

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

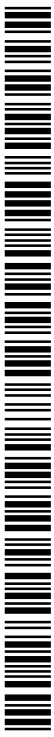
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/019673 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/04 (2006.01) C23C 4/10 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062671
 - (22) 国際出願日: 2014年5月13日(13.05.2014)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2013-165014 2013年8月8日(08.08.2013) JP
 - (71) 出願人: 日本イットリウム株式会社(NIPPON YT-TRIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081-398 Fukuoka (JP).
 - (72) 発明者: 佐藤 龍一(SATO, Ryuichi); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081-398 日本イットリウム株式会社内 Fukuoka (JP). 深川 直樹(FUKAGAWA, Naoki); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081-398 日本イットリウム株式会社内 Fukuoka (JP). 重吉 勇二(SHIGEY-OSHI, Yuji); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船2081-398 日本イットリウム株式会社内 Fukuoka (JP).
 - (74) 代理人: 羽鳥 修(HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2015/019673 A1

(54) Title: SLURRY FOR THERMAL SPRAYING

(54) 発明の名称: 溶射用スラリー

(57) Abstract: A slurry for thermal spraying according to the present invention comprises particles each containing an oxyfluoride of a rare earth element and a dispersion medium, wherein the average particle diameter of the particles is 0.01 to 10 μm. Each of the particles may also contain a fluoride of a rare earth element. It is preferred that, in an X-ray diffraction measurement of the particles using a Cu-Kα line or a Cu-Kα1 line, the ratio (S0/S1) of the intensity (S0) of the maximum peak of an oxide of a rare earth element which appears in the range of 2θ = 20 to 40 degrees to the intensity (S1) of the maximum peak of an oxyfluoride of the rare earth element which appears in the same range is 0.10 or less.

(57) 要約: 本発明の溶射用スラリーは、希土類元素のオキシフッ化物を含む粒子及び分散媒を有し、粒子の平均粒子径が0.01 μm~10 μmである。この粒子は更に希土類元素のフッ化物を含んでいてもよい。また、粒子のCu-Kα線又はCu-Kα1線を用いるX線回折測定において、2θ=20度~40度の範囲に観察される希土類元素の酸化物の最大ピークの強度(S0)と、同範囲に観察される希土類元素のオキシフッ化物の最大ピーク強度(S1)との比(S0/S1)が0.10以下であることが好適である。

明 細 書

発明の名称：溶射用スラリー

技術分野

[0001] 本発明は、希土類元素を含む溶射用スラリーに関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造におけるエッチング工程ではハロゲン系ガスが用いられる。これらのガスによるエッチング装置の腐食を防止するために、エッチング装置の内部は一般に、耐食性の高い物質を溶射することによってコーティングされている。そのような物質の一つとして、希土類元素を含む材料がしばしば用いられている。

[0003] また、微粒子は粉体のままでは溶射することが困難であるため、造粒して流動性のよい顆粒にすることが行われている。さらに、微粒子のまま溶射するために、微粒子を含有するスラリーにして溶射することが研究されている。

[0004] 希土類元素を含む溶射用のスラリーとしては例えば、平均粒子径が $6\ \mu\text{m}$ 以下で酸化イットリウムの純度が95%以上である酸化イットリウム粒子と分散媒とを含んだ溶射用スラリーであって、溶射用スラリー中の酸化イットリウム粒子の含有量が1.5~30体積%である溶射用スラリーが知られている（特許文献1参照）。

[0005] また、スラリーではないが、一次粒子の平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である希土類元素のフッ化物から造粒された粒子からなる造粒粉末であって、アスペクト比が2以下、平均粒子径が $20\sim 200\ \mu\text{m}$ 、嵩べり度が30%以下である造粒粉末からなる溶射材料が知られている（特許文献2参照）。特許文献2に記載の溶射材料は、結合剤を使用して希土類元素のフッ化物をスプレードライヤーで造粒し、これを 600°C 以下の温度で焼成することで製造される。同文献の〔0014〕段落には、「 600°C を超えると明らかに重量減少があり、酸化による分解が起こっていることが判る。ゆえに、結合剤

を燃焼除去するには600℃以下の温度で燃焼する必要がある。」と記載されている。すなわち同文献には、酸化による分解が起こって希土類元素のオキシフッ化物が生成しないようにするために、600℃以下の温度で焼成する必要があることが記載されている。

[0006] 特許文献1に記載の溶射用スラリーには、それを溶射して得られる溶射膜が希土類元素の酸化物である酸化イットリウムの膜であるため、塩素系プラズマに対する耐食性が悪いという問題がある。また、特許文献2に記載の希土類元素のフッ化物からなる溶射材料には、この溶射材料から得られる膜が、プラズマエッチングに伴い膜中の酸素量が増大しやすいため膜の特性が安定せず、また、緻密且つ均一になりにくいいため、プラズマエッチングによりパーティクルが発生しやすいという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-150617号公報

特許文献2：特開2002-115040号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] したがって、本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る溶射用スラリーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決すべく本発明者が鋭意研究したところ、驚くべきことに、希土類元素のオキシフッ化物を含む特定粒径の粒子を有するスラリーを用いたところ、緻密かつ均一な溶射膜が得られ、この溶射膜はフッ素系プラズマ及び塩素系プラズマの双方に対して非常に優れた耐食性を示すことを本発明者は知見し、本発明を完成させた。

[0010] 本発明は前記知見に基づきなされたものであり、希土類元素のオキシフッ化物(L_nO_F)を含む粒子及び分散媒を有する溶射用スラリーであって、

粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である溶射用スラリーを提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の溶射用スラリーは、それを溶射することにより、緻密且つ均一であってフッ素系プラズマだけでなく塩素系プラズマに対しても耐食性が高く、プラズマエッチングによりパーティクルの発生が少ない溶射膜を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の溶射用スラリーは、希土類元素のオキシフッ化物 (LnOF) を含む粒子を有することを特徴の一つとしている。本発明における希土類元素のオキシフッ化物 (LnOF) は、希土類元素 (Ln)、酸素 (O)、フッ素 (F) からなる化合物である。 LnOF としては、希土類元素 (Ln)、酸素 (O)、フッ素 (F) のモル比が $\text{Ln}:\text{O}:\text{F}=1:1:1$ である化合物でも良い。あるいは、 LnOF は、前記のモル比が $\text{Ln}:\text{O}:\text{F}=1:1:1$ 以外の化合物でも良い。例えば、 $\text{Ln}=\text{Y}$ の場合、 LnOF としては、 YOF だけではなく、 $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$ や $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ 、 $\text{Y}_4\text{O}_6\text{F}_9$ 等も含み、これらのうち1種以上のオキシフッ化物を含むものである。

