I686365

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I686365 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：106136291　(22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 10 月 23 日

(51)Int. Cl.：　*C04B35/553 (2006.01)*　*C23C4/04 (2006.01)*

C23C4/10 (2016.01)　*H01L21/3065(2006.01)*

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2016/11/07　日本　2016-217287

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED　(JP)

日本

日商福吉米股份有限公司 (日本) FUJIMI INCORPORATED　(JP)

日本

(72)發明人：長山将之 NAGAYAMA, NOBUYUKI (JP) ；伊部博之 IBE, HIROYUKI (JP) ；益田敬也 MASUDA, TAKAYA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW　201638009A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：9 項　圖式數：7　共 68 頁

(54)名稱

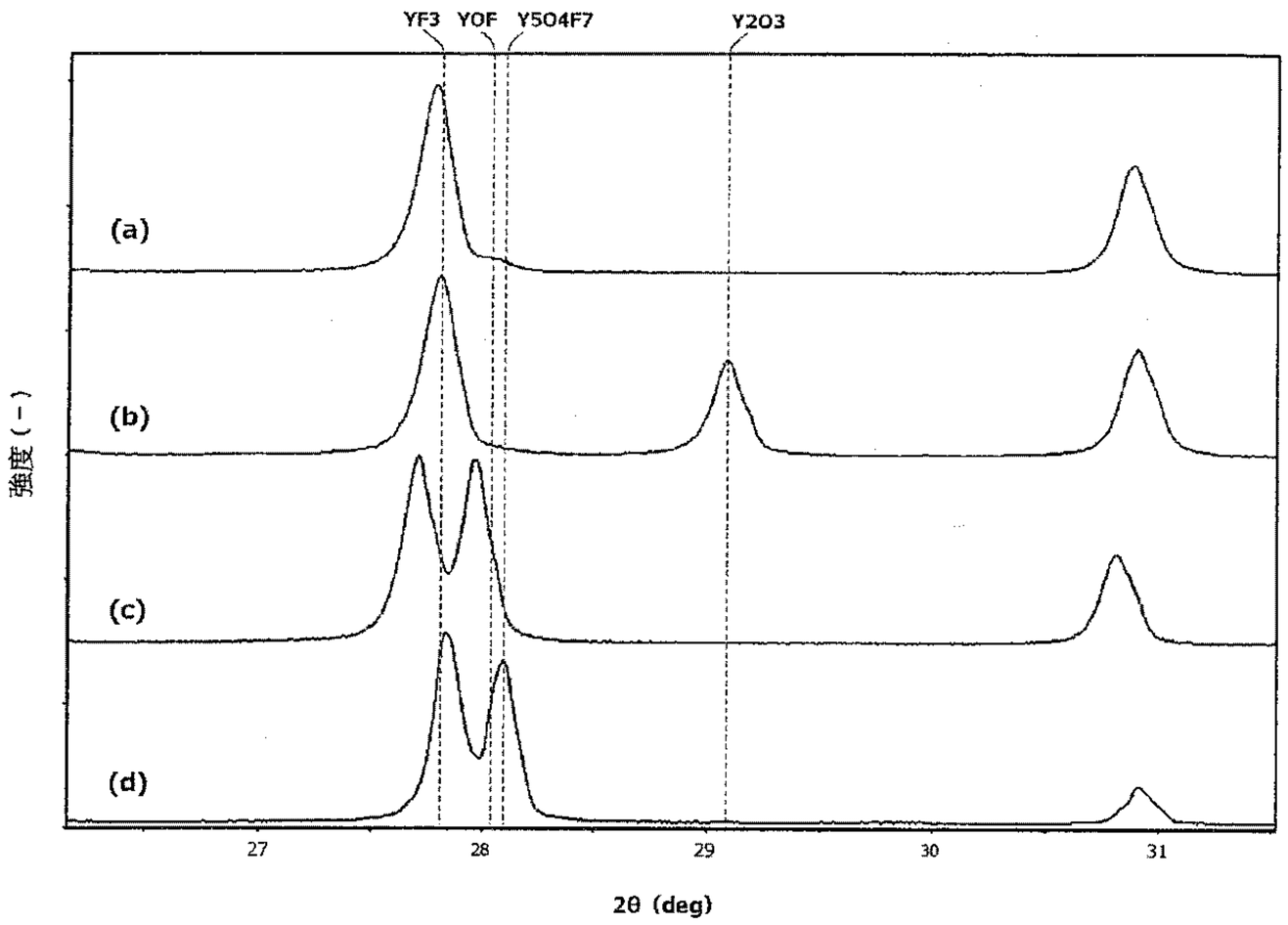
熔射用材料與附熔射皮膜構件

(57)摘要

本發明提供可形成耐電漿腐蝕性進一步提高之緻密熔射皮膜之熔射用材料。　依據本文揭示之技術，熔射用材料含有稀土類元素(RE)、氧(O)及鹵素元素(X)作為構成元素，且包含稀土類元素氧鹵化物(RE-O-X)及稀土類元素鹵化物(REX_3)之混晶。

指定代表圖：

圖 1



專利案號：106136291

公告本

I686365

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熔射用材料與附熔射皮膜構件

【中文】

本發明提供可形成耐電漿腐蝕性進一步提高之緻密熔射皮膜之熔射用材料。

依據本文揭示之技術，熔射用材料含有稀土類元素(RE)、氧(O)及鹵素元素(X)作為構成元素，且包含稀土類元素氧鹵化物(RE-O-X)及稀土類元素鹵化物(REX_3)之混晶。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熔射用材料與附熔射皮膜構件

【技術領域】

[0001] 本發明係有關熔射用材料、使用該熔射用材料形成之熔射皮膜及附熔射皮膜之構件。本申請案係基於2016年11月7日提出申請之日本專利申請號2016-217287號主張優先權，其申請內容作為參考併入本說明書中。

【先前技術】

[0002] 基材表面藉由各種材料被覆而賦予新的機能性之技術自過去以來即已利用於各種領域。作為該表面被覆技術之一，已知有例如於基材表面將由陶瓷等之材料所成之熔射粒子藉由燃燒或電能成為軟化或熔融狀態進行吹附，而形成由該材料所成之熔射皮膜之熔射法。

[0003] 且於半導體裝置等之製造領域中，一般使用氟、氯、溴等之鹵素系氣體之電漿藉由乾式蝕刻而於半導體基板表面實施微細加工而進行。又，乾式蝕刻後，經取出半導體基板之腔室(真空容器)內部使用氧氣電漿進行清潔。此時，腔室內暴露於反應性高的氧氣電漿或鹵素氣體電漿之構件有腐蝕之可能性。因此腐蝕(erosion)部分以粒子狀自該構件脫落時，該粒子會附著於半導體基板上可能成為造成電路缺陷之異物(以下將該異物稱為顆粒)。

[0004] 因此，過去以來，於半導體裝置製造裝置中，基於減低顆粒發生之目的，係進行於暴露於氧氣或鹵素氣體等之電漿的構件上設置具備耐電漿腐蝕性之陶瓷之熔射皮膜。例如專利文獻1中揭示氧氟化釔可具備高的耐電漿腐蝕性，且記載於釔之氧氟化物之至少一部份使用包含釔之氧氟化物之顆粒(造粒顆粒)作為熔射用材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻1] 國際公開第2014/002580號公報

[專利文獻2] 日本專利第5911036號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0006] 然而，如專利文獻2所記載，已明瞭含有釔氧氟化物之熔射用材料由於熔射皮膜之形成中氟成為氣體而揮發，故與使用其他熔射用材料之情況相比，有難以形成緻密熔射皮膜之缺點。又，熔射中因熔射用材料之組成變化，亦有難以控制構成熔射皮膜之化合物的組成之問題。

又，隨著半導體裝置之積體度之提高，對於顆粒造成之污染要求更精密之管理，關於半導體裝置製造裝置所設之陶瓷的熔射皮膜，亦要求減低更微細顆粒之發生(耐發塵性之提高)。

[0007] 鑑於此等狀況，本發明之目的在於提供可形

成耐電漿腐蝕性與耐發塵性優異之緻密熔射皮膜的熔射用材料。且，另一目的係提供使用該熔射用材料形成之熔射皮膜及附熔射皮膜構件。

[用以解決課題之手段]

[0008] 本發明係提供具有以下特徵之熔射用材料作為解決上述課題者。亦即本文揭示之熔射用材料具有如下特徵：含有稀土類元素、氧及鹵素元素作為構成元素，且包含稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物之混晶。

[0009] 稀土類元素氧鹵化物與例如稀土類元素鹵化物或稀土類元素氧化物比較，已知對於鹵素系電漿之耐電漿腐蝕性優異。然而，以往之含有稀土類氧鹵化物之熔射用材料，如例如專利文獻1所揭示，係製造為稀土類元素鹵化物及/或稀土類元素氧化物之混合物。且，稀土類元素氧鹵化物暴露於高溫之熔射環境時鹵元素易揮發，而成為所形成之熔射皮膜組成與使用之熔射用材料組成大幅偏差者。典型上，熔射皮膜之組成可能成為熔射用材料經氧化分解至氧化物之組成。亦即，熔射皮膜中縱使殘存稀土類元素鹵化物，包含稀土類元素氧鹵化物經分解之稀土類元素氧化物者之比例亦可能變高。該稀土類元素氧化物係迄今無法管理之微細顆粒之發生源，含於熔射皮膜中並不佳。且，如專利文獻2所指出，所形成之熔射皮膜隨著鹵元素之揮發，往往含有較多氣孔。

[0010] 相對於此，依據本發明人等之檢討，含有稀

土類元素、氧及鹵素元素之熔射用材料並且稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物之混晶例如與稀土類元素鹵化物之單體比較時自不待言，即使與稀土類元素氧鹵化物之單體或該等之混合比較時，亦判知暴露於熔射環境時更難以氧化分解。又，即使是混晶氧化分解時，亦見到分解生成物之化學組成停留在稀土類元素氧鹵化物側之比例非常高。亦即，因熔射亦難以分解至稀土類元素氧化物。本文揭示之技術係基於此等見解所完成者。藉此實現稀土類元素鹵化物及/或稀土類元素氧化物之含有受到抑制，可形成具備對於鹵素系電漿之耐電漿腐蝕性與耐發塵性之熔射皮膜的熔射用材料。又，提供含有稀土類元素氧鹵化物且可形成氣孔率得以減低之熔射皮膜的熔射用材料。

[0011] 本文揭示之熔射用材料之較佳一態樣可為實質上不含上述稀土類元素的鹵化物即稀土類元素鹵化物之形態。又，可為實質上不含上述稀土類元素的氧化物即稀土類元素氧化物之形態。亦即，於熔射用材料之階段可不含有耐電漿腐蝕性比稀土類元素氧鹵化物差的稀土類元素鹵化物或稀土類元素氧化物。

藉此，可更確實提高由熔射所形成之熔射皮膜之耐發塵性。

又，本說明書中所謂「實質上不含有」特定化合物可為例如於X射線繞射分析中未檢測出該化合物。

[0012] 本文揭示之熔射用材料之較佳一態樣可為實質上不含上述稀土類元素氧鹵化物之形態。藉此提供於熔

射環境中更難以氧化之熔射用材料。

[0013] 本文揭示之熔射用材料之較佳一態樣係上述混晶中之上述稀土類元素鹵化物之比例為5莫耳%以上95莫耳%以下。藉此可穩定地抑制熔射環境中混晶的氧化分解。

[0014] 本文揭示之熔射用材料之較佳一態樣係含有釔作為上述稀土類元素，含有氟作為上述鹵素元素，含有釔氧氟化物作為上述稀土類元素氧鹵化物，含有氟化釔作為上述稀土類元素鹵化物。藉此，提供可較好地形成例如對於氟電漿之耐腐蝕特性與耐發塵性優異之熔射皮膜的熔射用材料。

[0015] 本文揭示之熔射用材料之較佳一態樣係平均粒徑為5μm以上60μm以下之粉體。藉此提供流動性優異之熔射效率高的熔射用材料。

[0016] 本文揭示之熔射用材料之較佳一態樣係上述粉體之細孔半徑在1μm以下的累積細孔容積為0.1cm^3/g以下。藉由如此緻密構成熔射用材料，可以高程度抑制構成粉體之熔射粒子於熔射環境中之氧化。又，使用該熔射用材料形成之熔射皮膜之緻密性亦可提高。

[0017] 另一觀點中，本發明提供一種熔射皮膜，其含有以包含稀土類元素、氧及鹵素元素作為構成元素之稀土類氧鹵化物作為主成分，且氣孔率為5.5%以下。

本文揭示之熔射皮膜係以稀土類氧鹵化物作為主成分，且氣孔率為5.5%以下之緻密熔射皮膜加以實現。亦

即，儘管熔射用材料藉由熔射以充分熔融或軟化狀態堆積，亦可以氧化受抑制之狀態形成緻密熔射皮膜。藉此，該熔射皮膜可作為確實提高耐電漿腐蝕性與耐發塵性者予以提供。

[0018] 本文揭示之熔射皮膜之較佳一態樣係實質不含上述稀土類元素之鹵化物的稀土類元素鹵化物。且，可為實質不含上述稀土類元素之氧化物的稀土類元素氧化物之態樣。藉由使熔射皮膜不含稀土類元素鹵化物及/或稀土類元素氧化物，可確實提高耐發塵性故較佳。

[0019] 本文揭示之熔射皮膜之較佳一態樣係含有釔作為上述稀土類元素，含有氟作為上述鹵素元素，含有釔氧氟化物作為上述稀土類元素氧鹵化物，含有氟化釔作為上述稀土類元素鹵化物。藉由該構成，可構成對於例如氟電漿之耐腐蝕特性及耐發塵性優異之熔射皮膜。

[0020] 又，本文揭示之技術所提供之附熔射皮膜構件之特徵係於基材表面具備上述任一者記載之熔射皮膜。藉由該構成，可提供耐電漿腐蝕特性及耐發塵性優異之附熔射皮膜構件。

【圖式簡單說明】

[0021]

圖1係例示(a)~(d)之4種粉體之XRD繞射圖型結果之圖。

圖2係例示一實施形態之熔射用材料之製造方法之流

程圖。

圖3係針對一實施形態之熔射皮膜之製造方法加以說明之圖。

圖4之(A1) (B1)係變質前後之熔射皮膜剖面之透過型電子顯微鏡(TEM)像之一例，(A2) (B2)係針對熔射皮膜變質之示意說明圖。

圖5(a)係使例5之熔射用材料熔射所得之熔射皮膜剖面以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察之觀察像，(b)係其部分放大圖。

圖6(a)係使例8之熔射用材料熔射所得之熔射皮膜剖面以SEM觀察之觀察像，(b)係其部分放大圖。

圖7係例示使參考例之熔射用材料熔射所得之熔射皮膜以SEM觀察之結果之圖。

【實施方式】

[0022] 以下，說明本發明之較佳實施形態。又，本說明書中特別述及之事項以外之情況且為本發明實施時必要之情況可作為基於該領域中之先前技術本技藝者之設計事項而掌握。本發明可基於本說明書中揭示之內容與該領域之技術常識而實施者。又，說明書中表示數值範圍之「X~Y」之表述只要未特別限制，則意指「X以上Y以下」。

[0023]

[熔射用材料]

本文揭示之熔射用材料含有稀土類元素(RE)、氧(O)及鹵素元素(X)作為構成元素。而且該熔射用材料之特徵為包含稀土類元素氧鹵化物(RE-O-X)及稀土類元素鹵化物(RE-X)之混晶。認為藉由使稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物形成混晶，而即使於熔射之高溫環境下亦可使彼此之組成物固熔率變化並保持安定狀態，可抑制氧化分解為其他化合物(例如Y_2O_3或F_2等)。

[0024] 本文所謂混晶係指化學組成不同之2種以上物質相互均一混合，成為結晶學大致均一之固相者。混晶意指亦包含主要於金屬材料中使用之用語「固熔體」「合金」等之概念。本文揭示之技術中，稀土類元素(RE)、氧(O)及鹵素元素(X)之化合物的稀土類元素氧鹵化物(RE-O-X)與稀土類元素(RE)及鹵元素(X)之化合物的稀土類元素鹵化物(RE-X)係形成混晶。此時，混晶組成中，稀土類元素氧鹵化物可基於稀土類元素鹵化物之存在，而成為於結晶相內相對含較多鹵素元素之狀態。例如稀土類元素氧鹵化物可理解為處於已自稀土類元素鹵化物供給(摻雜)鹵素元素之狀態。

[0025] 又，藉由使兩種或其以上之不同化合物形成混晶，例如即使構成該等化合物之元素的元素比因熔射環境而變化，亦可作為混晶中該化合物之混合比例(以下稱為「固熔率」等)之變化加以吸收。例如本發明人等確認稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物可於除純成分以外之大致全部組成範圍(全部混合比例)中形成混晶。亦

