(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6650385号
(P6650385)

(45)発行日　令和2年2月19日(2020.2.19)　(24)登録日　令和2年1月22日(2020.1.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 4/04	(2006.01)	C23C	4/04	
C23C 4/134	(2016.01)	C23C	4/134	
C01F 17/00	(2020.01)	C01F	17/00	D

請求項の数 8　(全 34 頁)

(21)出願番号　特願2016-217287(P2016-217287)
(22)出願日　平成28年11月7日(2016.11.7)
(65)公開番号　特開2018-76546(P2018-76546A)
(43)公開日　平成30年5月17日(2018.5.17)
審査請求日　平成31年4月11日(2019.4.11)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目３番１号
(73)特許権者　000236702
株式会社フジミインコーポレーテッド
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１
(74)代理人　100117606
弁理士　安部　誠
(74)代理人　100136423
弁理士　大井　道子
(74)代理人　100154449
弁理士　谷　征史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】溶射用材料、溶射皮膜および溶射皮膜付部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

プラズマ溶射に用いるための溶射用材料であって、

構成元素として、希土類元素、酸素およびハロゲン元素を含み、

前記希土類元素はイットリウムであり、

イットリウムオキシハロゲン化物とイットリウムハロゲン化物との混晶を含む、溶射用材料。

【請求項２】

前記希土類元素のハロゲン化物であるイットリウムハロゲン化物を含まない、請求項１に記載の溶射用材料。

【請求項３】

前記希土類元素の酸化物である希土類元素酸化物を含まない、請求項１または２に記載の溶射用材料。

【請求項４】

前記希土類元素のオキシハロゲン化物であるイットリウムオキシハロゲン化物を含まない、請求項１～３のいずれか１項に記載の溶射用材料。

【請求項５】

前記混晶における前記イットリウムハロゲン化物の割合は、５モル％以上９５モル％以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の溶射用材料。

【請求項６】

前記ハロゲン元素としてフッ素を含み、
前記混晶は、イットリウムオキシフッ化物とフッ化イットリウムとの混晶である、
請求項１～５のいずれか１項に記載の溶射用材料。
【請求項７】
平均粒子径が５μｍ以上６０μｍ以下の粉体である、請求項１～６のいずれか１項に記載の溶射用材料。
【請求項８】
前記粉体における細孔半径が１μｍ以下の累積細孔容積は、０．１ｃｍ^3／ｇ以下である、請求項７に記載の溶射用材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、溶射用材料、その溶射用材料を用いて形成される溶射皮膜および溶射皮膜付部材に関する。
【背景技術】
【０００２】
基材の表面を各種の材料で被覆することにより新たな機能性を付与する技術は、従来より様々な分野において利用されている。この表面被覆技術の一つとして、例えば、基材の表面に、セラミックス等の材料からなる溶射粒子を、燃焼または電気エネルギーにより軟化または溶融状態として吹き付けることで、かかる材料からなる溶射皮膜を形成する溶射法が知られている。
【０００３】
また、半導体デバイス等の製造分野においては、一般に、フッ素，塩素，臭素等のハロゲン系ガスのプラズマを用いたドライエッチングにより半導体基板の表面に微細加工を施すことが行われている。また、ドライエッチング後は、半導体基板を取り出したチャンバー（真空容器）の内部を、酸素ガスプラズマを用いてクリーニングしている。このとき、チャンバー内においては、反応性の高い酸素ガスプラズマやハロゲンガスプラズマに晒される部材が腐食される可能性がある。そして当該部材から腐食（エロージョン）部分が粒子状に脱落すると、かかる粒子は半導体基板に付着して回路に欠陥をもたらす異物（以下、当該異物をパーティクルという）となり得る。
【０００４】
そこで従来より、半導体デバイス製造装置においては、パーティクルの発生を低減させる目的で、酸素ガスやハロゲンガス等のプラズマに晒される部材に、耐プラズマエロージョン性を備えるセラミックの溶射皮膜を設けることが行われている。例えば、特許文献１には、イットリウムオキシフッ化物が高い耐プラズマエロージョン性を備え得ることが開示され、少なくとも一部にイットリウムのオキシフッ化物を含む顆粒（造粒粒子）を溶射用材料として用いることが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】国際公開２０１４／００２５８０号公報
【特許文献２】特許第５９１１０３６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、特許文献２に記載されているように、イットリウムオキシフッ化物を含む溶射用材料は、溶射被膜の形成中にフッ素がガスとなって揮発するため、他の溶射用材料を用いた場合と比較して緻密な溶射皮膜を形成し難いという欠点があることが明らかとなった。また、溶射中の溶射用材料の組成の変化により、溶射皮膜を構成する化合物の組成を制御し難いという問題もあった。なお、半導体デバイスの集積度の向上に伴い、パー

ティクルによる汚染に対してはより精密な管理が要求されてきており、半導体デバイス製造装置に設けられるセラミックの溶射皮膜についても、より微細なパーティクルの発生の低減（耐発塵性の向上）が求められている。

【０００７】

このような状況に鑑み、本発明は、耐プラズマエロージョン性と耐発塵性とに優れた緻密な溶射皮膜を形成し得る溶射用材料を提供することを目的とする。また、この溶射用材料を用いて形成される溶射皮膜および溶射皮膜付部材を提供することを他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の特徴を有する溶射用材料を提供する。すなわち、ここに開示される溶射用材料は、構成元素として、希土類元素、酸素およびハロゲン元素を含み、希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との混晶を含むことにより特徴づけられている。

【０００９】

希土類元素オキシハロゲン化物は、例えば、希土類元素ハロゲン化物や希土類元素酸化物と比較して、ハロゲン系プラズマに対する耐プラズマエロージョン性に優れていることが知られている。しかしながら、従来の希土類元素オキシハロゲン化物を含む溶射用材料は、例えば特許文献１に開示されるように、希土類元素ハロゲン化物および／または希土類元素酸化物との混合物として製造されていた。また、希土類元素オキシハロゲン化物は、高温の溶射環境に晒されるとハロゲン元素が揮発し易く、形成される溶射皮膜の組成は使用した溶射用材料の組成から大きくずれたものとなっていた。典型的には、溶射皮膜の組成は、溶射用材料が酸化物にまで酸化分解された組成となり得た。つまり、溶射皮膜には、たとえ希土類元素ハロゲン化物が残存していても、希土類元素オキシハロゲン化物が分解された希土類元素酸化物の方が含まれる割合が高くなり得た。この希土類元素酸化物は、これまで管理されていなかった微細なパーティクルの発生源であり、溶射皮膜中に含まれることは好ましくない。また、特許文献２に指摘されるように、形成される溶射皮膜は、ハロゲン元素の揮発に伴い、気孔を比較的多く含みがちであった。

【００１０】

これに対し、本発明者らの検討によると、希土類元素、酸素およびハロゲン元素を含む溶射用材料でありながら、希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との混晶は、例えば、希土類元素ハロゲン化物の単体と比較した場合はもちろんのこと、希土類元素オキシハロゲン化物の単体やこれらの混合物と比較した場合であっても、溶射環境に晒されたときに酸化分解され難いことが判明した。また、混晶が酸化分解された場合であっても、分解生成物の化学組成は、希土類元素オキシハロゲン化物側に留まる割合が非常に高いことが見いだされた。つまり、溶射によって希土類元素酸化物にまで分解され難い。ここに開示される技術は、このような知見に基づき為されたものである。これにより、希土類元素ハロゲン化物および／または希土類元素酸化物の含有が抑制されて、ハロゲン系プラズマに対する耐プラズマエロージョン性と耐発塵性とを備える溶射皮膜を形成し得る溶射用材料が実現される。また、希土類元素オキシハロゲン化物を含みながら気孔率が低減された溶射皮膜を形成し得る溶射用材料が提供される。

【００１１】

ここに開示される溶射用材料の好ましい一態様では、上記希土類元素のハロゲン化物である希土類元素ハロゲン化物を実質的に含まない形態であり得る。また、上記希土類元素の酸化物である希土類元素酸化物を実質的に含まない形態であり得る。すなわち、希土類元素オキシハロゲン化物よりも耐プラズマエロージョン性に劣る希土類元素ハロゲン化物や希土類元素酸化物を、溶射用材料の段階で含まないようにすることができる。

このことにより、溶射によって形成される溶射皮膜の耐発塵性をより確実に高めることができる。

なお、本明細書において所定の化合物を「実質的に含まない」とは、例えば、Ｘ線回折分析において当該化合物が検出されないことであり得る。

【００１２】
ここに開示される溶射用材料の好ましい一態様では、上記希土類元素オキシハロゲン化物を実質的に含まない形態であり得る。このことにより、溶射環境においてより一層酸化され難い溶射用材料が提供される。
【００１３】
ここに開示される溶射用材料の好ましい一態様では、上記混晶における上記希土類元素ハロゲン化物の割合は、５モル％以上９５モル％以下である。これにより、溶射環境における混晶の酸化分解を安定的に抑制することができる。
【００１４】
ここに開示される溶射用材料の好ましい一態様では、上記希土類元素としてイットリウムを含み、上記ハロゲン元素としてフッ素を含み、上記希土類元素オキシハロゲン化物としてイットリウムオキシフッ化物を含み、上記希土類元素ハロゲン化物としてフッ化イットリムを含む。これにより、例えば、フッ素プラズマに対する耐エロージョン特性と耐発塵性とに優れた溶射皮膜を好適に形成することができる溶射用材料が提供される。
【００１５】
ここに開示される溶射用材料の好ましい一態様は、平均粒子径が５μｍ以上６０μｍ以下の粉体である。これにより、流動性に優れ、溶射効率の高い溶射用材料が提供される。
【００１６】
ここに開示される溶射用材料の好ましい一態様は、上記粉体における細孔半径が１μｍ以下の累積細孔容積は、０．１ｃｍ^3／ｇ以下である。このように溶射用材料を緻密な構成とすることにより、粉体を構成する溶射粒子の溶射環境における酸化を高いレベルで抑制することができる。また、この溶射用材料を用いて形成される溶射皮膜の緻密性をも高めることができる。
【００１７】
他の側面において、本発明は、構成元素として希土類元素、酸素およびハロゲン元素を含む希土類元素オキシハロゲン化物を主成分として含み、気孔率が５．５％以下である溶射皮膜を提供する。
ここに開示される溶射皮膜は、希土類元素オキシハロゲン化物を主成分としながらも、気孔率が５．５％以下の緻密な溶射皮膜として実現される。すなわち、溶射用材料が溶射により十分な溶融または軟化状態で堆積されたにもかかわらず、酸化が抑制された状態で緻密な溶射皮膜を形成している。このことにより、この溶射皮膜は、耐プラズマエロージョン性と耐発塵性とが確実に向上されたものとして提供される。
【００１８】
ここに開示される溶射皮膜の好ましい一態様は、上記希土類元素のハロゲン化物である希土類元素ハロゲン化物を実質的に含まない。また、上記希土類元素の酸化物である希土類元素酸化物を実質的に含まない態様であり得る。溶射皮膜が、希土類元素ハロゲン化物および／または希土類元素酸化物を含まないことで、耐発塵性が確実に向上されるために好ましい。
【００１９】
ここに開示される溶射皮膜の好ましい一態様では、上記希土類元素としてイットリウムを含み、上記ハロゲン元素としてフッ素を含み、上記希土類元素オキシハロゲン化物としてイットリウムオキシフッ化物を含み、上記希土類元素ハロゲン化物としてフッ化イットリムを含む。かかる構成により、例えば、フッ素プラズマに対する耐エロージョン特性および耐発塵性に優れた溶射皮膜を構成することができる。
【００２０】
また、ここに開示する技術が提供する溶射皮膜付部材は、基材の表面に、上記のいずれかに記載の溶射皮膜が備えられていることを特徴としている。かかる構成により、耐プラズマエロージョン性と耐発塵性とに優れた皮膜付部材が提供される。
【図面の簡単な説明】
【００２１】

【図１】（ａ）～（ｄ）の４つの粉体のＸＲＤ回折パターン結果を例示した図である。
【図２】一実施形態に係る溶射用材料の製造方法を例示したフローチャートである。
【図３】一実施形態に係る溶射皮膜の製造方法について説明した図である。
【図４】（Ａ１）（Ｂ１）は変質前後の溶射皮膜の断面の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像の一例であり、（Ａ２）（Ｂ２）は溶射皮膜の変質について模式的に説明した図である。
【図５】（ａ）は例５の溶射用材料を溶射して得られた溶射皮膜の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した観察像であり、（ｂ）はその部分拡大図である。
【図６】（ａ）は例８の溶射用材料を溶射して得られた溶射皮膜の断面をＳＥＭで観察した観察像であり、（ｂ）はその部分拡大図である。
【図７】参考例の溶射用材料を溶射して得られた溶射皮膜をＳＥＭで観察した結果を例示した図である。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、明細書において数値範囲を示す「Ｘ～Ｙ」との表記は、特筆しない限り「Ｘ以上Ｙ以下」を意味するものとする。
【００２３】
［溶射用材料］
ここに開示される溶射用材料は、構成元素として、希土類元素（ＲＥ）、酸素（Ｏ）およびハロゲン元素（Ｘ）を含む。そして、この溶射用材料は、希土類元素オキシハロゲン化物（ＲＥ－Ｏ－Ｘ）と希土類元素ハロゲン化物（ＲＥ－Ｘ）との混晶を含むことを特徴としている。希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物とが混晶を形成していることで、溶射による高温環境においても互いの組成物の固溶率が変化されて安定状態を保つことができ、他の化合物（例えば、Y_2O_3やF_2など）への酸化分解を抑制できると考えられる。
【００２４】
ここで混晶とは、化学組成の異なる２種以上の物質が互いに均一に混じり合って、結晶学的にほぼ均一な固相をなしているものをいう。混晶は、主に金属材料について用いられる用語「固溶体」「合金」等の概念をも包含する意味である。ここに開示される技術においては、希土類元素（ＲＥ）、酸素（Ｏ）およびハロゲン元素（Ｘ）の化合物である希土類元素オキシハロゲン化物（ＲＥ－Ｏ－Ｘ）と、希土類元素（ＲＥ）およびハロゲン元素（Ｘ）の化合物である希土類元素ハロゲン化物（ＲＥ－Ｘ）とが、混晶を形成している。このとき、混晶組成において、希土類元素オキシハロゲン化物は、希土類元素ハロゲン化物の存在に基づき、結晶相内にハロゲン元素を相対的に多く含んだ状態となり得る。例えば、希土類元素オキシハロゲン化物は、希土類元素ハロゲン化物からハロゲン元素を供給（ドープ）された状態にあると理解することができる。
【００２５】
また、二つまたはそれ以上の異なる化合物が混晶を形成していることで、例えば、これらの化合物を構成する元素の元素比が溶射環境により変化しても、混晶における当該化合物の混合割合（以下、「固溶率」等という。）の変化として吸収することができる。例えば、本発明者らは、希土類元素オキシハロゲン化物と、希土類元素ハロゲン化物とが、純成分を除くほぼ全組成範囲（全混合割合）において混晶を形成することを確認している。つまり、希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との混晶は、全率固溶体であり得る。このことにより、ここに開示される溶射用材料は、溶射環境に晒されてハロゲン元素が揮発しても、化合物の分解等の化学反応や、結晶構造の大きな変化を生じることなく、混晶状態を維持することができる。
【００２６】

