

# 發明專利說明書 200423195

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133602

※申請日期：92年11月28日

※IPC分類：H01L21/00

## 壹、發明名稱：

(中) 電漿處理容器內部材料

(外) プラズマ処理容器内部材

## 貳、申請人：(共1人)

1. 姓名：(中) 東京威力科創股份有限公司

(英) TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中) 1. 佐藤潔

(英)

地址：(中) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

## 參、發明人：(共5人)

1. 姓名：(中) 三橋康至

(英) MITSUHASHI, KOUJI

地址：(中) 日本國山梨縣韮崎市藤井町北下條二三八一番地之一 東京威力科創AT股份有限公司內

(英) 日本国山梨県韮崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

2. 姓名：(中) 中山博之

(英) NAKAYAMA, HIROYUKI

地址：(中) 日本國山梨縣韮崎市藤井町北下條二三八一番地之一 東京威力科創AT股份有限公司內

(英) 日本国山梨県韮崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

3. 姓名：(中) 長山將之

(英) NAGAYAMA, NOBUYUKI

地址：(中) 日本國山梨縣韮崎市藤井町北下條二三八一番地之一 東京威力科創AT股份有限公司內

(英) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

4. 姓名: (中) 守屋剛

(英) MORIYA, TSUYOSHI

地 址: (中) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条二三八一番地之一 東京威力科  
創AT股份有限公司内

(英) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

5. 姓名: (中) 長池宏史

(英) NAGAIKE, HIROSHI

地 址: (中) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条二三八一番地之一 東京威力科  
創AT股份有限公司内

(英) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

#### 肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/11/28 ; 2002-345855  有主張優先權

(英) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

4. 姓名: (中) 守屋剛

(英) MORIYA, TSUYOSHI

地 址: (中) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条二三八一番地之一 東京威力科  
創AT股份有限公司内

(英) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

5. 姓名: (中) 長池宏史

(英) NAGAIKE, HIROSHI

地 址: (中) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条二三八一番地之一 東京威力科  
創AT股份有限公司内

(英) 日本国山梨県斐崎市藤井町北下条2381番地の1 東京  
エレクトロンAT株式会社内

#### 肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權:

【格式請依:受理國家(地區);申請日;申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2002/11/28 ; 2002-345855 有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電漿處理容器內部材料，尤其於含鹵素之流程氣體之電漿環境所形成之電漿處理容器內所使用之例如鍍層 (deposit)、排氣葉片、對焦器、電極板、靜電吸盤 (electrostatic chuck) 及處理容器內壁材料等之電漿容器內部材料。

### 【先前技術】

半導體及液晶元件等之製造流程中，雖然使用電漿之電漿處理多被使用，於如此之電漿處理中，因為處理容器內使用以  $C_4F_8$  或  $NF_3$  等之氟化物、 $BCl_3$  或  $SnCl_4$  等之氯化物以及如  $HBr$  之溴化物為首之含有鹵素之氣體，而有處理容器內部材料明顯地蝕損耗的問題。因此，對於如鍍層、排氣葉片、對焦器、電極板、靜電吸盤及處理容器內壁材料等之電漿容器內部材料，要求耐電漿性。

對此，提出作為如此之電漿處理容器內部材料，Al、Al 合金、Al 氧化物及石英等所形成之基材的表面上，形成  $Al_2O_3$  或  $Y_2O_3$  等之耐蝕性高之火焰噴塗被膜，提昇處理容器內部材料之耐電漿性能之技術（例如參考專利文獻 1）。另外，基材與火焰噴塗被膜間，亦可再形成陽極氧化被膜。其次，為提昇與火焰噴塗被膜之密合性，基材或陽極氧化被膜的表面，依據噴射處理等企圖粗糙化，期待固定功效，防止火焰噴塗被膜的剝落。

## (2)

上述之電漿蝕刻處理裝置時，因為使用含有腐蝕性高的鹵元素之流程氣體，並加上為除去附著於處理容器之反應生成物，定期地實施以純水、含氟系溶劑或丙酮等之有機溶劑等之洗淨液進行清潔，而使基材與火焰噴塗被膜之間，或基材與陽極氧化被膜之間，滲入流程氣體或清潔用之洗淨液，與該氣體或洗淨液反應，於基材表面上發生腐蝕生成物，其結果係有火焰噴塗被膜剝離之問題。

亦即，如圖 21 之 (a) 所示，於電漿處理容器內部材料 100 中，於 Al 等基材 101 上之火焰噴塗被膜 (頂層) 102 之表面，雖堆積 CF 聚合物等之反應生成物 103，此反應生成物係如圖 21 之 (b) 所示，浸漬於一定的洗淨液 104 等，定期或不定期地除去。因此，如圖 21 之 (c) 所示，於火焰噴塗被膜 102 之貫通氣孔、與火焰噴塗被膜 102 之邊界部份、或因電漿或氣體等之損傷部位，滲入流程氣體、洗淨液或與反應生成物之反應液而到達基材 101 之表面。因此，基材 101 之表面上生成腐蝕生成物，或使為得到固定功效用之於基材表面所形成之凹凸平滑化，因為失去固定功效，如圖 21 之 (d) 所示，於火焰噴塗被膜 102 上，發生由基材 101 剝離之部份 105 者。

另一方面，如上所述之  $Al_2O_3$  或  $Y_2O_3$ ，因為與空氣中水份之反應性高，所以作為電漿處理容器之內壁材料等使用時，將處理容器之真空室開放於大氣時或將真空室濕洗時，有大量取入水份的可能性。因此，依據如此地大量取入水份時，流程中之真空室內成為高溫，或電漿放電時

(3)

，將造成由真空室內壁脫離水份，與室內壁或堆積物化學反應而生成粒子（particle），抽成真空時間變長、異常放電及成膜特性變差等之不良影響之大的缺點。

因此，於專利文獻 2 中揭示，抽真空時，生成電漿，使該電漿接觸室內壁面，提昇該溫度，氣化所附著的水分子，以短時間抽真空的方法。另外，專利文獻 3 中揭示，於真空室之加蓋材料，設置加熱器，於電漿處理時控制加熱器，經常保持真空室之內壁溫度於所定溫度以上，減低真空室內壁所吸附的水分或有機物量，以及迅速地蒸發所吸附的水份或有機物之技術。另外，專利文獻 4 及 5 中揭示，於真空室內壁設置可裝脫之護罩，因附著之污染物所吸附的水份等之影響，到達真空時間超過所定值時，指示清潔交換護罩零件材料之技術。

然而，專利文獻 2 至 5 之技術均為吸附水份後之對應，其功效係有限的，現階段仍未達成根本上的解決。

專利文獻 1：特開平 8-339895 號公報（第 3 頁，第 2 圖）

專利文獻 2：特開平 8-3181117 號公報

專利文獻 3：特開平 11-54484 號公報

專利文獻 4：特開平 11-54487 號公報

專利文獻 5：特開 2002-124503 號公報

### 【發明內容】

發明之揭示

(4)

發明所欲解決之課題

本發明係有鑑於如此的傳統技術上所有的課題而實施者，其目的係提供可抑制形成作為頂層之火焰噴塗被膜的剝離之嶄新而且經過改良之電漿處理容器內部材料。

另外，其他目的係提供於電漿處理時難以發生水份脫離之電漿處理容器內部材料。

課題之解決手段

為解決上述課題，本發明之第 1 個觀點係提供具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，以構成上述被膜之陶瓷係包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素，其至少一部份係依據樹脂所封孔處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

本發明之第 2 個觀點係提供具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，以上述之被膜係具有包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 2 陶瓷層，至少 1 層之至少一部份之上述第 1 及第 2 之陶瓷層係依據樹脂所封孔處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

於上述之本發明之第 1 個及第 2 個觀點中，作為上述

(5)

之樹脂係以選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群者為宜。

本發明之第 3 個觀點係提供具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，以構成上述被膜之陶瓷係包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素，其至少一部份係依據溶膠凝膠 (sol-gel) 方法所封孔處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

本發明之第 4 個觀點係提供具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，以上述之被膜係具有包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 2 陶瓷層，至少 1 層之至少一部份之上述第 1 及第 2 之陶瓷層係依據溶膠凝膠方法所封孔處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

於上述之本發明之第 3 個及第 4 個觀點中，上述之封孔處理係使用選自屬於周期表第 3a 族元素者進行為宜。

於上述之本發明之第 1 個至第 4 個觀點中，作為上述之陶瓷係可使用至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群為宜。

本發明之第 5 個觀點係提供具有基材與其表面上所形



(6)

成之被膜之電漿處理容器內部材料，上述之被膜係具有包含依據陶瓷之火焰噴塗所形成之主層，與包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之遮蔽被覆 ( barrier coat ) 層為特徵之電漿處理容器內部材料。

於上述之本發明之第 5 個觀點中，作為上述之遮蔽被覆層係可使用至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷為宜。另外，作為上述之遮蔽被覆層，可使用至少其一部份為樹脂所封孔處理之火焰噴塗被膜，作為上述樹脂係以選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群者為宜。或是，作為上述之遮蔽被覆層，可使用至少一部份係依據溶膠凝膠方法所封孔處理之火焰噴塗被膜，上述之封孔處理係以使用選自屬於周期表第 3a 族元素者而進行為宜。

本發明之第 6 個觀點係提供具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，上述之被膜係具有包含依據陶瓷之火焰噴塗所形成之主層，以及上述基材與上述主層間所形成之工程塑料所形成之遮蔽被覆層為特徵之電漿處理容器內部材料。

於上述之本發明之第 6 個觀點中，作為上述之工程塑料係可適合使用選自 PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA、PPS 及 POM 所成群之塑膠。

於上述之本發明之第 5 個及第 6 個觀點中，作為上述

(7)

之主層係可使用至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷為宜。

本發明之第 7 個觀點係提供具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，上述之被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成，至少一部份之該被膜係依據蒸氣或高溫水所水合處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

本發明之第 8 個觀點係提供具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，上述之被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 2 陶瓷層，至少 1 層之至少一部份之上述之第 1 及第 2 之陶瓷層係依據蒸氣或高溫水所水合處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

於上述之本發明之第 7 個及第 8 個觀點中，作為上述之被膜係可使用依據火焰噴塗所形成之火焰噴塗被膜、或以形成薄膜技術所形成之薄膜。另外，作為構成上述被膜之陶瓷係以選自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  者為宜。

本發明之第 9 個觀點係提供具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，上述之被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與依據陶瓷之火焰噴塗所形成之第 2 陶瓷層，至少一部份之上述之第 1 陶瓷層係依據蒸氣或高溫水所水合

(8)

處理為特徵之電漿處理容器內部材料。

於本發明之第 9 個觀點中，作為上述之第 1 陶瓷層係可使用依據火焰噴塗所形成之火焰噴塗被膜、或以形成薄膜技術所形成之薄膜。另外，作為構成上述之第 1 陶瓷層之陶瓷係以選自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  者為宜。另外，作為構成上述之第 2 陶瓷層係以至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群為宜。

本發明之第 10 個觀點係提供具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，上述之被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物所形成之氫氧化物層為特徵之電漿處理容器內部材料。

於本發明之第 10 個觀點中，作為上述之氫氧化物層係可使用依據火焰噴塗所形成之火焰噴塗被膜、或以形成薄膜技術所形成之薄膜。另外，作為構成上述之氫氧化物層之氫氧化物係以選自  $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$  及  $Nd(OH)_3$  者為宜。另外，至少一部份之上述之氫氧化物層係經封孔處理為宜。

於本發明之第 1 個至第 10 個觀點中，上述之基材與上述之被膜間，可具有陽極氧化被膜，此時，上述之陽極氧化被膜係依據金屬鹽水溶液而封孔處理為宜。

本發明之第 11 個觀點係提供包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷之燒結體所形成，其至少一部份係

(9)