即，稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之混晶可為全率固熔體。藉此，本文揭示之熔射用材料即使暴露於熔射環境而使鹵素元素揮發，亦不會產生化合物之分解等之化學反應或結晶構造之大幅變化，可維持混晶狀態。

[0026] 具體而言，例如釔氧氟化物($Y_5O_4F_7$)或氟化釔(YF_3)係基於下式(1)、(2)，單獨於熔射環境中容易直接分解為氧化物。其結果，生成稀土類元素氧化物與鹵素氣體。

$$Y_5O_4F_7+7/4O_2 \rightarrow 5/2Y_2O_3+7/2F_2\uparrow \quad \cdots(1)$$
$$2YF_3+3/2O_2 \rightarrow Y_2O_3+3F_2\uparrow \quad \cdots(2)$$

然而，藉由使該等化合物為混晶，如下式(3)所示，即使熔射環境下經氧化而鹵素氣體揮發之情況，亦可藉由混晶組成變化而抑制朝氧化物之分解。

[0027]

$$(Y_5O_4F_7-6YF_3)+2O_2\rightarrow(2Y_5O_4F_7-YF_3)+4F_2\uparrow \quad \cdots(3)$$
$$(2Y_5O_4F_7-5YF_3)+2O_2\rightarrow 3Y_5O_4F_7+4F_2\uparrow \quad \cdots(4)$$
$$Y_5O_4F_7+1/2O_2\rightarrow 5YOF+F_2\uparrow \quad \cdots(5)$$

又，如上述式(4)所示，混晶中，熔射用材料成為純成分之前，可抑制直接分解為氧化物。混晶中有固熔極限時，於成為固熔極限組成之前可抑制直接分解為氧化物。

又，混晶經氧化分解時，分解生成物之化學組成可導至構成混晶之一的化合物(純成分)即稀土類元素氧鹵化物側。再者，稀土類元素氧鹵化物係鹵素元素比例較高之化合物時，如上述式(5)所示，朝鹵素元素比例更低之稀土類元素氧鹵化物變化後，形成氧化物。其結果，可更抑制稀土

類元素氧化物之生成。藉此，本文揭示之熔射用材料係含有稀土類元素、氧及鹵素元素者，且例如與稀土類元素鹵化物之單體比較時自不待言，即使與稀土類元素氧鹵化物之單體或該等之混合比較時，亦暴露於熔射環境時更難以氧化分解。又，以上之作用效果可為熔射用材料固有之特性且不因熔射方法而均可發揮之顯著效果。

又，上式中，例如「($Y_5O_4F_7$-6YF_3)」之記述意指$Y_5O_4F_7$與YF_3以莫耳比1：6之比例混合而形成混晶。

[0028] 本文揭示之技術中，構成混晶之稀土類元素(RE)並未特別限制，可自鈧、釔及鑭系之元素中適當選擇。具體可考慮鈧(Sc)、釔(Y)、鑭(La)、鈰(Ce)、鐠(Pr)、釹(Nd)、鉕(Pm)、釤(Sm)、銪(Eu)、釓(Gd)、鋱(Tb)、鏑(Dy)、鈥(Ho)、鉺(Er)、銩(Tm)、鐿(Yb)及鎦(Lu)。基於改善耐電漿腐蝕性、比較低價格等之觀點，較好為Y、La、Gd、Tb、Eu、Yb、Dy、Ce等。稀土類元素可包含該等中之單獨任一種或可組合包含兩種以上。

[0029] 又，關於鹵素元素(X)亦未特別限制，只要屬於元素週期表之第17族之元素之任一者即可。具體而言，可為氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)及砈(At)等之鹵素元素。較好為F、Cl、Br。該等可包含單獨任一種或可包含兩種以上之組合。

[0030] 本文中，構成混晶之稀土類元素氧鹵化物(RE-O-X)，其組成並未特別限定。構成該稀土類元素氧鹵化物之稀土類元素(RE)與鹵元素(X)、或稀土類元素(RE)

與鹵元素(X)與氧(O)之比例亦未特別限制。例如作為稀土類元素氧鹵化物，舉例代表者為各種稀土類元素之氧氟化物、氧氯化物及氧溴化物。該稀土類元素氧鹵化物為了與後述之稀土類元素鹵化物形成混晶，較好為具有與該稀土類元素鹵化物共通之結晶構造者。此種結晶可為例如立方晶、正方晶、菱面體晶、六方晶、斜方晶(長方晶)、單斜晶、三斜晶等。其中，作為稀土類元素氧鹵化物，較好為已知對於例如鹵素系電漿之耐腐蝕性比較高之通式：$RE_1O_{1-n}F_{1+2n}$(通式中之n滿足$0 \leqq n<1$)表示之稀土類元素之氧氟化物之結晶構造的斜方晶及/或菱面體晶。較好可為上述通式中之n為$0<n<1$時之結晶構造的斜方晶。

[0031] 又，作為構成混晶之稀土類元素鹵化物(RE-X)組成並未特別限定。針對構成該稀土類元素鹵化物之稀土類元素(RE)與鹵素元素(X)之組合或其比例亦未特別限定。例如作為稀土類元素鹵化物，舉例代表者為各種稀土類元素之氟化物、氯化物及溴化物。該稀土類元素鹵化物為了與上述之稀土類元素氧鹵化物形成混晶，較好為具有與該稀土類元素氧鹵化物共通之結晶構造者。此種結晶可為例如立方晶、正方晶、菱面體晶、六方晶、斜方晶(長方晶)、單斜晶、三斜晶等。其中，較好為斜方晶及/或菱面體晶，更好為斜方晶。作為結晶構造為斜方晶之稀土類元素鹵化物，較好為已知對於例如鹵素系電漿之耐腐蝕性比較高之通式：REF_3表示之稀土類元素氟化物。

[0032] 又，為使上述稀土類元素鹵化物與稀土類元

素氧鹵化物形成混晶，結晶晶格(單位胞)大小較好相近。因此，稀土類元素鹵化物與稀土類元素氧鹵化物可包含相互共通之稀土類元素。例如稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物所含之稀土類元素可分別為50莫耳%以上(較好70莫耳%以上，更好80莫耳%以上，特佳為90莫耳%以上，例如95莫耳%以上，實質上為100莫耳%)為共通元素。

[0033] 又，針對上述稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物，即使稀土類元素及鹵素元素不同時，亦可能成為相同或類似結晶構造。因此，以下作為較佳一形態，針對稀土類元素包含釔(Y)，鹵素元素包含氟(F)，稀土類元素鹵化物包含氟化釔(YF_3)，稀土類元素氧鹵化物包含釔氧氟化物(Y-O-F)之情形予以說明之情況。作為該釔氧氟化物宜為例如熱力學安定，且釔與氧與鹵素元素之比為5：4：7之化學組成為$Y_5O_4F_7$或其他YOF、$Y_6O_5F_8$、$Y_7O_6F_9$、$Y_{17}O_{14}F_{23}$等之以通式：$Y_1O_{1-n}F_{1+2n}$(式中，滿足$0<n<1$)表示之化合物等。尤其可為可與氟化釔形成較佳混晶且氟對於氧之比例高的$Y_5O_4F_7$。以下說明中，亦將釔(Y)之一部分或全部置換為任意稀土類元素，將氟(F)之一部分或全部置換為任意之鹵素元素。

[0034] 本文揭示之混晶中，稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之比例(有時稱為故熔率)並未特別限定。藉由對稀土類元素氧鹵化物混合(固熔)較少之稀土類元素鹵化物，由於可提高混晶中所含之鹵素元素對於稀土

類元素之比例，抑制稀土類元素氧鹵化物之氧化分解故而較佳。基於此等觀點，構成混晶之稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之合計中所佔之稀土類元素鹵化物比例較好為5莫耳%以上，更好為20莫耳%以上，特佳為40莫耳%以上，例如可為50莫耳%以上。作為一例可為60莫耳%以上或70莫耳%以上。然而，混晶中所佔之稀土類元素鹵化物之比例過多時，熔射時之高溫環境下鹵素元素易揮發，有難以助於氧化抑制之虞。基於該觀點，混晶中所佔之稀土類元素鹵化物之比例較好為95莫耳%以下，更好為90莫耳%以下，特佳為85莫耳%以下。

[0035] 又，更直接而言，本文揭示之熔射用材料，如上述由於含有稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之混晶，故相較於由稀土類元素氧鹵化物所成之熔射用材料，鹵素元素之比例提高。該熔射用材料中，稀土類元素、氧、鹵素元素之合計中所佔之鹵素元素比例較好為45原子%以上，更好為50原子%以上，例如為53原子%以上。然而，熔射用材料中過量含有鹵素元素時，由於熔射中鹵素元素易自熔射用材料揮發故而不佳。因此，熔射用材料中，稀土類元素、氧、鹵素元素之合計中所佔之鹵素元素比例較好為73原子%以下，更好為70原子%以下，例如為65原子%以下。

[0036] 熔射用材料中含有上述混晶之確認方法並未特別限定，可藉由例如以下方法實施。

首先，藉由X射線繞射(X-ray Diffraction：XRD)分析

而調查熔射用材料之組成與結晶構造。混晶之XRD繞射圖型係例如針對構成混晶之兩種化合物之單體之繞射圖型分別以例如偏移至低角側般之形態進行觀察。因此，首先，藉由熔射用材料之XRD分析，特定出該熔射用材料中所含物質之結晶構造。此時，與混晶另外鑑定稀土類元素氧鹵化物或稀土類元素鹵化物時，宜特定至其組成(價數、元素比)。因此，所得繞射圖型中，構成混晶之稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物之繞射圖型在均見到保持其形狀而偏移之形態的繞射圖型時，可判斷為含有稀土類元素氧鹵化物或稀土類元素鹵化物之混晶。

[0037] 例如圖1中，顯示(a)~(d)之4種粉體之XRD繞射圖型之影像。圖1中之縱線自左側起分別顯示YF_3結晶相之主峰位置(27.881°)、YOF結晶相之主峰位置(28.064°)、$Y_5O_4F_7$結晶相之主峰位置(28.114°)、Y_2O_3結晶相之主峰位置(29.157°)。又，31°附近之峰係屬於YF_3之峰。

本文中，粉體(d)係YF_3粉與$Y_5O_4F_7$粉混合後之混合粉，XRD圖型中，分別觀察到基於YF_3結晶相之繞射峰與基於$Y_5O_4F_7$結晶相之繞射峰。又，粉體(a)係將YF_3造粒粉燒成之燒成粉，於基於主相之YF_3結晶相之繞射峰中，稍微觀察到基於YOF結晶相之繞射峰。粉體(b)係YF_3粉與Y_2O_3粉之造粒粉，分別觀察到基於YF_3結晶相與Y_2O_3結晶相之繞射峰。粉體(c)係以YF_3粉與$Y_5O_4F_7$粉為原料之混晶所成之混晶粉。然而，粉體(c)之XRD圖型中，未見到屬於YF_3結晶相與Y_2O_3結晶相之繞射峰。因此可知粉體(c)之

XRD圖型與YF_3粉與$Y_5O_4F_7$粉之混合粉的化合物(d)之繞射圖型偏移至低角側之形態一致。例如如此可確認含有混晶。

[0038] 又，藉由X射線光電分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS)亦可確認混晶之存在。然而，針對粉體狀之熔射用材料有難以進行XPS分析之情況。因此，針對熔射用材料，藉由上述之XRD分析可較好地確認混晶之有無。又，雖未特別限定，但後述之熔射皮膜可藉由例如XPS分析確認混晶之有無。而且，亦可針對一部份熔射用材料藉由XPS分析確認混晶之有無。

藉由XPS分析確認混晶係首先藉由XPS分析等測定熔射用材料之構成元素與其電子狀態。藉由對熔射用材料照射X射線，激發原子軌道之電子，並以光電子放出。由於此時放出之電子之結合能係成為各元素與其氧化狀態之固有軌道能，故藉由測定X射線光電分光光譜可獲得構成熔射用材料之元素種類與其氧化狀態相關之資訊。例如可測定熔射用材料物質表面(典型上為數奈米之表面深度)中之元素分佈，可掌握熔射用材料所含之稀土類元素(RE)、鹵素元素(X)及氧(O)之原子比。

[0039] 又，例如，由於稀土類元素(以下之例中為釔)之3d軌道之XPS光譜具有2個構成要素，故分離為$3d_{5/2}$與$3d_{3/2}$。$3d_{5/2}$之峰顯現於低能量側，$3d_{3/2}$之峰顯現於高能量側。表1中顯示金屬釔(Y)、釔之氧化物(Y_2O_3)、釔之氧氟化物(YOF、$Y_5O_4F_7$)、釔之鹵化物(YF_3、YBr_3、YCl_3、

YI_3)及該等之混晶(Y_2O_3/Y、YOF/Y_2O_3、$YF_3/Y_5O_4F_7$)之$3d_{5/2}$軌道之電子結合能之一測定例。如表1所示可知，例如混晶之$3d_{5/2}$之峰顯現於形成混晶之化合物之$3d_{5/2}$之峰之間。具體而言，例如氟化釔(YF_3)之$3d_{5/2}$軌道之XPS峰出現於約159.5~160.5eV。又，僅於參考，氟化釔之$3d_{3/2}$軌道之XPS峰出現於約161.2eV附近。且另一方面，例如釔氧氟化物($Y_5O_4F_7$)之Y的$3d_{5/2}$軌道之XPS峰出現於約158.25~159eV之間。而且釔氧氟化物與氟化釔之混晶($YF_3/Y_5O_4F_7$)之3d軌道之XPS峰出現於釔氧氟化物之峰與氟化釔之峰間(159.0~159.5eV)。然而，此時混晶中於高能量側未見到關於$3d_{3/2}$之峰。換言之，混晶中，釔之3d軌道之XPS光譜可集中於低能量側之$3d_{5/2}$之峰。此現象之細節雖尚未明瞭，但認為係釔的$3d_{3/2}$之峰消失，或大幅偏移至$3d_{5/2}$側者。而且混晶係亦即至少於157~159eV之能量範圍觀測到1個XPS峰，而可確認含有釔氧氟化物與氟化釔之混晶。後述實施例中雖具體顯示，但例如熔射皮膜含有混晶時，僅觀察到1個釔的3d軌道之XPS光譜，高能量側之第2峰並未觀察到。由此，本說明書中之熔射皮膜含有釔氧氟化物與氟化釔之混晶可同意且理解為該材料中之源自釔的3d軌道之XPS光譜於接近$3d_{5/2}$軌道之位置(例如約159~159.5eV)之範圍僅觀察到1個。或者可同意且理解為於高能量側未見到$3d_{3/2}$之峰。

[0040]

【表1】

表1. Y之$3d_{5/2}$軌道之結合能

化學狀態	結合能 [eV]
Y	155.5～156
Y_2O_3／Y	156～156.4
Y_2O_3	156.4～157.0
YOF/Y_2O_3	157.1～157.74
YOF	157.75～158.24
$Y_5O_4F_7$	158.25～159.0
YF_3／$Y_5O_4F_7$	159.0～159.5
YF_3	159.5～160.5
YBr_3	(160.8)
YCl_3	(161.0)
YI_3	(160.4)

[0041] 又，混晶中之稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之各別比例(固熔率)可由例如XRD分析中之稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之主峰之比予以掌握。更具體而言，例如準備複數種稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之固熔率變化之混晶樣品，針對各樣品進行XRD分析，作成顯示特定峰(例如各相之主峰)之峰高與固熔率之關係的檢量線。接著於該檢量線中，藉由相當於經測定固熔率之熔射用材料之源自混晶之峰高度，可定量稀土類元素氧鹵化物與稀土類元素鹵化物之固熔率(含量)。又，針對混晶之XPS分析中之釔的3d軌道之XPS光譜位置亦同樣採用檢量線法，可定量固熔率。又，混晶存在之確認方法及其固熔率之計算等不限定於上述之例示，只要為本技藝者則可適當採用適當之各種分析方法。

[0042] 又，進行熔射用材料之組成分析時，例如亦可採用能量分散型X射線分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry：EDX)法。藉由進行EDX分析，可於距表面

數十μm左右至數cm左右之深度分析熔射用材料之構成元素，可精度良好地掌握塊體組成。

[0043] 藉由熔射用材料中至少含有該混晶，可抑制熔射中熔射用材料氧化分解。亦即形成之熔射用皮膜中，可減低耐發塵性差的稀土類元素之氧化物(例如氧化釔(Y_2O_3))或氧含有率更高之稀土類氧氟化物所含之比例。且，可抑制伴隨熔射用材料之氧化分解的熔射皮膜包含氣泡，可形成緻密熔射皮膜。因此，混晶比例於熔射用材料中只要以少量(例如1質量%以上)含有即可，為了清楚地獲得該效果，例如混晶之比例較好為30質量%以上，更好為50質量%以上，又更好為75質量%以上，特佳為80質量%以上。混晶之比例可為90質量%以上，可為95質量%以上，可為98質量%以上，例如99質量%以上。實質上熔射用材料之100質量%為混晶。

