

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012454 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 4/10 (2016.01) *C23C 4/134* (2016.01)
C01F 17/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025117

(22) 国際出願日: 2017年7月10日(10.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-139090 2016年7月14日(14.07.2016) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京
都千代田区大手町二丁目6番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高井 康 (TAKAI Yasushi); 〒9158515 福
井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学
工業株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 浜谷
典明 (HAMAYA Noriaki); 〒9158515 福井県越
前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株
式会社 武生工場内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務
所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION
EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都
中央区銀座二丁目16番12号 銀座
大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** SLURRY FOR SUSPENSION PLASMA SPRAYING, METHOD FOR FORMING RARE EARTH ACID
FLUORIDE SPRAYED FILM, AND SPRAYING MEMBER

(54) 発明の名称: サスペンションプラズマ溶射用スラリー、希土類酸フッ化物
溶射膜の形成方法及び溶射部材

(57) **Abstract:** Provided is a slurry for suspension plasma spraying, which is a spray material used for suspension plasma
spraying in an atmosphere including an oxygen-containing gas, contains 5-40 mass% of rare earth fluoride particles having
a maximum particle diameter (D100) of 12 μm or less, and contains one or more types of solvent selected from among water
and organic solvents. A rare earth acid fluoride-containing sprayed film, in which process shift and particle generation
hardly occur, can be stably formed on a base material by carrying out suspension plasma spraying in an atmosphere
including an oxygen-containing gas. A spraying member provided with this sprayed film exhibits excellent corrosion
resistance to halogen-based gas plasma.

(57) 要約: 酸素を含有するガスを含む雰囲気下でのサスペンションプラズマ溶射に用いられる溶射材料で
あって、最大粒子径 (D100) が 12 μm 以下の希土類酸フッ化物粒子を 5 質量%以上 40 質量%以下含
有し、水及び有機溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上を溶媒とするサスペンションプラズマ溶射用スラ
リー。基材上に、プロセスシフトや、パーティクルの発生が少ない希土類酸フッ化物を含む溶射膜を、酸
素を含有するガスを含む雰囲気下で、サスペンションプラズマ溶射により、安定して形成することができ
る。この溶射膜を備える溶射部材は、ハロゲン系ガスプラズマに対する耐食性に優れている。

WO 2018/012454 A1

明 細 書

発明の名称：

サスペンションプラズマ溶射用スラリー、希土類酸フッ化物溶射膜の形成方法及び溶射部材

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造におけるエッチング工程などにおいてハロゲン系ガスプラズマ雰囲気曝される部材などとして好適な溶射部材、その製造に用いられるサスペンションプラズマ溶射用スラリー、及び該スラリーを用いた希土類酸フッ化物溶射膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造においては、エッチング工程（エッチャー工程）において、腐食性が高いハロゲン系ガスプラズマ雰囲気中で処理される。金属アルミニウム又は酸化アルミニウムなどのセラミックスの表面に、酸化イットリウム（特許文献1：特開2002-080954号公報、特許文献2：特開2007-308794号公報）や、フッ化イットリウム（特許文献3：特開2002-115040号公報、特許文献4：特開2004-197181号公報）を大気圧プラズマ溶射することで、これらの膜を成膜した部材が、耐腐食性に優れたものとなることが知られており、エッチング装置（エッチャー）のハロゲン系ガスプラズマに触れる部分には、そのような溶射部材が採用されている。半導体製品の製造工程で用いられるハロゲン系腐食ガスには、フッ素系ガスとしては、 SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 ClF_3 、 HF などが、また、塩素系ガスとしては、 Cl_2 、 BCl_3 、 HCl などが用いられる。

[0003] 酸化イットリウムをプラズマ溶射して製造する酸化イットリウム成膜部材は、技術的な問題が少なく、早くから半導体用溶射部材として実用化されている。しかし、酸化イットリウムの成膜部材には、エッチング工程のプロセス初期に、最表面の酸化イットリウムがフッ化物に反応し、エッチング装置内のフッ素ガス濃度が変化して、エッチング工程が安定しないという問題が

ある。この問題は、プロセスシフトと呼ばれる。

[0004] この問題に対応するため、フッ化イットリウムの成膜部材を採用することが検討されている。しかし、フッ化イットリウムは、酸化イットリウムと比べて、僅かながらハロゲン系ガスプラズマ雰囲気での耐食性が低い傾向にある。また、フッ化イットリウム溶射膜は酸化イットリウム溶射膜と比べて、表面のヒビが多く、パーティクルの発生が多いという問題もある。

[0005] そこで、溶射材料として、酸化イットリウムとフッ化イットリウムの両方の性質をもつオキシフッ化イットリウムが着目され、近年では、オキシフッ化イットリウムを用いる検討がなされ始めている（特許文献5：特開2014-009361号公報）。しかし、オキシフッ化イットリウム成膜部材は、オキシフッ化イットリウムを溶射材料として大気プラズマ溶射する際、酸化によってフッ素が減少し酸素が増加し、組成がずれて、酸化イットリウムを生成してしまうため、溶射膜をオキシフッ化イットリウムとして安定して成膜することが難しい。

