

發明專利說明書

200416294

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93101872

※申請日期：93 年 01 月 28 日

※IPC 分類：C23C 14/34

壹、發明名稱：

(中) 耐腐蝕性之構件及其製造方法

(外) 耐蝕性部材及びその製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東曹股份有限公司

(英) TOSOH CORPORATION

代表人：(中) 1. 土屋隆

(英)

地 址：(中) 日本國山口縣周南市開成町四五六〇番地

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 阿部昌則

(英) ABE, MASANORI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市旭區笹野台四一一六-五-一〇三

(英)

2. 姓 名：(中) 高橋小彌太

(英) TAKAHASHI, KOYATA

地 址：(中) 日本國神奈川縣相模原市大野台二-一三-一七

(英)

3. 姓 名：(中) 新井一喜

(英) ARAI, KAZUYOSHI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市青葉區藤丘一-一九-二九-一〇一

(英) 日本国神奈川県横浜市青葉区藤が丘 1-19-29-101

4. 姓 名：(中) 高畑努

(英) TAKAHATA, TSUTOMU

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市青葉區茜台一-四-五

(英) 日本国神奈川県横浜市青葉区あかね台 1 - 4 - 5

5. 姓 名：(中) 橋本真吉

(英) HASHIMOTO, SHINKICHI

地 址：(中) 日本國神奈川県相模原市南橋本三 - 三 - 一六

(英)

6. 姓 名：(中) 向後雅則

(英) KOHGO, MASANORI

地 址：(中) 日本國神奈川県藤沢市川名八八八 - 二 - 六〇八

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/01/28 ; 2003-018634 ☒ 有主張優先權

(英) 日本国神奈川県横浜市青葉区あかね台 1 - 4 - 5

5. 姓 名：(中) 橋本真吉

(英) HASHIMOTO, SHINKICHI

地 址：(中) 日本國神奈川県相模原市南橋本三 - 三 - 一六

(英)

6. 姓 名：(中) 向後雅則

(英) KOHGO, MASANORI

地 址：(中) 日本國神奈川県藤沢市川名八八八 - 二 - 六〇八

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/01/28 ; 2003-018634 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於半導體等製造的 CVD 裝置、電漿處理裝置（電漿蝕刻裝置）之構件，特別對腐蝕性氣體或電漿的耐腐蝕性高且耐熱强度高之構件。

【先前技術】

於半導體的製造步驟之電漿蝕刻、CVD 裝置的清洗用途上，大多使用腐蝕性氣體。於該等腐蝕性氣體，係使用氟系、氯系等氣體。氟系氣體，係使用 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CHF_3/CF_4 、 SF_6 等（參照例如日本公開專利特開 2000-223430 號公報）、氯系氣體則使用 Cl_2 、 BCl_3 、 CCl_4 等（參照彼得斯著“電漿蝕刻化學：未揭露的事實”（L. Peters, “Plasma Etch Chemistry: The Untold Story”, Semic. Intl., 15(6), 66(1992)））。更進一步，亦有提案使用 HF 、 F_2 、 NF_3 （參照例如日本公開專利特開 2000-223430 號公報、特開 2000-248363 號公報以及特開平 05-090180 號公報）。

使用如此腐蝕性氣體之裝置的容器、內壁、構件等，接觸上述氣體或包含上述氣體的電漿之部分，係使用石英、氧化鋁、氮化鋁等陶瓷或鋁、不鏽鋼等的金屬。但是，該等構件與氟系氣體反應，生成氟化物，在裝置內成為粒子產生的原因，產生構件於短時間內消耗的問題。

例如石英的構件與氟系氣體反應，生成 SiF_4 昇華而消耗。而且，對氧化鋁、氮化鋁等陶瓷燒結體，鋁的氟化

(2)

物 AlF_3 難以昇華，在構件的晶界、氣孔選擇性地進行腐蝕。

作為解決上述問題之方法，已有提案在含氧化鎂、氧化矽之鋁陶瓷的表面，其開氣孔率為 0.3% 以下的燒結體（參照例如日本公開專利特開平 11-278919 號公報）。但是，即使是如此之燒結體，也無法避免在晶界的腐蝕，由於該結晶粒子的脫落。無法避免粒子的產生。

作為無晶界控制粒子產生的方法，有提案使用包含具耐腐蝕性之 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 、 BaO 等的非晶系玻璃材料（參照例如日本公開專利特開 2002-121047 號公報）。而且，亦有提案於石英添加 0.1~20 重量%金屬氧化物的玻璃原材料（參照例如日本公開專利特開 2002-137927 號公報）。但是，該等耐腐蝕性的玻璃，除價格高，且在半導體製程安定性良好使用時耐熱性不足，作為用於半導體製程之容器、構件，可使用部分受限制。

另一方面，為保護基材由習知技術於基材表面形成熱噴鍍膜，考慮使用將上述耐腐蝕性玻璃熱噴鍍於具耐熱強度的基材上包覆知情事。但是，習知的熱噴鍍技術，因有形成玻璃的熱噴鍍膜的困難，藉由習知的熱噴鍍形成的保護膜，主要使用金屬或陶瓷。

關於玻璃材質的熱噴鍍之先前技術，例如已揭露之形成玻璃的熱噴鍍膜用以防止印刷用金屬滾筒的腐蝕（參照例如日本公開專利特開昭 64-13324 號公報、特開平 4-99259 號公報、特開平 11-124663 號公報）。但是，習知

(3)

用於玻璃的熱噴鍍之玻璃，其軟化點係比 1000°C 低，若使用軟化點超過 1000°C 之玻璃，附著性差、氣孔率增加，無法得到均勻的熱噴鍍膜。（參照例如日本公開專利特開昭 64-13324 號公報）而且，因底層與氧化物的玻璃間密著性差，必須有金屬熱噴鍍膜作為基材熱噴鍍面的底塗（底層處理）（參照例如日本公開專利特開平 4-99259 號公報）。

亦即，向來玻璃的熱噴鍍膜於氧化物上無法密著性良好的形成係為常識，具 1000°C 以上的高軟化點的玻璃，密著性良好地熱噴鍍於基材的技術不存在，特別是於含玻璃之氧化物上密著性良好地熱噴鍍的技術不存在。而且，在形成低軟化點的玻璃熱噴鍍膜，已揭露溫度管理的重要，習知的溫度管理，係使基材的溫度在玻璃的軟化點以上，僅熔融熱噴鍍的玻璃原料為目的（參照例如日本公開特開平 11-124663 號公報）。

而且，受電漿蝕刻侵蝕的部分以外，堆積的氟系聚合物、光阻等被蝕刻的物質再堆積所形成的膜，反覆進行蝕刻逐漸變厚之膜狀物質剝離而導致發塵，因污染成膜基板，產生保養頻率多的問題。

如以上之說明，在半導體製程，使用電漿之步驟有因構件的腐蝕發生粒子、伴隨污染製品、良率降低的問題。而且雖有提案抑制如此問題之耐腐蝕性玻璃，但耐腐蝕性玻璃價格高且耐熱強度不足，限制可使用的用途。而且即使欲將如此的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍於耐熱構件上，但並沒

(4)

有將高軟化點的耐腐蝕性玻璃密著性良好地熱噴鍍於基材上之技術。且用於成膜裝置或電漿處理裝置，防止由於附著於裝置內構件的膜狀物質的剝離之塵粒（異物）、粒子的產生，亦為本發明的技術領域之極重要的課題。

【發明內容】

本發明人等，有鑑於上述之現狀，專心檢討所得之結果，發現元素週期表 2a 族、3a 族、以及 4a 族所成群的元素，至少包含其中一元素之耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，特別是該玻璃係至少包含一元素選自元素週期表 2a 族、3a 族、以及 4a 族所成群的元素之矽酸鋁玻璃或矽酸鋅玻璃的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，熱噴鍍於基材所構成的構件，對於腐蝕性氣體或含腐蝕性氣體的電漿，耐腐蝕性特別高，且使用作為被加熱的零件，亦具有充分的耐熱強度。而且，該耐腐蝕構件，比同一組成的塊狀玻璃構件對腐蝕性氣體或電漿具較高的腐蝕性。再者，軟化點超過 1000℃ 的耐腐蝕性玻璃密著性良好地熱噴鍍於基材上，不僅熱噴鍍溫度需高於熱噴鍍原料的軟化點以上，在基材的最表面熔融的溫度下，進行熱噴鍍特別有效，又若於基材上形成含 SiO₂ 的玻璃熱噴鍍膜之中間層上，熱噴鍍耐腐蝕性玻璃時，發現基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜之間密著性良好。更進一步，本發明人等發現，在鋁或鋅以及 2a 族、3a 族、以及 4a 族的元素之中至少一濃度低的球狀突起層形成之耐腐蝕性構件，由於堆積於耐腐蝕性構件表面的膜狀

