルダ2は、基板4を支持するとともに所定の範囲内で移動しかつ回転させるためのもので、上下方向及び水平方向に移動可能かつ軸を中心として回転可能とされている。

この基板ホルダ2の上方には、熱プラズマ5から飛散した溶融/未溶融粒子が基板4上に堆積するのを防止し、かつ基板4の温度を所定の温度範囲に保持するための断熱板6が配置され、この断熱板6には基板4付近の温度を測定(モニタリング)するための熱電対7が設けられている。

【0024】

プラズマトーチ3は、熱プラズマ5を形成するトーチ11と、このトーチ11内に粉末原料、アルゴンガス、水蒸気等を導入するためのプローブ12と、このプローブ12にチューブ13を介して粉末原料を供給する粉末供給器14と、このプローブ12を固定する導入フランジ15と、このトーチ11に導入フランジ15を介してプラズマガスを供給するプラズマガス源16と、このプローブ12及びトーチ11を介してチャンバ1内にアルゴンガスを供給するアルゴンガス源17と、このプローブ12及びトーチ11を介してチャンバ1内に水蒸気をキャリアガスとともに供給する水蒸気源18と、トーチ11の外側に設けられたワークコイル19と、このワークコイル19に高周波電流を流す高周波電源20とを備えている。

そして、このチャンバ1の側壁に設けられた窓21の外側には、基板4上の熱プラズマ

10

20

30

40

50

5の温度を測定(モニタリング)するための放射温度計22が設けられている。

【0025】

次に、この溶射膜形成装置を用いて本実施形態の溶射膜を製造する方法について説明する。

ここでは、まず、2層の溶射膜の製造方法について説明し、次いで、3層の溶射膜の製造方法について説明する。

【0026】

(1) 2層の溶射膜の製造方法

まず、粉末供給器14に酸化イットリウムを所定量投入し、基板ホルダ2上に基板4を配置する。この酸化イットリウムは、粉末状または顆粒状であることが好ましい。

10

次いで、真空ポンプ(図示略)によりチャンバ1内を排気し、チャンバ1内が所定の圧力、例えば、1kPa以下に達したときに、プラズマガス源16からプラズマガス、例えばアルゴンガスをトーチ11内に導入する。そして、高周波電源20によりワークコイル19に高周波電流を流すと共にプラズマを点火させ、トーチ11及びチャンバ1内に熱プラズマ5を形成する。

【0027】

次いで、プラズマガス源16からアルゴン及び水素をそれぞれ所定の流量にてトーチ11内に導入し、このトーチ11内の雰囲気アルゴン及び水素を含む混合ガス雰囲気とする。アルゴン及び水素は、所定の体積比率となるように予め混合しておき、この混合ガスを所定の流量にてトーチ11内に導入することとしてもよい。

20

次いで、チャンバ1およびトーチ11内の圧力を徐々に上昇させて所定の圧力、例えば13kPa(約98Torr)以上かつ100kPa(約750Torr)以下とし、同時に、プレート電力(図示略)の出力を上げ、低いプレート電力にてトーチ11及びチャンバ1内に熱プラズマ5を発生させ、この熱プラズマ5により基板4を加熱する。

【0028】

次いで、基板4の温度が所定の温度、例えば酸化イットリウムの融点以下の温度領域である600~1000に達したならば、アルゴンガスをキャリアガスとしてプローブ12からトーチ11内に粉末状または顆粒状の酸化イットリウムを供給する。この酸化イットリウムは、プレート電力が低い状態であるから、熱プラズマ5中を通過した場合においても十分に溶融せず、一部が未溶融の状態のまま基板4上に堆積する。また、基板4の温度も酸化イットリウムの融点以下の温度であるから、一部が未溶融の状態の酸化イットリウムは溶融することなく堆積される。したがって、図2(a)に示すように、基板4上には、基板4との密着性が悪くかつその密度が理論密度の90%未満である粗密な溶射膜31が形成されることとなる。

30

【0029】

次いで、粉末供給器14に酸化イットリウムと導電性物質との混合物、すなわち酸化イットリウムと導電性物質との混合粉末または混合顆粒を所定量投入する。

この導電性物質としては、イットリウム、ケイ素、アルミニウムの群から選択された1種または2種以上の粉末または顆粒が好ましい。

【0030】

40

次いで、プレート電力を段階的に上げ、粗密な溶射膜31の温度が所定の温度、例えば導電性物質の融点以上の温度に達したならば、アルゴンガスをキャリアガスとしてプローブ12からトーチ11内に酸化イットリウムと導電性物質との混合粉末または混合顆粒を供給する。この酸化イットリウムと導電性物質との混合粉末または混合顆粒は、プレート電力が高い状態であるから、熱プラズマ5中を通過した際に導電性物質が十分に溶融し、酸化イットリウムと導電性物質が十分に溶融した溶融物となり、この酸化イットリウムと導電性物質との溶融物が粗密な溶射膜31上に堆積する。したがって、図2(b)に示すように、粗密な溶射膜31上には、理論密度の90%以上の高密度を有する酸化イットリウムと導電性物質とからなる緻密な溶射膜32が形成されることとなる。

【0031】

50

次いで、酸化イットリウムと導電性物質との混合粉末または混合顆粒の供給を停止し、プレート電力を段階的に下げて、緻密な溶射膜 3 2 の温度が導電性物質の融点以下の温度になったところで、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 1 2 からチャンバ 1 内に水蒸気を供給し、緻密な溶射膜 3 2 の表面を酸化する。次いで、チャンバ 1 内を冷却し、この緻密な溶射膜 3 2 が形成された基板 4 の温度を室内の温度まで下げる。この冷却過程では、緻密な溶射膜 3 2 と基板 4 との熱膨張差により、図 2 ( c ) に示すように、緻密な溶射膜 3 2 が粗密な溶射膜 3 1 共々基板 4 から剥離し、この緻密な溶射膜 3 2 及び粗密な溶射膜 3 1 からなる 2 層構造の溶射膜 3 3 となる。