依據蒸氣或高溫水所水合處理為特徵之電漿處理容器內部材料。此時，上述之陶瓷燒結體系以將選自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  之陶瓷水合處理者為宜。

本發明之第 12 個觀點係提供含有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物之陶瓷燒結體所形成為特徵之電漿處理容器內部材料。此時，上述之陶瓷燒結體所含之氫氧化物係以選自  $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$  及  $Nd(OH)_3$  者為宜。

#### 發明之功效

依據本發明，具有基材與依據火焰噴塗所形成之被膜之構造之電漿處理容器內部材料中，因設置有作為遮蔽而機能之各種膜層，所以基材表面可不曝露於流程氣體或洗淨液，可抑制依據火焰噴塗所形成被膜之剝離。

另外，依據本發明，因為依據水化處理包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷，或依據構成包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物層或燒結體，可形成難以吸附水份，難以剝離之構造，所以可得到電漿處理時之不易發生水份脫離之電漿處理容器內部材料。

#### 【實施方式】

用以實施發明之最佳型態

以下係詳細地說明本發明之實施型態

圖 1 係表示為本發明對象之具有電漿處理容器內部材

(10)

料之電漿處理裝置之電漿蝕刻處理裝置一例之縱向斷面圖。圖中 2 係成爲處理容器之真空室，依據鋁等之導電性材料所形成之氣密式構造，真空室 2 係保安接地。另外，真空室 2 之內面，配置圓筒形狀之鍍層 2a，防止內面因電漿而受損傷。其次，真空室 2 內，兼用上方電極之氣體噴頭 3 及兼用下方電極之載置台 4 成對向設置，於底面則連接與由例如渦輪分子唧筒或乾式唧筒等所形成之真空排氣手段 21 相連之作爲真空排氣路徑之排氣管 22。另外，於真空室 2 之側壁部份，形成搬入搬出被處理物，如半導體晶圓 W 用之開口部份 23，可以門閥 G 自由開關。於此側壁部份的外側，於上下夾住開口部份 23 的位置，例如分別設置成環狀的永久磁石 24 及 25。

氣體噴頭 3 係於載置台 4 上之被處理物 W 之相對位置上，形成多孔部份 31，由上方的供給氣體管 32 所流量控制或壓力控制之流程氣體，介由該孔部 31，均勻地供給於被處理物 W 的表面而構成。

於氣體噴頭 3 之下方，以約 5mm 至 150mm 之間隔分開設置之載置台 4，如表面由經氧化鋁膜處理之鋁等所形成，具備對於真空室 2 以絕緣材料 41a 所絕緣之圓柱狀之本體部份 41，及於此本體部份 41 的上面所設置之靜電吸盤 42，及包圍此靜電吸盤 42 周圍之對焦器 43，及此對焦器 43 與本體部份 41 間所設置之環狀絕緣材料之絕緣環 43a 所構成。另外，對焦器 43 係因應流程而選擇絕緣性或導電性的材料，作用以關閉或擴散反應性離子。

(11)

載置台 4 之如本體部份 41 係介由電容器 C1 及線圈 L1 而連接高周波電源 40，例如外加 13.56MHz 至 100MHz 之高周波電力。

另外，於載置台 4 之內部，分別設置有冷卻被套等之調整溫度手段 55a，及例如將 He 氣體供給被處理物 W 裏面之熱傳導氣體手段 55b，依據能動化此等之調整溫度手段 55a 及熱傳導氣體手段 55b，可設定載置台 4 所保持之被處理物 W 之處理面溫度為所需之值。調整溫度手段 55a 係具有介由冷卻被套以循環冷媒用之導入管 56 及排出管 57，調整成適當溫度之冷媒，依據導入管 56 供給於冷卻被套內，熱交換後之冷媒，以排出管 57 排出外部。

載置台 4 及真空室 2 之間，載置台 4 表面之下方，如包圍載置台 4 般地設置穿設多數個排氣孔之環狀排氣扇 44。依據此排氣扇 44，調整排氣氣流的流動以及載置台 4 及氣體噴頭 3 之間，關閉最適合的電漿。另外，載置台 4 之內部，設有未圖示外部之搬運臂之間，進行接受被處理物 W 用之多數如 3 支（僅圖示 2 支）伸縮自在之昇降材料之昇降柱 51，構成此昇降柱 51 係介由連接材料 52，以驅動機器 53 而可昇降。54 係保持昇降柱 51 之貫通孔與大氣方面間之氣密狀態之波紋管。

於如此之電漿蝕刻處理裝置中，首先介由門閥 G 及開口部份 23，搬入被處理物 W 於真空室 2 內，載置於靜電吸盤 42 上，關閉門閥 G 後，以真空排氣手段 21，介由排氣管 22，將真空室 2 內排氣成所定的真空度。其次，

(12)

於真空室 2 內，供給流程氣體，以及由直流電源 47 外加直流電壓至吸盤電極 46，使被處理物 W 以靜電吸盤 42 靜電吸附，於此狀態，由高周波電源 40 外加所定周波數之高周波電力於載置台 4 之本體部份 41，依此，於氣體噴頭 3 與載置台 4 之間，發生高周波電場，電漿化流程氣體，對於靜電吸盤 42 之被處理物 W，施以蝕刻處理。

作為流程氣體，係使用  $C_4F_8$  或  $NF_3$  等之氟化物、 $BCl_3$  或  $SnCl_4$  等之氯化物以及如  $HBr$  之溴化物為首之含有鹵素之氣體。因此，真空室 2 內成為腐蝕性極強的環境，對於如鍍層 2a、靜電吸盤 42、排氣葉片 44、對焦器 43、氣體噴頭 3、載置台 4、靜電吸盤 42，另外，真空室 2 之內壁材等之真空室 2 內之材料，亦即電漿處理容器內部材料，強烈要求耐電漿性。

以下係詳細說明本發明對象之處理容器內部材料。

#### (1) 第 1 實施型態

使用於基材上形成火焰噴塗被膜者為如此之處理容器內部材料時，以往雖發生火焰噴塗被膜剝離，但依據本發明者等之檢討結果，認為電漿處理容器內部材料之火焰噴塗被膜剝離係因為由火焰噴塗被膜之貫通氣孔（微細孔）、與火焰噴塗被膜之邊界部份、或因電漿或氣體等而損傷的部位等，滲入流程氣體或洗淨液而到達基材，基材表面腐蝕而發生。

亦即，準備使用含氟化物之流程氣體而施以電漿處理

(13)

之處理容器內部材料，分析與火焰噴塗被膜之邊界面（基材表面）時，可確認該部份中之 F（氟），由此可推測，此 F 與水份（OH）反應而 HF 化，基材表面腐蝕變化（發生腐蝕生成物），而導致火焰噴塗被膜剝離者。

因此，與火焰噴塗被膜之邊界面，亦即基材表面不曝露於流程氣體或洗淨液係重要的。

基於如此之發現，於第 1 實施型態中，關於圖 1 中之鍍層 2a、排氣葉片 44、對焦器 43、氣體噴頭 3、載置台 4、靜電吸盤 42，另外，真空室 2 之內壁材料等之真空室 2 內之材料，亦即電漿處理容器內部材料，火焰噴塗被膜的表面至基材之任何位置，即使曝露於流程氣體或洗淨液，亦難腐蝕，可防止氣體或洗淨液到達基材表面，形成具有遮蔽機能的部份。

依據以如此耐腐蝕性優異之材料而形成具有遮蔽機能的部份，對於通過火焰噴塗被膜的貫通氣孔（微細孔）所滲入之氣體或洗淨液，可保護基材的表面。另外，若將具有遮蔽機能之部份與基材相接，選擇具有高密合性者為該材料，對於由具有遮蔽機能部份與基材表面之邊界面所滲入之流程氣體或洗淨液，可保護基材表面。

以下係詳述關於第 1 實施型態之具體構成。

首先，關於第 1 例之電漿處理容器內部材料係如圖 2 所示，基本上，基材 71 與其表面上所形成之被膜 72 所形成。被膜 72 係具有依據火焰噴塗所形成之主層 73、及基材 71 與主層間之即使曝露於流程氣體或洗淨液亦難腐蝕



(14)

之具有遮蔽機能之遮蔽被覆層 74。

作為成爲上述被膜 72 之施工對象之基材 71，適合使用包含不銹鋼 (SUS) 之各種鋼、Al 及 Al 合金、W 及 W 合金、Ti 及 Ti 合金、Mo 及 Mo 合金、碳及氧化物系、非氧化物系陶瓷燒結體、以及碳質材料等。

作為遮蔽被覆層 74 之材質，係以包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷爲宜，更具體地係至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷爲宜。例如 TOCALO 股份有限公司製之「CDC-ZAC」及「super-ZAC」等可適合使用。「CDC-ZAC」係以  $Cr_2O_3$  爲主要成份之複合陶瓷，具有無氣孔、高硬度及高密合力等之性質。另一方面，「super-ZAC」係以  $SiO_2$  及  $Cr_2O_3$  爲主要成份之複合陶瓷，除了無氣孔、高硬度及高密合力以外，還加上耐熱性與耐摩擦性優異。此遮蔽被覆層 74 係依據火焰噴塗法所形成爲宜。火焰噴塗法係將依據燃燒氣體及電等之熱源所熔融之原料，噴霧於母材而形成皮膜之方法。另外，遮蔽層 74 係可以 PVD (Physical Vapor Deposition, 物理氣相沈積) 法或 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化學氣相沈積法) 法等之形成薄膜技術、浸漬法或塗佈法等之方法形成。所謂 PVD 法係依據離子電鍍法，將各種陶瓷膜以低溫被覆的方法，另一方面，CVD 法係依據熱化學之蒸著法，以高溫度單

(15)

層或多層被覆的方法。另外，浸漬法係將各種材料浸漬於樹脂溶液後，施以熱處理的方法，塗佈法係塗佈樹脂溶液於各種材料後，以所定溫度熱處理的方法。遮蔽被覆層 74 之厚度係以 50 至 100  $\mu\text{m}$  為宜。

此時，至少一部份之遮蔽被覆層 74，例如與基材 71 之接合面或整體係施以使用樹脂之封孔處理為宜。作為此時之樹脂，係以選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群者為宜。亦即，以上述之火焰噴塗法等形成由陶瓷所形成之遮蔽被覆層 74 時，雖構成具有貫通氣孔（微細孔）之多孔質，依據以樹脂封孔至少一部份之該多孔質層之微細孔，提昇阻止通過火焰噴塗被膜之主層 73 之微細孔所侵入之氣體或洗淨液之功效，可有效地保護基材 71。

另外，SI 係指聚矽氧烷，PTFE 係指聚四氟乙烯，PI 係指聚醯亞胺，PAI 係指聚醯胺醯亞胺，PEI 係指聚醚醯亞胺，PBI 係指聚苯并咪唑，PFA 係指全氟烷氧基樹脂。

封孔處理係可以溶膠凝膠方法進行。依據溶膠凝膠方法之封孔處理係以將陶瓷分散於有機溶劑之溶膠（膠體溶液）封孔後，依據加熱凝膠化而進行。依此，實現以陶瓷封孔，可提昇遮蔽功效。此時之封孔處理係以使用選自屬於周期表第 3a 族之元素者為宜。即使其中，係以耐蝕性高之  $\text{Y}_2\text{O}_3$  為宜。

另外，作為遮蔽被覆層 74 之其他材質，可適合使用工程塑料。具體上係以選自 PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、

(16)

PFA、PPS 及 POM 所成群者之樹脂為宜，例如 Dupont 股份有限公司製之「Teflon (註冊商標)」(PTFE) 等可適合使用。此等樹脂係密合性優異，並且耐藥品性優異，亦充份地忍耐清洗時之洗淨液。

