(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월28일
(11) 등록번호 10-2425887
(24) 등록일자 2022년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 4/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0145124
(22) 출원일자 2017년11월02일
심사청구일자 2020년09월15일
(65) 공개번호 10-2018-0051387
(43) 공개일자 2018년05월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-217287 2016년11월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003321761 A
JP2014009361 A
US20160326058 A1

(73) 특허권자
도쿄엘렉트론가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5쵸메 3반 1고
가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드
일본국 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1
(72) 발명자
나가야마 노부유키
일본 9813629 미야기켄 구로카와군 다이와쵸 테크노힐즈 1반 도쿄엘렉트론 미야기 가부시키가이샤 내
이베 히로유키
일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내
마스다 다카야
일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내
(74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이철환

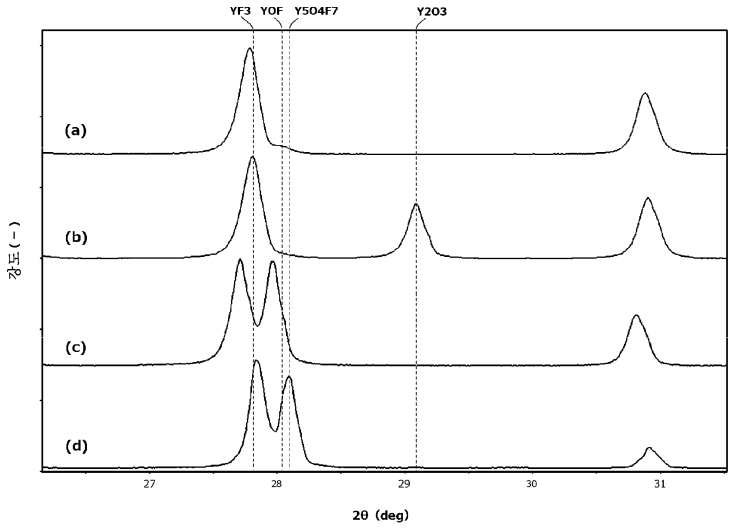
(54) 발명의 명칭 **용사용 재료와 용사 피막 부착 부재**

(57) 요 약

본 발명의 과제는 내플라스마 부식성이 더욱 향상된 치밀한 용사 피막을 형성할 수 있는 용사용 재료를 제공하는 것이다.

여기에 개시되는 기술에 의하면, 구성 원소로서, 희토류 원소(RE), 산소(O) 및 할로겐 원소(X)를 포함하고, 희토류 원소 옥시할로겐화물(RE-O-X)과 희토류 원소 할로겐화물(REX_3)의 혼정을 포함하는 용사용 재료로 한다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

구성 원소로서, 희토류 원소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하고,

희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정(混晶)을 포함하는, 플라스마 용사에 사용하기 위한 용사용 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 희토류 원소의 할로겐화물인 희토류 원소 할로겐화물을 포함하지 않는, 용사용 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희토류 원소의 산화물인 희토류 원소 산화물을 포함하지 않는, 용사용 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희토류 원소 옥시할로겐화물을 포함하지 않는, 용사용 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼정에 있어서의 상기 희토류 원소 할로겐화물의 비율은 5몰% 이상 95몰% 이하인, 용사용 재료.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희토류 원소로서 이트륨을 포함하고,

상기 할로겐 원소로서 불소를 포함하고,

상기 희토류 원소 옥시할로겐화물로서 이트륨옥시불화물을 포함하고,

상기 희토류 원소 할로겐화물로서 불화이트륨을 포함하는, 용사용 재료.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 평균 입자 직경이 5㎛ 이상 60㎛ 이하인 분체인, 용사용 재료.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 분체에 있어서의 세공 반경이 1㎛ 이하의 누적 세공 용적은 0.1㎤/g 이하인, 용사용 재료.

청구항 9

기재와,

상기 기재의 표면의 적어도 일부에 구비된 용사 피막

을 구비하고,

상기 용사 피막은, 구성 원소로서 희토류 원소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하는 희토류 원소 옥시할로겐화물을 용사 피막 전체의 50질량% 이상으로 포함하고,

기공률이 7% 이하인, 용사 피막 부착 기재.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 희토류 원소의 할로겐화물인 희토류 원소 할로겐화물을 포함하지 않는, 용사 피막 부착 기재.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 희토류 원소의 산화물인 희토류 원소 산화물을 포함하지 않는, 용사 피막 부착 기재.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 희토류 원소로서 이트륨을 포함하고,

상기 할로겐 원소로서 불소를 포함하고,

상기 희토류 원소 옥시할로겐화물로서 이트륨옥시불화물을 포함하는, 용사 피막 부착 기재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용사용 재료, 그 용사용 재료를 사용하여 형성되는 용사 피막 및 용사 피막 부착 부재에 관한 것이다. 본 출원은 2016년 11월 7일에 출원된 일본 특허 출원 제2016-217287호에 기초하는 우선권을 주장하고 있다. 이 출원의 전체 내용은 본 명세서 중에 참조로서 도입된다.

배 경 기 술

[0002] 기재의 표면을 각종 재료로 피복함으로써 새로운 기능성을 부여하는 기술은 종래부터 다양한 분야에 있어서 이용되고 있다. 이 표면 피복 기술의 하나로서, 예를 들어, 기재의 표면에, 세라믹스 등의 재료를 포함하는 용사 입자를, 연소 또는 전기 에너지에 의해 연화 또는 용융 상태로 하여 분사함으로써, 이러한 재료를 포함하는 용사 피막을 형성하는 용사법이 알려져 있다.

[0003] 또한, 반도체 디바이스 등의 제조 분야에 있어서는, 일반적으로, 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐계 가스의 플라스마를 사용한 드라이 에칭에 의해 반도체 기판의 표면에 미세 가공을 실시하는 것이 행해지고 있다. 또한, 드라이 에칭 후에는 반도체 기판을 취출한 챔버(진공 용기)의 내부를, 산소 가스 플라스마를 사용하여 클리닝하고 있다. 이때, 챔버 내에 있어서는, 반응성이 높은 산소 가스 플라스마나 할로겐 가스 플라스마에 노출되는 부재가 부식될 가능성이 있다. 그리고 당해 부재로부터 부식(에로전) 부분이 입자상으로 탈락하면, 이러한 입자는 반도체 기판에 부착되어 회로에 결함을 초래하는 이물(이하, 당해 이물을 파티클이라고 함)이 될 수 있다.

[0004] 그래서 종래부터 반도체 디바이스 제조 장치에 있어서는, 파티클의 발생을 저감시킬 목적으로, 산소 가스나 할로겐 가스 등의 플라스마에 노출되는 부재에, 내플라스마 부식성을 구비하는 세라믹의 용사 피막을 설치하는 것이 행해지고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는 이트륨옥시불화물이 높은 내플라스마 부식성을 구비할 수 있는 것이 개시되고, 이트륨의 옥시불화물의 적어도 일부에 이트륨의 옥시불화물을 포함하는 과립(조립(造粒) 입자)을 용사용 재료로서 사용하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 2014/002580호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 제5911036호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같이, 이트륨옥시불화물을 포함하는 용사용 재료는 용사 피막의 형성 중에 불소가 가스가 되어 휘발되기 때문에, 다른 용사용 재료를 사용한 경우와 비교하여 치밀한 용사 피막을 형

성하기 어렵다는 결점이 있는 것이 명확해졌다. 또한, 용사 중의 용사용 재료의 조성 변화에 의해, 용사 피막을 구성하는 화합물의 조성을 제어하기 어렵다는 문제도 있었다. 또한, 반도체 디바이스의 집적도의 향상에 수반하여, 파티클에 의한 오염에 대해서는 보다 정밀한 관리가 요구되고 있고, 반도체 디바이스 제조 장치에 설치되는 세라믹의 용사 피막에 대해서도, 보다 미세한 파티클의 발생의 저감(내발진성의 향상)이 요구되고 있다.

[0007] 이와 같은 상황을 감안하여, 본 발명은 내플라스마 부식성과 내발진성이 우수한 치밀한 용사 피막을 형성할 수 있는 용사용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이 용사용 재료를 사용하여 형성되는 용사 피막 및 용사 피막 부착 부재를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기의 과제를 해결하는 것으로서, 이하의 특징을 갖는 용사용 재료를 제공한다. 즉, 여기에 개시되는 용사용 재료는 구성 원소로서, 희토류 원소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하고, 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정(混晶)을 포함함으로써 특징지어져 있다.

[0009] 희토류 원소 옥시할로겐화물은, 예를 들어 희토류 원소 할로겐화물이나 희토류 원소 산화물과 비교하여, 할로겐계 플라스마에 대한 내플라스마 부식성이 우수한 것이 알려져 있다. 그러나, 종래의 희토류 원소 옥시할로겐화물을 포함하는 용사용 재료는, 예를 들어 특허문헌 1에 개시된 바와 같이, 희토류 원소 할로겐화물 및/또는 희토류 원소 산화물의 혼합물로서 제조되어 있었다. 또한, 희토류 원소 옥시할로겐화물은 고온의 용사 환경에 노출되면 할로겐 원소가 휘발되기 쉽고, 형성되는 용사 피막의 조성은 사용한 용사용 재료의 조성으로부터 크게 어긋난 것이 되어 있었다. 전형적으로는, 용사 피막의 조성은 용사용 재료가 산화물까지 산화 분해된 조성이 될 수 있었다. 즉, 용사 피막에는, 가령 희토류 원소 할로겐화물이 잔존하고 있어도, 희토류 원소 옥시할로겐화물이 분해된 희토류 원소 산화물 쪽이 포함되는 비율이 높아질 수 있었다. 이 희토류 원소 산화물은 지금까지 관리되지 않았던 미세한 파티클의 발생원이고, 용사 피막 중에 포함되는 것은 바람직하지 않다. 또한, 특허문헌 2에 지적된 바와 같이, 형성되는 용사 피막은 할로겐 원소의 휘발에 수반하여, 기공을 비교적 많이 포함하는 경향이 있었다.

[0010] 이에 대해, 본 발명자들의 검토에 의하면, 희토류 원소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하는 용사용 재료이면서, 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정은, 예를 들어 희토류 원소 할로겐화물의 단체와 비교한 경우는 물론, 희토류 원소 옥시할로겐화물의 단체나 이들의 혼합물과 비교한 경우라도, 용사 환경에 노출되었을 때에 산화 분해되기 어려운 것이 판명되었다. 또한, 혼정이 산화 분해된 경우라도, 분해 생성물의 화학 조성은 희토류 원소 옥시할로겐화물측에 머무르는 비율이 매우 높은 것이 발견되었다. 즉, 용사에 의해 희토류 원소 산화물까지 분해되기 어렵다. 여기에 개시되는 기술은 이와 같은 지견에 기초하여 이루어진 것이다. 이에 의해, 희토류 원소 할로겐화물 및/또는 희토류 원소 산화물의 함유가 억제되고, 할로겐계 플라스마에 대한 내플라스마 부식성과 내발진성을 구비하는 용사 피막을 형성할 수 있는 용사용 재료가 실현된다. 또한, 희토류 원소 옥시할로겐화물을 포함하면서 기공률이 저감된 용사 피막을 형성할 수 있는 용사용 재료가 제공된다.

[0011] 여기에 개시되는 용사용 재료의 바람직한 일 형태에서는, 상기 희토류 원소의 할로겐화물인 희토류 원소 할로겐화물을 실질적으로 포함하지 않는 형태일 수 있다. 또한, 상기 희토류 원소의 산화물인 희토류 원소 산화물을 실질적으로 포함하지 않는 형태일 수 있다. 즉, 희토류 원소 옥시할로겐화물보다도 내플라스마 부식성이 떨어지는 희토류 원소 할로겐화물이나 희토류 원소 산화물을, 용사용 재료의 단계에서 포함하지 않도록 할 수 있다.

[0012] 이것에 의해, 용사에 의해 형성되는 용사 피막의 내발진성을 보다 확실하게 높일 수 있다.

[0013] 또한, 본 명세서에 있어서 소정의 화합물을 「실질적으로 포함하지 않는다」란, 예를 들어 X선 회절 분석에 있어서 당해 화합물이 검출되지 않는 것일 수 있다.

[0014] 여기에 개시되는 용사용 재료의 바람직한 일 형태에서는, 상기 희토류 원소 옥시할로겐화물을 실질적으로 포함하지 않는 형태일 수 있다. 이것에 의해, 용사 환경에 있어서 보다 한층 산화되기 어려운 용사용 재료가 제공된다.

[0015] 여기에 개시되는 용사용 재료의 바람직한 일 형태에서는, 상기 혼정에 있어서의 상기 희토류 원소 할로겐화물의 비율은 5몰% 이상 95몰% 이하이다. 이에 의해, 용사 환경에 있어서의 혼정의 산화 분해를 안정적으로 억제할 수 있다.

[0016] 여기에 개시되는 용사용 재료의 바람직한 일 형태에서는, 상기 희토류 원소로서 이트륨을 포함하고, 상기 할로

겐 원소로서 불소를 포함하고, 상기 희토류 원소 옥시할로겐화물로서 이트륨옥시불화물을 포함하고, 상기 희토류 원소 할로겐화물로서 불화이트륨을 포함한다. 이에 의해, 예를 들어 불소 플라스마에 대한 내부식 특성과 내발진성이 우수한 용사 피막을 적합하게 형성할 수 있는 용사용 재료가 제공된다.

[0017] 여기에 개시되는 용사용 재료의 바람직한 일 형태는 평균 입자 직경이 5㎛ 이상 60㎛ 이하인 분체이다. 이에 의해, 유동성이 우수하고, 용사 효율이 높은 용사용 재료가 제공된다.

[0018] 여기에 개시되는 용사용 재료의 바람직한 일 형태는, 상기 분체에 있어서의 세공 반경이 1㎛ 이하의 누적 세공 용적은 0.1㎤/g 이하이다. 이와 같이 용사용 재료를 치밀한 구성으로 함으로써, 분체를 구성하는 용사 입자의 용사 환경에 있어서의 산화를 높은 레벨에서 억제할 수 있다. 또한, 이 용사용 재료를 사용하여 형성되는 용사 피막의 치밀성도 높일 수 있다.

[0019] 다른 측면에 있어서, 본 발명은 구성 원소로서 희토류 원소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하는 희토류 원소 옥시할로겐화물을 주성분으로서 포함하고, 기공률이 5.5% 이하인 용사 피막을 제공한다.

[0020] 여기에 개시되는 용사 피막은 희토류 원소 옥시할로겐화물을 주성분으로 하면서도, 기공률이 5.5% 이하인 치밀한 용사 피막으로서 실현된다. 즉, 용사용 재료가 용사에 의해 충분한 용융 또는 연화 상태로 퇴적되었음에도, 산화가 억제된 상태로 치밀한 용사 피막을 형성하고 있다. 이것에 의해, 이 용사 피막은 내플라스마 부식성과 내발진성이 확실하게 향상된 것으로서 제공된다.

[0021] 여기에 개시되는 용사 피막의 바람직한 일 형태는, 상기 희토류 원소의 할로겐화물인 희토류 원소 할로겐화물을 실질적으로 포함하지 않는다. 또한, 상기 희토류 원소의 산화물인 희토류 원소 산화물을 실질적으로 포함하지 않는 형태일 수 있다. 용사 피막이, 희토류 원소 할로겐화물 및/또는 희토류 원소 산화물을 포함하지 않음으로써, 내발진성이 확실하게 향상되기 때문에 바람직하다.

[0022] 여기에 개시되는 용사 피막의 바람직한 일 형태에서는, 상기 희토류 원소로서 이트륨을 포함하고, 상기 할로겐 원소로서 불소를 포함하고, 상기 희토류 원소 옥시할로겐화물로서 이트륨옥시불화물을 포함하고, 상기 희토류 원소 할로겐화물로서 불화이트륨을 포함한다. 이러한 구성에 의해, 예를 들어 불소 플라스마에 대한 내부식 특성 및 내발진성이 우수한 용사 피막을 구성할 수 있다.

[0023] 또한, 여기에 개시하는 기술이 제공하는 용사 피막 부착 부재는 기재의 표면에, 상기 중 어느 하나에 기재된 용사 피막이 구비되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의해, 내플라스마 부식성과 내발진성이 우수한 피막 부착 부재가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 (a) 내지 (d)의 4개의 분체의 XRD 회절 패턴 결과를 예시한 도면이다.

도 2는 일 실시 형태에 관한 용사용 재료의 제조 방법을 예시한 흐름도이다.

도 3은 일 실시 형태에 관한 용사 피막의 제조 방법에 대하여 설명한 도면이다.

도 4의 (A1), (B1)은 변질 전후의 용사 피막의 단면의 투과형 전자 현미경(TEM)상의 일례이고, (A2), (B2)는 용사 피막의 변질에 대하여 모식적으로 설명한 도면이다.

도 5의 (a)는 예 5의 용사용 재료를 용사하여 얻어진 용사 피막의 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 관찰상이고, (b)는 그의 부분 확대도이다.

도 6의 (a)는 예 8의 용사용 재료를 용사하여 얻어진 용사 피막의 단면을 SEM으로 관찰한 관찰상이고, (b)는 그의 부분 확대도이다.

도 7은 참고예의 용사용 재료를 용사하여 얻어진 용사 피막을 SEM으로 관찰한 결과를 예시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 적합한 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항이며 본 발명의 실시에 필요한 사항은 당해 분야에 있어서의 종래 기술에 기초하는 당업자의 설계 사항으로서 파악될 수 있다. 본 발명은 본 명세서에 개시되어 있는 내용과 당해 분야에 있어서의 기술 상식에 기초하여 실시할 수 있다. 또한, 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 「X 내지 Y」의 표기는 특필하지 않는 한 「X 이상 Y 이하」를 의미하는 것으로 한다.

[0026] [용사용 재료]

[0027] 여기에 개시되는 용사용 재료는 구성 원소로서, 희토류 원소(RE), 산소(O) 및 할로겐 원소(X)를 포함한다. 그리고, 이 용사용 재료는 희토류 원소 옥시할로겐화물(RE-O-X)과 희토류 원소 할로겐화물(RE-X)과의 혼정을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물이 혼정을 형성하고 있음으로써, 용사에 의한 고온 환경에 있어서도 서로의 조성물의 고용률이 변화되어 안정 상태를 유지할 수 있고, 다른 화합물(예를 들어, Y_2O_3이나 F_2 등)로의 산화 분해를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0028] 여기서 혼정이란, 화학 조성이 다른 2종 이상의 물질이 서로 균일하게 혼합되어, 결정학적으로 거의 균일한 고상을 이루고 있는 것을 말한다. 혼정은 주로 금속 재료에 대하여 사용되는 용어 「고용체」, 「합금」 등의 개념도 포함하는 의미이다. 여기에 개시되는 기술에 있어서는, 희토류 원소(RE), 산소(O) 및 할로겐 원소(X)의 화합물인 희토류 원소 옥시할로겐화물(RE-O-X)과, 희토류 원소(RE) 및 할로겐 원소(X)의 화합물인 희토류 원소 할로겐화물(RE-X)이, 혼정을 형성하고 있다. 이때, 혼정 조성에 있어서, 희토류 원소 옥시할로겐화물은 희토류 원소 할로겐화물의 존재에 기초하여, 결정상 내에 할로겐 원소를 상대적으로 많이 포함한 상태가 될 수 있다. 예를 들어, 희토류 원소 옥시할로겐화물은 희토류 원소 할로겐화물로부터 할로겐 원소가 공급(도프)된 상태에 있다고 이해할 수 있다.