又，本說明書中所謂「實質上100質量%」為特定化合物(例如混晶)可為例如X射線繞射分析中，除了不可避免之雜質以外，未檢測出該化合物(例如混晶)以外之化合物。

[0044] 又，熔射用材料較好抑制含有與混晶或稀土類元素氧鹵化物、稀土類元素氟化物相比耐發塵性差之稀土類元素氧化物(典型上為單體例如Y_2O_3)。稀土類元素氧化物較好為熔射用材料之10質量%以下，較好為5質量%以下，特佳為3質量%以下。例如熔射用材料更好實質上不含稀土類元素氧化物。

[0045] 同樣，熔射用材料較好抑制不構成混晶之稀土類元素鹵化物(典型上為單體例如YF_3)。稀土類元素鹵化物較好為20質量%以下，更好為10質量%以下，特佳為5質量%以下，例如為3質量%以下。例如熔射用材料更好實質上不含稀土類元素鹵化物。

[0046] 再者，熔射用材料較好抑制不構成混晶之稀土類元素氧鹵化物(典型上為單體例如YOF或$Y_5O_4F_7$)。稀土類元素氧鹵化物較好為20質量%以下，更好為10質量%以下，特佳為5質量%以下，例如為3質量%以下。例如熔射用材料更好實質上不含稀土類元素氧鹵化物。

[0047] 熔射用材料所含之稀土類元素之氧化物可藉由熔射而於熔射皮膜中直接以稀土類元素氧化物而含有。例如熔射用材料所含之氧化釔可藉由熔射而於熔射皮膜中直接以氧化釔存在。該稀土類元素氧化物(例如氧化釔)相較於稀土類元素氧鹵化物，電漿耐性較低。因此，含有該稀土類元素氧化物之部分易產生極脆變質層，變質層暴露於鹵素系電漿時易成為微細粒子而脫離。而且，該微細粒子有作為顆粒而堆積於半導體基盤上之虞。因此，本文揭示之熔射用材料中，排除含有易形成成為顆粒源之變質層的稀土類元素氧化物。再者，稀土類元素氧鹵化物雖具備比較高之耐電漿腐蝕特性，但電漿環境下鹵素易揮發，而有一部分氧化分解而易於分解為氧含有率較高之稀土類元素氧鹵化物或稀土類元素氧化物之傾向。因此，本文揭示之熔射用材料中，針對稀土類元素氧鹵化物，於暴露於鹵

素系電漿時亦易氧化分解，故而作為與稀土類元素鹵化物之混晶含有。

[0048] 又，本文揭示之技術中，所謂鹵素系電漿典型上為使用含有鹵素系氣體(鹵化合物氣體)之電漿產生氣體而產生之電漿。例如具體為半導體基板製造時於乾式蝕刻步驟等所用之SF_6、CF_4、CHF_3、ClF_3、HF等氟系氣體，或Cl_2、BCl_3、HCl等氯系氣體，HBr等之溴系氣體之單獨1種或混合2種以上使用而產生之電漿作為典型者予以例示。該等氣體亦可作為與氬(Ar)等之惰性氣體之混合氣體使用。

[0049] 上述熔射用材料典型上係以粉體形態提供。該粉體可為主要由一次粒子之集合(亦可包含凝集形態)所構成之粉體，亦可由使更微細一次粒子造粒而成之造粒粒子構成。然而，基於抑制因熔射所致之熔射用材料之氧化之觀點，較好並非表面積可能增大之造粒粒子。構成粉體之粒子，基於熔射效率之觀點，例如若平均粒徑為100μm左右以下，則未特別限制，關於平均粒徑之下限亦未特別限制。熔射用材料之平均粒徑可為例如80μm以下，較好為60μm以下，更好為50μm以下左右，例如可為40μm以下左右。平均粒徑之下限亦未特別限制，考慮該熔射用材料之流動性時，例如可設為5μm以上，較好為10μm以上，更好為15μm以上，例如20μm以上。

[0050] 又，本說明書中，熔射材料之「平均粒徑」係基於雷射繞射・散射法藉由粒度分佈測定裝置測定之體

積基準之粒度分佈中之累積值50%的粒徑(累積50%粒徑；D_{50})。

[0051] 又，熔射材料之比表面積，基於較好地抑制熔射時之氧化之觀點，較好未達0.1m^2/g。比表面積較好為0.098m^2/g以下，更好為0.095m^2/g以下，特佳為0.093m^2/g以下。如此小的比表面積為例如以具備上述較佳平均粒徑之造粒粒子無法實現之值。

熔射材料之比表面積可採用基於BET法算出之值。具體而言，熔射材料中，自藉由氣體吸附法所得之吸附等溫線基於BET法求出單分子層之氣體吸附量，以該吸附氣體之分子大小為基礎算出比表面積者。該熔射材料之比表面積可根據JIS Z 8830：2013(ISO9277：2010)「氣體吸附之粉體(固體)比表面積測定方法」之規定測定。例如，熔射材料之比表面積之測定可使用MICRO MATRIX公司製之表面積測定裝置商品名「FlowSorb II 2300」進行。

[0052] 又，同樣，基於較好地抑制熔射時之氧化，且使熔射皮膜更緻密，提高耐電漿腐蝕性及耐發塵性之觀點，構成熔射材料之熔射粒子表面較好無凹凸而平滑。例如關於熔射材料，細孔半徑在1μm以下的累積細孔容積為0.1cm^3/g以下。該累積細孔容積可為0.05cm^3/g以下，更好為0.03cm^3/g以下或0.02cm^3/g以下。再者，該累積細孔容積更好為0.01cm^3/g以下。又如此，藉由使熔射材料之細孔半徑1μm以下的累積細孔容積較小，可形成緻密熔射皮膜故而較佳。又，如此小的累積細孔容積為例如以具備上述

較佳平均粒徑之造粒粒子無法實現之值。

[0053] 熔射材料之累積細孔容積可基於水銀壓入法算出。水銀壓入法係利用水銀之表面張力較大，基於用以將水銀浸入粉末之細孔中而施加之壓力與經壓入之水銀量之關係，求出自介孔區物至巨孔區域之細孔分佈的方法。基於該水銀壓入法之細孔分佈測定可基於例如JIS R1655：2003(微陶瓷之藉由水銀壓入法之成形體氣孔徑分佈試驗方法)實施。例如熔射材料之累積細孔容積可使用水銀壓入式測孔儀(島津製作所(股)製，PORESIZER9320)測定。

[0054] 且，未必限定於此，但熔射材料中所含之熔射粒子基於提高流動性之觀點，較好俯視時之平均圓形度為0.5以上。平均圓形度更好為0.55以上，特佳為0.6以上。平均圓形度之上限並未特別限制，但本文揭示之熔射材料由於係由均一基質構成，故典型上平均圓形度可為未達1之值。

[0055] 又，本說明書中，平均圓形度可採用藉由圖像解析法所得之5000個以上之構成熔射材料之粒子的俯視中圓形度之算術平均值。圓形度可如以下般測定。亦即，具體而言，首先將熔射材料分散於測定用分散介質調製測定用試料。作為測定用分散介質，只要可抑制熔射材料中之熔射粒子凝集，可將熔射粒子調整為分散狀態者，則未特別限定。本實施形態中，作為測定用分散介質，係使用以0.1質量%之濃度添加界面活性劑的聚氧乙烯山梨糖酐單

月桂酸酯的離子交換水。又，測定用試料中之熔射材料比例為30質量%以下(本實施形態中為30質量%)。如此準備之測定用試料流入玻璃胞(cell)等之測定容器中，形成熔射粒子之重疊受抑制之扁平試料流。對該試料流照射閃光並拍攝，藉此取得於測定用試料中懸浮流動之熔射粒子之靜止圖像。所得熔射粒子之靜止圖像藉由圖像解析算出圓形度。圓形度係定義為下式：(圓形度)=(具有與熔射粒子圖像同面積之圓的周長)/(熔射粒子之周長)。亦即，由每一個熔射粒子之投影面積與周長算出圓形度。該圓形度係針對5000個以上之熔射粒子求出，將其算術平均值設為平均圓形度。本說明書中，上述平均圓形度係採用使用流式粒子圖像分析裝置(SYSMEX(股)製，FPIA-2100)算出之值。

[0056]

(熔射用材料之製造方法)

此種熔射用材料例如可依循以下之熔射用材料之製造方法較好地製造，但未必限定於此。圖2係作為一實施形態之熔射用材料之製造方法的流程圖。

[0057]

(S1)原料之準備

亦即，首先準備熔射用材料之原料。作為原料例如可使用構成目的混晶之稀土類元素鹵化物及稀土類元素氧化物之粉體。作為原料使用之粉體之性狀並未特別限制，為了形成均一組成之混晶，較好為例如平均粒徑為0.1μm以

上10μm左右之微細者。稀土類元素鹵化物之粉體及稀土類元素氧化物之粉體之混合比例可根據目的之混晶的混合比例(固熔率)決定。例如期望之固熔率亦可直接設為原料粉末之混合比例。使用稀土類元素鹵化物、稀土類元素氧化物以外之粉體作為原料時，以化學計量組成獲得目的混晶之方式，適當調整作為原料使用之化合物及其比例即可。

[0058]

(S2)造粒

其次，將準備之原料粉體造粒為球狀製作造粒粉。經過該造粒步驟，可防止隨後之燒成步驟中生成突角粒子，可較好地獲得流動性優異之球形熔射用材料。作為造粒方法並未特別限制，可採用習知各種造粒法。例如具體而言，可採用轉動造粒法、流動層造粒法、攪拌造粒法、壓縮造粒法、擠出造粒法、破碎造粒法、噴霧乾燥法等之方法之一種以上。基於經由分散介質而可簡便且高精度地均一混合原料粉體之觀點，可較好地採用噴霧乾燥法。噴霧乾燥法所用之分散介質種類並未特別限定，舉例為水、低級醇(例如甲醇、乙醇、丙醇等之碳數5以下之醇)及該等之混合液等。又，分散介質中可根據需要添加黏合劑。造粒條件係根據使用之裝置無法一概而論，但較好為例如在大氣中於400℃以下(例如乾燥溫度為120℃~300℃左右)之溫度範圍進行造粒。造粒中之造粒粒子大小只要考慮原料粉體之平均粒徑與接續步驟之燒成步驟中之收縮而決定即

可。

[0059]

(S3)燒成

隨後，使經造粒之造粒粉燒成。燒成係使經造粒之粒子所含之各個原料粒子燒結。該燒結時原料成分相互擴散，形成混晶。本文揭示之熔射材料中，造粒粒子所含之原料粒子較好經充分燒結或熔融而一體化。亦即，較好一體化至造粒體幾乎看不到之程度。燒成及熔融一體化之條件例示為例如於惰性環境中，於900℃~1200℃左右燒成。燒成時間由於亦隨造粒粒子形態而定故未特別限定，但例如為1小時以上24小時以下(例如8小時以上15小時以下)左右為標準。造粒粉之燒成可利用一般之批式燒成爐或連續式燒成爐等而未特別限定。燒成環境係設為所摻合之組成不變化，例如可設為惰性環境。所謂惰性環境舉例為例如氬(Ar)、氖(Ne)等之稀有氣體環境、氮(N_2)等之非氧化性環境、真空環境等。又，使用批式燒成爐時，例如只要爐內之環境成為惰性環境即可。且使用連續式燒成爐時，例如只要於燒成爐內之中進行加熱之區域(進行燒結之區域)中導入稀有氣體或氮氣等之惰性氣流實施燒結即可。本文揭示之熔射用材料之製造時，大氣環境或空氣環境，由於無法避免燒結過程中原料成分之氧化，故為應避免之態樣。又雖非為必須步驟，但亦可根據需要於燒成後包含燒成物之解碎、分級等之步驟。藉此，可獲得本文揭示之熔射用材料(S4)。

[0060] 又，習知一般之造粒粉中，一次粒子的微細粒子可為例如藉由黏合劑僅一體地集合(經由黏合劑之結合)之狀態，或將其燒結賦予強度之形態。此等造粒粉之微細粒子間隙介隔有比較大之氣孔，於造粒粒子表面成為對應於微細粒徑之形狀的凹凸。如此，一般造粒粉中，藉由於造粒粒子間存在比較大氣孔，而具有「造粒」之意義。因此，此等造粒粉中，細孔徑為3μm以下之累積細孔容積可超過$0.1cm^3/g$。

[0061] 相對於此，若造粒粉充分燒結並熔融一體化，則微細粒子為了降低表面能而進行物質移動，結合部分(界面)之面積依序增加，微細粒子成為更安定之球型而帶圓。與此同時，造粒粉內部存在之氣孔排出產生緻密化。如此，本文揭示之熔射用材料與造粒粉相較氣孔容量減少，氣孔可能消失。因此，獲得表面形態平滑之球體。又，非氧化物材料之燒結時，通常產生材料之氧化。本文揭示之熔射用材料由於惰性環境中之燒結而一體化，故如上述抑制了氧化。藉此，可較好地實現過去之造粒粉未見的混晶形成。

[0062]

[熔射皮膜]

藉由熔射以上之熔射用材料，可形成熔射皮膜。藉由於基材表面具備該熔射皮膜，而提供附熔射皮膜之構件等。以下，針對該附熔射皮膜構件與熔射皮膜加以說明。

(基材)

本文揭示之附熔射皮膜構件中，關於供形成熔射皮膜之基材並未特別限定。例如若為由可具備供於該熔射用材料之熔射所期望之耐性之材料所成之基材，則其材質或形狀等並未特別限制。作為構成該基材之材料舉例為例如含有各種金屬、半金屬及該等之合金之金屬材料、或各種無機材料等。具體而言，作為金屬材料例示為例如鋁、鋁合金、鐵、鐵鋼、銅、銅合金、鎳、鎳合金、金、銀、鉍、錳、鋅、鋅合金等之金屬材料；矽(Si)、鍺(Ge)等之IV族半導體，硒化鋅(ZnSe)、硫化鎘(CdS)、氧化鋅(ZnO)等之II-VI族化合物半導體，鎵砷(GaAs)、磷化銦(InP)、氮化鎵(GaN)等之III-V族化合物半導體，碳化矽(SiC)、矽鍺(SiGe)等之IV族化合物半導體，銅・銦・硒($CuInSe_2$)等之黃銅礦(Chalcopyrite)系半導體等之半金屬材料；等。作為無機材料，例示有氟化鈣(CaF)、石英(SiO_2)之基板材料，氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鋯(ZrO_2)等之氧化物陶瓷，氮化矽(Si_3N_4)、氮化硼(BN)、氮化鈦(TiN)等之氮化物陶瓷、碳化矽(SiC)、碳化鎢(WC)等之碳化物系陶瓷等。該等材料可以任一種構成基材，亦可將兩種以上複合構成基材。其中，作為較佳例舉例為廣泛使用之金屬材料中熱膨脹係數較大的各種SUS材(可為所謂之不鏽鋼)等為代表之鐵鋼、以鉻鎳鐵合金(Inconel)等為代表之耐熱合金、以因瓦合金(invar)、科瓦合金(kovar)等為代表之低膨脹合金、以哈斯特合金(Hastelloy)等為代表之耐腐蝕合金、以作為輕量構

造材有用之1000系列~7000系列鋁合金等為代表之鋁合金等所成之基材。該基材可為例如構成半導體裝置製造裝置之構件，且為暴露於反應性高的氧氣電漿或鹵素氣體電漿之構件。又，例如上述之碳化矽(SiC)等方便上雖可分類為化合物半導體或無機材料等之不同類別，但為相同材料。

[0063]

(熔射皮膜之形成方法)

又，上述之熔射皮膜可藉由將本文揭示之熔射用材料基於習知之熔射方法供於熔射裝置而形成。該熔射用材料由於具備藉由熔射亦難以氧化之構成，故熔射方法並未特別限制。因此，可無特別限制地採用例如圖3所示般，使上述熔射材料與習知各種熔射方法之組合。例如較好例示為採用火焰熔射法、高速火焰熔射法、電弧熔射法、電漿熔射法、高速電漿熔射法、冷噴霧熔射法，此外可採用爆發熔射法、氣溶膠沉積法等之熔射方法。