[0006] 一方、溶射材料を固体のまま供給するプラズマ溶射（以下、単に、プラズマ溶射と呼ぶ）に代わる成膜技術として、サスペンションプラズマ溶射（SPS）が開発された。サスペンションプラズマ溶射は、溶射材料をスラリーで供給する方法であり、プラズマ溶射と比べて、表面のヒビが少ない溶射膜を成膜できるという特徴がある。サスペンションプラズマ溶射による溶射部材は、半導体製造用エッチング装置やCVD装置のハロゲン系ガスプラズマに接触する部材への適用が検討されている。例えば、酸化イットリウムのスラリー材料（特許文献6：特開2010-150617号公報）やオキシフッ化イットリウムのスラリー材料（特許文献7：国際公開第2015/019673号）を用いたサスペンションプラズマ溶射が提案されている。しかし、オキシフッ化イットリウムのスラリー材料を用いた場合も、サスペンションプラズマ溶射であっても、プラズマ溶射同様、溶射膜をオキシフッ化イットリウムとして安定して成膜することは難しい。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2002-080954号公報
特許文献2：特開2007-308794号公報
特許文献3：特開2002-115040号公報
特許文献4：特開2004-197181号公報
特許文献5：特開2014-009361号公報
特許文献6：特開2010-150617号公報
特許文献7：国際公開第2015/019673号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、酸化イットリウム溶射膜やフッ化イットリウム溶射膜と比べて、プロセスシフトや、パーティクルの発生が少ない希土類酸フッ化物溶射膜を得るため、サスペンションプラズマ溶射で希土類酸フッ化物溶射膜を安定して成膜できるサスペンションプラズマ溶射用スラリー、スラリーを用いた希土類酸フッ化物溶射膜の形成方法、及びスラリーを用いたサスペンションプラズマ溶射により好適に製造される溶射部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、最大粒子径（D100）が $12\mu\text{m}$ 以下の希土類フッ化物粒子を5質量%以上40質量%以下含有し、水及び有機溶媒から選ばれる1種又は2種以上を溶媒とするスラリーを溶射材料として、酸素を含有するガスを含む雰囲気下でサスペンションプラズマ溶射により溶射膜を形成することにより、プロセスシフトや、パーティクルの発生が少ない希土類酸フッ化物を含む溶射膜を安定して形成することができ、基材上に、このようなスラリーを用いて形成した溶射膜を備える溶射部材が、希土類酸フッ化物を含み、ハロゲン系ガスプラズマに対する耐食性に優れたものであることを見出し、本発明をなすに至った

。

[0010] 従って、本発明は、下記のサスペンションプラズマ溶射用スラリー、希土類酸フッ化物溶射膜の形成方法及び溶射部材を提供する。

[1] 酸素を含有するガスを含む雰囲気下でのサスペンションプラズマ溶射に用いられる溶射材料であって、最大粒子径 (D_{100}) が $12\mu\text{m}$ 以下の希土類酸フッ化物粒子を 5 質量%以上 40 質量%以下含有し、水及び有機溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上を溶媒とすることを特徴とするサスペンションプラズマ溶射用スラリー。

[2] 更に、有機化合物からなる凝集防止剤を 3 質量%以下含有することを特徴とする [1] 記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。

[3] 更に、希土類酸化物、希土類水酸化物及び希土類炭酸塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上の微粒子添加剤を 5 質量%以下含有することを特徴とする [1] 又は [2] 記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。

[4] 希土類元素が、イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、イッテルビウム (Yb) 及びルテチウム (Lu) から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする [1] 乃至 [3] のいずれかに記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。

[5] 上記サスペンションプラズマ溶射が、大気サスペンションプラズマ溶射であることを特徴とする [1] 乃至 [4] のいずれかに記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。

[6] 基材上に、[1] 乃至 [4] のいずれかに記載のスラリーを溶射材料とし、酸素を含有するガスを含む雰囲気下で、サスペンションプラズマ溶射により溶射膜を形成する工程を含むことを特徴とする希土類酸フッ化物溶射膜の形成方法。

[7] 上記サスペンションプラズマ溶射が、大気サスペンションプラズマ溶射であることを特徴とする [6] 記載の形成方法。

[8] 上記溶射膜が、希土類酸フッ化物を主相として含むことを特徴とする [6] 又は [7] 記載の形成方法。

〔 9 〕 上記希土類酸フッ化物が、 ReOF 、 $\text{Re}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Re}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 及び $\text{Re}_7\text{O}_6\text{F}_9$ （ Re は希土類元素を表す）から選ばれる1種又は2種以上の希土類酸フッ化物を含むことを特徴とする〔 6 〕乃至〔 8 〕のいずれかに記載の形成方法。

〔 1 0 〕 上記溶射膜が、希土類酸フッ化物と希土類酸化物と希土類フッ化物との混合物であることを特徴とする〔 6 〕乃至〔 9 〕のいずれかに記載の形成方法。

〔 1 1 〕 溶射膜が形成される基材と、希土類酸フッ化物を主相として含む溶射膜とを備えることを特徴とする溶射部材。

〔 1 2 〕 希土類元素が、イットリウム（ Y ）、ガドリニウム（ Gd ）、ホルミウム（ Ho ）、エルビウム（ Er ）、イッテルビウム（ Yb ）及びルテチウム（ Lu ）から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする〔 1 1 〕記載の溶射部材。

〔 1 3 〕 上記希土類酸フッ化物が、 ReOF 、 $\text{Re}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Re}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 及び $\text{Re}_7\text{O}_6\text{F}_9$ （ Re は希土類元素を表す）から選ばれる1種又は2種以上の希土類酸フッ化物を含むことを特徴とする〔 1 1 〕又は〔 1 2 〕記載の溶射部材。

〔 1 4 〕 上記溶射膜が、希土類酸フッ化物と希土類酸化物と希土類フッ化物との混合物であることを特徴とする〔 1 1 〕乃至〔 1 3 〕のいずれかに記載の溶射部材。

〔 1 5 〕 上記溶射膜の厚さが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする〔 1 1 〕乃至〔 1 4 〕のいずれかに記載の溶射部材。

〔 1 6 〕 上記溶射膜の気孔率が1%以下であることを特徴とする〔 1 1 〕乃至〔 1 5 〕のいずれかに記載の溶射部材。

発明の効果

〔0011〕 本発明のサスペンションプラズマ溶射用スラリーを用いることにより、基材上に、プロセスシフトや、パーティクルの発生が少ない希土類酸フッ化物を含む溶射膜を、酸素を含有するガスを含む雰囲気下で、サスペンションプ

