



發明專利說明書

(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：92136021

※申請日期：92年12月18日

※IPC分類：C23F11/18(2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 含氟化物之薄膜及被覆構件

(外) フッ化物含有膜及び被覆部材

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 前田孝雄

(英) MAEDA, TAKAO

地址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五

信越化学工業株式会

社武生工場内

(英)

2. 姓名：(中) 中野瑞

(英) NAKANO, HAJIME

地址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五

信越化学工業株式会

社武生工場内

(英)

3. 姓名：(中) 島聰

(英) SHIMA, SATOSHI

地址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五

信越化学工業株式会

社武生工場内

(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 ; 2002/12/19 ; 2002-368426 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，為提高曝露於腐蝕性鹵素原料存在之大氣下的構件之耐蝕性，所使用含第IIIA族元素之氟化物的薄膜，及以此將基材被覆之被覆構件者。

【先前技術】

腐蝕性鹵素原料存在之領域，有半導體製造過程中電漿製程(電漿蝕刻、電漿化學蒸鍍)、焚燒爐等；在半導體之製程中，利用腐蝕性鹵素原料之活性，進行目標物之蝕刻、洗淨等；於此活性的鹵素原料存在的大氣下，所使用之構件同時受到腐蝕的影響；因此，為使其影響儘量減少，對耐蝕性高之材料進行檢討；在腐蝕性大氣下使用之構件，有氧化鋁燒結體、氧化鎂燒結體、氮化鋁燒結體、鈮鋁複合氧化物燒結體等之陶瓷材料；石墨、石英、矽、鋁合金、氧化鋁膜處理鋁合金、不銹鋼合金、鎳合金等之金屬材料；聚醯亞胺樹脂等之非金屬材料等等可以使用。

金屬材料使用於必須具備導電性之部份及大型化、易加工性等而成之框體；石英、矽、石墨構件，由於高純度、對矽系半導體製程污染之影響極少之故，都使用在處理容器內之晶圓四周部份；陶瓷系材料比其他材料之絕緣性佳，對腐蝕性鹵素氣體之耐久性高，都使用在要求絕緣性之部份、及要求對腐蝕性鹵素氣體之耐久性的部份。

其他，氧化鋁、氧化鎂、氮化鋁、鋁酸鈮等之陶瓷材

(2)

料與氟元素之反應，最表面以氟化物加以改變的方法，也深入檢討。

而且，特開 2002-252209 號公報上有，構件表面之氧化鈮，以形成氟化鈮之火焰噴塗法、燒結體替代，防止氧化鈮轉換為氟化鈮所產生之化學變化，能更提昇耐蝕性之方法的提案。

(專利文獻 1) 專利第 3017528 號

(專利文獻 2) 專利第 3243740 號

(專利文獻 3) 專利第 3261044 號

(專利文獻 4) 特開 2001-164354 號

(專利文獻 5) 特開 2002-252209 號

(專利文獻 6) 特開 2002-222803 號

(專利文獻 7) 特開 2001-97791 號

(專利文獻 8) 特開 2002-293630 號

(非專利文獻 1) THERMOCHIMICA ACTA, 87, 1985,

145

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

最近，隨著半導體電路的精細化等，來自構件之灰塵、污染必須更高度的管理，要求更高之耐蝕性；針對此等之要求，如上所述，有使用耐蝕性比已往之材料為高的 Y_2O_3 、鋁酸鈮、 MgF_2 等材料構成構件，以火焰噴塗於陶瓷、金屬等基材之曝露面，或以 CVD、PVD 等成膜法將此

(3)

等耐蝕構件成膜之法的提案，能達成更高耐蝕性之皮膜的要求。

本發明為因應上述之要求，以提供高耐蝕性之含氟化物薄膜，及被覆構件為目的。

[課題之解決手段]

本發明之工作同仁，為解決上述之課題，經深入探討、不斷研究之結果發現，在對腐蝕性鹵素原料具有較優異耐蝕性之含有第 IIIA 族氟化物的薄膜中，其皮膜具有結晶相；而且發現，此結晶相之存在狀態，對外觀之色的變化有很大的影響；更發現，此皮膜之硬度，對耐蝕性(損耗量)有很大的影響。

例如，如上所述，在特開 2002-252209 號公報上，有使用氟化鈮之提案，本發明之工作同仁對氟化鈮膜深入探討，結果發現，僅僅使用氟化鈮膜，腐蝕性鹵素原料也能使氟化鈮膜變色；又，僅僅使用氟化鈮膜，耐蝕性並不充分，氟化鈮膜還是有損耗。

此即暗示著，曝露於腐蝕性氣體中，一定產生某種之化學、物理的變化。

一般而言，期望獲得一開始為不顯眼變色之著色，經曝露於腐蝕性氣體後之外觀，尤其以目視確認色之變化極少的構件；又，期望獲得曝露於腐蝕性氣體後，氟化鈮膜之損耗極少的構件。

本發明之工作同仁，對相關各點經深入檢討之結果發

(4)

現，皮膜中其結晶相之存在狀態，對腐蝕性鹵素原料會影響皮膜之變色，又皮膜之硬度，對耐蝕性(損耗量)之影響很大；至此完成本發明。

即是說，皮膜含有氟化物之結晶相，而且以至少一種選自第 IIIA 族元素，尤其是，Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu 等所成群之元素為主成份(第 IIIA 族元素中，含有 50 莫耳%以上)時，發現為正交晶系，屬於空間群 Pnma，該結晶相為主相，可得其耐蝕性比非晶質更高一層提升，而且變色之程度極少的皮膜。

進而，研究各結晶相之晶面指數與衍射強度之關係，結晶相為正交晶屬於空間群 Pnma 時，晶面指數 (111) 之衍射強度 $I(111)$ 、與晶面指數 (020) 之衍射強度 $I(020)$ 之強度比 $I(111)/I(020)$ 在 0.3 以上之皮膜的情況，發現可抑制皮膜之變色的色差在 30 以下；又，強度比在 0.6 以上之情況，可抑制色差在 10 以下；其結果，最初不顯眼變色之著色，經曝露於腐蝕性氣體後，也能獲得色之變化極少的構件。

即是說，能獲得 CIE(美國國家照明技術委員會)LAB 表色系之 L^* 值在 90 以下、 $-2.0 < a^* < 2.0$ 、 $-10 < b^* < 10$ ，而且曝露於腐蝕性氣體前後之變色的色差在 30 以下之含有第 IIIA 族氟化物薄膜。

又，在含有第 IIIA 族元素氟化物薄膜中，以至少一種選自，尤其是，Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu 等所成群之元素為主成份(在第 IIIA 族元素中，含有 50 莫耳%以上)時，以顯微型威氏硬度計測得硬度 H_v 在

(5)