[0064] 作為較佳一例，所謂電漿熔射法係利用電漿火焰作為用以將熔射用材料軟化或熔融之熔射熱源的熔射方法。於電極間發生電弧，利用該電弧使作動氣體電漿化時，該電漿流自噴嘴成為高溫高速電漿噴射而噴出。電漿熔射法一般包含於該電漿噴射中投入熔射用材料，進行加熱、加速，並堆積於基材上，而獲得熔射皮膜之塗覆方法。又，電漿熔射法可為在大氣中進行之大氣電漿熔射(APS：atmospheric plasma spraying)或於低於大氣壓之氣

壓下進行熔射之減壓電漿熔射(LPS：low pressure plasma spraying)、於高於大氣壓之加壓容器內進行電漿熔射之加壓電漿熔射(high pressure plasma spraying)等之態樣。以電漿熔射使用之作動氣體可使用以氬(Ar)等為代表之稀有氣體，或以氫(H_2)等為代表之還原性氣體，以氮(N_2)等為代表之非氧化性氣體，或該等之混合氣體。依據該電漿熔射，例如作為一例，可將熔射用材料藉由5000℃~10000℃左右之電漿噴射而熔融及加速，以300m/s~600m/s左右之速度使熔射用材料衝撞於基材並堆積。

[0065] 又，作為高速火焰熔射法可考慮例如氧支配燃燒型高速火焰(HVOF)熔射法、加溫噴霧熔射法及空氣支配燃燒型(HVAF)高速火焰熔射法等。

所謂HVOF熔射法係混合燃料與氧並以高壓燃燒之將燃燒火焰利用作為用以熔射之熱源的火焰熔射法之一種。藉由提高燃燒室壓力，邊成為連續燃燒火焰邊自噴嘴噴出高速(可為超音速)之高溫氣體流。HVOF熔射法一般包含於該氣體流中投入熔射用材料，經加熱、加速並堆積於基材上獲得熔射皮膜之塗覆方法。利用HVOF熔射法時，例如作為一例，係將熔射用材料供給於2000℃~3000℃之超音速燃燒火焰之噴射中，使熔射材料軟化或熔融，以500m/s~1000m/s之高速度衝撞基材並堆積。於高速火焰熔射中使用之燃料，可為乙炔、乙烯、丙烷、丙烯等之烴的氣體燃料，亦可為煤油或乙醇等之液體燃料。且，熔射用材料之熔點越高，超音速燃燒火焰之溫度越高越佳，以該

觀點，較好使用氣體燃料。

[0066] 又，亦可採用應用上述之HVOF熔射法之所謂稱為加溫噴霧熔射法之熔射法。所謂加溫噴霧熔射法典型上係於上述之HVOF熔射法中，於燃燒火焰中混合由室溫左右之溫度的氮等所成之冷卻氣體等，使燃燒火焰之溫度降低之狀態熔射，而形成熔射皮膜之方法。熔射材料不限定於完全熔融狀態，例如可熔射一部分為熔融狀態，或處於熔點以下之軟化狀態者。藉由該加溫噴霧熔射法時，例如作為一例，係將熔射材料供給於1000℃~2000℃之超音速燃燒火焰之噴射中，使熔射材料軟化或熔融，以500m/s~1000m/s之高速度衝撞基材並堆積。

[0067] 所謂HVAF熔射法係於上述之HVOF熔射法中，使用以空氣代替作為支配燃燒氣體之氧的熔射法。依據HVAF熔射法，與HVOF熔射法比較，可將熔射溫度設為低溫。例如作為一例，將熔射材料供給於1600℃~2000℃之超音速燃燒火焰之噴射中，而使熔射材料軟化或熔融，使熔射粒子以500m/s~1000m/s之高速度衝撞基材並堆積。

[0068] 又，上述各熔射方法中，熔射用材料可以粉體形態供給，亦可以漿料形態供給。漿料可藉由將粉體狀之熔射用材料分散於分散介質而調製。作為分散介質可為水系分散介質或非水系分散介質均可。作為水系分散介質舉例為水、水與水溶性有機溶劑之混合物(混合水溶液)。作為有機溶劑可使用可與水均質混合之各種有機溶劑，例示為例如碳數為1~4之低級醇或低級酮，更具體舉例為甲

醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等之1種或2種以上。作為非水系溶劑典型上舉例為不含水之有機溶劑。作為該有機溶劑並未特別限制，舉例為使用例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等之醇類、甲苯、己烷、燈油等之有機溶劑之單獨一種或組合2種以上。漿料中之熔射用材料之含量亦即固形分濃度較好為10質量%以上，更好為20質量%以上，又更好為30質量%以上。該情況下，自熔射用漿料之每單位時間所製造之熔射皮膜厚度亦即熔射效率可容易提高。漿料中熔射用材料之含量較好為70質量%以下，更好為60質量%以下，又更好為50質量%以下。該情況下，可容易獲得具有適於對熔射裝置良好供給所需之流動性之熔射用漿料亦即具有形成熔射皮膜充分所需之流動性之熔射用漿料。又，該漿料基於較好地維持熔射用材料之分散性等之目的，亦可含有分散劑、界面活性劑等之各種添加劑。

[0069] 又，雖並非必須，但如圖3所示，以上之熔射法中亦可併用罩幕(Shroud)裝置。罩幕裝置係用以以更高程度抑制熔射中之熔射用材料或所形成之熔射皮膜之氧化的圓筒狀裝置。藉由該罩幕裝置於熔射噴射周圍流動罩幕氣體，可遮蔽熔射用材料及熔射噴射而與大氣隔離地衝撞基材表密。罩幕裝置可設置於例如熔射裝置之熔射槍之槍管中。作為罩幕氣體可使用例如以氬(Ar)或氮(N_2)等為代表之惰性氣體。藉此例如可抑制熔射用材料之過熱或氧化，可獲得緻密且含氧量低之熔射皮膜。

[0070]

(熔射皮膜)

本文揭示之熔射皮膜係藉由使上述熔射用材料熔射於例如任意基材表面而形成。因此該熔射皮膜含有稀土類元素(RE)、氧(O)及鹵素元素(X)作為構成元素。且本文揭示之熔射用材料可含有如上述之稀土類元素之氧鹵化物與稀土類元素之鹵化物之混晶。又，上述熔射材料之較佳一態樣係由表面平滑之粒子所成之粉體且該種熔射材料即使供於熔射時亦難以氧化，可抑制伴隨氧化分解之鹵素元素之揮發。其結果，熔射該熔射材料所得之熔射皮膜可成為具備緻密組織者。例如，相對於使用以往之不含混晶之由稀土類元素氧鹵化物所成之熔射用材料所得之熔射用皮膜之氣孔率超過5.5%(例如5.8%以上)，本文揭示之熔射皮膜氣孔率減低至例如5.5%以下。熔射皮膜之氣孔率可為例如5%以下，較好為4.5%以下，更好為4%以下，特佳為3.5%以下，例如可為3%以下。藉此，即使暴露於鹵素系電漿時，亦可實現微細顆粒發生受抑制之熔射皮膜。

[0071] 又，本文揭示之熔射皮膜如上述可抑制鹵素元素自熔射用材料揮發，可以稀土類元素、氧、鹵素元素之組成比大致維持之狀態形成。因此，與由以往之由稀土類元素氧鹵化物所成之熔射用材料所得之熔射用皮膜比較，鹵素元素含量高。熔射皮膜中之稀土類元素、氧、鹵素元素之合計中所佔之鹵素元素比例較好為30原子%以上，更好為35原子%以上。然而，熔射皮膜中過量含有鹵素元素時，相較於稀土類元素氧鹵化物，熔射皮膜之組成

更接近稀土類元素鹵化物，可能使耐發塵性降低故而欠佳。因此，熔射皮膜中之稀土類元素、氧、鹵素元素之合計中所佔之鹵素元素比例較好為55原子%以下，更好為50原子%以下，例如為45原子%以下。

[0072] 且，如此獲得之熔射皮膜可充分抑制因熔射之熔射用材料之氧化。因此，上述之稀土類元素(RE)、氧(O)及鹵元素(X)可作為稀土類氧鹵化物存在。例如熔射皮膜可構成為以稀土類元素氧鹵化物(RE-O-X)為主成分之皮膜。

此處所謂「主成分」意指構成熔射皮膜之構成成分中，含量最多之成分。具體而言，例如意指該成分佔熔射皮膜全體之50質量%以上，較好為75質量%以上，例如可為佔80質量%以上者。關於該稀土類元素氧鹵化物，由於與上述熔射用材料相同故省略詳細說明。

詳細機制雖尚不明確，但稀土類元素氧鹵化物之耐發塵性及耐電漿腐蝕性特別是對鹵素系電漿之耐發塵性優異。因此，以稀土類元素氧鹵化物為主成分之熔射皮膜可為耐發塵性極優異者。

[0073] 進而較佳一態樣中，本文揭示之熔射皮膜可含有稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物之混晶。亦即，熔射用材料中之混晶有使稀土類元素鹵化物之固熔率降低之可能性，但可以混晶含有而維持。混晶組成及皮膜中之比例並未特別限制。例如可為5質量%以上，可為10質量%以上，較好為15質量%以上，例如20質量%以上。

藉此，提供更緻密且耐電漿腐蝕性及耐發塵性優異之熔射皮膜。

[0074] 且，本文揭示之熔射皮膜可作為實質上不含稀土類元素鹵化物者而實現。若熔射皮膜中含有稀土類元素鹵化物，則該熔射皮膜暴露於例如氧電漿時，存在稀土類元素鹵化物之部分容易氧化。若因稀土類元素鹵化物之氧化而生成稀土類元素氧化物，則該稀土類元素氧化物可成為部分變質層。由於變質層部分(稀土類元素氧化物)為比較硬質且脆，故因乾式蝕刻等而暴露於電漿環境時，該變質層部分剝落可能發生微細顆粒(發塵)。

相對於此，本文揭示之熔射皮膜實質上不含稀土類元素鹵化物。因此，抑制了暴露於電漿時之微細顆粒發生，可為耐電漿腐蝕性及耐發塵性極優異者。

[0075] 又，針對熔射皮膜暴露於鹵素系電漿而形成之變質層加以說明。例如圖4係熔射皮膜(例如Y_2O_3熔射皮膜)之暴露於氟電漿之前(A1)及之後(B1)之剖面之TEM像。如由圖所了解，暴露於氟電漿後之熔射皮膜於表面附近(距表面約50nm之區域)中，見到結晶組織明顯變調。如此之變質層之形成於熔射皮膜之組成為稀土類元素氧化物時顯著看到。此現象認為係基於如下理由。亦即，例如(A2)Y_2O_3之每1莫耳體積為22.7cm^3/mol，因暴露於反應性高的氟電漿而形成氟化物(YF_3)。(B2)之YF_3之每1莫耳體積為37.0cm^3/mol，為Y_2O_3時之1.62倍。亦即，認為藉由照射鹵素系電漿而體積膨脹之結果，熔射皮膜之皮膜組織以

結晶等級被破壞而成為多孔，隨後進而因電漿照射而容易發生微細顆粒。

[0076] 又，該熔射皮膜作為更佳態樣，亦作為實質上不含上述稀土類元素之氧化物者而提供。稀土類之氧化物如上述雖比較硬質但由於較脆，故因隨後之乾式蝕刻等而暴露於電漿環境時，可能發生微細顆粒。因此，本文揭示之熔射皮膜由於實質上不含該稀土類元素氧化物，故可成為耐發塵性極為優異者。

[0077] 又，對於用於製造半導體裝置之乾式蝕刻裝置要求低顆粒化。作為該顆粒發生要因，除了附著於真空腔室內之反應生成物之剝落以外，舉例為因使用鹵素氣體電漿或氧氣電漿所致之腔室及其保護皮膜(可為熔射皮膜)劣化。因此，以往之半導體裝置製造裝置，其暴露於電漿之部位於對應於其耐電漿腐蝕性所決定之每特定運轉時間(電漿暴露時間)進行更換。

熔射皮膜之耐電漿腐蝕特性過去以來係藉由電漿照射所致之熔射皮膜之消耗量(例如蝕刻量、蝕刻速度等)予以評價。又，作為一例，由以下4種組成之熔射用材料所得之熔射皮膜因氟系電漿所致之消耗量一般係以下順序增多，評價為氧化鋁(Al_2O_3)之熔射皮膜最易受電漿侵蝕，Y_2O_3熔射皮膜最不易受電漿侵蝕。氧化鋁已知於氧化物中最為硬質，由Y_2O_3、YOF、YF_3之熔射用材料形成之熔射皮膜均具備比氧化鋁熔射皮膜高的耐電漿腐蝕特性。

$$Y_2O_3 < YOF < YF_3 << Al_2O_3$$

[0078] 另一方面，顆粒係粒徑越大越成為問題，於加工精度精密化之近幾年，產生亦須嚴格限制粒徑為0.2μm以下(未達0.2μm，例如0.1μm以下)之顆粒發生之必要。本文中0.2μm以下之顆粒具有單粒之體積本身小，但可容易增多數量之特徵。因此，0.2μm以下之顆粒發生可認為係「發塵」，而與以往比較大之顆粒有所區別。依據本發明人等之探討，判知由熔射被膜發塵之顆粒數或大小並非受半導體裝置製造裝置之運轉時間(電漿暴露時間)影響，而是受熔射皮膜之組成或組織，尤其是組成大幅影響。亦即認為，熔射被膜暴露於鹵素氣體電漿或氧氣電漿時，熔射皮膜之組成本身產生變化(變質)且皮膜組織亦產生變化，容易誘發更微細顆粒之發生(亦即發塵)。此種熔射皮膜之發塵性一般作為一例係確認藉由熔射皮膜之組成而依以下順序變高。亦即，自Y_2O_3形成之熔射皮膜易發生0.2μm以下之顆粒，針對耐發塵性評價為差。

$YOF<YF_3<Y_2O_3$

[0079] 相對於此，本文揭示之熔射用材料由於包含稀土類元素鹵化物(例如YF_3)及稀土類元素氧鹵化物(例如$Y_5O_4F_7$)之混晶，故比由YF_3所成之熔射用材料或由YOF所成之熔射用材料更難以因熔射而氧化。其結果，由本文揭示之熔射用材料形成之熔射皮膜可具備稀土類元素鹵化物(例如YF_3)或稀土類元素氧鹵化物(例如$Y_5O_4F_7$)之耐發塵性高的組成。因此，藉由使用本文揭示之熔射用材料，可形成電漿腐蝕特性及耐發塵性兩者極優異之熔射皮膜。若依

據以往之熔射皮膜，可能發生0.2μm以上之顆粒，但使用本文揭示之熔射用材料進行熔射，例如於現在之乾蝕刻環境下，可抑制成為約0.2μm以上之粗大顆粒之發生要因之變質層的形成。係因為本文揭示之熔射皮膜在乾蝕刻環境下腐蝕時，發生之顆粒主要係由約0.2μm以下(典型為0.1μm以下)大小的粒子狀的變質層所構成，且其數量易受抑制之故。因此，本文揭示之熔射皮膜可抑制例如約0.2μm以下(例如0.1μm以下，典型上為0.06μm以下，較好為19nm以下，又更好為5nm以下，最好為1nm以下)之顆粒發生。例如該等顆粒之發生數實質上抑制至零。

[0080] 又，此等熔射皮膜之耐發塵性可藉由例如該熔射皮膜暴露於特定電漿環境時所發生之顆粒數而評價。一般之乾蝕刻中，於真空容器(腔室)內導入蝕刻氣體，該蝕刻氣體藉由高頻或微波等激發而產生電漿，並生成自由基及離子。由該電漿生成之自由基、離子與被蝕刻物(典型上為晶圓)反應，反應生成物作為揮發性氣體由真空排氣系統排氣至外部，而可對被蝕刻物進行微細加工。例如於實際之平行平板型RIE(反應性離子蝕刻)裝置中，於蝕刻室(腔室)內設置一對平行平板之電極。接著對一電極施加高頻而產生電漿，於該電極上放置晶圓進行蝕刻。電漿係於10mTorr以上200mTorr以下左右之壓力帶域產生。作為蝕刻氣體係如上述，可考慮各種鹵素氣體或氧氣、惰性氣體。評價熔射皮膜之耐電漿腐蝕性時，較好將含有鹵素氣體與氧氣之混合氣體(例如以特定體積比含有氫與四氟

化碳與氧之混合氣體)作為蝕刻氣體。蝕刻氣體之流量較好為例如0.1L/分鐘以上2L/分鐘以下左右。

[0081] 因此藉由測量將熔射皮膜放置於此種電漿環境下特定時間(例如處理2000片半導體基板(矽晶圓等)之時間)後所發生之顆粒數，可較好地評價熔射皮膜之耐電漿腐蝕性。本文為了實現高度之品質管理，可以顆粒為例如直徑0.06μm以上者作為測量對象，但亦可根據所要求之品質適當變更。因此例如算出此種大小之顆粒於半導體基板之每單位面積堆積了多少，求出顆粒發生數(個/cm^2)等，可評價耐電漿腐蝕性。