具体的には、例えば、イットリウムオキシフッ化物（$Y_5O_4F_7$）やフッ化イットリウム（YF_3）は、下式（１），（２）に基づき、単独では溶射環境で容易に酸化物まで直接的に分解されてしまう。その結果、希土類元素酸化物とハロゲンガスを生成する。

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

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

しかしながら、これらの化合物が混晶であることで、下式（３）に示されるように、溶射環境において酸化されてハロゲンガスが揮発した場合であっても、混晶組成が変化することにより酸化物への分解は抑制される。

【００２７】

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

$$(2Y_5O_4F_7 - YF_3) + 2O_2 \rightarrow 3Y_5O_4F_7 + 4F_2\uparrow + 4F_2\uparrow \quad \cdots(4)$$

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

また、上式（４）に示されるように、混晶においては、溶射用材料が純成分となるまで、酸化物へ直接的に分解されることが抑制され得る。混晶に固溶限界がある場合は、固溶限組成となるまで酸化物に直接的に分解されることが抑制される。また、混晶が酸化分解された場合であっても、分解生成物の化学組成は、混晶を構成する一の化合物（純成分）である希土類元素オキシハロゲン化物側に導くことができる。さらに、希土類元素オキシハロゲン化物がハロゲン元素の割合が高い化合物である場合、上式（５）に示されるように、よりハロゲン元素の割合が低い希土類元素オキシハロゲン化物へと変化してから、酸化物を形成する。その結果、希土類元素酸化物の生成をより一層抑制することができる。このことにより、ここに開示される溶射用材料は、希土類元素、酸素およびハロゲン元素を含むものでありながら、例えば、希土類元素ハロゲン化物の単体と比較した場合はもちろんのこと、希土類元素オキシハロゲン化物の単体やこれらの混合物と比較した場合であっても、溶射環境に晒されたときに酸化分解され難い。なお、以上の作用効果は、溶射用材料固有の特性であって、溶射方法に因らずに発揮される顕著な効果であり得る。

なお、上式中で、例えば「（$Y_5O_4F_7 - 6YF_3$）」との表記は、$Y_5O_4F_7$とYF_3とがモル比で１：６の割合で混合して混晶を形成していることを意味している。

【００２８】

ここに開示される技術において、混晶を構成する希土類元素（ＲＥ）としては特に制限されず、スカンジウム，イットリウムおよびランタノイドの元素のうちから適宜に選択することができる。具体的には、スカンジウム（Ｓｃ），イットリウム（Ｙ），ランタン（Ｌａ），セリウム（Ｃｅ），プラセオジム（Ｐｒ），ネオジム（Ｎｄ），プロメチウム（Ｐｍ），サマリウム（Ｓｍ），ユウロピウム（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）およびルテチウム（Ｌｕ）である。耐プラズマエロージョン性を改善させたり、比較的低価格である等の観点から、Ｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｅｕ，Ｙｂ，Ｄｙ，Ｃｅ等であることが好ましい。希土類元素は、これらのうちのいずれか１種を単独で含んでいてもよいし、２種以上を組み合わせて含んでいてもよい。

【００２９】

また、ハロゲン元素（Ｘ）についても特に制限されず、元素周期律表の第１７族に属する元素のいずれであっても良い。具体的には、フッ素（Ｆ），塩素（Ｃｌ），臭素（Ｂｒ），ヨウ素（Ｉ）およびアスタチン（Ａｔ）等のハロゲン元素が挙げられる。好ましくは、Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒとすることができる。これらはいずれか１種を単独で含んでいてもよいし、２種以上を組み合わせて含んでいてもよい。

【００３０】

ここで、混晶を構成する希土類元素オキシハロゲン化物（ＲＥ－Ｏ－Ｘ）としては、組成は特に限定されない。この希土類元素オキシハロゲン化物を構成する希土類元素（ＲＥ）と、ハロゲン元素（Ｘ）との組み合わせや、希土類元素（ＲＥ）、ハロゲン元素（Ｘ）

および酸素（Ｏ）の割合についても特に制限されない。例えば、希土類元素オキシハロゲン化物としては、各種の希土類元素のオキシフッ化物、オキシ塩化物およびオキシ臭化物が代表的なものとして挙げられる。この希土類元素オキシハロゲン化物は、後述の希土類元素ハロゲン化物と混晶を形成することから、かかる希土類元素ハロゲン化物と共通の結晶構造を有するものであることが好ましい。そのような結晶構造とは、例えば、立方晶、正方晶、菱面体晶、六方晶、斜方晶（直方晶）、単斜晶、三斜晶等であってよい。なかでも、希土類元素オキシハロゲン化物としては、例えば、ハロゲン系プラズマに対する耐食性が比較的高いことが知られている、一般式：$RE_1O_{1-n}F_{1+2n}$（一般式中のｎは０≦ｎ＜１を満たす。）；で表される希土類元素のオキシフッ化物の結晶構造である斜方晶および／または菱面体晶であることが好ましい。好ましくは、上記一般式中のｎが０＜ｎ＜１のときの結晶構造である斜方晶であってよい。

【００３１】

また、混晶を構成する希土類元素ハロゲン化物（ＲＥ－Ｘ）としては、組成は特に限定されない。この希土類元素ハロゲン化物を構成する希土類元素（ＲＥ）と、ハロゲン元素（Ｘ）との組み合わせやその割合についても特に制限されない。例えば、希土類元素ハロゲン化物としては、各種の希土類元素のフッ化物、塩化物および臭化物が代表的なものとして挙げられる。この希土類元素ハロゲン化物は、上述の希土類元素オキシハロゲン化物と混晶を形成することから、かかる希土類元素オキシハロゲン化物と共通の結晶構造を有することが好ましい。そのような結晶構造とは、例えば、立方晶、正方晶、菱面体晶、六方晶、斜方晶（直方晶）、単斜晶、三斜晶等であってよい。なかでも斜方晶および／または菱面体晶であることが好ましく、斜方晶であることがより好ましい。結晶構造が斜方晶の希土類元素ハロゲン化物としては、例えば、ハロゲン系プラズマに対する耐食性が比較的高いことが知られている、一般式：REF_3；で表される希土類元素フッ化物であってよい。

【００３２】

なお、上記の希土類元素ハロゲン化物と希土類元素オキシハロゲン化物とが混晶を形成するためには、結晶格子（単位胞）の大きさが近いことが好適である。したがって、希土類元素ハロゲン化物と希土類元素オキシハロゲン化物とは、互いに共通の希土類元素を含むことができる。例えば、希土類元素オキシハロゲン化物と、希土類元素ハロゲン化物とに含まれる希土類元素は、それぞれ５０モル％以上（好ましくは７０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上、例えば、９５モル％以上、実質的に１００モル％）が共通する元素であってよい。

【００３３】

なお、上記の希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物とについては、希土類元素およびハロゲン元素が異なる場合も、同一あるいは類似の結晶構造をとり得る。したがって、以下に好適な一形態として、希土類元素がイットリウム（Ｙ）を含み、ハロゲン元素がフッ素（Ｆ）を含み、希土類元素ハロゲン化物がフッ化イットリウム（YF_3）を含み、希土類元素オキシハロゲン化物がイットリウムオキシフッ化物（Ｙ－Ｏ－Ｆ）を含む場合について説明する場合がある。かかるイットリウムオキシフッ化物としては、例えば、熱力学的に安定で、イットリウムと酸素とハロゲン元素との比が５：４：７の化学組成が$Y_5O_4F_7$や、その他のＹＯＦ，$Y_6O_5F_8$，$Y_7O_6F_9$，$Y_{17}O_{14}F_{23}$等の一般式：$Y_1O_{1-n}F_{1+2n}$（一般式中、０＜ｎ＜１を満たす。）；で表される化合物等であってよい。とくに、フッ化イットリウムと好適な混晶を形成し得てかつ酸素に対するフッ素の割合の高い$Y_5O_4F_7$であってよい。なお、以下の説明においても、イットリウム（Ｙ）の一部または全部を任意の希土類元素に、フッ素（Ｆ）の一部または全部を任意のハロゲン元素に置き換えることができる。

【００３４】

ここに開示される混晶において、希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との割合（固溶率という場合がある。）は特に制限されない。希土類元素オキシハロゲン化物に対して少しでも希土類元素ハロゲン化物が混じって（固溶して）いることで、

混晶に含まれている希土類元素に対するハロゲン元素の割合が高められ、希土類元素オキシハロゲン化物の酸化分解が抑制されるために好ましい。かかる観点から、混晶を構成する希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との合計に占める希土類元素ハロゲン化物の割合は、５モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましく、４０モル％以上であることが特に好ましく、例えば、５０モル％以上であり得る。一例として、６０モル％以上や７０モル％以上であってよい。しかしながら、混晶に占める希土類元素ハロゲン化物の割合が過剰となると、溶射時の高温環境においてハロゲン元素が揮発し易く、酸化抑制に寄与し難くなる虞がある。かかる観点から、混晶に占める希土類元素ハロゲン化物の割合は、９５モル％以下であることが好ましく、９０モル％以下がより好ましく、８５モル％以下が特に好ましい。

【００３５】

なお、より直接的には、ここに開示される溶射用材料は、上記のとおり希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との混晶を含むことから、希土類元素オキシハロゲン化物からなる溶射用材料よりもハロゲン元素の割合が高められている。かかる溶射用材料において、希土類元素，酸素，ハロゲン元素の合計に占めるハロゲン元素の割合は、好ましくは４５原子％以上であり、より好ましくは５０原子％以上、例えば５３原子％以上である。しかしながら、溶射用材料にハロゲン元素が過剰に含まれていても、溶射中に溶射用材料からハロゲン元素が揮発しやすくなるために好ましくない。したがって、溶射用材料において、希土類元素，酸素，ハロゲン元素の合計に占めるハロゲン元素の割合は、好ましくは７３原子％以下であり、より好ましくは７０原子％以下、例えば６５原子％以下である。

【００３６】

溶射用材料中に上記混晶が含まれていることの確認方法は特に限定されないが、例えば、以下の方法で実施することができる。

まず、溶射用材料の組成と結晶構造とをＸ線回折（X-ray Diffraction：ＸＲＤ）分析によって調べる。混晶のＸＲＤ回折パターンは、例えば、混晶を構成する二つの化合物の単体についての回折パターンのそれぞれが、例えば低角側にシフトするような形態で観察され得る。したがって、先ず、溶射用材料のＸＲＤ分析により、当該溶射用材料に含まれる物質の結晶構造を特定する。このとき、混晶とは別に、希土類元素オキシハロゲン化物や、希土類元素ハロゲン化物が同定される場合は、その組成（価数、元素比）まで特定するとよい。そして、得られた回折パターンにおいて、混晶を構成する希土類元素オキシハロゲン化物および希土類元素ハロゲン化物の回折パターンが、いずれもその形状を保ったままシフトした形態の回折パターンが見られたときに、これら希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との混晶が含まれていると判断することができる。

【００３７】

例えば、図１に、（ａ）～（ｄ）の４つの粉体のＸＲＤ回折パターンのイメージを示した。図１中の縦線は、左側から、YF_3結晶相のメインピーク位置（２７．８８１°）、ＹＯＦ結晶相のメインピーク位置（２８．０６４°）、$Y_5O_4F_7$結晶相のメインピーク位置（２８．１１４°）、Y_2O_3結晶相のメインピーク位置（２９．１５７°）をそれぞれ示している。なお、３１°付近のピークは、YF_3に帰属されるピークである。

ここで、粉体（ｄ）は、YF_3粉と$Y_5O_4F_7$粉とを混合した混合粉であり、ＸＲＤパターンには、YF_3結晶相に基づく回折ピークと$Y_5O_4F_7$結晶相に基づく回折ピークとがそれぞれ観察される。また、粉体（ａ）は、YF_3造粒粉を焼成した焼成粉であり、主相であるYF_3結晶相に基づく回折ピークに、わずかにＹＯＦ結晶相に基づく回折ピークが観察される。粉体（ｂ）は、YF_3粉とY_2O_3粉との造粒粉であり、YF_3結晶相とY_2O_3結晶相とに基づく回折ピークがそれぞれ観察される。粉体（ｃ）は、YF_3粉と$Y_5O_4F_7$粉とを原料とした混晶からなる混晶粉である。しかしながら、粉体（ｃ）のＸＲＤパターンには、YF_3結晶相とY_2O_3結晶相とに帰属される回折ピークは見られない。そして粉体（ｃ）のＸＲＤパターンは、YF_3粉と$Y_5O_4F_7$粉との混合粉である化合物（ｄ）の回折パターンを、低角側にシフトした形態に一致することがわかる

。例えばこのようにして、混晶の含有を確認することができる。

【００３８】

なお、Ｘ線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy：ＸＰＳ）によっても、混晶の存在を確認することができる。しかしながら、粉体状の溶射用材料についてＸＰＳ分析を行うことは困難な場合があり得る。そのため、溶射用材料については、上記のＸＲＤ分析により混晶の有無を好適に確認することができる。なお、特に制限されるものではないが、後述の溶射皮膜については、例えば、ＸＰＳ分析により混晶の有無を確認することができる。そして、一部の溶射用材料についても、ＸＰＳ分析により混晶の有無を確認することができる。

ＸＰＳ分析による混晶の確認では、まず、溶射用材料の構成元素とその電子状態をＸＰＳ分析等により測定する。溶射用材料にＸ線を照射することで、原子軌道の電子が励起されて、光電子として放出される。このとき放出される電子の結合エネルギーは、各元素とその酸化状態に固有の軌道エネルギーとなることから、Ｘ線光電子分光スペクトルを測定することで溶射用材料を構成する元素の種類と、その酸化状態に関する情報を得ることができる。例えば、溶射用材料物質の表面（典型的には、数ナノメートルの表面深さ）における元素分布を測定することができ、溶射用材料に含まれる希土類元素（ＲＥ）、ハロゲン元素（Ｘ）、および酸素（Ｏ）の原子比を把握することができる。