另外，PTFE 係指聚四氟乙烯，PI 係指聚醯亞胺，PAI 係指聚醯胺醯亞胺，PEI 係指聚醚醯亞胺，PBI 係指聚苯并咪唑，PFA 係指全氟烷氧基樹脂，PPS 係指聚苯硫醚及 POM 係指聚縮醛。

另外，基材 71 與遮蔽被覆層 74 之間，亦可形成如圖 3 所示之陽極氧化被膜 75。此時，依據以草酸、鉻酸、磷酸、硝酸、甲酸、或磺酸等之有機酸形成陽極氧化被膜，與依據硫酸之陽極氧化處理時相比，形成耐腐蝕性優異之氧化被膜，可更進一步抑制流程氣體或洗淨液之腐蝕，所以適宜。陽極氧化被膜 75 之膜厚係以 10 至 200  $\mu\text{m}$  為宜。

如此地於基材 71 與遮蔽被覆層 74 之間形成陽極氧化被膜 75 時，依據封孔陽極氧化被膜 75 的微細孔，可使耐蝕性更大幅度地提高。此時，可適用浸漬材料於含 Ni 等金屬鹽之熱水，於氧化被膜之微細孔，金屬鹽水溶液加水分解，氫氧化物沈澱而封孔之金屬鹽封孔等。

另外，使用於封孔處理遮蔽被覆層 74 時所使用之樹脂 (選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群)，即使進行封孔處理陽極氧化被膜 75 之微細孔，仍可期待同樣的功效。

(17)

另外，作為形成於基材 71 之表面之陽極氧化被膜 75，可使用具有多孔性陶瓷層之陽極氧化被膜（KEPLA-COAT：註冊商標）。

另外，此陽極氧化被膜（KEPLA-COAT）係浸漬基材於鹼系有機電解液為陽極，於此鹼系有機電解液中依據放電而形成氧電漿者。

火焰噴塗被膜之主層 73 係以包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素為宜，具體地係至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  之陶瓷為宜。此時之主層 73 之膜厚係以 10 至 500  $\mu m$  為宜。

製造如此構造之電漿處理容器內部材料時，首先於基材 71 之表面，施以噴霧  $Al_2O_3$ 、 $SiC$  或砂等粒子之噴射處理，顯微下表面成為凹凸形狀，可提高其上與所形成之遮蔽被覆層 74 或陽極氧化被膜 75 之密合性為宜。另外，作為使表面凹凸的手法，並不局限於上述之噴射處理，例如亦可依據浸漬於所定的藥液以蝕刻表面。

其次，於基材 71 上直接或介由陽極氧化被膜 75，將上述之遮蔽被覆層 74，以火焰噴塗法等之上述之適宜方法形成。因應需要時，進行如上述之封孔處理。封孔處理時，塗佈上述之樹脂或陶瓷之溶膠於遮蔽被覆層 74 的表面，或將遮蔽被覆層 74 連同基材 71 浸漬於樹脂封孔劑或陶瓷溶膠中。以陶瓷溶膠封孔時，之後加熱使凝膠化。

(18)

形成遮蔽被覆層 74 後，接著於其上，形成至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷所形成之火焰噴塗被膜之主層 73。另外，遮蔽被覆層 74 雖選擇密合性優異者，但為使與主層 73 之密合性更好，亦可於遮蔽被覆層 74 之表面施以噴射處理等。

如上所述，於此例中，將對於含鹵素之流程氣體或洗淨液之耐腐蝕性優異的材料所形成之遮蔽被覆層 74，形成於火焰噴塗被膜之主層 73 與基材 71 之間，因為所構成之基材 71 的表面係不曝露於流程氣體（鹵素）或洗淨液，所以可解除因基材 71 的表面發生腐蝕生成物而使基材 71 上之火焰噴塗被膜 72 剝離的問題。

其次係說明關於第 2 例。

第 2 例中，如圖 4 之（a）、（b）及（c）所示，於基材 71 的表面上，依據陶瓷之火焰噴塗而形成被膜 76，至少一部份之被膜 76 形成封孔處理部份 76a。圖 4 之（a）例中，於被膜 76 之基材 71 側，形成封孔處理部份 76a，圖 4 之（b）例中，於被膜 76 之表面側，形成封孔處理部份 76a，圖 4 之（c）例中，以被膜 76 之整體為封孔處理部份 76a。

被膜 76 係包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素，具體上係至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、

(19)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TaO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeF}_3$  及  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  所成群之陶瓷為宜。此時之被膜 76 之膜厚係以 50 至  $300\ \mu\text{m}$  為宜。另外，作為基材 71，係可使用與第 1 例完全相同者。

封孔處理部份 76a 係以與施予上述第 1 例之遮蔽層 74 者完全相同的樹脂封孔或依據溶膠凝膠方法封孔而可形成。如此地設置封孔處理部份 76a，可有效地阻止通過為火焰噴塗被膜之被膜 76 之微細孔所滲入之氣體或洗淨液，可充份地保護基材 71。因為此封孔處理部份 76a 係為如此地阻止氣體或洗淨液到達基材 71 者，所以上述圖 4 之 (a) 至 (c) 之任一種均可發揮其效果。但以如圖 4 之 (a) 所示之於被膜 76 之基材 71 側形成封孔處理部份 76a 為宜。亦即，將施以封孔處理於火焰噴塗被膜之處理容器內部材料，使用於高真空範圍（例如  $13.3\ \text{Pa}$ ），外加高周波電力所形成之電漿環境時，封孔劑中之稀釋有機溶媒（例如醋酸乙酯）蒸發，或因電漿或流程氣體等而封孔劑腐蝕等，而使火焰噴塗被膜中再次形成氣孔（微細孔）。因此氣孔，處理容器內部劑之表面狀態（溫度或生成物之附著狀態等）經時地變化，有造成處理容器內之流程不良影響之可能性。因此，如圖 4 之 (a)，若於被膜 76 之表面側不施以封孔處理時，可抑制被膜 76 的表面改質而安定地實施步驟。另外，封孔處理部份 76a 係不局限於上述圖 4 之 (a) 至 (c) 所示之位置，例如亦可形成於被膜 76 之中間位置。封孔處理部份 76a 之厚度係以 50 至 100

(20)

$\mu\text{m}$  爲宜。

於此例中，如圖 5 所示，於基材 71 與被膜 76 之間，亦可形成與上述第 1 例完全相同之陽極氧化被膜 75。另外，此時，亦以封孔處理此陽極氧化被膜 75 爲宜，此封孔處理亦可適用與上述者相同的金屬鹽封孔等。

其次係說明關於第 3 例。

第 3 例中，如圖 6 之 (a) 及 (b) 所示，於基材 71 的表面上，依據陶瓷之火焰噴塗而形成被膜 77，被膜 77 係 2 層構造之第 1 陶瓷層 78 及第 2 陶瓷層 79，至少一層之至少一部份形成封孔處理部份。圖 6 之 (a) 例中，於表面側之第 1 陶瓷層 78，形成封孔處理部份 78a，圖 6 之 (b) 例中，於基材 71 側之第 2 陶瓷層 79，形成封孔處理部份 79a。

構成被膜 77 之第 1 陶瓷層 78 及第 2 陶瓷層 79 之任一層係包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素，具體地係至少 1 種選自  $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TaO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeF}_3$  及  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  所成群之陶瓷爲宜。此時之被膜 77 之膜厚係以 50 至 300  $\mu\text{m}$  爲宜。另外，作爲基材 71，係可使用與第 1 例完全相同者。

封孔處理部份 78a 及 79a 係依據與施予上述第 1 例之遮蔽層 74 者完全相同的樹脂封孔或溶膠凝膠法封孔而形成。如此地設置封孔處理部份 78a 及 79a，可有效地阻

(21)

止通過為火焰噴塗被膜之第 1 及第 2 陶瓷層 78 及 79 之微細孔所滲入之氣體或洗淨液。可充份地保護基材 71。因為此封孔處理部份 78a 及 79a 係為如此地阻止氣體或洗淨液到達基材 71 者，所以只要能發揮其機能，封孔處理部份 78a 及 79a 的位置並無限制，另外，層整體作為封孔處理部份亦可。另外，亦可於第 1 及第 2 陶瓷層 78 及 79 雙方形成封孔處理部份。封孔處理部份 78a 及 79a 之厚度係以 50 至 100  $\mu\text{m}$  為宜。

如此地於基材 71 上形成 2 層構造之被膜 77，因應所要求之耐蝕性及遮蔽性，可適當地設定此等 2 層之材料，於所需位置施以封孔處理，可形成自由度極高的使用。例如使用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  作為表面側之第 1 陶瓷層 78，使用  $\text{YF}_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作為基材 71 側之第 2 陶瓷層 79，至少於一部份之第 2 陶瓷層 79，施以封孔處理，可形成耐蝕性及遮蔽性極高者。

於此例中，如圖 7 所示，於基材 71 與被膜 77 之間，亦可形成與上述第 1 例完全相同之陽極氧化被膜 75。另外，此時，亦以封孔處理此陽極氧化被膜 75 為宜，此封孔處理亦可適用與上述者相同的金屬鹽封孔等。

為確認上述事項，分別準備於 Al 合金之基材上形成  $\text{Y}_2\text{O}_3$  火焰噴塗被膜之試樣①，及於 Al 合金之基材上介由樹脂 (PTFE) 之遮蔽被覆層而形成  $\text{Y}_2\text{O}_3$  火焰噴塗被膜之試樣②，以及於 Al 合金之基材上形成  $\text{Y}_2\text{O}_3$  火焰噴塗被膜，其一部份以樹脂封孔處理之試樣③，滴下氟酸 (HF)



(22)

溶液於各試樣①至③之表面，比較放置於電漿環境下時之火焰噴塗被膜之表面狀態。更具體地說明時，於各試樣表面上，滴下  $10\ \mu\text{L}$  之 38% 濃度之氟酸溶液，以  $50^\circ\text{C}$  加熱 3 小時後，將試樣放置於 CF 系氣體之電漿環境下 3 分鐘。由其結果可知，未施以火焰噴塗被膜剝離對策之試樣①，於整體表面發生裂縫，相對於此，基材與火焰噴塗被膜之間，形成遮蔽被覆層之試樣②及一部份的火焰噴塗被膜依據樹脂施以封孔處理之試樣③，無裂縫，防止流程氣體或洗淨液的滲入，保護基材表面。

## (2) 第 2 實施型態

雖然使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  於電漿處理容器之壁材或其他之電漿處理容器內部材料時，因為與空氣中水份之反應性高，將處理容器之真空室開放於大氣時或將真空室濕洗時，大量取入水份而發生各種問題，但依據本發明者等之檢討結果，發現依據對於含有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等之屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷，施以水合處理，或依據形成含有此等元素之氫氧化物，而可解除此等不良狀況。

基於如此的發現，於第 2 實施型態中，關於圖 1 中之鍍層 2a、排氣葉片 44、對焦器 43、氣體噴頭 3、載置台 4、靜電吸盤 42，另外，真空室 2 之內壁材料等之真空室 2 內之材料，亦即電漿處理容器內部材料，形成對於含有屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷，施以水合處理之部份，或形成至少一部份為含有該元素之氫氧化物。

(23)

依據如此地形成時，因為可形成難以吸附水份及難以脫離之構造，可得到於電漿處理時，難以發生水份脫離之電漿處理容器內部材料。

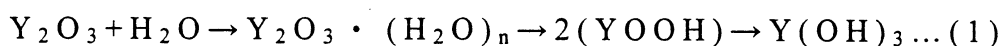
首先，第 1 例中，如圖 8 所示之基材 81 上，形成由包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之被膜 82，例如至少其表面部份形成水合處理部份 82a。

作為基材 81 係與上述之基材 71 同樣地適合使用包含不銹鋼 (SUS) 之各種鋼、Al 及 Al 合金、W 及 W 合金、Ti 及 Ti 合金、Mo 及 Mo 合金、碳及氧化物系、非氧化物系陶瓷燒結體、以及碳質材料等。