#### 【 0 0 3 2 】

この冷却過程における冷却速度は、緻密な溶射膜 3 2 及び粗密な溶射膜 3 1 からなる 2 層構造の溶射膜 3 3 が基板 4 から熱膨張差により剥離することができればよく、特に制限はないが、例えば、酸化イットリウムと金属イットリウムとを含む溶射膜である場合、20 / 分 ~ 100 / 分程度である。

緻密な溶射膜 3 2 の温度が室温にまで下がった段階で、チャンバ 1 内を大気開放し、2 層構造の溶射膜 3 3 と、基板 4 を取り出す。以上により、基板 4 から独立した膜である緻密な溶射膜 3 2 及び粗密な溶射膜 3 1 からなる 2 層構造の溶射膜 3 3 が得られる。

さらに、この 2 層構造の溶射膜 3 3 から粗密な溶射膜 3 1 を切削や研削等により取り除けば、独立した 1 枚の溶射膜である緻密な溶射膜 3 2 が得られる。

#### 【 0 0 3 3 】

##### ( 2 ) 3 層の溶射膜の製造方法

粗密な溶射膜 3 1 上に緻密な溶射膜 3 2 を形成するまでは、上記の方法と全く同様である。

ここでは、粗密な溶射膜 3 1 上に緻密な溶射膜 3 2 を形成した後に、粉末供給器 1 4 に酸化イットリウムを所定量投入する。

#### 【 0 0 3 4 】

次いで、プレート電力を段階的に下げ、緻密な溶射膜 3 2 の温度が所定の温度、例えば導電性物質の融点以下の温度にまで降下したならば、アルゴンガスをキャリアガスとしてプローブ 1 2 からトーチ 1 1 内に粉末状または顆粒状の酸化イットリウムを供給する。この酸化イットリウムは、プレート電力が比較的低い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過する際に十分に溶融せず、一部が未溶融の状態のまま緻密な溶射膜 3 2 上に堆積する。したがって、図 3 ( a ) に示すように、緻密な溶射膜 3 2 上には、溶融が不十分で理論密度の 90 % 未満の酸化イットリウムからなる低密度の溶射膜 4 1 が形成されることとなる。

#### 【 0 0 3 5 】

次いで、酸化イットリウムの供給を停止し、プレート電力を段階的に下げて、低密度の溶射膜 4 1 の温度が導電性物質の融点以下の温度になったところで、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 1 2 からチャンバ 1 内に水蒸気を供給し、低密度の溶射膜 4 1 の表面を酸化する。次いで、チャンバ 1 内を冷却し、この低密度の溶射膜 4 1 が形成された基板 4 の温度を室内の温度まで下げる。この冷却過程では、溶射膜 3 1、3 2、4 1 と基板 4 との熱膨張差により、図 3 ( b ) に示すように、粗密な溶射膜 3 1、緻密な溶射膜 3 2 及び低密度の溶射膜 4 1 からなる 3 層構造の溶射膜 4 2 が基板 4 から剥離する。

#### 【 0 0 3 6 】

低密度の溶射膜 4 1 の温度が室温にまで下がった段階で、チャンバ 1 内を大気開放し、3 層構造の溶射膜 4 2 と、基板 4 を取り出す。以上により、基板 4 から独立した膜である粗密な溶射膜 3 1、緻密な溶射膜 3 2 及び低密度の溶射膜 4 1 からなる 3 層構造の溶射膜 4 2 が得られる。

さらに、この 3 層構造の溶射膜 4 2 から粗密な溶射膜 3 1 及び低密度の溶射膜 4 1 を切削や研削等により取り除けば、独立した 1 枚の溶射膜である緻密な溶射膜 3 2 が得られる。

#### 【 0 0 3 7 】

本実施形態の溶射膜によれば、酸化イットリウムと、イットリウム、ケイ素、アルミニウムの群から選択された１種または２種以上の導電性物質とを含有したので、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する耐食性を保持すると共に、導電性を高めることができる。

#### 【００３８】

本実施形態の溶射膜の製造方法によれば、基板４上に、粗密な溶射膜３１、緻密な溶射膜３２を順次成膜して２層構造の溶射膜３３とするか、粗密な溶射膜３１、緻密な溶射膜３２、低密度の溶射膜４１を順次成膜して３層構造の溶射膜４２とし、その後、チャンバ１内に水蒸気を供給し、緻密な溶射膜３２または低密度の溶射膜４１の表面を酸化するので、緻密な溶射膜３２及び粗密な溶射膜３１からなる２層構造の溶射膜３３、または粗密な溶射膜３１、緻密な溶射膜３２及び低密度の溶射膜４１からなる３層構造の溶射膜４２を、既存の製造装置に何ら変更を加えることなく、廉価かつ簡便に製造することができる。

10

さらに、この２層構造の溶射膜３３から粗密な溶射膜３１を切削や研削等により取り除くか、あるいは３層構造の溶射膜４２から粗密な溶射膜３１及び低密度の溶射膜４１を切削や研削等により取り除くことにより、独立した１枚の溶射膜である緻密な溶射膜３２を容易に得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【００３９】

以下、実施例１～１１及び比較例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。

20

#### 【００４０】

##### （実施例１）

図１に示す溶射膜形成装置を用いて、実施例１の溶射膜を作製した。

まず、基板として、外径１３０ｍｍ、内径９０ｍｍ、厚み４ｍｍのリング状カーボン（日本炭素工業株式会社製）を、溶射膜の原料として市販の粒径が４５μｍ以下の酸化イットリウム顆粒（日本イットリウム株式会社製）及び粒径が５００μｍ以下の金属イットリウム（日本イットリウム株式会社製）を、それぞれ用意し、この酸化イットリウム顆粒に金属イットリウムを、この金属イットリウムの含有率が３体積％となるように混合し、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物を作製した。