[0013] 本発明の溶射用スラリーにおいて、 LnOF を含む粒子の平均粒子径は $0.01\sim 10\mu\text{m}$ である。本発明では、前記の粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であるため、粒子の製造が可能である。また、前記の粒子の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるため、緻密且つ均一な溶射膜を得ることができる。これらの観点から、 LnOF を含む粒子の平均粒子径は、 $0.02\sim 8\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\sim 6\mu\text{m}$ がさらに好ましい。本発明において、 LnOF を含む粒子の平均粒子径は、体積基準の積算分率における50%径（以下、単に「D50」ともいう）である。D50が $0.2\mu\text{m}$ 以上の場合、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により測定され、具体的には後述の方法により測定することができる。またD50が $0.2\mu\text{m}$ 未満の場合、動的光散

乱式粒度分布測定法により測定され、具体的には後述の方法により測定することができる。レーザ回折・散乱式粒度分布測定法及び動的光散乱式粒度分布測定法のいずれで測定される場合でも、粒子の平均粒子径は、前処理として超音波出力300W、5分間の超音波分散処理を行った後で測定される。粒子の平均粒子径をこの範囲とするためには、後述する溶射用スラリーの製造方法における第2工程の粉碎条件を適切に設定すればよい。

[0014] 希土類元素(Ln)としては、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)及びルテチウム(Lu)の16種類の元素を挙げることができる。本発明の溶射用スラリーは、この16種類の希土類元素の少なくとも1種を含む。溶射用スラリーの耐熱性、耐摩耗性及び耐食性などを更に一層高める観点から、これらの元素のうち、イットリウム(Y)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)及びイッテルビウム(Yb)から選択される少なくとも1種の元素を用いることが好ましく、とりわけイットリウム(Y)を用いることが好ましい。

[0015] LnOFを含む粒子は、更に希土類元素のフッ化物(LnF₃)を含んでもよい。

均一な溶射膜の形成や、酸素ラジカルに対する溶射膜の耐食性等を考慮すると、本発明の溶射用スラリーにおいて、LnOFを含む粒子は、LnOFのみから構成されていることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲においてLnOFに加えてLnF₃を含んでいることに差し支えはない。前記粒子において、LnOF中にLnF₃が含有されている程度は、後述する本発明の溶射用スラリーの製造方法における第1工程の焼成条件によって制御することができる。なお、本発明の溶射用スラリーに含まれる粒子のフッ素の量を正確に測定することは容易でない。そこで本発明においては、本発明の溶

射用スラリーに含まれる粒子をX線回折測定し、 L_nOF のメインピークに対する L_nF_3 のメインピークの相対強度の値から、 L_nF_3 の含有量を推定している。具体的には、 $Cu-K\alpha$ 線

又は $Cu-K\alpha 1$ 線を用いた粒子のX線回折測定において、 $2\theta = 20$ 度～ 40 度の範囲に観察される L_nOF の最大ピークの強度(S_1)と、同範囲に観察される L_nF_3 の最大ピークの強度(S_2)の比(S_1/S_2)を求める。例えばこの S_1/S_2 が 0.005 以上であると、得られた溶射膜が緻密且つ均一になりやすく、プラズマエッチングによるパーティクル発生をより一層効果的に抑制することができるため好ましい。この観点から S_1/S_2 は 0.01 以上であることがより好ましい。

[0016] 希土類元素のオキシフッ化物(L_nOF)を含む粒子が、希土類元素のフッ化物(L_nF_3)も含む場合、希土類元素のオキシフッ化物(L_nOF)の希土類元素(L_n)と、希土類元素のフッ化物(L_nF_3)の希土類元素(L_n)とは、通常、同じであるが、異なってもよい。

[0017] 本発明の溶射用スラリーにおいて、 L_nOF を含む粒子は、その L_nOF の存在に起因して、酸素を含有している。該粒子に含まれる酸素の量は、 0.3 質量%～ 14 質量%であることが好ましく、 0.4 質量%～ 13 質量%であることがより好ましく、 0.5 質量%～ 11 質量%であることがさらに好ましい。酸素含有量がこの範囲内にあることで、得られた溶射膜の塩素系プラズマに対する耐食性を更に高めて、パーティクルの発生を一層抑制することができる。特に希土類元素(L_n)が Y の場合には、 L_nOF を含む粒子における酸素の量が前記の範囲であることが好ましい。また希土類元素(L_n)が La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 又は Gd の場合は、 L_nOF を含む粒子の酸素の含有量は特に 0.3 質量%～ 10 質量%であることが好ましく、 0.4 質量%～ 9 質量%であることがより好ましく、 0.4 質量%～ 8 質量%であることがさらに好ましい。また希土類元素(L_n)が Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 又は Lu の場合は、 L_nOF を含む粒子の酸素の含有量は特に 0.3 質量%～ 9 質量%であることが好ましく、 0.4 質量%～ 8

質量%であることがより好ましく、0.5質量%~7質量%であることがさらに好ましい。さらに、希土類元素(Ln)がScの場合は、LnOFを含む粒子の酸素の含有量は特に0.3質量%~22質量%であることが好ましく、0.4質量%~18質量%であることがより好ましく、0.5質量%~15質量%であることがさらに好ましい。LnOFを含む粒子における酸素の量を前記の範囲内にするためには、例えば後述する溶射用スラリーの製造方法において、LnF₃を酸素含有雰囲気中で焼成するときの条件を適切に設定すればよい。

[0018] 溶射用スラリーにおいて、LnOFを含む粒子における酸素の量は、例えば、以下のような手順により測定できる。

溶射用スラリーを爆発の危険のない熱風強制排気型乾燥器等により110℃にて12時間乾燥させて分散媒を除去し、残った固体中の酸素量を(株)堀場製作所製の酸素・窒素測定装置であるEMGA-920によって測定する。