(5)

物質的剝離而產生的發塵的情形極少，因此完成本發明。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明的耐腐蝕性構件。

本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，必須為非晶質玻璃。若耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜為結晶質，在腐蝕性氣體環境下，於晶界選擇性地蝕刻，因結晶粒脫落而導致粒子發生的原因。耐腐蝕性玻璃是否為非晶質，將熱噴鍍膜以 X 光線繞射評價時，利用是否可觀測到結晶性繞射峰來確認。

本發明的耐腐蝕性構件之耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的組成，包含至少一種選自元素週期表 2a 族、3a 族、以及 4a 族所成群的元素。此處，所謂 2a 族係指 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 的鹼土族金屬元素，3a 族係指 Sc、Y、以及鑷元素，4a 族係指 Ti、Zr、Hf。包含 2a 族、3a 族、以及 4a 族元素的玻璃，與腐蝕性氣體或其電漿的反應性低，即使產生與腐蝕性氣體中氟反應，其生成物亦屬高沸點化合物，具有抑制電漿、腐蝕性氣體蝕刻的效果。

本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，在包含上述元素之非晶質玻璃之中，特別以矽酸鋁玻璃或矽酸鋯玻璃較佳。包含於矽酸鋁玻璃或矽酸鋯玻璃之鋁、鋯，因與上述的 2a 族、3a 族元素相同，與氟只會形成高沸點的化合物，具有抑制氟系電漿、腐蝕性氣體蝕刻的效果。

用於本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的玻璃，在上述

(6)

組成中，特別以包含 Y、La、Ce 中至少一個以上之矽酸鋁玻璃或矽酸鋯玻璃較佳。

本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的組成，係除氧以外的金屬元素的原子比，2a 族、3a 族、以及 4a 族元素在 1~30 原子%，Si 元素在 20~99 原子%的範圍較佳。特別在矽酸鋁玻璃的情況，Si 元素在 20~98 原子%，Y、La、Ce 元素在 1~30 原子%，以及 Al 元素在 1~50 原子%的範圍較佳。其中，特別是各金屬元素的原子比（Si：Al：3a 族）係具備在連結 70：20：10、50：20：30、30：40：30、30：50：20、45：50：5、70：50：5 各點的範圍內之組成較佳。該範圍表示於圖 1。

而且，在矽酸鋯玻璃的情況，Si 元素在 20~98 原子%，Y、La、Ce 元素在 1~30 原子%，以及 Zr 元素在 1~50 原子%的範圍較佳。其中，特別是各金屬元素的原子比（Si：Zr：3a 族）係具備在連結 70：25：5、70：10：20、50：20：30、30：40：30、30：50：20、45：50：5 各點的範圍內之組成較佳。該範圍表示於圖 2。

再者，其中特別是各金屬元素的原子比（Si：Zr：3a 族）係具備在連結 70：25：5、70：10：20、50：22：28、30：42：28、30：50：20、45：50：5 各點的範圍內之組成較佳。

又在包含 2a 族的矽酸鋯玻璃的情況，各金屬元素的原子比（Si：Zr：3a 族）係具備在連結 70：25：5、45：25：30、30：40：30、30：50：20、50：45：5 各點的範

(7)

圍內之組成較佳。該範圍表示於圖 3。於上述組成範圍，係玻璃安定範圍，難以結晶化。另一方面，組成在該等範圍之外，Al 或 Zr 以及 2a 族或 3a 族元素的濃度變高時，玻璃易結晶化，形成晶界、氣孔，因此進行腐蝕，容易成為粒子產生的原因。再者，耐腐蝕性玻璃熱噴鍍包覆膜的熱膨脹率增大，耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜容易從基材剝離。而且，Al 或 Zr 以及 2a 族或 3a 族元素的濃度變低時，熱噴鍍時熱噴鍍粉末變得難以熔融，熱噴鍍膜中易成為包含許多氣孔。從該氣孔進行腐蝕，容易成為粒子產生的原因。

用於本發明的上述玻璃，由於其組成差別，軟化點係在 1000~1700℃ 的範圍，比習知所用玻璃之軟化點高。

用於本發明的基材並無特別限制。使用石英玻璃、派拉斯玻璃 (pyrex) 等的耐熱玻璃、不鏽鋼、英高鎳 (Inconel) 等的金屬、莫來石 (mullite) 等的陶瓷等，耐熱强度高者、導熱性高者較佳。

使用的基材表面，表面粗糙度 Ra 為 1~50 μm 較佳。因表面粗糙度 1~50 μm ，提高耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜與基材的密著性。表面粗糙度 Ra 不到 1 μm ，於基材上難以均勻包覆耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜。另一方面，表面粗糙度 Ra 超過 50 μm ，難以使耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜表面平滑，難以抑制電漿、腐蝕性氣體的蝕刻。

本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的厚度，無特別限制，以 0.01 mm~3 mm，特別以 0.01~0.5 mm 較佳。若耐腐

(8)

蝕性玻璃熱噴鍍膜的厚度比該等還厚，因與基材的熱膨脹率的差異，容易產生耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜龜裂、剝離，另一方面，若不到 1 mm，不足作為保護膜。耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的厚度，可利用顯微鏡觀察構件的剖面，將構件的剖面以 EPMA (X 光線微分析儀) 分析構成元素的組成等方式確認。

本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的表面粗糙度 Ra 為 0.01~5 μm ，特別以不到 2 μm 者較佳。若耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的表面平滑度變差，於耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜表面形成突起形狀，特別是邊緣部分選擇性地被電漿或腐蝕性氣體蝕刻，容易產生粒子。

本發明的耐腐蝕性構件，係於基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜之間具備包含軟化點 1500℃ 以上的 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層特別佳。基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，由於熱膨脹率相異，用於高溫的情況，於基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜接合面產生應力，而有易剝離的情形。此處，因於基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜之間施以含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜層的中間層，緩和應力，即使在高溫使用構件，可維持基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜間的密著性。而且，在玻璃的熱噴鍍，熔融被熱噴鍍的玻璃原料，於基板上捲入熱噴鍍氣體易產生氣泡，若有包含軟化點 1500℃ 以上的 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層存在，耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜朝該中間層一部分熔融，熱噴鍍膜變得容易堆積，防止氣泡混入，形成緻密地耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜。

(9)

本發明的耐腐蝕性構件，係由基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜、或基材與含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層以及耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜所組成，本發明不僅只是該等層合，於各個界面，形成熔融之熔融層較佳。利用噴砂等表面粗糙之基材上，不形成熔融層而層合耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的情況，朝粗糙基材表面咬入耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，可得某種程度的密著性，用於高溫時，因基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的熱膨脹率相異，容易剝離。本發明的構件，於表面粗糙度 R_a 為 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 的基材表面，不僅咬入耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，由於在界面形成熔融層可得高的密著性。

上述熔融層的厚度，無特別限制，以 $10\sim 500\ \mu\text{m}$ 較佳。若熔融層的厚度不到 $10\ \mu\text{m}$ ，發現其密著性不足，若在 $500\ \mu\text{m}$ 以上，具耐腐蝕性的部分的厚度變薄，不適合。

上述熔融層的形成，在耐腐蝕性構件的剖面，耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜與基材、或含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層的接合面，利用 EPMA 之組成分析得以確認。形成熔融層的情況，可確認該熔融層屬於耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜與基材哩兩者的組成元素。

本發明的耐腐蝕性構件，並非只是耐腐蝕性玻璃與基材之組合，係比習知塊狀耐腐蝕性玻璃構件對腐蝕性氣體或電漿之耐腐蝕性更高。於習知塊狀耐腐蝕性玻璃構，其耐腐蝕性不均勻。不均勻的原因雖不明確，例如在塊狀構件，為使構件的表面平滑，必須研磨加工，玻璃表面容易

(10)