ラズマ溶射により、安定して形成することができる。この溶射膜を備える溶射部材は、ハロゲン系ガスプラズマに対する耐食性に優れている。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について、更に詳細に説明する。

本発明のスラリーは、酸素を含有するガスを含む雰囲気下でのサスペンションプラズマ溶射、特に、大気雰囲気下でプラズマを形成する大気サスペンションプラズマ溶射に好適に用いられる。本発明においては、プラズマが形成される周囲の雰囲気ガスが、大気の場合を、大気サスペンションプラズマ溶射と呼ぶ。また、プラズマが形成される場の圧力は、大気圧下などの常圧の他、加圧下、減圧下であってもよい。

[0013] 本発明のサスペンションプラズマ溶射用スラリーは、酸素を含有するガスを含む雰囲気下で、サスペンションプラズマ溶射により、希土類酸フッ化物を含む溶射膜、特に希土類酸フッ化物を主相とする溶射膜を、安定して形成することができるものである。希土類フッ化物を、大気雰囲気下でプラズマ溶射すると、溶射膜の酸素濃度（酸素含有率）が増える一方、フッ素濃度（フッ素含有率）は減少する。このような希土類フッ化物の酸化により、希土類フッ化物から希土類酸フッ化物を含む溶射膜を形成することができるが、得られる溶射膜は、酸化の程度が低すぎる場合は、希土類フッ化物の特性が優位となってしまう一方、酸化の程度が高すぎる場合は、希土類酸化物の特性が優位となってしまう。

[0014] 本発明では、上述した希土類フッ化物の酸化によって、希土類酸フッ化物を含む溶射膜を得るために、サスペンションプラズマ溶射において供給するスラリーを、最大粒子径（ D_{100} （体積基準））が $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下の希土類フッ化物粒子を溶媒に分散させたスラリーとする。溶射材料を固体のまま供給するプラズマ溶射では、一般に、平均粒径（ D_{50} ）が $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の粒子をプラズマ炎に供給して粒子を溶融させて、溶射膜を形成する。プラズマ溶射の場合は、粒径が小さすぎると、粒子が飛散してプラズマ炎に入らず、粒径が大きすぎると、プラズマ炎から落下し、溶融しないため、このよう

な粒径のものが用いられる。

[0015] 一方、本発明においては、大気サスペンションプラズマ溶射などの、酸素を含有するガスを含む雰囲気下でのサスペンションプラズマ溶射において、溶射材料の粒子又はそれが溶融した液滴を酸化させるが、酸化は粒子又は液滴の表面から進行するため、希土類フッ化物を酸化させるためには、上述したプラズマ溶射で用いられるような大粒子では、プラズマ内での滞留時間を長くする必要が生じる。しかし、滞留時間を長くすると、プラズマ炎からの落下につながり、粒子又は液滴同士の結合も進行するため、プラズマ炎から落下する確率が高くなる。そのため、大粒径の粒子では、酸化の程度と溶射状態とを同時に制御することが困難である。

[0016] これに対して、本発明では、上述した大気雰囲気下における酸化を考慮し、最大粒子径（ D_{100} ）が $12\mu\text{m}$ 以下の希土類フッ化物粒子を用いる。このような比較的小粒径の希土類フッ化物粒子を、水及び有機溶媒から選ばれる1種又は2種以上を分散媒とするスラリーとして、酸素を含有するガスを含む雰囲気下、特に大気雰囲気下でサスペンションプラズマ溶射することにより、酸化の程度を、希土類酸フッ化物の特性が効果的に発揮される酸素含有率、例えば、原料希土類フッ化物粒子の酸素含有率（質量%）と比較して、プラズマを通過することによって燃焼したり、揮発したりせずに、原料希土類フッ化物と共に溶射膜を形成する無機成分（例えば、後述する微粒子添加剤など）を除いた原料希土類フッ化物ベース（以下、単に原料希土類フッ化物ベースという）で、酸素含有率が1質量%（+1ポイント）以上、特に2質量%（+2ポイント）以上で、5質量%（+5ポイント）以下、特に4質量%（+4ポイント）以下、とりわけ3質量%（+3ポイント）以下増加した溶射膜を、制御性よく形成することができる。

[0017] 溶媒が水を含む場合、溶媒である水がフッ化物の酸化に寄与するので、例えば、スラリー中の希土類フッ化物粒子の酸素含有率が2質量%であれば、溶射膜の酸素含有率を、原料希土類フッ化物ベースの酸素含有率で3質量%以上、特に4質量%以上で、7質量%以下、特に6質量%以下、とりわけ5

質量%以下とすることができる。また、スラリー中の希土類フッ化物粒子が、実質的に酸素を含有していないものであれば、溶射膜の酸素含有率を、原料希土類フッ化物ベースの酸素含有率で1質量%以上、特に2質量%以上で、5質量%以下、特に4質量%以下、とりわけ3質量%以下とすることができる。溶媒が有機溶媒のみの場合、有機溶媒は、構成元素中の酸素の割合が水と比べて低いので、酸化の程度が低くなり、例えば、スラリー中の希土類フッ化物粒子の酸素含有率が0.5質量%であれば、溶射膜の酸素含有率を、原料希土類フッ化物ベースの酸素含有率で0.1質量%以上、特に0.3質量%以上で、3質量%以下、特に2質量%以下、とりわけ1質量%以下とすることができる。一方、溶射膜のフッ素含有率は、例えば、原料希土類フッ化物がイットリウムフッ化物であり、スラリーが後述する微粒子添加剤を含まない場合、通常、31.6質量%以上、特に33.5質量%以上で、38質量%以下、特に37質量%以下、とりわけ35質量%以下である。