[0029] 또한, 둘 또는 그 이상의 다른 화합물이 혼정을 형성하고 있음으로써, 예를 들어 이들 화합물을 구성하는 원소의 원소비가 용사 환경에 의해 변화되어도, 혼정에 있어서의 당해 화합물의 혼합 비율(이하, 「고용률」 등이라고 함)의 변화로서 흡수할 수 있다. 예를 들어, 본 발명자들은 희토류 원소 옥시할로겐화물과, 희토류 원소 할로겐화물이, 순성분을 제외한 거의 전체 조성 범위(전체 혼합 비율)에 있어서 혼정을 형성하는 것을 확인하고 있다. 즉, 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정은 전율 고용체일 수 있다. 이것에 의해, 여기에 개시되는 용사용 재료는 용사 환경에 노출되어 할로겐 원소가 휘발되어도, 화합물의 분해 등의 화학 반응이나, 결정 구조의 큰 변화가 발생하지 않고, 혼정 상태를 유지할 수 있다.

[0030] 구체적으로는, 예를 들어 이트륨옥시불화물($Y_5O_4F_7$)이나 불화이트륨(YF_3)은 하기 식 (1), (2)에 기초하여, 단독으로는 용사 환경에서 용이하게 산화물까지 직접적으로 분해되어 버린다. 그 결과, 희토류 원소 산화물과 할로겐 가스를 생성한다.

[0031]
$$Y_5O_4F_7 + 7/4\,O_2 \rightarrow 5/2\,Y_2O_3 + 7/2\,F_2\uparrow \quad \cdots (1)$$
$$2YF_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow Y_2O_3 + 3\,F_2\uparrow \quad \cdots (2)$$

[0032] 그러나, 이들 화합물이 혼정임으로써, 하기 식 (3)에 나타낸 바와 같이, 용사 환경에 있어서 산화되어 할로겐 가스가 휘발된 경우라도, 혼정 조성이 변화됨으로써 산화물로의 분해는 억제된다.

[0033]
$$(Y_5O_4F_7 - 6YF_3) + 2O_2 \rightarrow (2Y_5O_4F_7 - YF_3) + 4F_2\uparrow \quad \cdots (3)$$
$$(2Y_5O_4F_7 - 5YF_3) + 2O_2 \rightarrow 3Y_5O_4F_7 + 4F_2\uparrow \quad \cdots (4)$$
$$Y_5O_4F_7 + 1/2\,O_2 \rightarrow 5YOF + F_2\uparrow \quad \cdots (5)$$

[0034] 또한, 상기 식 (4)에 나타낸 바와 같이, 혼정에 있어서는, 용사용 재료가 순성분이 될 때까지, 산화물로 직접적으로 분해되는 것이 억제될 수 있다. 혼정에 고용 한계가 있는 경우는, 고용 한계 조성이 될 때까지 산화물로 직접적으로 분해되는 것이 억제된다. 또한, 혼정이 산화 분해된 경우라도, 분해 생성물의 화학 조성은 혼정을 구성하는 하나의 화합물(순성분)인 희토류 원소 옥시할로겐화물측으로 유도할 수 있다. 또한, 희토류 원소 옥시할로겐화물이 할로겐 원소의 비율이 높은 화합물인 경우, 상기 식 (5)에 나타낸 바와 같이, 보다 할로겐 원소의 비율이 낮은 희토류 원소 옥시할로겐화물로 변화되고 나서, 산화물을 형성한다. 그 결과, 희토류 원소 산화물의 생성을 보다 한층 억제할 수 있다. 이것에 의해, 여기에 개시되는 용사용 재료는 희토류 원소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하는 것이면서, 예를 들어 희토류 원소 할로겐화물의 단체와 비교한 경우는 물론, 희토류 원소 옥시할로겐화물의 단체나 이들의 혼합물과 비교한 경우라도, 용사 환경에 노출되었을 때에 산화 분해되기 어렵다. 또한, 이상의 작용 효과는 용사용 재료 고유의 특성이며, 용사 방법에 구애받지 않고 발휘되는 현저한 효과일 수 있다.

[0035] 또한, 상기 식 중에서, 예를 들어 「($Y_5O_4F_7$-6YF_3)」이라는 표기는 $Y_5O_4F_7$과 YF_3이 몰비로 1:6의 비율로 혼합되어 혼정을 형성하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0036] 여기에 개시되는 기술에 있어서, 혼정을 구성하는 희토류 원소(RE)로서는 특별히 제한되지 않고, 스칸듐, 이트

륨 및 란타노이드의 원소 중에서 적절하게 선택할 수 있다. 구체적으로는, 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb) 및 루테튬(Lu)이다. 내플라스마 부식성을 개선시키거나, 비교적 저가격인 것 등의 관점에서, Y, La, Gd, Tb, Eu, Yb, Dy, Ce 등인 것이 바람직하다. 희토류 원소는 이들 중 어느 1종을 단독으로 포함하고 있어도 되고, 2종 이상을 조합하여 포함하고 있어도 된다.

[0037] 또한, 할로겐 원소(X)에 대해서도 특별히 제한되지 않고, 원소 주기율표의 제17족에 속하는 원소 중 어느 것이어도 된다. 구체적으로는, 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 및 아스타틴(At) 등의 할로겐 원소를 들 수 있다. 바람직하게는 F, Cl, Br으로 할 수 있다. 이들은 임의의 1종을 단독으로 포함하고 있어도 되고, 2종 이상을 조합하여 포함하고 있어도 된다.

[0038] 여기서, 혼정을 구성하는 희토류 원소 옥시할로겐화물(RE-O-X)로서는, 조성은 특별히 한정되지 않는다. 이 희토류 원소 옥시할로겐화물을 구성하는 희토류 원소(RE)와, 할로겐 원소(X)의 조합이나, 희토류 원소(RE), 할로겐 원소(X) 및 산소(O)의 비율에 대해서도 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 희토류 원소 옥시할로겐화물로서는, 각종 희토류 원소의 옥시불화물, 옥시염화물 및 옥시브롬화물의 대표적인 것으로서 들 수 있다. 이 희토류 원소 옥시할로겐화물은 후술하는 희토류 원소 할로겐화물과 혼정을 형성하는 점에서, 이러한 희토류 원소 할로겐화물과 공통의 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 그러한 결정 구조란, 예를 들어 입방정, 정방정, 능면체정, 육방정, 사방정(직방정), 단사정, 삼사정 등이어도 된다. 그 중에서도, 희토류 원소 옥시할로겐화물로서는, 예를 들어 할로겐계 플라스마에 대한 내식성이 비교적 높다고 알려져 있는, 일반식: $RE_1O_{1-n}F_{1+2n}$(일반식 중의 n은 $0 \leq n < 1$을 만족시킴);으로 표현되는 희토류 원소의 옥시불화물의 결정 구조인 사방정 및/또는 능면체정인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 일반식 중의 n이 $0 < n < 1$일 때의 결정 구조인 사방정이어도 된다.

[0039] 또한, 혼정을 구성하는 희토류 원소 할로겐화물(RE-X)로서는, 조성은 특별히 한정되지 않는다. 이 희토류 원소 할로겐화물을 구성하는 희토류 원소(RE)와 할로겐 원소(X)의 조합이나 그 비율에 대해서도 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 희토류 원소 할로겐화물로서는, 각종 희토류 원소의 불화물, 염화물 및 브롬화물을 대표적인 것으로서 들 수 있다. 이 희토류 원소 할로겐화물은 상술한 희토류 원소 옥시할로겐화물과 혼정을 형성하는 점에서, 이러한 희토류 원소 옥시할로겐화물과 공통의 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 그러한 결정 구조란, 예를 들어 입방정, 정방정, 능면체정, 육방정, 사방정(직방정), 단사정, 삼사정 등이어도 된다. 그 중에서도 사방정 및/또는 능면체정인 것이 바람직하고, 사방정인 것이 보다 바람직하다. 결정 구조가 사방정인 희토류 원소 할로겐화물로서는, 예를 들어 할로겐계 플라스마에 대한 내식성이 비교적 높다고 알려져 있는, 일반식: REF_3;으로 표현되는 희토류 원소 불화물이어도 된다.

[0040] 또한, 상기의 희토류 원소 할로겐화물과 희토류 원소 옥시할로겐화물이 혼정을 형성하기 위해서는, 결정 격자(단위포)의 크기가 가까운 것이 적합하다. 따라서, 희토류 원소 할로겐화물과 희토류 원소 옥시할로겐화물은 서로 공통의 희토류 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 희토류 원소 옥시할로겐화물과, 희토류 원소 할로겐화물에 포함되는 희토류 원소는 각각 50몰% 이상(바람직하게는 70몰% 이상, 보다 바람직하게는 80몰% 이상, 특히 바람직하게는 90몰% 이상, 예를 들어 95몰% 이상, 실질적으로 100몰%)이 공통되는 원소여도 된다.

[0041] 또한, 상기의 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물에 대해서는, 희토류 원소 및 할로겐 원소가 다른 경우에도, 동일 혹은 유사한 결정 구조를 취할 수 있다. 따라서, 이하에 적합한 일 형태로서, 희토류 원소가 이트륨(Y)을 포함하고, 할로겐 원소가 불소(F)를 포함하고, 희토류 원소 할로겐화물이 불화이트륨(YF_3)을 포함하고, 희토류 원소 옥시할로겐화물이 이트륨옥시불화물(Y-O-F)을 포함하는 경우에 대하여 설명하는 경우가 있다. 이러한 이트륨옥시불화물로서는, 예를 들어 열역학적으로 안정되고, 이트륨과 산소와 할로겐 원소의 비가 5:4:7인 화학 조성이 $Y_5O_4F_7$이나, 그 밖의 YOF, $Y_6O_5F_8$, $Y_7O_6F_9$, $Y_{17}O_{14}F_{23}$ 등의 일반식: $Y_1O_{1-n}F_{1+2n}$(일반식 중, $0 < n < 1$을 만족시킴);으로 표현되는 화합물 등이어도 된다. 특히, 불화이트륨과 적합한 혼정을 형성할 수 있고 또한 산소에 대한 불소의 비율이 높은 $Y_5O_4F_7$이어도 된다. 또한, 이하의 설명에 있어서도, 이트륨(Y)의 일부 또는 전부를 임의의 희토류 원소로, 불소(F)의 일부 또는 전부를 임의의 할로겐 원소로 치환할 수 있다.

[0042] 여기에 개시되는 혼정에 있어서, 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 비율(고용률이라고 하는 경우가 있음)은 특별히 제한되지 않는다. 희토류 원소 옥시할로겐화물에 대하여 조금이라도 희토류 원소 할로겐화물이 섞여(고용되어) 있음으로써, 혼정에 포함되어 있는 희토류 원소에 대한 할로겐 원소의 비율이 높아져, 희토류 원소 옥시할로겐화물의 산화 분해가 억제되기 때문에 바람직하다. 이러한 관점에서, 혼정을 구성

하는 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물의 합계에서 차지하는 희토류 원소 할로겐화물의 비율은 5몰% 이상인 것이 바람직하고, 20몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40몰% 이상인 것이 특히 바람직하고, 예를 들어 50몰% 이상일 수 있다. 일례로서, 60몰% 이상이나 70몰% 이상이어도 된다. 그러나, 혼정에서 차지하는 희토류 원소 할로겐화물의 비율이 과잉이 되면, 용사 시의 고온 환경에 있어서 할로겐 원소가 휘발되기 쉬워, 산화 억제에 기여하기 어려워질 우려가 있다. 이러한 관점에서, 혼정에서 차지하는 희토류 원소 할로겐화물의 비율은 95몰% 이하인 것이 바람직하고, 90몰% 이하가 보다 바람직하고, 85몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0043] 또한, 보다 직접적으로는, 여기에 개시되는 용사용 재료는 상기와 같이 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정을 포함하는 점에서, 희토류 원소 옥시할로겐화물을 포함하는 용사용 재료보다도 할로겐 원소의 비율이 높아져 있다. 이러한 용사용 재료에 있어서, 희토류 원소, 산소, 할로겐 원소의 합계에서 차지하는 할로겐 원소의 비율은 바람직하게는 45원자% 이상이고, 보다 바람직하게는 50원자% 이상, 예를 들어 53원자% 이상이다. 그러나, 용사용 재료에 할로겐 원소가 과잉으로 포함되어 있어도, 용사 중에 용사용 재료로부터 할로겐 원소가 휘발되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 용사용 재료에 있어서, 희토류 원소, 산소, 할로겐 원소의 합계에서 차지하는 할로겐 원소의 비율은 바람직하게는 73원자% 이하이고, 보다 바람직하게는 70원자% 이하, 예를 들어 65원자% 이하이다.

[0044] 용사용 재료 중에 상기 혼정이 포함되어 있는지의 확인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 방법으로 실시할 수 있다.

[0045] 먼저, 용사용 재료의 조성과 결정 구조를 X선 회절(X-ray Diffraction: XRD) 분석에 의해 조사한다. 혼정의 XRD 회절 패턴은, 예를 들어 혼정을 구성하는 두 화합물의 단체에 대한 회절 패턴의 각각이, 예를 들어 저각측으로 시프트하는 형태로 관찰될 수 있다. 따라서, 우선, 용사용 재료의 XRD 분석에 의해, 당해 용사용 재료에 포함되는 물질의 결정 구조를 특정한다. 이때, 혼정과는 별도로, 희토류 원소 옥시할로겐화물이나, 희토류 원소 할로겐화물이 동정되는 경우에는, 그 조성(가수, 원소비)까지 특정하면 된다. 그리고, 얻어진 회절 패턴에 있어서, 혼정을 구성하는 희토류 원소 옥시할로겐화물 및 희토류 원소 할로겐화물의 회절 패턴이, 모두 그 형상을 유지한 채 시프트한 형태의 회절 패턴을 보였을 때에, 이들 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정이 포함되어 있다고 판단할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 도 1에, (a) 내지 (d)의 4개의 분체의 XRD 회절 패턴의 이미지를 도시했다. 도 1 중의 세로선은, 좌측부터 YF_3 결정상의 메인 피크 위치(27.881°), YOF 결정상의 메인 피크 위치(28.064°), $Y_5O_4F_7$ 결정상의 메인 피크 위치(28.114°), Y_2O_3 결정상의 메인 피크 위치(29.157°)를 각각 나타내고 있다. 또한, 31° 부근의 피크는 YF_3에 귀속되는 피크이다.

[0047] 여기서, 분체 (d)는 YF_3분(粉)과 $Y_5O_4F_7$분을 혼합한 혼합분이고, XRD 패턴에는 YF_3 결정상에 기초하는 회절 피크와 $Y_5O_4F_7$ 결정상에 기초하는 회절 피크가 각각 관찰된다. 또한, 분체 (a)는 YF_3 조립분을 소성한 소성분이고, 주상인 YF_3 결정상에 기초하는 회절 피크에, 조금 YOF 결정상에 기초하는 회절 피크가 관찰된다. 분체 (b)는 YF_3분과 Y_2O_3분의 조립분이고, YF_3 결정상과 Y_2O_3 결정상에 기초하는 회절 피크가 각각 관찰된다. 분체 (c)는 YF_3분과 $Y_5O_4F_7$분을 원료로 한 혼정을 포함하는 혼정분이다. 그러나, 분체 (c)의 XRD 패턴에는 YF_3 결정상과 Y_2O_3 결정상에 귀속되는 회절 피크는 보이지 않는다. 그리고 분체 (c)의 XRD 패턴은, YF_3분과 $Y_5O_4F_7$분의 혼합분인 화합물 (d)의 회절 패턴을, 저각측으로 시프트한 형태에 일치하는 것을 알 수 있다. 예를 들어 이와 같이 하여, 혼정의 함유를 확인할 수 있다.

[0048] 또한, X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)에 의해서도, 혼정의 존재를 확인할 수 있다. 그러나, 분체상의 용사용 재료에 대하여 XPS 분석을 행하는 것은 곤란한 경우가 있을 수 있다. 그로 인해, 용사용 재료에 대해서는, 상기의 XRD 분석에 의해 혼정의 유무를 적합하게 확인할 수 있다. 또한, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 후술하는 용사 피막에 대해서는, 예를 들어 XPS 분석에 의해 혼정의 유무를 확인할 수 있다. 그리고, 일부의 용사용 재료에 대해서도, XPS 분석에 의해 혼정의 유무를 확인할 수 있다.

[0049] XPS 분석에 의한 혼정의 확인에서는, 먼저, 용사용 재료의 구성 원소와 그 전자 상태를 XPS 분석 등에 의해 측정한다. 용사용 재료에 X선을 조사함으로써, 원자 궤도의 전자가 여기되어, 광전자로서 방출된다. 이때 방출되는 전자의 결합 에너지는, 각 원소와 그 산화 상태에 고유한 궤도 에너지가 되는 점에서, X선 광전자 분광 스

펙트럼을 측정함으로써 용사용 재료를 구성하는 원소의 종류와, 그 산화 상태에 관한 정보를 얻을 수 있다. 예를 들어, 용사용 재료 물질의 표면(전형적으로는, 수 나노미터의 표면 깊이)에 있어서의 원소 분포를 측정할 수 있고, 용사용 재료에 포함되는 희토류 원소(RE), 할로겐 원소(X) 및 산소(O)의 원자비를 파악할 수 있다.