因研磨加工而產生缺陷，而從該缺陷為起點進行腐蝕。相對地，本發明的耐腐蝕性構件，表面的平滑化僅以熱噴鍍火焰加熱，不會產生因機械加工成為腐蝕的起點之缺陷，故可發揮超過塊狀構件的性能。而且，本發明的耐腐蝕性構件，特別是使用導熱性高的基材時，因促進耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜表面的熱擴散，可抑制該耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的腐蝕反應。再者，習知的塊狀玻璃，於使用原子量大的 3a 族元素等，玻璃熔融中 3a 族元素容易沈澱，難以使其組成均勻，容易產生成為腐蝕起點之不均勻組成的部分。因此，本發明的方法，在耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的厚度範圍內，於充分熔融狀態下形成耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，使不均勻組成產生困難。

然後，說明本發明的耐腐蝕性構件的製造方法。

本發明的耐腐蝕性構件的熱噴鍍膜的形成，可利用電漿熱噴鍍法、火焰熱噴鍍法、高速火焰熱噴鍍法而形成。而且，非常緻密且透明之熱噴鍍膜，藉由熱噴鍍火焰，一邊熔融基材表面一邊形成耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，製造而得。

本發明的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍包覆膜的形成，熱噴鍍後的基材溫度在 100~400℃ 的範圍較佳。如此的溫度範圍，用於一般電漿熱噴鍍裝置，電漿火焰長度在 50 mm 程度之亂流狀態的火焰，進行熱噴鍍的情況可適用。該熱噴鍍法，以電漿火焰僅熔融熱噴鍍粉末，以熱噴鍍氣體將熔融的熱噴鍍粉末對基材吹，形成厚膜。在如此條件下進行

(11)

熱噴鍍的膜雖為不透明，可得較緻密的膜。為得到如此的熱噴鍍火焰，例如圖4所示之熱噴鍍裝置的情況，例如在輸出30kW以上，熱噴鍍距離100 mm程度的條件。於如此條件所形成之熱噴鍍膜，其膜厚即使在0.2 mm以上，亦難以產生裂痕。

用於CVD裝置等、高溫之耐腐蝕性構件，必須為透明且非常緻密的熱噴鍍膜。為了使用於如此部位，藉由層流狀態的熱噴鍍火焰，一邊熔融基材表面一邊進行熱噴鍍，可形成透明且非常緻密的熱噴鍍膜。該熱噴鍍法，使用例如圖5所示複數吹管之電漿熱噴鍍裝置，可形成長度數百mm層流電漿火焰，藉由該火焰一邊熔融基材表面一邊進行熱噴鍍。於如此熱噴鍍法所形成之熱噴鍍膜雖然非常緻密，膜厚超過0.2 mm時，因熱噴鍍膜的殘留應力，有裂痕產生。

用於本發明的熱噴鍍原料，係包含2a族、3a族至少一種元素之玻璃組成的原料，使用粉末形狀的原料較佳。包含至少一種選自2a族、3a族、4a族所成群的元素之玻璃組成的粉末原料，例如矽石與2a族、3a族、4a族的氧化物粉末顆粒的混合物、玻璃為矽酸鋁、或矽酸鋇的情況，以既定比例，將氧化鋁或鋇粉末混合矽石粉末與2a族、3a族、4a族的氧化物，利用電熔融法等熔融，作成玻璃錠後，藉由粉碎可調製之。又將矽石粉末、2a族、3a族、4a族的氧化物、氧化鋁粉末、鋇粉末的混合粉末研漿化，該混合研漿，利用乾噴法作成顆粒後，使用燒結顆

(12)

粒等方法可得。

用於熱噴鍍之原料粉末的粒徑無特別限制，平均粒徑以 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ 較佳。若平均粒徑不到 $20\ \mu\text{m}$ ，原料粉末本身因不具充分的流動性，熱噴鍍火焰中難以供給均勻的原料。且若平均粒徑超過 $100\ \mu\text{m}$ ，熱噴鍍粒子的熔融變得不均勻，所得熱噴鍍膜對基材之密著性容易變差。

耐腐蝕性玻璃熱噴鍍包覆膜的形成時，基材表面得溫度預先加熱再進行熱噴鍍較佳。因基材表面得溫度預先加熱，熔融基材的表面時，防止因熱震導致基材龜裂，且可有效獲得密著性高之熱噴鍍膜。預熱溫度，係依使用基材的種類而異，以熱噴鍍火焰熔融表面時，例如石英玻璃基材的情況為 $400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，特別以 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的範圍較佳。若預熱溫度過高，因進行玻璃結晶化，不適合。預熱可將基材以外部加熱器加熱，或利用沒有供給予原料之熱噴鍍火焰照射基材等皆可。預熱溫度，可利用基材背面之熱電偶測定，或非接觸的放射溫度計等測定。

於本發明的熱噴鍍，熱噴鍍火焰照射基材時，熱噴鍍槍與基材的距離、輸入之熱噴鍍功率，因所使用之裝置而異，例如圖 4 所示之一般電漿照射裝置的情況，例如基材與熱噴鍍槍前端之粉末供給口的熱噴鍍距離，在可得非常緻密的熱噴鍍膜時為 $50\ \text{mm}$ 程度，輸出 $30\ \text{kW}$ 以上的條件。

用於本發明的熱噴鍍法，以電漿熱噴鍍較佳，除電漿熱噴鍍，火焰熱噴鍍等亦可適用。製造玻璃材質的熱噴鍍

(13)

膜的情況，爲了得到緻密的熱噴鍍膜，通常利用亂流狀態下的電漿火焰進行熱噴鍍較佳，爲了得到非常緻密的熱噴鍍膜，電漿熱噴鍍法中，使用複數吹管之電漿熱噴鍍裝置，藉由層流狀態的電漿火焰進行熱噴鍍較佳。圖 5 表示複數吹管之電漿熱噴鍍裝置的概要。在複數吹管之電漿熱噴鍍裝置的情況，可形成長度數百 mm 層流電漿火焰（一般爲亂流狀態，50 mm 程度），熱噴鍍距離即使在 100 mm，可得與基板密著性高的熱噴鍍膜。火焰熱噴鍍的情況，在具有氧與乙炔或氫等高溫火焰溫度之氣體組合下進行，不適宜。如圖 5 之複數吹管之電漿熱噴鍍裝置的情況，基材與熱噴鍍槍前端之粉末供給口的熱噴鍍距離，在 60~150 mm 程度，熱噴鍍功率在 10~25 kW 的範圍特別佳。

於本發明，耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的 formed，爲了得到非常緻密的熱噴鍍膜，藉由上述預熱與熱噴鍍火焰加熱，必須熔融基材表面。在電漿熱噴鍍的情況，熱噴鍍火焰的溫度，一般在 3000~20000℃。於本發明上述預熱過的基材表面，以該熱噴鍍火焰熔融。

例如，使用石英玻璃作爲基材的情況，基材的表面溫度爲 1600~2100℃，高矽氧玻璃（Vycor glass）爲 1500~2000℃，派拉斯玻璃爲 800~1200℃，不鏽鋼、英高鎳（Inconel）等的金屬爲 1300~1900℃，莫來石（mullite）等的陶瓷爲 1800~2400℃，表面熔融。該等溫度，係基材的表面溫度，無需將整體變成該溫度。若基材整體爲上

(14)

述溫度，產生基材本身軟化而彎曲的問題。

熱噴鍍時的基材表面溫度，直接測定有困難，基材表面到達該溫度時，因基材表面特別明亮地發光，可以目視確認之。實際上是否熔融，熱噴鍍後，以是否在基材與熱噴鍍膜的界面上形成熔融層，加以確認。

且基材表面的溫度成為上述溫度時，為了不使基材因熱震而龜裂，基材的溫度，利用上述預熱，或組合熱噴鍍火焰以外的外部加熱，而維持在 200~1000℃ 低程度較佳。

於本發明，藉由熱噴鍍火焰熔融耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜表面，表面粗糙度 Ra 為 0.01~5 μm ，特別是 0.01~3 μm 平滑化較佳。藉由將耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜表面平滑化，對電漿與腐蝕性氣體之耐腐蝕性特別變高。

上述的熔融處理，若基材表面與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜同時熔融，可於短時間形成耐腐蝕性與密著性良好之耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜。

用於本發明的基材，使用表面粗糙度 Ra 為 1~50 μm 者較佳。使用表面平滑之基材，熔融的耐腐蝕性玻璃，不易堆積於基材表面，由於熱噴鍍時的火焰風壓使基板表面移動，成膜的良率、速度變慢、且無法得到均勻厚度。因此，基材表面的表面粗糙度 Ra 為 1~50 μm 的情況，可得不偏析均勻之耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜。