30

#### 【００４１】

次いで、上記の酸化イットリウム顆粒を粉末供給器１４に充填し、上記のリング状カーボンをチャンバ１内の基板ホルダ２上の所定位置に配置した。

次いで、真空ポンプ（図示略）によりチャンバ１内を排気し、チャンバ１内が１ｋＰａ以下になったことを確認した後に、アルゴンガス源１７からアルゴンガスをトーチ１１内に導入した。そして、高周波電源２０からワークコイル１９に高周波電流を通电してトーチ１１内にプラズマを点火させ、トーチ１１及びチャンバ１内に熱プラズマ５を発生させた。

#### 【００４２】

次いで、プラズマガス源１６から、アルゴンガス８０Ｌ／分、水素ガス１０Ｌ／分をトーチ１１及びチャンバ１内に供給し、このトーチ１１及びチャンバ１内の圧力を徐々に上げ、４０ｋＰａ（約３００Ｔorr）の圧力とした。

40

同時に、プレート電力を１５ｋＶＡまで上げ、トーチ１１及びチャンバ１内に発生させた熱プラズマ５を、基板ホルダ２上のリング状カーボンに当てて加熱した。ここでは、基板ホルダ２を、Ｘ軸方向（図１中の紙面に垂直な方向）の４５ｍｍ～６５ｍｍ間を水平方向に往復移動させながら、５５ｒｐｍの回転速度で回転させた。

#### 【００４３】

次いで、熱電対７（リング状カーボンからの距離が１０ｍｍ）でモニタリングしているリング状カーボンの表面温度が約６６０℃にまで上昇したら、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ１２から熱プラズマ５中に酸化イットリウム顆粒を２．７ｇ／分にて

50

供給し、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒をリング状カーボンの表面上に 4 . 5 分間溶射した。この溶射におけるプレート電力は低い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒は溶融が不十分な状態のままリング状カーボンの表面に堆積された。これにより、リング状カーボンの表面に、このリング状カーボンとの密着性が悪く、密度が理論密度の 7 5 % と低い粗密な溶射膜が形成された。

【 0 0 4 4 】

次いで、酸化イットリウム顆粒を 2 . 7 g / 分にて供給しながら、プレート電力を 1 分毎に 1 k V A ずつ上げて 3 0 k V A とした。このとき、粗密な溶射膜の温度は約 8 0 0 まで上昇した。

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給を停止し、上記の酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物を粉末供給器 1 4 に充填した。

次いで、この酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の供給を開始し、この供給量を 5 分間かけて 0 g / 分から 2 . 7 g / 分に調整した。

【 0 0 4 5 】

次いで、プレート電力を 1 分毎に 2 k V A ずつ段階的に上げて、4 0 k V A とし、同時に酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の熱プラズマ 5 中への供給量を 1 分毎に 0 . 0 6 g ずつ増加させ、この混合物の供給量を 3 . 0 g / 分とし、この状態を 1 0 0 分間保持した。

この状態でのプレート電力は高い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物は十分に溶融され、酸化イットリウム及び金属イットリウムの溶融物が粗密な溶射膜上に堆積された。これにより、粗密な溶射膜の表面に、密度が理論密度の 9 6 . 8 % と高い緻密な溶射膜が形成された。

【 0 0 4 6 】

次いで、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の供給を停止し、プレート電力を 5 分毎に 2 k V A ずつ下げて、緻密な溶射膜を徐冷した。この緻密な溶射膜の表面温度を熱電対 7 によりモニタリングしつつ、この表面温度が約 8 5 0 になったところで、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 1 2 からトーチ 1 1 及びチャンバ 1 内に水蒸気を含んだガスを供給し、緻密な溶射膜の表面の酸化を行った。この緻密な溶射膜の表面温度が約 3 0 0 になったところで、リング状カーボンと溶射膜との熱膨張率の違いから溶射膜はリング状カーボンから剥離した。

【 0 0 4 7 】

次いで、熱プラズマ 5 を消し、緻密な溶射膜の表面温度が室温 ( 2 5 ) にまで下がったときにチャンバ 1 内を大気開放し、溶射膜とリング状カーボンを取り出した。

以上のプロセスにより、 $Y_2O_3$  膜 ( 粗密な溶射膜 ) 及び  $Y_2O_3 - Y$  膜 ( 緻密な溶射膜 ) が積層された 2 層構造の自立体である溶射膜が得られた。

図 4 は、この溶射膜の断面構造を示す走査型電子顕微鏡 ( S E M ) 像であり、樹脂中に埋め込んだ溶射膜をダイヤモンドカッターにより切断して得られた断面である。

【 0 0 4 8 】

さらに、この  $Y_2O_3$  膜及び  $Y_2O_3 - Y$  膜が積層された 2 層構造の自立体である溶射膜から 2 0 m m × 2 0 m m × 2 m m の大きさの試験片を切り出し、この試験片の表面を走査型電子顕微鏡 ( S E M ) により観察した。

図 5 は、この試験片の  $Y_2O_3 - Y$  膜の表面を示す走査型電子顕微鏡 ( S E M ) 像であり、 $Y_2O_3$  粒子 ( 図中白色部分 ) の周囲の粒界 ( 図中黒色部分 ) にイットリウムが偏析し、ネットワーク構造を形成していることが分かる。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度 ( 相対密度 : % ) 、表面抵抗、体積抵抗を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

( 実施例 2 )

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を 4 体積 % とした以外は、実施例 1 に準じてリング状カーボンの表面に  $Y_2O_3$  膜 ( 粗密な溶射

10

20

30

40

50

膜)及び $Y_2O_3$ -Y膜(緻密な溶射膜)が形成された実施例2の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度(相対密度:%)、表面抵抗、体積抵抗を表1に示す。

【0050】

(実施例3)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を8体積%とした以外は、実施例1に準じてリング状カーボンの表面に $Y_2O_3$ 膜(粗密な溶射膜)及び $Y_2O_3$ -Y膜(緻密な溶射膜)が形成された実施例3の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度(相対密度:%)、表面抵抗、体積抵抗を表1に示す。

10

【0051】

(実施例4)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を10体積%とした以外は、実施例1に準じてリング状カーボンの表面に $Y_2O_3$ 膜(粗密な溶射膜)及び $Y_2O_3$ -Y膜(緻密な溶射膜)が形成された実施例4の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度(相対密度:%)、表面抵抗、体積抵抗を表1に示す。