[0050] 또한, 예를 들어 희토류 원소(이하의 예에서는 이트륨)의 3d 궤도의 XPS 스펙트럼은 2개의 구성 요소를 갖는 점에서, $3d_{5/2}$와 $3d_{3/2}$로 분리된다. $3d_{5/2}$의 피크는 저에너지측에, $3d_{3/2}$의 피크는 고에너지측에 나타난다. 표 1에, 금속 이트륨(Y), 이트륨의 산화물(Y_2O_3), 이트륨의 옥시불화물(YOF, $Y_5O_4F_7$), 이트륨의 할로겐화물(YF_3, YBr_3, YCl_3, YI_3) 및 이들의 혼정(Y_2O_3/Y, YOF/Y_2O_3, YF_3/$Y_5O_4F_7$)에 있어서의 $3d_{5/2}$ 궤도의 전자의 결합 에너지의 한 측정예를 나타냈다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 예를 들어 혼정의 $3d_{5/2}$의 피크는 혼정을 형성하는 화합물의 $3d_{5/2}$의 피크 사이에 나타나는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 불화이트륨(YF_3)의 $3d_{5/2}$ 궤도의 XPS 피크는 약 159.5 내지 160.5eV에 출현한다. 또한, 참고로, 불화이트륨의 $3d_{3/2}$ 궤도의 XPS 피크는 161.2eV 근방에 출현한다. 다른 한편으로, 예를 들어 이트륨옥시불화물($Y_5O_4F_7$)에 있어서의 Y의 $3d_{5/2}$ 궤도의 XPS 피크는 약 158.25 내지 159eV 사이에 출현한다. 그리고, 이트륨옥시불화물과 불화이트륨과의 혼정(YF_3/$Y_5O_4F_7$)에 있어서의 3d 궤도의 XPS 피크는 이트륨옥시불화물에 있어서의 피크와, 불화이트륨에 있어서의 피크 사이(159.0 내지 159.5eV)에 출현하게 된다. 그러나, 이때, 혼정에 대해서는 고에너지측에 $3d_{3/2}$에 대한 피크가 보이지 않는다. 환언하면, 혼정에 있어서, 이트륨의 3d 궤도의 XPS 스펙트럼은 저에너지측의 $3d_{5/2}$의 피크에 집약될 수 있다. 이 현상의 상세는 명백하지는 않지만, 이트륨의 $3d_{3/2}$의 피크가 소실되거나, $3d_{5/2}$의 측으로 크게 시프트하는 것이라고 생각된다. 그리고 혼정은, 즉, 적어도 157 내지 159eV의 에너지 범위에 XPS 피크가 하나 관측됨으로써, 이트륨옥시불화물과 불화이트륨과의 혼정을 포함하는 것을 확인할 수 있다. 후술하는 실시예에 있어서 구체적으로 나타내고 있지만, 예를 들어 용사 피막이 혼정을 포함하는 경우에, 이트륨의 3d 궤도의 XPS 스펙트럼은 하나만이 관찰되고, 고에너지측의 제2 피크는 관측되지 않는다. 이것으로부터, 본 명세서에 있어서의 용사 피막이 이트륨옥시불화물과 불화이트륨과의 혼정을 포함한다는 것은, 당해 재료에 대한 이트륨의 3d 궤도에서 유래하는 XPS 스펙트럼이 $3d_{5/2}$ 궤도에 가까운 위치에(예를 들어, 대략 159 내지 159.5eV의 범위에) 하나만 관찰되는 것과 동의라고 이해할 수 있다. 혹은, 고에너지측에 $3d_{3/2}$의 피크가 보이지 않는 것과 동의라고 이해할 수 있다.

표 1

표 1. Y의 $3d_{5/2}$ 궤도의 결합 에너지

화학 상태	결합 에너지 [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)

[0051]

[0052] 또한, 혼정에 있어서의 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물의 각각의 비율(고용률)은, 예를 들어 XRD 분석에 있어서의 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물의 메인 피크의 비로부터 파악할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 희토류 원소 옥시할로겐화물 및 희토류 원소 할로겐화물의 고용률을 변화시킨 혼정의 샘플을 몇 종류 준비하고, 각각의 샘플에 대하여 XRD 분석을 행하여, 소정의 피크(예를 들어, 각 상의 메인 피크)의 피크 높이와 고용률의 관계를 나타내는 검량선을 작성한다. 그리고 이 검량선에, 고용률을 측정하고자 하는 용사용 재료의 혼정에서 유래하는 피크의 높이를 적용시킴으로써, 희토류 원소 옥시할

로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물의 고용률(함유량)을 정량할 수 있다. 또한, 혼정의 XPS 분석에 있어서의 이트륨의 3d 궤도의 XPS 스펙트럼 위치에 대해서도, 검량선법을 마찬가지로 채용함으로써 고용률을 정량할 수 있다. 또한, 혼정의 존재의 확인 방법 및 그 고용률의 계산 등은 상기의 예시에 한정되지 않고, 당업자라면 적절한 각종 분석 방법을 적절히 채용할 수 있다.

[0053] 또한, 용사용 재료의 조성 분석을 행하는 경우, 예를 들어 에너지 분산형 X선 분석(Energy Dispersive X-ray spectrometry: EDX)법을 채용하도록 해도 된다. EDX 분석을 행함으로써, 용사용 재료의 구성 원소를 표면으로부터 수십㎛ 정도부터 수㎝ 정도의 깊이까지 분석할 수 있어, 벌크 조성을 고정밀도로 파악할 수 있다.

[0054] 이 혼정은 용사용 재료 중에 조금이라도 포함됨으로써, 용사 중에 용사용 재료가 산화 분해되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 형성되는 용사 피막 중에, 내발진성이 떨어지는 희토류 원소의 산화물[예를 들어, 이트리아(Y_2O_3)]이나 보다 산소 함유율이 높은 희토류 원소 옥시불화물이 포함되는 비율을 저감할 수 있다. 또한, 용사용 재료의 산화 분해에 수반하는 용사 피막의 기포의 포함을 억제할 수 있어, 치밀한 용사 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 혼정의 비율은 용사용 재료 중에 소량(예를 들어, 1질량% 이상)이라도 포함되어 있으면 되지만, 이와 같은 효과를 명료하게 얻기 위해서는, 예를 들어 혼정의 비율은 30질량% 이상인 것이 바람직하고, 50질량% 이상이 보다 바람직하고, 75질량% 이상이 더욱 바람직하고, 80질량% 이상이 특히 바람직하다. 혼정의 비율은 90질량% 이상이어도 되고, 95질량% 이상이어도 되고, 98질량% 이상이어도 되고, 예를 들어 99질량% 이상이어도 된다. 실질적으로는 용사용 재료의 100질량%가 혼정이어도 된다.

[0055] 또한, 본 명세서에 있어서 「실질적으로 100질량%」가 소정의 화합물(예를 들어, 혼정)이라는 것은, 예를 들어 X선 회절 분석에 있어서, 불가피적 불순물을 제외하고, 당해 화합물(예를 들어, 혼정) 이외의 화합물이 검출되지 않는 것일 수 있다.

[0056] 또한, 용사용 재료는 혼정이나 희토류 원소 옥시할로겐화물, 희토류 원소 불화물에 비교하여, 내발진성이 떨어지는 희토류 원소 산화물(전형적으로는 단체, 예를 들어 Y_2O_3)의 함유가 억제되어 있는 것이 바람직하다. 희토류 원소 산화물은 용사용 재료의 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 예를 들어, 용사용 재료는 희토류 원소 산화물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0057] 마찬가지로, 용사용 재료는 혼정을 구성하지 않는 희토류 원소 할로겐화물(전형적으로는 단체, 예를 들어 YF_3)의 함유가 억제되어 있는 것이 바람직하다. 희토류 원소 할로겐화물은 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 예를 들어 3질량% 이하여도 된다. 예를 들어, 용사용 재료는 희토류 원소 할로겐화물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0058] 또한, 용사용 재료는 혼정을 구성하지 않는 희토류 원소 옥시할로겐화물(전형적으로는 단체, 예를 들어 YOF나 $Y_5O_4F_7$)의 함유가 억제되어 있는 것이 바람직하다. 희토류 원소 옥시할로겐화물은 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 예를 들어 3질량% 이하여도 된다. 예를 들어, 용사용 재료는 희토류 원소 옥시할로겐화물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0059] 용사용 재료에 포함되는 희토류 원소의 산화물은 용사에 의해 용사 피막 중에 그대로 희토류 원소 산화물로서 포함될 수 있다. 예를 들어, 용사용 재료에 포함되는 산화이트륨은 용사에 의해 용사 피막 중에 그대로 산화이트륨으로서 존재할 수 있다. 이 희토류 원소 산화물(예를 들어, 산화이트륨)은 희토류 원소 옥시할로겐화물에 비해 플라스마 내성이 낮다. 그로 인해, 이 희토류 원소 산화물이 포함된 부분은 매우 취성인 변질층을 발생하기 쉽고, 변질층은 할로겐계 플라스마에 노출되었을 때에 미세한 입자가 되어 용이하게 탈리된다. 그리고, 이 미세한 입자가 파티클로서 반도체 기반 상에 퇴적될 우려가 있다. 따라서, 여기에 개시되는 용사용 재료에 있어서는, 파티클원이 되는 변질층이 형성되기 쉬운 희토류 원소 산화물의 함유를 배제하도록 하고 있다. 또한, 희토류 원소 옥시할로겐화물은 비교적 높은 내플라스마 부식 특성을 구비하지만, 플라스마 환경에 있어서 할로겐이 휘발되기 쉽고, 일부가 산화 분해되어 보다 산소 함유율이 높은 희토류 원소 옥시할로겐화물이나 희토류 원소 산화물로 분해되기 쉬운 경향이 있다. 따라서, 여기에 개시되는 용사용 재료에 있어서는, 희토류 원소 옥시할로겐화물에 대해서도, 할로겐계 플라스마에 노출되었을 때에 산화 분해되기 어렵도록, 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정으로서 포함하도록 하고 있다.

[0060] 또한, 여기에 개시되는 기술에 있어서, 할로겐계 플라스마란, 전형적으로는, 할로겐계 가스(할로겐 화합물

가스)를 포함하는 플라스마 발생 가스를 사용하여 발생되는 플라스마이다. 예를 들어, 구체적으로는, 반도체 기판의 제조 시에 드라이 에칭 공정 등에서 사용되는, SF_6, CF_4, CHF_3, ClF_3, HF 등의 불소계 가스나, Cl_2, BCl_3, HCl 등의 염소계 가스, HBr 등의 브롬계 가스의 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하여 발생되는 플라스마가 전형적인 것으로서 예시된다. 이들 가스는 아르곤(Ar) 등의 불활성 가스와의 혼합 가스로서 사용해도 된다.

[0061] 상기의 용사용 재료는 전형적으로는 분체의 형태로 제공된다. 이러한 분체는 주로 1차 입자의 집합(응집의 형태가 포함되어도 됨)으로 구성되는 분체여도 되고, 보다 미세한 1차 입자가 조립되어 이루어지는 조립 입자로 구성되어 있어도 된다. 그러나, 용사에 의한 용사용 재료의 산화를 억제한다는 관점에서는, 비표면적이 커질 수 있는 조립 입자가 아닌 것이 바람직하다. 분체를 구성하는 입자는 용사 효율의 관점에서, 예를 들어 평균 입자 직경이 100㎛ 정도 이하이면 특별히 제한되지 않고, 평균 입자 직경의 하한에 대해서도 특별히 제한은 없다. 용사용 재료의 평균 입자 직경은, 예를 들어 80㎛ 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 60㎛ 이하, 보다 바람직하게는 50㎛ 이하 정도, 예를 들어 40㎛ 이하 정도로 할 수 있다. 평균 입자 직경의 하한에 대해서도 특별히 제한은 없고, 이러한 용사용 재료의 유동성을 고려한 경우에, 예를 들어 5㎛ 이상으로 할 수 있고, 바람직하게는 10㎛ 이상, 보다 바람직하게는 15㎛ 이상, 예를 들어 20㎛ 이상으로 할 수 있다.

[0062] 또한, 본 명세서에 있어서, 용사 재료에 관한 「평균 입자 직경」이란, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치에 의해 측정되는 체적 기준의 입도 분포에 있어서의 적산값 50%에서의 입경(적산 50% 입경; D_{50})이다.

[0063] 또한, 용사 재료의 비표면적은 용사 시의 산화를 적합하게 억제한다는 관점에서, 0.1㎡/g 미만인 것이 바람직하다. 비표면적은 0.098㎡/g 이하인 것이 바람직하고, 0.095㎡/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.093㎡/g 이하인 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 작은 비표면적은, 예를 들어 상기의 적합 평균 입자 직경을 구비하는 조립 입자에서는 실현할 수 없는 값이다.

[0064] 용사 재료의 비표면적은 BET법에 기초하여 산출된 값을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 용사 재료에 대하여, 가스 흡착법에 의해 얻어지는 흡착 등온선으로부터 BET법에 기초하여 단분자층의 가스 흡착량을 구하고, 당해 흡착 가스의 분자 크기를 기초로 비표면을 산출하는 것이다. 이러한 용사 재료의 비표면적은 JIS Z 8830:2013(ISO9277:2010) 「가스 흡착에 의한 분체(고체)의 비표면적 측정 방법」의 규정에 준하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 용사 입자의 비표면적의 측정은 마이크로 메리틱스사제의 표면적 측정 장치, 상품명 「Flow Sorb II 2300」을 사용하여 행할 수 있다.

[0065] 또한, 마찬가지로, 용사 시의 산화를 적합하게 억제하고, 또한 용사 피막을 보다 치밀한 것으로 하여 내플라스마 부식성 및 내발진성을 높인다는 관점에서, 용사 재료를 구성하는 용사 입자의 표면에는 요철이 없어, 매끄러운 것이 바람직하다. 예를 들어, 용사 재료에 대하여, 세공 반경이 1㎛ 이하의 누적 세공 용적은 0.1㎤/g 이하로 할 수 있다. 이 누적 세공 용적은 0.05㎤/g 이하여도 되고, 0.03㎤/g 이하나, 0.02㎤/g 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 누적 세공 용적은 0.01㎤/g 이하가 보다 바람직하다. 또한, 이와 같이, 용사 재료의 세공 반경 1㎛ 이하의 누적 세공 용적이 작은 것에 의해, 치밀한 용사 피막을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 이와 같은 작은 누적 세공 용적은, 예를 들어 상기의 적합 평균 입자 직경을 구비하는 조립 입자에서는 실현할 수 없는 값이다.

[0066] 용사 재료의 누적 세공 용적은 수은 압입법에 기초하여 산출할 수 있다. 수은 압입법은 수은의 표면 장력이 큰 것을 이용하여, 분말의 세공에 수은을 침입시키기 위해 가한 압력과 압입된 수은량의 관계로부터, 메소 영역부터 매크로 영역에 걸친 세공 분포를 구하는 방법이다. 이러한 수은 압입법에 기초하는 세공 분포 측정은, 예를 들어 JIS R1655:2003(파인 세라믹스의 수은 압입법에 의한 성형체 기공 직경 분포 시험 방법)에 기초하여 실시할 수 있다. 예를 들어, 용사 재료의 누적 세공 용적은 수은 압입식 포로시미터[(주) 시마즈 세이사쿠쇼제, 포어사이저9320]를 사용하여 측정할 수 있다.

[0067] 또한, 반드시 이것에 한정되는 것은 아니지만, 용사 재료 중에 포함되는 용사 입자는 유동성을 높인다라는 관점에서, 평면에서 볼 때 평균 원형도가 0.5 이상인 것이 바람직하다. 평균 원형도는 0.55 이상이 보다 바람직하고, 0.6 이상이 특히 바람직하다. 평균 원형도의 상한에 특별히 제한은 없지만, 여기에 개시되는 용사 재료는 균일한 매트릭스로 구성되어 있는 점에서, 전형적으로는, 평균 원형도는 1미만의 값이 될 수 있다.

[0068] 또한, 본 명세서에 있어서, 평균 원형도는 화상 해석법에 의해 얻어진 5000개 이상의 용사 재료를 구성하는 입자를 평면에서 볼 때의 원형도의 산술 평균값을 채용할 수 있다. 원형도는 이하와 같이 하여 측정할 수 있다.

즉, 구체적으로는, 먼저, 용사 재료를 측정용 분산매에 분산시켜 측정용 시료를 제조한다. 측정용 분산매로서는, 용사 재료 중의 용사 입자의 응집을 억제하고, 용사 입자를 분산 상태로 조정할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 본 실시 형태에 있어서는, 측정용 분산매로서, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트를 0.1질량%의 농도로 첨가한 이온 교환수를 사용했다. 또한, 측정용 시료에 있어서의 용사 재료의 비율은 30질량% 이하(본 실시 형태에서는 30질량%)로 했다. 이와 같이 준비한 측정용 시료를 유리 셀 등의 측정 용기에 흘려 넣음으로써, 용사 입자의 겹침이 억제된 편평한 시료 흐름을 형성한다. 이 시료 흐름에 스트로보 광을 조사하여 촬상함으로써, 측정용 시료 중에 현탁되어 유동되고 있는 용사 입자의 정지 화상을 취득한다. 얻어진 용사 입자의 정지 화상을 화상 해석함으로써 원형도를 산출한다. 원형도는 다음 식: (원형도)=(용사 입자 화상과 동일한 면적을 갖는 원의 주위 길이)/(용사 입자의 주위 길이);로서 정의된다. 즉, 용사 입자 1개당의 투영 면적과, 주위 길이로부터, 원형도를 산출한다. 이 원형도를, 5000개 이상의 용사 입자에 대하여 구하고, 그 산술 평균값을 평균 원형도로 한다. 본 명세서에 있어서, 상기의 평균 원형도는 플로우식 입자 화상 분석 장치[시스멕스(주)제, FPIA-2100]를 사용하여 산출한 값을 채용하고 있다.

[0069] (용사용 재료의 제조 방법)

[0070] 이와 같은 용사용 재료는, 반드시 이것에 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 이하의 용사용 재료의 제조 방법에 따라 적합하게 제조할 수 있다. 도 2는 일 실시 형태로서의 용사용 재료의 제조 방법의 흐름도이다.

[0071] (S1) 원료의 준비

[0072] 즉, 먼저, 용사용 재료의 원료를 준비한다. 원료로서는, 예를 들어 목적하는 혼정을 구성하는 희토류 원소 할로겐화물 및 희토류 원소 산화물의 분체를 사용할 수 있다. 원료로서 사용하는 분체의 성상은 특별히 제한되지 않지만, 균일한 조성의 혼정을 형성하기 위해, 예를 들어 평균 입자 직경은 0.1㎛ 이상 10㎛ 정도의 미세한 것이 바람직하다. 희토류 원소 할로겐화물의 분체와 희토류 원소 산화물의 분체와의 혼합 비율은 목적하는 혼정에 있어서의 혼합 비율(고용률)에 따라 결정할 수 있다. 예를 들어, 원하는 고용률을 그대로 원료 분말의 혼합 비율로 해도 된다. 희토류 원소 할로겐화물, 희토류 원소 산화물 이외의 분체를 원료로서 사용하는 경우에는, 화학양론 조성으로 목적하는 혼정이 얻어지도록, 원료로서 사용하는 화합물과 그 비율을 적절히 조정하면 된다.