【００３９】

また、例えば、希土類元素（以下の例ではイットリウム）の３ｄ軌道のＸＰＳスペクトルは２つの構成要素を有することから、$3d_{5/2}$と$3d_{3/2}$とに分離される。$3d_{5/2}$のピークは低エネルギー側に、$3d_{3/2}$のピークは高エネルギー側に現れる。表１に、金属イットリウム（Ｙ）、イットリウムの酸化物（Y_2O_3）、イットリウムのオキシフッ化物（ＹＯＦ，$Y_5O_4F_7$）、イットリウムのハロゲン化物（YF_3，YBr_3，YCl_3，YI_3）、およびこれらの混晶（Y_2O_3／Ｙ，ＹＯＦ／Y_2O_3，YF_3／$Y_5O_4F_7$）における$3d_{5/2}$軌道の電子の結合エネルギーの一測定例を示した。表１に示すように、例えば、混晶の$3d_{5/2}$のピークは、混晶を形成する化合物の$3d_{5/2}$のピークの間に現れることがわかる。具体的には、例えばフッ化イットリウム（YF_3）の$3d_{5/2}$軌道のＸＰＳピークは、およそ１５９．５～１６０．５ｅＶに出現する。なお、参考までに、フッ化イットリウムの$3d_{3/2}$軌道のＸＰＳピークは１６１．２ｅＶ近傍に出現する。また一方で、例えば、イットリウムオキシフッ化物（$Y_5O_4F_7$）におけるＹの$3d_{5/2}$軌道のＸＰＳピークは、おおよそ１５８．２５～１５９ｅＶの間に出現する。そして、イットリウムオキシフッ化物とフッ化イットリウムとの混晶（YF_3／$Y_5O_4F_7$）における３ｄ軌道のＸＰＳピークは、イットリウムオキシフッ化物におけるピークと、フッ化イットリウムにおけるピークとの間（１５９．０～１５９．５ｅＶ）に現出することとなる。しかしながら、このとき、混晶については高エネルギー側に$3d_{3/2}$についてのピークが見られない。換言すると、混晶において、イットリウムの３ｄ軌道のＸＰＳスペクトルは、低エネルギー側の$3d_{5/2}$のピークに集約され得る。この現象の詳細は明らかではないが、イットリウムの$3d_{3/2}$のピークが消失するか、$3d_{5/2}$の側に大きくシフトするものと考えられる。そして混晶は、すなわち、少なくとも１５７～１５９ｅＶのエネルギー範囲にＸＰＳピークが１つ観測されることで、イットリウムオキシフッ化物とフッ化イットリウムとの混晶を含むことを確認することができる。後述の実施例において具体的に示しているが、例えば溶射被膜が混晶を含む場合に、イットリウムの３ｄ軌道のＸＰＳスペクトルは１つのみが観察され、高エネルギー側の第２のピークは観測されない。このことから、本明細書における溶射皮膜がイットリウムオキシフッ化物とフッ化イットリウムとの混晶を含むとは、当該材料についてのイットリウムの３ｄ軌道に由来するＸＰＳスペクトルが$3d_{5/2}$軌道に近い位置に（例えばおおよそ１５９～１５９．５ｅＶ）の範囲に１つのみ観察されることと同意であると理解できる。あるいは、高エネルギー側に$3d_{3/2}$のピークが見られないことと同意であると理解できる。

【００４０】

【表１】

表1. Yの$3d_{5/2}$軌道の結合エネルギー

化学状態	結合エネルギー [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】

なお、混晶における希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物とのそれぞれの割合（固溶率）は、例えば、ＸＲＤ分析における希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物とのメインピークの比から把握することができる。より具体的には、例えば、希土類元素オキシハロゲン化物および希土類元素ハロゲン化物の固溶率を変化させた混晶のサンプルを数種類用意し、それぞれのサンプルについてＸＲＤ分析を行い、所定のピーク（例えば各相のメインピーク）のピーク高さと固溶率との関係を示す検量線を作成する。そしてこの検量線に、固溶率を測定したい溶射用材料の混晶に由来するピークの高さを当てはめることで、希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との固容率（含有量）を定量することができる。なお、混晶のＸＰＳ分析におけるイットリウムの３ｄ軌道のＸＰＳスペクトル位置についても、検量線法を同様に採用することで固溶率を定量することができる。なお、混晶の存在の確認方法およびその固溶率の計算等は、上記の例示に限定されず、当業者であれば適切な各種の分析方法を適宜採用することができる。

【００４２】

また、溶射用材料の組成分析を行う場合、例えば、エネルギー分散型Ｘ線分析（Energy Dispersive X-ray spectrometry：ＥＤＸ）法を採用するようにしてもよい。ＥＤＸ分析を行うことで、溶射用材料の構成元素を表面から数十μｍ程度から数ｃｍ程度の深さまで分析することができ、バルク組成を精度よく把握することができる。

【００４３】

この混晶は、溶射用材料中に少しでも含まれることで、溶射中に溶射用材料が酸化分解されることを抑制することができる。つまり、形成される溶射皮膜中に、耐発塵性に劣る希土類元素の酸化物（例えば、イットリア（Y_2O_3））やより酸素含有率の高い希土類元素オキシフッ化物が含まれる割合を低減することができる。また、溶射用材料の酸化分解に伴う溶射皮膜の気泡の包含を抑制することができ、緻密な溶射皮膜を形成することができる。したがって、混晶の割合は、溶射用材料中に少量（例えば１質量％以上）でも含まれていればよいが、このような効果を明瞭に得るためには、例えば、混晶の割合は３０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上がより好ましく、７５質量％以上がさらに好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。混晶の割合は９０質量％以上であってよく、９５質量％以上であってよく、９８質量％以上であってよく、例えば９９質量％以上であってよい。実質的には溶射用材料の１００質量％が混晶であってよい。

なお、本明細書において「実質的に１００質量％」が所定の化合物（例えば、混晶）で

あるとは、例えば、Ｘ線回折分析において、不可避的不純物を除き、当該化合物（例えば、混晶）以外の化合物が検出されないことであり得る。

【００４４】

また、溶射用材料は、混晶や希土類元素オキシハロゲン化物、希土類元素フッ化物に比較して、耐発塵性に劣る希土類元素酸化物（典型的には単体、例えばY_2O_3）の含有が抑制されていることが好ましい。希土類元素酸化物は、溶射用材料の１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることが特に好ましい。例えば、溶射用材料は、希土類元素酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

【００４５】

同様に、溶射用材料は、混晶を構成しない希土類元素ハロゲン化物（典型的には単体、例えばYF_3）の含有が抑制されていることが好ましい。希土類元素ハロゲン化物は、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることが特に好ましく、例えば、３質量％以下であってよい。例えば、溶射用材料は、希土類元素ハロゲン化物を実質的に含まないことがより好ましい。

【００４６】

さらに、溶射用材料は、混晶を構成しない希土類元素オキシハロゲン化物（典型的には単体、例えばＹＯＦや$Y_5O_4F_7$）の含有が抑制されていることが好ましい。希土類元素オキシハロゲン化物は、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることが特に好ましく、例えば、３質量％以下であってよい。例えば、溶射用材料は、希土類元素オキシハロゲン化物を実質的に含まないことがより好ましい。

【００４７】

溶射用材料に含まれる希土類元素の酸化物は、溶射によって溶射皮膜中にそのまま希土類元素酸化物として含まれ得る。例えば、溶射用材料に含まれる酸化イットリウムは、溶射によって溶射皮膜中にそのまま酸化イットリウムとして存在し得る。この希土類元素酸化物（例えば酸化イットリウム）は、希土類元素オキシハロゲン化物に比べてプラズマ耐性が低い。そのため、この希土類元素酸化物が含まれた部分は極めて脆い変質層を生じやすく、変質層はハロゲン系プラズマに晒されたときに微細な粒子となって容易に脱離する。そして、この微細な粒子がパーティクルとして半導体基盤上に堆積する虞がある。したがって、ここに開示される溶射用材料においては、パーティクル源となる変質層が形成され易い希土類元素酸化物の含有を排除するようにしている。さらに、希土類元素オキシハロゲン化物は、比較的高い耐プラズマエロージョン特性を備えるものの、プラズマ環境においてハロゲンが揮発しやすく、一部が酸化分解してより酸素含有率の高い希土類元素オキシハロゲン化物や希土類元素酸化物へと分解され易い傾向にある。したがって、ここに開示される溶射用材料においては、希土類元素オキシハロゲン化物についても、ハロゲン系プラズマに晒されたときに酸化分解されにくいよう、希土類元素ハロゲン化物との混晶として含むようにしている。

【００４８】

なお、ここに開示される技術において、ハロゲン系プラズマとは、典型的には、ハロゲン系ガス（ハロゲン化合物ガス）を含むプラズマ発生ガスを用いて発生されるプラズマである。例えば、具体的には、半導体基板の製造に際しドライエッチング工程などで用いられる、SF_6、CF_4、CHF_3、ClF_3、ＨＦ等のフッ素系ガスや、Cl_2、BCl_3、ＨＣｌ等の塩素系ガス、ＨＢｒ等の臭素系ガスの１種を単独で、または２種以上を混合して用いて発生されるプラズマが典型的なものとして例示される。これらのガスは、アルゴン（Ａｒ）等の不活性ガスとの混合ガスとして用いても良い。

【００４９】

上記の溶射用材料は、典型的には粉体の形態にて提供される。かかる粉体は、主として一次粒子の集合（凝集の形態が含まれても良い。）から構成される粉体であってもよいし、より微細な一次粒子が造粒されてなる造粒粒子で構成されていてもよい。しかしながら

、溶射による溶射用材料の酸化を抑制するとの観点からは、比表面積の大きくなり得る造粒粒子ではないことが好ましい。粉体を構成する粒子は、溶射効率の観点から、例えば、平均粒子径が１００μｍ程度以下であれば特に制限されず、平均粒子径の下限についても特に制限はない。溶射用材料の平均粒子径は、例えば、８０μｍ以下とすることができ、好ましくは６０μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下程度、例えば４０μｍ以下程度とすることができる。平均粒子径の下限についても特に制限はなく、かかる溶射用材料の流動性を考慮した場合に、例えば、５μｍ以上とすることができ、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは１５μｍ以上、例えば２０μｍ以上とすることができる。

【００５０】

なお、本明細書において、溶射材料に係る「平均粒子径」とは、レーザ回折・散乱法に基づく粒度分布測定装置により測定される体積基準の粒度分布における積算値５０％での粒径（積算５０％粒径；D_{50}）である。

【００５１】

また、溶射材料の比表面積は、溶射の際の酸化を好適に抑制するとの観点から、０．１m^2／ｇ未満であることが好ましい。比表面積は、０．０９８m^2／ｇ以下であることが好ましく、０．０９５m^2／ｇ以下であることがより好ましく、０．０９３m^2／ｇ以下であることが特に好ましい。このような小さい比表面積は、例えば、上記の好適平均粒子径を備える造粒粒子では実現できない値である。

溶射材料の比表面積は、ＢＥＴ法に基づき算出された値を採用することができる。具体的には、溶射材料について、ガス吸着法により得られる吸着等温線からＢＥＴ法に基づいて単分子層のガス吸着量を求め、当該吸着ガスの分子大きさを基に比表面を算出するものである。かかる溶射材料の比表面積は、ＪＩＳ Ｚ ８８３０：２０１３（ＩＳＯ９２７７：２０１０）「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」の規定に準じて測定することができる。例えば、溶射粒子の比表面積の測定は、マイクロメリティックス社製の表面積測定装置、商品名「ＦｌｏｗＳｏｒｂ ＩＩ ２３００」を用いて行うことができる。

【００５２】

また、同様に、溶射の際の酸化を好適に抑制し、かつ、溶射皮膜をより緻密なものとして耐プラズマエロージョン性および耐発塵性を高めるとの観点から、溶射材料を構成する溶射粒子の表面には凹凸がなく、滑らかであることが好ましい。例えば、溶射材料について、細孔半径が１μｍ以下の累積細孔容積は、０．１cm^3／ｇ以下とすることができる。この累積細孔容積は、０．０５cm^3／ｇ以下であってよく、０．０３cm^3／ｇ以下や、０．０２cm^3／ｇ以下であることが好ましい。さらに、この累積細孔容積は、０．０１cm^3／ｇ以下がより好ましい。また、このように、溶射材料の細孔半径１μｍ以下の累積細孔容積が小さいことで、緻密な溶射皮膜が形成できるために好ましい。なお、このような小さい累積細孔容積は、例えば、上記の好適平均粒子径を備える造粒粒子では実現できない値である。

【００５３】

溶射材料の累積細孔容積は、水銀圧入法に基づき算出することができる。水銀圧入法は、水銀の表面張力が大きいことを利用し、粉末の細孔に水銀を浸入させるために加えた圧力と圧入された水銀量との関係から、メソ領域からマクロ領域にかけての細孔分布を求める方法である。かかる水銀圧入法に基づく細孔分布測定は、例えば、ＪＩＳ Ｒ１６５５：２００３（ファインセラミックスの水銀圧入法による成形体気孔径分布試験方法）に基づいて実施することができる。例えば、溶射材料の累積細孔容積は、水銀圧入式ポロシメータ（（株）島津製作所製、ポアサイザ９３２０）を用いて測定することができる。

【００５４】

また、必ずしもこれに限定されるものではないが、溶射材料中に含まれる溶射粒子は、流動性を高めるとの観点から、平面視における平均円形度が０．５以上であることが好ましい。平均円形度は、０．５５以上がより好ましく、０．６以上が特に好ましい。平均円形度の上限に特に制限はないが、ここに開示される溶射材料は、均一なマトリクスから構

成されていることから、典型的には、平均円形度は１未満の値となり得る。

【００５５】

なお、本明細書において、平均円形度は画像解析法により得られた５０００個以上の溶射材料を構成する粒子の平面視における円形度の算術平均値を採用することができる。円形度は、以下のようにして測定することができる。すなわち、具体的には、まず、溶射材料を測定用分散媒に分散させて測定用試料を調製する。測定用分散媒としては、溶射材料中の溶射粒子の凝集を抑制し、溶射粒子を分散状態に調整し得るものであれば特に制限されない。本実施形態においては、測定用分散媒として、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートを０．１質量％の濃度で添加したイオン交換水を用いた。また、測定用試料における溶射材料の割合は３０質量％以下（本実施形態では３０質量％）とした。このように用意した測定用試料をガラスセル等の測定容器に流し入れることで、溶射粒子の重なりの抑制された扁平な試料流を形成する。この試料流にストロボ光を照射して撮像することにより、測定用試料中に懸濁して流動している溶射粒子の静止画像を取得する。得られた溶射粒子の静止画像を画像解析することで円形度を算出する。円形度は、次式：（円形度）＝（溶射粒子画像と同じ面積をもつ円の周囲長）／（溶射粒子の周囲長）；として定義される。つまり、溶射粒子１個当たりの投影面積と、周囲長とから、円形度を算出する。この円形度を、５０００個以上の溶射粒子について求め、その算術平均値を、平均円形度とする。本明細書において、上記の平均円形度は、フロー式粒子画像分析装置（シスメックス（株）製、ＦＰＩＡ－２１００）を用いて算出した値を採用している。