使基材表面的表面粗糙度 Ra 成為 1~50 μm 之方法，例如預先於基材上熱噴鍍如此表面粗糙度的熱噴鍍膜之方

(15)

法，或基材表面以噴砂處理或合併噴砂處理與氟等化學蝕刻的方法。特別以形成含軟化點 1500°C 以上 SiO_2 之玻璃熱噴鍍膜較佳。形成含 SiO_2 之玻璃熱噴鍍膜的中間層較佳之理由，除可緩和基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜間的應力，氧化矽與耐腐蝕性玻璃容易形成適當的熔融層，可提高基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜間的密著性。

本發明的耐腐蝕性構件用於成膜裝置或電漿處理裝置的容器或零件等的情況，被蝕刻部位係氟系聚合物、光阻等被蝕刻物質最會堆積之部位。於如此的部位可使用如此的材料。亦即，藉由熱噴鍍膜最表面層，在鋁或銦以及 2a 族、3a 族、以及 4a 族的元素之中至少一元素比內部熱噴鍍膜濃度低而形成球狀突起層之耐腐蝕性構件。形成如此之球狀突起層的理由，雖沒有非常明確，然而在鋁或銦以及 2a 族、3a 族、以及 4a 族的元素之中至少一元素濃度變低，因熱噴鍍時，玻璃的熱噴鍍原料的融點上升，同時黏度亦變高，故被認為撞擊基材後亦呈球狀。因表面存在突起層，除材料本來耐腐蝕性高，堆積於耐腐蝕性構件表面之膜狀物質的維持性高，可抑制粒子的發生。作為該熱噴鍍膜最表面的突起層與內部熱噴鍍膜的融點，熱噴鍍膜最表面的突起層的融點在 1500°C 以上較佳。若突起層的融點在 1500°C 以上，黏度變高，熱噴鍍膜的表面的凹凸變大。

本發明的耐腐蝕性構件可用於成膜裝置或電漿處理裝置的容器或零件等。耐腐蝕性構件的使用方法，係在該等

(16)

裝置中，可用在與腐蝕性氣體、電漿接觸的部位，更具體地，可使用作為環狀聚焦環或鐘罩（bell jar）。

此處，所謂成膜裝置，係例如 CVD 裝置（化學氣相沈積裝置）、PVD 裝置（物理氣相沈積裝置）等。該等裝置的反應管、鐘罩等，使用後的洗淨，一般利用氟系氣體進行洗淨，而有因該洗淨的腐蝕、產生粒子的問題，若使用本發明的耐腐蝕性構件可解決該等問題。

此外，所謂電漿處理裝置，例如電漿蝕刻裝置、電漿清洗裝置，電漿照射設置於裝置內的製品，剝離製品的表面，或使其清潔的裝置。該等裝置的環狀聚焦環或鐘罩等，亦以氟系電漿進行蝕刻，在裝置內的零件與腐蝕性氣體、電漿接觸的部位，有產生粒子的問題。同樣的情況，若使用本發明的耐腐蝕性構件，難以被蝕刻，極少產生粒子。

〈 實施例 〉

本發明係藉由實施例加以詳細說明，但本發明不限於該等實施例。

實施例 1

（1）基材的調製

將石英玻璃基板，如圖 5 所示使用複數吹管之電漿熱噴鍍裝置，氮氣 5SLM 流量作為電漿氣體，21k w 的功率生成電漿，熱噴鍍距離 80mm，不提供原料粉末熱噴鍍槍

(17)

以 80mm/分的速度移動，進行預熱。此時電漿的長度約 30cm，層流狀態。然後，以 4.5 克/分的速度供給石英粉末，一邊熱噴鍍槍以 160mm/秒的速度移動一邊熱噴鍍。對該熱噴鍍面，不供給原料粉末，熱噴鍍槍以 300mm/分的速度進行電漿照射，熔融附著於表面的粉狀物質，調製成包覆有表面粗糙度 Ra 為 15 μm 石英熱噴鍍膜之石英玻璃基材（基材 A）。

以上述同樣方法，於石英玻璃基材包覆硼矽酸玻璃之高矽氧熱噴鍍膜，調製成為表面粗糙度 Ra 為 15 μm 之石英玻璃基材（基材 B）。僅以噴砂處理成表面粗糙度 Ra 為 6 μm 之石英玻璃基材（基材 C），噴砂後以氟酸 24% 處理 1 小時之表面粗糙度 Ra 為 7 μm 之石英玻璃基材（基材 D），噴砂處理成表面粗糙度 Ra 為 10 μm 之不鏽鋼基材（基材 E），噴砂處理成表面粗糙度 Ra 為 5 μm 之莫來石（mullite）基材（基材 F），於高矽氧基板包覆石英玻璃熱噴鍍膜，調製成表面粗糙度 Ra 為 15 μm 之石英玻璃基材（基材 G）。

（2）熱噴鍍用原料粉末的調製

將表 1 所示各金屬元素的氧化物分別混合後，於 1700℃ 加熱熔融，調製 150 mm ϕ X20 mm t 的玻璃體。將該玻璃體粉碎，分級、成為粒徑 38~105 μm （平均粒徑 60 μm ）的玻璃熱噴鍍粉末。

(18)

(3) 耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的形成

使用於(1)調製的各種基材，及使用圖5所示複數吹管型電漿熱噴鍍裝置，流過氮氣5SLM(每分鐘之標準公升)作為電漿氣體，熱噴鍍距離為100 mm，一邊熱噴鍍槍以160 mm/秒的速度移動，一邊生成11~20kW功率的電漿，不供給原料，進行基材的預熱。

然後，利用上述方法製作之玻璃熱噴鍍粉末，供給量2 g/分、速度240 mm/秒、間隔4 mm，移動熱噴鍍槍，進行1次熱噴鍍，形成耐腐蝕性熱噴鍍膜。然後在所形成之耐腐蝕性熱噴鍍包覆膜上，不供給熱噴鍍原料，熱噴鍍距離為80 mm，熱噴鍍槍以21~25kW功率照射電漿，藉由以20~80 mm/秒速度照射，熔融耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜及基材表面。熔融各基材表面的條件，係在無耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的狀態，照射熱噴鍍火焰時基材表面呈白色或黃白色的強烈發光之條件。

(4) 性能評價-1(耐腐蝕性)

使用已熱噴鍍(3)所調製之各種組成的耐腐蝕性玻璃之耐腐蝕性構件，暴露於含氟系氣體電漿時，進行其蝕刻速度與粒子量的測定測試。耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的表面組成，由螢光X線分析。與基材的界面的組成由EPMA測定。可確認任一界面及熔融層的形成。而且，製作中間層之基材中，中間層的厚度為150 μm。蝕刻條件係於反應處理室內的壓力1 torr，使用CF₄/O₂氣體作為反應氣體

(19)

，電極板間施加 300W 高頻電力，使之產生電漿。蝕刻厚度，係利用段差法測定，粒子的產生藉由掃描式電子顯微鏡觀察耐腐蝕性構件表面的粒狀物質，評價之。結果表示於表 1。任一耐腐蝕性構件其蝕刻速率皆小於 $0.2 \mu\text{m} / \text{小時}$ ，耐腐蝕性良好，粒子的產生極少。

(5) 性能評價-2 (耐熱性 (熱循環剝離測試))

將已熱噴鍍 (3) 所調製之各種組成的耐腐蝕性玻璃之耐腐蝕性構件，反覆在大氣中 800°C 加熱、冷卻至室溫。使用基材 A、B、G 之構件，反覆升溫冷卻 10 次後，仍不見基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的剝離的現象，而使用噴砂或噴砂與蝕刻的基材 (基材 C、D、E、F) 者，可見到一部分剝離，具有含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層者，對熱循環密著性良好。

實施例 2

(1) 耐腐蝕性熱噴鍍膜的形成・評價

調整於實施例 1 的 (1) 之基材 D，表示於表 2 的各金屬元素的氧化物與實施例 1 的 (2) 同樣的方法製作成熱噴鍍粉末，使用圖 5 所示複數吹管型電漿熱噴鍍裝置，流過氮氣 16 SLM 作為電漿氣體，生成 32 kW 功率的電漿，熱噴鍍距離為 100 mm，原料粉末流量為 7 g/分、速度 400 mm/秒、間隔 3 mm，移動熱噴鍍槍，進行 25 次熱噴鍍，形成耐腐蝕性熱噴鍍膜。此時，電漿火焰的狀態係為