[0073] (S2) 조립

[0074] 계속해서, 준비한 원료 분말체를 구상으로 조립하여 조립분을 제작한다. 이 조립 공정을 거침으로써, 후속의 소성 공정에 있어서 각진 입자가 생성되는 것을 방지할 수 있고, 유동성이 우수한 구형의 용사용 재료를 적합하게 얻을 수 있다. 조립의 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 공지의 각종 조립법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 구체적으로는 전동(轉動) 조립법, 유동층 조립법, 교반 조립법, 압축 조립법, 압출 조립법, 파쇄 조립법, 스프레이 드라이법 등의 방법 중 하나 이상을 채용할 수 있다. 분산매를 통해 원료 분말체를 간편하고 또한 고정밀도로 균일 혼합할 수 있다는 관점에서, 스프레이 드라이법을 바람직하게 채용할 수 있다. 스프레이 드라이에 사용하는 분산매의 종류는 특별히 제한되지 않고, 물, 저급 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 탄소수가 5 이하인 알코올) 및 이들의 혼합액 등을 들 수 있다. 또한, 분산매에는 필요에 따라 바인더를 더할 수 있다. 조립의 조건은 사용하는 장치에 따르기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 예를 들어 대기 중에서 400℃ 이하(예를 들어, 건조 온도는 120℃ 내지 300℃ 정도)의 온도 범위에서 조립하는 것이 바람직하다. 조립분에 있어서의 조립 입자의 크기는 원료 분말체의 평균 입자 직경과 후속 공정의 소성 공정에 의한 수축을 가미하여 결정하면 된다.

[0075] (S3) 소성

[0076] 그 후, 조립한 조립분을 소성한다. 소성에서는 조립한 입자에 포함되는 개개의 원료 입자를 소결시킨다. 이와 같은 소결 시에 원료 성분이 서로 확산되어, 혼정을 형성한다. 여기에 개시되는 용사 재료에 있어서는, 조립 입자에 포함되는 원료 입자를 충분히 소결 내지는 용융시켜 일체화시키는 것이 바람직하다. 즉, 조립의 몸체를 거의 볼 수 없게 될 정도까지 일체화시키는 것이 바람직하다. 소성 및 용융 일체화의 조건은, 예를 들어 불활성 분위기 중, 900℃ 내지 1200℃ 정도에서 소성하는 것이 예시된다. 소성 시간은 조립 입자의 형태에도 따르기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1시간 이상 24시간 이하(예를 들어, 8시간 이상 15시간 이하) 정도를 목표로 할 수 있다. 조립분의 소성에는 일반적인 뱃치식 소성로나, 연속식 소성로 등을 특별히 한정되는 일 없이 이용할 수 있다. 소성 분위기는 배합한 조성이 변화되지 않도록, 예를 들어 불활성 분위기로 할 수 있다. 불활성 분위기란, 예를 들어 아르곤(Ar), 네온(Ne) 등의 희가스 분위기, 질소(N_2) 등의 비산화성 분위기, 진공 분위기 등을 들 수 있다. 또한, 뱃치식 소성로를 사용하는 경우, 예를 들어 노 내의 분위기를 불활성 분

위기로 하면 된다. 또한, 연속식 소성로를 사용하는 경우는, 예를 들어 소성로 내 중에서도 가열이 행해지는 영역(소결이 진행되는 영역)에 희가스나 질소 등의 불활성 기류를 도입하여 소성을 실시하면 된다. 여기에 개시되는 용사용 재료의 제조 시에, 대기 분위기나 공기 분위기는 소결 과정에 있어서의 원료 성분의 산화를 피할 수 없기 때문에, 피해야 하는 형태이다. 또한, 필수의 공정은 아니지만, 필요에 따라, 소성 후에 소성물의 해쇄, 분급 등의 공정을 포함해도 된다. 이에 의해, 여기에 개시되는 용사용 재료를 얻을 수 있다(S4).

[0077] 또한, 공지의 일반적인 조립분에 있어서는, 1차 입자인 미세 입자가, 예를 들어 바인더를 통해 단순히 일체적으로 집합(바인더에 의한 결합)한 상태이거나, 이것을 소결하여 강도를 부여한 형태일 수 있다. 이와 같은 조립분에 있어서의 미세 입자의 간극에는 비교적 큰 기공이 개재되고, 조립 입자의 표면에는 미세 입경의 형상에 대응한 요철이 생긴다. 이와 같이, 일반적인 조립분에 있어서는, 비교적 큰 기공이 조립 입자 사이에 존재함으로써 「조립」의 의의를 갖고 있다. 그리고, 이와 같은 조립분에 대해서는, 세공 직경이 3㎛ 이하의 누적 세공 용적이 0.1㎤/g을 초과할 수 있다.

[0078] 이에 비해, 조립분을 충분히 소결시켜 용융 일체화시키면, 미세 입자는 표면 에너지를 저하시키기 위해 물질 이동하여, 결합 부분(계면)의 면적이 점차 증가되어, 미세 입자는 보다 안정된 구형으로 둥그스름해진다. 이것과 동시에, 조립분의 내부에 존재하는 기공이 배출되어, 치밀화가 발생한다. 이와 같이, 여기에 개시되는 용사용 재료는, 조립분에 비교하여 기공의 용량이 감소되어 있거나, 기공이 소실되어 있거나 할 수 있다. 그리고, 표면 형태가 매끄러운 구체가 될 수 있다. 또한, 비산화물 재료의 소결 시에는 통상, 재료의 산화가 발생한다. 여기에 개시되는 용사용 재료는 불활성 분위기 중에서의 소결에 의해 일체화되어 있기 때문에, 상기와 같이 산화가 억제되어 있다. 이에 의해, 종래의 조립분에서는 보이지 않는 혼정의 형성이 적합하게 실현된다.

[0079] [용사 피막]

[0080] 이상의 용사용 재료를 용사함으로써, 용사 피막을 형성할 수 있다. 이 용사 피막은 기재의 표면에 구비되어 있음으로써, 용사 피막 부착 부재 등으로서 제공된다. 이하, 이러한 용사 피막 부착 부재와, 용사 피막에 대하여 설명한다.

[0081] (기재)

[0082] 여기에 개시되는 용사 피막 부착 부재에 있어서, 용사 피막이 형성되는 기재에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이러한 용사용 재료의 용사에 제공되어 원하는 내성을 구비할 수 있는 재료를 포함하는 기재라면, 그 재질이나 형상 등은 특별히 제한되지 않는다. 이러한 기재를 구성하는 재료로서는, 예를 들어 각종 금속, 반금속 및 그들의 합금을 포함하는 금속 재료나, 각종 무기 재료 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 금속 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 알루미늄 합금, 철, 철강, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 금, 은, 비스무트, 망간, 아연, 아연 합금 등의 금속 재료; 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 등의 IV족 반도체, 셀레늄화아연(ZnSe), 황화카드뮴(CdS), 산화아연(ZnO) 등의 II-VI족 화합물 반도체, 갈륨비소(GaAs), 인화인듐(InP), 질화갈륨(GaN) 등의 III-V족 화합물 반도체, 탄화규소(SiC), 실리콘 게르마늄(SiGe) 등의 IV족 화합물 반도체, 구리·인듐·셀레늄($CuInSe_2$) 등 칼코파이라이트계 반도체 등의 반금속 재료; 등이 예시된다. 무기 재료로서는, 불화칼슘(CaF), 석영(SiO_2)의 기판 재료, 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등의 산화물 세라믹스, 질화규소(Si_3N_4), 질화붕소(BN), 질화티타늄(TiN) 등의 질화물 세라믹스, 탄화규소(SiC), 텅스텐 카바이드(WC) 등의 탄화물계 세라믹스 등이 예시된다. 이들 재료는, 어느 1종이 기재를 구성하고 있어도 되고, 2종 이상이 복합화되어 기재를 구성하고 있어도 된다. 그 중에서도, 범용되고 있는 금속 재료 중 비교적 열팽창 계수가 큰, 각종 SUS재(소위, 스테인리스강일 수 있음) 등으로 대표되는 철강, 인코넬 등으로 대표되는 내열 합금, 인바, 코바르 등으로 대표되는 저팽창 합금, 하스텔로이 등으로 대표되는 내식 합금, 경량 구조재 등으로서 유용한 1000시리즈 내지 7000시리즈 알루미늄 합금 등으로 대표되는 알루미늄 합금 등을 포함하는 기재를 적합예로서 들 수 있다. 이러한 기재는, 예를 들어 반도체 디바이스 제조 장치를 구성하는 부재이며, 반응성이 높은 산소 가스 플라스마나 할로겐 가스 플라스마에 노출되는 부재여도 된다. 또한, 예를 들어 상술한 탄화규소(SiC) 등은 편의상, 화합물 반도체나 무기 재료 등으로서 다른 카테고리로 분류될 수 있지만, 동일한 재료이다.

[0083] (용사 피막의 형성 방법)

[0084] 또한, 상기의 용사 피막은 여기에 개시되는 용사용 재료를 공지의 용사 방법에 기초하는 용사 장치에 제공함으로써 형성할 수 있다. 이 용사용 재료는 용사에 의해 산화되기 어려운 구성을 구비하고 있기 때문에, 용사 방법은 특별히 제한되지 않는다. 그로 인해, 예를 들어 도 3에 도시한 바와 같이, 상기 용사 재료와, 공지의 각종 용사 방법의 조합을 특별히 제한 없이 채용할 수 있다. 예를 들어, 적합하게는, 플레임 용사법, 고속 플레

임 용사법, 아크 용사법, 플라스마 용사법, 고속 플라스마 용사법, 콜드 스프레이 용사법, 그 밖에, 폭발 용사법, 에어로졸 디포지션법 등의 용사 방법을 채용하는 것이 예시된다.

[0085] 적합한 일례로서, 플라스마 용사법이란, 용사 재료를 연화 또는 용융하기 위한 용사 열원으로서 플라스마 불꽃을 이용하는 용사 방법이다. 전극 사이에 아크를 발생시키고, 이러한 아크에 의해 작동 가스를 플라스마화하면, 이러한 플라스마류는 노즐로부터 고온 고속의 플라스마 제트가 되어 분출한다. 플라스마 용사법은 이 플라스마 제트에 용사 재료를 투입하고, 가열, 가속하여 기재에 퇴적시킴으로써 용사 피막을 얻는 코팅 방법 일반을 포함한다. 또한, 플라스마 용사법은 대기 중에서 행하는 대기 플라스마 용사(APS: atmospheric plasma spraying)나, 대기압보다도 낮은 기압에서 용사를 행하는 감압 플라스마 용사(LPS: low pressure plasma spraying), 대기압보다 높은 가압 용기 내에서 플라스마 용사를 행하는 가압 플라스마 용사(high pressure plasma spraying) 등의 형태일 수 있다. 플라스마 용사에서 사용하는 작동 가스는 아르곤(Ar) 등으로 대표되는 희가스나, 수소(H_2) 등으로 대표되는 환원성 가스, 질소(N_2) 등으로 대표되는 비산화성 가스나, 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다. 이러한 플라스마 용사에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사 재료를 5000℃ 내지 10000℃ 정도의 플라스마 제트에 의해 용융 및 가속시킴으로써, 용사 재료를 300m/s 내지 600m/s 정도의 속도로 기재에 충돌시켜 퇴적시킬 수 있다.

[0086] 또한, 고속 플레임 용사법으로서는, 예를 들어 산소 지연형(支燃型) 고속 플레임(HVOF) 용사법, 윔 스프레이 용사법 및 공기 지연형(HVAF) 고속 플레임 용사법 등을 고려할 수 있다.

[0087] HVOF 용사법이란, 연료와 산소를 혼합하여 고압에서 연소시킨 연소 불꽃을 용사를 위한 열원으로서 이용하는 플레임 용사법의 일종이다. 연소실의 압력을 높임으로써 연속한 연소 불꽃이면서 노즐로부터 고속(초음속일 수 있음)의 고온 가스류를 분출시킨다. HVOF 용사법은 이 가스류 중에 용사 재료를 투입하고, 가열, 가속하여 기재에 퇴적시킴으로써 용사 피막을 얻는 코팅 방법 일반을 포함한다. HVOF 용사법에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사 재료를 2000℃ 내지 3000℃의 초음속 연소 불꽃의 제트에 공급함으로써, 용사 재료를 연화 또는 용융시키고, 500m/s 내지 1000m/s라고 하는 고속도로 기재에 충돌시켜 퇴적시킬 수 있다. 고속 플레임 용사에서 사용하는 연료는 아세틸렌, 에틸렌, 프로판, 프로필렌 등의 탄화수소의 가스 연료여도 되고, 등유나 에탄올 등의 액체 연료여도 된다. 또한, 용사 재료의 융점이 높을수록 초음속 연소 불꽃의 온도가 높은 편이 바람직하고, 이 관점에서는, 가스 연료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0088] 또한, 상기의 HVOF 용사법을 응용한, 소위 윔 스프레이 용사법이라고 불리는 용사법을 채용할 수도 있다. 윔 스프레이 용사법이란, 전형적으로는, 상기의 HVOF 용사법에 있어서, 연소 불꽃에 실온 정도의 온도의 질소 등을 포함하는 냉각 가스를 혼합하거나 하여 연소 불꽃의 온도를 저하시킨 상태에서 용사함으로써, 용사 피막을 형성하는 방법이다. 용사 재료는 완전히 용융된 상태에 한정되지 않고, 예를 들어 일부가 용융된 상태이거나, 융점 이하의 연화 상태에 있거나 하는 것을 용사할 수 있다. 이 윔 스프레이 용사법에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사 재료를 1000℃ 내지 2000℃의 초음속 연소 불꽃의 제트에 공급함으로써, 용사 재료를 연화 또는 용융시키고, 500m/s 내지 1000m/s라고 하는 고속도로 기재에 충돌시켜 퇴적시킬 수 있다.

[0089] HVAF 용사법이란, 상기의 HVOF 용사법에 있어서, 지연 가스로서의 산소 대신에 공기를 사용하도록 한 용사법이다. HVAF 용사법에 의하면, HVOF 용사법과 비교하여 용사 온도를 저온으로 할 수 있다. 예를 들어, 일례로서, 용사 재료를 1600℃ 내지 2000℃의 초음속 연소 불꽃의 제트에 공급함으로써, 이 용사 재료를 연화 또는 용융시키고, 용사 입자를 500m/s 내지 1000m/s라고 하는 고속도로 기재에 충돌시켜 퇴적시킬 수 있다.

[0090] 또한, 상기의 각 용사 방법에 있어서, 용사용 재료는 분체의 형태로 공급해도 되고, 슬러리의 형태로 공급해도 된다. 슬러리는 분체상의 용사용 재료를 분산매에 분산시킴으로써 제조할 수 있다. 분산매로서는, 수계 분산매 또는 비수계 분산매의 어느 것이어도 된다. 수계 분산매로서는, 물, 물과 수용성의 유기 용매와의 혼합물(혼합 수용액)을 들 수 있다. 유기 용매로서는, 물과 균질하게 혼합할 수 있는 각종 유기 용제를 사용할 수 있고, 예를 들어 탄소수가 1 내지 4인 저급 알코올 또는 저급 케톤이 예시되고, 보다 구체적으로는 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 비수계 용매로서는, 전형적으로는 물을 포함하지 않는 유기 용매를 들 수 있다. 이러한 유기 용매로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 톨루엔, 헥산, 등유 등의 유기 용매의 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용하는 것을 들 수 있다. 슬러리 중의 용사용 재료의 함유량, 즉 고형분 농도는 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하고, 30질량% 이상이 더욱 바람직하다. 이 경우, 용사용 슬러리로부터 단위 시간당 제조되는 용사 피막의 두께, 즉 용사 효율을 향상시키는 것이 용이해진다. 슬러리 중의 용사용 재료의 함유량은 70질량% 이하가 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하고, 50

질량% 이하가 더욱 바람직하다. 이 경우, 용사 장치로의 양호한 공급에 적합한 소요의 유동성을 갖는 용사용 슬러리, 즉 용사 피막의 형성에 충분한 소요의 유동성을 갖는 용사용 슬러리를 얻는 것이 용이해진다. 또한, 이 슬러리에는 용사용 재료의 분산성을 적합하게 유지하는 것 등의 목적으로, 분산제, 계면 활성제 등의 각종 첨가제가 포함되어도 된다.

[0091] 또한, 필수는 아니지만, 도 3에 도시한 바와 같이, 이상의 용사법에 있어서는 슈라우드 장치를 병용하도록 해도 된다. 슈라우드 장치는, 용사 중의 용사용 재료나, 형성되는 용사 피막의 산화를 보다 높은 레벨에서 억제하기 위한 원통형 장치이다. 이 슈라우드 장치에 의해 용사 제트의 주위에 슈라우드 가스를 흘림으로써, 용사용 재료 및 용사 제트를 대기로부터 실드하여 기재 표면에 충돌시킬 수 있다. 슈라우드 장치는, 예를 들어 용사 장치의 용사 건의 배럴에 설치할 수 있다. 슈라우드 가스로서는, 예를 들어 아르곤(Ar)이나 질소(N_2) 등으로 대표되는 불활성 가스를 사용할 수 있다. 이에 의해, 예를 들어 용사용 재료의 과열이나 산화를 억제하여, 치밀하고 산소 함유량이 낮은 용사 피막을 얻을 수 있다.

[0092] (용사 피막)

[0093] 여기에 개시되는 용사 피막은 상기의 용사용 재료가, 예를 들어 임의의 기재의 표면에 용사됨으로써 형성된다. 따라서, 이러한 용사 피막은, 예를 들어 구성 원소로서 희토류 원소(RE), 산소(O) 및 할로겐 원소(X)를 포함한다. 또한, 여기에 개시되는 용사 재료는 상기와 같이 희토류 원소의 옥시할로겐화물과 희토류 원소의 할로겐화물과의 혼정을 포함할 수 있다. 또한, 상기의 용사 재료의 바람직한 일 형태에서는, 표면이 매끄러운 입자를 포함하는 분체이고 이러한 용사 재료는 용사에 제공된 경우에도 산화되기 어려워, 산화 분해에 수반하는 할로겐 원소의 휘발이 억제되어 있다. 그 결과, 이 용사 재료를 용사하여 얻어지는 용사 피막은 치밀한 조직을 구비한 것이 될 수 있다. 예를 들어, 종래의 혼정을 포함하지 않는 희토류 원소 옥시할로겐화물을 포함하는 용사용 재료를 사용하여 얻어지는 용사 피막의 기공률이 5.5%를 초과하는(예를 들어, 5.8% 이상인) 것에 비해, 여기에 개시되는 용사 피막은 기공률이 예를 들어 5.5% 이하로 저감되어 있다. 용사 피막의 기공률은, 예를 들어 5% 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 4.5% 이하이고, 보다 바람직하게는 4% 이하이고, 특히 바람직하게는 3.5% 이하이고, 예를 들어 3% 이하여도 된다. 이에 의해, 할로겐계 플라스마에 노출된 경우라도, 미세한 파티클의 발생이 억제된 용사 피막이 실현된다.