[0018] 本発明のスラリーに含まれる希土類フッ化物粒子の最大粒子径 (D_{100}) は、 $10\mu\text{m}$ 以下、特に $8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。最大粒子径 (D_{100}) の下限は、通常 $6\mu\text{m}$ 以上である。また、希土類フッ化物粒子の平均粒径 (D_{50} (体積基準)) は、 $1\mu\text{m}$ 以上で、 $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3\mu\text{m}$ 以下が好適である。特に、溶射時のプラズマ印加電力 (溶射電力) が 120kW 以下の場合、希土類フッ化物粒子の平均粒径 (D_{50}) を、 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。更に、希土類フッ化物粒子の比表面積 (BET表面積) は、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下、とりわけ $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。希土類フッ化物粒子の比表面積 (BET表面積) の下限は、特に限定されるものではないが、通常 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

[0019] 希土類フッ化物は、従来公知の方法で製造されたものを用いることができ、例えば、希土類酸化物粉末と、希土類酸化物に対して当量で1.1倍以上の酸性フッ化アンモニウム粉末とを混合し、窒素ガス雰囲気などの酸素のない雰囲気下で、 300°C 以上 800°C 以下で、1時間以上10時間以下焼成

することにより製造することができる。希土類フッ化物は、市販品であってもよい。これらは必要に応じて、ジェットミルなどで粉碎し、空気分級などで分級して、所定の粒径の粒子として用いることができる。

[0020] 原料である希土類フッ化物は、少量であれば酸素の含有は許容される。希土類フッ化物が酸素を含有している場合、その一部が、希土類酸化物や希土類酸フッ化物などで存在していることが考えられるが、本発明で用いられる原料希土類フッ化物のほとんど、例えば90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上、更に好ましくは99質量%以上が、希土類三フッ化物で構成されている点において、原料として希土類酸化物や希土類酸フッ化物を用いる場合とは異なる。原料希土類フッ化物は、実質的に全て（例えば99.9質量%以上）が希土類三フッ化物で構成されていてもよい。希土類フッ化物の酸素含有率は、10質量%以下、特に5質量%以下のものでも使用可能であるが、希土類フッ化物の酸素含有率は、2質量%以下であることが好ましく、特に1質量%以下であることが好ましく、実質的に酸素が含有されていない（例えば、酸素含有率が0.1質量%以下）であってもよい。

[0021] スラリー中の希土類フッ化物粒子の濃度は、5質量%以上40質量%以下とする。この濃度は、20質量%以上が好ましく、また、30質量%以下が好ましい。スラリー中の希土類フッ化物粒子の濃度が5質量%未満では、溶射効率が低く、また、プラズマ中での希土類フッ化物の酸化が進行しすぎるため好ましくない。一方、40質量%を超えると、プラズマ中で安定して液滴を形成することができず、また、プラズマ中での希土類フッ化物の酸化が不足するため好ましくない。

[0022] スラリーを構成する他の必須成分である溶媒としては、水及び有機溶媒から選ばれる1種又は2種以上を用いる。溶媒は、水は単独で用いても、有機溶媒と混合して用いても、有機溶媒単独で用いてもよい。スラリー中の原料希土類フッ化物粒子の酸素含有率に対して、溶射膜の酸素含有率をより高めたいときには、水系のスラリーがよく、溶射膜の酸素含有率の増大を抑えた

いときには、有機溶媒のスラリーが好ましい。有機溶媒としては、有害性や環境への影響を考慮して選択することが好ましく、例えば、アルコール、エーテル、エステル、ケトンなどが挙げられる。より具体的には、炭素数が2～6の一価又は二価のアルコール、エチルセロソルブ等の炭素数が3～8のエーテル、ジメチルジグリコール（DMDG）等の炭素数が4～8のグリコールエーテル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等の炭素数が4～8のグリコールエステル、イソホロン等の炭素数が6～9の環状ケトンなどが好ましい。有機溶媒は、燃焼性や安全性の観点から、水と混合できる水溶性有機溶媒が特に好適である。

[0023] 溶媒が水の場合は、プラズマが低温であると、水の蒸発に熱量が奪われてしまい、液滴を形成できない場合があるが、溶媒が有機溶媒であれば、その燃焼により熱量を補うことができる。そのため溶射時のプラズマ印加電力（溶射電力）が高い場合、例えば100kW以上の場合は、安全性の観点から水のみを用いることが有利であり、溶射電力が低い場合、例えば100kW未満、特に50kW未満の場合は、上記観点から有機溶媒のみを用いることが有利である。また、溶射電力が50kW以上100kW未満の場合は、水と有機溶媒との混合物を用いてもよい。

[0024] 本発明のスラリーには、希土類フッ化物粒子の凝集を防ぐため、有機化合物、特に水溶性有機化合物からなる凝集防止剤を含んでいてもよい。凝集防止剤としては、界面活性剤などが好適である。希土類フッ化物は、ゼータ電位が+に帯電しているので、アニオン界面活性剤が好ましく、特に、ポリエチレンイミン系のアニオン界面活性剤、ポリカルボン酸型高分子系のアニオン界面活性剤などを用いることが好ましい。溶媒が水を含むものの場合は、アニオン界面活性剤が好ましいが、溶媒が有機溶媒のみの場合は、ノニオン界面活性剤を用いることもできる。スラリー中の凝集防止剤の濃度は、3質量%以下、特に1質量%以下が好ましく、0.01質量%以上、特に0.03質量%以上がより好ましい。

[0025] 本発明のスラリーは、希土類酸化物、希土類水酸化物及び希土類炭酸塩か

ら選ばれる1種又は2種以上の微粒子添加剤を含んでいてもよい。微粒子添加剤を添加することでも、希土類フッ化物粒子の凝集防止や沈降防止の効果が得られる。微粒子添加剤の平均粒径（D50（体積基準））は、希土類フッ化物粒子の平均粒径（D50（体積基準））の1/10以下が好ましい。スラリー中の微粒子添加剤の濃度は、5質量%以下、特に4質量%以下が好ましく、0.1質量%以上、特に2質量%以上がより好ましい。