100以上，能提高耐蝕性、可更上一層減低。抑制損耗量。

本發明之皮膜，及具有該皮膜之構件，係以上述之見解知識為基準而完成者；本發明之皮膜為，曝露於鹵素系腐蝕性氣體、或其電漿等之腐蝕性鹵素原料，①亦極少因曝露而變色，又②具有耐蝕性，損耗量甚少，的含第IIIA族元素氟化物之薄膜；此含第IIIA族元素氟化物之薄膜係，含有第IIIA族元素氟化物之結晶相，其皮膜為以適合之沉積粒子及熔滴而成膜者。

因此，本發明提供下述之含第IIIA族元素氟化物的薄膜及被覆構件。

(申請項1)：一種第IIIA族元素氟化物含有膜，其特徵為，至少含有第IIIA族元素與氟元素之皮膜；含有第IIIA族氟化物相，而且此氟化物相為正交晶系，含屬於空間群Pnma之結晶相50%以上。

(申請項2)：如(申請項1)記載之第IIIA族元素氟化物含有膜，其中第IIIA族氟化物相正交晶系結晶之晶面指數(111)的衍射強度 $I(111)$ 、與晶面指數(020)的衍射強度 $I(020)$ 之強度化 $I(111)/I(020)$ 在0.3以上。

(申請項3)：如(申請項1)或(申請項2)記載之第IIIA族元素氟化物含有膜，其中第IIIA族元素為，以至少一種選自Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu所成群之元素為主成份者。

(申請項4)：如申請項1~3項中任一項記載之第IIIA族

(6)

元素氟化物含有膜，其中經表面觀察，為以結晶粒子之大小在 $1\mu\text{m}$ 以上的粒子所構成。

(申請項 5)：如申請項 1~4 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中膜厚為 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 者。

(申請項 6)：如申請項 1~5 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中除氧氣、氮氣、碳原子等不可避免之雜質以外的第 IA 族元素、及鐵系元素之合計在 100ppm 以下。

(申請項 7)：如申請項 1~6 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中以沉積固體粒子或者熔滴，製造而得，

(申請項 8)：如申請項 7 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中該固體粒子及熔滴為第 IIIA 族氟化物者。

(申請項 9)：如申請項 7 或 8 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中該固體粒子及熔滴之原料，為結晶性之粉末者。

(申請項 10)：如申請項 1~9 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中為在大氣壓下成膜者。

(申請項 11)：如申請項 1~10 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中為將基材加熱而成膜者。

(申請項 12)：如申請項 1~11 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中為將基材加熱至 80°C 以上而成膜者。

(申請項 13)：一種第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其特

(7)

徵為，於 CIE-LAB 表色系中， L^* 值在 90 以下、 $-2.0 < a^* < 2.0$ 、 $-10 < b^* < 10$ ，而且曝露於腐蝕性氣體前後之變化，為色差在 30 以下者。

(申請項 14)：如申請項 13 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中第 IIIA 族元素為，以至少一種選自 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu 所成群之元素為主成份者。

(申請項 15)：一種第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其特徵為以顯微型威氏硬度計測得之硬度 H_v 在 100 以上者。

(申請項 16)：如申請項 15 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，其中第 IIIA 族元素為，以至少一種選自 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu 所成群之元素為主成份者。

(申請項 17)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 1~16 項中任一項記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於選自氧化物、氮化物、碳化物、金屬、碳材料及樹脂材料等之基材所成者。

(申請項 18)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 17 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於氧化物之基材所成者。

(申請項 19)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 17 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於氮化之基材所成者。

(申請項 20)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 17 記

(8)

載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於碳化物之基材所成者。

(申請項 21)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 17 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於金屬材料之基材所成者。

(申請項 22)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 17 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於碳材料之基材所成者。

(申請項 23)：一種被覆構件，其特徵為以申請項 17 記載之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，被覆於樹脂材料之基材所成者。

還有，使用本發明可以提供結合上述申請項 1~12 之事項，與申請項 13 及 / 或申請項 15 之事項的第 IIIA 族元素氟化物含有膜，及以此被覆之被覆構件。

[發明之實施型態]

就本發明更詳細說明如下。

本發明之氟化物含有膜，係至少含有第 IIIA 族元素、與氟化素之皮膜者；含有第 IIIA 族氟化物相，而且此氟化物為正交晶系，含有 50% 以上之屬於空間群 $Pnma$ 的結晶相。

此情況下，對第 IIIA 族元素沒有特別的限制，以 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu 等較為適合。

(9)

還有，本發明之第 IIIA 族元素氟化物含有膜，除第 IIIA 族氟化物以外，亦可含有具有耐電漿特性之材料，例如第 IIA 族氟化物之氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇、與第 IIIA 族氧化物以及其複合氧化物，例如釷-鋁複合氧化物 ($Y_3Al_5O_{12}-YAlO_3-Y_2Al_4O_9$)；第 IIIA 族氟化物之物性在本發明之範圍時，因應目的之需求均可使用，此包含在本發明的對象之內；例如在膜中以粉末 X 線衍射，檢測出 YF_3 以外的 YOF 之尖峰，只要 YF_3 結晶相之特性在本發明之範圍內顯現，即可使用，此包含在本發明的對象之內。

上述氟化物含有膜之成膜法，特別是火焰噴塗法，尤其以大氣壓火焰噴塗法製造，最為理想。

即是說，已往之成膜法有，濺射法、蒸鍍法、離子電鍍法等之物理成膜法、電漿 CVD、熱解 CVD 等之化學成膜法，溶膠凝膠法、漿狀物塗佈法等之濕式塗佈法等等；本發明之薄膜以 $1\mu m$ 以上的較厚膜為適合，而且以結晶性高之皮膜為佳；使用物理成膜法、化學成膜法以獲得目標之膜厚，其生長時間較長，經濟上不利；又，此等方法必須在減壓之大氣中進行，隨著最近之半導體晶圓、玻璃基板的大型化，製造裝置之構件亦大型化，此等亦必須以大型之減壓裝置等被覆於大型構件，經濟上很不利。

另一方面，CVD 法等之化學成膜法、溶膠凝膠法等，亦有製造裝置大型化之問題、製造高結晶性膜必須在高溫加熱下進行之問題，因而被覆基板之選擇範圍減小，很難被覆於樹脂材料等耐熱性比陶瓷材料，金屬材料為差之材

(10)

料。

又，雖有將含第 IIIA 族元素之陶瓷材料經氟化處理的表面，以第 IIIA 族氟化物改性之方法的提案（特開 2002-293630 號公報等），但此方法之基板，必須含有第 IIIA 族之元素，材料之選擇有其限制；並且，膜厚很難比 $1\mu\text{m}$ 厚。

由此觀點而言，實施本發明，能以較高速度達到 $1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 之膜厚的成膜，獲得高結晶性之皮膜，而且適用於對基材之材質、大小的限制較少之施工法；材料經熔融或軟化，其熔滴沉積於基板而成膜之火焰噴塗法（電漿火焰噴塗法、高速火焰噴塗法等），期待使用以高速將微細固體粒子沉積於基材之冷噴霧法、氣溶膠噴鍍法。