[0094] 또한, 여기에 개시되는 용사 피막은 상기와 같이 용사용 재료로부터 할로겐 원소의 휘발이 억제되어, 희토류 원소, 산소, 할로겐 원소의 조성비가 대략 유지된 상태로 형성될 수 있다. 따라서, 종래의 희토류 원소 옥시할로겐화물을 포함하는 용사용 재료에서 얻어지는 용사 피막과 비교하여, 할로겐 원소의 함유량이 높게 되어 있다. 용사 피막에 있어서의, 희토류 원소, 산소, 할로겐 원소의 합계에서 차지하는 할로겐 원소의 비율은 바람직하게는 30원자% 이상이고, 보다 바람직하게는 35원자% 이상이다. 그러나, 용사 피막에 할로겐 원소가 과잉으로 포함되면, 용사 피막의 조성이 희토류 원소 옥시할로겐화물보다도 희토류 원소 할로겐화물에 가까워져, 내발진성이 저하될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 용사 피막에 있어서의 희토류 원소, 산소, 할로겐 원소의 합계에서 차지하는 할로겐 원소의 비율은 바람직하게는 55원자% 이하이고, 보다 바람직하게는 50원자% 이하, 예를 들어 45원자% 이하이다.

[0095] 또한, 이와 같이 하여 얻어지는 용사 피막은 용사에 의한 용사용 재료의 산화가 충분히 억제되어 있다. 그로 인해, 상기의 희토류 원소(RE), 산소(O) 및 할로겐 원소(X)는 희토류 원소 옥시할로겐화물로서 존재할 수 있다. 예를 들어, 용사 피막은 희토류 원소 옥시할로겐화물(RE-O-X)을 주성분으로 하는 피막으로서 구성된다.

[0096] 여기서 「주성분」이란, 용사 피막을 구성하는 구성 성분 중, 가장 함유량이 많은 성분인 것을 의미하고 있다. 구체적으로는, 예를 들어 당해 성분이 용사 피막 전체의 50질량% 이상을 차지하는 것을 의미하고, 바람직하게는 75질량% 이상, 예를 들어 80질량% 이상을 차지하는 것이어도 된다. 이와 같은 희토류 원소 옥시할로겐화물에 대해서는, 상기의 용사용 재료에 있어서의 것과 마찬가지이기 때문에 상세한 설명은 생략한다.

[0097] 상세한 기구는 명백하지 않지만, 희토류 원소 옥시할로겐화물은 내발진성 및 내플라스마 부식성, 특히 할로겐계 플라스마에 대한 내발진성이 우수하다. 따라서, 희토류 원소 옥시할로겐화물을 주성분으로 하는 용사 피막은 매우 내발진성이 우수한 것일 수 있다.

[0098] 더욱 바람직한 일 형태에서는, 여기에 개시되는 용사 피막은 희토류 원소 옥시할로겐화물과 희토류 원소 할로겐화물과의 혼정을 포함할 수 있다. 즉, 용사용 재료에 있어서의 혼정이, 희토류 원소 할로겐화물의 고융률이 저하될 가능성이 있지만, 혼정으로서의 함유가 유지된다. 혼정의 조성 및 피막 중의 비율은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 용사 피막에서 차지하는 혼정의 비율은, 예를 들어 5질량% 이상으로 할 수 있고, 10질량%

이상이어도 되고, 15질량% 이상이 바람직하고, 예를 들어 20질량% 이상으로 할 수 있다. 이것에 의해, 보다 한층 치밀하고, 내플라스마 부식성 및 내발진성이 우수한 용사 피막이 제공된다.

[0099] 또한, 여기에 개시되는 용사 피막은 희토류 원소 할로겐화물을 실질적으로 포함하지 않는 것으로서 실현될 수 있다. 희토류 원소의 할로겐화물이 용사 피막에 포함되면, 이러한 용사 피막이, 예를 들어 산소 플라스마 등에 노출되었을 때에, 희토류 원소 할로겐화물이 존재하는 부분이 산화되기 쉽다. 희토류 원소 할로겐화물의 산화에 의해 희토류 원소 산화물이 생성되면, 이 희토류 원소 산화물은 부분적인 변질층을 형성할 수 있다. 변질층 부분(희토류 원소 산화물)은 비교적 경질이지만 취성이기 때문에, 드라이 에칭 등에 의해 플라스마 환경에 노출되면, 이 변질층 부분이 박리되어 미세한 파티클이 발생(발진)할 수 있다.

[0100] 이에 비해, 여기에 개시되는 용사 피막은 희토류 원소 할로겐화물을 실질적으로 함유하지 않는다. 따라서, 플라스마에 노출된 경우의 미세한 파티클의 발생이 억제되어, 내플라스마 부식성 및 내발진성이 매우 우수한 것이 될 수 있다.

[0101] 또한, 용사 피막이 할로겐계 플라스마에 노출됨으로써 형성되는 변질층에 대하여 설명한다. 예를 들어, 도 4는 용사 피막(예를 들어, Y_2O_3 용사 피막)의 불소 플라스마에 노출되기 (A1) 전과 (B1) 후의 단면의 TEM상이다. 도면으로부터 명백해진 바와 같이, 불소 플라스마에 노출된 후의 용사 피막은 표면 근방(표면으로부터 약 50㎚의 영역)에 있어서, 결정 조직에 명확한 변조가 확인된다. 이와 같은 변질층의 형성은 용사 피막의 조성이 희토류 원소 산화물인 경우에 현저하게 보여진다. 이 현상은 이하의 이유에 의한 것이라고 생각된다. 즉, 예를 들어 (A2) Y_2O_3은 1몰당의 체적이 22.7㎤/mol이고, 반응성이 높은 불소 플라스마에 노출됨으로써, 불화물(YF_3)이 형성된다. (B2) 이 YF_3의 1몰당의 체적은 37.0㎤/mol이고, Y_2O_3의 경우의 1.62배이다. 즉, 할로겐계 플라스마 조사에 의한 체적 팽창의 결과, 용사 피막은 피막 조직이 결정 레벨에서 파괴되어 다공성이 되고, 그 후의 추가의 플라스마의 조사에 의해 용이하게 미세한 파티클이 발생하는 것이라고 생각된다.

[0102] 또한, 이 용사 피막은 보다 바람직한 형태로서, 상기의 희토류 원소의 산화물을 실질적으로 포함하지 않는 것으로서도 제공된다. 희토류의 산화물은 상기와 같이, 비교적 경질이지만 취성이기 때문에, 다음의 드라이 에칭 등에 의해 플라스마 환경에 노출된 경우에 미세한 파티클을 발생할 수 있다. 따라서, 여기에 개시되는 용사 피막은 이 희토류 원소 산화물도 실질적으로 포함하지 않는 점에서, 내발진성이 매우 우수한 것이 될 수 있다.

[0103] 또한, 반도체 디바이스의 제조를 위한 드라이 에칭 장치에 있어서는, 저파티클화가 요구되고 있다. 이 파티클 발생 요인으로서는, 진공 챔버 내에 부착된 반응 생성물의 박리 외에, 할로겐 가스 플라스마나 산소 가스 플라스마를 사용하는 것에 의한 챔버 및 그의 보호 피막(용사 피막일 수 있음)의 열화를 들 수 있다. 그로 인해, 종래의 반도체 디바이스 제조 장치는 플라스마에 노출되는 부위를 그 내플라스마 부식 특성에 따라 정해지는 소정의 운전 시간(플라스마 폭로 시간)마다 교환하도록 하고 있다.

[0104] 용사 피막의 내플라스마 부식 특성은 종래부터 플라스마 조사에 의한 용사 피막의 소모량(예를 들어, 에칭양, 에칭 속도 등)에 의해 평가되어 왔다. 또한, 일례로서, 이하의 4개의 조성의 용사용 재료에서 얻어지는 용사 피막의 불소계 플라스마에 의한 소모량은 일반적으로는 이하의 순으로 많아져, 알루미나(Al_2O_3)의 용사 피막이 플라스마에 가장 침식되기 쉽고, Y_2O_3 용사 피막이 플라스마에 의해 가장 침식되기 어렵다고 평가되어 있다. 알루미나는 산화물 중에서는 가장 경질이라고 알려져 있고, Y_2O_3, YOF, YF_3의 용사용 재료로 형성되는 용사 피막은 모두 알루미나 용사 피막보다도 높은 내플라스마 부식 특성을 구비하고 있다고 할 수 있다.

[0105] $Y_2O_3<YOF<YF_3<<Al_2O_3$

[0106] 한편, 파티클은 입경이 클수록 문제가 될 수 있지만, 가공 정밀도가 정밀화된 근년에는 입경이 0.2㎛ 이하(0.2㎛ 미만, 예를 들어 0.1㎛ 이하)인 파티클의 발생도 엄격하게 제한할 필요가 발생하고 있다. 여기서 0.2㎛ 이하의 파티클은 한 입자의 체적 자체는 작지만, 수가 용이하게 증대될 수 있다는 특징이 있다. 그로 인해, 0.2㎛ 이하의 파티클 발생은 「발진」으로서, 종래의 비교적 큰 파티클과는 구별하여 생각할 수 있다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 용사 피막으로부터 발진하는 파티클의 수나 크기는 반도체 디바이스 제조 장치의 운전 시간(플라스마 폭로 시간)이 아니라, 용사 피막의 조성이나 조직, 특히 조성에 크게 영향을 받는 것이 판명되어 있다. 즉, 용사 피막이 할로겐 가스 플라스마나 산소 가스 플라스마에 노출되면, 용사 피막의 조성 자체가 변화(변질)되고, 또한 피막 조직도 변화되어, 보다 미세한 파티클의 발생(즉, 발진)을 유기하기 쉬워진다고 생각된다. 이와 같은 용사 피막의 발진성은 일반적으로는, 일례로서 용사 피막의 조성에 따라 이하의 순서로 높아

지는 것이 확인되어 있다. 즉, Y_2O_3으로 형성되는 용사 피막은 0.2㎛ 이하의 파티클이 발생하기 쉬워, 내발진성에 대해서는 떨어진다고 평가된다.

[0107] $YOF<YF_3<Y_2O_3$

[0108] 이에 비해, 여기에 개시되는 용사용 재료는 희토류 원소 할로겐화물(예를 들어, YF_3)과 희토류 원소 옥시할로겐화물(예를 들어, $Y_5O_4F_7$)과의 혼정을 포함하는 점에서, YF_3을 포함하는 용사용 재료나, YOF을 포함하는 용사용 재료보다도, 용사에 의해 산화되기 어렵다. 그 결과, 여기에 개시되는 용사용 재료로 형성되는 용사 피막은 희토류 원소 할로겐화물(예를 들어, YF_3)이나 희토류 원소 옥시할로겐화물(예를 들어, $Y_5O_4F_7$) 등의 내발진성이 높은 조성을 구비할 수 있다. 따라서, 여기에 개시되는 용사용 재료를 사용함으로써 플라스마 부식 특성과 내발진성의 양쪽이 매우 우수한 용사 피막을 형성하는 것이 가능해진다. 종래의 용사 피막에 의하면, 0.2㎛ 이상의 파티클이 발생할 수 있었지만, 여기에 개시되는 용사용 재료를 사용하여 용사를 행함으로써, 예를 들어 현재의 드라이 에칭 환경 하에서, 약 0.2㎛ 이상의 조대한 파티클의 발생 요인이 되는 변질층의 형성이 억제된다. 여기에 개시되는 용사 피막이 드라이 에칭 환경 하에서 부식되는 경우, 발생하는 파티클은 주로, 약 0.2㎛ 이하(전형적으로는 0.1㎛ 이하)의 크기의 입자상의 변질층에 의해 구성되고, 그 수도 억제되기 때문이다. 따라서, 여기에 개시되는 용사 피막은, 예를 들어 약 0.2㎛ 이하(예를 들어, 0.1㎛ 이하, 전형적으로는 0.06㎛ 이하, 바람직하게는 19㎚ 이하, 더욱 바람직하게는 5㎚ 이하, 가장 바람직하게는 1㎚ 이하)의 파티클의 발생이 억제되어 있다. 예를 들어, 이들 파티클의 발생 수가 실질적으로 제로로 억제되어 있다.

[0109] 또한, 이와 같은 용사 피막의 내발진성은, 예를 들어 이 용사 피막을 소정의 플라스마 환경에 노출한 경우에 발생하는 파티클의 수에 의해 평가할 수 있다. 일반적인 드라이 에칭에 있어서는, 진공 용기(챔버) 내에 에칭 가스를 도입하고, 이 에칭 가스를 고주파나 마이크로파 등에 의해 여기하여 플라스마를 발생시켜, 라디칼 및 이온을 생성한다. 이 플라스마에 의해 생성된 라디칼, 이온과, 피에칭물(전형적으로는, 실리콘 웨이퍼)을 반응시키고, 반응 생성물을 휘발성 가스로서 진공 배기계에 의해 외부로 배기함으로써, 피에칭물에 대하여 미세 가공을 행할 수 있다. 예를 들어, 실제의 평행 평판형 RIE(반응성 이온 에칭) 장치에 있어서는, 에칭실(챔버)에 한 쌍의 평행 평판 전극을 설치한다. 그리고 한쪽의 전극에 고주파를 인가하여 플라스마를 발생시키고, 이 전극 위에 웨이퍼를 두고 에칭을 행한다. 플라스마는 10mTorr 이상 200mTorr 이하 정도의 압력 대역에서 발생된다. 에칭 가스로서는, 상기와 같이, 각종 할로겐 가스나 산소 가스, 불활성 가스를 고려할 수 있다. 용사 피막의 내플라스마 부식성을 평가하는 경우는, 할로겐 가스와 산소 가스를 포함하는 혼합 가스(예를 들어, 아르곤과 사불화탄소와 산소를 소정의 체적비로 포함하는 혼합 가스)를 에칭 가스로 하는 것이 적합하다. 에칭 가스의 유량은, 예를 들어 0.1L/분 이상 2L/분 이하 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0110] 그리고 이와 같은 플라스마 환경 하에 용사 피막을 소정 시간[예를 들어, 반도체 기판(실리콘 웨이퍼 등)을 2000매 처리하는 시간] 둔 후에 발생하는 파티클의 수를 계측함으로써, 용사 피막의 내플라스마 부식성을 적합하게 평가할 수 있다. 여기서 파티클은 고도의 품질 관리를 실현하기 위해, 예를 들어 직경 0.06㎛ 이상의 것을 계측의 대상으로 할 수 있지만, 요구되는 품질에 따라 적절히 변경하는 것도 가능하다. 그리고 예를 들어, 이와 같은 크기의 파티클이, 반도체 기판의 단위 면적당 얼마나 퇴적했는지를 산출하고, 파티클 발생 수(개/㎠)를 구하는 것 등으로, 내플라스마 부식성을 평가할 수 있다.

[0111] 여기에 개시되는 용사 피막의 바람직한 일 형태에 대해서는, 이러한 파티클 발생 수가 15개/㎠ 이하 정도로 억제되는 것으로서 인식할 수 있다. 예를 들어, 하기에서 규정되는 조건에 의해 발생되는 파티클 발생 수를 15개/㎠ 이하로 할 수 있다. 이와 같은 구성에 의해, 내플라스마 부식성이 확실하게 향상된 용사 피막이 실현되기 때문에 바람직하다.

[0112] [파티클 발생 수 카운트 조건]

[0113] 평행 평판형 플라스마 에칭 장치의, 상부 전극에 70㎜×50㎜의 용사 피막을 설치한다. 또한, 스테이지에 직경 300㎜의 플라스마 처리 대상의 기판을 설치한다. 그리고, 먼저, 용사 피막의 장기 사용 후의 상태를 모방하기 위해, 2000매의 기판(실리콘 웨이퍼)에 대하여 플라스마 드라이 에칭 처리를 실시하는, 총 100시간의 더미 런을 행한다. 플라스마 발생 조건은 압력: 13.3Pa(100mTorr), 에칭 가스: 아르곤, 사불화탄소 및 산소의 혼합 가스, 인가 전압: 13.56㎒, 4000W로 한다. 그 후, 스테이지에 계측 모니터용의 기판(실리콘 웨이퍼)을 설치하고, 상기와 동일 조건에서 30초간 플라스마를 발생시킨다. 그리고, 상기의 플라스마 처리 전후에, 계측 모니터용의 기판 상에 퇴적한 직경 0.06㎛ 이상의 파티클의 수를 카운트한다. 이때, 카운트한 파티클의 수를 기판의 면적으로 나눈 값을 파티클 발생 수(개/㎠)로 하여 평가에 사용해도 된다. 또한, 이때, 에칭 가스는 아르곤과 사불

화탄소와 산소를 포함하는 혼합 가스로 한다. 또한, 에칭 가스의 유량은, 예를 들어 1L/분으로 한다.

[0114] 이하, 본 발명에 관한 몇 가지의 실시예를 설명하지만, 본 발명을 이러한 실시예에 나타내는 것에 한정하는 것을 의도한 것은 아니다.

[0115] [실시 형태 1]

[0116] [용사용 재료]

[0117] (참고예)

[0118] 특허문헌 1(국제 공개 2014/002580호 공보)의 단락 0045 내지 0051의 실시예 10의 개시에 따라 참고예의 용사용 재료를 얻었다. 구체적으로는, 먼저, 습식 합성한 불화이트륨을 대기 분위기 중, 1125℃에서 12시간 소성한 후, 스프레이 드라이어를 사용함으로써 조립·건조하여, 조립물을 얻었다. 계속해서, 얻어진 조립물을 알루미나제의 용기에 넣고, 대기 분위기 중, 전기로 중 600℃에서 12시간 소성함으로써, 조립 과립의 형태의 참고예의 용사용 재료를 얻었다.

[0119] (예 1 내지 2)

[0120] 용사용 재료로서, 반도체 디바이스 제조 장치 내의 부재의 보호 피막으로서 일반적으로 사용되고 있는 산화이트륨(Y_2O_3) 및 불화이트륨(YF_3)의 과립상의 분체를 준비하고, 각각 예 1 내지 2의 용사용 재료로 했다. 이들 재료는, 평균 입자 직경이 약 3㎛인 Y_2O_3 또는 YF_3의 분체를 원료로서 사용하고, 수지 바인더와 함께 분산매에 고형분 농도 50질량%로 분산시킨 후, 회전 디스크형의 분무 건조 조립기를 사용하여 조립하고, 비산화성 분위기 중, 1000℃에서 소결시킴으로써 준비했다.