作為被膜 82 雖可由包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所構成，但以包含屬於周期表第 3a 族元素之氧化物為宜。另外，此等中係以  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  為宜，其中多為傳統上所使用，因為有高的耐蝕性，以  $Y_2O_3$  尤佳。

此被膜 82 係可依據火焰噴塗法、PVD 法或 CVD 法等之形成薄膜技術而適當地形成。另外，亦可以其他之浸漬法、或塗佈法等之方法而形成。

水合處理部份 82a 係可依據例如將被膜 82 與水蒸氣或高溫水反應而發生水合反應而形成。使用  $Y_2O_3$  作為陶瓷時，發生如下述 (1) 式之反應。



(24)

但上述 (1) 式未考慮價數。

如此 (1) 式表示，依據水合處理，最終地形成 Y 的氫氧化物。其他之屬於周期表第 3a 族元素時亦依據大約相同的反應而形成氫氧化物。作為如此的氫氧化物係以  $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$  及  $Nd(OH)_3$  為宜。

為確認此事，準備於基材上形成  $Y_2O_3$  火焰噴塗被膜之試樣，於  $80^\circ C$  之高溫水浸漬 150 小時，進行水合處理後，於室溫乾燥者以及未進行如此處理者，進行 X 光折射測定。其結果係如圖 9 之 (a) 及 (b) 所示，僅進行水合處理的試樣認為有  $Y(OH)_3$ ，確認依據水合處理而形成氫氧化物。

屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物係極為安定，具有化學性吸附的水難以脫離，而且難以吸附水之特性，依據水合處理形成如此之氫氧化物，可避免步驟中因水份之不良狀況。

為確認依據如此水合處理之功效，於基材上形成  $200 \mu m$  程度之  $Y_2O_3$  火焰噴塗被膜，準備於沸騰水中處理 3 小時之試樣與未處理之試樣，於此二者噴霧 IPA (異丙醇)。另外，IPA 之吸附性比水高，因此，噴霧 IPA 成為加速試驗。此試驗結果係如圖 10 所示之未水合處理者吸附 IPA，經水合處理者完全不吸附。由此可確認依據水合處理，將極難發生吸水。

其次，與上述同樣地於基材上形成  $200 \mu m$  程度之  $Y_2O_3$  火焰噴塗被膜，準備於沸騰水中處理 3 小時之試樣

(25)

與未處理之試樣，於此等上塗佈樹脂後，確認切斷之斷面。其結果如圖 11 之 (a) 及 (b) 所示，雖然兩者之表面狀態並無差異，但是認為「無處理」時，被膜整體透明，整體為樹脂所滲透，相對於此，確認「有處理」時僅表層些許部份為透明，內部變白，樹脂幾乎未滲透。亦即，判斷依據進行水合處理，將成為疏水性。另外，如圖 11 之 (c) 所示，水合處理後除去  $20\ \mu\text{m}$  程度時，該部份成為透明，依據除去進行水合處理表層之  $20\ \mu\text{m}$  程度，確認疏水性降低。

另外，關於  $\text{H}_2\text{O}$  對於  $\text{Y}_2\text{O}_3$  表面所造成的影響，詳述於 Langmuir, Vol.16, No.17, 2000 之 6937-6947 頁所記載之黑田等之「Specific Adsorption Behavior of Water on a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Surface」論文。

以下係具體地說明水合處理。

水合處理係可於水蒸氣豐富的環境進行熱處理，或是於沸騰的水中處理進行。因此，例如三氧化二釷 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 分子的周圍吸引數個水分子而鍵結，可形成安定的一個分子集團。此時，水蒸氣之分壓、熱處理溫度及熱處理時間等為參數。例如依據於相對濕度為 90% 以上之環境，100 至  $300^\circ\text{C}$  程度的爐中，進行 24 小時程度之加熱處理而可形成安定的氫氧化物。若相對濕度或熱處理溫度低時，加長處理時間亦可。為有效率地進行水合處理，以高溫高壓處理為宜。因為三氧化二釷表面之水合反應係基本上即使於室溫程度下，若長時間進行時仍可充份進行，即使上述

(26)

條件以外，可得到相同的最終狀態。另外，水合處理時，使用含離子水（比 pH7 大的鹼性水）之水化處理比使用純水之水化處理，疏水性為更優異者。

另外，不局限於水合處理，若例如於原料階段形成氫氧化物等之最終可形成氫氧化物時，亦可採用其他方法。以火焰噴塗法製造被膜時，因為使原料更加高溫，若於原料階段形成氫氧化物時，氫氧化物有變化成氧化物之虞，但即使如此，於高濕度環境下仍可依據火焰噴塗形成氫氧化物膜。如此地，取代形成水合處理部份，依據其他方法直接形成氫氧化物亦可。

如此的水化處理部份或氫氧化物層為使被膜 82 形成難吸附及難脫離水份之構造，必須形成於被膜 82 之表面部份。此時之水化處理部份或氫氧化物膜之厚度係以 100  $\mu\text{m}$  以上為宜，因應使用場所而可設定最適合之厚度。

依據水合處理含有屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷，可促進緻密化。例如關於以火焰噴塗所形成之  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜，雖然於水合處理前係如圖 12 之 (a) 所示之多孔狀態者，但依據水合處理，而如圖 12 之 (b) 所示之緻密化。依據如此地緻化，亦可得到上述效果以外的如第 1 實施型態之遮蔽效果。

就僅得到遮蔽功效之觀點而言，依據水合處理而形成氫氧化物之水合處理部份 82a 並不一定必須在表面上，亦可形成於被膜 82 之任何位置。形成以其他方法形成氫氧化物之氫氧化物層時，係以如上述之樹脂或溶膠凝膠法之

(27)

封孔處理為宜。於此例中，如圖 13 所示，與第 1 實施型態同樣地於基材 81 及被膜 82 之間，亦可形成與第 1 實施型態完全相同的陽極氧化被膜 83。另外，與第 1 實施型態同樣地封孔處理此陽極氧化被膜 83 為宜，作為此封孔處理係可適用與上述相同之金屬鹽封孔等。

其次係說明關於第 2 例。

第 2 例中，如圖 14 之 (a) 及 (b) 所示，於基材 81 的表面上，形成被膜 84，被膜 84 係 2 層構造之第 1 陶瓷層 85 及第 2 陶瓷層 86，至少一層之至少一部份形成水合處理部份。圖 14 之 (a) 例中，於表面側之第 1 陶瓷層 85，形成水合處理部份 85a，圖 14 之 (b) 例中，於基材 81 側之第 2 陶瓷層 86，形成水合處理部份 86b。

構成被膜 84 之第 1 陶瓷層 85 及第 2 陶瓷層 86 之任一層係與第 1 例同樣地以包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所構成，以包含屬於周期表第 3a 族元素之氧化物為宜，其中係以  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  為宜，以  $Y_2O_3$  尤佳。另外，作為基材 81 係可使用與第 1 例完全相同者。

此等第 1 及第 2 陶瓷層 85 及 86 係與第 1 例中之被膜 82 同樣地可依據火焰噴塗法、PVD 法或 CVD 法等之形成薄膜技術而適當地形成。另外，亦可以其他之浸漬法、或塗佈法等之方法而形成。

水合處理部份 85a 及 86b 係可與第 1 例中之水合處理部份 82a 完全同樣地形成。如圖 14 之 (a)，被膜 84 之

(28)

表面有水合處理部份時，可形成難吸附及難脫離水份之構造，如圖 14 之 (b) 例所示，於被膜 84 之內部有水合處理部份時，可有效地發揮遮蔽功效。為形成被膜 84 內部之水合處理部份 86a，亦可於基材 81 上製造第 2 陶瓷層 86 後，進行水合處理，再形成第 1 陶瓷層 85。水合處理部份 85a 及 86b 之厚度係以  $100\ \mu\text{m}$  以上為宜。

如此地，依據使基材 81 上所形成被膜 84 成為 2 層構造，因應所需特性，可適當地設定此等 2 層之材料及水合處理位置，可形成自由度極高的使用。

於此例中，如圖 15 所示，基材 81 及被膜 84 之間，亦可形成與第 1 例完全同樣的陽極氧化被膜 83。

其次係說明關於第 3 例。

第 3 例中，如圖 16 所示，於基材 81 的表面上，形成被膜 87，被膜 87 係具有包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層 88，及以陶瓷之火焰噴塗所形成之第 2 陶瓷層 89，於第 1 陶瓷層 88 之表面部份形成水合處理部份 88a。

作為第 1 陶瓷層 88 之包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷係以包含屬於周期表第 3a 族元素之氧化物為宜，此等中係以  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  及  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  為宜，以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  尤佳。第 1 陶瓷層 88 之膜厚係以  $100$  至  $300\ \mu\text{m}$  為宜。第 1 陶瓷層 88 係與第 1 例中之被膜 82 同樣地可依據火焰噴塗法、PVD 法或 CVD 法等之形成薄膜技術而適當地形成。另外，亦可以其他之浸漬法、或塗佈法等之方法而形成。

(29)

作為第 2 陶瓷層 89 係以包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素者為宜，具體上係至少 1 種選自  $B_4C$ 、MgO、 $Al_2O_3$ 、SiC、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷為宜。第 2 陶瓷層 89 之膜厚係以 50 至 300  $\mu m$  為宜。另外，作為基材 81，係可使用與第 1 例完全相同者。

水合處理部份 88a 係可與第 1 例中之水合處理部份 82a 完全同樣地形成。因為如此地於被膜 84 之表面形成水合處理部份，所以可形成難吸附及難脫離水份之構造。另外，於第 1 陶瓷層 88 之內部形成水合處理部份 88a 時，亦可發揮遮蔽功效。水合處理部份 88a 之厚度係以 100  $\mu m$  以上為宜。

如圖 17 所示，於第 2 陶瓷層 89 上形成封孔處理部份 89a 為宜。封孔處理部份 89a 係與第 1 實施型態中所說明者完全相同的樹脂封孔或依據溶膠凝膠法封孔而可形成。如此地依據設置封孔處理部份 89a，可有效地阻止通過為火焰噴塗被膜之第 2 陶瓷層 89 之微細孔所侵入之氣體或洗淨液，可充份地保護基材 81。另外，封孔處理部份 89a 係可形成於第 2 陶瓷層 89 之任何位置。

依據形成如圖 16 及圖 17 所示之構造而耐蝕性優異，以及依據第 1 陶瓷層 88 之水合處理部份 88a 而可形成難吸附及難脫離水份之構造，而且依據第 2 陶瓷層 89 之遮蔽功效，可有效地保護基材 81。尤其於圖 17 之構造中，



(30)

依據封孔處理部份 89a 的存在，可更提高遮蔽功效。

另外，如圖 18 所示，使第 1 陶瓷層 88 與第 2 陶瓷層 89 相反亦可。此時，基材 81 側之第 1 陶瓷層 88 之水合處理部份 88a，有效地發揮遮蔽功效而可提高保護基材 81 之效果。

此例中，如圖 19 所示，於基材 81 及被膜 87 之間，亦可形成與第 1 例完全同樣的陽極氧化被膜 83。

其次係說明關於第 3 實施型態。

有關此實施型態之電漿處理容器內部材料係如圖 20 所示，於包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷燒結體 90 之表面上，形成水合處理部份 91。水合處理部份 91 係可與第 2 實施型態完全同樣地形成。依據水合處理而形成包含屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物。

依據如此地形成水合處理部份 91 於表面，可形成難吸附及難脫離水份之構造。此時之水合處理部份 91 或氫氧化物膜之厚度係以  $100\ \mu\text{m}$  以上為宜。

於本實施型態中，與第 2 實施型態同樣地，係以包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷及包含屬於周期表第 3a 族元素之氧化物為宜。此等中係以  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  及  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  為宜，以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  尤佳。