$1\mu\text{m}$ 以上之膜厚可以達成；獲得 $1\sim 1000\mu\text{m}$ 之膜厚，並非全無腐蝕，為延長被覆構件之壽命等，以大約 $10\sim 500\mu\text{m}$ 為佳。

火焰噴塗以其施工之大氣而言，有大氣壓火焰噴塗、在保持減壓或者真空之室內施工的減壓火焰噴塗法、真空火焰噴塗法等等；減壓火焰噴塗法及真空火焰噴塗法，必須在減壓或者真空室內施工，在施工上產生空間或時間之限制；因而，活用本發明之優點，不使用特別的壓力容器，以施工時可以採用大氣壓火焰噴塗法為適合。

為獲得本發明之含結晶相皮膜，以使用結晶相之材料做為原料較佳；火焰噴塗法，雖係在氣體及電漿氣流中，供給粉末等之材料而成膜，但此際，供給之材料並不限定

(11)

於全部導入氣體火焰中，一部份未熔融粒子、半熔融粒子等亦埋入皮膜中；由此可知，為有效獲得本發明之含結晶相皮膜，希望成膜所使用之材料亦具結晶相。

火焰噴塗法，一般將粉末原料供給至，氬氣等不活性氣體之電漿火焰中、煤油或丙烷等之燃燒氣體中，使其熔融或者半熔融，將其熔滴沉積而成膜；本發明以獲得含有第IIIA族氟化物之結晶相的皮膜為目的，希望原料粉末亦含有與皮膜相同之組成，更期望為含有第IIIA族氟化物之結晶相的粉末；最理想的是，無水之結晶性氟化物者。

還有，粉末之粒度、純度，依要求之皮膜，用途可做適當的選擇。

尤其是在半導體製造裝置之製程室內部使用的構件之情況下，必須盡全力排除雜質金屬之混入半導體電路。

如此之故，本發明之皮膜及其原料，希望使用純度在99.9%以上的第IIIA族氟化物，而除氮氣、氧氣、碳原子等不可避免之雜質以外的金屬系元素第IA族、Fe族、鹼土類金屬、矽等之雜質，在100ppm以下，以在50ppm以下更佳；使用如此高純度之材料而成膜，可減低成膜之雜質；雖在半導體相關之用途中，要求如此之高純度品，但在對鍋爐排氣管內壁等之腐蝕性氣體，僅要求耐蝕性的領域、用途中，沒有任何限制

<熱處理>

本發明之氟化物含有膜的特徵，為結晶性高之皮膜者

(12)

；成膜原封不動的結晶性較高，雖為製造單相皮膜之方法中的最適合者，但一般極少使用如此之成膜法；熱解 CVD 法，雖可製造晶性較高之皮膜，但必須加熱至基板溫度為 500~1000℃，不僅基板受到限定，膜厚也只有數 μm 之程度；其他之成膜法，為提高結晶性，亦均必須在數百℃以上進行熱處理，基材依然受到限制；尤其，樹脂材料、鋁合金等在數百℃即行分解或軟化，很難以熔融狀材料成膜；本發明之實施中，尤其以如先前記載之將粒子或者熔滴沉積而製造之方法，較為適合；火焰噴塗法係，將數 μm ~數十 μm 之粒子供給至，數千℃~數萬℃之電漿火焰中，瞬間熔融或半熔融而沉積之故，以條件的控制可得結晶性較高之皮膜；但是由高溫急冷之故，容易生成一部份之非晶質相、多相體；此種情況，在本發明之工作同仁的深入檢討中發現，以第 IIIA 族氟化物膜為主相，與同材料系之第 2 相混在一起時，有此現象；但該膜保持於 200~500℃，則成為主相之單相；因此，本發明之皮膜以保持在 200~500℃之範圍為宜；保持時間以 1 分鐘以上為適合，5 分鐘以上更佳，以保持 10~600 分鐘最是理想；如此之皮膜的溫度經歷，可藉由成膜時之成膜條件(基材溫度、施工之大氣等)、成膜後之構件(具有皮膜之基材)的施行熱處理而實施。

成膜時將基材加熱，其溫度在 80℃ 以上，以 100℃ 以上較佳，以加熱至 150℃ 以上而成膜更佳；還有，溫度之上限雖然沒有限制，但以 600℃ 以下為佳；如此可使成膜之皮膜的冷卻速度減緩，結果皮膜在 200~500℃ 之範圍保

(13)

持1分鐘以上，使本發明之含有結晶相的皮膜易於獲得。

加熱之方法有，在火焰噴塗時以電漿火焰將基材灼熱之方法、以紅外線加熱器等加熱、在加熱大氣中施工等等；只要結果使基材溫度上升，此等沒有限制。

又，其他在成膜後，與被覆之基材一起施行熱處理亦可；此時以200℃以上為佳；溫度之上限，雖可依被覆材料之融點、分解溫度、基材之軟化變形溫度做適當的選擇，但以在200~500℃之範圍進行，較有經濟上之優勢；大氣在400℃以下時，大氣之選擇沒有任何問題，於400℃以上之高溫時，會有氟化物與氧氣起反應之可能，真空、減壓、不活性氣體之大氣等，有抑制材料起化學變化的意味。

上述氟化物含有膜，在適宜之基材上被覆而形成，此時基材之種類沒有限制，可以在氧化物、氮化物、碳化物、金屬材料、碳材料、樹脂材料等之基材上形成；氧化物基材有，以石英、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 等為主成份之成型體及此等之複合氧化物等等；氮化物基材有，以氮化矽、氮化鋁、氮硼等為主成份之成型體等等；碳化物基材有，以碳化矽、碳化硼等為主成份之成型體等等；金屬材料有，以鐵、鋁、鎂、銅、矽、鎳為主成份之金屬及其合金，例如不銹鋼合金、鋁合金、陽極氧化鋁合金、鎂合金、銅合金、單結晶矽等等；碳材料有，碳纖維、碳燒結體等等；樹脂材料有，以聚四氟乙烯等之氟系樹脂，聚醯亞胺、聚醯胺等之耐熱性樹脂等構成及被覆之基材等等。

(14)

當然，上述基材之組合，例如金屬材料中施以陶瓷皮膜者、鋁合金中施行陽極氧化處理者，施行電鍍等之表面處理者均可。

尤其是必須具導電性時，使用鋁合金；必須具電絕緣性時，使用石英、氧化鋁、氮化鋁、氮化矽、碳化矽氮化硼等之陶瓷構件、樹脂材料做為基材，此基材上形成本發明之皮膜時，可獲得功能與耐蝕性兼備之構件。