[0121] (예 3 내지 4)

[0122] YOF($Y_1O_1F_1$임) 및 $Y_5O_4F_7$의 조성을 갖는 이트륨옥시불화물의 과립상의 분체를 준비하고, 각각 예 3 내지 4의 용사용 재료로 했다. 이들 용사용 재료는 평균 입자 직경이 약 3㎛인 Y_2O_3 및 YF_3의 분체를 원료로서 사용하고, 이들을 YF_3이 약 40mol% 및 약 50mol%의 비율이 되도록 각각 배합한 후, 상기 예 1 내지 2와 동일한 조건에서 조립하고, 소결함으로써 준비했다.

[0123] (예 5)

[0124] $Y_5O_4F_7$의 조성을 갖는 이트륨옥시불화물의 분체(과립상이 아님)를 준비하여, 예 5의 용사용 재료로 했다. 이 용사용 재료는 이하의 수순으로 제작했다. 즉, 먼저, 평균 입자 직경이 약 3㎛인 Y_2O_3 및 YF_3의 분체를 원료로서 사용하고, 이들을 YF_3이 약 50mol%의 비율이 되도록 배합하고, 수지 바인더와 함께 분산매에 분산시켜 슬러리를 제조했다. 계속해서, 이 슬러리를 초음파 분무기를 사용한 스프레이 드라이법에 의해 조립한 후, 비산화성 분위기 중, 1000℃에서 충분히 용융 내지는 소결시킴으로써 준비했다.

[0125] (예 6 내지 8)

[0126] 이어서, 고용률이 다른 조성을 갖는 $Y_5O_4F_7$과 YF_3과의 혼정을 포함하는 분체(과립상이 아님)를 준비하여, 각각 예 6 내지 8의 용사용 재료로 했다. 이들 용사용 재료는 평균 입자 직경이 약 3㎛인 Y_2O_3 및 YF_3의 분체를 원료로서 사용하고, 이들을 YF_3이 약 60mol% 이상인 소정의 비율이 되도록 배합하고, 수지 바인더와 함께 분산매에 분산시켜 슬러리를 제조했다. 그 후는 상기 예 5와 동일한 조건에서 조립하고, 용융 내지는 소결시킴으로써 준비했다.

[0127] (예 6* 내지 8*)

[0128] 또한, 참고를 위해, 상기 예 6 내지 8에 있어서의 조립분말의 소성을, 비산화성 분위기 중, 1000℃에서 조립 입자의 소결이 일어나는 정도에 그치게 함으로써, 조립분의 형태의 용사용 재료를 준비했다.

[0129] 이들 용사용 재료의 물성을 조사하여, 하기의 표 2에 나타냈다.

표 2

예			참고	1	2	3	4	6*	7*	8*	5	6	7	8
용사용재료	입도[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
	조성		YF3/YOF	Y2O3	YF3	YOF	Y5O4F7	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3	Y5O4F7/YF3
	원소비[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
	몰비/고용률[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
	입도 분포[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
	누적 세공 용적 ($r \leq 1\mu m$, 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
	분말 타입		과립	과립			과립				용융			
용사방법	용사기 용사 방법		SG-100											
	용사 가스		Ar/He											
	슈라우드		없음											
용사피막	기공률[%]		13	4	3	9	10	6	5	4	8	4	3	3
	미용융 입자의 유무		유	유	유	유	유	유	유	유	무	무	무	무
	원소비[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 강도비[%]	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
		YOF계	53	0	30	0	0	0	8	27	0	0	8	9
	Y3d궤도 결합 에너지(eV)	제1 피크	160	156	160	159	159	159	159	159	158	159	159	159
		제2 피크	158	무	159.3	무	무	무	무	무	158.7	무	무	무
	내플라스마성(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
	발진성		C	D	C	C	C	B	B	B	C	A	A	B
	변질층(nm)		10	50	10	10	5	5	6	8	5	검출 불가	검출 불가	검출 불가

[0130]

[0131] 표 2 중의 「용사용 재료」의 「조성」의 란에는, 각 용사용 재료에 대하여 분말 X선 회절 분석을 한 결과, 검출된 결정상 또는 추정되는 대략적인 조성을 나타냈다. 동란 중, "Y2O3"은 산화이트륨을 포함하는 상이, "YF3"은 불화이트륨을 포함하는 상이, "Y5O4F7"은 화학 조성이 $Y_5O_4F_7$으로 표현되는 이트륨옥시불화물을 포함하는 상이 검출된 것을 나타내고 있다. 또한, "Y5O4F7/YF3"은 이트륨옥시불화물과 불화이트륨과의 혼정이 얻어진 것을 나타내고 있다. 또한, 참고로, 도 1의 분말 (c)의 XRD 패턴에는, 예 8의 용사용 재료에 대하여 XRD 분석을 한 결과를 채용하고 있다.

[0132] 또한, 이러한 분석에는 X선 회절 분석 장치(RIGAKU사제, Ultima IV)를 사용하고, X선원으로서 CuKα선(전압 20kV, 전류 10mA)을 사용하고, 주사 범위를 2Θ=10° 내지 70°, 스캔 스피드 10°/min, 샘플링 폭 0.01°로 하여 측정을 행하였다. 또한, 발산 슬릿은 1°, 발산 세로 제한 슬릿은 10㎜, 산란 슬릿은 1/6°, 수광 슬릿은 0.15㎜, 오프셋 각도는 0°로 조정했다.

[0133] 「원소비」의 란에는 각 용사용 재료 중의 이트륨(Y), 산소(O), 불소(F)의 농도[원자(%)]를, EDX 분석 장치(가부시키가이샤 호리바 세이사쿠쇼제, EX-250SE)를 사용하여 측정한 결과를 나타냈다.

[0134] 「몰비/고용률」의 란에는 각 용사용 재료에 포함되는 $Y_5O_4F_7$상, YOF상, YF_3상 및 Y_2O_3상의 비율을, 전체의 합계가 100mol%가 되도록 나타냈다. 각 상의 비율은 X선 회절 패턴에 있어서의 각 결정상의 최대 피크의 피크 높이의 비로부터 산출했다. 또한, 예 6 내지 8의 용사용 재료에 대해서는, 혼정에 있어서의 $Y_5O_4F_7$상과 YF_3상의 고용률을, 양자의 합계 100mol%로 산출하여 나타냈다.

[0135] 「입도 분포」의 란에는 레이저 회절/산란식 입자 직경 분포 측정 장치(HORIBA제, LA-300)를 사용하여 측정되는, 각 용사용 재료의 체적 기준의 입도 분포 측정의 결과를 나타냈다. 「<20」의 란에는 입자 직경이 20㎛ 이하인 입자 체적 비율(%)을 나타내고, 「D10」, 「D50」, 「D90」의 란에는 얻어진 입도 분포에 기초하

는 누적 10% 입경, 누적 50% 입경(평균 입자 직경), 누적 90% 입경을 각각 나타냈다.

[0136] 「누적 세공 용적」의 란에는 각 용사 재료에 대하여 세공 분포 특성을 측정하고, 그 결과로부터 산출한, 세공의 반경이 1㎛ 이하인 세공 누적 세공 용적을, 수은 압입식 포로시미터[(주)시마즈 세이사쿠쇼제, 포어사이저 9320]를 사용하여 측정한 결과를 나타냈다.

[0137] 「분말 타입」의 란에는 각 용사용 재료가 과립인 경우에 「과립」, 조립한 후 소결하여 용융 일체화시킨 경우에 「용융」이라고 나타냈다.

[0138] (용사 피막의 형성)

[0139] 또한, No.1 내지 9의 용사용 재료를 사용하고, 표 2에 나타낸 플라스마 용사기를 사용하여 용사함으로써, No.1 내지 9-2의 용사 피막을 구비하는 용사 피막 부착 부재를 제작했다. 용사 조건은 이하와 같이 했다.

[0140] 즉, 먼저, 피용사재인 기재로서는, 알루미늄 합금(A16061)을 포함하는 판재(70㎜×50㎜×2.3㎜)를 준비하고, 갈색 알루미나 연삭재(A#40)에 의한 블라스트 처리를 실시하여 사용했다. 플라스마 용사에는 시판의 플라스마 용사 장치 「SG-100」(Praxair Surface Technologies사제)을 사용하여 행하였다. SG-100을 사용한 용사에 있어서의 플라스마 발생 조건은 용사 가스(플라스마 작동 가스)로서 아르곤 가스 50psi(0.34㎫)와 헬륨 가스 50psi(0.34㎫)를 사용하고, 전압 37.0V, 전류 900A의 조건에서 플라스마를 발생시켰다. 또한, 용사 장치로의 용사용 재료의 공급에는 분체 공급기(Praxair Surface Technologies사제, Model1264형)를 사용하고, 용사용 재료를 용사 장치에 20g/min의 속도로 공급하여, 두께 200㎛의 용사 피막을 형성했다. 또한, 용사 건의 이동 속도는 24m/min, 용사 거리는 90㎜로 했다.

[0141] (용사 피막)

[0142] 이와 같이 하여 얻어진 용사 피막의 특성을 조사하여, 표 2에 더불어 나타냈다.

[0143] 또한, 표 2 중의 「기공률」의 란에는 각 용사 피막의 기공률의 측정 결과를 나타냈다. 기공률의 측정은 이하와 같이 하여 행하였다. 즉, 용사 피막을 기재의 표면에 직교하는 면으로 절단하고, 얻어진 단면을 수지 매립하여 연마한 후, 디지털 현미경(오므론 가부시키가이샤제, VC-7700)을 사용하여 그 단면 화상을 촬영했다. 그리고, 이 화상을, 화상 해석 소프트웨어(가부시키가이샤 닛폰 로퍼제, Image Pro)를 사용하여 해석함으로써, 단면 화상 중의 기공 부분의 면적을 특정하고, 이러한 기공 부분의 면적이 전체 단면에서 차지하는 비율을 산출함으로써 구했다. 또한, 참고를 위해, 예 5 및 예 8의 용사용 재료를 용사하여 얻어진 용사 피막의 단면을 SEM에 의해 관찰한 결과를 도 5 및 6에 각각 나타냈다.

[0144] 「미용융 입자의 유무」의 란에는 용사 피막을 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 용사 피막 중에 용사용 재료가 미용융 상태로 잔존하고 있는지 여부를 관찰한 결과를 나타냈다. 「유」는 용사 피막 중에 미용융 입자가 확인된 것을 나타내고, 「무」는 용사 피막 중에 미용융 입자가 확인되지 않은 것을 나타낸다. 또한, 참고를 위해, 참고예의 용사용 재료를 용사하여 얻어진 용사 피막을 관찰한 결과를 도 7에 나타냈다.

[0145] 「원소비」의 란에는 각 용사 피막 중의 이트륨(Y), 산소(O), 불소(F)의 농도[원자(%)]를 상기와 동일한 EDX 분석 장치를 사용하여 측정한 결과를 나타냈다.

[0146] 「XRD 강도비」의 란에는 각 용사 피막에 대하여 분말 X선 회절 분석의 결과가 얻어진 회절 패턴에 있어서, 검출된 각 결정상의 메인 피크의 강도를, 가장 높은 메인 피크 강도를 100으로 한 상대값으로서 나타냈다. 또한, 참고로, 각 결정상의 메인 피크는 Y_2O_3에 대하여 29.157° 에서, YF_3에 대하여 27.881° 에서, YOF에 대해서는 28.064° 에서, $Y_5O_4F_7$에 대하여 28.114° 에서 검출된다. 또한, 「YOF계」란, YOF나 $Y_5O_4F_7$과 동일한 결정 구조를 갖지만, 구체적인 조성이 불분명한 화합물(즉, Y, O, F의 원소비를 특정할 수 없는 화합물)의 패턴의 메인 피크에 대하여 그 강도비를 나타낸 것이다.

[0147] 「Y3d 궤도」의 란은 각 용사 피막에 있어서의 원소 Y의 3d 궤도의 결합 에너지를, 상기와 동일한 XPS 분석 장치를 사용하여 측정한 결과를 나타냈다.

[0148] 「내플라스마성」의 란에는 각 용사막에 대하여 내플라스마 부식 특성 평가를 행한 결과를 나타냈다. 구체적으로는, 용사 피막을 할로겐계 플라스마에 10시간 노출했을 때의 용사 피막의 막 두께의 감소량(에칭양)을 측정한 결과를 나타냈다. 즉, 먼저, 상기에서 제작한 용사 피막 부착 부재의 용사 피막의 표면을 평균 입자 직경 0.06㎛의 콜로이달 실리카를 사용하여 경면 연마했다. 그리고 이 용사 피막 부착 부재를, 평행 평판형의 반도체 디바이스 제조 장치의 챔버 내의 상부 전극에 닿는 부재에, 연마면이 노출되도록 설치했다. 그리고, 챔버 내의

스테이지에 직경 300㎜의 실리콘 웨이퍼를 설치하고, 2000매의 실리콘 웨이퍼에 대하여 플라스마 드라이 에칭을 실시하는 더미 런을 100시간 실시했다. 에칭 처리에 있어서의 플라스마는 챔버 내의 압력을 13.3Pa로 유지하고, 아르곤(Ar)과 사불화탄소(CF_4)와 산소(O)를 소정의 비율로 포함하는 에칭 가스를 1L/분의 유량으로 공급하면서, 13.56㎒에서 1500W의 고주파 전력을 인가함으로써 발생시켰다. 그 후, 챔버 내의 스테이지에, 파티클 카운트용의 직경 300㎜의 실리콘 웨이퍼를 설치하고, 상기와 동일한 조건에서 플라스마를 10시간 발생시켰을 때의, 용사 피막의 막 두께의 감소량을 ㎛ 단위로 나타냈다.

[0149] 「발진성」의 란에는 용사 피막을 할로겐계 플라스마에 1시간 노출했을 때, 용사 피막으로부터 발생한 파티클의 수를 평가한 결과를 나타냈다. 각 용사 피막에 대하여, 상기와 동일한 조건에서 플라스마 에칭을 행하였을 때의 파티클 발생 수를, KLA-Tencor제의 웨이퍼 표면 검사 장치, Surfscan SP2로 바꾸고, Surfscan SP5를 사용하여 측정했을 때의 평가 결과를 나타내고 있다. Surfscan SP5는 직경 19㎚ 이상의 파티클 검출이 가능하고, 파티클 수 〔2〕는 실리콘 웨이퍼 상에 퇴적되어 있는 보다 미세한 파티클까지를 계측 대상으로 했을 때의 결과를 나타내고 있다. 또한, 파티클의 발생 수는 플라스마 폭로 후, 약 30분 후에는 대략 포화하는 것이 확인되어 있지만, 본 예에서는 변동을 배제하기 위해 폭로 시간을 1시간으로 하고 있다. 파티클 총 수의 카운트 시에는 30초간의 플라스마 에칭의 전후에서 실리콘 웨이퍼 상의 파티클 수를 카운트하고, 그 차를, 플라스마 조사 후의 용사 피막으로부터 발생하여 실리콘 웨이퍼 상에 퇴적한 파티클 수(총 수)로 했다.

[0150] 파티클 수 〔2〕의 란 내에 기재된,

[0151] 「A*」는 파티클 수(상대값)가 1 이하인 경우를 나타내고,

[0152] 「A」는 해당 파티클 수가 1 초과 5 이하인 경우를 나타내고,

[0153] 「B」는 해당 파티클 수가 5 초과 15 이하인 경우를 나타내고,

[0154] 「C」는 해당 파티클의 수가 15 초과 100 이하인 경우를 나타내고,

[0155] 「D」는 해당 파티클의 수가 100 초과인 경우를 나타내고 있다.

[0156] 「변질층」의 란에는 각 용사막에 대하여 상기의 플라스마를 조사했을 때에, 용사 피막의 표면에 변질층이 형성되었는지 여부를 확인한 결과를 나타냈다. 변질층의 형성의 확인은 용사막의 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 관찰함으로써 행하였다. TEM 관찰에 있어서, 용사 피막 단면의 표면 근방에 있어서, 콘트라스트가 명백하게 주위와 달라 치밀성이 결여되어 있는 부분을 변질층으로 했다. 변질층이 형성된 경우는, 변질층의 TEM 화상에 있어서 변질층의 두께(치수)를 5점에서 측정했을 때의 평균값을 당해 변질층의 평균 두께로 하고, 그 결과를 표 2의 「변질층」의 란에 기입했다.

[0157] (평가)

[0158] 표 2의 참고예로부터 명백해진 바와 같이, 대기 중에서 소성하여 제작한 과립상의 용사용 재료는 과잉의 산화를 피하기 위해 소성 온도를 900℃ 정도로 낮게 했기 때문에, 조성이 출발 원료인 YF_3 그대로이며 YOF는 약간밖에 포함되지 않는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 7은 참고예의 용사용 재료를 용사하여 얻어진 용사 피막의 표면 상태의 일부를 도시하는 관찰상이다. 이 도 7에 도시된 바와 같이, 과립상의 용사용 재료는 용사 플레임 중에서 충분히 용융되지 않아, 미용융의 상태에서 용사 피막을 형성하고 있는 것이 확인되었다. 또한 참고예의 용사 피막은 기공률이 13%로 전체 예 중에서 가장 높아지는 것을 알 수 있었다. 이것은, 이 용사용 재료는 불소를 많이 포함하는 과립이기 때문에, 용사 중에 불소가 많이 휘발되어, 치밀한 용사 피막의 형성을 저해한 것이라고 생각된다. 또한, 용사용 재료가 과립인 점에서 용사 중에 조립 입자의 내부까지 충분히 열이 전해지지 않아, 중심부가 과립인 채로 피막을 형성해 버린 것에 의한 것이라고 생각된다. 따라서, 참고예에 용사 피막에 있어서의 불소의 함유량은 비교적 높기는 하지만, YF_3의 산화에 수반하여 다량의 Y_2O_3이 형성되어 있고, 용사 피막이 Y_2O_3을 15%나 포함하는 것을 알 수 있었다. 그 결과, 참고예의 용사 피막은 높은 기공률에 유래하여 내플라스마 부식 특성이 낮아, 플라스마에 노출됨으로써 에칭되기 쉬운 것을 알 수 있었다. 또한 동시에, 참고예의 용사 피막은 Y_2O_3을 많이 포함하는 점에서 플라스마에 노출됨으로써 변질층이 형성되고, 발진성도 높아지는 것을 알 수 있었다.