[0019] 本発明の溶射用スラリーにおいて、LnOFを含む粒子が、LnOFに加えてLnF₃を含んでいてもよいことは上述のとおりであるところ、該粒子は希土類元素(Ln)の酸化物であるLn₂O₃を極力含まないことが、溶射膜の耐食性等の観点、特に塩素系ガスに対する耐食性の観点から好ましい。粒子中のLn₂O₃の量を極力減らすためには、例えば後述する溶射用スラリーの製造方法における第1工程で、LnF₃を酸素含有雰囲気中で焼成するときの条件を適切に設定すればよい。

[0020] 本発明の溶射用スラリーにおいて粒子に含まれるLn₂O₃の量を化学分析によって定量することは容易でないことから、本発明においては、溶射用スラリーから分散媒を除去した後、得られた粒子をX線回折測定したときの回折ピークの強度からLn₂O₃の含有量を推定することとしている。詳細には、Cu-K α 線又はCu-K α 1線を用いた粒子のX線回折測定において、 $2\theta = 20$ 度~ 40 度の範囲に観察される希土類元素の酸化物の最大ピークの強度(S_O)と、同範囲に観察される希土類元素のオキシフッ化物の最大ピーク

クの強度 (S_1) との比 (S_0/S_1) を求める。本発明において、 S_0/S_1 は 0.10 以下が好ましく、0.05 以下がより好ましく、0.01 以下が更に好ましい。0 であってもよい。例えば、イットリウムの酸化物 (Y_2O_3) に由来する最大の回折ピークは通常 $2\theta = 29.1$ 度付近に観察される。

[0021] 希土類元素のオキシフッ化物 ($LnOF$) を含む粒子が希土類元素の酸化物 (Ln_2O_3) を含む場合、この希土類元素の酸化物 (Ln_2O_3) の希土類元素 (Ln) は、希土類元素のオキシフッ化物 ($LnOF$) の希土類元素 (Ln) と、通常、同じであるが、異なってもよい。

[0022] 本発明の溶射用スラリーは、 $LnOF$ を含む粒子の BET 法比表面積が $0.4\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $1.2\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $1.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。粒子の BET 法比表面積がこの範囲であることは、緻密且つ均一な溶射膜を一層得られやすく、プラズマエッチングによるパーティクルの発生をより一層確実に抑制できるため好ましい。粒子の BET 法比表面積は後述する方法により測定することができる。

[0023] 本発明の溶射用スラリーの分散媒としては、水や各種の有機溶媒を 1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。なかでも、水への溶解度が 5 質量%以上である有機溶媒又は該有機溶媒と水との混合物を用いることが、更に緻密且つ均一であり、プラズマエッチングによるパーティクルが発生しにくい溶射膜が得られやすいため好ましい。ここで、水への溶解度が 5 質量%以上である有機溶媒は、水と自由混合するものを含む。また、水への溶解度が 5 質量%以上である有機溶媒と水との混合物における該有機溶媒と水との混合比率は、該有機溶媒の水に対する溶解度の範囲内であることが好ましい。また、 $LnOF$ を含む粒子の分散性の観点から、分散媒中、水への溶解度が 5 質量%以上である有機溶媒の割合は、5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、15 質量%以上がさらに好ましい。

[0024] 水への溶解度が5質量%以上である有機溶媒（水と自由混合するものも含む）としては、アルコール、ケトン、環状エーテル、ホルムアミド類、スルホキシド類等があげられる。

アルコールとしては、メタノール（メチルアルコール）、エタノール（エチルアルコール）、1-プロパノール（n-プロピルアルコール）、2-プロパノール（iso-プロピルアルコール、IPA）、2-メチル-1-プロパノール（iso-ブチルアルコール）、2-メチル-2-プロパノール（tert-ブチルアルコール）、1-ブタノール（n-ブチルアルコール）、2-ブタノール（sec-ブチルアルコール）等の1価のアルコールのほか、1, 2-エタンジオール（エチレングリコール）、1, 2-プロパンジオール（プロピレングリコール）、1, 3-プロパンジオール（トリメチレングリコール）、1, 2, 3-プロパントリオール（グリセリン）等の多価アルコールが挙げられる。

また、本発明に使用可能なケトンとしては、プロパノン（アセトン）、2-ブタノン（メチルエチルケトン、MEK）等が挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン（THF）や、1, 4-ジオキサン等が挙げられる。ホルムアミド類としては、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）等が挙げられる。スルホキシド類としてはジメチルスルホキシド（DMSO）等が挙げられる。これらの有機溶媒は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

水への溶解度が5質量%以上である有機溶媒としては、これらのなかでもアルコールが好ましく、1価のアルコールがより好ましく、メタノール、エタノール及び2-プロパノールから選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

[0025] 本発明の溶射用スラリーにおけるLnOFを含む粒子の含有量は、1質量%~80質量%が好ましく、2質量%~75質量%がより好ましく、3質量%~70質量%が更に好ましい。

特に、溶射用スラリーを溶射に供する場合は、溶射用スラリー中の粒子の

含有量は1質量%～50質量%が好ましく、2質量%～45質量%がより好ましく、3質量%～40質量%が更に好ましい。この濃度範囲であると、溶射スピードを適切な範囲にしやすい、得られる膜の均一性がよい。また、スラリーの輸送や保管を考慮すると、溶射用スラリーの製造時には、溶射用スラリー中の粒子の含有量は10質量%～80質量%が好ましく、15質量%～75質量%がより好ましく、20質量%～70質量%がさらに好ましい。溶射に供する際に好ましい粒子の含有量が製造時の濃度と異なる場合、分散媒にて適宜希釈する等して調整することができる。

[0026] 更に、本発明の溶射用スラリーは、LnOFを含む粒子及び分散媒以外に、pH調整剤、分散剤、粘度調整剤、殺菌剤等のその他の成分を、本発明の効果が損なわれない範囲内で適宜使用することができる。また本発明の溶射用スラリーは、固形分としてLnOFを含む粒子及びその他の粒子を含んでもよいが、緻密で均一な溶射膜を形成する観点から、LnOFを含む粒子のみを固形分として含有することが好ましい。