曝露於半導體製程之電漿的構件，以蝕刻裝置等設置上部電極與下部電極，其電極間外加高週波，使大氣氣體放電電漿解離，進行目標物之蝕刻；如此之情況下，為使上部及下部之電極外加高週波，必須具導電性，使用內藏鋁合金、矽及金屬導體之氧化鋁、氮化鋁等，以授與如此之構件的耐蝕性為目的，施以第 IIIA 族元素氟化物含有皮膜為佳。

又，構成處理容器之構件(圓蓋、軀體)，大多以鋁合金、不銹鋼合金、陶瓷構件、石英所構成，在此等構件之電漿曝露面上施行亦可；為使室內達到高真空，進行自真空室的電漿氣體排氣之際，所使用之排氣管、渦輪分子泵，此等的內部(排氣管內部、渦輪分子泵內部翼等)之構件施行亦可。

本發明之氟化物含有膜的特徵為，含有結晶相，而且此結晶相為第 IIIA 族氟化物者；又，藉此而具電漿耐性，結晶相為屬於空間群 $Pnma$ 之正交晶系的比率，在 50% 以上，以 70% 以上更佳，在 90% 以上最為理想，可以抑制曝露

(15)

於腐蝕性鹵素電漿之變色。

此時，此氟化物含有膜，更以具有下述之硬度，表面狀態、色特性為佳。

<硬度>

在腐蝕性鹵素原料存在之大氣下，尤其是如乾式蝕刻製程之電漿化鹵素原料，以電場、磁場等控制方向，授與運動能量，將目標物做選擇性的蝕刻之製程時，氟化物含有膜必須具有此運動能量，對腐蝕性鹵素原料亦必須具備物理的耐蝕性；氟化鈮膜，料必須不會引起化學的耐蝕性而損耗，但實質上有損耗發生，想必為上述機構之物理的損耗；關於物理的損耗，提高耐蝕性，以顯微型威氏硬度計測定硬度，實際上Hv硬度必須在100以上；以顯微型威氏硬度計測得之硬度Hv低於100時，耐蝕性之損耗量不能獲得充分的減低。抑制效果；以顯微型威氏硬度計測得之硬度Hv，以在150以上較佳，在200以上更佳；其上限沒有特別的限制，以在2000以下為宜，在1500以下更佳。

<表面觀察>

以1000倍之電子顯微鏡，觀察本發明第IIIA族元素氟化物含有膜之表面，測定二次電子像之結晶粒子的大小；此時，以由1 μ m以上之粒子所構成為宜，以5 μ m以上更佳，以10 μ m以上最為理想。

<顏色>

本發明的特徵之一為，可以抑制曝露於電漿之際的曝露面之變色；顏色，係依據JIS-Z-8729之標準測定法測定，以 L^* ， a^* ， b^* 表色系之值表示者； L^* 值為明亮度， a^* 為正之值係紅色、負之值係綠色， b^* 為正之值係黃色、負之值係藍色；抑制因曝露於腐蝕性鹵素系氣體而起之第IIIA族氟化物含有膜的變色至不顯眼之程度，以控制皮膜中之第IIIA族氟化物結晶相的存在狀態為佳；即是說，皮膜中所含第IIIA族元素係，以至少一種選自Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu所成群之元素為主成份(第IIIA族元素中之50莫耳%以上)時，其第IIIA族氟化物之結晶相為正交晶、第IIIA族氟化物結晶相內，含其在50%以上，以70%以上為較佳，以90%以上更佳時，皮膜之顏色以 L^* ， a^* ， b^* 表色系表示， L^* 之值在90以下， $-2.0 < a^* < 2.0$ 、 $-10 < b^* < 10$ 較為適合， L^* 之值在80以下， $-1.0 < a^* < 1.0$ 、 $-5 < b^* < 5$ 更佳，尤其是 L^* 之值在75以下時，實際上可以使變色之色差達30以下。

而且，皮膜中之第IIIA族氟化物的結晶相，有90%以上為正交晶時，更能抑制變色，可獲得色差達10以下之薄膜。

還有，正交晶系結晶之晶面指數(111)的衍射強度 $I(111)$ 、與晶面指數(020)的衍射強度 $I(020)$ 之強度 $I(111)/I(020)$ 在0.30以上的皮膜時，可抑制皮膜變色的色差達30以下；進而，晶面指數之強度比 $I(111)/I(020)$ 在

(17)

0.60以上時，能抑制色差達10以下。

【實施方式】

[實施例]

以所示實施例與比較例，具體說明本發明如下；本發明對下述之實施例沒有任何的限制。

首先，將各要點之評估方法說明如下。

<結晶相之評估>

結晶相之評估係，在板狀之基材上形成火焰噴塗膜，做為試料；於其表面，採用粉末X線衍射裝置(理學電機公司製，RAD-C)，以CuK α 為線源，測定自10度至70度之範圍的 2θ ，由衍射圖型進行結晶相定性分析程序之解析，進行結晶相之鑑定；測定用試料，自基材將火焰噴塗膜剝離後，以瑪瑙研鉢等粉碎，所得粉末可固定於試料保持器使用。

各結晶相之各晶面指數、尖峰強度，由衍射圖型之定性分析結果而得，其各晶面指數之強度比，可由衍射強度計算得出；有結晶相存在時，在上述測定角度範圍，可確認有尖峰。

又，結晶相之比率，可與由先前定性分析之正交晶鑑定的衍射尖峰最大強度、和其他之第IIIA族氟化物而來的最大尖峰強度相比較而算出；即是說，正交晶之最大尖峰強度為I*，其他之第IIIA族氟化物相而來的最大尖峰強度

(18)

為 I_0 時，正交晶之比率可依下式計算而得。

$$\text{正交晶率} = I_t / (I_t + I_0)$$

藉此，第 IIIA 族氟化物之結晶相的正交晶為主相之狀態，正交晶率 $= I_t / (I_t + I_0)$ 在 50% 以上。

< 硬度之評估 >

顯微型威氏硬度，係以馬茲薩瓦股份有限公司製之數位細微硬度計測得。

將測定用試料之表面(成膜面)研磨，設定探針之載重在 300g，以顯微鏡測定表面壓痕之尺寸，計算出顯微型威氏硬度 H_v 之值。

< 電漿耐性之評估 >

對腐蝕性鹵素原料之耐蝕性的評估方法，進行積極腐蝕之乾式蝕刻適合於使用；乾式蝕刻法為，以電場等使氣體狀之鹵素物質 (CF_4 、 NF_3 、及 Cl_2 等) 做為活化的電漿，將目標物腐蝕之方法；活化鹵素原料，適合使用於活化度高之耐蝕性的評估方法。

鹵素電漿耐性試驗，使用電漿蝕刻裝置；測定用試料為，以 10mm□ 之測定用試料附載於矽晶圓上，固定在室內所定之評估用試料的位置，使用之氣體為 $CF_4 + 20\% O_2$ ，週波數 13.56MHz，在輸出功率 1000W 之環境下，進行 10 小