【００５６】

（溶射用材料の製造方法）

このような溶射用材料は、必ずしもこれに制限されるものではないが、例えば、以下の溶射用材料の製造方法に沿って好適に製造することができる。図２は、一実施形態としての溶射用材料の製造方法のフローチャートである。

【００５７】

（Ｓ１）原料の用意

すなわち、まず、溶射用材料の原料を用意する。原料としては、例えば、目的の混晶を構成する希土類元素ハロゲン化物および希土類元素酸化物の粉体を用いることができる。原料として用いる粉体の性状は特に制限されないが、均一な組成の混晶を形成するために、例えば、平均粒子径は０．１μｍ以上１０μｍ程度の微細なものであることが好ましい。希土類元素ハロゲン化物の粉体と希土類元素酸化物の粉体との混合割合は、目的の混晶における混合割合（固溶率）に応じて決定することができる。例えば、所望の固溶率をそのまま原料粉末の混合割合としてもよい。希土類元素ハロゲン化物、希土類元素酸化物以外の粉体を原料として用いる場合には、化学量論組成で目的の混晶が得られるように、原料として用いる化合物とその割合とを適宜調整すればよい。

【００５８】

（Ｓ２）造粒

次いで、用意した原料粉体を球状に造粒して造粒粉を作製する。この造粒工程を経ることで、後の焼成工程において角張った粒子が生成するのを防ぐことができ、流動性に優れた球形の溶射用材料を好適に得ることができる。造粒の手法としては特に制限されず、公知の各種の造粒法を採用することができる。例えば、具体的には、転動造粒法、流動層造粒法、撹拌造粒法、圧縮造粒法、押出造粒法、破砕造粒法、スプレードライ法等の手法の１つ以上を採用することができる。分散媒を介して原料粉体を簡便かつ高精度に均一混合できるとの観点から、スプレードライ法を好ましく採用することができる。スプレードライに用いる分散媒の種類は特に制限されず、水、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数が５以下のアルコール）およびこれらの混合液等が挙げられる。また、分散媒には必要に応じてバインダを加えることができる。造粒の条件は使用する装置によるため一概には言えないが、例えば、大気中で４００℃以下（例えば乾燥温度は１２０℃～３００℃程度）の温度範囲で造粒することが好ましい。造粒粉にお

ける造粒粒子の大きさは、原料粉体の平均粒子径と次工程の焼成工程による収縮を加味して決定すればよい。

【００５９】

（Ｓ３）焼成

その後、造粒した造粒粉を焼成する。焼成では、造粒した粒子に含まれる個々の原料粒子を焼結させる。かかる焼結時に原料成分が互いに拡散し、混晶を形成する。ここに開示される溶射材料においては、造粒粒子に含まれる原料粒子を十分に焼結ないしは溶融させて一体化させることが好ましい。すなわち、造粒の体がほぼ見られなくなる程度にまで一体化させることが好ましい。焼成および溶融一体化の条件は、例えば、不活性雰囲気中、９００℃～１２００℃程度で焼成することが例示される。焼成時間は造粒粒子の形態にもよるため特に限定されないが、例えば、１時間以上２４時間以下（例えば、８時間以上１５時間以下）程度を目安とすることができる。造粒粉の焼成には、一般的なバッチ式焼成炉や、連続式焼成炉等を特に限定されることなく利用することができる。焼成雰囲気は、配合した組成が変化されないように、例えば、不活性雰囲気とすることができる。不活性雰囲気とは、例えば、アルゴン（Ａｒ），ネオン（Ｎｅ）等の希ガス雰囲気、窒素（$Ｎ_2$）等の非酸化性雰囲気、真空雰囲気等が挙げられる。なお、バッチ式焼成炉を用いる場合、例えば、炉内の雰囲気を不活性雰囲気とすればよい。また、連続式焼成炉を用いる場合は、例えば、焼成炉内のうちでも加熱が行われる領域（焼結が進行する領域）に希ガスや窒素等の不活性気流を導入して焼成を実施すればよい。ここに開示される溶射用材料の製造に際し、大気雰囲気や空気雰囲気は、焼結過程における原料成分の酸化が避けられないため、避けるべき態様である。なお、必須の工程ではないが、必要に応じて、焼成後に焼成物の解砕、分級等の工程を含めてもよい。これにより、ここに開示される溶射用材料を得ることができる（Ｓ４）。

【００６０】

なお、公知の一般的な造粒粉においては、一次粒子である微細粒子が、例えばバインダを介して単に一体的に集合（バインダによる結合）した状態であるか、これを焼結して強度を付与した形態であり得る。このような造粒粉における微細粒子の間隙には、比較的大きな気孔が介在し、造粒粒子の表面には微細粒径の形状に対応した凹凸がする。このように、一般的な造粒粉においては、比較的大きな気孔が造粒粒子間に存在することで「造粒」の意義を有している。そして、このような造粒粉については、細孔径が３μｍ以下の累積細孔容積が０．１$ｃｍ^3$／ｇを超過し得る。

【００６１】

これに対し、造粒粉を十分に焼結させて溶融一体化させると、微細粒子は表面エネルギーを低下すべく物質移動し、結合部分（界面）の面積が次第に増加されて、微細粒子はより安定な球形へと丸みを帯びる。これと同時に、造粒粉の内部に存在する気孔が排出されて、緻密化が生じる。このように、ここに開示される溶射用材料は、造粒粉に比較して気孔の容量が減少していたり、気孔が消失したりし得る。そして、表面形態が滑らかな球体となり得る。なお、非酸化物材料の焼結に際しては、通常、材料の酸化が生じる。ここに開示される溶射用材料は、不活性雰囲気中での焼結により一体化されているため、上記のとおり酸化が抑制されている。これにより、従来の造粒粉には見られない混晶の形成が好適に実現される。

【００６２】

［溶射皮膜］

以上の溶射用材料を溶射することで、溶射皮膜を形成することができる。この溶射皮膜は、基材の表面に備えられていることで、溶射皮膜付部材等として提供される。以下、かかる溶射皮膜付部材と、溶射皮膜とについて説明する。

（基材）

ここに開示される溶射皮膜付部材において、溶射皮膜が形成される基材については特に限定されない。例えば、かかる溶射用材料の溶射に供して所望の耐性を備え得る材料からなる基材であれば、その材質や形状等は特に制限されない。かかる基材を構成する材料と

しては、例えば、各種の金属，半金属およびそれらの合金を含む金属材料や、各種の無機材料等が挙げられる。具体的には、金属材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鉄鋼、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、金、銀、ビスマス、マンガン、亜鉛、亜鉛合金等の金属材料；シリコン（Ｓｉ），ゲルマニウム（Ｇｅ）等のIV族半導体、セレン化亜鉛（ＺｎＳｅ），硫化カドミウム（ＣｄＳ），酸化亜鉛（ＺｎＯ）等のII-VI族化合物半導体、ガリウムヒ素（ＧａＡｓ），リン化インジウム（ＩｎＰ），窒化ガリウム（ＧａＮ）等のIII-Ｖ族化合物半導体、炭化ケイ素（ＳｉＣ）、シリコンゲルマニウム（ＳｉＧｅ）等のIV族化合物半導体、銅・インジウム・セレン（$CuInSe_2$）などカルコパイライト系半導体等の半金属材料；などが例示される。無機材料としては、フッ化カルシウム（ＣａＦ），石英（SiO_2）の基板材料，アルミナ（Al_2O_3），ジルコニア（ZrO_2）等の酸化物セラミックス、窒化ケイ素（Si_3N_4），窒化ホウ素（ＢＮ），窒化チタン（ＴｉＮ）等の窒化物セラミックス、炭化ケイ素（ＳｉＣ），タングステンカーバイド（ＷＣ）等の炭化物系セラミックス等が例示される。これらの材料は、いずれか１種が基材を構成していてもよく、２種以上が複合化されて基材を構成していてもよい。なかでも、汎用されている金属材料のうち比較的熱膨張係数の大きい、各種ＳＵＳ材（いわゆるステンレス鋼であり得る。）等に代表される鉄鋼、インコネル等に代表される耐熱合金、インバー，コバール等に代表される低膨張合金、ハステロイ等に代表される耐食合金、軽量構造材等として有用な１０００シリーズ～７０００シリーズアルミニウム合金等に代表されるアルミニウム合金等からなる基材が好適例として挙げられる。かかる基材は、例えば、半導体デバイス製造装置を構成する部材であって、反応性の高い酸素ガスプラズマやハロゲンガスプラズマに晒される部材であってよい。なお、例えば、上述の炭化ケイ素（ＳｉＣ）等は、便宜上、化合物半導体や無機材料等として異なるカテゴリーに分類され得るが、同一の材料である。

【００６３】

（溶射皮膜の形成方法）

なお、上記の溶射皮膜は、ここに開示される溶射用材料を公知の溶射方法に基づく溶射装置に供することで形成することができる。この溶射用材料は、溶射によって酸化され難い構成を備えているため、溶射方法は特に制限されない。そのため、例えば図３に示したように、上記溶射材料と、公知の各種の溶射方法との組み合わせを特に制限なく採用することができる。例えば、好適には、フレーム溶射法、高速フレーム溶射法、アーク溶射法、プラズマ溶射法、高速プラズマ溶射法、コールドスプレー溶射法、その他、爆発溶射法、エアロゾルデポジション法等の溶射方法を採用することが例示される。

【００６４】

好適な一例として、プラズマ溶射法とは、溶射材料を軟化または溶融するための溶射熱源としてプラズマ炎を利用する溶射方法である。電極間にアークを発生させ、かかるアークにより作動ガスをプラズマ化すると、かかるプラズマ流はノズルから高温高速のプラズマジェットとなって噴出する。プラズマ溶射法は、このプラズマジェットに溶射材料を投入し、加熱、加速して基材に堆積させることで溶射皮膜を得るコーティング手法一般を包含する。なお、プラズマ溶射法は、大気中で行う大気プラズマ溶射（ＡＰＳ：atmospheric plasma spraying）や、大気圧よりも低い気圧で溶射を行う減圧プラズマ溶射（ＬＰＳ：low pressure plasma spraying）、大気圧より高い加圧容器内でプラズマ溶射を行う加圧プラズマ溶射（high pressure plasma spraying）等の態様であり得る。プラズマ溶射で使用する作動ガスは、アルゴン（Ａｒ）等に代表される希ガスや、水素（H_2）等に代表される還元性ガス、窒素（N_2）等に代表される非酸化性ガスや、これらの混合ガスを用いることができる。かかるプラズマ溶射によると、例えば、一例として、溶射材料を５０００℃～１００００℃程度のプラズマジェットにより溶融および加速させることで、溶射材料を３００ｍ／ｓ～６００ｍ／ｓ程度の速度にて基材へ衝突させて堆積させることができる。

【００６５】

また、高速フレーム溶射法としては、例えば、酸素支燃型高速フレーム（ＨＶＯＦ）溶

射法、ウォームスプレー溶射法および空気支燃型（ＨＶＡＦ）高速フレーム溶射法等を考慮することができる。

ＨＶＯＦ溶射法とは、燃料と酸素とを混合して高圧で燃焼させた燃焼炎を溶射のための熱源として利用するフレーム溶射法の一種である。燃焼室の圧力を高めることにより、連続した燃焼炎でありながらノズルから高速（超音速であり得る。）の高温ガス流を噴出させる。ＨＶＯＦ溶射法は、このガス流中に溶射材料を投入し、加熱、加速して基材に堆積させることで溶射皮膜を得るコーティング手法一般を包含する。ＨＶＯＦ溶射法によると、例えば、一例として、溶射材料を２０００℃～３０００℃の超音速燃焼炎のジェットに供給することで、溶射材料を軟化または溶融させて、５００ｍ／ｓ～１０００ｍ／ｓという高速度にて基材へ衝突させて堆積させることができる。高速フレーム溶射で使用する燃料は、アセチレン、エチレン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素のガス燃料であってもよいし、灯油やエタノールなどの液体燃料であってもよい。また、溶射材料の融点が高いほど超音速燃焼炎の温度が高い方が好ましく、この観点では、ガス燃料を用いることが好ましい。

【００６６】

また、上記のＨＶＯＦ溶射法を応用した、いわゆるウォームスプレー溶射法と呼ばれている溶射法を採用することもできる。ウォームスプレー溶射法とは、典型的には、上記のＨＶＯＦ溶射法において、燃焼炎に室温程度の温度の窒素等からなる冷却ガスを混合する等して燃焼炎の温度を低下させた状態で溶射することで、溶射皮膜を形成する手法である。溶射材料は、完全に溶融された状態に限定されず、例えば、一部が溶融された状態であったり、融点以下の軟化状態にあったりするものを溶射することができる。このウォームスプレー溶射法によると、例えば、一例として、溶射材料を１０００℃～２０００℃の超音速燃焼炎のジェットに供給することで、溶射材料を軟化または溶融させて、５００ｍ／ｓ～１０００ｍ／ｓという高速度にて基材へ衝突させて堆積させることができる。

【００６７】

ＨＶＡＦ溶射法とは、上記のＨＶＯＦ溶射法において、支燃ガスとしての酸素に代えて空気を用いるようにした溶射法である。ＨＶＡＦ溶射法によると、ＨＶＯＦ溶射法と比較して溶射温度を低温とすることができる。例えば、一例として、溶射材料を１６００℃～２０００℃の超音速燃焼炎のジェットに供給することにより、この溶射材料を軟化または溶融させて、溶射粒子を５００ｍ／ｓ～１０００ｍ／ｓという高速度にて基材へ衝突させて堆積させることができる。

【００６８】

また、上記の各溶射方法において、溶射用材料は粉体の形態で供給してもよいし、スラリーの形態で供給してもよい。スラリーは、粉体状の溶射用材料を分散媒に分散させることで調製することができる。分散媒としては、水系分散媒または非水系分散媒のいずれであってもよい。水系分散媒としては、水、水と水溶性の有機溶媒との混合物（混合水溶液）が挙げられる。有機溶媒としては、水と均質に混合し得る各種の有機溶剤を使用することができ、例えば、炭素数が１～４の低級アルコールまたは低級ケトンが例示され、より具体的にはメタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの１種または２種以上が挙げられる。非水系溶媒としては、典型的には水を含まない有機溶媒が挙げられる。かかる有機溶媒としては特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、トルエン、ヘキサン、灯油等の有機溶媒の一種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることが挙げられる。スラリー中の溶射用材料の含有量、すなわち固形分濃度は、１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましくは、３０質量％以上がさらに好ましい。この場合、溶射用スラリーから単位時間あたりに製造される溶射皮膜の厚さ、すなわち溶射効率を向上させることが容易となる。スラリー中の溶射用材料の含有量は、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５０質量％以下がさらに好ましい。この場合、溶射装置への良好な供給に適した所要の流動性を有する溶射用スラリー、すなわち溶射皮膜の形成に十分な所要の流動性を有する溶射用スラリーを得ることが容