本文揭示之熔射皮膜之較佳一態樣可辨識為該顆粒發生數被抑制至15個/cm^2以下左右者。例如由下述規定之條件所發生之顆粒發生數可設為15個/cm^2以下。藉由此種構成，由於可實現耐電漿腐蝕性確實提高之熔射皮膜故而較佳。

[0082]

[顆粒發生數計數條件]

於平行平板型電漿蝕刻裝置之上部電極上設置70mm×50mm之熔射皮膜。且於平台上設置直徑300mm之電漿處理對象的基板。接著，首先為了模擬熔射皮膜之長期使用後狀態，對於2000片基板(矽晶圓)施以電漿乾蝕刻處理，進行延長100小時之虛擬運轉。電漿產生條件為壓力：13.3Pa(100mTorr)，蝕刻氣體：氬、四氟化碳及氧之混合氣體，施加電壓：13.56MHz、4000W。隨後，於平台上設

置計測監視用之基板(矽晶圓)，與上述同樣條件產生30秒電漿。而且，於上述電漿處理前後，計算堆積在計測監視用之基板上之直徑0.06μm以上之顆粒數。此時，將計數的顆粒數除以基板面積之值作為顆粒發生數(個/cm^2)用於評價。又，此時蝕刻氣體設為含有氫、四氟化碳及氧之混合氣體。且，蝕刻氣體之流量設為例如1L/分鐘。

[0083] 以下，說明本發明之數個實施例，但本發明不意圖限定於該實施例所示者。

[0084]

[實施形態1]

[熔射用材料]

(參考例)

依據專利文獻1(國際公開2014/002580號公報)之段落0045~0051之實施例10之揭示獲得參考例之熔射用材料。具體而言，首先使濕式合成之氟化釔於大氣環境中，於1125℃燒成12小時後，使用噴霧乾燥器造粒．乾燥，獲得造粒物。其次，所得造粒物放入氧化鋁製容器中，於大氣環境中、電爐中於600℃燒成12小時，獲得造粒顆粒形態之參考例的熔射用材料。

[0085]

(例1~2)

作為熔射用材料，係準備作為半導體裝置製造裝置內之構件的保護皮膜一般使用之氧化釔(Y_2O_3)及氟化釔(YF_3)之顆粒狀之粉體，分別作為例1~2之熔射用材料。該等材

料係使用平均粒徑約3μm之Y_2O_3或YF_3之粉體作為原料，與樹脂黏合劑一起於分散介質中以固形分濃度50質量%分散後，使用旋轉碟型之噴霧乾燥造粒機造粒，於非氧化性環境中於1000℃燒結而準備。

[0086]

(例3~4)

準備具有YOF($Y_1O_1F_1$)及$Y_5O_4F_7$之組成之釔氧氟化物之顆粒狀粉體，分別作為例3~4之熔射用材料。該等熔射材料係使用平均粒徑約3μm之Y_2O_3或YF_3之粉體作為原料，將該等以YF_3成為約40mol%及約50mol%之比例之方式分別摻合後，以與上述例1~2同樣條件造粒、燒結而準備。

[0087]

(例5)

準備具有$Y_5O_4F_7$之組成之釔氧氟化物之粉體(非顆粒狀)，作為例5之熔射用材料。該熔射材料藉以下順序製作。亦即，首先使用平均粒徑約3μm之Y_2O_3或YF_3之粉體作為原料，將該等以YF_3成為約50mol%之比例之方式摻合後，與樹脂黏合劑一起於分散介質中調製漿料。接著，使用超音波噴霧器藉由噴霧乾燥法將該漿料造粒後，於非氧化性環境中，於1000℃充分熔融或燒結而準備。

[0088]

(例6~8)

其次，準備具有固熔率不同之組成的$Y_5O_4F_7$與YF_3之

混晶所成之粉體(並非顆粒狀)，分別設為例6~8之熔射用材料。該等熔射用材料係使用平均粒徑約3μm之Y_2O_3或YF_3之粉體作為原料，將該等以YF_3成為約60mol%以上之特定比例之方式摻合，與樹脂黏合劑一起分散於分散介質中調製漿料。隨後，與上述例5同樣條件造粒，熔融或燒結而準備。

[0089]

(例6＊~8＊)

又，供參考，上述例6~8之造粒粉末之燒成係在非氧化性環境中，於1000℃，於引起造粒粒子燒結之程度停留，準備造粒粉之形態的熔射用材料。

[0090] 調查該等熔射用材料之物性並示於下述表2。

【表2】

表 2

例			參考	1	2	3	4	6*	7*	8*	5	6	7	8
熔射用材料	粒度[μm]		-75+10um	-75+10um	-90+5um	-45+10um	-45+10um	-45+10um	-45+10um	-45+10um	-45+10um	-45+10um	-45+10um	-45+10um
	組成		YF3/YOF	Y2O3	YF3	YOF	Y5O4F7	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3
	元素比[atm%]	Y	25	40	25	33	31	30	29	27	31	30	29	27
		O	2	60	0	33	25	20	14	7	25	20	14	7
		F	73	0	75	33	44	50	57	67	44	50	57	67
	莫耳比/固熔率[mol%]	Y5O4F7	0	0	0	0	100	80	56	28	100	80	56	28
		YOF	5	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
		YF3	95	0	100	0	0	20	44	72	0	20	44	72
		Y2O3	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	粒度分佈[μm]	<20(%)	3	10	5	18	3	13	15	12	10	16	23	21
		D10	26	14	23	18	25	19	20	19	20	18	15	16
		D50	45	30	40	27	37	29	30	30	31	30	28	27
		D90	81	55	70	43	57	46	52	47	50	51	51	45
	累積細孔容積 ($r \leq 1\mu m$, cm^3/g)		0.35	0.23	0.16	0.03	0.14	0.19	0.04	0.14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	粉末類型		顆粒	顆粒			顆粒				熔融			
熔射方法	熔射機 熔射方法		SG-100											
	熔射氣體		Ar/He											
	罩幕		無											
熔射皮膜	氣孔率[%]		13	4	3	9	10	6	5	4	8	4	3	3
	未熔融粒子之有無		有	有	有	有	有	有	有	有	無	無	無	無
	元素比[atm%]	Y	32	40	30	40	35	34	29	27	33	33	33	33
		O	13	60	10	40	36	35	30	18	28	29	25	14
		F	55	0	60	20	29	31	41	55	38	38	42	54
	XRD強度比[%]	Y5O4F7	0	0	0	0	21	41	66	26	18	55	78	58
		YOF	0	0	0	45	64	59	26	47	73	45	14	33
		Y2O3	15	100	0	55	15	0	0	0	10	0	0	0
		YF3	32	0	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		YOF系	53	0	30	0	0	0	8	27	0	0	8	9
	Y3d軌道結合能(eV)	第1峰	160	156	160	159	159	159	159	159	158	159	159	159
		第2峰	158	無	159.3	無	無	無	無	無	158.7	無	無	無
	耐電漿性(um/hr)		2.5	1.7	2.6	2.2	2.3	2.2	2.3	2.4	2.4	1.8	2.0	2.1
	發塵性		C	D	C	C	C	B	B	B	C	A	A	B
	變質層(nm)		10	50	10	10	5	5	6	8	5	無法檢測	無法檢測	無法檢測

[0091] 表2中之「熔射用材料」之「組成」欄中，表示針對各熔射用材料進行粉末X射線繞射分析之結果、檢測出之結晶相或所推定大致組成。同欄中，“Y2O3”表示檢測出由氧化釔所成之相，“YF3”表示檢測出由氟化釔所成之相，“Y5O4F7”表示檢測出以化學組成以$Y_5O_4F_7$表示之釔氧氟化物所成之相。又，“Y5O4F7/YF3”表示獲得釔氧氟化物與氟化釔之混晶。又，僅用於參考，圖1之粉末(c)之XRD圖型中採用例8之熔射用材料之XRD分析之結果。

[0092] 又，該分析中，使用X射線繞射分析裝置(RIGAKU公司製，Ultima IV)，作為X射線源係使用CuKα線(電壓20kV，電流10mA)，掃描範圍為2θ=10°~70°，掃描速度10°/min，取樣寬度0.01°進行測定。又，調整為發散狹縫為1°，發散縱限制狹縫為10mm，散射狹縫為1/6°，受光狹縫為0.15mm，補償角度為0°。

[0093] 「元素比」之欄中表示使用EDX分析裝置(堀場製作所股份有限公司製，EX-250SE)測定各熔射材料中之釔(Y)、氧(O)、氟(F)之濃度(原子(%))之結果。

[0094] 「莫耳比/固熔率」之欄係表示將各熔射用材料中所含之$Y_5O_4F_7$相、YOF相、YF_3相及Y_2O_3相之比例，以全體合計成為100mol%之方式表示。各相之比例係由X射線繞射圖型中各結晶相之最大波峰之波峰高度之比算出。又，針對例6~8之熔射用材料，係以兩者合計為100mol%算出混晶中之$Y_5O_4F_7$相與YF_3相之固熔率而表示。

[0095] 「粒度分佈」之欄係表示使用雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置(HORIBA製，LA-300)測定之各熔射用材料之體積基準之粒度分佈測定結果。「<20」之欄表示粒徑為20μm以下之粒子的體積比例(%)，「D10」、「D50」、「D90」之欄中，分別表示基於所得粒度分佈之累積10%粒徑、累積50%粒徑(平均粒徑)、累積90%粒徑。

[0096] 「累積細孔容積」之欄表示針對各熔射用材

料測定細孔分佈特性，尤其結果算出之細孔半徑為1μm以下之累積細孔容積係使用水銀壓入式測孔儀(島津製作所(股)製，APOSIZER 9320)測定之結果。

[0097] 「粉末類型」之欄，於各熔射用材料為顆粒時表示為「顆粒」，造粒後燒結並熔融一體化時表示為「熔融」。

[0098]

(熔射皮膜之形成)

又，使用No.1~9之熔射用材料，使用表2所示之電漿熔射機熔射，製作具備No.1~9-2之熔射皮膜之附熔射皮膜構件。熔射條件如以下。

亦即，首先準備由鋁合金(A16061)所成之板材(70mm×50mm×2.3mm)作為被熔射材的基材，藉由褐色氧化鋁研削材(A#40)施以噴附處理而使用。於電漿熔射中，使用市售之電漿熔射裝置「SG-100」(Praxair Surface Technologies公司製)進行。使用SG-100之熔射中電漿產生條件係使用氬氣50psi(0.34MPa)與氦氣50psi(0.34MPa)作為熔射氣體(電漿作動氣體)，以電壓37.0V、電流900A之條件產生電漿。又，對熔射裝置供給熔射用材料係使用粉體供給機(Praxair Surface Technologies公司製，型號1264型)，以20g/min之速度對熔射裝置供給熔射用材料，形成厚200μm之熔射皮膜。又，熔射槍之移動速度為24m/min，熔射距離為90mm。

[0099]

(熔射皮膜)

調查如此所得熔射皮膜之物性，一併示於表2。

又，表2中之「氣孔率」之欄中，表示各熔射皮膜之氣孔率之測定結果。氣孔率之測定係如下進行。亦即，將熔射皮膜以與基材表面正交之面切斷，所得剖面埋入樹脂並研磨後，使用數位顯微鏡(OMRON股份有限公司製，VC-7700)拍攝其剖面圖像。接著將該圖像使用圖像解析軟體(日本ROPER股份有限公司製，Image Pro)進行解析，而特定出剖面圖像中之氣孔部分之面積，藉由算出該氣孔部分之面積於全部剖面中所佔之比例而算出。又，為供參考，熔射例5及例8之熔射用材料所得之熔射皮膜之剖面藉由SEM觀察之結果分別示於圖5及6。

[0100] 「未熔融粒之有無」之欄中，表示以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察熔射皮膜，觀察熔射皮膜中熔射用材料是否以未熔融狀態殘存之結果。「有」表示熔射皮膜中確認到未熔融粒子，「無」表示熔射皮膜中未確認到未熔融粒子。又，為供參考，觀察熔射參考例之熔射用材料所得之熔射皮膜之結果示於圖7。

「元素比」之欄中，表示使用與上述相同之EDX分析裝置測定各熔射皮膜中之釔(Y)、氧(O)、氟(F)之濃度(原子(%))之結果。

[0101] 「XRD強度比」之欄中，表示針對各熔射皮膜之粉末X射線繞射分析之結果所得之繞射圖型中檢測出之各結晶相之主波峰強度以最高主波峰強度設為100之相

對值。又，僅供參考，各結晶相之主波峰檢測出於Y_2O_3為29.157°，YF_3為27.881°，YOF為28.064°，$Y_5O_4F_7$為28.114°。又，所謂「YOF系」係針對具有與YOF或$Y_5O_4F_7$同樣之結晶構造，但具體組成不明之化合物(亦即未特定出Y、O、F之元素比之化合物)之圖型的主波峰，表示其強度比者。

[0102] 「Y3d軌道」之欄中，表示使用與上述同樣之XPS分析裝置測定各熔射皮膜中元素Y之3d軌道的結合能之結果。

[0103] 「耐電漿性」之欄中，表示對各熔射皮膜進行耐電漿腐蝕特性評價之結果。具體而言，測定將熔射皮膜暴露於鹵素系電漿10小時之時的熔射皮膜之膜厚減少量(蝕刻量)之結果。亦即，首先將上述製作之附熔射皮膜構件之熔射皮膜表面使用平均粒徑0.06μm之膠體氧化矽進行鏡面研磨。接著將該附熔射皮膜構件以使研磨面露出之方式設置於平行平板型之半導體裝置製造裝置的腔室內之位於上部電極之構件上。接著於腔室內之平台上設置直徑300mm之矽晶圓，對於2000片矽晶圓實施電漿乾蝕刻之虛擬運轉實施100小時。蝕刻處理中之電漿係將腔室內壓力保持於13.3Pa，邊以特定比例含有氬氣(Ar)與四氟化碳(CF_4)與氧(O之蝕刻氣體以1L/分鐘之流量供給，邊以13.56MHz施加1500W之高頻電力而發生。隨後，於腔室內之平台上，設置顆粒計數用之直徑300mm之矽晶圓，以與上述同樣之條件產生電漿10小時之熔射皮膜之膜厚減少量

以μm單位表示。

[0104] 「發塵性」之欄中，表示評價熔射皮膜暴露於鹵素系電漿1小時之時自熔射皮膜發生之顆粒數之結果。對於各熔射皮膜以與上述同樣條件進行電漿蝕刻時之顆粒發生數使用KLA-Tencor公司製之晶圓表面檢查裝置替換Surfscan SP2而使用Surfscan SP5測定時之評價結果。Surfscan SP5可檢測出直徑19nm以上之顆粒，顆粒數[2]表示堆積於矽晶圓上之以更微細顆粒為測量對象時之結果。又，顆粒之發生數於電漿暴露後約30分鐘確認大致飽和，但本例中為了排除偏差而將暴露時間設為1小時。計數顆粒總數時，計算30秒之電漿蝕刻前後之矽晶圓上之顆粒數，其差設為電漿照射後自熔射皮膜發生並堆積於矽晶圓上之顆粒數(總數)。

[0105] 顆粒數[2]之欄內記載之

「A＊」表示顆粒數(相對值)為1以下時

「A」表示該顆粒數超過1且5以下時

「B」表示該顆粒數超過5且15以下時

「C」表示該顆粒數超過15且100以下時

「D」表示該顆粒數超過100時。

[0106] 「變質層」之欄中，表示對各熔射皮膜照射上述電漿時，確認於熔射皮膜表面是否形成變質層之結果。變質層形成之確認係藉由透過型電子顯微鏡(TEM)觀察熔射膜之剖面而進行。TEM觀察中，於熔射皮膜剖面之表面附近，對比明顯地與周圍不同之欠缺緻密性之部分設

為變質層。形成變質層時，變質層之TEM圖像中以5點測定變質層厚度(尺寸)時之平均值設為該變質層之平均厚度，其結果記載於表2之「變質層」欄中。

[0107]

(評價)

如由表2之參考例所明瞭，可知大氣中燒成製作之顆粒狀熔射用材料由於為了避免過度氧化而將燒成溫度設為900℃左右之較低，故組成仍如起始原料之YF_3而僅含少許YOF。又，圖7係顯示參考例之熔射用材料熔射所得之熔射皮膜表面狀態之一部分之觀察像。如該圖7所示，顆粒狀之熔射用材料於熔射火焰中未充分熔融，確認以未熔融狀態形成皮膜。且可知參考例之熔射皮膜之氣孔率為13%，於所有例中最高。此認為係該熔射用材料因含較多氟之顆粒故熔射中氟多數揮發，而成為阻礙緻密熔射皮膜之形成者。且，熔射用材料為顆粒故熔射中熱無法充分傳至造粒粒子內部，而形成中心部為顆粒般之皮膜者。因此可知，參考例中熔射皮膜中之氟含量雖比較高，但伴隨YF_3之氧化形成大量Y_2O_3，熔射皮膜亦含15%之Y_2O_3。其結果，可知參考例之熔射皮膜起因於氣孔率高，而使耐電漿腐蝕特性降低，易藉由暴露於電漿而被蝕刻。且同時可知參考例之熔射皮膜由於含較多Y_2O_3，故因暴露於電漿而形成變質層，發塵性亦變高。

