

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-269951  
(P2004-269951A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 28/00	C 2 3 C 28/00	4 K O 4 4
C 2 2 C 21/06	C 2 2 C 21/06	
C 2 2 C 23/02	C 2 2 C 23/02	
C 2 3 C 30/00	C 2 3 C 30/00	A

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-61253 (P2003-61253)	(71) 出願人	000109875 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
(22) 出願日	平成15年3月7日(2003.3.7)	(71) 出願人	000222842 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
		(74) 代理人	100089196 弁理士 梶 良之
		(74) 代理人	100104226 弁理士 須原 誠
		(72) 発明者	原田 良夫 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内

最終頁に続く

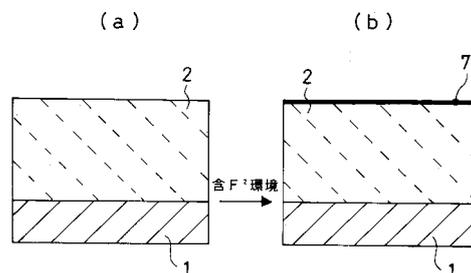
(54) 【発明の名称】 耐ハロゲンガス皮膜被覆部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種のハロゲンガス特に弗素とその化合物を含む環境中で優れた耐食性を発揮する表面処理皮膜を備えた部材とその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属製基材1の表面側にMgを含む合金皮膜2を形成させ、ハロゲンガスと接触する事によって、皮膜2表面に耐ハロゲンガス性にすぐれたMgF<sub>2</sub>を主成分とする耐食膜7を生成させる。基材1の表面に、溶射法を用いてマグネシウムを0.2mass%以上60mass%未満の合金材料を膜厚30μm~500μmに形成することができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材の表面側に、マグネシウムを含む合金材料によって形成された合金皮膜を有する、耐ハロゲンガス皮膜被覆部材。

## 【請求項 2】

基材の表面にマグネシウムを含む合金皮膜を形成し、その合金皮膜の表面にアルミニウム、マグネシウムまたはアルミニウム マグネシウム合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を積層した、耐ハロゲン皮膜被覆部材。

## 【請求項 3】

基材の表面にマグネシウムを含む合金皮膜のアンダーコートを形成し、その上に酸化物セラミックスのトップコートを積層した、耐ハロゲンガス皮膜被覆部材。 10

## 【請求項 4】

基材の表面に形成される前記合金皮膜が溶射法によるものであって、その合金皮膜に含まれるマグネシウム含有量が 0.2 mass % 以上 60 mass % 未満で他の金属成分が Al、Fe、Cu、Cr、Zn、Si 及び、Ti から選ばれた一種以上の元素および、合金材料の製造工程で不可避免的に含まれる不純物である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐ハロゲンガス皮膜被覆部材。

## 【請求項 5】

基材の表面に形成されている前記合金皮膜が物理的蒸着法によるものであって、その合金皮膜に含まれるマグネシウム含有量が 60 mass % 以上 98 mass % 未満で他の金属成分が Al、Fe、Cu、Cr、Zn、Si 及び、Ti から選ばれる一種以上の元素および、合金材料の製造工程において不可避免的に含まれる不純物である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐ハロゲンガス皮膜被覆部材。 20

## 【請求項 6】

基材の表面に、溶射法を用いてマグネシウムを 0.2 mass % 以上 60 mass % 未満の合金材料を膜厚 30  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$  に形成する、耐ハロゲンガス皮膜被覆部材の製造方法。

## 【請求項 7】

基材の表面に、溶射法を用いてマグネシウムが 0.2 mass % 以上 60 mass % 未満の合金皮膜を形成したあと、その上に物理的蒸着法、アルミニウム拡散処理または金属粉末塗布法から選ばれる一種以上の方法によって、アルミニウム、マグネシウム、またはアルミニウム マグネシウム合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を積層処理する、耐ハロゲンガス皮膜被覆部材の製造方法。 30

## 【請求項 8】

基材の表面に形成したマグネシウムを含む合金皮膜、またはマグネシウムを含む合金皮膜を形成した後、この上にさらにアルミニウム、マグネシウム、またはマグネシウム アルミニウム合金から選ばれる一種以上の合金皮膜を 3 ~ 200  $\mu\text{m}$  厚に積層させたあと、これらの皮膜を使用に先立ってハロゲンガス中に曝露して皮膜の表面にフッ化マグネシウムを主成分とするマグネシウムの濃化層を形成させる、耐ハロゲンガス皮膜被覆部材の製造方法。 40

## 【請求項 9】

基材の表面にマグネシウムを含む合金のアンダーコートを形成した後、その上に酸化物セラミックスのトップコートを積層する、耐ハロゲンガス皮膜被覆部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、各種のハロゲンガス特に弗素とその化合物を含む環境中で優れた耐食性を発揮する表面処理皮膜が施された耐ハロゲンガス皮膜被覆部材及びその製造方法に関する。特に半導体製造装置や液晶製造装置におけるドライエッチング処理に際して用いられる真空チャンバー内に配設される部材を、雰囲気ガスによる腐食作用やプラズマガスによるエ 50

ロージョン作用から守るための表面処理技術について提案する。

なお、この技術は上記分野のほか、例えば一般的なドライプロセスに適用される酸化炉、CVD装置、エピタキシャル成長装置、イオン注入装置、拡散炉、反応性イオンプレーティング装置、プラズマエッチング装置、スパッタリング装置およびこれらに付属装備部材としての配管、配給気ファン、真空ポンプ、あるいはバルブ類などに対しても適用することができる。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

一般に半導体製造プロセスでは各工程で、多種多様なハロゲンガスおよびその化合物が気相状態で、ときにはその一部が液相として存在する環境が構成されるため、製造装置部材が激しい腐食損傷を受ける。半導体製造装置が取り扱う腐食性ガス種としては、フッ化物( $\text{BF}_3$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{WF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{F}$ )、塩化物( $\text{BCl}_3$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{POCl}_3$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$ )、臭化物( $\text{HBr}$ )、その他( $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ )などのようなものがある。