【0052】

(実施例5)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を12体積%とした以外は、実施例1に準じてリング状カーボンの表面に $Y_2O_3$ 膜(粗密な溶射膜)及び $Y_2O_3$ -Y膜(緻密な溶射膜)が形成された実施例5の試料を作製した。

20

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度(相対密度:%)、表面抵抗、体積抵抗を表1に示す。

【0053】

(実施例6)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を13体積%とした以外は、実施例1に準じてリング状カーボンの表面に $Y_2O_3$ 膜(粗密な溶射膜)及び $Y_2O_3$ -Y膜(緻密な溶射膜)が形成された実施例6の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度(相対密度:%)、表面抵抗、体積抵抗を表1に示す。

30

【0054】

【表1】

|      | 金属イットリウムの含有率<br>(体積%) | 表面抵抗<br>( $\Omega/\square$ ) | 体積抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 相対密度<br>(%) |
|------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 実施例1 | 3                     | $5.6 \times 10^5$            | $6.2 \times 10^{10}$                 | 96.8        |
| 実施例2 | 4                     | 0.70                         | 6.3                                  | 96.5        |
| 実施例3 | 8                     | 0.25                         | 1.8                                  | 95.4        |
| 実施例4 | 10                    | 0.11                         | 0.8                                  | 94.2        |
| 実施例5 | 12                    | 0.01                         | 0.2                                  | 90.5        |
| 実施例6 | 13                    | 0.03                         | 0.08                                 | 88.6        |

40

【0055】

表1によれば、イットリウムの含有率が4体積%未満であると、体積抵抗が高く、十分な電気伝導性が発現せず、一方、イットリウムの含有率が12体積%を超えると、相対密度が90%より低くなることが分かった。

【0056】

50

## (実施例 7)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を 4 体積%とし、さらに、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の熱プラズマ 5 中への供給量を 3.0 g/分とした後に、チャンバ 1 内及びトーチ 11 内の圧力を 5 分毎に 5 kPa 下げて 30 kPa (約 218 Torr) とした以外は、実施例 1 に準じてリング状カーボンの表面に  $Y_2O_3$  膜 (粗密な溶射膜) 及び  $Y_2O_3$ -Y 膜 (緻密な溶射膜) が形成された実施例 7 の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度 (相対密度: %)、体積抵抗を表 2 に示す。

【0057】

10

## (実施例 8)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を 8 体積%とし、さらに、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の熱プラズマ 5 中への供給量を 3.0 g/分とした後に、チャンバ 1 内及びトーチ 11 内の圧力を 5 分毎に 5 kPa 下げて 30 kPa (約 218 Torr) とした以外は、実施例 1 に準じてリング状カーボンの表面に  $Y_2O_3$  膜 (粗密な溶射膜) 及び  $Y_2O_3$ -Y 膜 (緻密な溶射膜) が形成された実施例 8 の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度 (相対密度: %)、体積抵抗を表 2 に示す。

【0058】

20

## (実施例 9)

酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物中の金属イットリウムの含有率を 12 体積%とし、さらに、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の熱プラズマ 5 中への供給量を 3.0 g/分とした後に、チャンバ 1 内及びトーチ 11 内の圧力を 5 分毎に 5 kPa 下げて 30 kPa (約 218 Torr) とした以外は、実施例 1 に準じてリング状カーボンの表面に  $Y_2O_3$  膜 (粗密な溶射膜) 及び  $Y_2O_3$ -Y 膜 (緻密な溶射膜) が形成された実施例 9 の試料を作製した。

この試料の金属イットリウムの添加量、緻密な溶射膜の理論密度に対する密度 (相対密度: %)、体積抵抗を表 2 に示す。

【0059】

30

【表 2】

|      | 金属イットリウムの含有率<br>(体積%) | 体積抵抗<br>( $\Omega \cdot cm$ ) | 相対密度<br>(%) |
|------|-----------------------|-------------------------------|-------------|
| 実施例7 | 4                     | 1.70                          | 95.8        |
| 実施例8 | 8                     | 0.81                          | 96.5        |
| 実施例9 | 12                    | 0.11                          | 91.2        |

40

【0060】

表 2 と表 1 とを比較すると、イットリウムの含有率が等しい場合であっても、溶射時の圧力が低くなるほど、体積抵抗が低下することが分かった。

【0061】

## (実施例 10)

基板として、外径 260 mm、内径 200 mm、厚み 12 mm のリング状カーボン (日本炭素工業株式会社製) を、溶射膜の原料として市販の粒径が 38  $\mu m$  以上かつ 63  $\mu m$  以下の酸化イットリウム顆粒 (日本イットリウム株式会社製) 及び粒径が 500  $\mu m$  以下の金属アルミニウム (昭和アルミニウム株式会社製) を、それぞれ用意し、この酸化イットリウム顆粒に金属アルミニウムを、この金属アルミニウムの含有率が 6 体積%となるよ

50

うに混合し、酸化イットリウム及び金属アルミニウムの混合物を作製した。

【 0 0 6 2 】

次いで、上記の酸化イットリウム顆粒を粉末供給器 1 4 に充填し、上記のリング状カーボンをチャンバ 1 内の基板ホルダ 2 上の所定位置に配置した。

次いで、真空ポンプ（図示略）によりチャンバ 1 内を排気し、チャンバ 1 内が 1 k P a 以下になったことを確認した後に、アルゴンガス源 1 7 からアルゴンガスをトーチ 1 1 内に導入した。そして、高周波電源 2 0 からワークコイル 1 9 に高周波電流を通電してトーチ 1 1 内にプラズマを点火させ、トーチ 1 1 及びチャンバ 1 内に熱プラズマ 5 を発生させた。

【 0 0 6 3 】

次いで、プラズマガス源 1 6 から、アルゴンガス 8 0 L / 分、水素ガス 1 0 L / 分をトーチ 1 1 及びチャンバ 1 内に供給し、このトーチ 1 1 及びチャンバ 1 内の圧力を徐々に上げ、4 0 k P a（約 3 0 0 T o r r）の圧力とした。