另外，本發明並不局限於上述之實施型態，可有各種變法。例如於上述之實施型態，如圖 1 所示，對於使用永久磁鐵之磁控管型平行平板型之電漿蝕刻裝置之電漿處理容器內部材料之鍍層 2a、排氣葉片 44、對焦器 43、氣體

(31)

噴頭 3、載置台 4、靜電吸盤 42 及真空室 2 之內壁材料，使用本發明為例說明，但本發明並不局限於相關構成之裝置，可適用於全部之不使用磁控管之平行平板型之電漿蝕刻裝置、或誘導鍵結型等之其他電漿蝕刻處理裝置、以及不僅蝕刻裝置，進行拋光處理或成膜處理等之蝕刻以外之各種電漿處理裝置，另外，不僅於半導體晶圓，於 LCD 用玻璃基材上施以處理之電漿處理裝置所使用之電漿處理容器內部材料。

#### 產業上利用性

有關本發明之電漿處理容器內部材料，尤其於基材上所形成的被膜係以高耐蝕性陶瓷構成，因為設置遮蔽機能的部份，所以適合於高腐蝕性環境之電漿處理。另外，施以水合處理於包含屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷，因為形成對水安定的構造，所以適合作為水份為問題之電漿處理容器內部材料。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 係表示有關本發明之實施型態之電漿處理容器內部材料所搭載之電漿蝕刻裝置之縱向斷面圖。

圖 2 係表示有關本發明之第 1 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 1 例之層構成斷面圖。

圖 3 係表示於圖 2 之構成上，施加陽極氧化被膜例之斷面圖。

(32)

圖 4 係表示有關本發明之第 1 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 2 例之層構成斷面圖。

圖 5 係表示於圖 4 之構成上，施加陽極氧化被膜例之斷面圖。

圖 6 係表示有關本發明之第 1 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 3 例之層構成斷面圖。

圖 7 係表示於圖 6 之構成上，施加陽極氧化被膜例之斷面圖。

圖 8 係表示有關本發明之第 2 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 1 例之層構成斷面圖。

圖 9 係表示比較於  $Y_2O_3$  被膜上進行水合處理時及未進行時之 X 光解析模式圖。

圖 10 係表示比較於  $Y_2O_3$  被膜上進行水合處理時及未進行時之 IPA 吸附圖。

圖 11 係表示比較於  $Y_2O_3$  被膜上進行水合處理時及未進行時之樹脂滲透圖。

圖 12 係表示比較水合處理前及處理後之層狀態之掃描式電子顯微鏡相片。

圖 13 係表示於圖 8 之構成上，施加陽極氧化被膜例之斷面圖。

圖 14 係表示有關本發明之第 2 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 2 例之層構成斷面圖。

圖 15 係表示於圖 14 之構成上，施加陽極氧化被膜例之斷面圖。

(33)

圖 16 係表示有關本發明之第 2 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 3 例之層構成斷面圖。

圖 17 係表示有關本發明之第 2 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 3 例之層構成斷面圖。

圖 18 係表示有關本發明之第 2 實施型態之電漿處理容器內部材料之第 3 例之層構成斷面圖。

圖 19 係表示於圖 16 之構成上，施加陽極氧化被膜例之斷面圖。

圖 20 係表示有關本發明之第 3 實施型態之電漿處理容器內部材料之模式圖。

圖 21 係表示於傳統之電漿處理容器內部材料中，火焰噴塗被膜（頂層）剝離狀態之模型式圖。

#### 【主要元件對照表】

2：真空室

2a：鍍層

3：氣體噴頭

4：載置台

42：靜電吸盤

43：對焦器

44：排氣扇

71 及 81：基材

72、76、77、82、84 及 87：被膜

74：遮蔽被覆膜

(34)

75 及 83 : 陽極氧化被膜

76a、78a 及 79a : 封孔處理部份

82a、86a、88a 及 91 : 水合處理部份

### 伍、中文發明摘要

發明之名稱：電漿處理容器內部材料  
課題

提供可抑制作為頂層所形成之火焰噴塗被膜剝離之電漿處理容器內部材料。

解決手段

基材 71 與火焰噴塗被膜 72 之間，形成以對於含鹵素之流程氣體為耐腐蝕性優異之材料所形成遮蔽被覆層 73，對此遮蔽被覆層 73，以樹脂或溶膠凝膠法封孔處理。

### 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

### 拾、申請專利範圍

1.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

構成該被膜之陶瓷係包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素，其至少一部份係由樹脂所封孔處理。

2.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 2 陶瓷層，至少 1 層之至少一部份之該第 1 及第 2 之陶瓷層係依據樹脂所封孔處理。

3.如申請專利範圍第 1 項之電漿處理容器內部材料，其中該樹脂係選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群者。

4.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

構成該被膜之陶瓷係包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素，其

(2)

至少一部份係依據溶膠凝膠 (sol-gel) 方法所封孔處理。

5. 一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上依據陶瓷之火焰噴塗所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之第 2 陶瓷層，至少 1 層之至少一部份之該第 1 及第 2 之陶瓷層係依據溶膠凝膠方法所封孔處理。

6. 如申請專利範圍第 4 項之電漿處理容器內部材料，其中該封孔處理係使用選自屬於周期表第 3a 族元素者而進行。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之電漿處理容器內部材料，該陶瓷係至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群。

8. 一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含依據陶瓷之火焰噴塗所形成之主層，與包含至少 1 種選自 B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce 及 Nd 所成群之元素之陶瓷所形成之遮蔽被覆 (barrier coat) 層。

9. 如申請專利範圍第 8 項之電漿處理容器內部材料，



(3)

其中該遮蔽被覆層係以至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷所構成。

10.如申請專利範圍第 8 項之電漿處理容器內部材料，其中該遮蔽被覆層係至少其一部份為依據樹脂所封孔處理之火焰噴塗被膜。

11.如申請專利範圍第 10 項之電漿處理容器內部材料，其中該樹脂係以選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群者。

12.如申請專利範圍第 8 項之電漿處理容器內部材料，其中該遮蔽被覆層係至少其一部份為依據溶膠凝膠方法所封孔處理之火焰噴塗被膜。

13.如申請專利範圍第 12 項之電漿處理容器內部材料，其中該封孔處理係使用選自屬於周期表第 3a 族元素者而進行。

14.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含依據陶瓷之火焰噴塗所形成之主層，以及該基材與該主層間所形成之工程塑料所形成之遮蔽被覆層。

15.如申請專利範圍第 14 項之電漿處理容器內部材料，其中該工程塑料係選自 PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA、PPS 及 POM 所成群之塑膠。

(4)

16.如申請專利範圍第 8 項至第 15 項中任一項之電漿處理容器內部材料，該主層係以至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷所構成。

17.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成，至少一部份之該被膜係依據蒸氣或高溫水所水合處理。

18.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 2 陶瓷層，至少 1 層之至少一部份之該第 1 及第 2 之陶瓷層係依據蒸氣或高溫水所水合處理。

19.如申請專利範圍第 17 項之電漿處理容器內部材料，其中該被膜係依據火焰噴塗所形成之火焰噴塗被膜、或以形成薄膜技術所形成之薄膜。

20.如申請專利範圍第 17 項之電漿處理容器內部材料，其中構成該被膜之陶瓷係選自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  者。

21.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基

(5)

材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷所形成之第 1 陶瓷層，與以陶瓷之火焰噴塗所形成之第 2 陶瓷層，至少一部份之該第 1 陶瓷層係依據蒸氣或高溫水所水合處理。

22.如申請專利範圍第 21 項之電漿處理容器內部材料，其中該第 1 陶瓷層係依據火焰噴塗所形成之火焰噴塗被膜、或以形成薄膜技術所形成之薄膜。

23.如申請專利範圍第 21 項之電漿處理容器內部材料，其中構成該第 1 陶瓷層之陶瓷係選自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  者。

24.如申請專利範圍第 21 項之電漿處理容器內部材料，其中該第 2 陶瓷層係以至少 1 種選自  $B_4C$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YF_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TaO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $CeF_3$  及  $Nd_2O_3$  所成群之陶瓷所構成。

25.一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，具有基材與其表面上所形成之被膜之電漿處理容器內部材料，

該被膜係具有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物所形成之氫氧化物層。

26.如申請專利範圍第 25 項之電漿處理容器內部材料，其中該氫氧化物層係依據火焰噴塗所形成之火焰噴塗被膜、或以形成薄膜技術所形成之薄膜。

27.如申請專利範圍第 25 項之電漿處理容器內部材料

(6)

，其中構成該氫氧化物層之氫氧化物係選自  $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$  及  $Nd(OH)_3$  者。

28. 如申請專利範圍第 25 項之電漿處理容器內部材料，其中至少一部份之該氫氧化物層係經封孔處理。

29. 如申請專利範圍第 1、4、8、14、17、21 及 25 項中任一項之電漿處理容器內部材料，其中該基材與該被膜之間，具有陽極氧化被膜。

30. 如申請專利範圍第 29 項之電漿處理容器內部材料，其中該陽極氧化被膜係依據金屬鹽水溶液而封孔處理。

31. 如申請專利範圍第 29 項之電漿處理容器內部材料，其中該陽極氧化被膜係依選自 SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI 及 PFA 所成群之樹脂而封孔處理。

32. 一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之陶瓷燒結體所形成，其至少一部份係依據蒸氣或高溫水所水合處理。

33. 如申請專利範圍第 32 項之電漿處理容器內部材料，其中該陶瓷燒結體係將選自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ce_2O_3$  及  $Nd_2O_3$  之陶瓷水合處理者。

34. 一種電漿處理容器內部材料，其特徵為，含有包含至少 1 種屬於周期表第 3a 族元素之氫氧化物之陶瓷燒結體所形成。

35. 如申請專利範圍第 34 項之電漿處理容器內部材料，其中該陶瓷燒結體所含之氫氧化物係選自  $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$  及  $Nd(OH)_3$  者。