易となる。なお、このスラリーには、溶射用材料の分散性を好適に維持する等の目的で、分散剤、界面活性剤等の各種の添加剤が含まれてもよい。

【００６９】

なお、必須ではないものの、図３に示したように、以上の溶射法においてはシュラウド装置を併用するようにしてもよい。シュラウド装置は、溶射中の溶射用材料や、形成される溶射皮膜の酸化をより高いレベルで抑制するための円筒状の装置である。このシュラウド装置により溶射ジェットの周囲にシュラウドガスを流すことで、溶射用材料および溶射ジェットを大気からシールドして基材表面に衝突させることができる。シュラウド装置は、例えば、溶射装置の溶射ガンのバレルに設置することができる。シュラウドガスとしては、例えば、アルゴン（Ａｒ）や窒素（$Ｎ_2$）等に代表される不活性ガスを用いることができる。これにより、例えば、溶射用材料の過熱や酸化を抑制して、緻密で酸素含有量の低い溶射皮膜を得ることができる。

【００７０】

（溶射皮膜）

ここに開示される溶射皮膜は、上記の溶射用材料が、例えば任意の基材の表面に溶射されることにより形成される。したがって、かかる溶射皮膜は、例えば、構成元素として希土類元素（ＲＥ）、酸素（Ｏ）およびハロゲン元素（Ｘ）を含む。また、ここに開示される溶射材料は、上記のように希土類元素のオキシハロゲン化物と希土類元素のハロゲン化物との混晶を含み得る。なお、上記の溶射材料の好ましい一態様では、表面が滑らかな粒子からなる粉体でありこのような溶射材料は、溶射に供された場合でも酸化され難く、酸化分解に伴うハロゲン元素の揮発が抑制されている。その結果、この溶射材料を溶射して得られる溶射皮膜は、緻密な組織を備えたものとなり得る。例えば、従来の混晶を含まない希土類元素オキシハロゲン化物からなる溶射用材料を用いて得られる溶射皮膜の気孔率が５．５％を超過する（例えば５．８％以上である）のに対し、ここに開示される溶射皮膜は、気孔率が例えば５．５％以下に低減されている。溶射皮膜の気孔率は、例えば、５％以下とすることができ、好ましくは４．５％以下であり、より好ましくは４％以下であり、特に好ましくは３．５％以下であり、例えば３％以下であってよい。これにより、ハロゲン系プラズマに晒された場合であっても、微細なパーティクルの発生が抑制された溶射皮膜が実現される。

【００７１】

なお、ここに開示される溶射皮膜は、上記のとおり溶射用材料からハロゲン元素の揮発が抑制されて、希土類元素，酸素，ハロゲン元素の組成比が概ね維持された状態で形成され得る。したがって、従来の希土類元素オキシハロゲン化物からなる溶射用材料から得られる溶射皮膜と比較して、ハロゲン元素の含有量が高められている。溶射皮膜における、希土類元素，酸素，ハロゲン元素の合計に占めるハロゲン元素の割合は、好ましくは３０原子％以上であり、より好ましくは３５原子％以上である。しかしながら、溶射皮膜にハロゲン元素が過剰に含まれると、溶射皮膜の組成が希土類元素オキシハロゲン化物よりも希土類元素ハロゲン化物に近くなり、耐発塵性が低下し得るために好ましくない。したがって、溶射皮膜における希土類元素，酸素，ハロゲン元素の合計に占めるハロゲン元素の割合は、好ましくは５５原子％以下であり、より好ましくは５０原子％以下、例えば４５原子％以下である。

【００７２】

また、このようにして得られる溶射皮膜は、溶射による溶射用材料の酸化が十分に抑制されている。そのため、上記の希土類元素（ＲＥ）、酸素（Ｏ）およびハロゲン元素（Ｘ）は、希土類元素オキシハロゲン化物として存在し得る。例えば、溶射皮膜は、希土類元素オキシハロゲン化物（ＲＥ－Ｏ－Ｘ）を主成分とする皮膜として構成される。

ここで「主成分」とは、溶射皮膜を構成する構成成分のうち、最も含有量が多い成分であることを意味している。具体的には、例えば、当該成分が溶射皮膜全体の５０質量％以上を占めることを意味し、好ましくは７５質量％以上、例えば８０質量％以上を占めるものであってよい。かかる希土類元素オキシハロゲン化物については、上記の溶射用材料に

おけるのと同様であるため詳細な説明は省略する。
詳細な機構は明らかではないが、希土類元素オキシハロゲン化物は、耐発塵性および耐プラズマエロージョン性、特にハロゲン系プラズマに対する耐発塵性に優れる。したがって、希土類元素オキシハロゲン化物を主成分とする溶射皮膜は、極めて耐発塵性に優れたものであり得る。
【００７３】
さらに好ましい一態様では、ここに開示される溶射皮膜は、希土類元素オキシハロゲン化物と希土類元素ハロゲン化物との混晶を含み得る。すなわち、溶射用材料における混晶が、希土類元素ハロゲン化物の固溶率が低下される可能性があるものの、混晶としての含有が維持される。混晶の組成および被膜中の割合は特に制限されない。例えば、溶射皮膜に占める混晶の割合は、例えば、５質量％以上とすることができ、１０質量％以上であってよく、１５質量％以上が好ましく、例えば２０質量％以上とすることができる。このことにより、より一層緻密で、耐プラズマエロージョン性および耐発塵性に優れた溶射皮膜が提供される。
【００７４】
また、ここに開示される溶射皮膜は、希土類元素ハロゲン化物を実質的に含まないものとして実現され得る。希土類元素のハロゲン化物が溶射皮膜に含まれると、かかる溶射皮膜が例えば酸素プラズマ等に晒されたときに、希土類元素ハロゲン化物の存在する部分が酸化され易い。希土類元素ハロゲン化物の酸化により希土類元素酸化物が生成すると、この希土類元素酸化物は部分的な変質層を形成し得る。変質層部分（希土類元素酸化物）は比較的硬質であるものの脆いため、ドライエッチング等によりプラズマ環境に晒されると、この変質層部分が剥がれて微細なパーティクルが発生（発塵）し得る。
これに対して、ここに開示される溶射皮膜は、希土類元素ハロゲン化物を実質的に含有しない。したがって、プラズマに晒された場合の微細なパーティクルの発生が抑制され、耐プラズマエロージョン性および耐発塵性に極めて優れたものとなり得る。
【００７５】
なお、溶射皮膜がハロゲン系プラズマに晒されることにより形成される変質層について説明する。例えば、図４は、溶射皮膜（例えばY_2O_3溶射皮膜）のフッ素プラズマに晒される（Ａ１）前と（Ｂ１）後の断面のＴＥＭ像である。図から明らかなように、フッ素プラズマに晒された後の溶射皮膜は、表面近傍（表面から約５０ｎｍの領域）において、結晶組織に明らかな変調が認められる。このような変質層の形成は、溶射皮膜の組成が希土類元素酸化物の場合に顕著にみられる。この現象は、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、例えば、（Ａ２）Y_2O_3は１モルあたりの体積が２２．７cm^3／ｍｏｌであり、反応性の高いフッ素プラズマに晒されることで、フッ化物（YF_3）が形成される。（Ｂ２）このYF_3の１モルあたりの体積は３７．０cm^3／ｍｏｌであり、Y_2O_3の場合の１．６２倍である。つまり、ハロゲン系プラズマ照射による体積膨張の結果、溶射皮膜は被膜組織が結晶レベルで破壊されてポーラスとなり、その後の更なるプラズマの照射により容易に微細なパーティクルを発生するものと考えられる。
【００７６】
また、この溶射皮膜は、より好ましい態様として、上記の希土類元素の酸化物を実質的に含まないものとしても提供される。希土類の酸化物は、上記のとおり、比較的硬質であるものの脆いため、次のドライエッチング等によりプラズマ環境に晒された場合に微細なパーティクルを発生し得る。したがって、ここに開示される溶射皮膜は、この希土類元素酸化物も実質的に含まないことから、耐発塵性に極めて優れたものとなり得る。
【００７７】
なお、半導体デバイスの製造のためのドライエッチング装置においては、低パーティクル化が要求されている。このパーティクル発生要因としては、真空チャンバー内に付着した反応生成物の剥がれのほか、ハロゲンガスプラズマや酸素ガスプラズマを用いることによるチャンバーおよびその保護皮膜（溶射皮膜であり得る。）の劣化が挙げられる。そのため、従来の半導体デバイス製造装置は、プラズマに晒される部位をその耐プラズマエロ

ージョン特性に応じて定められる所定の運転時間（プラズマ暴露時間）ごとに交換するようにしている。

溶射皮膜の耐プラズマエロージョン特性は、従来より、プラズマ照射による溶射皮膜の消耗量（例えば、エッチング量、エッチング速度等）により評価されてきた。なお、一例として、以下の４つの組成の溶射用材料から得られる溶射皮膜のフッ素系プラズマによる消耗量は、一般的には以下の順に多くなり、アルミナ（Al_2O_3）の溶射皮膜がプラズマに最も侵食されやすく、Y_2O_3溶射皮膜がプラズマにより最も侵食されにくいと評価されている。アルミナは、酸化物の中では最も硬質であることが知られており、Y_2O_3，ＹＯＦ，YF_3の溶射用材料から形成される溶射皮膜は、いずれもアルミナ溶射皮膜よりも高い耐プラズマエロージョン特性を備えているといえる。

Y_2O_3＜ＹＯＦ＜YF_3＜＜Al_2O_3

【００７８】

その一方で、パーティクルは粒径が大きいほど問題となり得るが、加工精度が精密化した近年では、粒径が０．２μｍ以下（０．２μｍ未満、例えば０．１μｍ以下）のパーティクルの発生も厳しく制限する必要が生じている。ここで０．２μｍ以下のパーティクルは、一粒の体積自体は小さいが、数が容易に増大し得るという特徴がある。そのため、０．２μｍ以下のパーティクルの発生は、「発塵」として、従来の比較的大きなパーティクルとは区別して考えることができる。本発明者らの検討によると、溶射皮膜から発塵するパーティクルの数や大きさは、半導体デバイス製造装置の運転時間（プラズマ暴露時間）ではなく、溶射皮膜の組成や組織、とりわけ組成に大きく影響されることが判明している。つまり、溶射皮膜がハロゲンガスプラズマや酸素ガスプラズマに晒されると、溶射皮膜の組成自体が変化（変質）し、また皮膜組織も変化されて、より微細なパーティクルの発生（すなわち発塵）を誘起し易くなると考えられる。このような溶射皮膜の発塵性は、一般的には、一例として溶射皮膜の組成によって以下の順に高くなることが確認されている。つまり、Y_2O_3から形成される溶射皮膜は０．２μｍ以下のパーティクルを発生し易く、耐発塵性については劣ると評価される。

ＹＯＦ＜YF_3＜Y_2O_3

【００７９】

これに対し、ここに開示される溶射用材料は、希土類元素ハロゲン化物（例えばYF_3）と希土類元素オキシハロゲン化物（例えば$Y_5O_4F_7$）との混晶を含むことから、YF_3からなる溶射用材料や、ＹＯＦからなる溶射用材料よりも、溶射により酸化され難い。その結果、ここに開示される溶射用材料から形成される溶射皮膜は、希土類元素ハロゲン化物（例えばYF_3）や希土類元素オキシハロゲン化物（例えば$Y_5O_4F_7$）といった耐発塵性の高い組成を備え得る。したがって、ここに開示される溶射用材料を用いることで、プラズマエロージョン特性と耐発塵性との両方に極めて優れた溶射皮膜を形成することが可能となる。従来の溶射皮膜によると、０．２μｍ以上のパーティクルが発生し得たが、ここに開示される溶射用材料を用いて溶射を行うことで、例えば、現在のドライエッチング環境下で、約０．２μｍ以上の粗大なパーティクルの発生要因となる変質層の形成が抑制される。ここに開示される溶射皮膜がドライエッチング環境下で腐食される場合、発生するパーティクルは、主として、約０．２μｍ以下（典型的には０．１μｍ以下）の大きさの粒子状の変質層により構成され、その数も抑制されるからである。したがって、ここに開示される溶射皮膜は、例えば、約０．２μｍ以下（例えば０．１μｍ以下、典型的には０．０６μｍ以下、好ましくは１９ｎｍ以下、さらに好ましくは５ｎｍ以下、最も好ましくは１ｎｍ以下）のパーティクルの発生が抑制されている。例えば、これらのパーティクルの発生数が実質的にゼロに抑えられている。

【００８０】

なお、このような溶射皮膜の耐発塵性は、例えば、この溶射皮膜を所定のプラズマ環境に晒した場合に発生するパーティクルの数により評価することができる。一般的なドライエッチングにおいては、真空容器（チャンバー）内にエッチングガスを導入し、このエッチングガスを高周波やマイクロ波等により励起してプラズマを発生させ、ラジカルおよび

イオンを生成する。このプラズマにより生成されたラジカル、イオンと、被エッチング物（典型的には、シリコンウェハ）とを反応させ、反応生成物を揮発性ガスとして真空排気系により外部に排気することにより、被エッチング物に対して微細加工を行うことができる。例えば、実際の平行平板型ＲＩＥ（反応性イオンエッチング）装置においては、エッチング室（チャンバー）に一対の平行平板な電極を設置する。そして一方の電極に高周波を印加してプラズマを発生させ、この電極上にウェハを置いてエッチングを行う。プラズマは、１０ｍＴｏｒｒ以上２００ｍＴｏｒｒ以下程度の圧力帯域で発生される。エッチングガスとしては、上記のとおり、各種のハロゲンガスや酸素ガス、不活性ガスを考慮することができる。溶射皮膜の耐プラズマエロージョン性を評価する場合は、ハロゲンガスと酸素ガスとを含む混合ガス（例えば、アルゴンと四フッ化炭素と酸素とを所定の体積比で含む混合ガス）をエッチングガスとすることが好適である。エッチングガスの流量は、例えば、０．１Ｌ／分以上２Ｌ／分以下程度とすることが好ましい。

【００８１】

そしてこのようなプラズマ環境下に溶射皮膜を所定時間（例えば、半導体基板（シリコンウェハ等）を２０００枚処理する時間）置いたのちに発生するパーティクルの数を計測することで、溶射皮膜の耐プラズマエロージョン性を好適に評価することができる。ここでパーティクルは、高度な品質管理を実現するために、例えば、直径０．０６μｍ以上のものを計測の対象とすることができるが、要求される品質に応じて適宜変更することも可能である。そして例えば、このような大きさのパーティクルが、半導体基板の単位面積当たりにいくつ堆積したかを算出し、パーティクル発生数（個／ｃｍ^2）を求めること等で、耐プラズマエロージョン性を評価することができる。