[0026] スラリーは、所定量の希土類フッ化物と、溶媒と、必要に応じて凝集防止剤、微粒子添加剤などの他の成分を混合することにより、製造することができる。特に、希土類フッ化物や微粒子添加剤などの固体成分を過度に粉砕しないようにするためには、例えば、樹脂製ボールミルと樹脂製ボール（例えば10mmφ以上）とを用いることが好ましい。この場合、混合時間は、例えば1時間以上6時間以下とすることができる。更に、凝集した粒子の解砕と、混入物の除去のためには、混合後のスラリーを、500メッシュ（目開き25μm）以下の篩に通すことが有効である。

[0027] 半導体製造装置用部材などに適用される溶射部材は、基材上に、上述したスラリーを溶射材料とし、酸素を含有するガスを含む雰囲気下で、サスペンションプラズマ溶射により溶射膜を形成することにより製造することができる。このような方法により、基材上に、希土類酸フッ化物溶射膜を形成することができる。

[0028] 基材としては、ステンレス、アルミニウム、ニッケル、クロム、亜鉛及びそれらの合金、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素及び石英ガラスなどから選ばれ、溶射部材の用途、例えば、半導体製造装置用の溶射部材として好適な基材が選択される。溶射の雰囲気、即ち、プラズマを取り囲む雰囲気は、希土類フッ化物を酸化させる必要があるため、酸素を含有するガスを含む雰囲気とする。酸素を含有するガスを含む雰囲気としては、酸素ガス雰囲気、酸素ガスと、アルゴンガスなどの希ガス及び／又は窒素ガスとの混合ガス雰囲気などが挙げられ、典型的には、大気雰囲気が挙げられる。また、大気雰囲気は、大気と、アルゴンガスなどの希ガス及び／又は窒素

ガスとの混合ガス雰囲気であってもよい。

[0029] プラズマを形成するためのプラズマガスは、アルゴンガス、水素ガス、ヘリウムガス、窒素ガスから選択される少なくとも2種類以上を組み合わせた混合ガスであることが好ましく、特に、アルゴンガス及び窒素ガスの2種の混合ガス、アルゴンガス、水素ガス及び窒素ガスの3種の混合ガス、又はアルゴンガス、水素ガス、ヘリウムガス及び窒素ガスの4種の混合ガスが好適である。

[0030] 溶射操作として具体的には、例えば、まず、スラリー供給装置に希土類フッ化物粒子を含むスラリーを充填し、配管（パウダーホース）を用いてキャリアガス（通常、アルゴンガス）により、プラズマ溶射ガン先端部まで希土類フッ化物粒子を含むスラリーを供給する。配管は内径が2～6 mm ϕ のものが好ましい。この配管のいずれか、例えば、配管へのスラリー供給口には、500メッシュ（目開き25 μ m）以下の篩を設けることで、配管やプラズマ溶射ガンでの詰まりを防止することができる。この篩の目開きは、スラリー中の希土類フッ化物粒子の最大粒子径（D100）の2倍程度の大きさが、スラリーを安定して供給できるため好ましい。

[0031] プラズマ溶射ガンからプラズマ炎の中にスラリーを液滴で噴霧して、パウダー、即ち、希土類フッ化物粒子を連続供給することで、希土類フッ化物が溶けて液化し、プラズマジェットの中で液状フレイム化する。サスペンションプラズマ溶射では、プラズマ炎内で溶媒が蒸発するため、本発明のスラリーを用いることにより、溶射材料を固体のまま供給するプラズマ溶射ではできなかった細かい粒子を溶融させることができ、また、粗い粒子がないので、大きさが一定に揃った液滴とすることができる。そして、基材に液状フレイムを接触させることにより、溶融した希土類フッ化物が基材表面に付着し、固化して堆積する。この際、溶融前の希土類フッ化物、溶融した希土類フッ化物、及び基材上に堆積した希土類フッ化物が、各段階で酸化して、希土類酸フッ化物となる。希土類酸フッ化物溶射膜は、自動機械（ロボット）や人間の手を使って、液化フレイムを基材表面に沿って左右又は上下に動かし

ながら、基板表面上の所定の範囲を走査することによって形成することができる。溶射膜の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0032] サスペンションプラズマ溶射における、溶射距離、電流値、電圧値、ガス種類、ガス供給量などの溶射条件に、特に制限はなく、従来公知の条件を適用することができ、基材、希土類フッ化物粒子を含むスラリー、得られる溶射部材の用途などに応じて、適宜設定すればよい。また、基材上に希土類酸フッ化物溶射膜を形成する前に、予め、例えば、厚さが $50\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 程度の希土類酸化物の層を、下地膜として、例えば常圧での、大気プラズマ溶射、大気サスペンションプラズマ溶射などで形成した後、希土類酸フッ化物溶射膜を形成してもよい。

[0033] 本発明のスラリーを用いたサスペンションプラズマ溶射により、希土類酸フッ化物を含む溶射膜、特に、希土類酸フッ化物を主相として含む溶射膜を形成することができ、基材上に、このような溶射膜を備える溶射部材を製造することができる。この希土類酸フッ化物には、 ReOF 、 $\text{Re}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Re}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 及び $\text{Re}_7\text{O}_6\text{F}_9$ （ Re は希土類元素を表す）から選ばれる1種又は2種以上の希土類酸フッ化物が含まれていることが好ましい。溶射膜には、希土類酸フッ化物以外が含まれていてもよく、例えば、希土類酸フッ化物以外に、希土類酸化物及び／又は希土類フッ化物を含んでいてもよい。この場合、溶射膜は、希土類酸フッ化物と希土類酸化物と希土類フッ化物との混合物であることが特に好ましい。希土類酸フッ化物が主相である溶射膜は、例えば、溶射膜のX線回折（XRD）において、溶射膜を構成する結晶相の各相の最大ピークの和に対して、希土類酸フッ化物に帰属するピーク相の最大ピークの和が50%以上、特に60%以上であるものとすることができ、特に、最大ピークが希土類酸フッ化物に帰属するピークであることが好ましい。更に、本発明のスラリーを用いたサスペンションプラズマ溶射では、気孔率が1体積%以下、特に0.5体積%以下の緻密な溶射膜を得ることができる。