[0027] 本発明の溶射用スラリーは、LnOFを含む特定粒径の粒子を用いることによって、緻密且つ均一な溶射膜を得ることができ、希土類元素系の溶射材料として従来提案されていた Y_2O_3 等の希土類元素の酸化物(Ln_2O_3)を用いる場合に比べて、塩素系プラズマに対する耐食性が高いという利点を有する。また、本発明の溶射用スラリーは、LnOFを含む特定粒径の粒子を用いることによって、希土類元素系の溶射材料として従来提案されていたLnOFを含まない希土類元素のフッ化物(LnF_3)を用いる場合に比べて、緻密且つ均一な溶射膜を得ることができ、パーティクル発生を顕著に低減させることができるという利点を有する。

[0028] 次に本発明の溶射用スラリーの好適な製造方法について説明する。本製造方法は、以下の第1工程及び第2工程に大別される。以下、各工程について詳述する。

・第1工程：希土類元素のフッ化物(LnF_3)を $750^{\circ}C\sim 1130^{\circ}C$ にて酸素含有雰囲気中で焼成して希土類元素のオキシフッ化物($LnOF$)を含

む焼成物を得る。

・第2工程：第1工程で得られた焼成物又はそれを乾式粉碎したものと、分散媒とを混合して、湿式粉碎を行う。

本発明の溶射用スラリーは本製造方法以外の方法でも製造することができる。例えば、以下で説明する第1工程以外の方法により、希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を得て、これを湿式粉碎してスラリーとしてもよい。

[0029] [第1工程]

本工程においては、原料として希土類元素 (L_n) のフッ化物 (L_nF_3) を用いる。

希土類元素 (L_n) のフッ化物としては、前述した16種の元素のうち、少なくとも1種の元素のフッ化物を用いることができる。

[0030] 希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) は、種々の方法で合成することができる。特に湿式合成を行うことが、均一な高純度品が容易に得られるという点から好ましい。希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) は、例えば希土類元素の酸化物、炭酸塩及び水酸化物等の酸に可溶性希土類元素の化合物を、硝酸若しくは塩酸によって溶解した液、又は希土類元素の硝酸塩及び塩化物等の水溶性化合物を、水若しくは水及び酸によって溶解した液と、フッ化水素酸及びフッ化アンモニウム等のフッ素含有水溶性化合物とを混合して、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) の沈殿を生成させ、この沈殿の洗浄及びろ過を行い、更に乾燥することで得られる。別の方法として、希土類元素の炭酸塩、シュウ酸塩、水酸化物又は酸化物などを水でスラリーとなし、このスラリーにフッ素含有水溶性化合物を添加して、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) の沈殿を生成させ、この沈殿の洗浄及びろ過を行い、更に乾燥することで得られる。

[0031] 本工程においては、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) の焼成を行い、それによって希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を生成させる。希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) の生成の程度は、以下に述べる焼成条件によって適切に制御できる。一般的に言って、焼成温度を高めるか、又は焼成

時間を長くすると、希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) の生成の程度が高まり、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) の残存量は少なくなる。焼成温度を更に高めるか、又は焼成時間を更に長くすると、希土類元素の酸化物 (L_nO_3) 等が副生し始める。

[0032] 本工程における希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) の焼成温度は $750^{\circ}C \sim 1130^{\circ}C$ であることが好ましい。焼成温度を $750^{\circ}C$ 以上とすることで、 L_nOF を含む粒子における酸素含有量を十分に高くすることができ、希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を十分に生成させることができる。一方、焼成温度を $1130^{\circ}C$ 以下とすることで、希土類元素の酸化物 (L_nO_3) の過剰生成を抑制することができる。 L_nO_3 の過剰生成は、溶射膜の耐食性を低下させる観点から極力避けるべきものである。これらの観点から、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) の焼成温度は $750^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ であることがより好ましく、 $800^{\circ}C \sim 1050^{\circ}C$ であることが更に好ましく、 $850^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ であることが一層好ましい。

[0033] 焼成時間は、焼成温度が上述の範囲内であることを条件として、1時間～48時間、特に2時間～36時間とすることが、希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を十分に生成させる点、及び L_nO_3 の過剰生成を抑制する点から好ましい。

[0034] 焼成雰囲気は、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) を原料として希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を生成させる観点から、酸素含有雰囲気とすることが望ましい。酸素含有雰囲気としては、大気を用いることが、雰囲気調整が不要である点から簡便である。

[0035] 以上のとおり、本工程によれば、希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を含む焼成物が得られる。

[0036] 第1工程後、第2工程における湿式粉碎の前に、必要に応じて第1工程で得られた希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を含む焼成物を乾式粉碎し、得られた粉碎物を第2工程における湿式粉碎に供してもよい。特に、第1工程で得られた L_nOF を含む焼成物が塊りを含む場合、ジョークラッシュ

ャーやロールクラッシャーなどの粉砕機にて乾式粉砕することが望ましい。
また、塊りを含む焼成物を粉砕したもの又は塊りを含まない焼成物を、直接乾式ボールミル、ハンマーミル、ジェットミル等にて乾式粉砕してもよい。

[0037] 〔第2工程〕

本工程では、第1工程で得られたLnOFを含む焼成物又はそれを乾式粉砕したものと、分散媒とを混合して、湿式粉砕を行う。

[0038] 本工程で用いる分散媒としては、本発明の溶射用スラリーにおける分散媒として前記で挙げたものと同様のものを用いることができる。本工程で用いる分散媒は、本工程により得られる溶射用スラリーの分散媒と同一であることが好ましいが、場合によっては異なってもよい。例えば、溶射用スラリーの分散媒を水とエタノールとの質量比1：1の混合物とする場合、湿式粉砕の初期に使用する分散媒として、エタノールのみ又は水とエタノールとの質量比1：1以外の混合物等を使用してもよい。その場合、湿式粉砕の途中又は湿式粉砕後に分散媒の組成を調整して、目的とする分散媒の組成を得ればよい。また本工程の分散媒の使用量は、湿式粉砕の最初から粒子の濃度が目的の値となる量で使用してもよいが、それより少ない量で使用して、湿式粉砕の途中又は湿式粉砕後に分散媒を追加して、最終的に粒子の濃度を調整するようにしてもよい。