10

#### 【0003】

とくに、ハロゲン化合物を用いるプロセスでは反応のより一層の活性化を図るため、しばしばプラズマが用いられるが、このプラズマ使用環境では、ハロゲン化合物は電離して非常に腐食性の強い原子状の $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ などを発生すると同時に、その環境中に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{W}$ などの微粉末状固形物が発生すると装置に用いられている部材が化学的腐食と共に微粒子によるエロージョン損傷の両方の作用を強く受けるようになる。

20

#### 【0004】

しかも、プラズマが励起された環境は、 $\text{Ar}$ ガスのように腐食性のない気体でもイオン化し、これが固体面に強く衝突する現象(イオンボンバードメントと呼ばれる)が発生するから、上記装置内に配設されている各種部材はより一層強い損傷を受けることも知られている。

#### 【0005】

一方、半導体は精密な加工が施こされるため、製造環境は極めて清浄あることが要求されている。しかし、前記のような各種のハロゲン化合物による装置材料の腐食反応の結果生成する金属のハロゲン化物は、蒸気圧が高いため気相状態の汚染源となり、またプラズマエロージョン作用によって発生する微粉末状固形物とともに、半導体加工工程における主要な環境汚染源となっている。以上のような問題を解決するため、次に示すような技術が提案されている。

30

#### 【0006】

すなわち、下記の特許文献1のように、半導体加工装置の部材表面に $\text{Al}$ 拡散処理を施して $\text{Al}$ を主要元素とする各種の金属間化合物(例えば $\text{Al-Fe}$ 、 $\text{Al-Ni}$ 、 $\text{Al-Cr}$ など)とその表面に生成する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の耐ハロゲンガス性を利用したものがある。また、下記の特許文献2のように、ハロゲン系腐食ガスまたはハロゲンプラズマに耐える皮膜として、熱膨張係数が $7 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 、誘電損失が $5 \times 10^{-3}$ 以下の非金属焼結体の表面に直接 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ などの希土類系酸化物を50%以上含む酸化物皮膜を形成するものがある。

40

#### 【0007】

また、下記の特許文献3のように、 $\text{F}$ 化物を含む環境における耐プラズマエロージョン性を有する技術として、 $\text{Ni}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ti}$ 、およびこれらの合金をアンダーコートとし、その上に $\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合物をトップコートとした溶射皮膜がある。

また、下記の特許文献4のように、部材表面にPVD法やCVD法によって $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Dy}$ 、などの周期律表第3a族元素の酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物などの緻密な皮膜を形成したり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の単結晶を適用する技術がある。

50

また、下記の特許文献5のように、耐食性金属基材の一面を溶射法以外の方法によって、AlまたはAl合金で被覆した後、これを陽極酸化法によって被覆表面に $Al_2O_3$ 層を生成させ、この $Al_2O_3$ 層または $Al_2O_3$ 層を介せずに耐食性を有する弗化アルミニウム層を形成させて、プラズマ励起されたハロゲンガスによる耐食性材料がある。

【0008】

【特許文献1】

特開平10-219456号公報

【特許文献2】

特開2001-031484号公報

【特許文献3】

特開2000-164354号公報

【特許文献4】

特開平10-004083号公報

【特許文献5】

特開平9-10577号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特許文献1のものは、Al系金属間化合物を利用する技術はそれなりの効果は認められるものの半導体加工装置用部材の中にはAl拡散処理が適用できないAlおよびその合金も多く使用されているほか、Al拡散処理によって熱変形するものがあり構造部材としての精度上の問題点がある。

特許文献2のものでは、希土類酸化物を非金属焼結体表面に成膜する技術は、この部材そのものは耐ハロゲンガスやハロゲンプラズマに優れた抵抗力を示すが、金属製部材に直接成膜することができない。また、この提案技術では非金属焼結体であっても熱膨張率が $7 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ の範囲に限定されており現行の半導体加工装置が抱えている問題点を解決しているとはいえない。

【0010】

特許文献3のものでは、Ni、W、Mo、Tiおよびこれらの合金のアンダーコートとし、この上にトップコートとして $Y_2O_3$ を形成する溶射皮膜は使用開始初期には $Y_2O_3$ が保有するハロゲンガスプラズマエロージョンに対する優れた性能を発揮するが、長時間使用するとトップコートの気孔部からハロゲンガスが皮膜内部へ侵入してアンダーコートを腐食させ、その結果トップコートのみが剥離する現象が顕在化することがわかり、さらに長期使用に耐える皮膜の出現が望まれている。

特許文献4のものでは、部材表面にSc、Y、Laなどの周期律表第3族aの元素の酸化物、炭化物などをCVD、PVD法、CVD法で成膜する技術はPVD法、CVD法だけでは成膜速度が遅く、生産性に劣るほか、大きな部材に対する適用が出来ない問題がある。また $Y_2O_3$ 単結晶は優れた耐ハロゲンプラズマエロージョン性を発揮できても部材に対する被覆方法がなければその利用価値は極めて小さい欠点がある。

特許文献5のものでは、溶射皮膜は、微粒子の堆積層であるため、陽極酸化法によって $Al_2O_3$ 層を生成させても剥離・脱落が多く、また皮膜に存在する微小気孔を通して腐食性のハロゲンガスが内部へ侵入するので十分な耐食性は期待できないとして、生産性に優れた溶射法の適用を断念している。

【0011】

本発明は、各種のハロゲンガス特に弗素とその化合物を含む環境中で優れた耐食性を発揮する表面処理皮膜を備えた耐ハロゲンガス皮膜被覆部材とその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明の耐ハロゲンガス皮膜被覆部材は、次に示すような技術的手段を採用したものである。

10

20

30

40

50

金属製基材の表面側にMgを含む合金皮膜を含ませ、ハロゲンガス類、特にF<sub>2</sub>ガスやフッ化物系のガスと接触する事によって、皮膜表面に耐ハロゲンガス性にすぐれたMgF<sub>2</sub>を主成分とする耐食膜を生成させる。