[0034] 本発明において、スラリーに含まれる希土類酸フッ化物、希土類酸化物、

希土類水酸化物、希土類炭酸塩などにおける希土類元素、及び溶射膜を構成する ReOF 、 $\text{Re}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Re}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 、 $\text{Re}_7\text{O}_6\text{F}_9$ (Re は希土類元素を表す)などの希土類酸フッ化物、更には、溶射膜に希土類酸フッ化物と共に含まれていてもよい希土類酸化物、希土類フッ化物などにおける希土類元素としては、イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、イッテルビウム (Yb) 及びルテチウム (Lu) から選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましく、希土類元素として、イットリウム、ガドリニウム、イッテルビウム及びルテチウムのいずれかを含むこと、特に、希土類元素が、イットリウムのみ、又は主成分 (例えば 90 モル%以上) であるイットリウムと、残部のイッテルビウム又はルテチウムとで構成されていることが好ましい。

実施例

[0035] 以下に、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0036] [実施例 1 ～ 7、比較例 1、2]

[実施例 1 ～ 7 の希土類フッ化物粒子及びスラリーの製造]

表 1 又は表 2 に示される希土類フッ化物の希土類元素の組成比で調整し、希土類酸化物 1 kg に対して、酸性フッ化アンモニウム粉末 1.2 kg を混合し、窒素雰囲気中、650℃で、2 時間焼成して、希土類フッ化物を得た。得られた希土類フッ化物は、ジェットミルで粉碎し、空気分級して、表 1 又は表 2 に示される最大粒子径 (D_{100}) の希土類フッ化物粒子とした。得られた希土類フッ化物粒子の粒度分布 (D_{100} 、 D_{50}) 及び BET 比表面積を表 1 又は表 2 に示す。粒度分布はレーザー回折法、BET 比表面積は、(株)マウンテック製、全自動比表面積測定装置 Macsorb HM model-1280 で、各々測定した (以下同じ)。また、得られた粒子の酸素濃度 (酸素含有率) 及びフッ素濃度 (フッ素含有率) を表 1 又は表 2 に示す。酸素濃度は、LECO 社製、THC600 を用いて不活性ガス融解赤外吸収法により、フッ素濃度は、溶解イオンクロマトグラフィ法によ

り、各々分析した（以下同じ）。

[0037] 次に、得られた希土類フッ化物粒子に、表1又は表2に示される凝集防止剤と、微粒子添加剤（実施例3～5のみ）とを加え、更に、表1又は表2に示される溶媒を加え、これらを15mmφのナイロンボールが入ったナイロンポットに入れて約2時間混合し、得られた混合物を目開き500メッシュ（25μm）の篩に通して、希土類フッ化物のスラリーを得た。

[0038] 〔比較例1の酸フッ化イットリウム粒子及びスラリーの製造〕

酸化イットリウム1kgに対して、酸性フッ化アンモニウム粉末1.2kgを混合し、窒素雰囲気中、650℃で、4時間焼成して、酸フッ化イットリウムを得た。得られた酸フッ化イットリウムは、ジェットミルで粉碎し、空気分級して、表1又は表2に示される最大粒子径（D100）の酸フッ化イットリウム粒子とした。得られた酸フッ化イットリウム粒子の粒度分布（D100、D50）を表1又は表2に示す。また、得られた粒子の酸素濃度（酸素含有率）及びフッ素濃度（フッ素含有率）を表1又は表2に示す。

[0039] 次に、得られた酸フッ化イットリウム粒子に、表1又は表2に示される凝集防止剤を加え、更に、表1又は表2に示される溶媒を加え、これらを15mmφのナイロンボールが入ったナイロンポットに入れて約2時間混合し、得られた混合物を目開き500メッシュ（25μm）の篩に通して、酸フッ化イットリウムのスラリーを得た。

[0040] 〔比較例2のフッ化イットリウム粒子の製造〕

酸化イットリウム1kgに対して、酸性フッ化アンモニウム粉末1.2kgを混合し、窒素雰囲気中、650℃で、2時間で焼成して、フッ化イットリウムを得た。得られたフッ化イットリウムは、ジェットミルで粉碎し、バインダーとしてポリビニルアルコール（PVA）を添加してスラリーとし、スプレードライヤーを用いて造粒した後、窒素雰囲気中、700℃で、4時間焼成して、表1又は表2に示される最大粒子径（D100）のフッ化イットリウム粒子とした。得られたフッ化イットリウム粒子の粒度分布（D100、D50）を表1又は表2に示す。また、得られた粒子の酸素濃度（酸素

含有率) 及びフッ素濃度 (フッ素含有率) を表 1 又は表 2 に示す。

[0041] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
希土類フッ化物	(Gd _{0.9} Lu _{0.1})F ₃	YF ₃	(Y _{0.95} Yb _{0.05})F ₃	YF ₃	GdF ₃
スラリー中含有率	25質量%	30質量%	25質量%	25質量%	20質量%
D100 (μm)	11	8	10	9	5
D50 (μm)	3	1.8	2.4	3	1
BET(m ² /g)	1.8	1.7	2.1	2.8	3.8
酸素濃度	0.2質量%	0.3質量%	0.8質量%	1.2質量%	1.8質量%
フッ素濃度	27.0質量%	38.7質量%	39.0質量%	37.7質量%	24.8質量%
凝集防止剤	ポリカルボン酸型 高分子系アニオン 界面活性剤	ポリエチレニン 系アニオン 界面活性剤	ポリエチレニン 系アニオン 界面活性剤	ポリカルボン酸型 高分子系アニオン 界面活性剤	ノニオン 界面活性剤
スラリー中含有率	0.5質量%	0.05質量%	0.5質量%	0.5質量%	1質量%
微粒子添加剤	なし	なし	Y ₂ O ₃	Y(OH) ₃	Gd ₂ O ₃
スラリー中含有率	-	-	3質量%	3質量%	3質量%
D50 (μm)	-	-	0.01	0.01	0.05
溶媒	水:エチルセロソルブ =4:1(vol)	水	水	水:DMDG =4:1(vol)	インホロン