同時に、プレート電力を 1 5 k V A まで上げ、トーチ 1 1 及びチャンバ 1 内に発生させた熱プラズマ 5 を、基板ホルダ 2 上のリング状カーボンに当てて加熱した。ここでは、基板ホルダ 2 を、X 軸方向（図 1 中の紙面に垂直な方向）の 1 0 0 m m ~ 1 3 0 m m 間を水平方向に往復移動させながら、1 2 0 r p m の回転速度で回転させた。

【 0 0 6 4 】

次いで、熱電対 7（リング状カーボンからの距離が 2 0 m m）でモニタリングしているリング状カーボンの表面温度が約 6 6 0 にまで上昇したら、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 1 2 から熱プラズマ 5 中に酸化イットリウム顆粒を 6 . 0 g / 分に供給し、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒をリング状カーボンの表面上に 3 分間溶射した。この溶射におけるプレート電力は低い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒は溶融が不十分な状態のままリング状カーボンの表面に堆積された。これにより、リング状カーボンの表面に、このリング状カーボンとの密着性が悪く、密度が理論密度の 8 5 % と低い粗密な溶射膜が形成された。

【 0 0 6 5 】

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給量を 1 分毎に 0 . 4 5 g ずつ増加させながら 7 . 6 g / 分にまで上げ、プレート電力を 1 分毎に 1 k V A ずつ上げて 2 0 k V A とし、次いで、酸化イットリウム顆粒の供給量を 7 . 6 g / 分に維持しながら、プレート電力を 1 分毎に 1 k V A ずつ上げて 3 0 k V A とした。粗密な溶射膜とこの過程により溶射膜の厚みは 0 . 7 m m 増加した。

【 0 0 6 6 】

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給を停止し、上記の酸化イットリウム及び金属アルミニウムの混合物を粉末供給器 1 4 に充填した。

次いで、この酸化イットリウム及び金属アルミニウムの混合物の熱プラズマ 5 への供給を開始し、この供給量を 5 分間かけて 0 g / 分から 4 . 2 g / 分に調整した。

【 0 0 6 7 】

次いで、プレート電力を 1 分毎に 2 k V A ずつ段階的に上げて 4 0 k V A とし、同時にチャンバ 1 内の圧力を 1 分毎に 2 k P a ずつ段階的に下げて 3 0 k P a（約 2 1 8 T o r r）の圧力とした。このとき、熱電対 7 で測定したリング状カーボンの表面温度は 1 0 1 0 にまで上昇していた。その後、この状態を 1 8 0 分間保持した。

この状態でのプレート電力は高い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム及び金属アルミニウムの混合物は十分に溶融され、酸化イットリウム及び金属アルミニウムの溶融物が粗密な溶射膜上に堆積された。これにより、粗密な溶射膜の表面に、厚みが 4 . 5 m m の緻密な溶射膜が形成された。

【 0 0 6 8 】

次いで、酸化イットリウム及び金属アルミニウムの混合物の供給を停止し、プレート電力を 1 0 分毎に 1 k V A ずつ下げて、緻密な溶射膜を徐冷した。この緻密な溶射膜の表面温度を熱電対 7 によりモニタリングしつつ、この表面温度が約 7 5 0 になったところで

10

20

30

40

50

、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 12 からトーチ 11 及びチャンバ 1 内に水蒸気を含んだガスを供給し、緻密な溶射膜の表面の酸化を行った。この緻密な溶射膜の表面温度が約 650 になったところで、リング状カーボンと溶射膜との熱膨張率の違いから溶射膜はリング状カーボンから剥離した。

#### 【0069】

次いで、熱プラズマ 5 を消し、緻密な溶射膜の表面温度が室温 (25 ) にまで下がったときにチャンバ 1 内を大気開放し、溶射膜とリング状カーボンを取り出した。

以上のプロセスにより、 $Y_2O_3$  膜 (粗密な溶射膜) 及び  $Y_2O_3 - Al$  膜 (緻密な溶射膜) が積層された 2 層構造の自立体である溶射膜が得られた。

#### 【0070】

次いで、この溶射膜の下面を 1 mm の厚みで研削して  $Y_2O_3$  膜を取り除き、厚み 4 . 2 mm の  $Y_2O_3 - Al$  膜からなる実施例 10 のリング状試料を得た。

このリング試料の金属アルミニウムの添加量、 $Y_2O_3 - Al$  膜の理論密度に対する密度 (相対密度: %)、体積抵抗を表 3 に示す。

#### 【0071】

#### 【表 3】

|       | 金属アルミニウム<br>の含有率<br>(体積%) | 体積抵抗<br>( $\Omega \cdot cm$ ) | 相対密度<br>(%) |
|-------|---------------------------|-------------------------------|-------------|
| 実施例10 | 6                         | 1.2                           | 96.0        |

10

20

30

40

50

#### 【0072】

表 3 によれば、金属アルミニウムにおいても、金属イットリウムと同等の特性を有することが分かった。

#### 【0073】

#### (実施例 11)

基板として、外径 260 mm、内径 200 mm、厚み 12 mm のリング状カーボン (日本炭素工業株式会社製) を、溶射膜の原料として市販の粒径が  $38 \mu m$  以上かつ  $63 \mu m$  以下の酸化イットリウム顆粒 (日本イットリウム株式会社製) 及び粒径が  $500 \mu m$  以下の金属イットリウム (日本イットリウム株式会社製) を、それぞれ用意し、この酸化イットリウム顆粒に金属イットリウムを、この金属イットリウムの含有率が 6 体積%となるように混合し、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物を作製した。

#### 【0074】

次いで、上記の酸化イットリウム顆粒を粉末供給器 14 に充填し、上記のリング状カーボンをチャンバ 1 内の基板ホルダ 2 上の所定位置に配置した。

次いで、真空ポンプ (図示略) によりチャンバ 1 内を排気し、チャンバ 1 内が 1 kPa 以下になったことを確認した後に、アルゴンガス源 17 からアルゴンガスをトーチ 11 内に導入した。そして、高周波電源 20 からワークコイル 19 に高周波電流を通電してトーチ 11 内にプラズマを点火させ、トーチ 11 及びチャンバ 1 内に熱プラズマ 5 を発生させた。