ここに開示される溶射皮膜の好ましい一態様については、かかるパーティクル発生数が、１５個／ｃｍ^{2}以下程度に抑えられるものとして認識することができる。例えば、下記で規定される条件により発生されるパーティクル発生数を１５個／ｃｍ^{2}以下とすることができる。このような構成により、耐プラズマエロージョン性が確実に向上された溶射皮膜が実現されるために好ましい。

【００８２】

［パーティクル発生数カウント条件］

平行平板型プラズマエッチング装置の、上部電極に７０ｍｍ×５０ｍｍの溶射皮膜を設置する。また、ステージに直径３００ｍｍのプラズマ処理対象の基板を設置する。そして、まず、溶射皮膜の長期使用後の状態を模すために、２０００枚の基板（シリコンウェハ）に対してプラズマドライエッチング処理を施す、延べ１００時間のダミーランを行う。プラズマ発生条件は、圧力：１３．３Ｐａ（１００ｍＴｏｒｒ），エッチングガス：アルゴン，四フッ化炭素および酸素の混合ガス、印加電圧：１３．５６ＭＨｚ，４０００Ｗとする。その後、ステージに計測モニター用の基板（シリコンウェハ）を設置し、上記と同じ条件で３０秒間プラズマを発生させる。そして、上記のプラズマ処理前後で、計測モニター用の基板の上に堆積した直径０．０６μｍ以上のパーティクルの数をカウントする。このとき、カウントしたパーティクルの数を基板の面積で除した値をパーティクル発生数（個／ｃｍ^2）として評価に用いてもよい。なお、このとき、エッチングガスはアルゴンと四フッ化炭素と酸素とを含む混合ガスとする。また、エッチングガスの流量は、例えば、１Ｌ／分とする。

【００８３】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【００８４】

［実施形態１］

［溶射用材料］

（参考例）

特許文献１（国際公開２０１４／００２５８０号公報）の段落００４５～００５１の実施例１０の開示に従って参考例の溶射用材料を得た。具体的には、まず、湿式合成したフ

ッ化イットリウムを大気雰囲気中、１１２５℃で１２時間焼成したのち、スプレードライヤーを用いることで造粒・乾燥し、造粒物を得た。次いで、得られた造粒物をアルミナ製の容器に入れ、大気雰囲気中、電気炉中６００℃で１２時間焼成することで、造粒顆粒の形態の参考例の溶射用材料を得た。

【００８５】

（例１～２）

溶射用材料として、半導体デバイス製造装置内の部材の保護皮膜として一般に用いられている酸化イットリウム（Y_2O_3）およびフッ化イットリウム（YF_3）の顆粒状の粉体を用意し、それぞれ例１～２の溶射用材料とした。これらの材料は、平均粒子径が約３μｍのY_2O_3またはYF_3の粉体を原料として用い、樹脂バインダとともに分散媒に固形分濃度５０質量％で分散させたのち、回転ディスク型の噴霧乾燥造粒機を用いて造粒し、非酸化性雰囲気中、１０００℃で焼結させることで用意した。

【００８６】

（例３～４）

ＹＯＦ（$Y_1O_1F_1$である。）および$Y_5O_4F_7$の組成を有するイットリウムオキシフッ化物の顆粒状の粉体を用意し、それぞれ例３～４の溶射用材料とした。これらの溶射用材料は、平均粒子径が約３μｍのY_2O_3およびYF_3の粉体を原料として用い、これらをYF_3が約４０ｍｏｌ％および約５０ｍｏｌ％の割合となるようにそれぞれ配合したのち、上記例１～２と同様の条件で造粒し、焼結することで用意した。

【００８７】

（例５）

$Y_5O_4F_7$の組成を有するイットリウムオキシフッ化物の粉体（顆粒状ではない。）を用意し、例５の溶射用材料とした。この溶射用材料は以下の手順で作製した。すなわち、まず、平均粒子径が約３μｍのY_2O_3およびYF_3の粉体を原料として用い、これらをYF_3が約５０ｍｏｌ％の割合となるように配合し、樹脂バインダとともに分散媒に分散させてスラリーを調製した。次いで、このスラリーを超音波噴霧器を用いたスプレードライ法により造粒したのち、非酸化性雰囲気中、１０００℃で十分に溶融ないしは焼結させることで用意した。

【００８８】

（例６～８）

次に、固溶率の異なる組成を有する$Y_5O_4F_7$とYF_3との混晶からなる粉体（顆粒状ではない。）を用意し、それぞれ例６～８の溶射用材料とした。これらの溶射用材料は、平均粒子径が約３μｍのY_2O_3およびYF_3の粉体を原料として用い、これらをYF_3が約６０ｍｏｌ％以上の所定の割合となるように配合し、樹脂バインダとともに分散媒に分散させてスラリーを調製した。その後は、上記例５と同様の条件で造粒し、溶融ないしは焼結させることで用意した。

【００８９】

（例６＊～８＊）

なお、参考のため、上記例６～８における造粒粉末の焼成を、非酸化性雰囲気中、１０００℃で、造粒粒子の焼結が起こる程度で留めることで、造粒粉の形態の溶射用材料を用意した。

【００９０】

これらの溶射用材料の物性を調べ、下記の表２に示した。

【表２】

表　２

例			参考	1	2	3	4	6＊	7＊	8＊	5	6	7	8
溶射用材料	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
	モル比/固溶率 [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
	粒度分布 [μm]	<20(%)	3	10	5	16	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≦1μm, 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
	粉末タイプ		顆粒	顆粒			顆粒				溶融			
溶射方法	溶射機 溶射方法		SG-100											
	溶射ガス		Ar/He											
	シュラウド		無し											
溶射皮膜	気孔率[%]		13	4	3	9	10	6	5	4	8	4	3	3
	未溶融粒子の有無		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 Binding Energy(eV)	第1ピーク	160	156	160	159	159	159	159	159	158	159	159	159
		第2ピーク	158	無	159.3	無	無	無	無	無	158.7	無	無	無
	耐プラ性 (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
	発塵性		C	D	C	C	C	B	B	B	C	A	A	B
	変質層 (nm)		10	50	10	10	5	5	6	8	5	検出不可	検出不可	検出不可

【００９１】

表２中の「溶射用材料」の「組成」の欄には、各溶射用材料について粉末Ｘ線回折分析をした結果、検出された結晶相または推定される大まかな組成を示した。同欄中、“Ｙ２Ｏ３”は酸化イットリウムからなる相が、“ＹＦ３”はフッ化イットリウムからなる相が、“Ｙ５Ｏ４Ｆ７”は化学組成が$Y_5O_4F_7$で表されるイットリウムオキシフッ化物からなる相が検出されたことを示している。また、“Ｙ５Ｏ４Ｆ７／ＹＦ３”は、イットリウムオキシフッ化物とフッ化イットリウムとの混晶が得られたことを示している。なお、参考までに、図１の粉末（ｃ）のＸＲＤパターンには、例８の溶射用材料についてＸＲＤ分析をした結果を採用している。

【００９２】

なお、かかる分析には、Ｘ線回折分析装置（ＲＩＧＡＫＵ社製，Ｕｌｔｉｍａ　ＩＶ）を用い、Ｘ線源としてＣｕＫα線（電圧２０ｋＶ、電流１０ｍＡ）を用い、走査範囲を２θ＝１０°～７０°、スキャンスピード１０°／ｍｉｎ、サンプリング幅０．０１°として測定を行った。なお、発散スリットは１°、発散縦制限スリットは１０ｍｍ、散乱スリットは１／６°、受光スリットは０．１５ｍｍ、オフセット角度は０°に調整した。

【００９３】

「元素比」の欄には、各溶射用材料中のイットリウム（Ｙ）、酸素（Ｏ）、フッ素（Ｆ）の濃度（原子（％））を、ＥＤＸ分析装置（株式会社堀場製作所製，ＥＸ－２５０ＳＥ）を用いて測定した結果を示した。

【００９４】

「モル比／固溶率」の欄には、各溶射用材料に含まれる$Y_5O_4F_7$相、ＹＯＦ相、YF_3相およびY_2O_3相の割合を、全体の合計が１００ｍｏｌ％となるように示した。各相の割合は、Ｘ線回折パターンにおける各結晶相の最大ピークのピーク高さの比から算出した。なお、例６～８の溶射用材料については、混晶における$Y_5O_4F_7$相とYF_3相との固溶率を、両者の合計が１００ｍｏｌ％算出して示した。

【００９５】

「粒度分布」の欄には、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置（ＨＯＲＩＢＡ製，ＬＡ－３００）を用いて測定される、各溶射用材料の体積基準の粒度分布測定の結果を示した。「＜２０」の欄には、粒子径が２０μｍ以下の粒子の体積割合（％）を示し、「Ｄ１０」、「Ｄ５０」、「Ｄ９０」の欄には、得られた粒度分布に基づく累積１０％粒径、累積５０％粒径（平均粒子径）、累積９０％粒径をそれぞれ示した。

【００９６】

「累積細孔容積」の欄には、各溶射材料について細孔分布特性を測定し、その結果から算出した、細孔半径が１μｍ以下の細孔の累積細孔容積を、水銀圧入式ポロシメータ（（株）島津製作所製、ポアサイザ９３２０）を用いて測定した結果を示した。

【００９７】

「粉末タイプ」の欄には、各溶射用材料が顆粒である場合に「顆粒」、造粒したのち焼結し溶融一体化させた場合に「溶融」と示した。

【００９８】

（溶射皮膜の形成）

また、Ｎｏ．１～９の溶射用材料を用い、表２に示したプラズマ溶射機を用いて溶射することで、Ｎｏ．１～９－２の溶射皮膜を備える溶射皮膜付部材を作製した。溶射条件は、以下の通りとした。

すなわち、まず、被溶射材である基材としては、アルミニウム合金（Ａｌ６０６１）からなる板材（７０ｍｍ×５０ｍｍ×２．３ｍｍ）を用意し、褐色アルミナ研削材（Ａ＃４０）によるブラスト処理を施して用いた。プラズマ溶射には、市販のプラズマ溶射装置「ＳＧ－１００」（Praxair Surface Technologies社製）を用いて行った。ＳＧ－１００を用いた溶射におけるプラズマ発生条件は、溶射ガス（プラズマ作動ガス）としてアルゴンガス５０ｐｓｉ（０．３４ＭＰａ）とヘリウムガス５０ｐｓｉ（０．３４ＭＰａ）とを用い、電圧３７．０Ｖ，電流９００Ａの条件でプラズマを発生させた。なお、溶射装置への溶射用材料の供給には、粉体供給機（Ｐｒａｘａｉｒ Ｓｕｒｆａｃｅ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製，Ｍｏｄｅｌ１２６４型）を用い、溶射用材料を溶射装置に２０ｇ／ｍｉｎの速度で供給し、厚さ２００μｍの溶射皮膜を形成した。なお、溶射ガンの移動速度は２４ｍ／ｍｉｎ、溶射距離は９０ｍｍとした。

【００９９】

（溶射皮膜）

このようにして得られた溶射皮膜との特性を調べ、表２に併せて示した。

なお、表２中の「気孔率」の欄には、各溶射皮膜の気孔率の測定結果を示した。気孔率の測定は以下のようにして行った。すなわち、溶射皮膜を基材の表面に直交する面で切断し、得られた断面を樹脂埋め研磨した後、デジタルマイクロスコープ（オムロン株式会社製、ＶＣ－７７００）を用いてその断面画像を撮影した。そして、この画像を、画像解析ソフト（株式会社日本ローパー製、Image Pro）を用いて解析することにより、断面画像中の気孔部分の面積を特定し、かかる気孔部分の面積が全断面に占める割合を算出することにより求めた。なお、参考のために、例５および例８の溶射用材料を溶射して得られた溶射皮膜の断面をＳＥＭにより観察した結果を図５および６にそれぞれ示した。

【０１００】

「未溶融粒の有無」の欄には、溶射皮膜を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、溶射皮膜中に溶射用材料が未溶融状態で残存しているか否かを観察した結果を示した。「有」は溶射皮膜中に未溶融粒子が確認されたことを示し、「無」は溶射皮膜中に未溶融粒子が確認されなかったことを示す。なお、参考のために、参考例の溶射用材料を溶射して得られた溶射皮膜を観察した結果を図７に示した。

「元素比」の欄には、各溶射皮膜中のイットリウム（Ｙ）、酸素（Ｏ）、フッ素（Ｆ）の濃度（原子（％））を上記と同じＥＤＸ分析装置を用いて測定した結果を示した。

【０１０１】

「ＸＲＤ強度比」の欄には、各溶射皮膜について粉末Ｘ線回折分析の結果得られた回折パターンにおいて、検出された各結晶相のメインピークの強度を、最も高いメインピーク強度を１００とした相対値として示した。なお、参考までに、各結晶相のメインピークは、Y_2O_3について２９．１５７°に，YF_3について２７．８８１°に，ＹＯＦについては２８．０６４°に、$Y_5O_4F_7$について２８．１１４°に検出される。なお、「ＹＯＦ系」とは、ＹＯＦや$Y_5O_4F_7$と同様の結晶構造を有するが、具体的な組成の不明な化合物（すなわち、Ｙ，Ｏ，Ｆの元素比を特定できない化合物）のパターンのメインピークについてその強度比を示したものである。

【０１０２】

「Ｙ３ｄ軌道」の欄は、各溶射皮膜における元素Ｙの３ｄ軌道の結合エネルギーを、上記と同じＸＰＳ分析装置を用いて測定した結果を示した。

【０１０３】

「耐プラ性」の欄には、各溶射膜に対して耐プラズマエロージョン特性評価を行った結果を示した。具体的には、溶射皮膜をハロゲン系プラズマに１０時間晒したときの溶射皮膜の膜厚の減少量（エッチング量）を測定した結果を示した。すなわち、まず、上記で作製した溶射皮膜付部材の溶射皮膜の表面を平均粒子径０．０６μｍのコロイダルシリカを用いて鏡面研磨した。そしてこの溶射皮膜付部材を、平行平板型の半導体デバイス製造装置のチャンバー内の上部電極にあたる部材に、研磨面が露出するように設置した。そして、チャンバー内のステージに直径３００ｍｍのシリコンウェハを設置し、２０００枚のシリコンウェハに対してプラズマドライエッチングを施すダミーランを１００時間実施した。エッチング処理におけるプラズマは、チャンバー内の圧力を１３．３Ｐａに保ち、アルゴン（Ａｒ）と四フッ化炭素（CF_4）と酸素（Ｏ）とを所定の割合で含むエッチングガスを１Ｌ／分の流量で供給しながら、１３．５６ＭＨｚで１５００Ｗの高周波電力を印加することで発生させた。その後、チャンバー内のステージに、パーティクルカウント用の直径３００ｍｍのシリコンウェハを設置し、上記と同様の条件でプラズマを１０時間発生させたときの、溶射皮膜の膜厚の減少量をμｍ単位で示した。