金属製基材の表面にMgを含む合金皮膜を形成させ、その合金皮膜の表面に、Al、Mg、またはAl-Mg合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を積層させることによって含Mg合金皮膜の表面を緻密化、高Mg濃度化をはかり、一段と優れた耐ハロゲンガス性に優れたMgF<sub>2</sub>耐食膜を生成させる。

金属製基材の表面に含Mg合金の合金皮膜によるアンダーコートを形成し、その上にトップコートとして酸化物セラミックスを積層させ、トップコートの気孔部から皮膜内部へ侵入したハロゲンガスによってアンダーコートの表面にMgF<sub>2</sub>耐食膜を生成させてトップコート剥離を防止する機構を有するものにする。

金属製基材の表面に形成する含Mg合金皮膜が溶射法によって形成され、皮膜中のMgの含有量が0.2mass%以上60mass%未満で、他の金属成分がAl、Fe、Cu、Mn、Cr、Zn、Si、Tiおよび合金材料の製造工程で不可避免的に含まれる不純物成分からなる化学組成を有する皮膜を使用することによって、MgF<sub>2</sub>耐食膜を生成させる。

金属製基材の表面に形成する含Mg合金皮膜が物理的蒸着法によって施工され、その皮膜中に含まれるMg含有量が60mass%以上、98mass%未満で、他の金属がAl、Fe、Cu、Mn、Zn、Siおよび合金材料の製造工程で不可避免的に含まれる不純物成分から成る化学組成を有する皮膜を使用することによってMgF<sub>2</sub>耐食性膜を生成させる。

#### 【0013】

上記目的を達成する本発明の耐ハロゲンガス皮膜被覆部材の製造方法は、次に示すような技術的手段を採用したものである。

基材の表面に、溶射法を用いてマグネシウムを0.2mass%以上60mass%未満の合金材料を膜厚30μm~500μmに形成する。

金属製基材の表面に溶射法を用いてMg 0.2mass%以上60mass%未満の合金皮膜を形成した後、その上に物理的蒸着法、Al拡散処理、または金属粉末塗布法から選ばれる一種以上の方法によってAl、Mg、またはMg-Al合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を積層処理して皮膜表面を緻密化、高Mg化をはかり、一段と優れた耐ハロゲン性に優れたMgF<sub>2</sub>耐食膜を生成させる。金属製基材の表面に、含Mg合金皮膜または含Mg合金皮膜を形成した後、その上にAl、Mg、またはMg-Al合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を3~200μmに積層させたあと、F<sub>2</sub>ガスをふくむハロゲンガス中に曝露させる事によって耐ハロゲンガス性に優れたMgF<sub>2</sub>膜を生成させる処理を行う。

基材の表面にマグネシウムを含む合金のアンダーコートを形成した後、その上に酸化物セラミックスのトップコートを積層する。トップコートの気孔部から皮膜内部へ侵入したハロゲンガスによってアンダーコートの表面にMgF<sub>2</sub>耐食膜を生成させてトップコート剥離を防止する。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態に係る耐ハロゲンガス皮膜被覆部材及びその製造方法を説明する。

耐ハロゲンガス皮膜被覆部材は、基材の表面側に含Mg合金製皮膜を有するものである。この含Mg合金皮膜材料として、Mg-Al合金材料が好適に用いられる。このMg-Al合金製皮膜材料のF<sub>2</sub>ガスとの腐食反応機構について説明する。

#### 【0015】

Mg-Al合金製皮膜材料とF<sub>2</sub>ガスとの腐食反応

フッ素(F)は非常に強い化学反応性を有するとともに珪素質材料を腐食させる元素として知られ半導体加工工程で広く使用されている。F<sub>2</sub>ガスの化学反応性の強さはシリコン

10

20

30

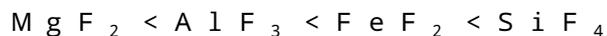
40

50

ウエハーやガラスの薄板の加工には好適である反面、半導体加工装置の構成部材に対する腐食作用の増大原因ともなっている。一般に金属材料の耐食性は、その表面に生成する酸化膜（不動態膜）の有無やその化学的安定性に支配されているが、 $F_2$  ガス中における金属材料の耐食性も金属材料表面に生成する  $F_2$  ガスとの反応生成物（金属フッ化物）の安定性が決定的な役割を果たしている。

【0016】

いま Mg - Al 合金製皮膜材料を構成する主要な合金成分を Mg、Al、Fe、Si、としてそれぞれのフッ化物の安定性を蒸気圧の点から比較すると概略次の通りである。



（蒸気圧小・安定）

（蒸気圧大・不安定）

10

この結果から明らかなように最も蒸気圧の低いフッ化物は  $MgF_2$  である。製膜材料の表面に  $MgF_2$  膜が生成すると  $F_2$  ガスを含む環境中では非常に安定な状態を維持して腐食速度を小さくする事が可能となる。これが成膜材料として含 Mg 合金を選定した最大の理由である。

【0017】

各種の金属フッ化物の蒸気圧差を利用して、Mg 含有量の比較的少ない材料であってもその表面に  $MgF_2$  濃度の高い膜を生成させることを見いだした。すなわち、Mg を含む金属材料に  $F_2$  ガスを接触させると Mg 以外の金属元素のフッ化物はそれぞれ蒸気圧が高いために材料表面から揮散・脱離する。一方、蒸気圧の低い  $MgF_2$  の残留割合が次第に大きくなり、恰も  $MgF_2$  コーティングが形成された状態になる。この現象が強く認められる金属材料ほど優れた耐  $F_2$  ガス性を発揮する事となる。

20

【0018】

以上のような Mg の濃化現象は、半導体加工プロセスにおいても  $F_2$  ガスが含まれておれば再現可能であるが、濃化現象にもなって揮散する他の成分金属のフッ化物の蒸気が加工装置の汚染源となる可能性がある。このような場合にはあらかじめ含 Mg 合金皮膜を  $F_2$  を含む環境中に曝露して皮膜表面に  $MgF_2$  膜を生成させた後、装置内で使用することができる。