#### 【0075】

次いで、プラズマガス源 16 から、アルゴンガス 80 L / 分、水素ガス 10 L / 分をトーチ 11 及びチャンバ 1 内に供給し、このトーチ 11 及びチャンバ 1 内の圧力を徐々に上げ、40 kPa (約 300 Torr) の圧力とした。

同時に、プレート電力を 15 kVA まで上げ、トーチ 11 及びチャンバ 1 内に発生させた熱プラズマ 5 を、基板ホルダ 2 上のリング状カーボンに当てて加熱した。ここでは、基板ホルダ 2 を、X 軸方向 (図 1 中の紙面に垂直な方向) の 100 mm ~ 130 mm 間を水平方向に往復移動させながら、120 rpm の回転速度で回転させた。

## 【 0 0 7 6 】

次いで、熱電対 7（リング状カーボンからの距離が 20 mm）でモニタリングしているリング状カーボンの表面温度が約 660 にまで上昇したら、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 12 から熱プラズマ 5 中に酸化イットリウム顆粒を 6.0 g / 分に供給し、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒をリング状カーボンの表面上に 3 分間溶射した。この溶射におけるプレート電力は低い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒は溶融が不十分な状態のままリング状カーボンの表面に堆積された。これにより、リング状カーボンの表面に、このリング状カーボンとの密着性が悪く、密度が理論密度の 85 % と低い粗密な溶射膜が形成された。

## 【 0 0 7 7 】

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給量を 1 分毎に 0.45 g ずつ増加させながら 7.6 g / 分にまで上げ、プレート電力を 1 分毎に 1 kV A ずつ上げて 20 kV A とし、次いで、酸化イットリウム顆粒の供給量を 7.6 g / 分に維持しながら、プレート電力を 1 分毎に 1 kV A ずつ上げて 30 kV A とした。粗密な溶射膜とこの過程により溶射膜の厚みは約 0.7 mm 増加した。

## 【 0 0 7 8 】

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給を停止し、上記の酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物を粉末供給器 14 に充填した。

次いで、この酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の熱プラズマ 5 への供給を開始し、この供給量を 5 分間かけて 0 g / 分から 4.2 g / 分に調整した。

## 【 0 0 7 9 】

次いで、プレート電力を 1 分毎に 1 kV A ずつ段階的に上げて 40 kV A とし、同時にチャンバ 1 内の圧力を 1 分毎に 2 kPa ずつ段階的に下げて 30 kPa（約 218 Torr）の圧力とした。このとき、熱電対 7 で測定したリング状カーボンの表面温度は 1010 にまで上昇していた。その後、この状態を 180 分間保持した。

この状態でのプレート電力は高い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物は十分に溶融され、酸化イットリウム及び金属イットリウムの溶融物が粗密な溶射膜上に堆積された。これにより、粗密な溶射膜の表面に、厚みが約 4.5 mm の  $Y_2O_3$  - Y 膜（緻密な溶射膜）が形成された。

## 【 0 0 8 0 】

次いで、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の供給を続けながら、プレート電力を 1 分毎に 1 kV A ずつ段階的に下げて 30 kV A とし、同時にチャンバ 1 内の圧力を 1 分毎に 1 kPa ずつ段階的に上げて 40 kPa（約 300 Torr）の圧力とした。

次いで、酸化イットリウム及び金属イットリウムの混合物の供給を停止し、上記の酸化イットリウム顆粒を粉末供給器 14 に充填した。

次いで、この酸化イットリウム顆粒の熱プラズマ 5 への供給を開始し、この供給量を 5 分間かけて 0 g / 分から 4.6 g / 分に調整した。

## 【 0 0 8 1 】

次いで、プレート電力を 1 分毎に 0.5 kV A ずつ段階的に下げて 20 kV A とした。このとき、熱電対 7 で測定した緻密な溶射膜の表面温度は 700 であった。次いで、この状態にて 45 分間溶射を行った。これにより、溶射膜の厚みは約 1.0 mm 増加した。

この溶射におけるプレート電力は低い状態であるから、熱プラズマ 5 中を通過した酸化イットリウム顆粒は溶融が不十分な状態のまま緻密な溶射膜上に堆積された。よって、密度が理論密度の 89 % 程度の  $Y_2O_3$  膜（低密度の溶射膜）が形成された。

## 【 0 0 8 2 】

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給を停止し、プレート電力を 10 分毎に 1 kV A ずつ段階的に下げて、この低密度の溶射膜の表面温度を熱電対 7 によりモニタリングしつつ、この表面温度が約 750 になったところで、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ 12 からトーチ 11 及びチャンバ 1 内に水蒸気を含んだガスを供給し、この低密度

10

20

30

40

50

の溶射膜の表面の酸化を行った。この低密度の溶射膜の表面温度が約 650 になったところで、リング状カーボンと溶射膜との熱膨張率の違いから溶射膜はリング状カーボンから剥離した。

【0083】

次いで、熱プラズマ 5 を消し、低密度の溶射膜の表面温度が室温 (25 ) にまで下がったときにチャンバ 1 内を大気開放し、溶射膜とリング状カーボンを取り出した。

以上のプロセスにより、 $Y_2O_3$  膜 (粗密な溶射膜)、 $Y_2O_3 - Y$  膜 (緻密な溶射膜) 及び  $Y_2O_3$  膜 (低密度の溶射膜) が積層された 3 層構造の自立体である溶射膜が得られた。

【0084】

次いで、この溶射膜の両面をそれぞれ 1 mm の厚みで研削して両面それぞれの  $Y_2O_3$  膜を取り除き、厚み 4.2 mm の  $Y_2O_3 - Y$  膜 (緻密な溶射膜) からなる実施例 11 のリング状試料を得た。