92133602

750891

圖 1

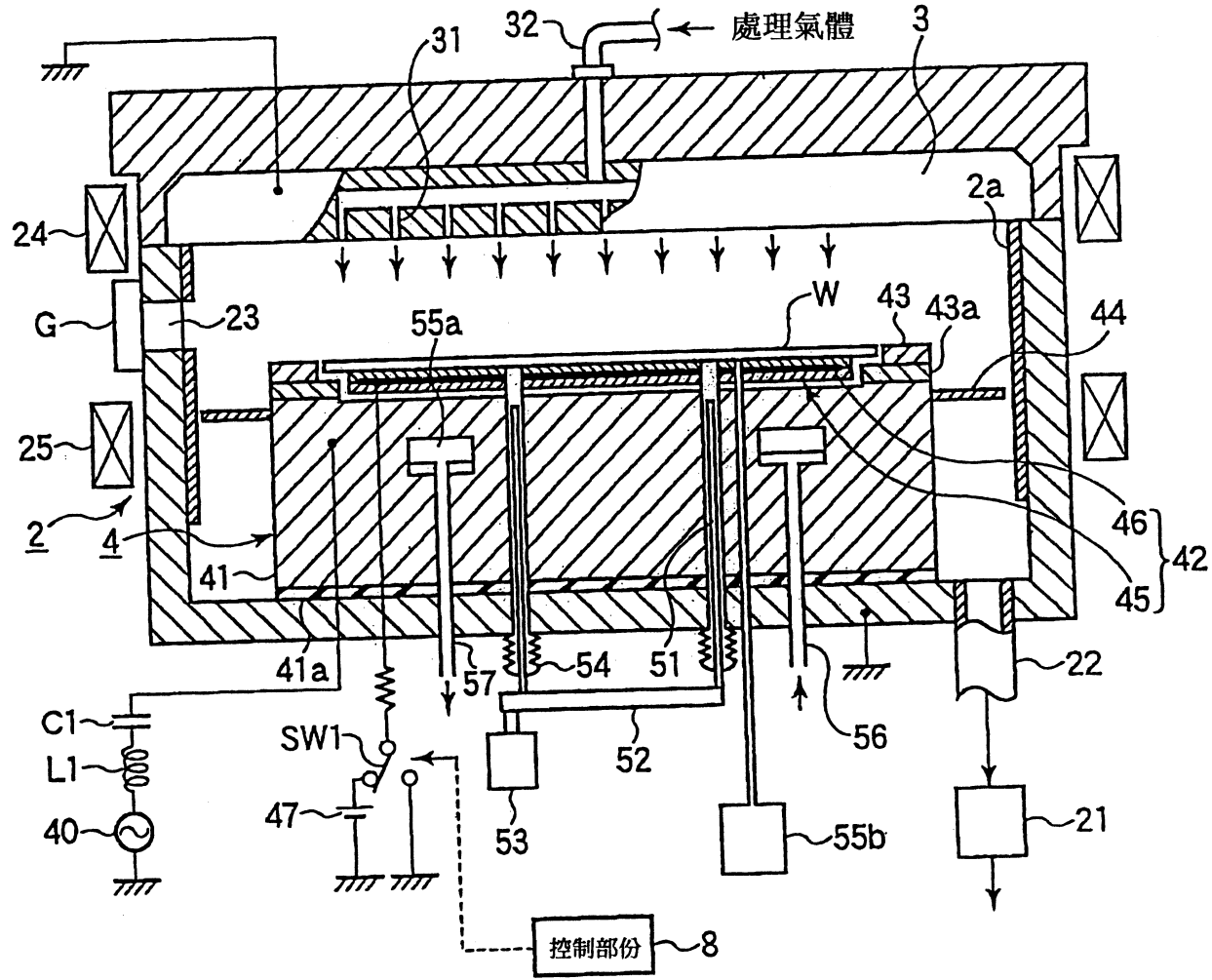


圖2

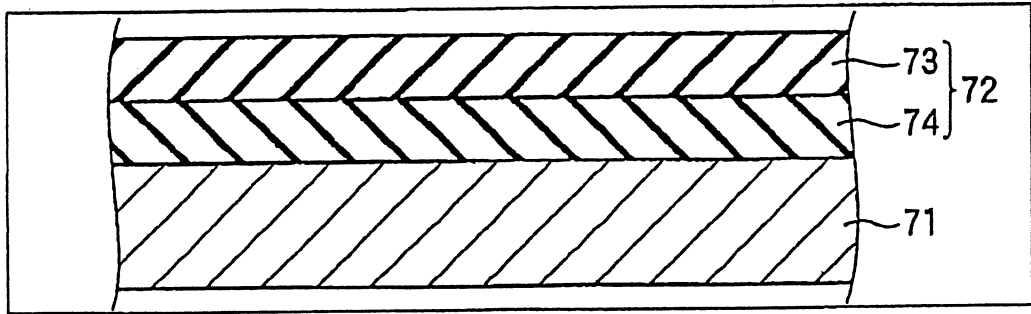


圖3

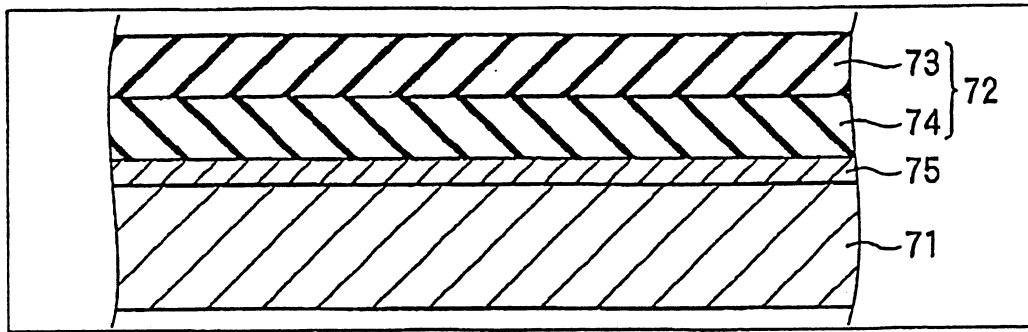


圖 4

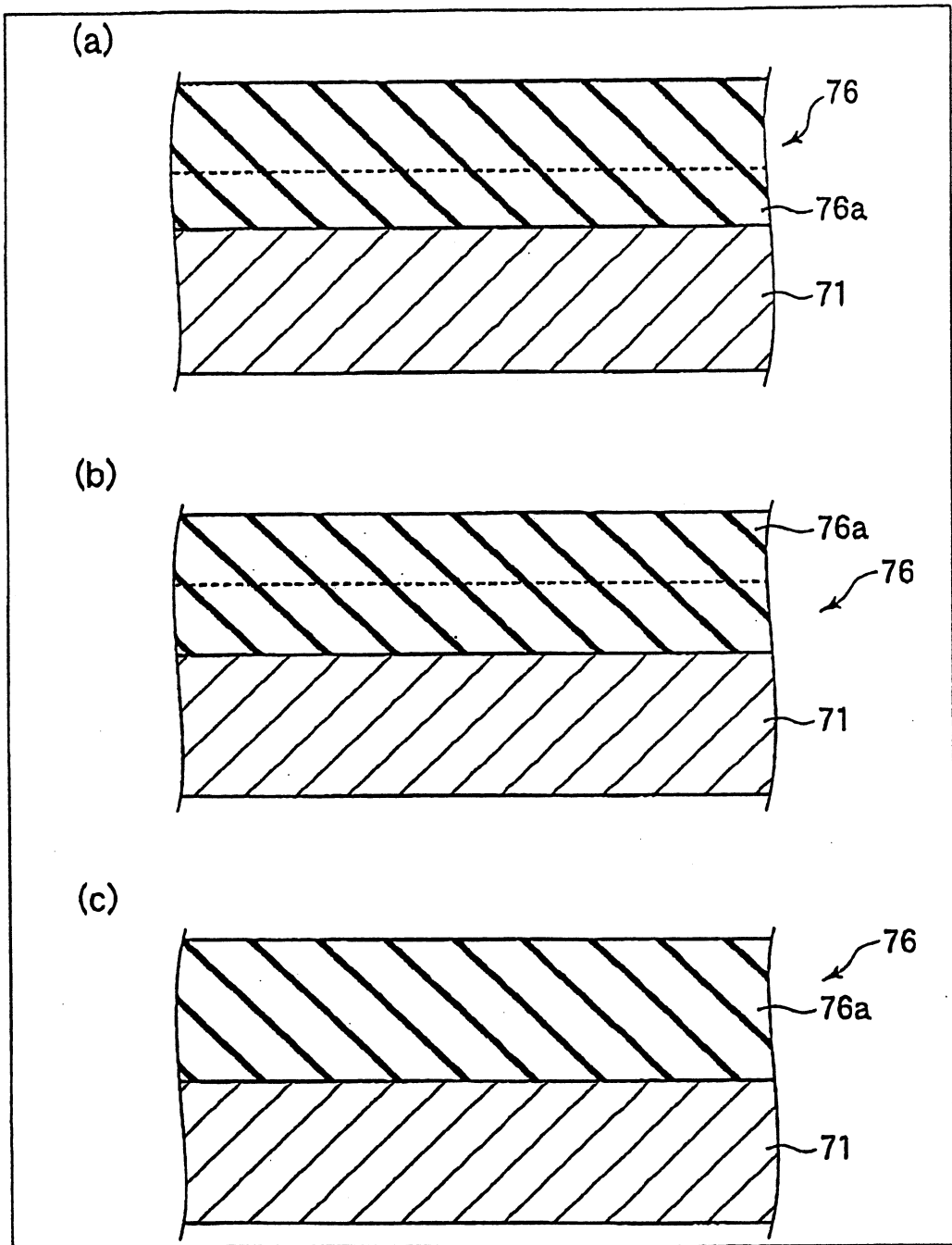




圖5

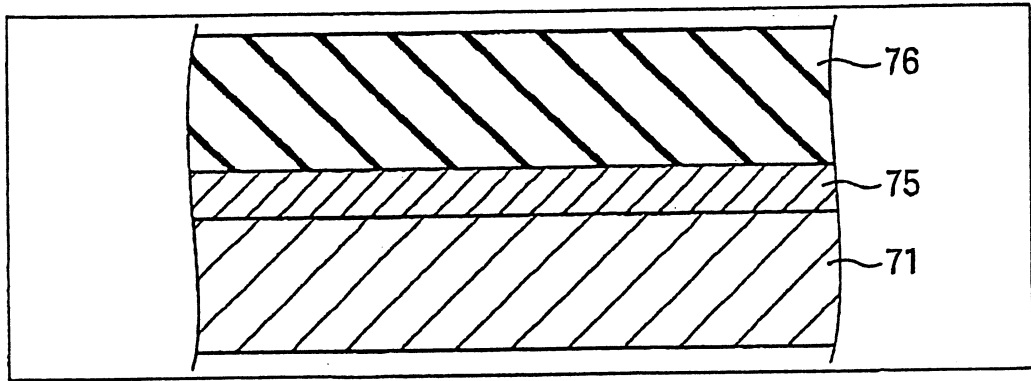


圖6