[0039] また、本工程で用いる湿式粉砕機としては、湿式粉砕可能な粉砕機であれば特に限定されないが、振動ミル、ボールミル、ビーズミル、アトライタ（登録商標）等の粉砕媒体を使用する粉砕機が好ましい。粉砕媒体としては球状（ボール）、円筒形等種々のものが使用可能であるが、球状のものが好ましい。粉砕媒体の材質としては、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭化タングステン、耐摩耗鋼やステンレス等を挙げることができ、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭化タングステンが好適である。粉砕媒体の直径としては0.03mm～10mmが好ましく、0.05mm～5mmがより好ましく、0.1mm～3mmがさらに好ましい。

[0040] 湿式粉砕は、1段階の粉砕でもよいが、2段階以上の粉砕を行ってもよい

。2段階以上の粉砕を行う場合、粉砕媒体を用いた湿式粉砕と粉砕媒体を用いない湿式粉砕のいずれを採用してもよく、両者を組み合わせてもよい。例えば、粉砕媒体を用いる湿式粉砕を2段階以上行う場合、2段階目以降の各段階の湿式粉砕において、一つ前の段階で用いた粉砕媒体よりも直径の小さな粉砕媒体を使用することが好ましい。この点を詳述すると、溶射用スラリー中の粒子を微粒化するためには、小さな粉砕媒体を使用することが効率的であるが、大きい粒子は径の小さな粉砕媒体では粉砕されにくいため、最初は大きな粉砕媒体で大きな粒子がなくなるまで粉砕した後、小さい粉砕媒体にて粉砕することが好ましい。2段階以上の粉砕を行う場合には、コストと手間の点から2段階での粉砕を行うことが好ましい。本工程において、粉砕媒体を用いる湿式粉砕を1段階のみで行う場合、粉砕媒体の直径は0.2 mm～15 mmが好ましく、0.4 mm～10 mmがより好ましい。また、粉砕媒体を用いる湿式粉砕を2段階で行う場合、1段階目の粉砕媒体の直径は0.4 mm～15 mmが好ましく、0.8 mm～10 mmがより好ましい。この場合、2段階目の粉砕媒体の直径は1段階目の粉砕媒体の直径より小さく、かつ、0.03 mm～5 mmが好ましく、0.05 mm～3 mmがより好ましい。本工程における焼成物の粉砕の程度はレーザ回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定したD50及び／又は動的光散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定した調和平均粒子径により調整できる。本工程において例えば2段階の粉砕をする場合、1段階目の粉砕の程度をレーザ回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定したD50により調整し、2段階目の粉砕の程度を動的光散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定した調和平均粒子径により調整してもよい。コストと手間の観点から、粉砕時間は連続運転方式の場合、0.5～7.2時間が好ましく、1～4.8時間がより好ましい。また、パス方式の粉砕を行う場合、パス回数は、1～30回が好ましく、2～20回がより好ましい。連続運転方式の例としては、ボールミルで用いられるようなスラリー全量を装置内に仕込む方式や、ビーズミルで用いられるような外部循環タンクからスラリーを装置に供給し

て外部循環タンクに戻すことを連続的に行う循環方式がある。また、パス方式はビーズミルなどで用いられ、装置をパスしたスラリーを次のパスにおける供給スラリーとする。この方式では、数パス程度までならば複数のビーズミルを使用して連続的に実施することもある。

- [0041] このようにして得られた溶射用スラリーは、各種の溶射に好適に用いられる。溶射方法の例としては、例えばプラズマ溶射が挙げられる。なお、高速フレーム溶射等のフレーム溶射に用いる場合、LnOFを含む粒子を分散させる分散媒としてはエタノール等のアルコールを使用することも可能ではあるが、灯油やディーゼル燃料等を用いることもできる。溶射の対象となる基材としては、例えばアルミニウム等の各種の金属、アルミニウム合金等の各種の合金、アルミナ等の各種のセラミックス、石英などが用いられる。

実施例

- [0042] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

- [0043] [実施例1]

本実施例では希土類元素のオキシフッ化物を含む粒子を有する溶射用スラリーを、以下の（ア）及び（イ）の工程にしたがい製造した。

- [0044] （ア）第1工程

(i)フッ化イットリウムの湿式合成

99.9%酸化イットリウム300kgを、攪拌した純水400L中に投入してスラリーを得た。そこへ15mol/Lの硝酸水溶液を5L/分の速度で550L添加した後、30分間攪拌を続けた。その後、真空ろ過を行い、 Y_2O_3 換算で270g/Lの溶解液1100Lを得た。

この溶解液を攪拌しながら、50%フッ化水素酸300Lを5L/分の速度で添加してフッ化イットリウムの沈殿を生成させた。沈殿の沈降、上澄液抽出、純水添加及びリパルプの各操作を2回実施した後、再度、沈降、上澄液抽出を行った。このようにして得られた泥状物を、ポリ四フッ化エチレン

製のバットに入れて150℃で48時間乾燥させた。次いで、乾燥物を粉碎してフッ化イットリウムを得た。このフッ化イットリウムについてX線回折測定を行ったところ、 YF_3 の回折ピークのみが観察され、オキシフッ化イットリウムの回折ピークは観察されなかった。

[0045] (ii) フッ化イットリウムの焼成

(i)で得られたフッ化イットリウムをアルミナ製の容器に入れ、大気雰囲気下、電気炉中で焼成した。焼成温度及び焼成時間は下記の表1に示すとおりとした。

[0046] (イ) 第2工程

第1工程で得られた焼成品を表1に示す分散媒及び粉碎媒体であるボールとともに、合成樹脂製のボールミルポットに入れて連続運転方式にて湿式粉碎した。ボールミルにおける粉碎媒体(材質:ジルコニア)の直径(媒体径)及び粉碎時間は、表1に示すとおりとした。溶射用スラリーにおける粒子の含有量が下記の表3の通りとなるように粉碎への仕込みのタイミングで、濃度を調整した。これにより目的とする溶射用スラリーを得た。

[0047] [実施例2~11及び比較例1]

実施例1の第1工程におけるフッ化イットリウムの焼成を、表1に示す条件で行う以外は実施例1と同様にして溶射用スラリーを得た。

[0048] [比較例2]

本比較例では酸化イットリウムの粒子を有する溶射用スラリーを製造した。市販の酸化イットリウムを用い、実施例1における第2工程と同様の工程を行った。

[0049] [実施例12~15、比較例3]