[0159] 한편 예 1의 결과로부터 명백해진 바와 같이, Y_2O_3(산화이트륨)만을 포함하는 용사용 재료를 용사하여 형성되는 용사막은, 본질적으로 Y_2O_3만으로 구성되고, 용사에 있어서 Y_2O_3의 추가의 산화 분해 등은 보이지 않는 것을 알

수 있었다. 즉, 예 1의 용사 피막은 Y_2O_3만으로 구성되는 것을 알 수 있었다. 예 1의 용사 피막은 기공률이 4%로 비교적 낮은 값이었지만, 과립 형태의 용사용 재료가 용사에 의해 완전히 용융되지 않아, 용사 피막의 일부에 과립 상태의 조직이 보이는 것을 알 수 있었다. 이것은, 용사 시에 과립의 표면만이 용융하여 기재에 부착되었지만, 과립의 내부는 용융되지 않고 그대로 과립을 구성하는 미립자가 피막에 잔존한 것이라고 생각된다.

[0160] 예 1의 용사 피막은 플라스마에 10시간 노출했을 때의 에칭양이 전체 예 중에서 가장 적어, 내플라스마 부식 특성이 우수한 것을 알 수 있었다. 그러나, 플라스마에 1시간 노출했을 때의 직경 19㎚ 이상의 파티클의 발생량은 전체 예 중에서 가장 많았다. 또한, 예 1의 용사 피막은 플라스마에 1시간 노출됨으로써 표면이 크게 변질되어, 50㎚ 정도의 변질층이 복수 형성되는 것을 알 수 있었다. 이 변질층의 치수는 전체 예 중에서도 현저하게 커, 파티클 발생량과의 사이에 상관이 보인다. 이것으로부터, Y_2O_3 조성의 용사 피막은 내발진성의 점에서는 전체 예 중에서 가장 떨어지는 것이 확인되었다.

[0161] 또한, 예 2의 결과로부터, 불화이트륨(YF_3)을 포함하는 용사용 재료는 용사에 의해 일부가 산화되어, 용사 피막 중에 불화이트륨과 이트륨옥시불화물을 형성하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 이 불화이트륨 및 이트륨옥시불화물은 XPS 분석의 결과로부터 Y의 3d 궤도의 결합 에너지가 160eV보다도 높은 위치에 보여, 용사 피막 중에 혼정은 형성되어 있지 않은 것을 알 수 있었다.

[0162] 예 2의 용사 피막은 기공률이 3%로 비교적 낮은 값이었지만, 용사 피막의 일부에 과립 상태의 미용융의 용사용 재료를 포함하는 조직이 보이는 것을 알 수 있었다. 예 2의 용사 피막은 내플라스마 부식 특성에 대해서는 전체 예 중에서 가장 떨어지는 것을 알 수 있었다. 또한, 예 2의 용사 피막은 플라스마에 1시간 노출됨으로써 표면이 변질되어, 10㎚ 정도의 변질층을 형성하는 것을 알 수 있었다. 이 변질층의 치수는 예 1에 이어서 2번째로 크고, 그 결과, YF_3 조성의 용사 피막은 약간 내발진성이 떨어지는 것이 확인되었다.

[0163] 예 3의 용사용 재료는 조성이 YOF으로 나타나는 이트륨옥시불화물을 포함하는 과립이다. 이 용사용 재료는 용사에 의해 용사 피막 중에 산화이트륨을 50% 이상의 높은 비율로 생성하는 것이 확인되었다. 또한, 이 용사용 재료는 용사에 의해 옥시불화물 중의 불소가 휘발되어, 얻어지는 용사 피막의 기공률이 9%로 매우 높은 값이 되어 버리는 것이 확인되었다. 이와 같은 경향은 용사용 재료가 과립이고 비표면적이 높고, 용사 중에 산화되기 쉬운 형태인 것에 의해 촉진되는 것이라고 생각된다. 또한, 예 3의 용사 피막의 내플라스마 부식 특성은, 예 1보다는 떨어지지만, 예 2보다는 우수한 것을 알 수 있었다. 또한, 예 3의 용사 피막은 내발진성이 우수한 YOF을 포함하고 있음에도, 기공률이 높기 때문에, 변질층의 형성 모습이나 내발진성은 예 2와 동일 정도가 되는 것을 알 수 있었다.

[0164] 예 4의 용사용 재료는 조성이 $Y_5O_4F_7$으로 나타나는 이트륨옥시불화물을 포함하는 과립이다. 예 4의 용사용 재료는 과립상이기 때문에, 용사 플레임 중에서 가열되어도 용사 피막 중에 미용융의 상태로 잔존할 수 있는 것이 확인되었다. 이것은 조성에 구애받지 않고, 상술한 참고예 및 예 1 내지 3의 용사용 재료에서 얻어진 용사 피막에 대해서도 마찬가지였다. 이 용사용 재료는 용사에 의해 용사 피막 중에 $Y_5O_4F_7$이 잔존하지만, 대부분이 YOF으로, 일부가 Y_2O_3으로 산화되는 것이 확인되었다. 또한, 용사용 재료 자체가 높은 비율로 불소를 포함하여, 용사 중에 휘발되고 있는 점에서, 얻어지는 용사 피막의 기공률이 10%로 예 3보다도 높은 값이 되어 버리는 것이 확인되었다. 예 4의 용사 피막은 YF_3상을 포함하지 않는 점에서, 내플라스마 부식 특성에 대해서는 예 3과 동일 정도였다. 그러나, 예 3과 비교하여, YOF나 $Y_5O_4F_7$의 비율이 많은 점에서, 변질층은 5㎚로 작은 것밖에 관찰되지 않아, 플라스마에 의해 변질되기 어려운 것을 알 수 있었다. 그러나, 예 4의 용사 피막은 기공률이 10%로 높기 때문인지, 내발진성에 대해서는 C로, 예 2 내지 3과 동일 정도였다.

[0165] 예 5의 용사용 재료는 조성이 $Y_5O_4F_7$으로 나타나는 이트륨옥시불화물의 분체이다. 이 용사용 재료는 $Y_5O_4F_7$의 단상을 포함하고, 혼정은 형성하지 않고 있지만, 원료 분말이 용융 일체화되어 있기 때문에 누적 세공 용적이 현저하게 낮은 것을 확인할 수 있었다. 그 결과, $Y_5O_4F_7$상 및 YOF상을 높은 비율로 포함하는 용사 피막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 용사용 재료의 조성은 예 4와 동일함에도, 용사 피막 중에 형성되는 YOF의 양이 증대되고, Y_2O_3으로 산화되는 비율이 감소하는 것이 확인되었다. 또한, 용사 피막의 기공률도 8%로 약간 저감되는 것을 알 수 있었다(도 5 참조). 이 예 5의 용사 피막은, 내플라스마 부식 특성은 예 2와 동일 정도까지 커졌지만, 변질층의 크기는 5㎚로 작고, 내발진성에 대해서는 B로 낮게 억제되는 것을 알 수 있었다.

[0166] 예 6의 용사용 재료는 이트륨옥시불화물의 분체이다. 이 용사용 재료는 원료 분말이 용융 일체화되어 있기 때

문에 누적 세공 용적이 현저하게 낮은 것을 확인할 수 있었다. 또한, XRD 분석의 결과, 예 6의 용사용 재료는 $Y_5O_4F_7$과 YF_3과의 혼정을 포함하는 것을 알 수 있었다. 혼정에 있어서의 $Y_5O_4F_7$과 YF_3의 고용률은 80:20인 것이 확인되었다. 이 예 6의 용사용 재료는 용사 피막의 대부분이 $Y_5O_4F_7$에 의해 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한, 용사 피막 중에 Y_2O_3이 소량 포함되지만, 그 외에는 YOF이고, 대략 이트륨옥시불화물로 구성되는 것이 확인되었다. 또한, XPS 분석의 결과, 예 6의 용사 피막 자체에도 혼정이 포함되는 것을 알 수 있었다. 이 용사 피막은 예 4 및 5에 비해 용사에 의한 불소의 휘발이 억제되어 있기 때문에, 기공률이 5%로 대폭으로 낮아 치밀한 용사 피막이 형성된 것을 알 수 있었다. 이것은, 예 6의 용사용 재료가 혼정을 포함하고, Y_2O_3에 대한 산화 분해가 억제된 것에 의한 것이라고 생각된다. 또한, 예 6의 용사 피막은 내플라스마 부식 특성에 대해서는 예 3 내지 4와 동일 정도였지만, 플라스마를 조사해도 변질층의 형성은 확인되지 않고, 내발진성이 A로 미소한 파티클의 발생량이 매우 낮게 억제되는 것을 알 수 있었다.

[0167] 예 7 및 예 8의 용사용 재료는 이트륨옥시불화물의 분체이다. 이들 용사용 재료도 원료 분말이 용융 일체화되어 있기 때문에 누적 세공 용적이 현저하게 낮다. XRD 분석의 결과, 이들 용사용 재료는 $Y_5O_4F_7$과 YF_3과의 혼정을 포함하고, 혼정에 있어서의 $Y_5O_4F_7$과 YF_3의 고용률은 예 7의 용사용 재료에서 56:44, 예 8의 용사용 재료에서 28:72인 것이 확인되었다. 예 6 내지 8의 비교로부터, 이들 혼정을 포함하는 용사용 재료를 용사하면, YF_3의 고용률이 높아질수록, 용사 피막에 포함되는 $Y_5O_4F_7$의 비율이 증대되는 것이 확인되었다. 또한, YF_3의 고용률이 높아짐으로써, 용사 피막의 기공률도 저감되는 것이 확인되었다. 도 6은 예 8의 용사 피막의 단면상이다. 도 5에 도시된 예 5의 용사 피막(기공률 8%)과 비교하면 명백해지는 바와 같이, 매우 치밀한 용사 피막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0168] 또한, 예 8에서는 용사용 재료 중에서 차지하는 $Y_5O_4F_7$상의 조성 비율보다도, 용사 피막 중에 포함되는 $Y_5O_4F_7$상의 비율 쪽이 높다. 또한, 예 6에 비해 YF_3의 고용률이 높은 예 7 및 예 8의 용사용 재료를 사용함으로써, 용사 피막 중에 Y_2O_3이 형성되지 않게 되는 것을 알 수 있다. 이러한 점에서, 용사용 재료에 포함되는 혼정이 용사 환경에 따라 $Y_5O_4F_7$이나 YOF으로 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 혼정이 분해되는 경우, 혼정의 조성이 조금씩 변화되어 가고, 또한 산화가 진행되면 혼정을 구성하는 $Y_5O_4F_7$으로서 석출되는 것, 또한 $Y_5O_4F_7$은 산화될 때에 일단 보다 불소의 비율이 적은 YOF을 경유하고 나서 분해되는 것에 의한 것이라고 생각된다. 예 6, 예 7 및 8의 용사 피막은 내플라스마 부식 특성은 동등하고, 모두 변질층의 형성은 확인되지 않고, 내발진성도 A 내지 B로 양호한 결과였다. 예 8의 용사 피막의 발진성이 B가 된 것은 Y, O, F의 조성이 YF_3에 가까워졌기 때문이라고 생각된다.

[0169] 또한, 예 6* 내지 8*의 용사용 재료는 조립 입자의 형태를 갖고 있다. 그러나, XRD의 분석 결과로부터 예 6 내지 8과 동일한 조성의 혼정을 각각 포함하는 것이 확인되었다. 그 결과, 이 예 6* 내지 8*의 용사용 재료를 용사하여 얻어지는 용사 피막 중에는 Y_2O_3이 형성되지 않고, 혼정을 포함하기 때문에 과립 형태라도 용사 중의 용사용 재료의 산화물로의 분해가 억제되는 것이 확인되었다. 그러나, 용사용 재료가 과립 형태이기 때문에 용사 피막 중에는 미용융 입자의 존재가 확인되고, 그 결과, 용사 피막은 기공률이 약간 높아져, 예 6 내지 8의 용사 피막과 비교하면 내플라스마 부식 특성 및 발진성이 떨어져 버리는 것을 알 수 있었다. 그러나, 내플라스마 부식 특성 및 발진성 모두, 참고예 및 예 1 내지 4의 용사 피막에 비해 우수하여, 용사용 재료가 혼정을 포함함으로써 용사 중의 재료 열화를 억제하여, 양질의 용사 피막을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0170] [실시 형태 2]

[0171] 상기 실시 형태 1에서 준비한 예 5, 6, 7의 용사용 재료를 사용하여, 다른 용사 조건에서 용사했을 때에 얻어지는 용사 피막의 특성에 대하여 조사했다.

[0172] 즉, 예 5A에서는 예 5의 용사용 재료를 사용하여, 시판의 플라스마 용사 장치「SG-100」(Praxair Surface Technologies사제)로, 아르곤 가스 100psi(0.69MPa), 헬륨 가스 110psi(0.76MPa)의 혼합 가스를 용사용 가스로서 사용하고, 전압 41.6V, 전류 900A의 조건에서 고속 용사함으로써 용사 피막을 형성했다.

[0173] 또한, 예 5B에서는 예 5의 용사용 재료를 사용하여, 시판의 플라스마 용사 장치「F4」(Sulzer Mteco사제)로, 아르곤 가스 50NLPM, 수소 가스 10NLPM의 혼합 가스를 용사용 가스로서 사용하고, 전압 70V, 전류 600A의 조건에서 용사함으로써 용사 피막을 형성했다.

[0174] 예 5C에서는 예 5B와 마찬가지로 하고, 용사 장치의 플라스마 발생 조건을, 전압 70V, 전류 600A로 함으로써 용사 피막을 형성했다.

[0175] 예 6A에서는 예 6의 용사용 재료를 사용하여, 예 5A와 동일한 용사 조건에서 고속 용사함으로써 용사 피막을 형성했다.

[0176] 예 6B에서는 예 6의 용사용 재료를 사용하여, 예 5B와 동일한 용사 조건에서 용사함으로써 용사 피막을 형성했다.

[0177] 예 7A에서는 예 7의 용사용 재료를 사용하여, 예 5B와 동일한 용사 조건에서 용사함으로써 용사 피막을 형성했다.

[0178] 이와 같이 하여 얻어진 용사 피막의 특성에 대하여 조사하고, 그 결과를 표 3에 나타냈다. 표 3의 각 란의 내용은 표 2와 공통이다.

표 3

예			5	5A	5B	5C	6	6A	6B	7	7A
용사용 재료	입도[μm]		-45+10um				-45+10um			-45+10um	
	조성		Y5O4F7				Y5O4F7/YF3			Y5O4F7/YF3	
	원소비 [atm%]	Y	31				30			29	
		O	25				20			14	
		F	44				50			57	
	몰비/ 고용률 [mol%]	Y5O4F7	100				80			56	
		YOF	0				0			0	
		YF3	0				20			44	
		Y2O3	0				0			0	
	입도 분포 [μm]	<20(%)	10				16			23	
		D10	20				18			15	
		D50	31				30			28	
		D90	50				51			51	
	누적 세공 용적 (r≦1μm, cm^3/g)		<0.01				<0.01			<0.01	
	분말 타입		용융				용융			용융	
용사 방법	용사기 용사 방법		SG-100	SG-100 고속	F4	F4 고출력	SG-100	SG-100 고속	F4	SG-100	F4
	용사 가스		Ar/He	Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2	Ar/He	Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/He	Ar/H2/N2
	슈라우드		무	무	무	무	무	무	무	무	무
용사 피막	기공률[%]		8	12	6	5	4	4	5	3	4
	미용융 입자의 유무		무	무	무	무	무	무	무	무	무
	원소비 [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 강도비 [%]	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
		YOF계	0	0	0	0	0	0	25	8	25
	Y3d궤도 결합 에너지 (eV)	제1 피크	158	158.7	159	159	159	159	159	159	159
		제2 피크	158.7	158	157.3	157.1	무	무	무	무	무
	내플라스마성 (um/hr)		2.4	2.7	2.0	2.5	1.8	1.7	2.0	2.0	2.0
	발진성		C	C	C	C	A	A*	A*	A	A
	변질층 (nm)		5	5	5	5	검출 불가	검출 불가	검출 불가	검출 불가	검출 불가

[0179]

[0180] (평가)

[0181] 먼저, 예 5 및 5B의 비교로부터, 용사기를 F4로 하고 용사 가스를 질소 함유 가스로 바꿈으로써, $Y_5O_4F_7$의 용융분을 포함하는 용사용 재료는 용사 중에 조성이 크게 변화되고, 용사 피막 중에 다량의 YOF상과, Y_2O_3상이 검출되는 것을 알 수 있었다. 그러나, 예 5A 및 5C에 나타낸 바와 같이, 각각의 용사 장치의 출력을 높임으로써, 용사 피막의 조성의 변화는 모두 억제되는 경향이 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 예 5B의 용사 피막은 $Y_5O_4F_7$으로부터 조성이 크게 변화되고, XRD 분석에서는 Y_2O_3상이 검출되어 있다. 그러나, XRD 분석 및 XPS 분석의 결과로부터, 예 5A 내지 5C의 용사용 재료는 용사됨으로써 용사 피막 중에 혼정을 형성하고 있어, 플라스마에 노출된 경우에 용사 피막에 변질층이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 내플라스마 부식 특성이나 변질층의 형성의 모습에 대해서는, 예 5와 예 5A 내지 5C 사이에서 큰 차이는 보이지 않았다.

[0182] 한편, 예 6 내지 6B에 나타낸 바와 같이, $Y_5O_4F_7$과 YF_3과의 혼정의 용융분을 포함하는 용사용 재료를 사용한 경우는, 용사 피막 중에 포함되는 불소량을 높게 유지하여 용사할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 용사 피막 중에도 혼정이 포함되는 것을 알 수 있었다. 예를 들어, 예 6B에서는 용사기를 F4로 하고 용사 가스를 질소 함유 가스로 바꿈으로써 용사용 재료의 조성이 변화되고, 용사 피막 중에 다량의 Y_2O_3상이 검출되어 있다. 그러나, XRD 및 XPS의 결과로부터, 이 Y_2O_3상은 $Y_5O_4F_7$ 등의 다른 검출상과 함께 혼정을 형성하고 있어, 플라스마에 노출된 경우라도 용사 피막에 변질층이 형성되지 않는 것이 확인되었다. 또한, 예 6 내지 6B의 용사 피막은 통상의 용사 방법(예 6)에 있어서도, 용사 조건을 바꾼 경우(예 6A, 6B)와 마찬가지로, 내플라스마 부식 특성과 내발진성이 매우 양호해지는 것을 알 수 있었다. 즉, 용사용 재료가 $Y_5O_4F_7$의 혼정을 포함함으로써 내플라스마 부식 특성과 내발진성이 높은 레벨에서 양립되는 것을 알 수 있었다.