このリング試料の金属イットリウム の添加量、 $Y_2O_3 - Y$  膜の理論密度に対する密度 (相対密度: %)、体積抵抗を表 4 に示す。

【0085】

【表 4】

|       | 金属イットリウム<br>の含有率<br>(体積%) | 体積抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 相対密度<br>(%) |
|-------|---------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 実施例11 | 6                         | 1.2                                  | 96.0        |

【0086】

さらに、この  $Y_2O_3$  膜 (粗密な溶射膜)、 $Y_2O_3 - Y$  膜 (緻密な溶射膜) 及び  $Y_2O_3$  膜 (低密度の溶射膜) が積層された 3 層構造の自立体である溶射膜から 20 mm × 20 mm × 2 mm の大きさの試験片を切り出し、この試験片の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、 $Y_2O_3$  粒子の周囲の粒界層にイットリウムが偏析し、ネットワーク構造を形成していることが分かった。

【0087】

(比較例)

基板として、外径 130 mm、内径 90 mm、厚み 4 mm のリング状カーボン (日本炭素工業株式会社製) を、溶射膜の原料として市販の粒径が 38  $\mu\text{m}$  以上かつ 63  $\mu\text{m}$  以下の酸化イットリウム顆粒 (日本イットリウム株式会社製) を、それぞれ用意した。

【0088】

次いで、上記の酸化イットリウム顆粒を粉末供給器 14 に充填し、上記のリング状カーボンをチャンバ 1 内の基板ホルダ 2 上の所定位置に配置した。

次いで、真空ポンプ (図示略) によりチャンバ 1 内を排気し、チャンバ 1 内が 1 kPa 以下になったことを確認した後に、アルゴンガス源 17 からアルゴンガスをトーチ 11 内に導入した。そして、高周波電源 20 からワークコイル 19 に高周波電流を通电してトーチ 11 内にプラズマを点火させ、トーチ 11 及びチャンバ 1 内に熱プラズマ 5 を発生させた。

【0089】

次いで、プラズマガス源 16 から、アルゴンガス 80 L / 分、水素ガス 10 L / 分をトーチ 11 及びチャンバ 1 内に供給し、このトーチ 11 及びチャンバ 1 内の圧力を徐々に上げ、40 kPa (約 300 Torr) の圧力とした。

同時に、プレート電力を 15 kVA まで上げ、トーチ 11 及びチャンバ 1 内に発生させた熱プラズマ 5 を、基板ホルダ 2 上のリング状カーボンに当てて加熱した。ここでは、基板ホルダ 2 を、X 軸方向 (図 1 中の紙面に垂直な方向) の 45 mm ~ 65 mm 間を水平方

向に往復移動させながら、55rpmの回転速度で回転させた。

【0090】

次いで、プレート電力をさらに上げて40kVAとし、熱プラズマ5によりリング状カーボンを加熱した。このリング状カーボンの表面温度は約900℃になった。

次いで、アルゴンガスをキャリアガスとして、プローブ12から熱プラズマ5中に酸化イットリウム顆粒を3.7g/分にて供給し、熱プラズマ5中を通過した酸化イットリウム顆粒をリング状カーボンの表面上に85分間溶射した。この溶射におけるプレート電力は高い状態であるから、熱プラズマ5中を通過した酸化イットリウム顆粒は十分に溶融した状態となり、したがって、リング状カーボンの表面には緻密な溶射膜が形成された。

【0091】

次いで、酸化イットリウム顆粒の供給を停止し、プレート電力を5分毎に1kVAずつ段階的に下げて、この緻密な溶射膜及びリング状カーボンの温度を徐々に下げた。その後、熱プラズマ5を消し、この緻密な溶射膜及びリング状カーボンの温度が室温(25℃)にまで下がったときにチャンバ1内を大気開放し、溶射膜とリング状カーボンを取り出した。

この溶射膜の表面には多数のクラックが生じていたが、この溶射膜とリング状カーボンとの接合が強く、この溶射膜をリング状カーボンから剥離することは容易ではなかった。

【0092】

また、この溶射膜及びリング状カーボンをチャンバ1内から取り出した際に腐食臭を感じたが、この腐食臭は、溶射膜とリング状カーボンとの界面付近に生成していると考えられるイットリウムカーバイドが大気中の水分と反応し、アセチレンとイットリアが生成したものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の溶射膜は、酸化イットリウムと、導電性物質とを含有したことにより、この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保持したまま、さらに導電性を付与することができたものであるから、半導体製造装置内の構成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。

【符号の説明】

【0094】

- 1 チャンバ
- 2 基板ホルダ
- 3 プラズマトーチ
- 4 基板
- 5 熱プラズマ
- 6 断熱板
- 7 熱電対
- 31 粗密な溶射膜
- 32 緻密な溶射膜
- 33 2層構造の溶射膜
- 41 低密度の溶射膜
- 42 3層構造の溶射膜