【０１０４】

「発塵性」の欄には、溶射皮膜をハロゲン系プラズマに１時間晒したとき、溶射皮膜から発生したパーティクルの数を評価した結果を示した。各溶射皮膜に対し、上記と同じ条件でプラズマエッチングを行ったときのパーティクル発生数を、ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ製のウェーハ表面検査装置、Ｓｕｒｆｓｃａｎ ＳＰ２に換えて、Ｓｕｒｆｓｃａｎ ＳＰ５を用いて測定したときの評価結果を示している。Ｓｕｒｆｓｃａｎ ＳＰ５は、直径１９ｎｍ以上のパーティクルの検出が可能であり、パーティクル数〔２〕は、シリコンウェハ上に堆積しているより微細なパーティクルまでを計測対象としたときの結果を示している。なお、パーティクルの発生数は、プラズマ暴露後、約３０分後には概ね飽和することが確認されているが、本例ではばらつきを排除するために暴露時間を１時間としている。パーティクル総数のカウントに際しては、３０秒間のプラズマエッチングの前後でシリコンウェハ上のパーティクル数をカウントし、その差を、プラズマ照射後の溶射皮膜から発生してシリコンウェハ上に堆積したパーティクル数（総数）とした。

【０１０５】

パーティクル数〔２〕の欄内に記載された、

「Ａ＊」は、パーティクル数（相対値）が１以下の場合を示し、

「Ａ」は、該パーティクル数が１超過５以下の場合を示し、
「Ｂ」は該パーティクル数が５超過１５以下の場合を示し、
「Ｃ」は該パーティクルの数が１５超過１００以下の場合を示し、
「Ｄ」は該パーティクルの数が１００超過の場合を示している。

【０１０６】

「変質層」の欄には、各溶射膜に対して上記のプラズマを照射したときに、溶射皮膜の表面に変質層が形成されたかどうかを確認した結果を示した。変質層の形成の確認は、溶射膜の断面を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により観察することで行った。ＴＥＭ観察において、溶射皮膜断面の表面近傍において、コントラストが明らかに周囲と異なり緻密性を欠いている部分を変質層とした。変質層が形成された場合は、変質層のＴＥＭ画像において変質層の厚さ（寸法）を５点で測定したときの平均値を当該変質層の平均厚さとし、その結果を表２の「変質層」の欄に記入した。

【０１０７】

（評価）

表２の参考例から明らかなように、大気中で焼成して作製した顆粒状の溶射用材料は、過剰な酸化を避けるために焼成温度を９００℃程度と低くしたため、組成が出発原料のYF_3のままでＹＯＦは僅かにしか含まれないことがわかった。なお、図７は、参考例の溶射用材料を溶射して得られた溶射皮膜の表面状態の一部を示す観察像である。この図７に示されるように、顆粒状の溶射用材料は溶射フレーム中で十分に溶融されず、未溶融の状態で溶射皮膜を形成していることが確認された。また参考例の溶射皮膜は気孔率が１３％と全例中で最も高くなることがわかった。これは、この溶射用材料はフッ素を多く含む顆粒のため、溶射中にフッ素が多く揮発し、緻密な溶射皮膜の形成を阻害したものと考えられる。また、溶射用材料が顆粒であることから溶射中に造粒粒子の内部まで十分に熱が伝わらず、中心部が顆粒のまま皮膜を形成してしまったことによるものと考えられる。したがって、参考例に溶射皮膜におけるフッ素の含有量は比較的高めではあるものの、YF_3の酸化に伴い多量のY_2O_3が形成されており、溶射皮膜がY_2O_3を１５％も含むことがわかった。その結果、参考例の溶射皮膜は、気孔率の高さに由来して耐プラズマエロージョン特性が低く、プラズマに晒されることでエッチングされ易いことがわかった。また同時に、参考例の溶射皮膜はY_2O_3を多く含むことからプラズマに晒されることで変質層が形成され、発塵性も高くなることがわかった。

【０１０８】

他方で例１の結果から明らかなように、Y_2O_3（酸化イットリウム）のみからなる溶射用材料を溶射して形成される溶射膜は、本質的にY_2O_3のみから構成され、溶射においてY_2O_3の更なる酸化分解等は見られないことがわかった。つまり例１の溶射皮膜はY_2O_3相のみから構成されることがわかった。例１の溶射皮膜は、気孔率が４％と比較的低い値であったが、顆粒の形態の溶射用材料が溶射により完全に溶融されず、溶射皮膜の一部に顆粒状態の組織が見られることがわかった。これは、溶射時に顆粒の表面のみが溶融して基材に付着したものの、顆粒の内部は溶融せずにそのまま顆粒を構成する微粒子が被膜に残存したものと考えられる。

【０１０９】

例１の溶射皮膜は、プラズマに１０時間晒したときのエッチング量が全例中で最も少なく、耐プラズマエロージョン特性に優れていることがわかった。しかしながら、プラズマに１時間晒したときの直径１９ｎｍ以上のパーティクルの発生量は、全例中で最も多かった。また、例１の溶射皮膜は、プラズマに１時間晒すことにより表面が大きく変質されて、５０ｎｍ程度の変質層が複数形成されることがわかった。この変質層の寸法は全例の中でも著しく大きく、パーティクル発生量との間に相関がみられる。このことから、Y_2O_3組成の溶射皮膜は耐発塵性の点では全例中で最も劣ることが確認された。

【０１１０】

また、例２の結果から、フッ化イットリウム（YF_3）を含む溶射用材料は、溶射により一部が酸化されて、溶射皮膜中にフッ化イットリウムとイットリウムオキシフッ化物と

を形成することがわかった。しかしながら、このフッ化イットリウムおよびイットリウムオキシフッ化物は、ＸＰＳ分析の結果からＹの３ｄ軌道の結合エネルギーが１６０ｅＶよりも高い位置に見られ、溶射皮膜中に混晶は形成されていないことがわかった。

例２の溶射皮膜は、気孔率が３％と比較的低い値であったが、溶射皮膜の一部に顆粒状態の未溶融の溶射用材料からなる組織が見られることがわかった。例２の溶射皮膜は、耐プラズマエロージョン特性については全例中で最も劣ることがわかった。また、例２の溶射皮膜は、プラズマに１時間晒すことにより表面が変質されて、１０ｎｍ程度の変質層を形成することがわかった。この変質層の寸法は例１に次いで２番目に大きく、その結果、YF_3組成の溶射皮膜はやや耐発塵性に劣ることが確認された。

【０１１１】

例３の溶射用材料は、組成がＹＯＦで示されるイットリウムオキシフッ化物を含む顆粒である。この溶射用材料は、溶射により溶射皮膜中に酸化イットリウムを５０％以上の高い割合で生成することが確認された。また、この溶射用材料は、溶射によりオキシフッ化物中のフッ素が揮発して、得られる溶射皮膜の気孔率が９％と極めて高い値となってしまうことが確認された。このような傾向は、溶射用材料が顆粒で比表面積が高く、溶射中に酸化され易い形態であることによって促進されるものと考えられる。また、例３の溶射皮膜の耐プラズマエロージョン特性は、例１よりは劣るものの、例２よりは優れていることがわかった。また、例３の溶射皮膜は、耐発塵性に優れるＹＯＦを含んでいるにもかかわらず、気孔率が高いため、変質層の形成の様子や耐発塵性は、例２と同程度となることがわかった。

【０１１２】

例４の溶射用材料は、組成が$Y_5O_4F_7$で示されるイットリウムオキシフッ化物を含む顆粒である。例４の溶射用材料は顆粒状であるため、溶射フレーム中で加熱されても溶射皮膜中に未溶融の状態で残存し得ることが確認された。このことは、組成によることなく、上述の参考例および例１～３の溶射用材料から得られた溶射皮膜についても同様であった。この溶射用材料は、溶射により溶射皮膜中に$Y_5O_4F_7$が残存するものの、大部分がＹＯＦに、一部がY_2O_3に酸化されることが確認された。さらに、溶射用材料自体が高い割合でフッ素を含み、溶射中に揮発されていることから、得られる溶射皮膜の気孔率が１０％と例３よりも高い値となってしまうことが確認された。例４の溶射皮膜は、YF_3相を含まないことから、耐プラズマエロージョン特性については例３と同程度であった。しかしながら、例３と比較して、ＹＯＦや$Y_5O_4F_7$の割合が多いことから、変質層は５ｎｍと小さいものしか観察されず、プラズマにより変質されにくいことがわかった。しかしながら、例４の溶射皮膜は、気孔率が１０％と高いためか、耐発塵性についてはＣと、例２～３と同程度であった。

【０１１３】

例５の溶射用材料は、組成が$Y_5O_4F_7$で示されるイットリウムオキシフッ化物の粉体である。この溶射用材料は$Y_5O_4F_7$の単相からなり、混晶は形成していないが、原料粉末が溶融一体化されているため累積細孔容積が著しく低いことが確認できた。その結果、$Y_5O_4F_7$相およびＹＯＦ相を高い割合で含む溶射皮膜を形成できることがわかった。また、溶射用材料の組成は例４と同じであるにもかかわらず、溶射皮膜中に形成されるＹＯＦの量が増大され、Y_2O_3に酸化される割合が減少することが確認された。また、溶射皮膜の気孔率も８％と若干低減されることがわかった（図５参照）。この例５の溶射皮膜は、耐プラズマエロージョン特性は例２と同程度まで大きくなったものの、変質層の大きさは５ｎｍと小さく、耐発塵性についてはＢと低く抑えられることがわかった。

【０１１４】

例６の溶射用材料は、イットリウムオキシフッ化物の粉体である。この溶射用材料は原料粉末が溶融一体化されているため累積細孔容積が著しく低いことが確認できた。また、ＸＲＤ分析の結果、例６の溶射用材料は、$Y_5O_4F_7$とYF_3との混晶を含むことがわかった。混晶における$Y_5O_4F_7$とYF_3との固溶率は、８０：２０であることが確認された。この例６の溶射用材料は、溶射皮膜の大部分が$Y_5O_4F_7$により形成されるこ

とがわかった。また、溶射皮膜中にY_2O_3が少量含まれるものの、その他はＹＯＦであり、概ねイットリウムオキシフッ化物から構成されることが確認された。また、ＸＰＳ分析の結果、例６の溶射皮膜自体にも混晶が含まれることがわかった。この溶射皮膜は、例４および５に比べて溶射によるフッ素の揮発が抑制されているため、気孔率が５％と大幅に低く緻密な溶射皮膜が形成されたことがわかった。これは、例６の溶射用材料が混晶を含み、Y_2O_3への酸化分解が抑制されたことによるものと考えられる。なお、例６の溶射皮膜は、耐プラズマエロージョン特性については例３～４と同程度であったが、プラズマを照射しても変質層の形成は認められず、耐発塵性がＡと微小なパーティクルの発生量が極めて低く抑えられることがわかった。

【０１１５】

例７および例８の溶射用材料は、イットリウムオキシフッ化物の粉体である。これらの溶射用材料も、原料粉末が溶融一体化されているために累積細孔容積が著しく低い。ＸＲＤ分析の結果、これらの溶射用材料は、$Y_5O_4F_7$とYF_3との混晶を含み、混晶における$Y_5O_4F_7$とYF_3との固溶率は、例７の溶射用材料で５６：４４、例８の溶射用材料で２８：７２であることが確認された。例６～８の比較から、これら混晶を含む溶射用材料を溶射すると、YF_3の固溶率が高くなるほど、溶射皮膜に含まれる$Y_5O_4F_7$の割合が増大されることが確認された。また、YF_3の固溶率が高くなることで、溶射皮膜の気孔率も低減されることが確認された。図６は、例８の溶射皮膜の断面像である。図５に示された例５の溶射皮膜（気孔率８％）と比較すると明らかなように、極めて緻密な溶射皮膜が形成されていることが確認できた。

【０１１６】

また例８では、溶射用材料中に占める$Y_5O_4F_7$相の組成割合よりも、溶射皮膜中に含まれる$Y_5O_4F_7$相の割合の方が高い。さらに、例６に比べてYF_3の固溶率の高い例７および例８の溶射用材料を用いることで、溶射皮膜中にY_2O_3が形成されなくなることがわかる。これらのことから、溶射用材料に含まれる混晶が、溶射環境によって$Y_5O_4F_7$やＹＯＦへと分解されることが確認できた。つまり、混晶が分解される場合、混晶の組成が徐々に変化されてゆき、さらに酸化が進むと混晶を構成する$Y_5O_4F_7$として析出すること、また、$Y_5O_4F_7$は酸化されるときに一旦よりフッ素の割合の少ないＹＯＦを経由してから分解されること、によるものと考えられる。例６、例７および８の溶射皮膜は、耐プラズマエロージョン特性は同等であり、いずれも変質層の形成は認められず、耐発塵性もＡ～Ｂと良好な結果であった。例８の溶射皮膜の発塵性がＢとなったのは、Ｙ，Ｏ，Ｆの組成がYF_3に近づいたためであると考えられる。

【０１１７】

なお、例６＊～８＊の溶射用材料は、造粒粒子の形態を有している。しかしながら、ＸＲＤの分析結果から例６～８と同じ組成の混晶をそれぞれ含むことが確認された。その結果、この例６＊～８＊の溶射用材料を溶射して得られる溶射皮膜中にはY_2O_3が形成されず、混晶を含むために顆粒の形態であっても溶射中の溶射用材料の酸化物への分解が抑制されることが確認された。しかしながら、溶射用材料が顆粒の形態であるため溶射皮膜中には未溶融粒子の存在が確認され、その結果、溶射皮膜は気孔率がやや高くなり、例６～８の溶射皮膜と比較すると耐プラズマエロージョン特性および発塵性が劣ってしまうことがわかった。しかしながら、耐プラズマエロージョン特性および発塵性ともに、参考例および例１～４の溶射皮膜に比べて優れており、溶射用材料が混晶を含むことで溶射中の材料劣化を抑制し、良質な溶射皮膜を形成できることが確認できた。

【０１１８】

［実施形態２］

上記実施形態１で用意した例５，６，７の溶射用材料を用い、異なる溶射条件にて溶射したときに得られる溶射皮膜の特性について調べた。

すなわち、例５Ａでは、例５の溶射用材料を用い、市販のプラズマ溶射装置「ＳＧ－１００」（Praxair Surface Technologies社製）にて、アルゴンガス１００ｐｓｉ（０．６９ＭＰａ），ヘリウムガス１１０ｐｓｉ（０．７６ＭＰａ）の混合ガスを溶射用ガスとし

て用い、電圧４１．６Ｖ，電流９００Ａの条件にて高速溶射することにより溶射皮膜を形成した。

【０１１９】

また、例５Ｂでは、例５の溶射用材料を用い、市販のプラズマ溶射装置「Ｆ４」（Sulzer Mteco社製）にて、アルゴンガス５０ＮＬＰＭ，水素ガス１０ＮＬＰＭの混合ガスを溶射用ガスとして用い、電圧７０Ｖ，電流６００Ａの条件にて溶射することにより溶射皮膜を形成した。