実施例10の第2工程において、ボールミルを用いた湿式粉碎の時間を変更した以外は、実施例10と同様にした。

[0050] [実施例16~20]

1段階目の粉碎として実施例10と同様のボールミルを用いた湿式粉碎を行った後、得られたスラリーを、ビーズミル(浅田鉄工株式会社製ピコミ

ル)に入れて、該ビーズミルによる2段階目の粉砕をパス方式にて行った。実施例18~20では、1段階目のボールミルによる粉砕の時間も、表1の通りに変更した。これらの点以外は、実施例10と同様にした。ビーズミルによる2段階目の粉砕は、表1に示す媒体径の粉砕媒体(材質:ジルコニア)を用い、表1に示すパス回数により行った。

[0051] [実施例21~29]

第2工程の湿式粉砕に用いる分散媒を表1に記載するものに変更した以外は、実施例10と同様にした。なお実施例26~28では、分散媒として、表1に記載の有機溶媒と水との質量比1:1の混合物を用いた。

[0052] [実施例30~35]

第2工程における濃度調整において溶射用スラリーの粒子含有量を、表3に記載する粒子含有量に変更した以外は、実施例10と同様にした。

[0053] [実施例36]

本実施例は、イットリウム以外の希土類元素を含む粒子を有する溶射用スラリーを製造した例である。

(ア) 第1工程

(i) サマリウムのフッ化物の湿式合成

実施例1における第1工程で用いた酸化イットリウムに代えて、酸化サマリウムを用いた。酸化サマリウムの使用量は下記の表2に示すとおりとした。この酸化サマリウムを、攪拌した純水40L中に投入してスラリーを得た。そこへ15mol/Lの硝酸水溶液を5L/分の速度で55L添加した後、30分間攪拌を続けた。この溶解液を攪拌しながら、50%フッ化水素酸30Lを5L/分の速度で添加して沈殿を生成させた。沈殿の沈降、上澄液抽出、純水添加及びリパルプの各操作を2回実施した後、再度、沈降、上澄液抽出を行った。このようにして得られた泥状物を、ポリ四フッ化エチレン製のバットに入れて150℃で48時間乾燥させた。次いで、乾燥物を粉砕してサマリウムのフッ化物を得た。

[0054] (ii) サマリウムのフッ化物の焼成

(i)で得られたフッ化物をアルミナ製の容器に入れ、大気雰囲気下、電気炉中で焼成した。焼成温度及び焼成時間は表1に示す通りとした。

[0055] (イ) 第2工程

実施例1と同様にした。これによって、目的とする溶射用スラリーを得た。

[0056] [実施例37～41]

本実施例も、実施例36と同様に、イットリウム以外の希土類元素を含むイットリウム以外の希土類元素を含む粒子を有する溶射用スラリーを製造した例である。実施例36において、第1工程で用いた酸化サマリウムに代えて、以下の表2に示す希土類元素の酸化物を、同表に示す使用量で用いた。これ以外は実施例36と同様にして、目的とする溶射用スラリーを得た。なお、実施例41において、酸化イットリウム及び酸化イッテルビウムの使用量の合計量に対する酸化イッテルビウムの使用量のモル分率は、0.1である。

[0057]

[表1]

	第1工程焼成条件		第2工程湿式粉碎条件					
	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)	第1段階		第2段階		分散媒	
			媒体径(mm)	時間(h)	媒体径(mm)	パス回数		
実施例1	750	12	3	12	—	—	エタノール	
実施例2	800						エタノール	
実施例3	850						エタノール	
実施例4	900						エタノール	
実施例5	950						エタノール	
実施例6	1000						エタノール	
実施例7	1050						エタノール	
実施例8	1075						エタノール	
実施例9	1100						エタノール	
実施例10	1125						エタノール	
実施例11	1125	24					エタノール	
比較例1	700	12					エタノール	
比較例2	市販(Y ₂ O ₃)						エタノール	
実施例12	1125	12	3	2	—	—	エタノール	
実施例13				4			エタノール	
実施例14				6			エタノール	
実施例15				24			エタノール	
実施例16				12	0.1	10	エタノール	
実施例17					20	エタノール		
実施例18				24	0.05	10	エタノール	
実施例19					20	エタノール		
実施例20					30	エタノール		
比較例3				1	—	—	エタノール	
実施例21							メタノール	
実施例22							IPA	
実施例23							THF	
実施例24							DMF	
実施例25							DMSO	
実施例26							エタノール+水	
実施例27							メタノール+水	
実施例28							IPA+水	
実施例29							水	
実施例30							エタノール	
実施例31			12	—	—	エタノール		
実施例32						エタノール		
実施例33						エタノール		
実施例34						エタノール		
実施例35						エタノール		
実施例36	900	12					エタノール	
実施例37								エタノール
実施例38								エタノール
実施例39								エタノール
実施例40								エタノール
実施例41								エタノール

[0058] [表2]

	希土類元素 Ln		Ln ₂ O ₃ 使用量(kg)	
	第1種	第2種	第1種	第2種
実施例36	Sm	—	46.3	—
実施例37	Gd	—	48.2	—
実施例38	Dy	—	49.6	—
実施例39	Er	—	50.8	—
実施例40	Yb	—	52.4	—
実施例41	Y	Yb	27.0	5.24

[0059] [評価]

実施例及び比較例で得られた溶射用スラリーについて、上述した方法で粒子中の酸素含有量（質量％）を測定した。また、溶射用スラリーを、爆発の危険のない熱風強制排気型乾燥器により110℃にて12時間乾燥させて分散媒を除去し、残った粒子について、以下に述べる方法でX線回折測定を行い、X線回折図を得た。得られたX線回折図に基づき、LnF₃、LnOF及びLn₂O₃の各メインピークについて相対強度を算出した。実施例41では、S1をYOFの最大ピーク+YbOFの最大ピークの合計強度とし、S2はYF₃の最大ピーク+YbF₃の最大ピークの合計強度、S0はY₂O₃の最大ピーク+Yb₂O₃の最大ピークの合計強度とした。更に実施例及び比較例で得られた溶射用スラリーについて、以下に述べる方法で、粒子の平均粒子径（μm）を測定するとともに、以下に述べる方法で、粒子のBET法比表面積（m²/g）を測定した。また、以下に述べる方法で、実施例及び比較例で得られた溶射用スラリーを用いて溶射膜を形成し、得られた溶射膜の表面粗さを測定した。更に、以下に述べる方法で、得られた溶射膜におけるパーティクルの発生数を測定した。それらの結果を以下の表3に示す。