[0108] 另一方面，如由例1之結果所明瞭，可知僅由Y_2O_3(氧化釔)所成之熔射用材料熔射所形成之熔射膜，本

質上僅由Y_2O_3構成，熔射中未見到Y_2O_3之進一步氧化分解等。亦即可知例1之熔射皮膜僅由Y_2O_3相構成。例1之熔射皮膜氣孔率為4%而為比較低之值，可知顆粒形態之熔射用材料未藉由熔射而完全熔融，於熔射皮膜之一部分見到顆粒狀組織。此認為係熔射時僅顆粒表面熔融而附著於基材，但顆粒內部未熔融而構成顆粒之微粒子仍殘存於皮膜者。

[0109] 例1之熔射皮膜暴露於電漿10小時之時的蝕刻量於所有例中最少，可知耐電漿腐蝕特性優異。然而，暴露於電漿1小時之時的直徑19nm以上之顆粒發生量於所有例中最多。又，例1之熔射皮膜藉由暴露於電漿1小時而表面大幅變質，可知形成複數之50nm左右之變質層。該變質層之尺寸於全部例中亦顯著較大，與顆粒發生量之間見到相關性。由此確認Y_2O_3組成之熔射皮膜就耐發塵性方面於所有例中最差。

[0110] 又，由例2之結果可知含氟化釔(YF_3)之熔射用材料因熔射而一部分氧化，於熔射皮膜中形成氟化釔與釔氧氟化物。然而，該氟化釔與釔氧氟化物於由XPS分析之結果之Y的3d軌道之結合能高於160eV之位置被見到，可知熔射皮膜中未形成混晶。

例2之熔射皮膜可知氣孔率為3%的比較低之值，於熔射皮膜之一部分見到由顆粒狀態之未熔融的熔射用材料所成之組織。可知例2之熔射皮膜關於耐電漿腐蝕性於所有例中最差。且，可知例2之熔射皮膜藉由暴露於電漿1小時

而表面變質，形成10nm左右之變質層。該變質層之尺寸次於例1而為第二大，其結果確認YF_3組成之熔射皮膜耐發塵性稍差。

[0111] 例3之熔射用材料係包含組成以YOF表示之釔氧氟化物之顆粒。該熔射用材料確認到因熔射而使熔射皮膜中以50%以上之高比例生成氧化釔。且確認該熔射用材料氧氟化物中之氟因熔射而揮發，所得熔射皮膜之氣孔率為9%之極高值。此等傾向認為係熔射用材料係顆粒且比表面積高，為熔射中易氧化之形態因而被促進者。又可知例3之熔射皮膜之耐電漿腐蝕特性比例1差，但比例2優異。且可知例3之熔射皮膜儘管含有耐發塵性優異之YOF，但由於氣孔率高，故變質層之形成狀態與耐發塵性與例2為相同程度。

[0112] 例4之熔射用材料係包含組成以$Y_5O_4F_7$表示之釔氧氟化物之顆粒。由於例4之熔射用材料為顆粒狀，故確認即使於熔射火焰中加熱，熔射皮膜中易可能以未熔融狀態殘存。此不因組成而定，由上述參考例及例1~3之熔射用材料所得之熔射皮膜亦為相同。該熔射用材料雖因熔射而於熔射皮膜中殘存$Y_5O_4F_7$，但確認大部分氧化成YOF，一部分氧化成Y_2O_3。再者，熔射用材料本身以高的比例含有氟，且於熔射中揮發，故而確認所得熔射皮膜之氣孔率為10%而為比例3高的值。例4之熔射皮膜由於未含YF_3相，故關於耐電漿腐蝕特性與例3為相同程度。然而，與例3比較，由於YOF或$Y_5O_4F_7$之比例較多，故變質層僅

觀察到5nm而較小，可知不易因電漿而變質。然而，例4之熔射皮膜或許是氣孔率為10%之較高，而關於發塵性為C，與例2~3為相同程度。

[0113] 例5之熔射用材料係組成以$Y_5O_4F_7$表示之釔氧氟化物之粉體。該熔射用材料由$Y_5O_4F_7$之單相所成，未形成混晶，但可確認原料粉末經熔融一體化故累積細孔容積顯著降低。其結果，可知可形成以高比例含有$Y_5O_4F_7$相及YOF相之熔射皮膜。又，熔射用材料之組成儘管與例4相同，但確認熔射皮膜中形成之YOF量增大，氧化成Y_2O_3之比例減少。又可知熔射皮膜之氣孔率亦為8%而稍微減低(參見圖5)。該例5之熔射皮膜之耐電漿腐蝕特性雖變大至與例2同程度，但變質層為5nm而較小，可知關於耐發塵性為B而抑制為較低。

[0114] 例6之熔射用材料係釔氧氟化物之粉體。該熔射用材料由於原料粉末經熔融一體化故可確認累積細孔容積顯著降低。又，XRD分析之結果，可知例6之熔射用材料包含$Y_5O_4F_7$與YF_3之混晶。混晶中之$Y_5O_4F_7$與YF_3之固熔率確認為80：20。可知該例6之熔射用材料，熔射皮膜之大部分係由$Y_5O_4F_7$形成。且，熔射皮膜中雖含少量Y_2O_3，但其他為YOF，確認大致由釔氧氟化物構成。又，XPS分析之結果可知例6之熔射皮膜本身亦含有混晶。該熔射皮膜與例4及5相比，由於因熔射所致之氟揮發受抑制，故可知形成氣孔率為5%而大幅降低之緻密熔射皮膜。此認為係因例6之熔射用材料包含混晶，朝Y_2O_3之氧化分解受抑

制者。又，例6之熔射皮膜關於耐電漿腐蝕特性與例3~4為相同程度，但即使照射電漿亦未見到變質層形成，可知耐發塵性為A且微小顆粒之發生量抑制為極低。

[0115] 例7及例8之熔射用材料係釔氧氟化物之粉體。該等熔射用材料亦由於原料粉末熔融一體化故累積細孔容積顯著降低。XRD分析之結果，確認該等熔射用材料包含$Y_5O_4F_7$與YF_3之混晶，混晶中之$Y_5O_4F_7$與YF_3之固熔率，於例7之熔射用材料為56：44，例8之熔射用材料為28：72。由例6~8之比較，確認含該等混晶之熔射用材料熔射時，YF_3之固熔率越高，熔射皮膜中所含之$Y_5O_4F_7$比例越增大。又確認藉由提高YF_3之固熔率，熔射皮膜之氣孔率亦減低。圖6係例8之熔射皮膜之剖面像。如與圖5所示之例5之熔射皮膜(氣孔率8%)比較所了解，可確認形成極緻密之熔射皮膜。

[0116] 又例8中，熔射皮膜中所含之$Y_5O_4F_7$相之比例高於熔射用材料中所佔之$Y_5O_4F_7$相之組成比例。再者，與例6相比，可知藉由使用YF_3之固熔率較高之例7及例8之熔射用材料，熔射皮膜中不形成Y_2O_3。由該等可確認熔射用材料中所含之混晶因熔射環境而分解為$Y_5O_4F_7$或YOF。亦即認為係混晶分解時，混晶組成緩緩變化，進而進行氧化而作為構成混晶之$Y_5O_4F_7$析出，且$Y_5O_4F_7$係氧化時暫時經由氟比例更少之YOF之後予以分解者。例6、例7及例8之熔射皮膜之耐電漿腐蝕特性相等，均未見到變質層之形成，耐發塵性亦為A~B之良好結果。例8之熔射皮膜之發

塵性為B認為係因為Y、O、F之組成接近YF_3之故。

[0117] 又，例6＊~8＊之熔射用材料具有造粒粒子之形態。然而，由XRD之分析結果確認分別含有與例6~8相同組成之混晶。其結果確認使該例6＊~8＊之熔射用材料熔射所得之熔射皮膜中未形成Y_2O_3，由於含有混晶，故即使為顆粒形態亦抑制了熔射中熔射用材料分解為氧化物。然而，由於熔射用材料為顆粒形態，故熔射皮膜中確認存在未熔融粒子，其結果可知，熔射皮膜之氣孔率稍高，與例6~8之熔射皮膜相較，耐電漿腐蝕特性及發塵性較差。然而，耐電漿腐蝕特性及發塵性與參考例及例1~4之熔射皮膜相比均較優異，可確認藉由熔射用材料含有混晶，而抑制了熔射中之材料劣化，可形成良質之熔射皮膜。

[0118]

[實施形態2]

針對使用上述實施形態1準備之例5、6、7之熔射用材料，以不同熔射條件熔射時所得之熔射皮膜之特性進行調查。

亦即，例5A中使用例5之熔射用材料，以市售電漿熔射裝置「SG-100」(Praxair Surface Technologies公司製)，使用氬氣100psi(0.69MPa)、氦氣110psi(0.76MPa)之混合氣體作為熔射氣體，以電壓41.6V、電流900A之條件高速熔射而形成熔射皮膜。

[0119] 又，例5B中使用例5之熔射用材料，以市售電漿熔射裝置「F4」(Sulzer Mteco公司製)，使用氬氣

50NLPM、氫氣10NLPM之混合氣體作為熔射氣體，以電壓70V、電流600A之條件熔射而形成熔射皮膜。

例5C中與例5B同樣，熔射裝置之電漿產生條件設為電壓70V、電流600A，而形成熔射皮膜。

[0120] 例6A中使用例6之熔射用材料，以與例5A同樣之熔射條件高速熔射，形成熔射皮膜。

例6B中使用例6之熔射用材料，以與例5B同樣之熔射條件熔射，形成熔射皮膜。

例7A中使用例7之熔射用材料，以與例5B同樣之熔射條件熔射，形成熔射皮膜。

[0121] 針對如此獲得之熔射皮膜之特性進行調查，其結果示於表3。表3各欄之內容與表2共通。

[0122]

【表3】

表 3

例			5	5A	5B	5C	6	6A	6B	7	7A
熔射用材料	粒度[μm]		-45+10um				-45+10um			-45+10um	
	組 成		Y5O4F7				Y5O4F7/YF3			Y5O4F7/YF3	
	元素比 [atm%]	Y	31				30			29	
		O	25				20			14	
		F	44				50			57	
	莫耳比/固熔率 [mol%]	Y5O4F7	100				80			56	
		YOF	0				0			0	
		YF3	0				20			44	
		Y2O3	0				0			0	
	粒度分佈 [μm]	<20(%)	10				16			23	
		D10	20				18			15	
		D50	31				30			28	
		D90	50				51			51	
	累積細孔容積 ($r \leq 1\mu m$, cm^3/g)		<0.01				<0.01			<0.01	
	粉末類型		熔 融				熔 融			熔 融	
熔射方法	熔射機 熔射方法		SG-100	SG-100 高速	F4	F4 高輸出	SG-100	SG-100 高速	F4	SG-100	F4
	熔射氣體		Ar/He	Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2	Ar/He	Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/He	Ar/H2/N2
	罩幕		無	無	無	無	無	無	無	無	無
熔射皮膜	氣孔率[%]		8	12	6	5	4	4	5	3	4
	未熔融粒子之有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無
	元素比 [atm%]	Y	33	33	36	35	33	33	33	33	33
		O	28	26	33	35	29	30	29	25	28
		F	38	41	30	28	38	37	38	42	45
	XRD 強度比 [%]	Y5O4F7	18	50	0	0	55	79	14	78	21
		YOF	73	50	71	35	45	21	35	14	32
		Y2O3	10	0	29	65	0	0	26	0	22
		YF3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		YOF系	0	0	0	0	0	0	25	8	25
	Y3d軌道結合能 (eV)	第1峰	158	158.7	159	159	159	159	159	159	159
		第2峰	158.7	158	157.3	157.1	無	無	無	無	無
	耐電壓性 (um/hr)		2.4	2.7	2.0	2.5	1.8	1.7	2.0	2.0	2.0
	發塵性		C	C	C	C	A	A*	A*	A	A
	變質層 (nm)		5	5	5	5	無法檢測	無法檢測	無法檢測	無法檢測	無法檢測

[0123]

(評價)

首先，由例5及5B之比較，可知藉由將熔射機設為F4，使熔射氣體變更為含氮之氣體，使由$Y_5O_4F_7$之熔融粉所成之熔射用材料於熔射中組成大幅變化，於熔射皮膜中檢測出大量YOF相、與Y_2O_3相。然而，如例5A及5C所示，可確認藉由提高各熔射裝置之輸出，有熔射皮膜之組成變化均受到抑制之傾向。又，例5B之熔射皮膜組成自$Y_5O_4F_7$大幅變化，於XRD分析中檢測出Y_2O_3相。然而，由

XRD分析及XPS分析之結果，可確認藉由使例5A~5C之熔射用材料熔射而於熔射皮膜中形成混晶，於暴露於電漿時熔射皮膜未形成變質層。然而，針對耐電漿腐蝕特性或變質層形成狀態，例5與例5A~5C之間未見到太大差異。

[0124] 另一方面，如例6~6B所示可知，使用由$Y_5O_4F_7$與YF_3之混晶之熔融粉所成之熔射用材料時，熔射皮膜中所含之氟量維持為較高而可熔射。又，可知熔射皮膜中亦含有混晶。例如例6B中，藉由將熔射機設為F4，使熔射氣體變更為含氮之氣體，使熔射用材料之組成變化，於熔射皮膜中檢測出大量Y_2O_3相。然而，由XRD分析及XPS分析之結果，確認該Y_2O_3相與$Y_5O_4F_7$等之其他檢測相一起形成混晶，即使暴露於電漿時熔射皮膜亦未形成變質層。再者可知，例6~6B之熔射皮膜於通常之熔射方法(例6)中，與改變熔射條件之情況(例6A、6B)同樣，耐電漿腐蝕特性與耐發塵性極為良好。亦即可知，藉由使熔射用材料含有$Y_5O_4F_7$之混晶，可以較高程度兼具耐電漿腐蝕特性與耐發塵性。

如此可知，例6之熔射用材料由於含有混晶故可較好地抑制氧化分解，即使不於特殊熔射條件下進行熔射，藉由一般熔射方法亦可獲得充分高品質之熔射皮膜。然而，如例6A~6B所示，可確認熔射用材料含混晶時，藉由進一步變更熔射條件，熔射皮膜之變質受抑制，獲得耐發塵性極優異之熔射皮膜。

[0125] 同樣，由例7及例7A之比較亦可確認。亦即，

例7A中，藉由將熔射機設為F4，熔射氣體變更為含氮氣體，熔射皮膜中檢測出大量Y_2O_3相。然而，該Y_2O_3相與$Y_5O_4F_7$相等形成混晶，確認可實現即使暴露於電漿時，於熔射皮膜亦難以形成變質層之構造。

[0126]

[實施形態3]

實施形態3中，作為熔射用材料使用上述實施形態1準備之例8之熔射用材料(例8a、8b、8A、8B)、由例8之熔射用材料之製造中減小造粒之造粒粒子粒徑而得之熔融粉所成之熔射用材料(例8C、8D)，變更各種熔射材料形成熔射皮膜。例8a、8b中，與實施形態2同樣，作為熔射裝置使用市售之電漿熔射裝置「F4」(Sulzer Mteco公司製)，變化輸出進行熔射。又，例8A~8D係於熔射裝置「F4」之槍筒前端延伸設置金屬製之附錐形圓筒形狀之罩幕裝置而使用。該罩幕裝置係以雙重管構造構成為可水冷，於圓筒上游側及出口之兩部位設置用以吹入惰性氣體之接口(port)。熔射時，作為熔射用氣體使用氬氣/氫氣/氮氣之混合氣體藉由熔射形成熔射皮膜。又，例8A、8C中，作為罩幕氣體使用氬(Ar)氣。例8B、8D中，使用氮(N_2)氣作為罩幕氣體。