【0019】

以上のような作用機構が期待できる合金中の Mg 含有量は使用環境中の  $F_2$  ガスおよび F 化合物ガス（フッ化物）含有量にもよるが、一般的には 0.2 mass % 以上 98 mass % 未満以上の広範囲にわたる Mg 含有量のものが好適である。0.2 mass % 以下の Mg 含有合金ではその表面に  $MgF_2$  の生成と濃縮は認められるものの、生成した  $MgF_2$  膜には欠陥が多く、十分な性能を発揮することはできない。また 98 mass % 以上の Mg 含有量では成膜材料として取扱が困難である。

30

【0020】

さらに本発明が好適に利用できる成膜方法の種類とその特徴は後述するが、成膜方法によっても上記 Mg 含有量の範囲を次のように規定した。すなわち溶射法で成膜する場合には、溶射材料はかならずプラズマや燃焼フレイムなどの熱源の影響を受けて、皮膜中に含まれる酸化物量が多くなって  $MgF_2$  膜の生成が不十分と成り易い傾向があるため、適用する溶射材料中の Mg 含有量は 0.2 mass % 以上 60 mass % 未満が好ましい。

40

【0021】

一方、蒸着法で成膜する場合は環境中の空気（酸素）の影響を抑制する事が可能であるので、純度の高い Al、Mg はもとより 60 mass % 以上 98 mass % 未満の Mg 含有合金を使用することが好ましい。

【0022】

含 Mg 合金材料の成膜方法

本発明の含 Mg 合金材料を成膜する手段として以下に述べるような、溶射法、物理的蒸着法があり、これらの方法を単独または複合的に用いることができる。

【0023】

溶射法 プラズマジェット、燃料の燃焼フレイム、電気アークなどの熱源によって含 M

50

g 合金材料の粉末または線を大気中あるいは減圧された不活性ガス中で溶融するとともに、基材表面に吹き付けて成膜させる方法である。Mg含有量60mass%未満のMg-Al合金であれば成膜可能である。

この方法で成膜する場合は膜厚30 $\mu$ mから500 $\mu$ mの範囲がよく、特に50 $\mu$ m~300 $\mu$ mが好適である。30 $\mu$ mより薄い場合は均質な膜厚が得られ難いうえ、貫通気孔の多い皮膜となる。また500 $\mu$ m以上の膜厚を形成しても、耐ハロゲン性に特別優れた性能を発揮しないため、経済的に得策でない。

#### 【0024】

物理的蒸着法 真空容器中に基材を設置した後、電子ビームなどの熱源によって成膜材料を加熱・蒸発させその蒸気を基材表面に物理的に付着させる方法である（以下、PVD法と呼ぶ）。蒸着時に基材と成膜材料を対極として直流電圧を印加すると蒸発粒子は電荷を帯び負極の基材表面に高速で衝突するので密着のよい皮膜が得られる。この方法の処理は真空中もしくはArの減圧雰囲気で行うため高純度Alはもとより高純度Mgの成膜も可能である。

10

また、この方法で得られる皮膜は3~200 $\mu$ mの範囲が好適であり、金属製基材の表面に直接成膜するほか、溶射皮膜上に積層する方法も可能である。なお膜厚が3 $\mu$ m以下では気孔が多く、200 $\mu$ m以上の膜厚を形成するには長時間を要し、生産性が低下するので得策ではない。

#### 【0025】

また、含Mg合金製皮膜の上に、Al拡散処理を施すことができる。このAl拡散処理は、下記のAl拡散法又はAl粉末法により施される。これにより、含Mg合金皮膜の表面にアルミニウム、マグネシウムまたはアルミニウム マグネシウム合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を積層できる。

20

#### 【0026】

Al拡散法 AlあるいはAl-Fe、Al-Ni、Al-CrなどのAl合金粉末とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物中に0.5~3mass%の塩化アンモニウムを添加し、この混合物中に被処理基材を埋設した後、Arガスまたは水素ガスを通しつつ700~1000の高温で3~20時間加熱することによって、基材表面にAlの拡散層を形成させることができる。

Al拡散層の厚さと拡散層表面のAl濃度は浸透剤中に含まれるAl合金粉末のAl含有量、加熱温度、加熱時間とともに被処理基材の材質によって変化するが、本発明では拡散層の厚さは3~100 $\mu$ mが好適であり、またAl濃度は15~40mass%が良い。膜厚3 $\mu$ m以下ではAl拡散層の均一性に問題があり、また、100 $\mu$ m以上の膜厚としても拡散層の性能には格段の向上が認められないうえに、基材質が熱影響を受けて機械的性質が劣化するおそれがある。

30

一方、Al濃度は15%以下では耐ハロゲンガス性が十分ではなく、また40mass%以上にするにはこの方法は非常に困難であり、拡散層事態が非常に脆くなる欠点がある。

#### 【0027】

Al粉末法 Al、Mg-Al合金の微粉末（5 $\mu$ m以下）を無機質または有機質のバインダーによって糊状として、被処理基材（含Mg合金溶射皮膜が最適）上に塗布したのち乾燥し、これを真空中、不活性ガス中、大気中のいずれかの雰囲気中で700~1000の状態ですべて1~10時間加熱して、粉末合金成分を基材中に拡散させる（以下、塗布法と呼ぶ）。

40

#### 【0028】

複合法 上記の溶射法、PVD法、Al拡散法、塗布法をそれぞれ組み合わせることによって、単独処理の特徴を生かしつつ欠点を補う効果が得られる。これにより、含Mg合金皮膜の生成と、この含むMg合金皮膜の表面にアルミニウム、マグネシウムまたはアルミニウム マグネシウム合金から選ばれる一種以上の金属皮膜を積層できる。

#### 【0029】

以下、本発明の本実施形態である含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を説明する。

50

### 第1実施形態

図1は、第1実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す。

ここで、1は金属製基材、2は含Mg合金溶射皮膜、7は含Mg合金皮膜の表面に生成した $MgF_2$ を主成分とするMg濃化膜である。図1(a)は、金属製基材1表面に含Mg合金溶射皮膜2を形成したものを示す。図1(b)は、この含Mg合金溶射皮膜を $F_2$ ガスを含む環境中に曝露して、その含Mg合金溶射皮膜2の表面に $MgF_2$ を主成分とするMg濃化膜7を生成したものを示す。