(20)

亂流。對該熱噴鍍膜，以熱噴鍍膜剖面的 SEM 觀察確認其膜質作為性能評價，緻密者為○，氣孔多者為×。而且，以 X 光線繞射法進行玻璃化的確認，繞射圖形若為顯示非晶質的暈圖形的情況為○，若出現顯示結晶質之峰的情況為×。結果表示於表 2 的 No. 21~35。成膜之熱噴鍍膜的膜厚超過 0.30 mm。該等熱噴鍍膜中，對可確認玻璃化之樣品，與實施例 1 的（4）同樣的方法進行耐腐蝕性評價。任一耐腐蝕性構件其蝕刻速率皆小於 1.0 μm /小時，耐腐蝕性良好。特別是 No. 22、24、25、29、30、33、34 的組成緻密，蝕刻速率小於 0.4 μm /小時，耐腐蝕性非常好。

（2）表面突起層的形成

調整於實施例 1 的（1）之基材 D，與上述（1）同樣的條件，熱噴鍍表 2 的 No. 36 內部組成的內部熱噴鍍膜後，原料粉末流量為 4 g/分，除次數為 5 次以外與上述（1）同樣的條件，進行表 2 的 No. 37 表面組成的熱噴鍍，於表面形成突起層。所形成的突起層表示於圖 6。該表面突起層的形狀係球狀，Ra 為 15 μm 。

（3）對附著物的保持性評價

為評價對上述（2）所得樣品的附著物的保持性，將樣品用於電漿蝕刻裝置內部的膜沈積之部位。其結果，一般 50 小時需進行保養者，可連續使用至 100 小時。

(21)

比較例

作為起始原料，使用 Al 與 La 的氧化物，與實施例同樣的方法，在包覆表面粗糙度 Ra 為 15 μm 的 SiO_2 熱噴鍍膜之石英玻璃基材（基材 A）上製作結晶質的熱噴鍍膜之構件（No. 16），與用於實施例的熱噴鍍膜相同的組成的塊狀玻璃鑄塊，機械研磨使其表面的表面粗糙度 Ra 成為 1 μm 之構件（No. 17），不施加熱噴鍍包覆膜之石英玻璃基材（No. 18），分別與實施例同樣的方法，測定其蝕刻速率、粒子量，以及熱循環測試（熱循環測試只對熱噴鍍零件之 No. 16）。

No. 16 的零件，Al 與 La 的氧化物膜，其蝕刻速率雖小，因係結晶質大多產生粒子，耐腐蝕性不佳。此外，從 800℃ 急速冷卻至室溫之熱循環測試，第 3 次熱噴鍍膜便剝離。玻璃鑄塊（No. 17）雖然蝕刻速率小，與實施例的耐腐蝕性構件比較，粒子的產生較多。無耐腐蝕性玻璃熱噴鍍包覆膜之石英玻璃基材（No. 18），蝕刻速率 5 $\mu\text{m}/$ 小時，耐腐蝕性不佳。

(22)

表 1

	成分組成 (原子%)		使用基材 (表面粗糙度 μm)	膜厚 (mm)	表面粗糙度 (μm)	蝕刻速率 ($\mu\text{m}/\text{小時}$)	粒子 (多 中 少)	熱循環後 剝離
實施例	No.1	Al 39 La 21 Si 40	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$) A: 石英熱噴鍍石英	0.09	1	0.20	少	無
	No.2	Al 38 Y 19 Si 43	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$)	0.10	1	0.20	少	無
	No.3	Al 37 La 10 Y 10 Si 43	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$)	0.10	1	0.20	少	無
	No.4	Al 40 Ce 19 Si 41	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$)	0.08	1	0.20	少	無
	No.5	Al 36 Sr 20 Si 44	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$)	0.12	1	0.20	少	無
	No.6	Al 36 Sr 21 Si 43	基材 B ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$) B: 高矽氧熱噴鍍石英	0.10	1	0.20	少	無
	No.7	Al 38 La 19 Si 43	基材 C ($\text{Ra}=6\ \mu\text{m}$) C: 噴砂石英	0.06	1	0.20	少	一部分有
	No.8	Al 35 La 19 Si 46	基材 D ($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$) D: C $\times$ 蝕刻	0.05	1	0.20	少	一部分有
	No.9	Al 38 La 18 Si 44	基材 E ($\text{Ra}=10\ \mu\text{m}$) E: 噴砂不鏽鋼	0.07	1	0.20	少	一部分有
	No.10	Al 39 La 18 Si 43	基材 F ($\text{Ra}=5\ \mu\text{m}$) F: 噴砂莫來石	0.07	1	0.20	少	一部分有
	No.11	Al 36 La 20 Si 44	基材 G ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$) G: 石英熱噴鍍高矽 氧	0.09	1	0.20	少	無
	No.12	Al 45 La 30 Si 25	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$)	0.10	1	0.18	少	無
	No.13	Al 1 La 1 Si 98	基材 A ($\text{Ra}=15\ \mu\text{m}$)	0.11	1	0.28	少	無

(23)

表 1 (續)

	成分組成 (原子%)		使用基材 (表面粗糙度 μm)	膜厚 (mm)	表面粗糙度 (μm)	蝕刻速率 ($\mu\text{m}/\text{小時}$)	粒子 (多 中 少)	熱循環後 剝離
實施例								無
No.14	Zr	38	基材 A (Ra=15 μm)	0.12	1	0.40	少	無
	La	19						
	Si	43						
No.15	Hf	37	基材 A (Ra=15 μm)	0.09	1	0.45	少	無
	La	20						
	Si	43						
比較例								
No.16	Al	70	基材 A (Ra=15 μm)	0.10	5	0.15	多	有
	La	30						
No.17	Al	40	- (塊狀玻璃)	-	1	0.50	中	-
	La	17						
	Si	43						
No.18	Si	100	無熱噴鍍	-	0.03	5.00	少	-

(24)

表 2

	成分組成 (原子%)		使用基材 (表面粗糙度 μm)	膜質	玻璃化 的確認	膜厚 (mm)	表面粗糙度 (μm)	蝕刻速率 ($\mu\text{m}/\text{小時}$)
實施例								
No.21	Al	10	基材 D	×	○	0.32	14	0.89
	La	10	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	80	D:C×蝕刻					
No.22	Al	38	基材 D	○	○	0.51	7	0.20
	La	19	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	43	D:C×蝕刻					
No.23	Al	42	基材 D	×	×	0.56	-	-
	La	40	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	18	D:C×蝕刻					
No.24	Al	30	基材 D	○	○	0.55	8	0.35
	La	10	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	60	D:C×蝕刻					
No.25	Al	45	基材 D	○	○	0.52	8	0.27
	Mg	5	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	50	D:C×蝕刻					
No.26	Al	10	基材 D	×	○	0.44	16	0.79
	Mg	10	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	80	D:C×蝕刻					
No.27	Al	70	基材 D	×	×	0.54	-	-
	Mg	12	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	18	D:C×蝕刻					
No.28	Zr	15	基材 D	×	○	0.35	15	0.86
	La	10	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	75	D:C×蝕刻					
No.29	Zr	30	基材 D	○	○	0.48	9	0.40
	La	7	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	63	D:C×蝕刻					
No.30	Zr	40	基材 D	○	○	0.56	7	0.24
	La	20	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	40	D:C×蝕刻					
No.31	Zr	70	基材 D	×	×	0.49	-	-
	La	13	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	17	D:C×蝕刻					
No.32	Zr	10	基材 D	×	○	0.34	16	0.83
	Mg	15	($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$)					
	Si	75	D:C×蝕刻					

(25)

表 2 (續)

	成分組成 (原子%)		使用基材 (表面粗糙度 μm)	膜質	玻璃化 的確認	膜厚 (mm)	表面粗糙度 (μm)	蝕刻速率 ($\mu\text{m}/\text{小時}$)
實施例								
No.33	Zr	30	基材 D ($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$) D:C $\times$ 蝕刻	○	○	0.50	8	0.35
	Mg	10						
	Si	60						
No.34	Zr	20	基材 D ($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$) D:C $\times$ 蝕刻	○	○	0.46	7	0.23
	Mg	40						
	Si	40						
No.35	Zr	42	基材 D ($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$) D:C $\times$ 蝕刻	$\times$	$\times$	0.49	-	-
	Mg	40						
	Si	18						
No.36 內部	Al	40	基材 D ($\text{Ra}=7\ \mu\text{m}$) D:C $\times$ 蝕刻	-	-	0.52	-	-
	Y	25						
	Si	35						
No.37 表面	Al	30		-	○	0.15	15	-
	Y	10						
	Si	60						