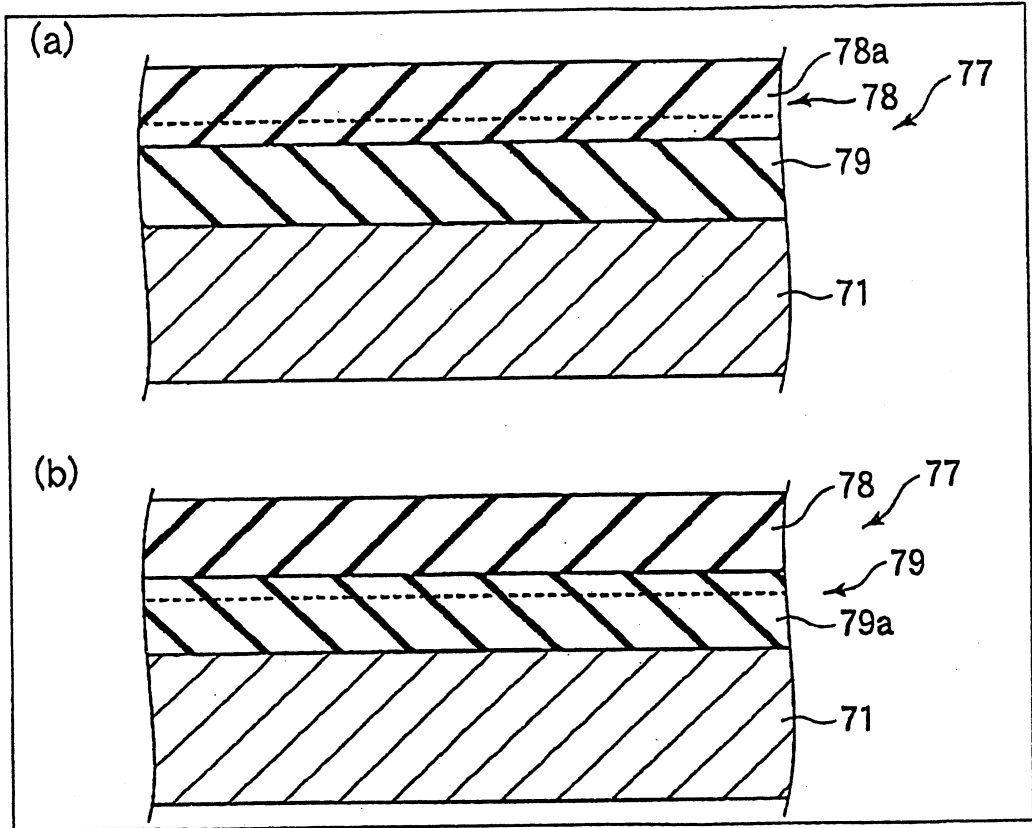


圖7

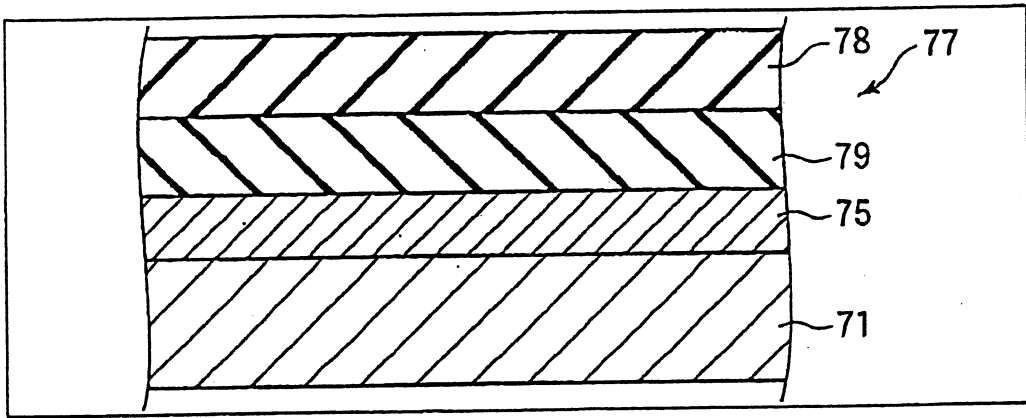


圖 8

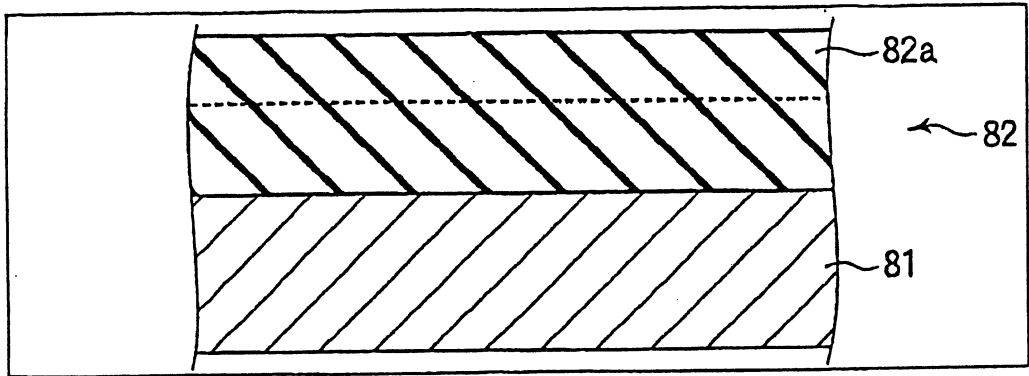


圖 9

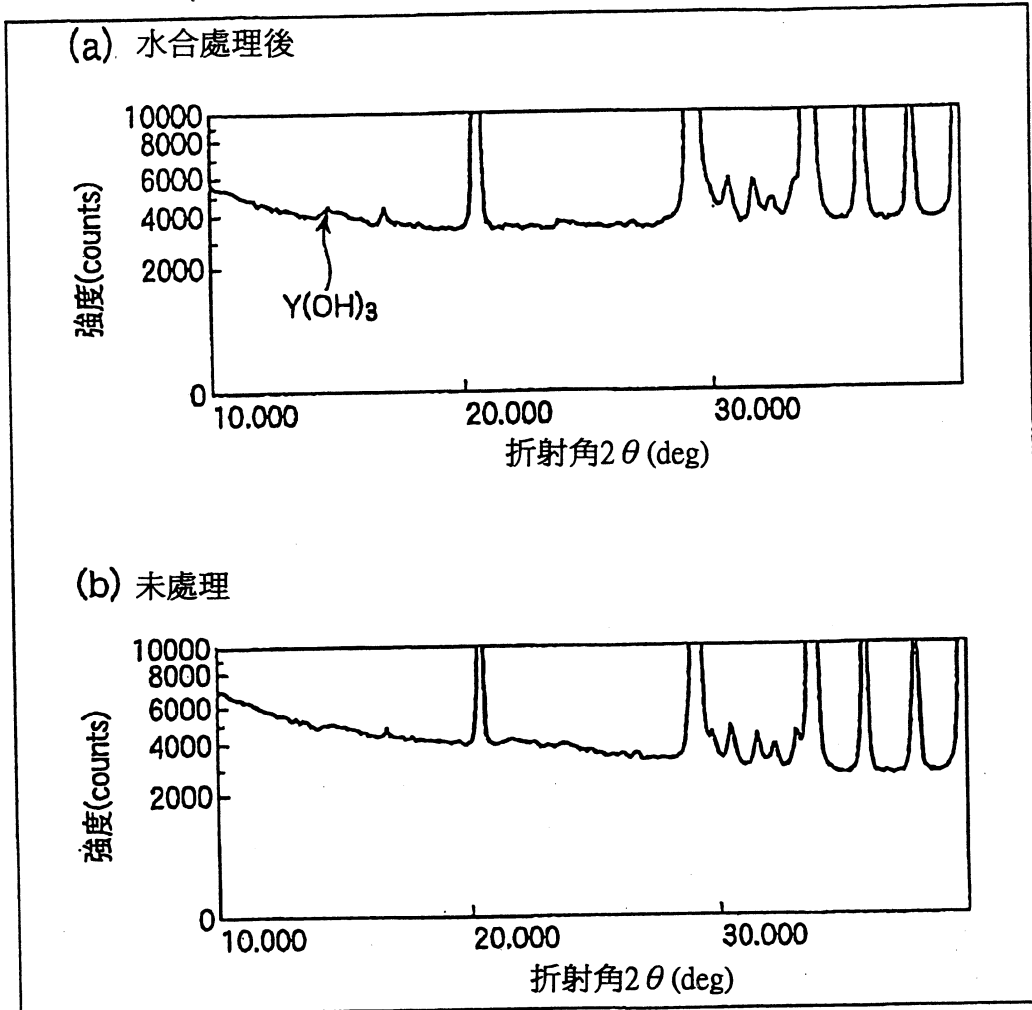


圖 10

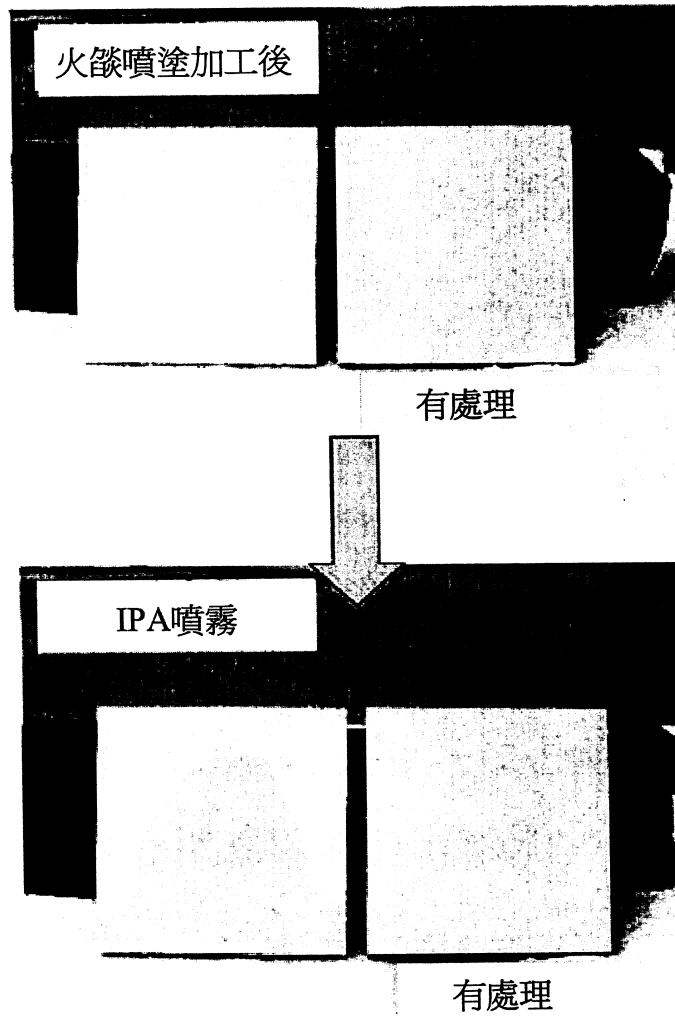


圖 11

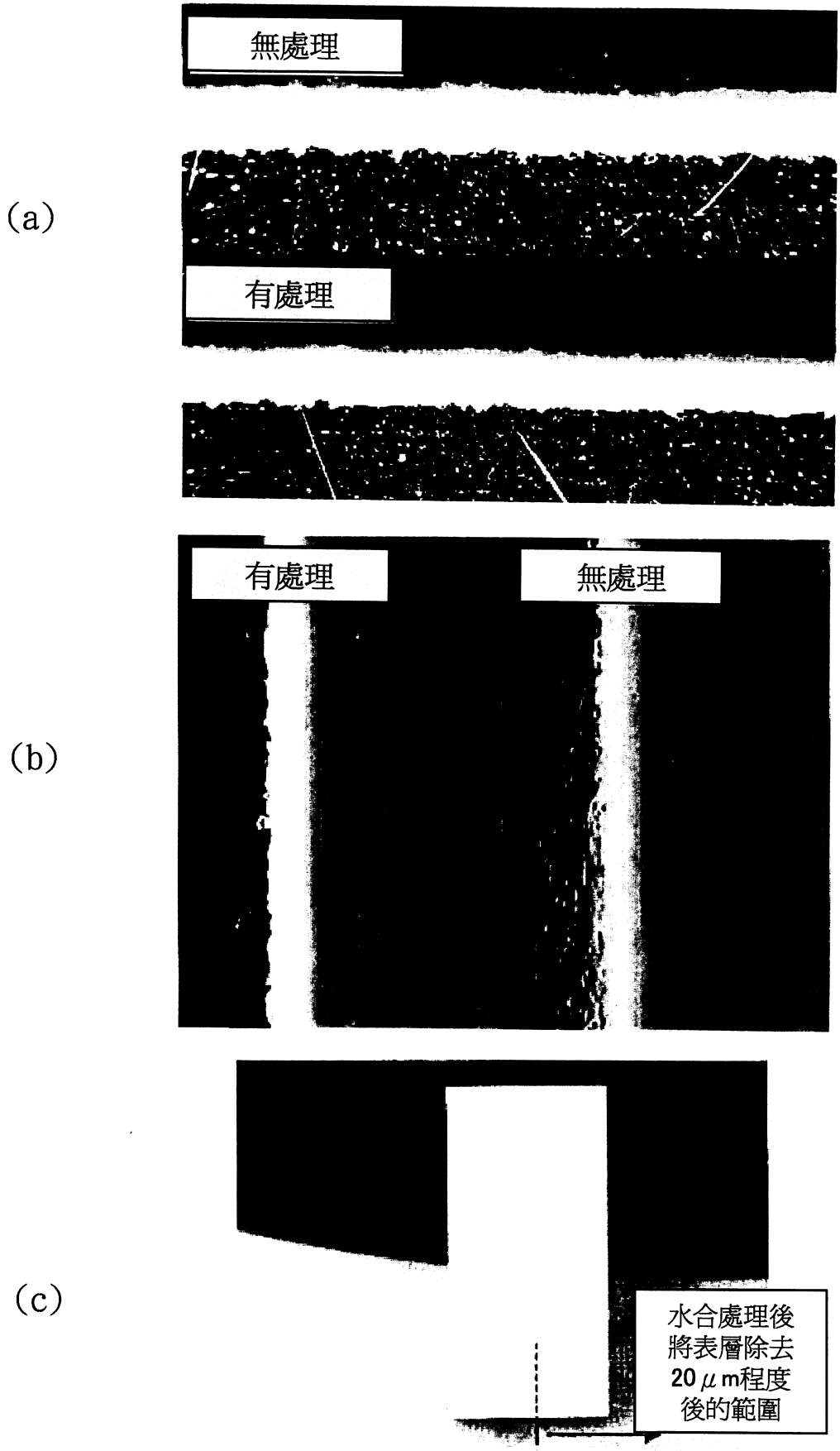