金属製基材1は、アルミニウムとその合金、ステンレス鋼、その他適宜の金属によるものが用いられる。金属製基材1は、単一金属のものに限られず、金属材の表面に適宜の表面被覆処理を施されたものを含む。また、溶射法による成膜は、各種セラミックの焼結体に対して可能であるので、金属製基材のみに限定されるものではない。

10

#### 【0030】

### 第2実施形態

図2は、第2実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す。

ここで、3は、含Mg合金蒸着膜である。図2(a)は、物理的蒸着法によって、基材1の表面に直接含Mg合金蒸着皮膜3を形成したものを示す。図2(b)は、この皮膜3を $F_2$ ガスを含む環境中に曝露して $MgF_2$ を主成分とするMg濃化膜を生成したものを示す。この蒸着膜の形成も金属基材に限定されず、各種のセラミック焼結体の基材に対しても適用可能である。

#### 【0031】

20

### 第3実施形態

図3は、第3実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す。図3(a)は、含Mg合金溶射皮膜2の表面に物理的蒸着法によって含Mg合金皮膜3を積層したものを示す。なお、含Mg合金皮膜3に代えて純Mgを積層しても良い。図3(b)は、積層後熱処理を行って両層1, 2を融合させたものを示す。図3(c)は、この皮膜3を $F_2$ ガスを含む環境中に曝露して $MgF_2$ を主成分とするMg濃化膜を生成したものを示す。

#### 【0032】

### 第4実施形態

図4は、第4実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す。4は含Mg合金溶射皮膜2とAl拡散処理の融合複合層、5は基材1と含Mg合金皮膜2の相互拡散層である。図4(a)は、含Mg合金溶射皮膜2の表面に物理的蒸着法によって含Mg合金皮膜3を積層したものを示す。図4(b)は、含Mg合金溶射皮膜2と含Mg合金皮膜3とに対してAl拡散処理して、両層1, 2を融合化するとともに、含Mg合金皮膜3を改質したものを示す。この処理によって溶射皮膜2特有の多孔質が改善されるとともに、表面が平滑化する一方溶射皮膜2の一部は金属基材1中へ拡散するので、皮膜の密着性は一段と向上する。なお、含Mg合金溶射皮膜3の表面に、Al、Mg-Al合金などの粉末を塗布した後、加熱処理を行っても同じような皮膜構造となる。図4(c)は、この皮膜4を $F_2$ ガスを含む環境中に曝露して $MgF_2$ を主成分とするMg濃化膜を生成したものを示す。

30

#### 【0033】

40

### 第5実施形態

図5は、第5実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す。6は酸化物系セラミック層である。図5(a)は、基材1表面に含Mg合金溶射皮膜2をアンダーコートとして施工した後、その上に酸化物セラミックスのトップコート6を形成したものである。図5(b)のように、この状態で $F_2$ ガス環境中に置くと、アンダーコート2の表面に $MgF_2$ 膜が生成して、アンダーコート2の腐食損傷防止をはかるとともに、トップコート1の剥離を防止する効果がある。

#### 【0034】

上記した技術的手段を採用した耐ハロゲンガス皮膜被覆部材によると、現在のハロゲンガスおよびその化合物を取り扱う半導体加工装置が抱えている次に示すような問題点を解決

50

する。

【0035】

第1～5実施形態のものは、ハロゲンガスおよびその化合物ガスによる半導体加工装置の構成部材の腐食作用を抑制するとともに、蒸気圧の高い腐食生成物の揮散による製造装置内の汚染を防止する。

第1～5実施形態のものは、ハロゲンガスおよびその化合物ガスによる腐食反応は、半導体加工装置全ての構成部材の表面において発生して、部材の寿命短縮のみならず、プロセス径路の汚染原因となっているが、これらの構成部材の表面に対し、耐ハロゲン性にすぐれた含Mg表面処理皮膜とその皮膜形成技術を提供する。

第1～第5実施形態のものは、耐ハロゲン性の含Mg表面処理皮膜の性能を使用初期から十分に発揮させるため、装置使用に先立って行う耐ハロゲン用前処理技術を提案する。 10

第5実施形態のものは、半導体加工装置の耐ハロゲン、耐プラズマエロージョン対策として汎用されている従来技術に係るセラミックス溶射皮膜の皮膜の気孔部を通してハロゲンガスが内部に侵入し、アンダーコート金属を腐食させることによってセラミックス層が剥離、脱落する現象を防止するため、耐ハロゲン性にすぐれた含Mg合金のアンダーコートを施工したセラミックス皮膜構造を提案する。

【0036】

【実施例】

<実施例1>

この実施例ではSUS316Lステンレス鋼(50mm×50mm×3mm)を基材とし、その上に形成した含Mg合金溶射皮膜およびこの皮膜の表面にPVD法、Al拡散法、塗布法などによって、Alや含Mg合金層を積層させた試験片を製作した後、25において600hPaの蒸気圧を有するF<sub>2</sub>ガスを用いて25, 300に加熱した雰囲気中にそれぞれ24時間曝露して皮膜表面に生成するMgF<sub>2</sub>の濃化現象の有無をX線マイクロアナライザーによって観察した。また、この実施例では比較例の溶射皮膜材料としてAl(JIS H4000合金番号1050)、80mass%Ni-Al, Mo(純度98.5mass%)をそれぞれ100μm厚に形成したものについて比較検討した。 20

【0037】

【表1】

No.	溶射皮膜	溶射皮膜表面に対する処理			Mg 濃化現象の有無		備考
		PVD	Al 拡散	塗布	25°C×24h	300°C×24h	
1	5Mg-Al				○	◎	実施例
2		実施			◎	◎	実施例
3			実施		○	○	実施例
4				実施	○	◎	実施例
5	20Mg-Al				◎	◎	実施例
6		実施			◎	◎	実施例
7			実施		◎	◎	実施例
8				実施	◎	◎	実施例
9	100Al				×	×	比較例
10		実施			◎	◎	実施例
11			実施		×	×	比較例
12				実施	△	○	比較例
13	80Ni-Al				×	×	比較例
14		実施			○	○	実施例
15			実施		×	×	比較例
16				実施	△	○	比較例
17	100Mo				×	×	比較例
18		実施			○	○	実施例
19			実施		×	×	比較例
20				実施	△	○	比較例