[0042] [表2]

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
希土類フッ化物	YF ₃	YF ₃	YOF	YF ₃
スラリー中含有率	30質量%	30質量%	30質量%	-
D100 (μm)	9	10	10	75
D50 (μm)	2.5	3	1.8	30
BET(m ² /g)	0.8	0.6	-	-
酸素濃度	0.2質量%	0.5質量%	12.5質量%	0.05質量%
フッ素濃度	38.7質量%	38.1質量%	13.3質量%	39.1質量%
凝集防止剤	ポリエチレニン 系アニオン 界面活性剤	ノニオン 界面活性剤	ポリビニル アルコール (PVA)	なし
スラリー中含有率	0.005質量%	0.01質量%	5質量%	-
微粒子添加剤	なし	なし	なし	なし
スラリー中含有率	-	-	-	-
D50 (μm)	-	-	-	-
溶媒	IPA:エチルセロソルブ =3:1(vol)	ブタノール:ブチル セロソルブ:アセチ =2:1(vol)	水	なし

[0043] [溶射膜の形成及び溶射部材の製造]

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 の各々のスラリー又は比較例 2 の粒子を用い、予め常圧下の大気プラズマ溶射により、表面上に厚さ 150 μm の酸化イットリウムの下地膜を形成したアルミニウム基材に、表 3 又は表 4 に示される

条件で、大気プラズマサスペンション溶射（実施例 1 ～ 7 及び比較例 1）又は大気プラズマ溶射（比較例 2）により、表 3 又は 4 に示される膜厚の溶射膜を形成した。実施例 1、4 及び 5 並びに比較例 2 は、エリコンメテコ社の溶射機 *T r i p l e x* にて、実施例 2、3、6 及び 7 並びに比較例 1 は、プログレッシブ社の溶射機 *C I T S* にて溶射を実施した。

[0044] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
溶射方式	サスペンションプラズマ溶射				
電流 (A)	440	440	440	440	480
電圧 (V)	180	230	230	160	100
電力 (kW)	79	101	101	70	48
雰囲気	大気雰囲気、常圧				
プラズマガス	3種	3種	4種	4種	4種
Ar (L/min)	80	150	50	50	100
H ₂ (L/min)	70	60	50	10	10
He (L/min)	0	0	30	10	50
N ₂ (L/min)	120	60	120	80	70
膜厚 (μm)	30	60	50	80	100

[0045] [表4]

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
溶射方式	サスペンションプラズマ溶射			プラズマ溶射
電流 (A)	440	440	440	480
電圧 (V)	230	230	230	100
電力 (kW)	80	80	101	48
雰囲気	大気雰囲気、常圧			
プラズマガス	2種	3種	4種	3種
Ar (L/min)	160	150	80	50
H ₂ (L/min)	0	10	20	10
He (L/min)	0	0	20	0
N ₂ (L/min)	60	50	80	10
膜厚 (μm)	100	100	200	150

[0046] [溶射膜の物性の評価]

得られた溶射部材から溶射膜を削り取り、X線回折法により分析した。得られたX線プロファイルから、得られた各々の溶射膜を構成する相を同定し、それらの最大ピーク強度比を測定した。また、溶射膜の酸素濃度（酸素含有率）は、LECO社製、THC600を用いて不活性ガス融解赤外吸収法により、フッ素濃度（フッ素含有率）は、溶解イオンクロマトグラフィ法に

より、各々分析した。更に、溶射膜の断面の電子顕微鏡写真から画像解析で気孔率を、溶射膜表面の硬度を、（株）アカシ（現（株）ミットヨ）製ビッカース硬度計AVK-C1により、各々測定した。結果を表5又は表6に示す。

[0047] [溶射膜の耐食性の評価]

得られた溶射部材の溶射膜の表面上に、マスキングテープでマスキングした部分と、マスキングテープでマスキングしていない露出部分を形成し、リアクティブイオンプラズマ試験装置にセットして、周波数13.56MHz、プラズマ出力1,000W、エッチングガスCF₄（80vol%）+O₂（20vol%）、流量50sccm、ガス圧50mtorr（6.7Pa）、12時間の条件で、プラズマ耐食性試験を行った。試験後、マスキングテープを剥がし、レーザー顕微鏡を使用して、露出部分とマスキング部分との間の、腐食による高さの差を4点測定して、平均値を高さ変化量として求めることにより、耐食性を評価した。結果を表5又は表6に示す。

[0048] [表5]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
X線回折で検出された相と各相の最大ピークの強度比	Gd ₅ O ₄ F ₇ 1.1 GdOF 0.2 GdF ₃ 0.6 Gd ₂ O ₃ 0.2	Y ₅ O ₄ F ₇ 0.9 YOF 0.2 YF ₃ 0.4 Y ₂ O ₃ 0.1	Y ₅ O ₄ F ₇ 0.6 YOF 0.8 YF ₃ 0.3 Y ₂ O ₃ 0.4	Y ₆ O ₅ F ₈ 0.4 YOF 0.8 YF ₃ 0.2 Y ₂ O ₃ 0.2	Gd ₅ O ₄ F ₇ 0.4 GdOF 0.8 GdF ₃ 0.2 Gd ₂ O ₃ 0.5
酸素濃度	2質量%	3質量%	6質量%	8質量%	10質量%
フッ素濃度	21質量%	33質量%	26質量%	23質量%	7質量%
気孔率(vol%)	0.5	0.2	0.2	0.6	0.8
ビッカース硬度Hv	400	420	380	380	360
高さ変化量(μm)	4	3	2	6	7