本發明雖參照詳細未特定的實施態樣加以說明，在不

(26)

脫離本發名的精神與範圍，可加入種種變更、修正，係為熟習本技術人士所明瞭。

本發明係基於 2003 年 1 月 28 日申請之日本專利（特願 2003-18634），此處參照與包含其內容。

〈產業上的利用可能性〉

本發明的耐腐蝕性構件因具有以下之效果，用於 CVD 裝置、電漿處理裝置等的腐蝕性氣體、電漿之裝置時，不會有粒子的產生、不污染製品、高製品良率，可連續運轉。

（1）對腐蝕性氣體、電漿之耐腐蝕性高。

（2）可用於耐熱強度與耐腐蝕性兩者皆需要的部分。

（3）因高價的耐腐蝕性玻璃於基材上少量包覆，價格較低。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示 Si-Al-3a 族三成分系三角圖之本發明之較佳範圍。

圖 2 表示 Si-Zr-3a 族三成分系三角圖之本發明之較佳範圍。

圖 3 表示 Si-Zr-2a 族三成分系三角圖之本發明之較佳範圍。

圖 4 表示一般電漿熱噴鍍裝置的一例。

(27)

圖 5 表示複數吹管之電漿熱噴鍍裝置的一例。

圖 6 表示形成之球狀突起層的一例的照片。

元 件 符 號 說 明：

10：陰極

11：陽極

12：電漿氣體

13：熱噴鍍粉末（供給口）

14：熱噴鍍距離

15：基材

16：玻璃熱噴鍍膜

17：電源

20：陰極

21：陽極

22：電漿氣體（供給口）

23：熱噴鍍粉末（供給口）

24：熱噴鍍距離

25：基材

26：玻璃熱噴鍍膜

27：電漿氣體（供給口）

28：主電源

29：輔助電源

伍、中文發明摘要

發明之名稱：耐腐蝕性之構件及其製造方法

本發明係提供一種耐腐蝕性之構件及其製造方法。用於 CVD 裝置、電漿處理裝置等的構件，與腐蝕性氣體的反应，或因電漿之蝕刻而消耗，粒子的產生而有製品的污染，良率生產性低的問題。此外，對腐蝕性氣體、電漿具耐性的玻璃，因耐熱性低、限制可使用的用途。

於耐熱性高的基材上，至少包含一元素選自 2a 族、3a 族、以及 4a 族所成群的元素之耐腐蝕性玻璃，特別包覆矽酸鋁或矽酸鋯系的玻璃熱噴鍍膜之構件，對於腐蝕性氣體及電漿之耐腐蝕性與耐熱强度高，粒子的產生少。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種耐腐蝕構件，係由包含選自元素週期表 2a 族、3a 族、以及 4a 族所成群的元素至少一元素之矽酸鋁玻璃或矽酸鋯玻璃的耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜包覆的基材所構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，係由選自元素週期表 3a 族所成群的元素至少一種以上構成之矽酸鋁玻璃，其特徵為：具備以 Si-Al-3a 族三成分系三角圖表示時，各金屬元素的原子比（Si：Al：3a 族）= 70：20：10、50：20：30、30：40：30、30：50：20、45：50：5、70：50：5 各點連結的範圍內之組成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，係由選自元素週期表 3a 族所成群的元素至少一種以上構成之矽酸鋯玻璃，其特徵為：具備以 Si-Zr-3a 族三成分系三角圖表示時，各金屬元素的原子比（Si：Zr：3a 族）= 70：25：5、70：10：20、50：20：30、30：40：30、30：50：20、45：50：5 各點連結的範圍內之組成。

4. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，係由選自元素週期表 3a 族所成群的元素至少一種以上構成之矽酸鋯玻璃，其特徵為：具備以 Si-Zr-2a 族三成分系三角圖表示時，各金屬元素的原子比（Si：Zr：2a 族）= 70：25：5、45：25：30、30：40：30、30：50：20、50：45：5 各點連結的範圍內之組成。

5. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，其中，於

(2)

基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜間，具備含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜之中間層。

6. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，其中，於基材與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜、或基材與含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層與耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜之任一界面，形成互相熔融之熔融層。

7. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，其中，耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的表面粗糙度 R_a 係 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

8. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件之方法，藉由熱噴鍍火焰一邊熔融基材表面一邊形成耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜。

9. 如申請專利範圍第 8 項之耐腐蝕構件的製造方法，其中，以熱噴鍍火焰熔融耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜，使耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜的表面粗糙度 R_a 成為 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

10. 如申請專利範圍第 8 項之耐腐蝕構件的製造方法，其中，於表面粗糙度 R_a 為 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 基材上，熱噴鍍含 SiO_2 玻璃熱噴鍍膜的中間層以及 / 或耐腐蝕性玻璃熱噴鍍膜。

11. 如申請專利範圍第 1 項之耐腐蝕構件，其中，熱噴鍍膜最表面層在鋁或銦以及 2a 族、3a 族、以及 4a 族的元素之中至少一元素比內部熱噴鍍膜濃度低而形成球狀突起層。