[0060] [X線回折測定]

- ・装置：Ultima IV（株式会社リガク製）
- ・線源：CuKα線

- ・管電圧：40 kV
- ・管電流：40 mA
- ・スキャン速度：2度/min
- ・ステップ：0.02度
- ・スキャン範囲： $2\theta = 20$ 度～40度

[0061] [平均粒子径]

100 mL ガラスビーカーに、溶射用スラリーを固形分約0.4 g 含む量入れ、次いで溶射用スラリーに使用した分散媒を、ビーカーの100 mLの線まで入れた。株式会社日本精機製作所製の超音波ホモジナイザーUS-300T型（出力300W）に、粒子と溶射用スラリーに使用した分散媒の入ったビーカーをセットして5分間超音波処理を行い、測定用スラリーとした。この測定用スラリーを、溶射用スラリーに使用した分散媒が入った日機装株式会社製マイクロトラックHRAの試料循環器のチャンバーに、適正濃度であると装置が判定するまで滴下して、D50を求めた。得られたD50が0.2 μ m以上である場合、このD50を粒子の平均粒子径（ μ m）とした。D50が0.2 μ m未満である場合は、前記測定用スラリーを溶射用スラリーに使用した分散媒にて10倍希釈したものを、日機装株式会社製ナノトラックWave-EX150のセルに入れてD50を求め、このD50を粒子の平均粒子径（ μ m）とした。

[0062] [BET法比表面積]

溶射用スラリーを、爆発の危険のない熱風強制排気型乾燥器により110℃にて12時間乾燥させて分散媒を除去した。残った粒子を試料とし、マウンテック社製全自動比表面積計Mac sorb model-1201を用いてBET1点法にて測定した。使用ガスは、窒素ヘリウム混合ガス（窒素30 vol%）とした。

[0063] [溶射膜の表面粗さ]

基材として100 mm角のアルミニウム合金板を使用した。この基材の表面にプラズマ溶射を行った。溶射用スラリーの供給装置としてノースウエス

トメテック社製のAxial IIIを用いた。プラズマ溶射装置として、ノースウエストメテック社製のM650を用いた。アルゴンガス流量81L/min、窒素ガス流量81L/min、水素ガス流量18L/min、出力33kW、装置-基材間距離75mm、スラリー供給量20g/分の条件で、膜厚約100 μ mになるようにプラズマ溶射を行った。これによって得られた溶射膜の表面の算術平均粗さ(Ra)及び最大高さ粗さ(Rz)(JIS B 0601:2001)を、触針式表面粗さ測定器(JIS B 0651:2001)で測定した。

[0064] [パーティクルの発生数]

プラズマ溶射を行った100mm角のアルミニウム合金における溶射膜にプラズマエッチングを行った。プラズマエッチングを行うに際しては、チャンバー内には直径3インチのシリコンウエハーを載置しておいた。エッチング作用によって削られて飛散し、シリコンウエハーの表面に付着したパーティクルのうち、粒径が約0.2 μ m以上のものの数を、拡大鏡を用いて計測した。プラズマエッチング条件は以下のとおり、フッ素系プラズマとした。

- ・ 雰囲気ガス $\text{CHF}_3 : \text{Ar} : \text{O}_2 = 80 : 160 : 100 \text{ mL/min}$
- ・ 高周波電力 : 1300W
- ・ 圧力 : 4 Pa
- ・ 温度 : 60 $^{\circ}\text{C}$
- ・ エッチング時間 : 50時間

また、雰囲気ガスの CHF_3 を HCl に変更して塩素系プラズマとした場合についても同様の計測を実施した。

[0065]

[表3]

	Ln	スラリー中の粒子							スラリー		溶射膜粗さ(μm)		パーティクル発生数		
		X線回折強度					酸素含有量(質量%)	平均粒子径(μm)	BET法比表面積(m ² /g)	粒子含有量(質量%)	分散媒	Ra	Rz	F系プラズマ	Cl系プラズマ
		LnF ₃ (S2)	LnOF(S1)	Ln ₂ O ₃ (S0)	S0/S1	S1/S2									
実施例1	Y	100	1	0	0	0.01	0.3	1.1	6.8	10	エタノール	3.7	35	24	19
実施例2		100	2	0	0	0.02	0.4	1.1	5.5			3.3	31	19	15
実施例3		100	4	0	0	0.04	0.5	1.0	4.4			2.5	27	9	9
実施例4		100	6	0	0	0.06	0.7	1.0	3.5			2.3	26	5	2
実施例5		100	10	0	0	0.10	1.2	1.0	2.5			2.1	24	4	2
実施例6		100	27	0	0	0.27	2.8	0.97	1.3			2.2	22	3	3
実施例7		100	34	0	0	0.34	3.3	0.99	0.98			2.4	20	6	5
実施例8		100	57	0	0	0.57	4.4	0.98	0.90			2.5	22	10	5
実施例9		35	100	0	0	2.86	9.2	0.98	0.84			2.7	23	12	7
実施例10		2	100	1	0.01	50.00	12.6	0.97	0.76			2.6	25	13	10
実施例11		0	100	3	0.03	—	13.0	0.95	0.42			2.8	26	18	18
比較例1		100	0	0	—	0	0.1	0.97	8.5		13	95	94	91	
比較例2	(Y ₂ O ₃)	0	0	100	—	—	20	0.96	3.5		4.6	45	30	>100	
実施例12	Y	2	100	1	0.01	50.00	12.5	9.9	0.48		3.5	32	21	18	
実施例13							12.4	5.0	0.57		3.2	30	20	16	
実施例14							12.4	1.9	0.65		2.9	26	18	15	
実施例15							12.6	0.50	2.6		2.4	22	15	14	
実施例16							12.5	0.18	6.4		2.2	21	11	12	
実施例17							12.7	0.10	18.6		2.1	21	8	8	
実施例18							12.7	0.05	29.7		2.0	19	5	4	
実施例19							12.8	0.02	47.3		1.8	19	3	3	
実施例20							12.7	0.01	97.0	1.8	17	2	2		
比較例3							12.4	12.8	0.33	4.8	49	39	28		
実施例21							12.5	0.95	0.78	メタノール	2.7	25	12	11	
実施例22	12.6	0.98	0.74	IPA	2.5	25	11	12							
実施例23	12.7	0.94	0.83	THF	2.8	26	13	13							
実施例24	12.5	0.96	0.77	DMF	3.0	28	14	13							
実施例25	12.5	0.93	0.85	DMSO	2.8	27	12	12							
実施例26	12.6	1.1	0.72	エタノール+水	3.3	31	17	18							
実施例27	12.6	1.3	0.69	メタノール+水	3.5	30	17	16							
実施例28	12.7	1.1	0.73	IPA+水	3.2	29	18	15							
実施例29	12.8	2.8	0.73	水	4.7	46	37	25							
実施例30	12.6	0.93	0.87	1	2.3	21	12	10							
実施例31	12.5	0.95	0.82	5	2.5	22	12	11							
実施例32	12.7	0.97	0.76	20	2.8	26	15	14							
実施例33	12.5	0.97	0.73	30	3.1	27	17	16							
実施例34	12.4	0.98	0.75	50	3.3	29	18	16							
実施例35	12.5	0.99	0.72	55	3.7	33	22	20							
実施例36	Sm	100	5	0	0	0.05	0.4	1.1	1.1	10	エタノール	2.8	29	16	14
実施例37	Gd	100	6	0	0	0.06	0.5	1.0	1.2			2.5	26	11	12
実施例38	Dy	100	6	0	0	0.06	0.5	1.2	1.0			2.6	25	12	10
実施例39	Er	100	6	0	0	0.06	0.5	1.1	0.88			2.4	25	10	10
実施例40	Yb	100	7	0	0	0.07	0.5	1.0	0.93			2.4	23	10	8
実施例41	Y+Yb	100	7	0	0	0.07	0.7	0.97	0.84			2.6	26	11	9