(備考) (1) 溶射皮膜欄の数字はmass%を示す。膜厚100 $\mu$ m

(2) PVDの金属は80mass%Mg-Al膜厚5 $\mu$ m

(3) Al拡散処理条件：850°C×20h

(4) 塗布金属は10mass%Mg-Al、膜厚5 $\mu$ m

(5) MgF<sub>2</sub>濃化現象の有無欄の◎濃化大 ○濃化あり △わずかに濃化

×濃化無し

10

20

30

40

50

### 【0038】

表1は、この結果を要約したものである。この結果から明らかなように本発明に属する皮膜(No.1~8)は溶射皮膜単独(No.1,5)はもとより、この上に含Mg-Al合金を積層した皮膜(No.2,4,6,8)にも明瞭なMgF<sub>2</sub>の生成が認められ、その傾向はF<sub>2</sub>ガスの曝露温度が高いほど顕著であった。また含Mg合金溶射皮膜をAl拡散した試験片(No.3,7)においてもMgF<sub>2</sub>の生成がみられた。なお、試験片(No.10,14,18)は、溶射被覆付きの基材に対して、PVDで含Mg合金層を形成したものであり、明瞭なMgF<sub>2</sub>の生成が認められる。

一方、比較例としてMgを含まない金属の溶射皮膜(No.9,13,17)には、当然のことながらMgF<sub>2</sub>の生成は認められないが、願Mg合金をPVD保谷塗布法によって積層させると(No.12,16,20)MgF<sub>2</sub>の生成が認められた。

尚、本実施例でMgF<sub>2</sub>の生成が認められた皮膜表面は光学顕微鏡(×100)で観察した程度ではほとんど腐食は認められなかったが、MgF<sub>2</sub>の生成がない皮膜では微小な腐食痕が多数発生しており、MgF<sub>2</sub>膜の高耐食性が確認された。

### 【0039】

#### <実施例2>

この実施例では、含Mg合金溶射皮膜表面のMgF<sub>2</sub>濃化現象と合金のMg含有量の関係について実験した。溶射法はフレーム溶射法を用い、含Mg材料としてJIS H4000規定の合金番号2014(0.2mass%Mg)、合金番号2024(1.2mas

s % M g )、合金番号 5 2 5 4 ( 3 . 1 m a s s % M g )、合金番号 5 0 8 3 ( 4 . 0 % m a s s % M g ) を実施例 1 と同じステンレス鋼基材上に 1 2 0 μ m 厚に形成した。その後、この試験片を F<sub>2</sub> ガス ( 6 6 0 h P a ) 3 0 0 および N F<sub>3</sub> ガス ( 1 0 0 h P a ) 3 8 0 の雰囲気中にそれぞれ 2 0 0 時間放置し皮膜表面に生成される M g F<sub>2</sub> 膜の有無を調査した。

なお、この実施例では比較のため、合金番号 1 0 8 5 ( 0 . 0 2 m a s s % M g 以下)、合金番号 1 0 5 0 ( 0 . 0 5 m a s s % M g 以下) を同条件で供試した。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

No	成膜材料 (JIS H 4000・合金番号)	MgF <sub>2</sub> 膜の生成の有無		備考欄
		F <sub>2</sub>	NF <sub>3</sub>	
1	2014	○	○	実施例
2	2024	○	○	実施例
3	5254	○	○	実施例
4	5083	○	○	実施例
5	1085	×	×	比較例
6	1050	×	×	比較例

(備考) (1) 溶射法はフレーム溶射法 膜厚 1 2 0 μ m

(2) 含 F<sub>2</sub> ガス曝露条件 F<sub>2</sub> ( 6 6 0 h P a , 3 0 0 ° C ) N F<sub>3</sub> ( 1 0 0 h P a , 3 8 0 ° C )

(3) M g F<sub>2</sub> 生成の有無欄の○は M g F<sub>2</sub> の生成顕著 ×は M g F<sub>2</sub> の生成殆どない

【 0 0 4 1 】

表 2 は以上の結果を要約したもので、溶射皮膜中に 0 . 2 m a s s % の M g が含まれていると ( N o . 1 )、M g F<sub>2</sub> の生成が明らかに認められ、M g 含有量が多くなるに従って表面に生成する M g F<sub>2</sub> 膜が大きくなる傾向が観察された。これに対し M g 含有量 0 . 0 5 m a s s % 以下の比較例の皮膜 ( N o . 5 , 6 ) では、M g F<sub>2</sub> 膜の生成はほとんど認められないか、認められたとしても均一性に欠けていた。

以上の実施例 1 , 2 の結果から 0 . 2 m a s s % 以上の含 M g 合金皮膜をあらかじめ F<sub>2</sub> ガスあるいは N F<sub>3</sub> のような弗化物ガス中に曝露することによって、M g F<sub>2</sub> 膜の生成を促す前処理の可能性が確認できた。

【 0 0 4 2 】

< 実施例 3 >

この実施例では含 M g 合金材料の溶射皮膜を酸化物セラミック層のアンダーコートとして適用するための試験を実施した。基材の材質、寸法は実施例 1 と同様本発明に係る含 M g 合金アンダーコートとして 5 m a s s % M g - A l , 1 0 m a s s % M g - A l を高速フレーム溶射法で 1 2 0 μ m 厚に施工した後、その上に Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> , A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> および T i O<sub>2</sub> を大気プラズマ溶射法によって膜厚 2 5 0 μ m のトップコートを形成した。これらのトップコートの気孔率は 8 ~ 2 0 % の範囲であった。