[0127] 針對如此獲得之熔射皮膜之特性進行調查，其結果示於表4。表4之各欄內容與表2共通。

【表4】

表　4

例			8	8a	8b	8A	8B	8C	8D
熔射用材料	粒度[μm]		-45+10um					-25+5um	
	組　成		Y5O4F7 /YF3					Y5O4F7 /YF3	
	元素比 [atm%]	Y	27					27	
		O	7					7	
		F	67					67	
	莫耳比/ 固熔率 [mol%]	Y5O4F7	28					28	
		YOF	0					0	
		YF3	72					72	
		Y2O3	0					0	
	粒度分佈 [μm]	<20(%)	21					65	
		D10	16					12	
		D50	27					18	
		D90	45					26	
	累積細孔容積 ($r \leqq 1\mu m$, cm^3/g)		<0.01					<0.01	
	粉末類型		熔　融					熔　融	
熔射方法	熔射機 熔射方法		SG-100	F4	F4高輸出	F4		F4	
	熔射氣體		Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2		Ar/H2/N2	
	罩幕		無	無	無	Ar	N2	Ar	N2
熔射皮膜	氣孔率[%]		3	3	3	3	3	3	3
	未熔融粒子之有無		無	無	無	無	無	無	無
	元素比 [atm%]	Y	33	28	28	28	29	40	40
		O	14	17	19	15	16	25	27
		F	54	55	53	57	55	55	52
	XRD 強度比 [%]	Y5O4F7	58	65	61	82	78	38	31
		YOF	33	0	0	0	0	26	28
		Y2O3	0	0	0	0	0	20	19
		YF3	0	0	0	0	0	0	0
		YOF系	9	35	39	18	22	21	21
	Y3d軌道 結合能 (eV)	第1峰	159	159	159	159	159	159	159
		第2峰	無	無	無	無	無	無	無
	耐電漿性 (um/hr)		2.1	2.2	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1
	發塵性		B	A	A	A	A	B	B
	變質層(nm)		無法檢測	7	8	6	8	6	7

[0128] 例8之熔射用材料由於含有混晶，故不因熔射裝置或熔射條件而異，確認所有例之熔射皮膜均由混晶構成。又，於通常之熔射方法(例8)中，與改變熔射裝置(例8a、8b)，併用罩幕裝置之情況(例8A~8D)同樣，由於熔射皮膜中所含之氟量可維持為較高而熔射，故可知獲得氣孔率亦為3%之緻密熔射皮膜。

又，由例8、8a及8b之比較，可知藉由熔射裝置由SG-100變更為F4，熔射皮膜之組成中導入較多氧之$Y_5O_4F_7$之比例變高。又，熔射裝置F4以高輸出條件使用時，由XRD之結果檢測出較富含氧之Y-O-F相，確認朝熔射皮膜之氧導入比例變高。然而，由於熔射皮膜形成混晶，故可知熔射皮膜暴露於電漿時之耐發塵性提高。而且進而如例8A~8D所示，可確認藉由使用罩幕裝置進行罩幕熔射，即使使用F4時熔射皮膜之氧化亦受到抑制。又，例8C、8D係粒度較細之熔射用材料，通常因熔射而促進氧化。然而，例8C、8D中藉由採用罩幕熔射，可知可形成耐發塵性雖稍差，但耐電漿腐蝕特性等良好之熔射皮膜。又可知，不隨熔射用材料之粒度而異，作為罩幕氣體，相較於使用氮氣，使用Ar氣體者於熔射皮膜暴露於電漿時更難以形成變質層，可形成耐發塵性優異之熔射皮膜。

[0129] 由以上，確認本文揭示之熔射用材料不含稀土類元素氧化物，且於熔射慣用中難以氧化。可知該氧化之抑制效果不因熔射方法而異，即使藉由一般熔射，亦可抑制氧化。藉此，可抑制熔射皮膜中含有稀土類元素氧化物，可形成以稀土類元素氧氟化物為主體之熔射皮膜。藉此，提供兼具備耐電漿腐蝕特性與耐發塵性之熔射皮膜及附熔射皮膜構件。

以上，詳細具體說明本發明之具體例，但該等不過為例示，並非限定申請專利範圍者。申請專利範圍中記載之技術包含對以上例示之具體例進行各種變化、變更者。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種熔射用材料，其含有稀土類元素、氧及鹵素元素作為構成元素，且

包含1質量%以上之稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物之混晶。

【第2項】

如請求項1之熔射用材料，其中實質不含前述稀土類元素之鹵化物的稀土類元素鹵化物。

【第3項】

如請求項1之熔射用材料，其中實質不含前述稀土類元素之氧化物的稀土類元素氧化物。

【第4項】

如請求項1之熔射用材料，其中實質不含前述稀土類元素氧鹵化物。

【第5項】

如請求項1之熔射用材料，其中前述混晶中之前述稀土類元素鹵化物之比例為5莫耳%以上95莫耳%以下。

【第6項】

如請求項1之熔射用材料，其中含有釔作為前述稀土類元素，

含有氟作為前述鹵素元素，

含有釔氧氟化物作為前述稀土類元素氧鹵化物，

含有氟化釔作為前述稀土類元素鹵化物。

【第7項】

如請求項1之熔射用材料，其係平均粒徑為5μm以上60μm以下之粉體。

【第8項】

如請求項7之熔射用材料，其中前述粉體之細孔半徑在1μm以下的累積細孔容積為0.1cm^3/g以下。

【第9項】

如請求項1之熔射用材料，其中包含30質量%以上之稀土類元素氧鹵化物及稀土類元素鹵化物之混晶。

【發明圖式】

圖 1

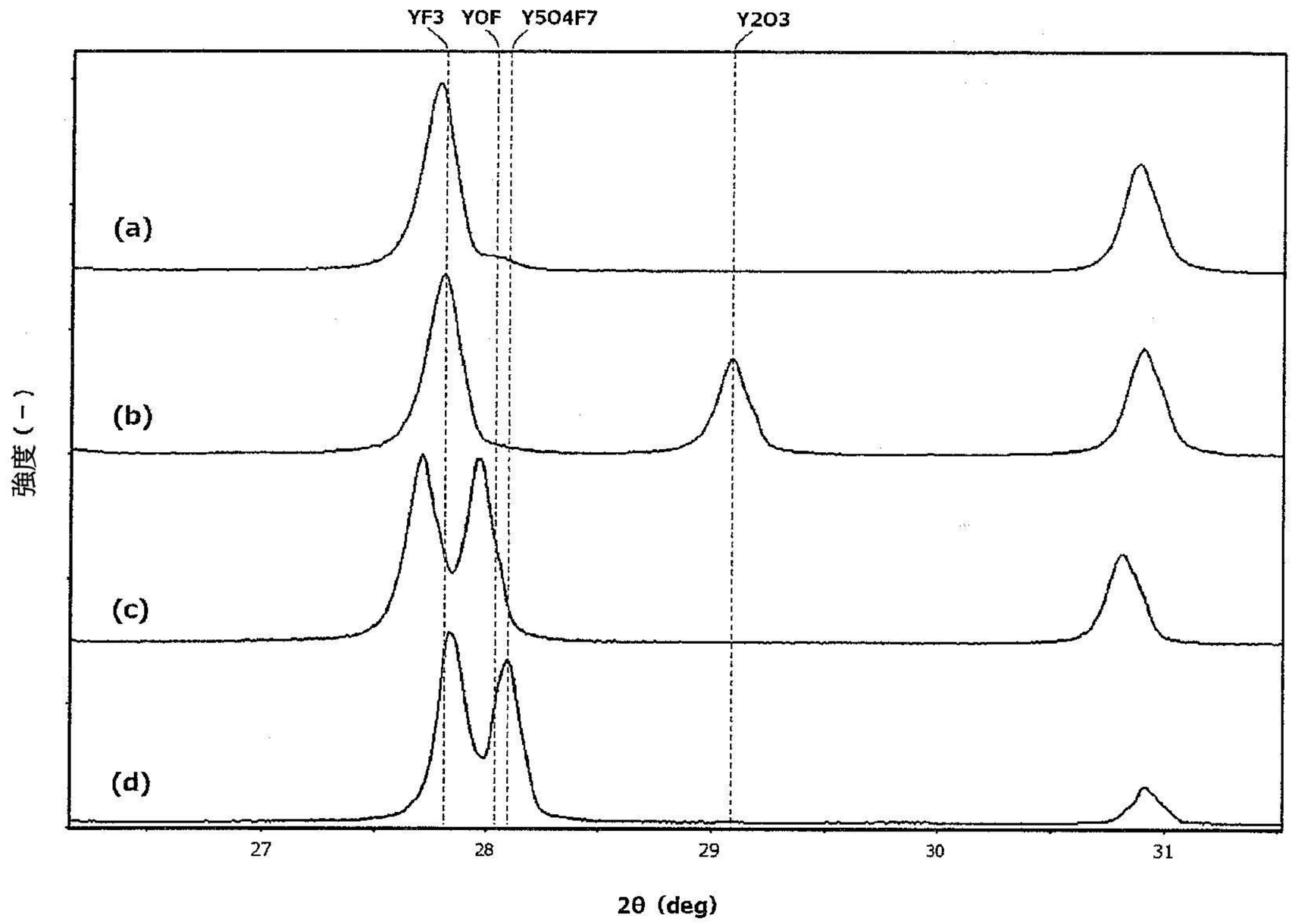

YF3
YOF
Y5O4F7
Y2O3
(a)
(b)
(c)
(d)
強度（－）
27
28
29
30
31
2θ (deg)