(19)

時之電漿處理；耐電漿特性為，進行對處理後試料之重量測定，以處理前後之重量變化測定蝕刻速度，並進行評估；進行同樣之試驗的氧化鋁燒結體，燒結密度為99%物品之重量減少為2.5mg之故，測定用試料之重量減少為半量之1.25mg以下時，評估為具有電漿耐性。

<色度、色差之評估>

皮膜顏色係使用色彩計(密諾魯達公司製，CR-210)，依JIS-Z-8729之標準測定法，測色試料之色度(CIE-LAB表色系)，以 L^* 、 a^* 、 b^* 表示；色差 ΔE^*_{ab} 為，由耐電漿性試驗前後之試料的 L^* 、 a^* 、 b^* 值，依下式算出者。

試驗前色度為 L^*_i 、 a^*_i 、 b^*_i ，試驗後色度為 L^*_t 、 a^*_t 、 b^*_t ，

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L^*_i - L^*_t)^2 + (a^*_i - a^*_t)^2 + (b^*_i - b^*_t)^2}$$

[實施例1]

準備20mm□之鋁合金基板，表面以丙酮脫脂，使用剛玉之磨料，施行粗面化處理後；將結晶性之 YF_3 粉末置入大氣壓電漿火焰噴塗裝置，以氬氣做為電漿氣體使用，輸出功率40kW、火焰噴塗距離100mm、以30 μ m/pass火焰噴塗，成膜為膜厚300 μ m；此時，火焰噴塗前以電漿氣體將基板灼熱，於250 $^{\circ}$ C下進行成膜；使用後之結晶性 YF_3 粉末的X線衍射，如圖1所示；由此圖可知，原料亦為結晶性高之單相的 YF_3 者。

(20)

所得膜之表面，以X線衍射裝置測定之結果，如圖2所示。

定性分析之結果，此皮膜為具有 YF_3 之正交晶系空間群Pnma的晶體結構之外型者，鑑定與JCPDS卡號碼第32-1431的單相膜相同。

以電子顯微鏡觀察皮膜表面之結果，粒子之大小為 $10\mu m$ ；還有，所得皮膜之表面，以顯微鏡照相觀察的結果，如圖5所示。

其次，以上述之測定方法，進行色度測定。

準備電漿耐性試驗用之試料，為切成 $10mm$ □的試料，以此試料進行上述之電漿耐性試驗，調查對氟電漿之耐性與皮膜之變色；耐蝕性之評估為，電漿耐性試驗後，取出試料，以精密天秤測定其重量，腐蝕量算出之結果為 $1.05mg$ ，係具有充分耐蝕性者；又，進行測定其表面在電漿耐性試驗前後之色度；以上述之計算式計算出 ΔE^*ab 之值，其結果如表2所示。

[實施例2]

以與實施例1同樣之條件進行成膜；火焰噴塗前基材加熱至 $80^\circ C$ ，X線衍射測定之結果，如圖3所示；此皮膜為 YF_3 之衍射外型者；與JCPDS卡號碼第32-1431之正交晶 YF_3 的 2θ ，在 21.1 度、 25.2 度、 29.3 度附近有具尖峰之第2相存在；此皮膜之正交晶的量，依上述之計算為 72% 者。

以電子顯微鏡觀察皮膜之表面，粒子徑為 $5\mu m$ ；此皮

(21)

膜之色度測定、氟電漿耐性試驗，與實施例1同樣的進行。

[實施例3]

與實施例2同樣的在鋁基板上將 YF_3 成膜；所得皮膜在空氣大氣下，進行 $300^\circ C$ 1小時之熱處理；此試料，以X線衍射進行與實施例1同樣之結晶相的鑑定、定量、色度測定、氟電漿耐性試驗。

[實施例4]

與實施例1同樣的操作，在鋁合金基板上，採用減壓電漿火焰噴塗裝置，以氬氣及氮氣做為電漿氣體，使用結晶性 YF_3 粉末，進行 $300\mu m$ 之成膜，在原封不動之真空中，使基材在 $300^\circ C$ 下保持10分鐘後，恢復至大氣壓，取出試料。

此試料，以X線衍射進行與實施例1同樣之結晶相的鑑定、定量、色度測定、氟電漿耐性試驗。

[實施例5~7]

在實施例5、6、7中，以與實施例1同樣的條件，形成 TbF_3 (實施例5)、 DyF_3 (實施例6)、 $(Yb-Lu-Tm)F_3$ (實施例7)之成膜；以X線衍射進行結晶相評估、耐電漿特性、硬度、顏色之評估，以電子顯微鏡進行皮膜表面結晶粒之測定。

(22)

任一種試料均具有屬於正交晶之結晶相，電漿耐性亦為良好者；又，結晶粒子亦為 $1\mu\text{m}$ 。

[比較例 1]

準備 $20\text{mm}\square$ 之鋁合金基板，以真空蒸鍍法將氟化鈮膜成膜；用電子顯微鏡進行膜厚測定，為 $1\mu\text{m}$ 之皮膜者。

以X線衍射進行表面氟化物相之鑑定，觀測不到 YF_3 之結晶相；此試料進行電漿耐性試驗。

以上述電漿耐性試驗之條件，皮膜全部有腐蝕，耐蝕性不良；用電子顯微鏡進行表面觀察，觀察不到結晶粒子。

[比較例 2]

與實施例 1 同條件進行成膜；但火焰噴塗前不施行基材之加熱，而進行成膜；此試料之X線衍射的結果，如圖 4 所示；此皮膜為結晶相者，與正交晶系之結晶相的 2θ ，在 21.1° 、 25.2° 、 29.3° 附近有具尖峰之第 2 相存在；正交晶之最大強度為 $2\theta = 25.8^\circ$ 之尖峰，第 2 相之最大強度為 $2\theta = 29.3^\circ$ 之尖峰，此皮膜之正交晶的量，依上述之計算為 44% ；進而施行與實施例 1 同樣之色度測定、氟電漿耐性試驗。

以X線衍射定性分析之結果，與電漿耐性試驗之結果，如表 1 所示。

(23)

[比較例 3]

準備 20mm□ 之鋁合金基板，表面以丙酮脫脂，使用剛玉之磨料進行粗面化處理後，將結晶性之 YF_3 粉末置入大氣壓電漿火焰噴塗裝置，以氬氣做為電漿氣體使用，輸出功率 40kW、火焰噴塗距離 150mm、以 30 μ m/Pass 火焰噴塗，成膜為膜厚 300 μ m。

此試料進行 X 線衍射測定、電漿耐性、色度測定、硬度測定等。

經電漿耐性試驗後，減量為 2.1mg，係略為不良者。

[表 1]