[0183] 이와 같이, 예 6의 용사용 재료는 혼정을 포함하는 점에서 산화 분해가 적합하게 억제되어, 특수한 용사 조건에서 용사를 행하지 않아도, 일반적인 용사 방법에 의해 충분히 고품질의 용사 피막이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 그러나, 예 6A 내지 6B에 나타낸 바와 같이, 용사용 재료가 혼정을 포함할 때, 용사 조건을 더 변경함으로써 용사 피막의 변질이 억제되고, 내발진성이 매우 우수한 용사 피막이 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0184] 동일한 것을, 예 7과 예 7A의 비교로부터도 확인할 수 있다. 즉, 예 7A에서는 용사기를 F4로 하고 용사 가스를 질소 함유 가스로 바꿈으로써, 용사 피막 중에 다량의 Y_2O_3상이 검출되어 있다. 그러나, 이 Y_2O_3상은 $Y_5O_4F_7$상 등과 혼정을 형성하고 있어, 플라스마에 노출된 경우라도 용사 피막에 변질층이 형성되기 어려운 구조를 실현할 수 있는 것이 확인되었다.

[0185] [실시 형태 3]

[0186] 실시 형태 3에서는 용사용 재료로서는, 상기 실시 형태 1에서 준비한 예 8의 용사용 재료(예 8a, 8b, 8A, 8B)와, 예 8의 용사용 재료의 제조에 있어서 조립하는 조립 입자의 입경을 작게 하여 얻은 용융분을 포함하는 용사용 재료(예 8C, 8D)를 사용하여, 용사 조건을 다양하게 변경하여 용사 피막을 형성했다. 예 8a, 8b에서는 실시 형태 2와 마찬가지로, 용사 장치로서 시판의 플라스마 용사 장치 「F4」(Sulzer Mteco사제)를 사용하여, 출력을 변화시켜 용사를 행하였다. 또한, 예 8A 내지 8D에서는, 용사 장치 「F4」의 배럴 선단에, 금속제의 테이버 부착 원통 형상의 슈라우드 장치를 연장 설치하여 사용했다. 이 슈라우드 장치는 이중관 구조로 수냉 가능하게 구성되어 있고, 원통 상류측과 출구의 2개소에 불활성 가스를 불어 넣기 위한 포트가 설치되어 있다. 용사에는, 용사용 가스로서 아르곤 가스/수소 가스/질소 가스의 혼합 가스를 사용하여 용사함으로써 용사 피막을 형성했다. 또한, 예 8A, 8C에서는 슈라우드 가스로서 아르곤(Ar) 가스를 사용했다. 예 8B, 8D에서는 슈라우드 가스로서 질소(N_2) 가스를 사용했다.

[0187] 이와 같이 하여 얻어진 용사 피막의 특성에 대하여 조사하고, 그 결과를 표 4에 나타냈다. 표 4의 각 란의 내용은 표 2와 공통이다.

표 4

예			8	8a	8b	8A	8B	8C	8D
용사용재료	입도 [μm]		-45+10um					-25+5um	
	조성		Y5O4F7 /YF3					Y5O4F7 /YF3	
	원소비 [atm%]	Y	27					27	
		O	7					7	
		F	67					67	
	몰비/ 고용률 [mol%]	Y5O4F7	28					28	
		YOF	0					0	
		YF3	72					72	
		Y2O3	0					0	
	입도 분포 [μm]	<20(%)	21					65	
		D10	16					12	
		D50	27					18	
		D90	45					26	
	누적 세공 용적 ($r \leqq 1\mu m$, cm^3/g)		<0.01					<0.01	
	분말 타입		용융					용융	
용사방법	용사기 용사 방법		SG-100	F4	F4 고출력	F4		F4	
	용사 가스		Ar/He	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2	Ar/H2/N2		Ar/H2/N2	
	슈라우드		무	무	무	Ar	N2	Ar	N2
용사피막	기공률[%]		3	3	3	3	3	3	3
	미용융 입자의 유무		무	무	무	무	무	무	무
	원소비 [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 강도비 [%]	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
		YOF계	9	35	39	18	22	21	21
	Y3d궤도 결합 에너지 (eV)	제1 피크	159	159	159	159	159	159	159
		제2 피크	무	무	무	무	무	무	무
	내플라스마성 (um/hr)		2.1	2.2	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1
	발진성		B	A	A	A	A	B	B
	변질층 (nm)		검출 불가	7	8	6	8	6	7

[0188]

[0189] 예 8의 용사용 재료가 혼정을 포함하는 점에서, 용사 장치나 용사 조건에 구애받지 않고, 전체 예의 용사 피막이 혼정에 의해 구성되는 것이 확인되었다. 또한, 통상의 용사 방법(예 8)에 있어서도, 용사 장치를 바꾸거나(예 8a, 8b), 슈라우드 장치를 병용하거나 하는 경우(예 8A 내지 8D)와 마찬가지로, 용사 피막 중에 포함되는 불소량을 높게 유지하여 용사할 수 있는 점에서, 기공률도 3%로 치밀한 용사 피막이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0190] 또한, 예 8, 8a 및 8b의 비교로부터, 용사 장치를 SG-100으로부터 F4로 변경함으로써, 용사 피막의 조성에 산소가 많이 도입되어 $Y_5O_4F_7$의 비율이 높아지는 것을 알 수 있었다. 또한, 용사 장치 F4를 고출력 조건에서 사용하면, XRD의 결과로부터 비교적 산소가 풍부한 Y-O-F상이 검출되어, 용사 피막으로의 산소의 도입 비율이 높아지는 것이 확인되었다. 그러나, 용사 피막은 혼정을 형성하고 있는 점에서, 용사 피막이 플라스마에 노출되었을 때의 내발진성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 그리고 또한, 예 8A 내지 8D에 나타낸 바와 같이, 슈라우드 장치를 사용하여 슈라우드 용사로 함으로써, F4를 사용한 경우라도 용사 피막의 산화가 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 예 8C, 8D는 입도가 미세한 용사용 재료이고, 통상은 용사에 의한 산화가 촉진된다. 그러나, 예 8C, 8D에서는 슈라우드 용사를 채용하고 있음으로써, 내발진성은 약간 떨어지지만, 내플라스마 부식 특성 등은 양호한 용사 피막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 용사용 재료의 입도에 구애받지 않고, 슈라우드 가스로서는, 질소 가스보다도 Ar 가스를 사용한 쪽이, 용사 피막이 플라스마에 노출되었을 때에 변질층이 형성되기 어렵고, 내발진성이 우수한 용사 피막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

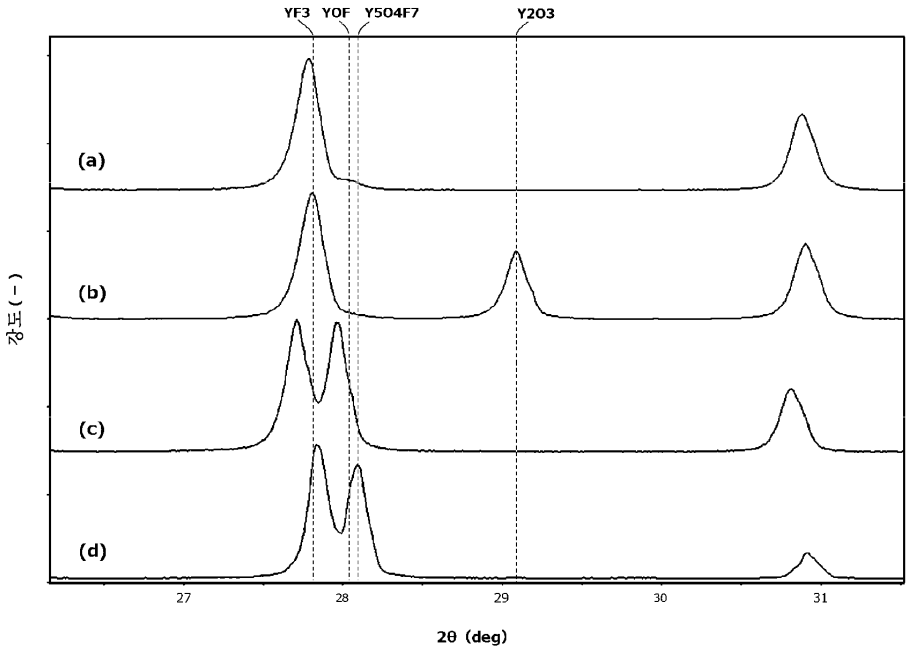
[0191] 이상의 점에서, 여기에 개시되는 용사용 재료는 희토류 원소 산화물을 포함하지 않고, 또한 용사 관용에 있어서 산화되기 어려운 것이 확인되었다. 이러한 산화의 억제 효과는 용사 방법에 구애받지 않아, 일반적인 용사에

의해서도, 산화가 억제되는 것을 알 수 있었다. 이에 의해, 용사 피막 중의 희토류 원소 산화물의 함유를 억제할 수 있고, 희토류 원소 옥시불화물을 주체로 하는 용사 피막을 형성할 수 있다. 이것에 의해, 내플라스마 부식 특성과 내발진성을 겸비한, 용사 피막 및 용사 피막 부착 부재가 제공된다.

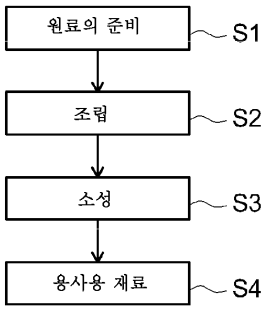
[0192] 이상, 본 발명의 구체예를 상세하게 설명했지만, 이들은 예시에 지나지 않고, 특허 청구범위를 한정하는 것이 아니다. 특허 청구범위에 기재된 기술에는 이상에 예시한 구체예를 다양하게 변형, 변경한 것이 포함된다.

도면

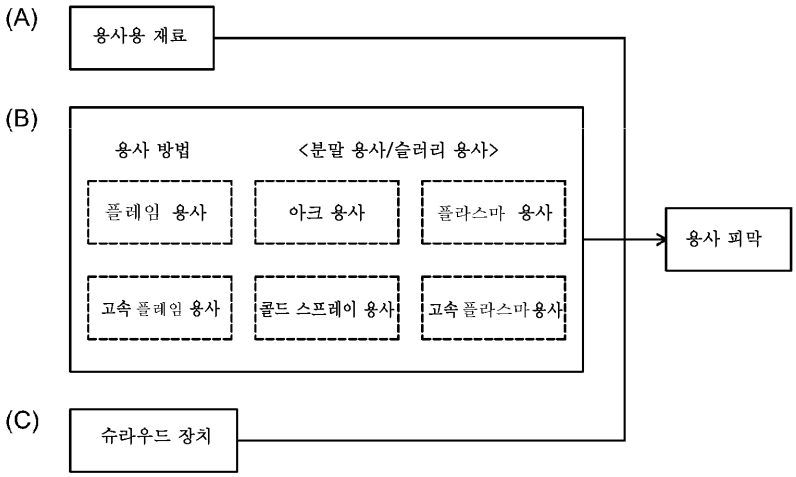
도면1



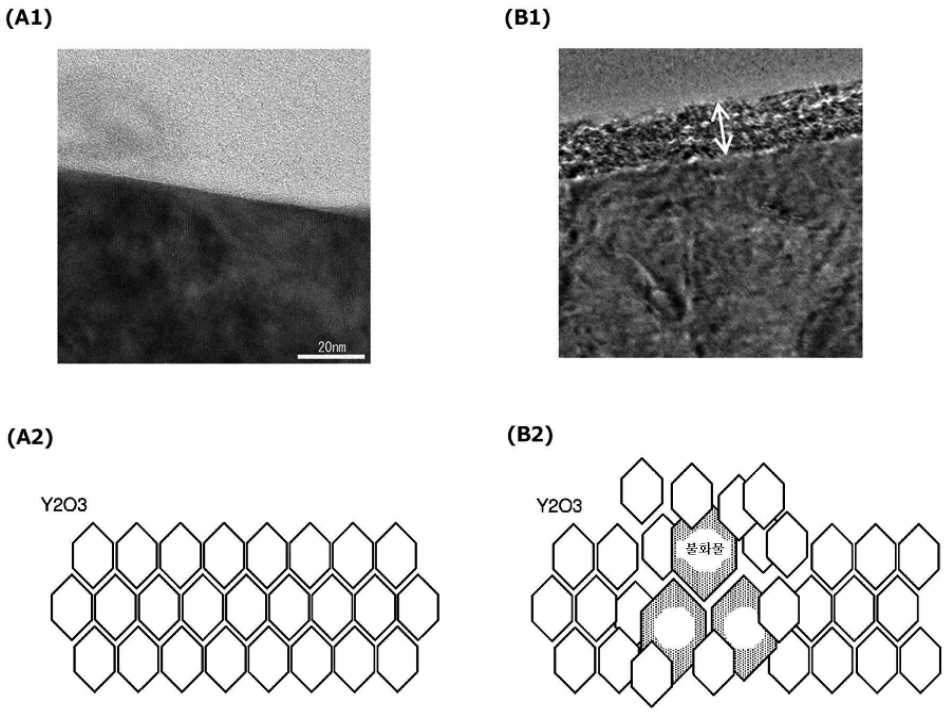
도면2



도면3

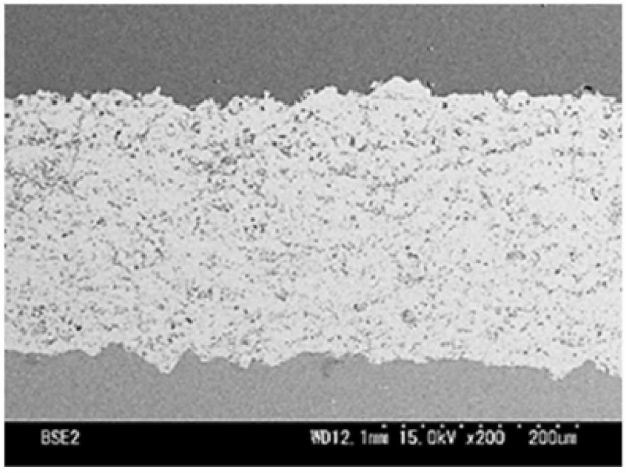

(A)
용사용 재료
(B)
용사 방법
<분말 용사/슬러리 용사>
플레임 용사
아크 용사
플라스마 용사
고속 플레임 용사
콜드 스프레이 용사
고속 플라스마용사
용사 피막
(C)
슈라우드 장치

도면4

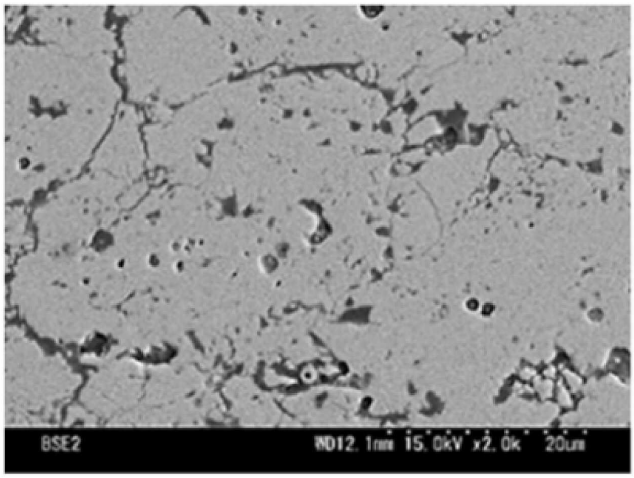

(A1)
20nm
(B1)
(A2)
Y2O3
(B2)
Y2O3
불화물

도면5

(a)

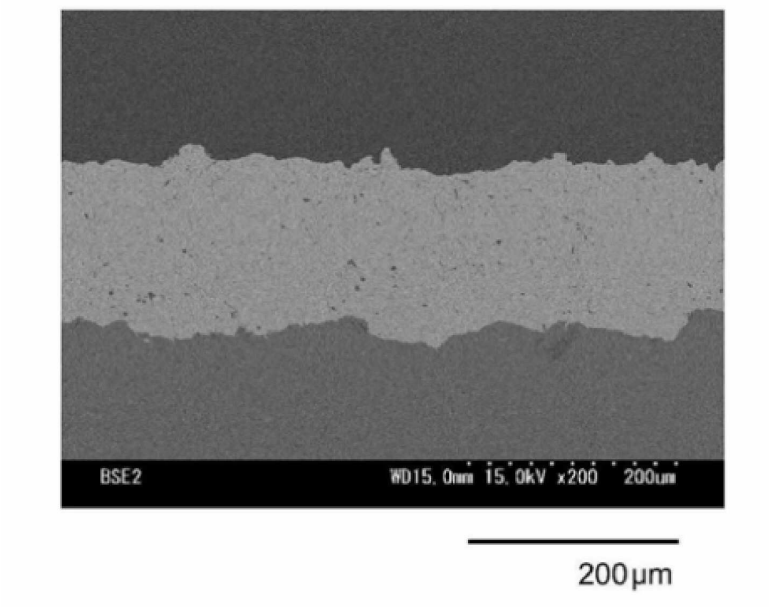

BSE2
WD12.1mm 15.0kV x200 200um
200μm

(b)

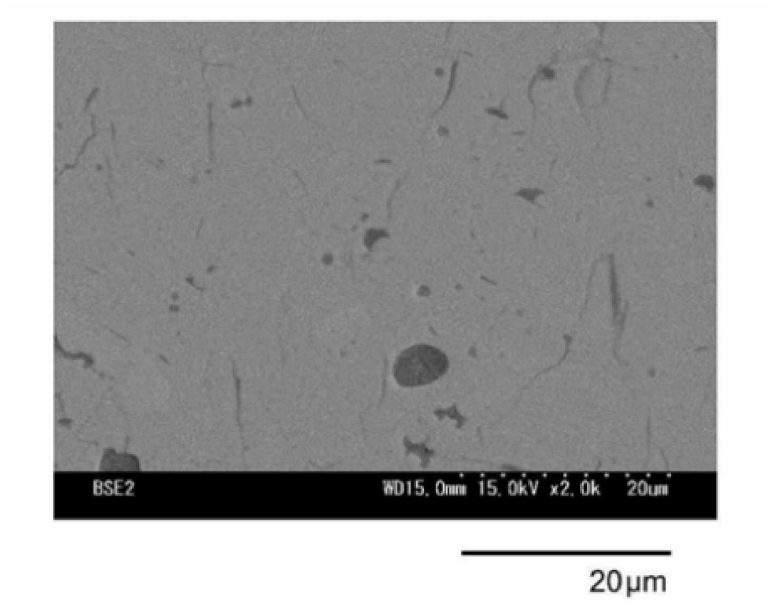

BSE2
WD12.1mm 15.0kV x2.0k 20um
20μm

도면6

(a)


BSE2
WD15.0mm 15.0kV x200 200um
200μm

(b)


BSE2
WD15.0mm 15.0kV x2.0k 20um
20μm

도면7