[0066] 表3に示す結果から明らかとなお、各実施例の溶射用スラリーを用いて溶射を行った場合、得られた溶射膜は、表面の凹凸の程度が低く、またフッ素系及び塩素系のいずれのプラズマエッチングを行った場合でもパーティクルの発生が少ないことが判る。すなわち、各実施例の溶射用スラリーは、フ

ッ素系だけでなく、塩素系のプラズマに対しても耐食性が高いことが判る。これに比べて、 L_nF_3 からなり L_nOF を含まない粒子を用いた比較例 1 の溶射用スラリーは、これを溶射して得られた溶射膜の表面の凹凸が非常に大きく、プラズマエッチングによるパーティクルの発生数が大幅に多いことが判る。また、 L_nO_3 の粒子を用いた比較例 2 の溶射用スラリーは、得られた溶射膜において特に塩素系プラズマエッチングによるパーティクルの発生数が多いことが判る。また、粒子の平均粒子径が $10\ \mu m$ 超である比較例 3 の溶射用スラリーを用いた場合も、得られた溶射膜の表面の凹凸の程度が大きく、プラズマエッチングによるパーティクルの発生数が多いことが判る。

請求の範囲

- [請求項1] 希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) を含む粒子及び分散媒を有する溶射用スラリーであって、
粒子の平均粒子径が $0.01\ \mu m \sim 10\ \mu m$ である溶射用スラリー。
- [請求項2] 粒子が希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) だけでなく、希土類元素のフッ化物 (L_nF_3) も含む請求項1に記載の溶射用スラリー。
- [請求項3] 粒子のCu-K α 線又はCu-K α 1線を用いるX線回折測定において、 $2\theta = 20$ 度 \sim 40度の範囲に観察される希土類元素の酸化物 (L_nO_3) の最大ピークの強度 (S_0) と、同範囲に観察される希土類元素のオキシフッ化物 (L_nOF) の最大ピーク強度 (S_1) との比 (S_0/S_1) が0.10以下である請求項1又は2に記載の溶射用スラリー。
- [請求項4] 分散媒が、水への溶解度が5質量%以上である有機溶媒又は該有機溶媒と水との混合物である請求項1ないし3のいずれか一項に記載の溶射用スラリー。
- [請求項5] 水への溶解度が5質量%以上である有機溶媒がアルコールである請求項4に記載の溶射用スラリー。
- [請求項6] 粒子の酸素含有量が0.3質量% \sim 14質量%である請求項1ないし5のいずれか一項に記載の溶射用スラリー。
- [請求項7] 希土類元素がイットリウム (Y)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、ジスプロシウム (Dy)、エルビウム (Er) 及びイッテルピウム (Yb) から選択される少なくとも1種である請求項1ないし6のいずれか一項に記載の溶射用スラリー。
- [請求項8] 希土類元素がイットリウム (Y) である請求項7に記載の溶射用スラリー。
- [請求項9] 請求項1 \sim 8のいずれか一項に記載の溶射用スラリーを溶射するこ

とにより得られた溶射膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C4/04(2006.01)i, C23C4/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C4/04, C23C4/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> A	JP 2012-508684 A (Applied Materials Inc.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0008], [0023] to [0044] & US 2010/0129670 A1 & WO 2010/056338 A2 & TW 201026632 A & CN 102245540 A & KR 10-2011-0086851 A	<u>9</u> 1-8
<u>X</u> A	JP 05-047404 A (Meidensha Corp.), 26 February 1993 (26.02.1993), paragraphs [0017] to [0033] (Family: none)	<u>9</u> 1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 July, 2014 (23.07.14)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2014 (05.08.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C4/04(2006.01)i, C23C4/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C4/04, C23C4/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u>	JP 2012-508684 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2012.04.12,	<u>9</u>
A	【特許請求の範囲】、【0008】、【0023】 - 【0044】 & US 2010/0129670 A1 & WO 2010/056338 A2 & TW 201026632 A & CN 102245540 A & KR 10-2011-0086851 A	1-8
<u>X</u>	JP 05-047404 A (株式会社明電舎) 1993.02.26,	<u>9</u>
A	【0017】 - 【0033】 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
23.07.2014

国際調査報告の発送日
05.08.2014

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4E	3635
柘屋 健太郎		
電話番号 03-3581-1101 内線 3425		