試料	材料	條件	加熱	大氣下	正交(晶)系%	電漿 耐性
實施例1	YF ₃	大氣壓火焰噴塗	火焰噴塗時250°C，基材加熱	真空	100	○
實施例2	YF ₃	大氣壓火焰噴塗	火焰噴塗前加熱至80°C	大氣	72	○
實施例3	YF ₃	大氣壓火焰噴塗+氬	火焰噴塗後再加熱至300°C	氮氣	100	○
實施例4	YF ₃	減壓火焰噴塗	火焰噴塗後250°C保持10分鐘		100	○
實施例5	TbF ₃	大氣壓火焰噴塗，氬	火焰噴塗時250°C，基材加熱	大氣	100	○
實施例6	DyF ₃	大氣壓火焰噴塗，氬	火焰噴塗時250°C，基材加熱	大氣	100	○
實施例7	(YbLuTm)F ₃	大氣壓火焰噴塗，氬	火焰噴塗時250°C，基材加熱	大氣	90	○
比較例1	YF ₃	PVD法	-	-	非晶質	x
比較例2	YF ₃	大氣壓火焰噴塗+氬	基板不加熱	-	44	○
比較例4	Al ₂ O ₃	陶瓷	-	-	-	△

(25)

由此結果可知，含有結晶相之皮膜，與非晶質膜相比較，更具有優異之耐蝕性；又，由實施例 1~3 之結果，亦可認定，藉由皮膜在 200℃ 以上之溫度保持，其結晶相實際上成爲以正交晶爲主成份。

<變色>

氟電漿耐性試驗前後之試料表面的顏色及其變化 ΔE^*ab ，如表 2 所示；顏色以上述 JIS-Z-8729 爲依據而測定，色差 ΔE^*ab 爲以上述的計算式而算出之值。

(26)

[表2]

試料	正交(晶) 系%	I(111)/I(020)	初期値			試験後			ΔE^*ab
			L*	a*	b*	L*	a*	b*	
實施例 1	100%	0.67	72.79	-0.12	2.47	64.58	0.94	6.83	9.36
實施例 2	72%	0.38	72.14	0.30	2.00	45.89	0.33	2.84	26.26
實施例 3	100%	0.82	84.11	-0.23	0.27	80.10	-0.40	3.11	4.10
實施例 4	100%	0.85	33.60	0.68	3.34	36.13	0.65	2.81	2.59
實施例 5	100%	0.62	77.40	-0.09	2.71	67.92	0.37	0.70	9.70
實施例 6	100%	0.79	73.34	-0.55	2.67	67.23	0.19	1.44	6.28
實施例 7	90%	0.81	64.38	-0.86	2.31	60.55	0.11	0.55	4.33
比較例 2	44%	0.28	96.00	0.36	2.64	51.18	0.34	0.67	44.86

(27)

由此結果可知，本發明之皮膜為 L^* 值在90以下、 $-2.0 < a^* < 2.0$ 、 $-10 < b^* < 10$ 之範圍者，曝露於電漿後之色差 ΔE^*_{ab} 為在30以下者。

而且，結晶相之90%以上為正交晶時，初期之顏色， L^* 值在90以下、 $-2.0 < a^* < 2.0$ 、 $-10 < b^* < 10$ 之範圍者，曝露於電漿前後之變色，即是說色差 ΔE^*_{ab} 為10以下，所產生之變色為不顯眼者。

又，結晶相屬於正交晶時，對晶面指數020之強度 $I(020)$ ，晶面指數111之強度 $I(111)$ 的強度比 $I(111)/I(020)$ ，實際上達0.3以上時，色差 ΔE^*_{ab} 為30以下；進而達0.6以上，色差成爲10以下者。

<硬度>

實施例1~7之皮膜的硬度，以上述之顯微型威氏硬度計測定，與電漿耐性試驗之評估結果，一起如表3所示。

[表 3]

試料	Hv	電漿耐久性試驗	
		減量 mg	電漿耐性
實施例 1	162	1.05	○
實施例 2	154	1.12	○
實施例 3	340	0.62	○
實施例 4	272	0.87	○
實施例 5	247	0.93	○
實施例 6	232	0.81	○
實施例 7	201	1.02	○
比較例 3	71	2.1	△

由此結果可知，以顯微型威氏硬度計測得之硬度 Hv 在 100 以上時，為具有充分的耐蝕性者。

<雜質分析>

以輝光放電質量分析法 (GDMS 法)，進行實施例 1 之皮膜中的金屬雜質定量分析；分析結果如表 4 所示。

(29)

[表 4]

元素	雜質量 (ppm)
Fe	3
Mg	2
Cu	<1
Na	6
Ni	2
Ca	<1
Cr	<1
K	2
Al	5
W	<1
合計	<23

除氧氣、氮氣、碳原子以外之第IA族及鐵系金屬元素的雜質量合計，為2399m以下者，以在100ppm以下為佳。

[實施例 8~21]

除以20mm正方形、20mm厚之如表5所示的各種材料做為基材使用以外，其他都和實施例1同樣的，將YF₃膜成膜為300μm之膜厚；X線衍射測定結果(正交晶百分率)，強度比I(111)/I(020)，電漿耐性評估結果，如表5所示。

(30)

[表 5]

試料	基材	正交(晶)系%	電漿耐性	I(111)/I(020)
實施例 8	氧化鋁燒結體	100	○	0.81
實施例 9	石英	100	○	0.58
實施例 10	Y ₂ O ₃ 燒結體	100	○	0.91
實施例 11	鈮鋁複合氧化物 燒結體	100	○	1.10
實施例 12	口捷來依特燒結體	100	○	0.82
實施例 13	氮化鋁燒結體	100	○	0.50
實施例 14	氮化矽燒結體	100	○	0.78
實施例 15	碳化矽燒結體	100	○	0.77
實施例 16	熱解氮化硼成型體	100	○	0.65
實施例 17	陽極氧化鋁	100	○	0.62
實施例 18	不銹鋼 SUS-316	100	○	0.65
實施例 19	矽	100	○	0.70
實施例 20	石墨	100	○	0.72
實施例 21	聚醯亞胺成型體	92	○	1.20

由此結果可知，基材為表 5 所示之各種材料，其任一
種均含有 YF₃ 之結晶相，係正交晶者；具有充分之電漿耐
性。

[發明之功效]

使用本發明，為授與曝露於腐蝕性鹵素原料存在之大

(31)

氣下的構件耐蝕性，在其表面形成含有第 IIIA 族之氟化物的皮膜中，藉由控制其結晶相之狀態，可以抑制因腐蝕而產生的變色之故，藉由此含第 IIIA 族元素氟化物皮膜之所含結晶相，能提高耐蝕性；更由於此結晶相為正交晶系，乃實質的單相，能抑制皮膜之變色。