以上のように調整した溶射皮膜試験片を 2 5 において 5 0 0 h P a の蒸気圧を有する F<sub>2</sub> ガス、F<sub>2</sub> + H F ( F<sub>2</sub> 5 0 / H F 5 0 ) , H C l のそれぞれの 5 0 ~ 9 0 のガス雰囲気中で 1 8 0 日曝露した後皮膜断面を切断し、アンダーコート表面における M g F<sub>2</sub> の生成の有無およびトップコートとの接合力を定性的に観察した。アンダーコートとトップコートの接合力の評価は曝露試験後の試験片をグラインダーで切断した際におけるトップコートの剥離の有無ならびに切断面を光学顕微鏡で観察することによって実施した。

この実施例では、アンダーコートとして M g を含まない材料として A l ( J I S H 4 0 0 0 の合金番号 1 0 5 0 )、8 0 m a s s % N i - 2 0 m a s s % A l、5 0 m a s s % C

10

20

30

40

50

r - 50mass% Ni を用いトップコートは本発明に係る皮膜と同様  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$  を用いた。

【0043】

【表3】

No	皮膜の構成		曝露環境			備考
	アンダーコート	トップコート	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> +HF	HCl	
1	5Mg-Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	×	実施例
2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	×	実施例
3		TiO <sub>2</sub>	○	○	×	実施例
4	10Mg-Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	×	実施例
5		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	×	実施例
6		TiO <sub>2</sub>	○	○	×	実施例
7	Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	△	比較例
8		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	△	比較例
9		TiO <sub>2</sub>	×	×	△	比較例
10	80Ni-20Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	△	比較例
11		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	△	比較例
12		TiO <sub>2</sub>	×	×	△	比較例
13	50Ni-50Cr	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	△	比較例
14		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	△	比較例
15		TiO <sub>2</sub>	×	×	△	比較例

(備考) (1) アンダーコートは高速フレイム溶射法、膜厚120 μm

(2) トップコートは大気プラズマ溶射法、膜厚250 μm

(3) 皮膜の構成欄の数字はmass%を示す

(4) 曝露環境 50~90℃×180日

(5) 曝露環境と評価欄の○はトップコートとの接触良好 △は接合力やや低下

×は接合力低下大を示す

【0044】

表3は以上の結果を要約したものである。本発明に属する含Mg合金をアンダーコートとして形成した溶射皮膜は(No. 1~6) F<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>+HFのようにF<sub>2</sub>や沸化物ガスを含む環境中ではトップコートの気孔部を通して内部へ侵入したガスによって、アンダーコート表面にMgF<sub>2</sub>膜を生成するとともに、この膜の生成によって腐食損傷速度を緩和させるため、トップコートの酸化物層との接合力は皮膜形成時の強い状態を維持しており、グラインダーで皮膜を切断しても両層の剥離は全く認められなかった。しかし、HCl中では、MgF<sub>2</sub>の生成は認められず、HClの強い腐食作用によってアンダーコートとトップコートの接合力は低くなり皮膜切断時にもトップコートの剥離が認められた。

これに対し、比較例のMgを含まない金属のアンダーコート皮膜(No. 7~15)はF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>+HF中ではトップコートの剥離が認められ、このような環境中で用いられる溶射皮膜としては不相当であることが判明した。ただ、HClガス中ではNiやCrを含むアンダーコート(No. 10~15)は比較的良好な耐食性を示し、トップコートとの接合力も良好であった。

【0045】

<実施例4>

この実施例4では、実施例3と同様な皮膜試験片を用い、含CF<sub>4</sub>ガス中にて50時間のプラズマ放電環境中に曝露した後、皮膜断面を切断して、アンダーコートとトップコートの接合面を調査した。曝露した環境条件は次の通りである。

(1) ガス雰囲気とCF<sub>4</sub>ガスの流量条件

10

20

30

40

50

ガス組成：CF<sub>4</sub> / Ar / O<sub>2</sub>の混合割合は、100 / 100 / 10 cm<sup>3</sup>

ガスの圧力：100 Pa

(2) プラズマ照射出力

高周波電力：1300 W

【0046】

【表4】

No	皮膜の構成		含CF <sub>4</sub> ガス曝露後の皮膜の性状		備考
	アンダーコート	トップコート	アンダーコート	トップコート	
1	5Mg-Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	実施例
2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	実施例
3		TiO <sub>2</sub>	○	×	実施例
4	10Mg-Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	実施例
5		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	実施例
6		TiO <sub>2</sub>	○	×	実施例
7	Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	○	比較例
8		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	○	比較例
9		TiO <sub>2</sub>	×	×	比較例
10	80Ni-20Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	○	比較例
11		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	○	比較例
12		TiO <sub>2</sub>	×	×	比較例
13	50Ni-50Cr	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	○	比較例
14		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	○	比較例
15		TiO <sub>2</sub>	×	×	比較例

(備考) (1) アンダーコートは高速フレイム溶射法、膜厚120 μm

(2) トップコートは大気プラズマ溶射法、膜厚250 μm

(3) 皮膜の構成欄の数字はmass%を示す

(4) 曝露環境はガスの組成比 CF<sub>4</sub> 100 / Ar

100 / O<sub>2</sub> 10, 100 Pa プラズマ出力：1300 W 50時間

(5) 曝露後の皮膜性状欄の○はアンダーコート表面にMgF<sub>2</sub>を生成して安定、

×はアンダーコート表面腐食大にしてトップコートとの接合力低下

トップコートの○は外観良好、×はプラズマエロージョン損傷大

【0047】

表4は以上の結果を要約したものである。本発明に係るMgを含むアンダーコートを形成した皮膜(No. 1~6)はCF<sub>4</sub>を含むガス中でプラズマ放電しても、トップコートとして酸化物セラミックスを積層しておけば、トップコート自体が耐プラズマエロージョン性に良好なY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(No. 1, 2, 4, 5)の場合はもちろんのこと耐プラズマエロージョン性に乏しいTiO<sub>2</sub>(No. 3, 6)の場合にも耐食性に優れたMgF<sub>2</sub>を生成してトップコートとの高い接合力を有し、グラインダーで皮膜を切断してもトップコートが剥離することはなかった。