例５Ｃでは、例５Ｂと同様にし、溶射装置のプラズマ発生条件を、電圧７０Ｖ，電流６００Ａとすることにより溶射皮膜を形成した。

【０１２０】

例６Ａでは、例６の溶射用材料を用い、例５Ａと同様の溶射条件にて高速溶射することにより溶射皮膜を形成した。

例６Ｂでは、例６の溶射用材料を用い、例５Ｂと同様の溶射条件にて溶射することにより溶射皮膜を形成した。

例７Ａでは、例７の溶射用材料を用い、例５Ｂと同様の溶射条件にて溶射することにより溶射皮膜を形成した。

【０１２１】

このようにして得られた溶射皮膜の特性について調べ、その結果を表３に示した。表３の各欄の内容は、表２と共通である。

【０１２２】

【表３】

表　３

例			5	5A	5B	5C	6	6A	6B	7	7A
溶射用材料	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	
	モル比/固溶率 [mol%]	Y5O4F7	100				80			56	
		YOF	0				0			0	
		YF3	0				20			44	
		Y2O3	0				0			0	
	粒度分布 [μm]	<20(%)	10				16			23	
		D10	20				18			15	
		D50	31				30			28	
		D90	50				51			51	
	累積細孔容積 (r≦1μm, cm^3/g)		<0.01				<0.01			<0.01	
	粉末タイプ		溶　融				溶　融			溶　融	
溶射方法	溶射機 溶射方法		SG-100	SG-100 高速	F4	F4 高出力	SG-100	SG-100 高速	F4	SG-100	F4
	溶射ガス		Ar/He	Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2	Ar/He	Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/He	Ar/H2/N2
	シュラウド		無	無	無	無	無	無	無	無	無
溶射皮膜	気孔率[%]		8	12	6	5	4	4	5	3	4
	未溶融粒子の有無		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 Binding Energy(eV)	第1ピーク	158	158.7	159	159	159	159	159	159	159
		第2ピーク	158.7	158	157.3	157.1	無	無	無	無	無
	耐プラ性 (um/hr)		2.4	2.7	2.0	2.5	1.8	1.7	2.0	2.0	2.0
	発塵性		C	C	C	C	A	A＊	A＊	A	A
	変質層 (nm)		5	5	5	5	検出不可	検出不可	検出不可	検出不可	検出不可

【０１２３】

（評価）

まず、例５および５Ｂの比較から、溶射機をＦ４にして溶射ガスを窒素含有ガスに変えることで、$Y_5O_4F_7$の溶融粉からなる溶射用材料は溶射中に組成が大きく変化し、溶射皮膜中に多量のＹＯＦ相と、Y_2O_3相とが検出されることがわかった。しかしながら、例５Ａおよび５Ｃに示されるように、それぞれの溶射装置の出力を高めることで、溶射皮膜の組成の変化はいずれも抑制される傾向にあることが確認できた。なお、例５Ｂの溶射皮膜は、$Y_5O_4F_7$から組成が大きく変化し、ＸＲＤ分析ではY_2O_3相が検出されている。しかしながら、ＸＲＤ分析およびＸＰＳ分析の結果から、例５Ａ～５Ｃの溶射用材料は溶射されることにより溶射皮膜中に混晶を形成しており、プラズマに晒された場合に溶射皮膜に変質層が形成されないことが確認できた。しかしながら、耐プラズマエロージョン特性や変質層の形成の様子については、例５と例５Ａ～５Ｃとの間で大きな違いは見られなかった。

【０１２４】

一方で、例６～６Ｂに示されるように、$Y_5O_4F_7$とYF_3の混晶の溶融粉からなる溶射用材料を用いた場合は、溶射皮膜中に含まれるフッ素量を高く維持して溶射できることがわかった。また、溶射皮膜中にも混晶が含まれることがわかった。例えば、例６Ｂで

は、溶射機をＦ４にして溶射ガスを窒素含有ガスに変えることで溶射用材料の組成が変化し、溶射皮膜中に多量のY_2O_3相が検出されている。しかしながら、ＸＲＤおよびＸＰＳの結果から、このY_2O_3相は$Y_5O_4F_7$等の他の検出相とともに混晶を形成しており、プラズマに晒された場合であっても溶射皮膜に変質層が形成されないことが確認された。さらに、例６～６Ｂの溶射皮膜は、通常の溶射方法（例６）においても、溶射条件を変えた場合（例６Ａ，６Ｂ）と同様に、耐プラズマエロージョン特性と耐発塵性とが極めて良好にとなることがわかった。つまり、溶射用材料が$Y_5O_4F_7$の混晶を含むことで耐プラズマエロージョン特性と耐発塵性とが高いレベルで両立されることがわかった。

このように、例６の溶射用材料は混晶を含むことから酸化分解が好適に抑制され、特殊な溶射条件で溶射を行わなくても、一般的な溶射方法によって十分に高品質な溶射皮膜が得られることがわかった。しかしながら、例６Ａ～６Ｂに示されるように、溶射用材料が混晶を含むとき、溶射条件をさらに変更することで溶射皮膜の変質が抑制され、耐発塵性に極めて優れた溶射皮膜が得られることが確認できた。

【０１２５】

同様のことが、例７と例７Ａとの比較からも確認できる。すなわち、例７Ａでは、溶射機をＦ４にして溶射ガスを窒素含有ガスに変えることで、溶射皮膜中に多量のY_2O_3相が検出されている。しかしながら、このY_2O_3相は$Y_5O_4F_7$相などと混晶を形成しており、プラズマに晒された場合であっても溶射皮膜に変質層が形成され難い構造を実現し得ることが確認された。

【０１２６】

［実施形態３］

実施形態３では、溶射用材料としては、上記実施形態１で用意した例８の溶射用材料（例８ａ，８ｂ，８Ａ，８Ｂ）と、例８の溶射用材料の製造において造粒する造粒粒子の粒径を小さくして得た溶融粉からなる溶射用材料（例８Ｃ，８Ｄ）と、を用い、溶射条件を種々変更して溶射皮膜を形成した。例８ａ，８ｂでは、実施形態２と同様に、溶射装置として市販のプラズマ溶射装置「Ｆ４」（Sulzer Mteco社製）を用い、出力を変化させて溶射を行った。また、例８Ａ～８Ｄでは、溶射装置「Ｆ４」のバレル先端に、金属製のテーバー付円筒形状のシュラウド装置を延設して用いた。このシュラウド装置は、二重管構造で水冷可能に構成されており、円筒上流側と出口との二箇所に不活性ガスを吹き込むためのポートが設けられている。溶射には、溶射用ガスとして、アルゴンガス／水素ガス／窒素ガスの混合ガスを用いて溶射することにより溶射皮膜を形成した。なお、例８Ａ，８Ｃでは、シュラウドガスとしてアルゴン（Ａｒ）ガスを用いた。例８Ｂ，８Ｄでは、シュラウドガスとして窒素（N_2）ガスを用いた。

【０１２７】

このようにして得られた溶射皮膜の特性について調べ、その結果を表４に示した。表４の各欄の内容は、表２と共通である。

【表４】

表　４

例			8	8a	8b	8A	8B	8C	8D
溶射用材料	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	
	モル比/固溶率 [mol%]	Y5O4F7	28					28	
		YOF	0					0	
		YF3	72					72	
		Y2O3	0					0	
	粒度分布 [μm]	<20(%)	21					65	
		D10	16					12	
		D50	27					18	
		D90	45					26	
	累積細孔容積 (r≦1μm, cm^3/g)		<0.01					<0.01	
	粉末タイプ		溶　融					溶　　融	
溶射方法	溶射機 溶射方法		SG-100	F4	F4高出力	F4		F4	
	溶射ガス		Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2		Ar/H2/N2	
	シュラウド		無	無	無	Ar	N2	Ar	N2
溶射皮膜	気孔率[%]		3	3	3	3	3	3	3
	未溶融粒子の有無		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 Binding Energy(eV)	第1ﾋﾟｰｸ	159	159	159	159	159	159	159
		第2ﾋﾟｰｸ	無	無	無	無	無	無	無
	耐プラ性 (um/hr)		2.1	2.2	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1
	発塵性		B	A	A	A	A	B	B
	変質層 (nm)		検出不可	7	8	6	8	6	7

【０１２８】

例８の溶射用材料が混晶を含むことから、溶射装置や溶射条件によらず、全例の溶射皮膜が混晶により構成されることが確認された。また、通常の溶射方法（例８）においても、溶射装置を変えたり（例８ａ、８ｂ）、シュラウド装置を併用したりする場合（例８Ａ～８Ｄ）と同様に、溶射皮膜中に含まれるフッ素量を高く維持して溶射できていることから、気孔率も３％と緻密な溶射皮膜が得られることがわかった。

なお、例８、８ａおよび８ｂの比較から、溶射装置をＳＧ－１００からＦ４へと変更することで、溶射皮膜の組成に酸素が多く導入され$Y_5O_4F_7$の割合が高くなることがわかった。また、溶射装置Ｆ４を高出力条件で用いると、ＸＲＤの結果から比較的酸素リッ

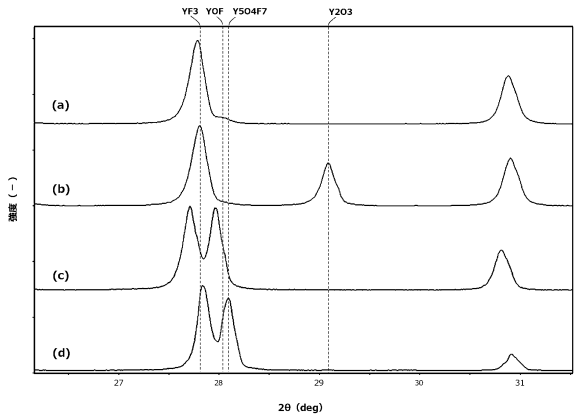
チのＹ－Ｏ－Ｆ相が検出され、溶射皮膜への酸素の導入割合が高くなることが確認された。しかしながら、溶射皮膜は混晶を形成していることから、溶射皮膜がプラズマに晒されたときの耐発塵性が向上されることがわかった。そしてさらに、例８Ａ～８Ｄに示されるように、シュラウド装置を用いてシュラウド溶射にすることで、Ｆ４を用いた場合でも溶射皮膜の酸化が抑制されることが確認できた。なお、例８Ｃ，８Ｄは粒度が細かい溶射用材料であり、通常は溶射による酸化が促進される。しかしながら、例８Ｃ，８Ｄではシュラウド溶射を採用していることにより、耐発塵性は若干劣るものの、耐プラズマエロージョン特性等は良好な溶射皮膜が形成できることがわかった。なお、溶射用材料の粒度によらず、シュラウドガスとしては、窒素ガスよりもＡｒガスを用いた方が、溶射皮膜がプラズマに晒されたときに変質層が形成され難く、耐発塵性に優れた溶射皮膜を形成できることがわかる。

【０１２９】

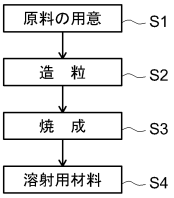
以上のことから、ここに開示される溶射用材料は、希土類元素酸化物を含まず、また溶射慣用において酸化され難いことが確認された。かかる酸化の抑制効果は、溶射方法によらず、一般的な溶射によっても、酸化が抑制されることがわかった。これにより、溶射皮膜中の希土類元素酸化物の含有を抑制することができ、希土類元素オキシフッ化物を主体とする溶射皮膜を形成することができる。このことにより、耐プラズマエロージョン特性と耐発塵性とを兼ね備えた、溶射皮膜および溶射皮膜付部材が提供される。

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

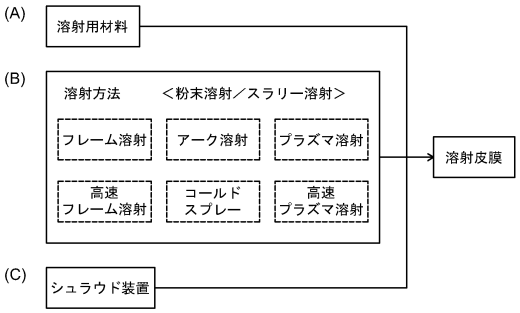
【図１】



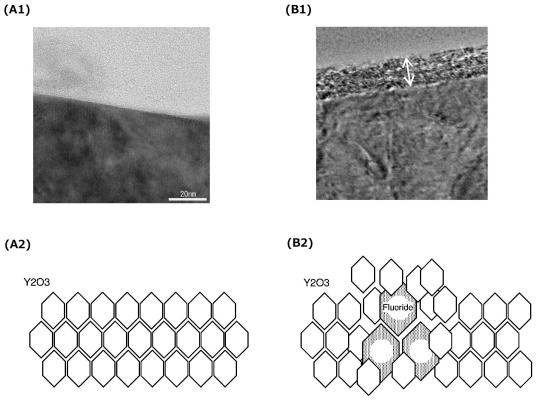
【図２】



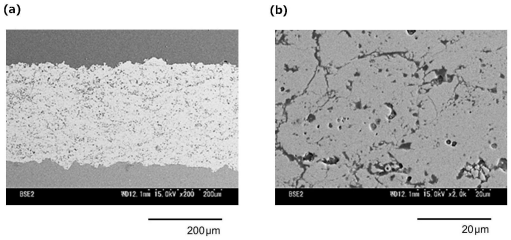
【図３】



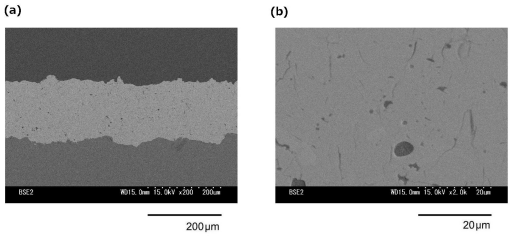
【図４】



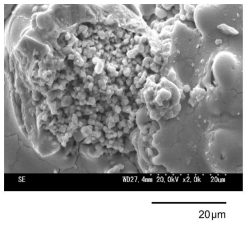
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(72)発明者　長山　将之
宮城県黒川郡大和町テクノヒルズ１番　東京エレクトロン宮城株式会社内
(72)発明者　伊部　博之
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１　株式会社フジミインコーポレーテッド内
(72)発明者　益田　敬也
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目１番地１　株式会社フジミインコーポレーテッド内

審査官　祢屋　健太郎

(56)参考文献　特許第５３９６６７２（ＪＰ，Ｂ２）
特開２００３－３２１７６１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１１５６６２（WO，Ａ１）
国際公開第２０１４／００２５８０（WO，Ａ１）
特許第５９１１０３６（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ　　４／００－６／００