又，皮膜之硬度，以顯微型威氏硬度計測定，在硬度 Hv100 以上，為能減低・抑制皮膜之損耗量者。

【圖式簡單說明】

圖 1 為，實施例中所使用之結晶性 YF_3 粉末的 X 線衍射圖。

圖 2 為，實施例 1 之薄膜表面的 YF_3 粉末之 X 線衍射圖。

圖 3 為，實施例 2 之薄膜表面的 YF_3 粉末之 X 線衍射圖。

圖 4 為，比較例 2 之薄膜表面的 YF_3 粉末之 X 線衍射圖。

圖 5 為，實施例所得之薄膜的顯微鏡照相者。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：含氟化物之薄膜及被覆構件

本發明提供一種含有第 IIIA 族元素之氟化物的薄膜，係至少含有第 IIIA 族元素、與氟元素之皮膜者；其特徵為，含有第 IIIA 族氟化物相，而且此氟化物相為正交晶系，含有 50% 以上之屬於空間群 $Pnma$ 的結晶相。

使用本發明，為授與曝露於腐蝕性鹵素原料存在之大氣下的構件耐蝕性，在其表面形成含有第 IIIA 族之氟化物的皮膜中，藉由控制其結晶相之狀態，可以抑制因腐蝕而產生的變色之故，藉由此含第 IIIA 族氟化物皮膜之所含結晶相，能提高耐蝕性；更由於此結晶相為正交晶系，乃實質的單相，能抑制皮膜之變色。

又，皮膜之硬度，以顯微型威氏硬度計測定，在硬度 $Hv100$ 以上，為能減低，抑制皮膜之損耗量者。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