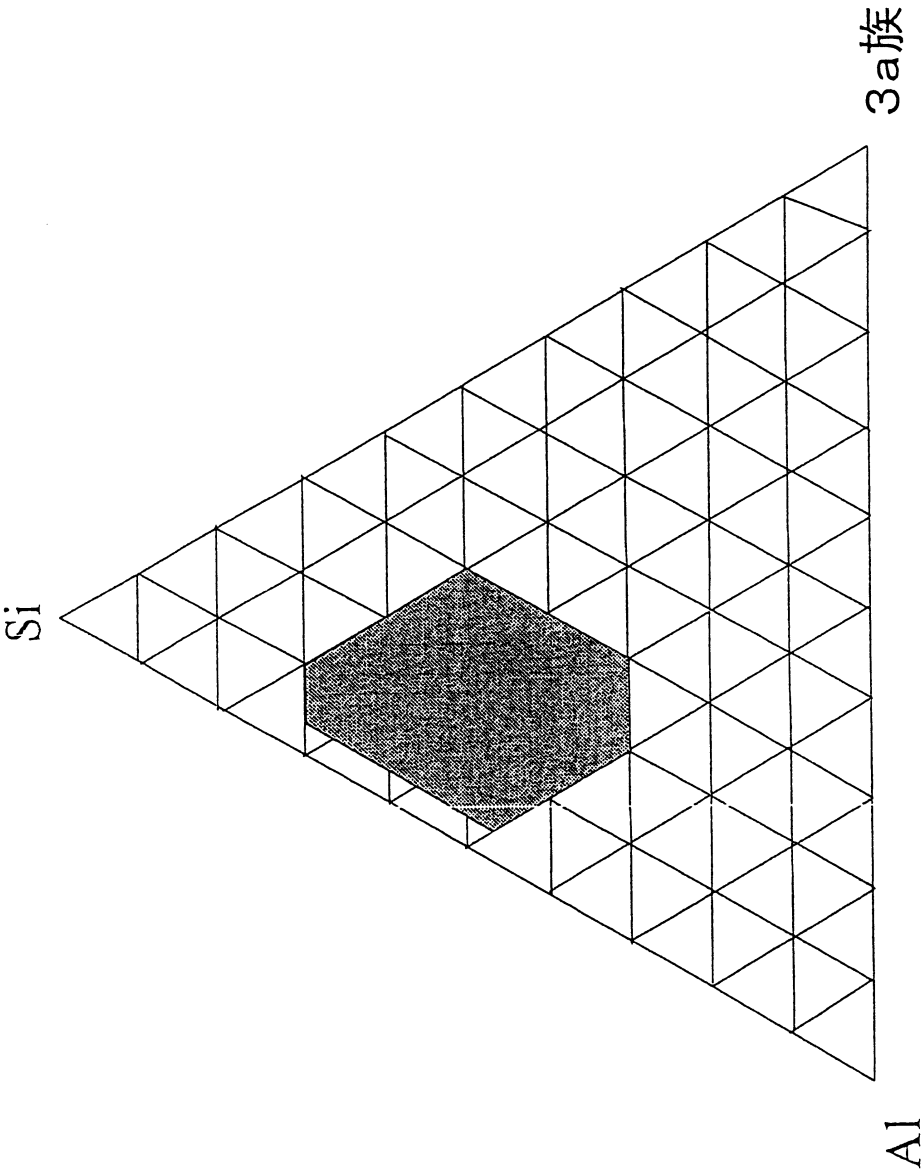


圖1

at%

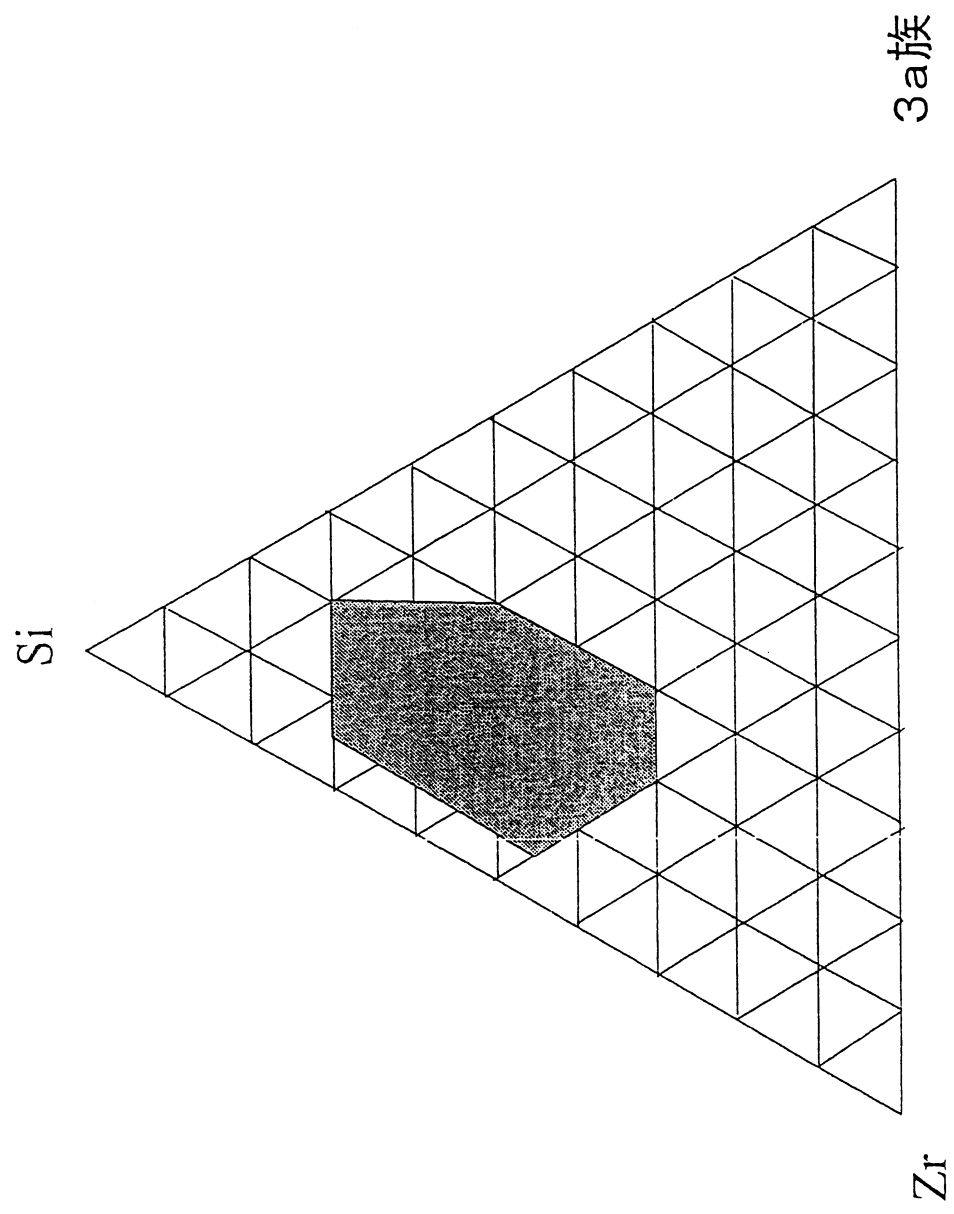


圖2
at%

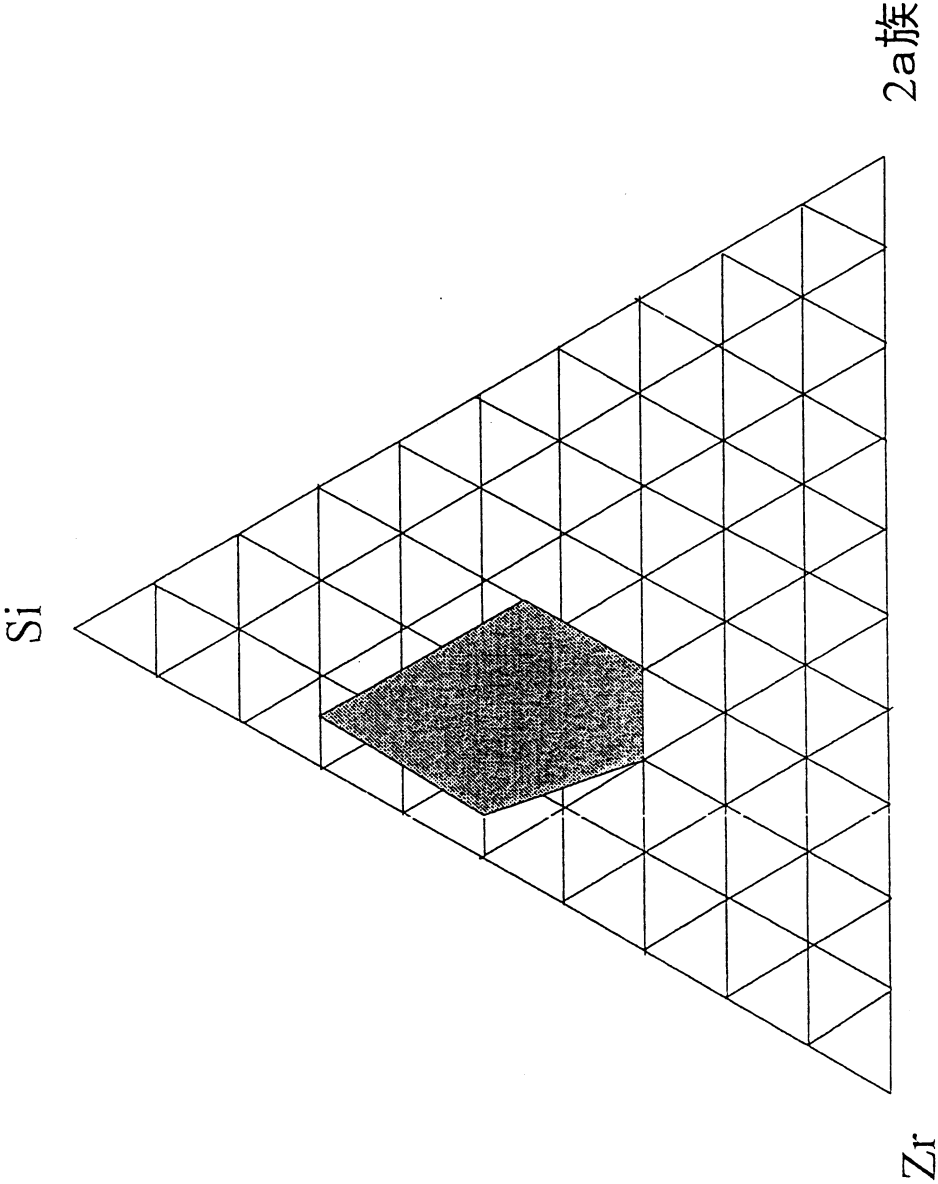


圖3 at%