[0049] [表6]

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
X線回折で検出された相と各相の最大ピークの強度比	Y ₅ O ₄ F ₇ 0.6 YOF 0 YF ₃ 0.5	Y ₆ O ₅ F ₈ 0.8 YOF 0 YF ₃ 0.4	YOF 0.2 Y ₂ O ₃ 0.8	YF ₃ 0.8
酸素濃度	0.7質量%	1質量%	15質量%	0.2質量%
フッ素濃度	37.5質量%	36.6質量%	8質量%	38.9質量%
気孔率(vol%)	0.3	0.3	1	3
ビッカース硬度Hv	420	390	185	250
高さ変化量(μm)	1	3	25	15

[0050] 最大粒子径（D₁₀₀）が12 μm以下の希土類フッ化物粒子のスラリーを用いて大気プラズマサスペンション溶射で溶射膜を形成した実施例1～7では、溶射中に、希土類フッ化物粒子が酸化され、希土類酸フッ化物が成膜される。実施例1～7では、希土類酸フッ化物を主相とする溶射膜が得られており、その結果、気孔率が低い緻密な膜であり、高硬度で、かつ耐食性に優れた溶射膜が得られている。また、水系のスラリーを用いた実施例1～5では溶射膜の酸素含有率がより高まり、有機溶媒のスラリーを用いた実施例6、7では、酸素含有率の増大が抑えられている。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素を含有するガスを含む雰囲気下でのサスペンションプラズマ溶射に用いられる溶射材料であって、最大粒子径（ D_{100} ）が $12\mu\text{m}$ 以下の希土類フッ化物粒子を5質量%以上40質量%以下含有し、水及び有機溶媒から選ばれる1種又は2種以上を溶媒とすることを特徴とするサスペンションプラズマ溶射用スラリー。
- [請求項2] 更に、有機化合物からなる凝集防止剤を3質量%以下含有することを特徴とする請求項1記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。
- [請求項3] 更に、希土類酸化物、希土類水酸化物及び希土類炭酸塩から選ばれる1種又は2種以上の微粒子添加剤を5質量%以下含有することを特徴とする請求項1又は2記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。
- [請求項4] 希土類元素が、イットリウム（Y）、ガドリニウム（Gd）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、イッテルビウム（Yb）及びルテチウム（Lu）から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。
- [請求項5] 上記サスペンションプラズマ溶射が、大気サスペンションプラズマ溶射であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のサスペンションプラズマ溶射用スラリー。
- [請求項6] 基材上に、請求項1乃至4のいずれか1項記載のスラリーを溶射材料とし、酸素を含有するガスを含む雰囲気下で、サスペンションプラズマ溶射により溶射膜を形成する工程を含むことを特徴とする希土類酸フッ化物溶射膜の形成方法。
- [請求項7] 上記サスペンションプラズマ溶射が、大気サスペンションプラズマ溶射であることを特徴とする請求項6記載の形成方法。
- [請求項8] 上記溶射膜が、希土類酸フッ化物を主相として含むことを特徴とす

る請求項6又は7記載の形成方法。

[請求項9] 上記希土類酸フッ化物が、 ReOF 、 $\text{Re}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Re}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 及び $\text{Re}_7\text{O}_6\text{F}_9$ （ Re は希土類元素を表す）から選ばれる1種又は2種以上の希土類酸フッ化物を含むことを特徴とする請求項6乃至8のいずれか1項記載の形成方法。

[請求項10] 上記溶射膜が、希土類酸フッ化物と希土類酸化物と希土類フッ化物との混合物であることを特徴とする請求項6乃至9のいずれか1項記載の形成方法。

[請求項11] 溶射膜が形成される基材と、希土類酸フッ化物を主相として含む溶射膜とを備えることを特徴とする溶射部材。

[請求項12] 希土類元素が、イットリウム（ Y ）、ガドリニウム（ Gd ）、ホルミウム（ Ho ）、エルビウム（ Er ）、イッテルビウム（ Yb ）及びルテチウム（ Lu ）から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項11記載の溶射部材。

[請求項13] 上記希土類酸フッ化物が、 ReOF 、 $\text{Re}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Re}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 及び $\text{Re}_7\text{O}_6\text{F}_9$ （ Re は希土類元素を表す）から選ばれる1種又は2種以上の希土類酸フッ化物を含むことを特徴とする請求項11又は12記載の溶射部材。

[請求項14] 上記溶射膜が、希土類酸フッ化物と希土類酸化物と希土類フッ化物との混合物であることを特徴とする請求項11乃至13のいずれか1項記載の溶射部材。

[請求項15] 上記溶射膜の厚さが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項11乃至14のいずれか1項記載の溶射部材。

[請求項16] 上記溶射膜の気孔率が1%以下であることを特徴とする請求項11乃至15のいずれか1項記載の溶射部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/10(2016.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C23C4/134(2016.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C4/10, C01F17/00, C23C4/134

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-89241 A (River Stone Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 May 2016 (23.05.2016), claims; paragraphs [0061], [0070], [0076], [0078] (Family: none)	11-16
A	WO 2015/019673 A1 (Nippon Yttrium Co., Ltd.), 12 February 2015 (12.02.2015), & JP 5668260 B1 & US 2015/0307715 A1 & EP 3031944 A1 & KR 10-2015-0101447 A	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 July 2017 (20.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C4/10(2016.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C23C4/134(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C4/10, C01F17/00, C23C4/134

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-89241 A（リバストーン工業株式会社）2016.05.23, 特許請求の範囲, [0061], [0070], [0076], [0078]（ファミリーなし）	11-16
A	WO 2015/019673 A1（日本イットリウム株式会社）2015.02.12, & JP 5668260 B1 & US 2015/0307715 A1 & EP 3031944 A1 & KR 10-2015-0101447 A	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425