圖 1

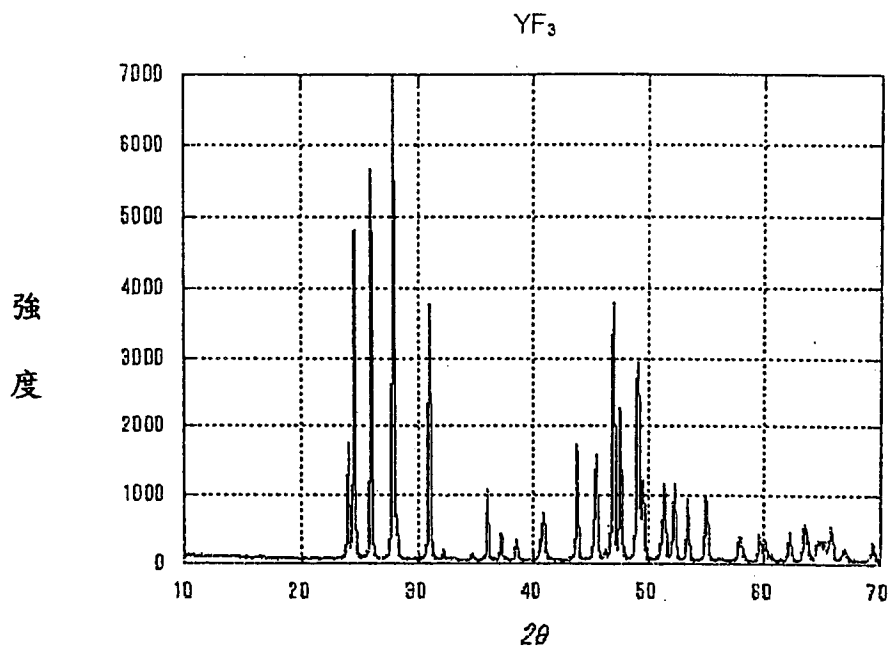


圖 2

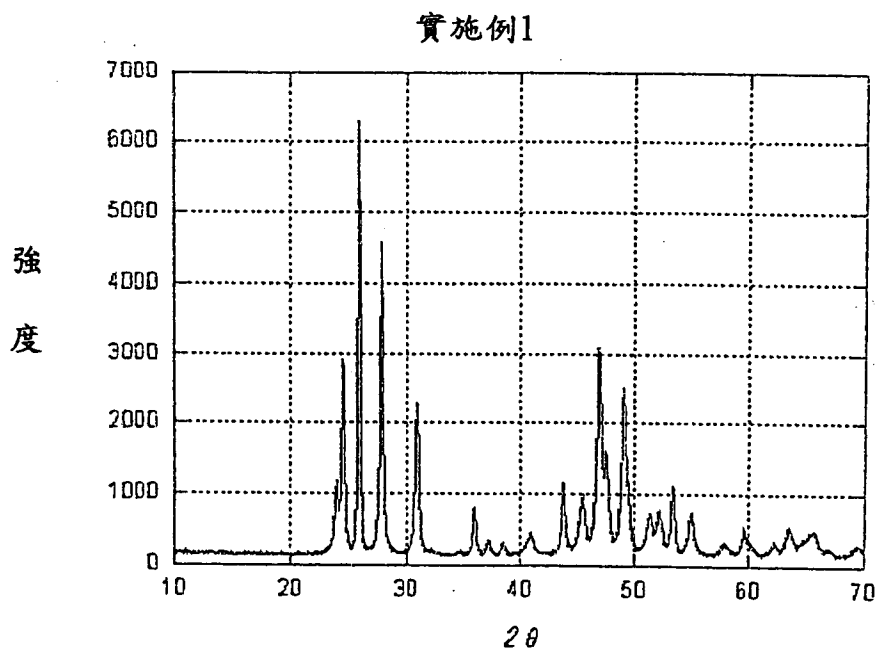


圖3

實施例2

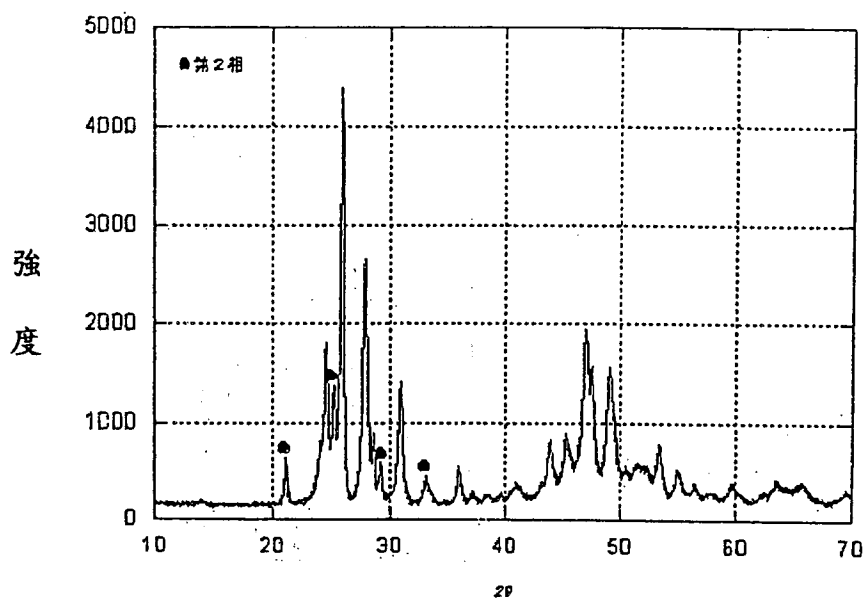
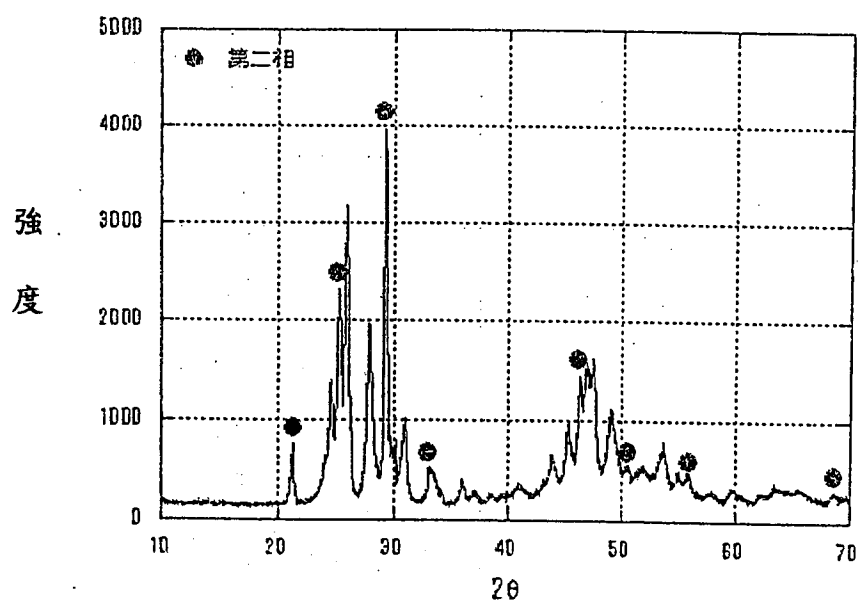


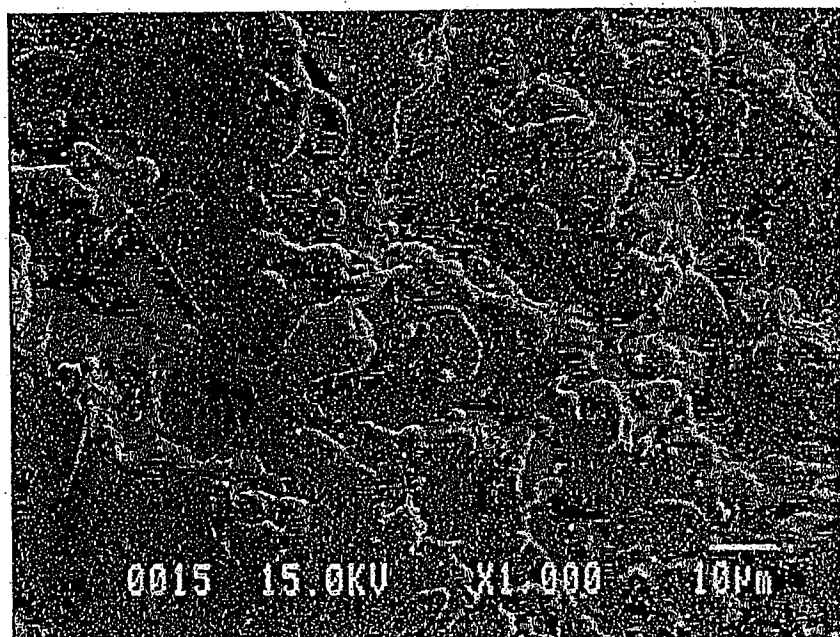
圖4

比較例2



I313306

圖5



- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無
(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：

(1)

拾、申請專利範圍

第 92136021 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 5 月 1 日修正

1. 一種含第 IIIA 族元素氟化物之薄膜，係至少含有第 IIIA 族元素與氟元素之皮膜；其特徵為，含有第 IIIA 族氟化物相，而且此氟化物相為正交晶系，含有 50% 以上屬於空間群 $Pnma$ 之結晶相，其中第 IIIA 族氟化物相正交晶系結晶之晶面指數 (111) 的衍射強度 $I(111)$ 、與晶面指數 (020) 的衍射強度 $I(020)$ 之強度比 $I(111)/I(020)$ ，為在 0.3 以上者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含第 IIIA 族元素氟化物的薄膜，其中第 IIIA 族元素為，以至少一種選自 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu 所成群之元素為主成份者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含第 IIIA 族元素氟化物的薄膜，其為以表面觀察之結晶粒子大小在 $1\mu m$ 以上的粒子所構成者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之含第 IIIA 族元素氟化物的薄膜，其中膜厚為 $1\mu m \sim 500\mu m$ 者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之含第 IIIA 族元素氟化物的薄膜，其中除氧氣、氮氣、碳原子等不可避免之雜質以外的第 IA 族元素及鐵系元素之合計，為在 100ppm 以下者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之含第 IIIA 族元素氟化物的

(2)

薄膜，其為沉積固體粒子或者熔滴製造而得。

7.如申請專利範圍第6項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其中該固體粒子及熔滴，為第IIIA族氟化物者。

8.如申請專利範圍第6或7項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其中該固體粒子及熔滴之原料，為結晶性之粉末者。

9.如申請專利範圍第1項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其為在大氣壓下成膜者。

10.如申請專利範圍第1項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其為將基材加熱而成膜者。

11.如申請專利範圍第1項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其為將基材加熱至80℃以上而成膜者。

12.一種含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其特徵為，於CIE-LAB表色系中， L^* 之值在90以下、 $-2.0 < a^* < 2.0$ 、 $-10 < b^* < 10$ ，而且曝露於腐蝕性氣體前後之變化，為色差在30以下者。

13.如申請專利範圍第12項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其中第IIIA族元素為，以至少一種選自Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu所成群之元素為主成份者。

14.一種含第IIIA族元素氟化物之薄膜，其特徵為以顯微型威氏硬度計測得之硬度Hv，為在100以上者。

15.如申請專利範圍第14項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，其中第IIIA族元素為，以至少一種選自Sm、Eu、



(3)

Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Y、Tm、Yb、Lu所成群之元素為主成份者。

16.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第1~15項中任一項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於選自氧化物、氮化物、碳化物、金屬、碳材料及樹脂材料之基材所成者。

17.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第16項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於氧化物之基材所成者。

18.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第16項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於氮化物之基材所成者。

19.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第16項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於碳化物之基材所成者。

20.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第16項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於金屬材料之基材所成者。

21.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第16項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於碳材料之基材所成者。

22.一種被覆構件，其特徵為以申請專利範圍第16項之含第IIIA族元素氟化物的薄膜，被覆於樹脂材料之基材所成者。