圖 2

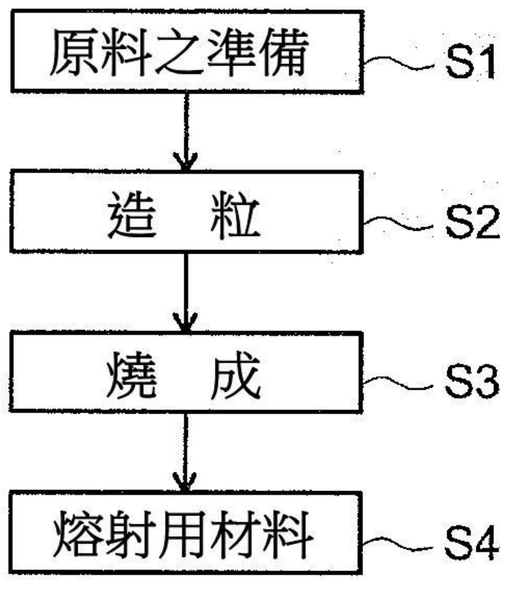

原料之準備
S1
造　粒
S2
燒　成
S3
熔射用材料
S4

圖 3

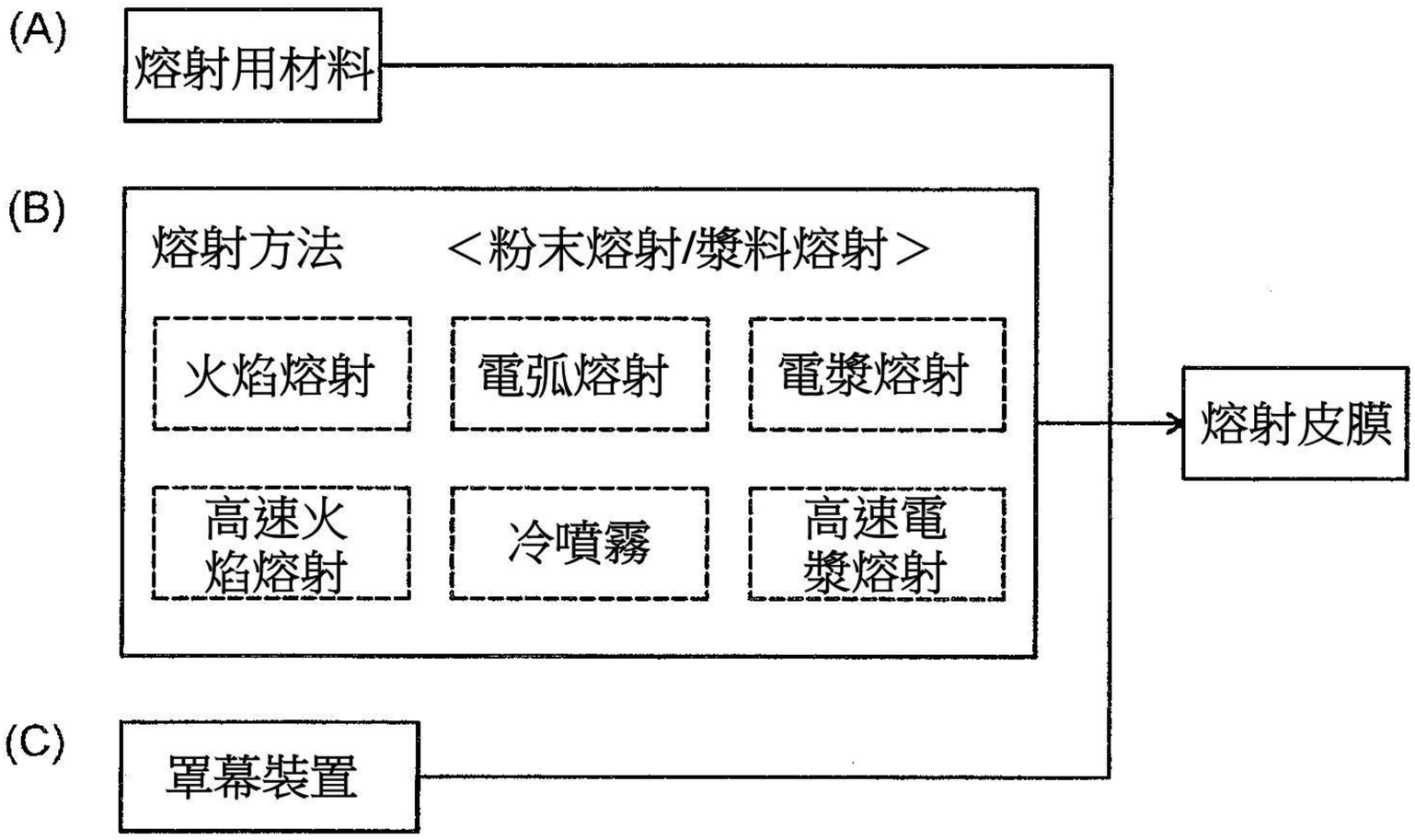

(A)
熔射用材料
(B)
熔射方法　＜粉末熔射/漿料熔射＞
火焰熔射
電弧熔射
電漿熔射
高速火焰熔射
冷噴霧
高速電漿熔射
熔射皮膜
(C)
罩幕裝置

圖 4

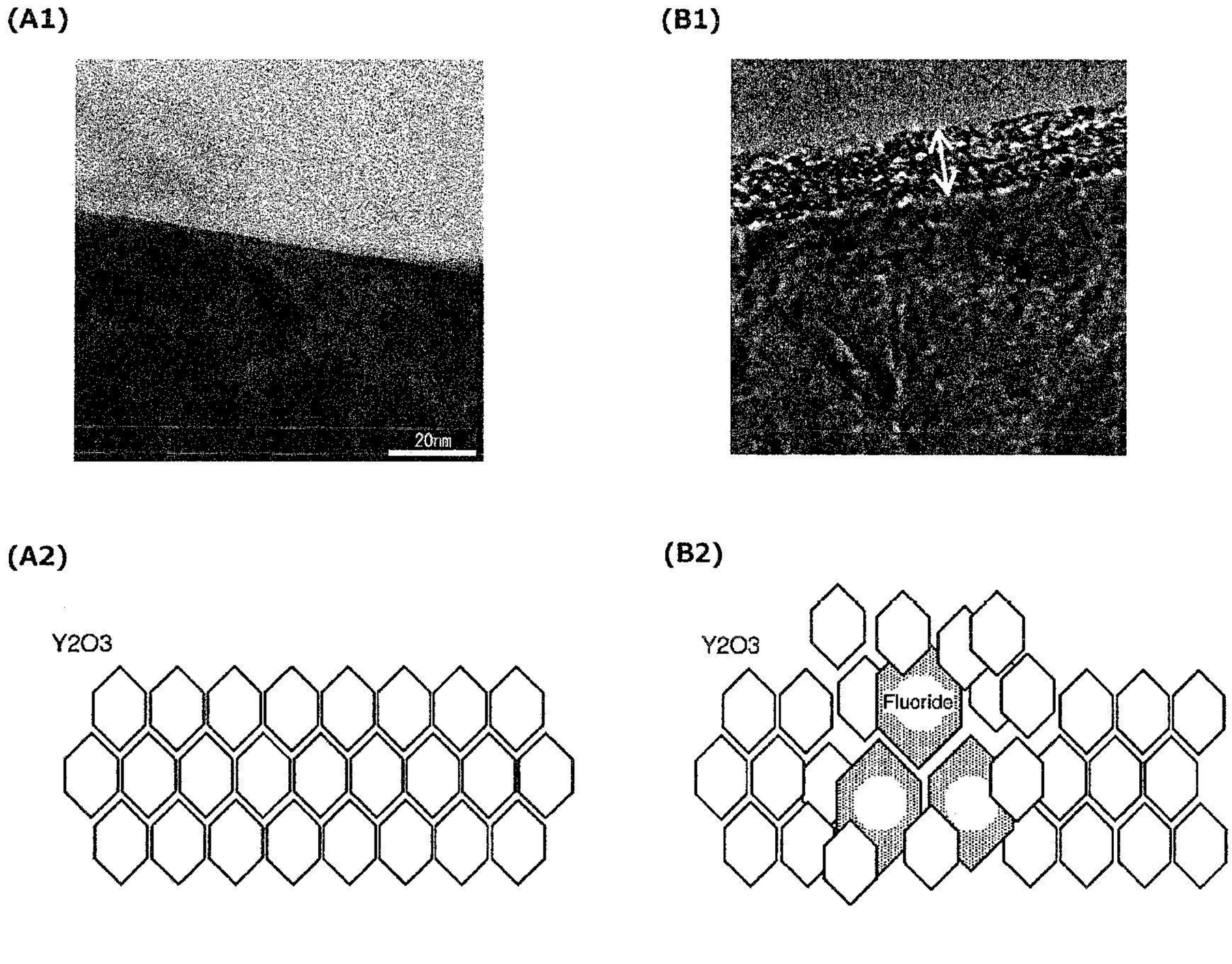
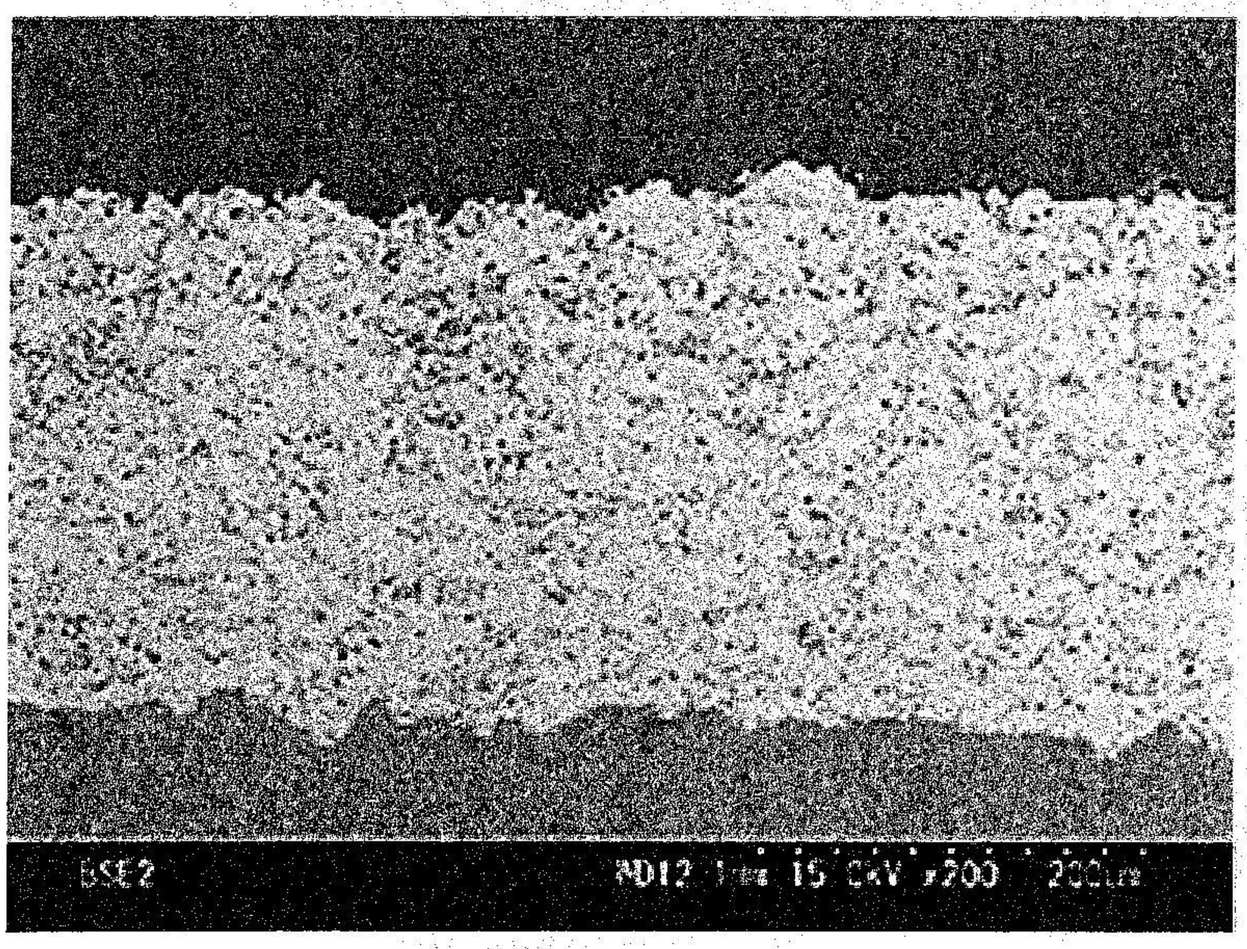

(A1)
(B1)
20nm
(A2)
(B2)
Y2O3
Y2O3
Y2O3
Fluoride

圖 5

(a)



(b)

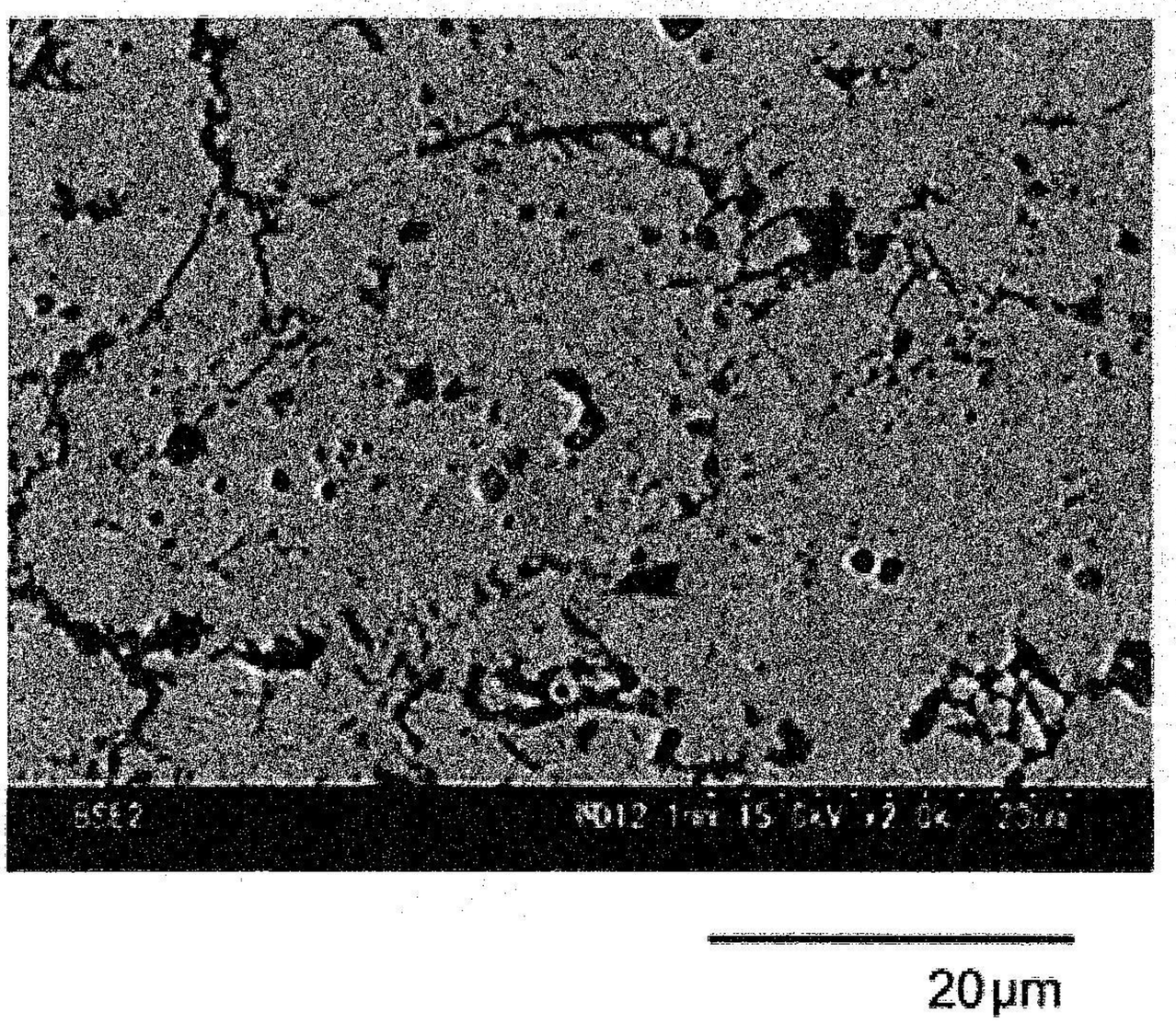
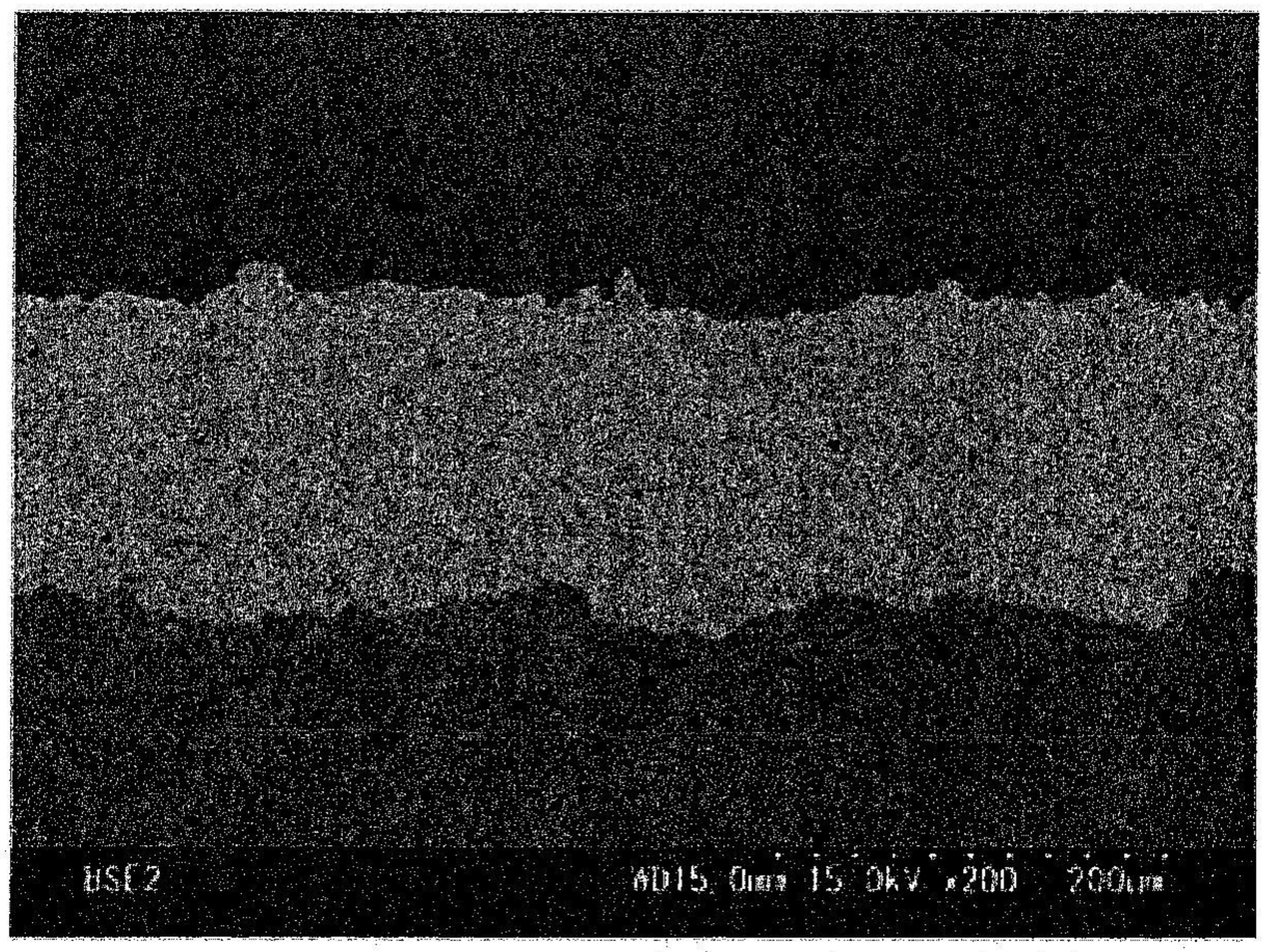


圖 6

(a)


BSE2
WD15.0mm 15.0kV x200 200μm
200μm

(b)

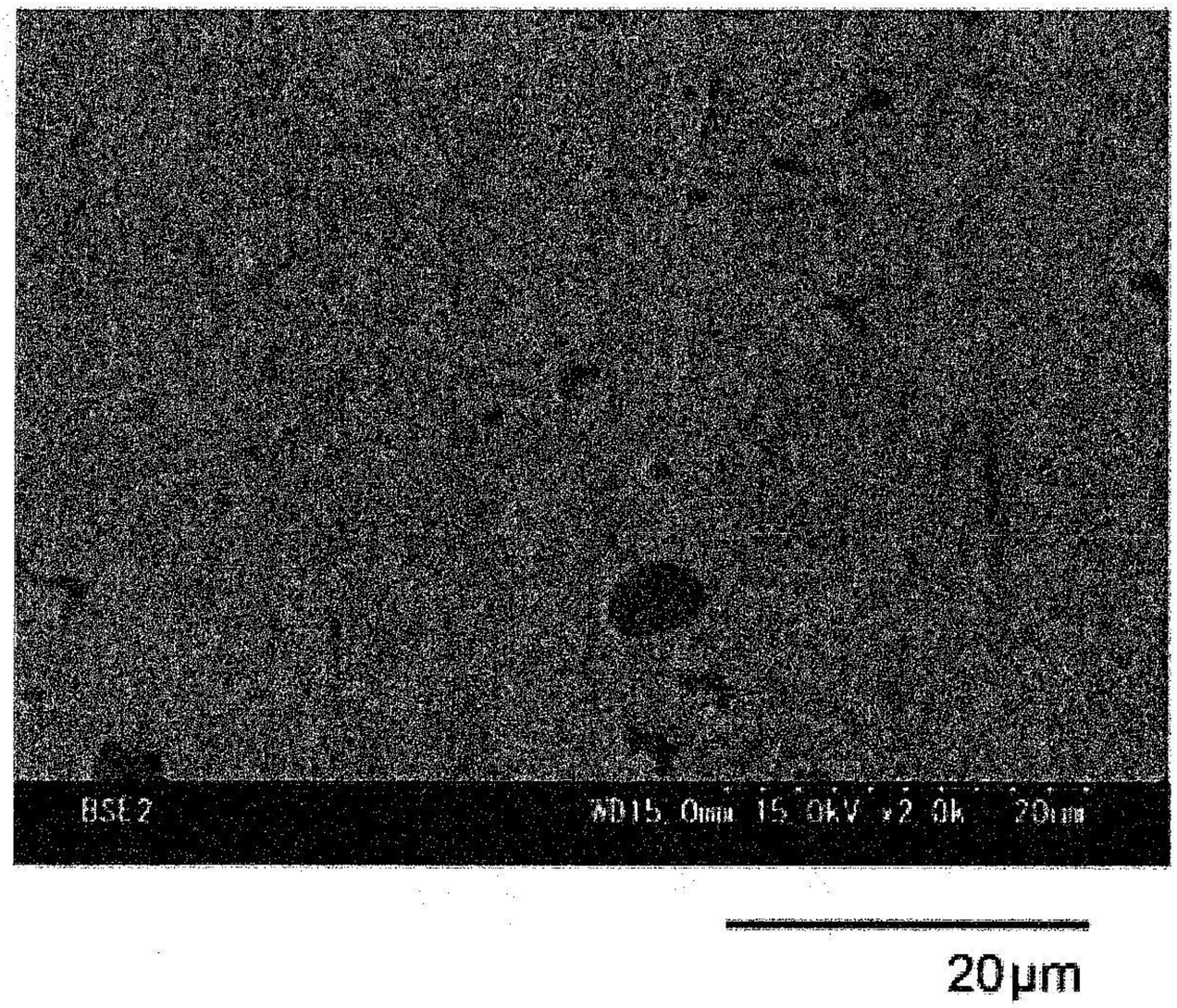

BSE2
WD15.0mm 15.0kV x2.0k 20μm
20μm

圖 7