これに対し、比較例の皮膜(No. 7~15)は、耐プラズマエロージョン性に優れたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(No. 7, 8, 10, 11, 13, 14)を形成していても、またTiO<sub>2</sub>(No. 9, 12, 15)のようにプラズマエロージョン損傷を受けやすいトップコートを積層している場合でも、すべてトップコートの気孔部を通して侵入してきたCF<sub>2</sub>ガス(プラズマによって励起され一層強い腐食性を有するガス)によってアンダーコートが腐食され、トップコートの多くは局部的に剥離し、また剥離しないまでも、わずか

10

20

30

40

50

な衝撃を与えると容易に剥離した。

【0048】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明に係る含Mg合金材料を用いて形成させた皮膜を有するものは、各種のハロゲンガス特にF<sub>2</sub>ガスおよびその化合物を含む環境中において皮膜表面に蒸気圧が低く、化学的に安定なMgF<sub>2</sub>膜を生成して長期間にわたって基材を防食する。含Mg合金材料は、溶射法やPVD法を単独または組み合わせることによってMg含有量の比較的少ないものから皮膜の最表層部では純Mg膜の形成まで広範囲のMg含有量の異なる皮膜形成が可能であるうえ、膜厚の制御も比較的容易な利点がある。

以上の含Mg合金皮膜のF<sub>2</sub>を含むハロゲンガス中の防食挙動を利用することによって、半導体加工装置部材の長寿命化に加え、腐食生成物の減少によって半導体加工環境の汚染を最小限にとどめることができるので、半導体の高精度加工を可能とし、製品の信頼性および生産性の向上に大きく貢献することが期待できる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す図。

【図2】第2実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す図。

【図3】第3実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す図。

【図4】第4実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す図。

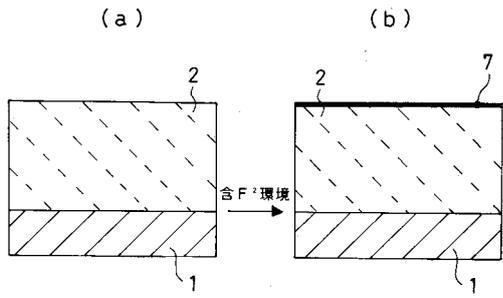
【図5】第5実施形態に係る含Mg合金皮膜被覆部材の構造例を示す図。

【符号の説明】

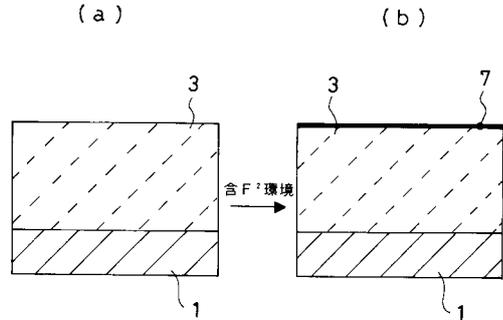
20

- 1 金属製基材
- 2 含Mg合金溶射皮膜
- 3 含Mg合金蒸着膜
- 4 含Mg合金溶射皮膜とAl拡散層との融合複合層
- 5 基材と含Mg合金皮膜の相互拡散層
- 6 酸化物系セラミックス層
- 7 含Mg合金皮膜の表面に生成したMgF<sub>2</sub>を主成分とするMg濃化膜

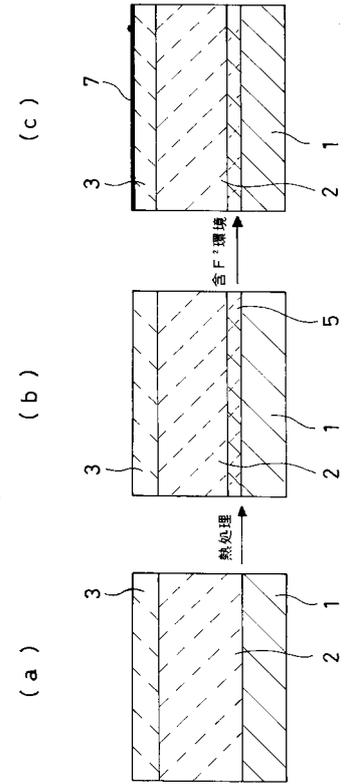
【 図 1 】



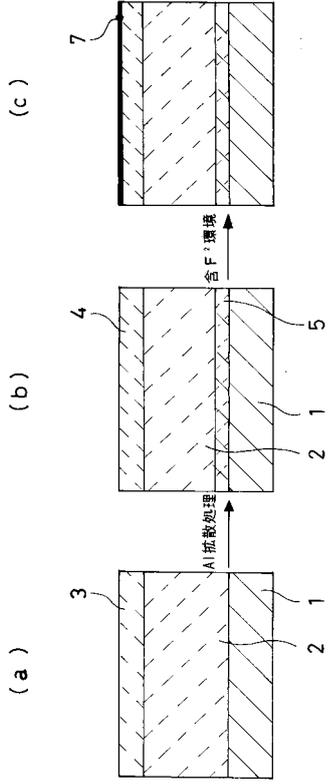
【 図 2 】



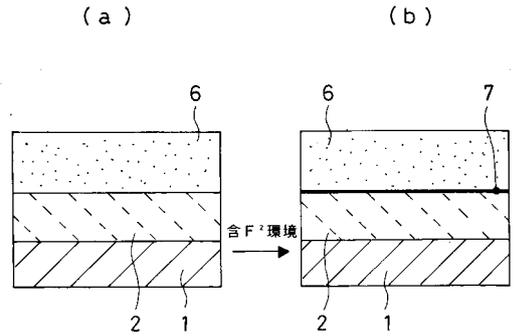
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 竹内 純一  
兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 寺谷 武馬  
兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 東城 哲朗  
大阪府大阪市西淀川区竹島5-7-12 東洋炭素株式会社内
- (72)発明者 竹林 仁  
大阪府大阪市西淀川区竹島5-7-12 東洋炭素株式会社内
- (72)発明者 本宮 誠  
大阪府大阪市西淀川区竹島5-7-12 東洋炭素株式会社内
- Fターム(参考) 4K044 AA03 AB02 BA02 BA06 BA10 BA12 BA13 BB03 BB04 BC02  
CA11 CA12 CA13