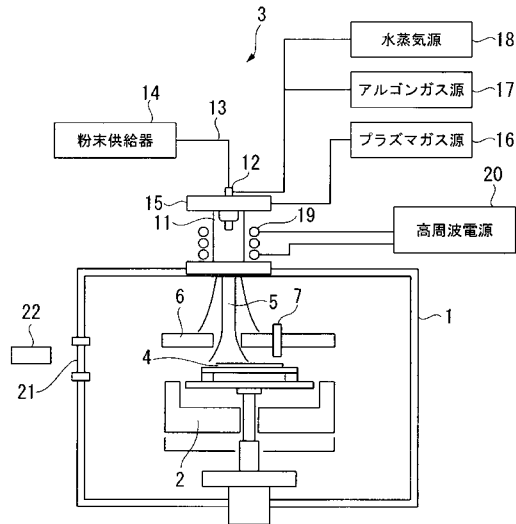
10

20

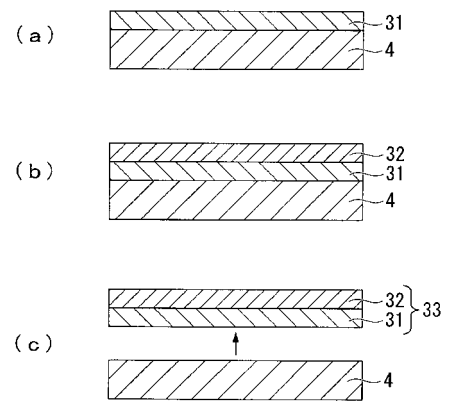
30

40

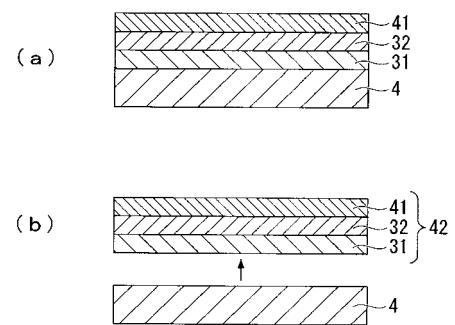
【図 1】



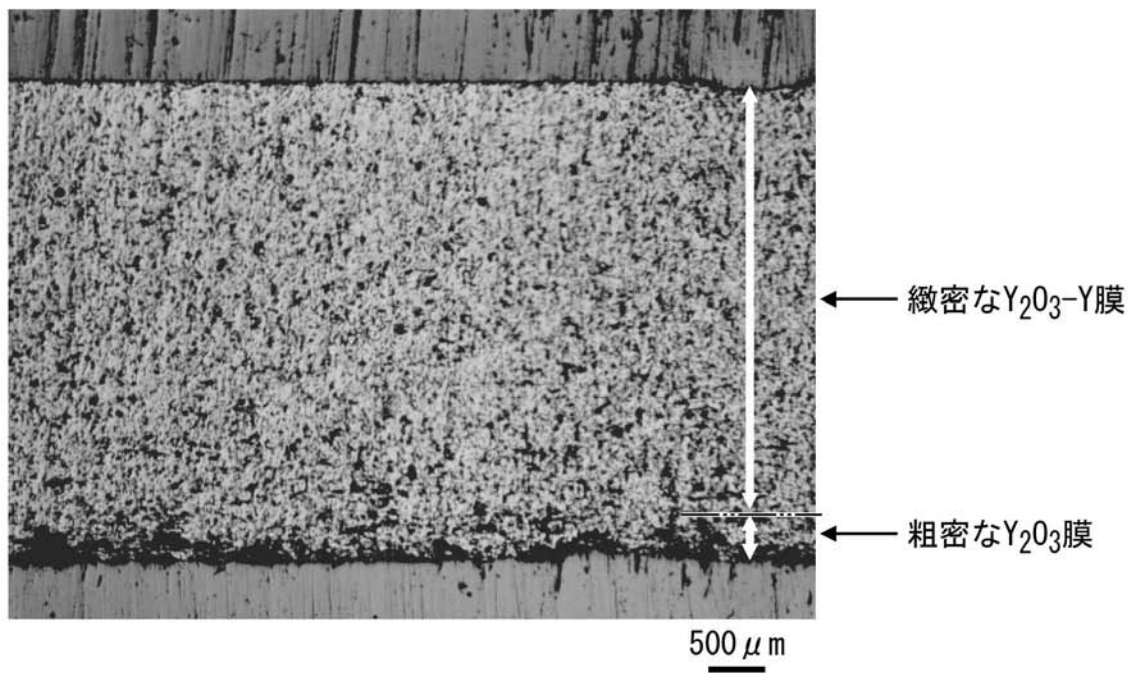
【図 2】



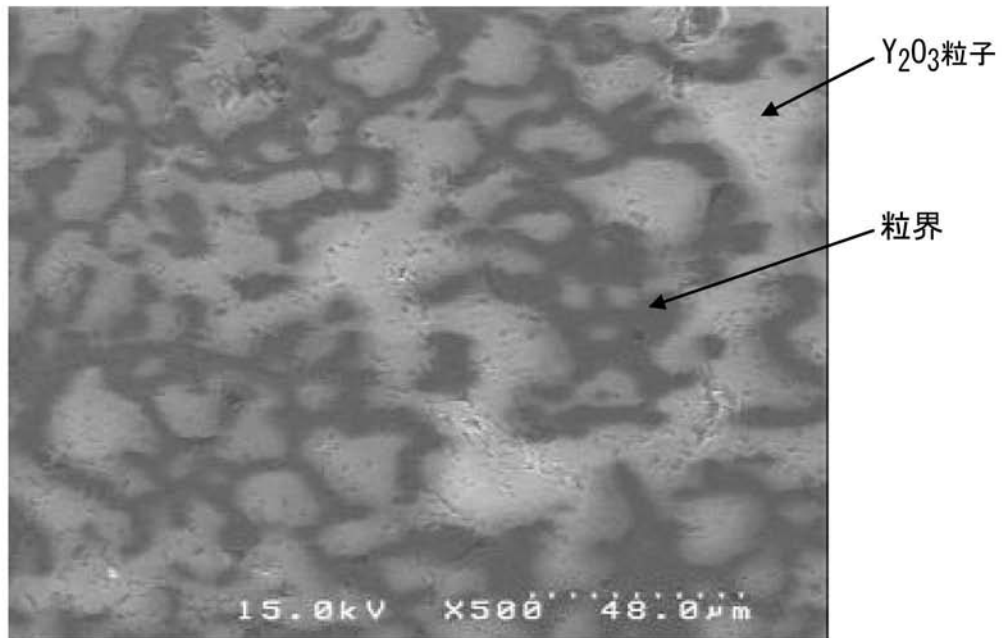
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 小西 幹郎

東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内

(72)発明者 江木 俊雄

島根県松江市北陵町 1 番地 島根県産業技術センター内

(72)発明者 金山 信幸

島根県松江市北陵町 1 番地 島根県産業技術センター内

(72)発明者 田中 暁巳

兵庫県尼崎市次屋 3 丁目 1 1 - 2 3 竹内電機株式会社内

F ターム(参考) 4K031 AA04 AB03 AB04 AB05 AB09 CB10 CB12 CB14 CB31 CB42

DA04 EA01 EA03 EA07 EA08 EA09 EA10 EA12 FA13