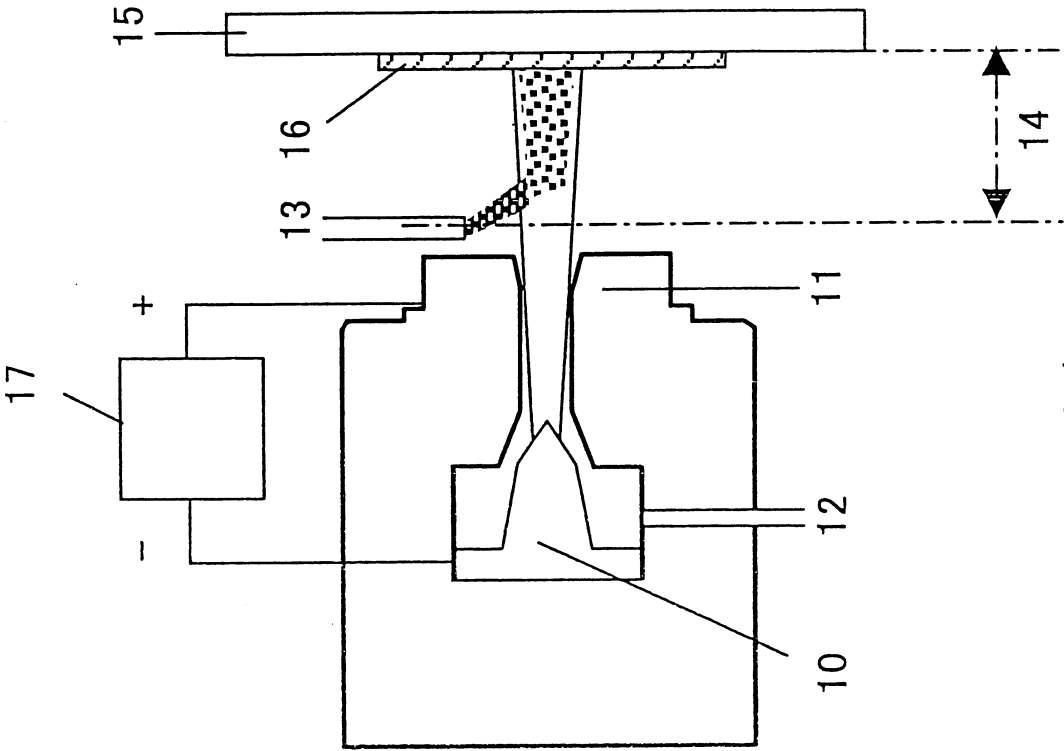


圖4

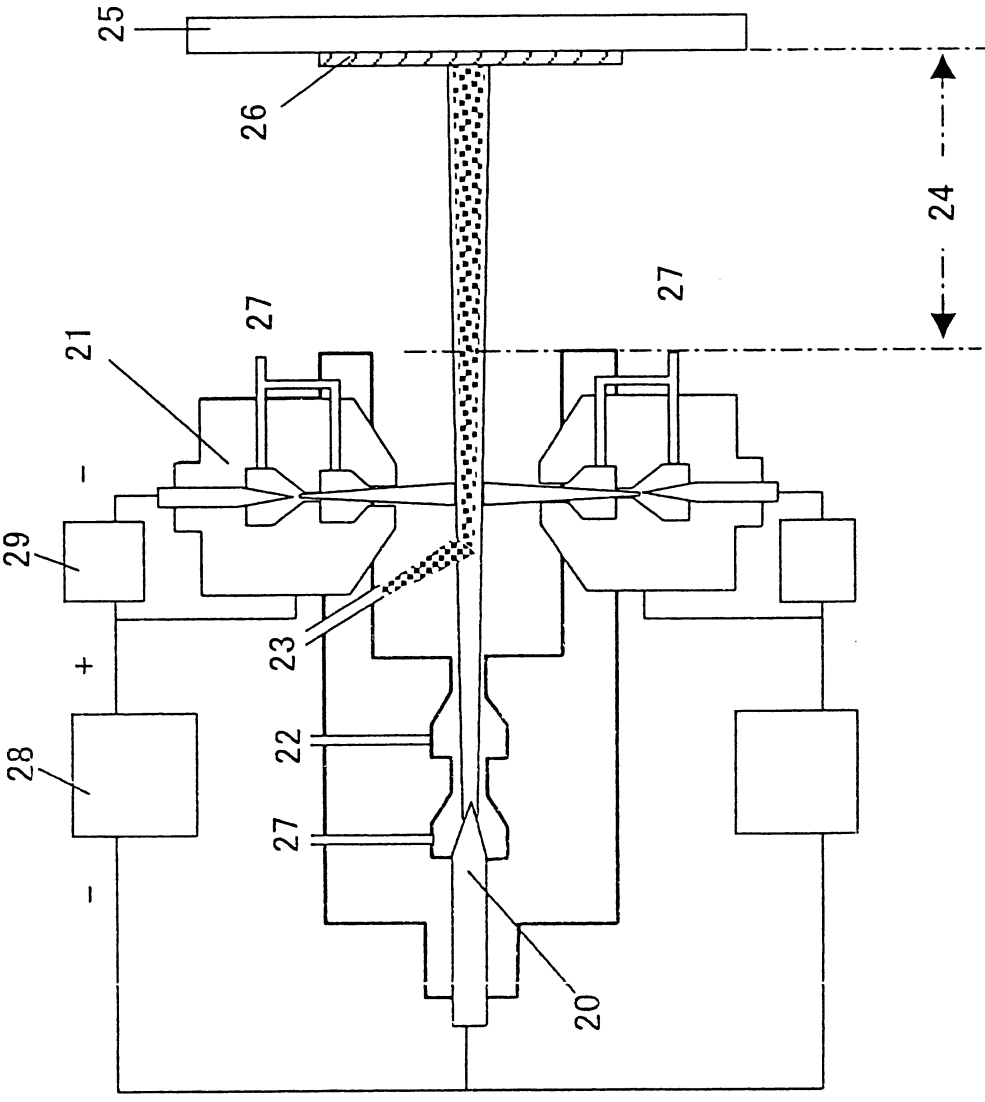


圖5

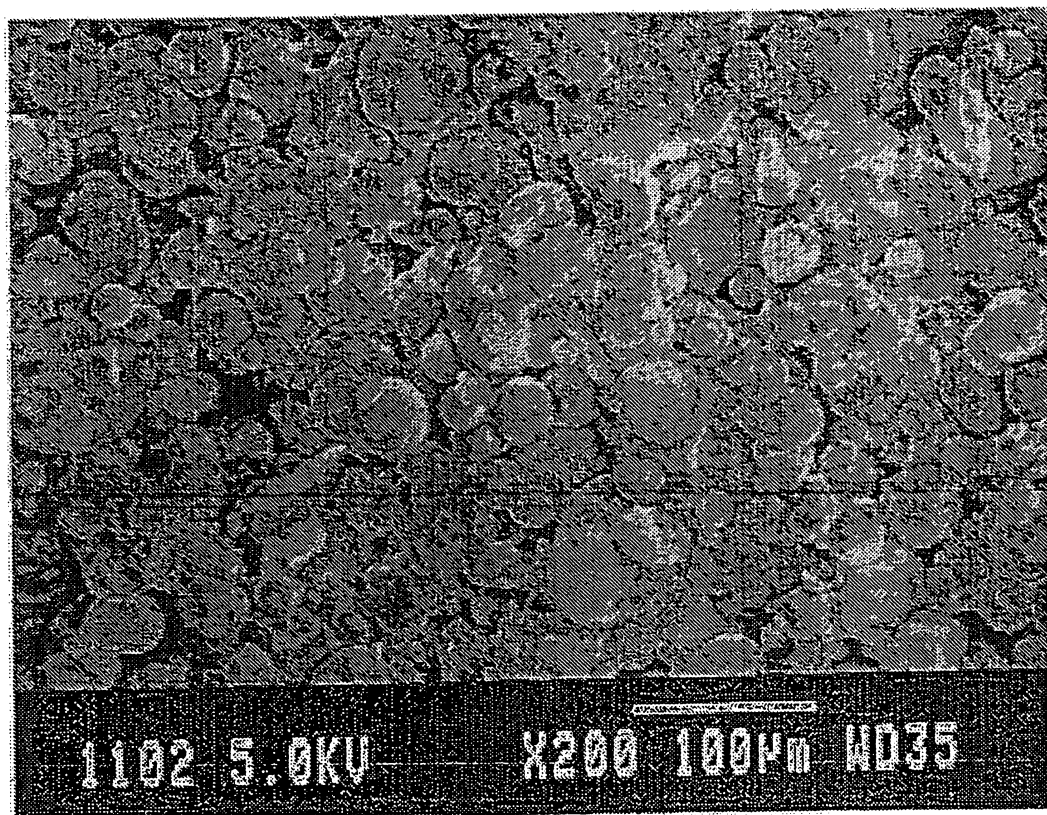


圖 6

柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：