圖 12

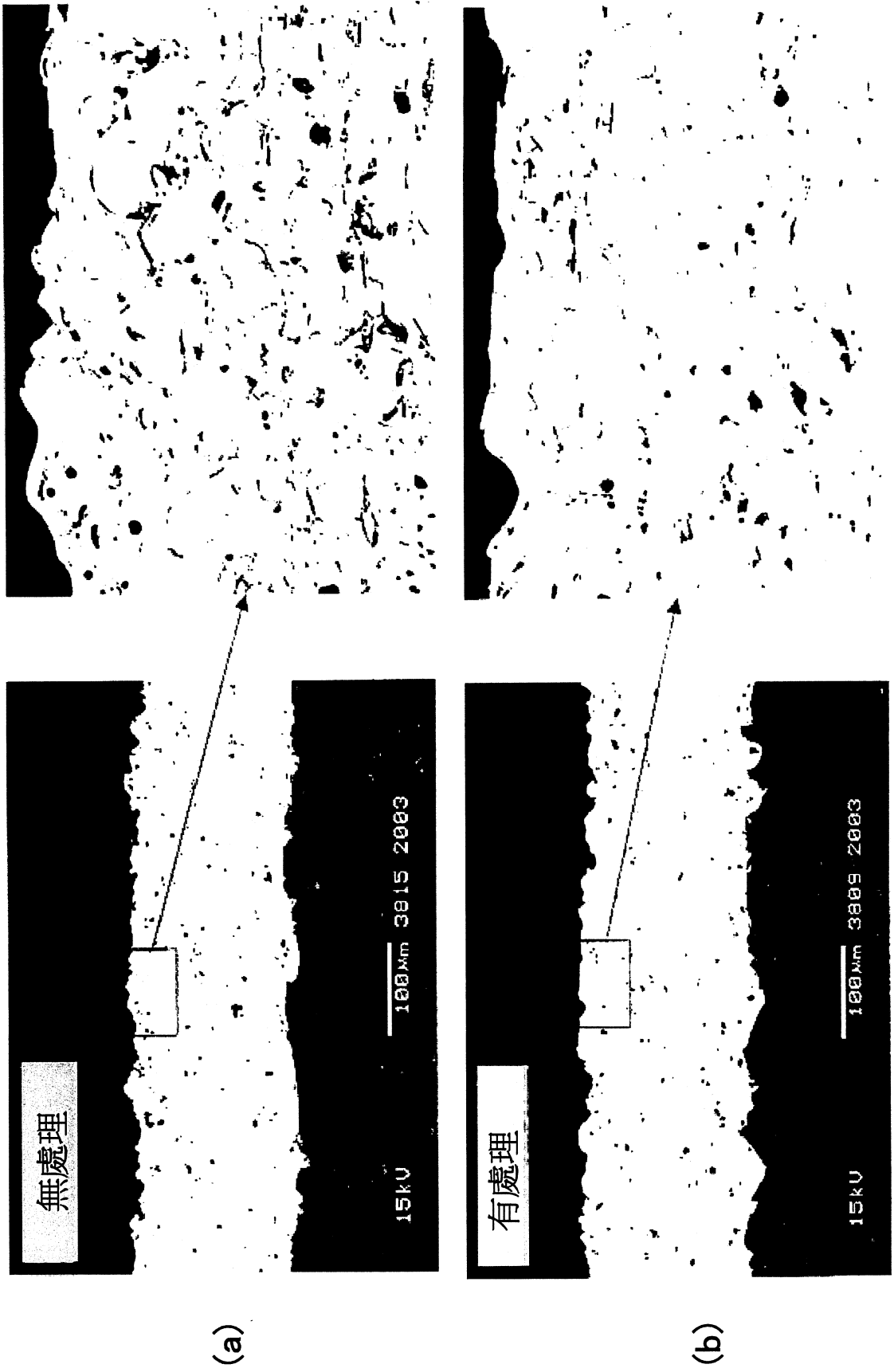




圖 13

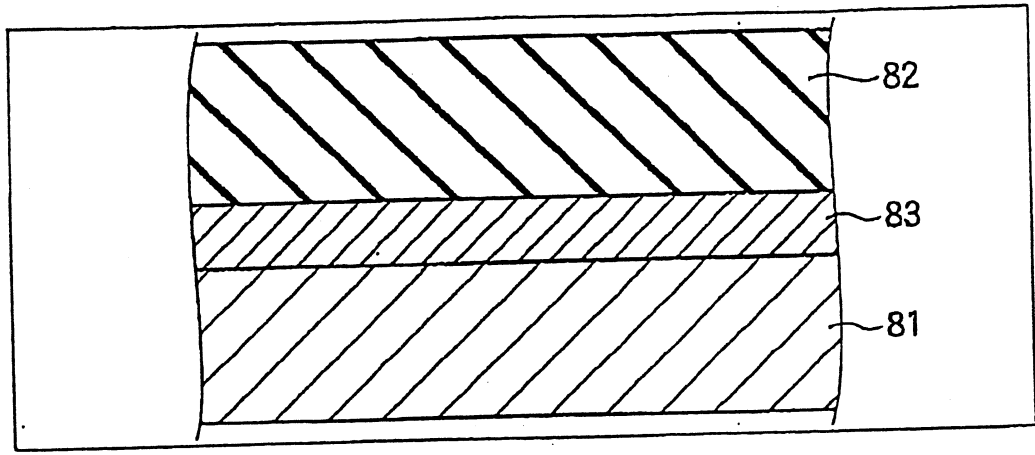


圖 14

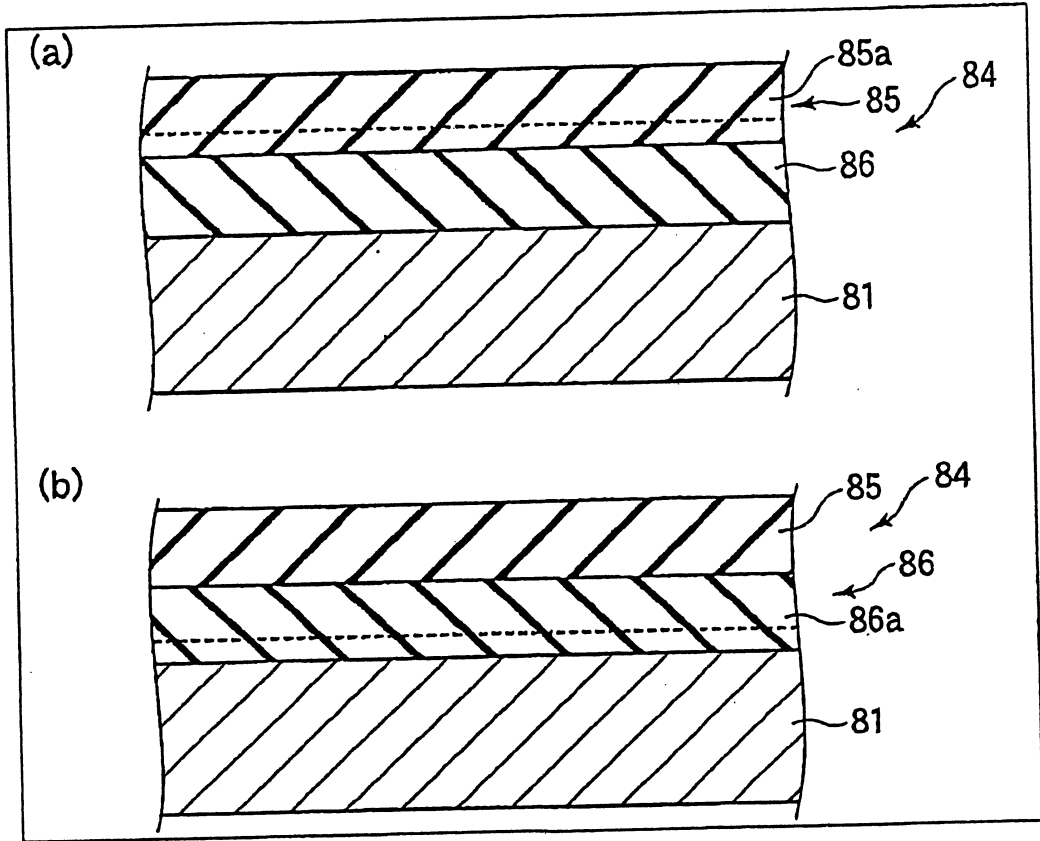


圖 15

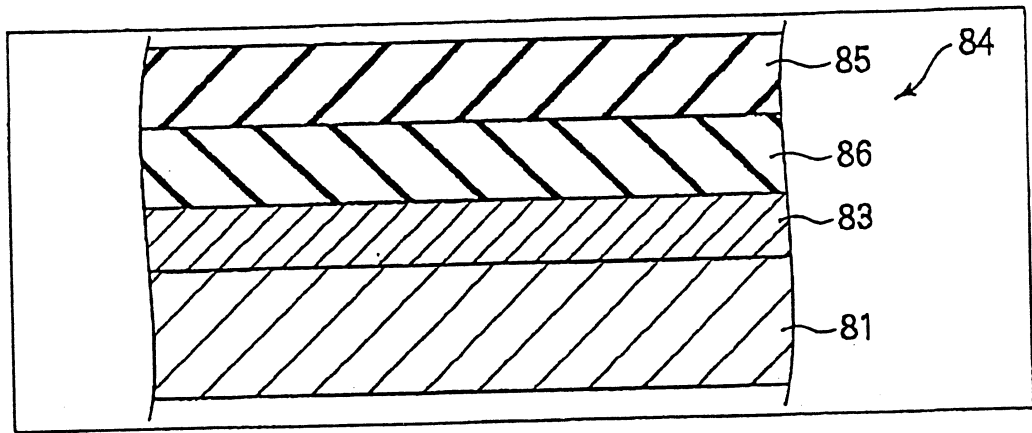


圖 16

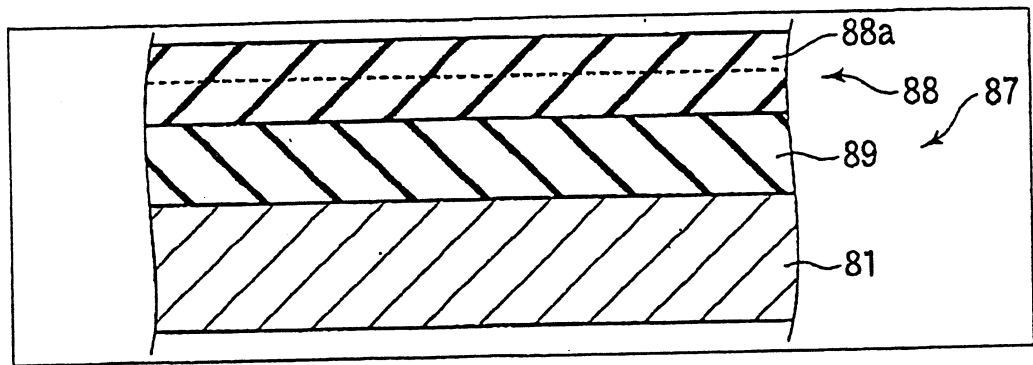


圖17

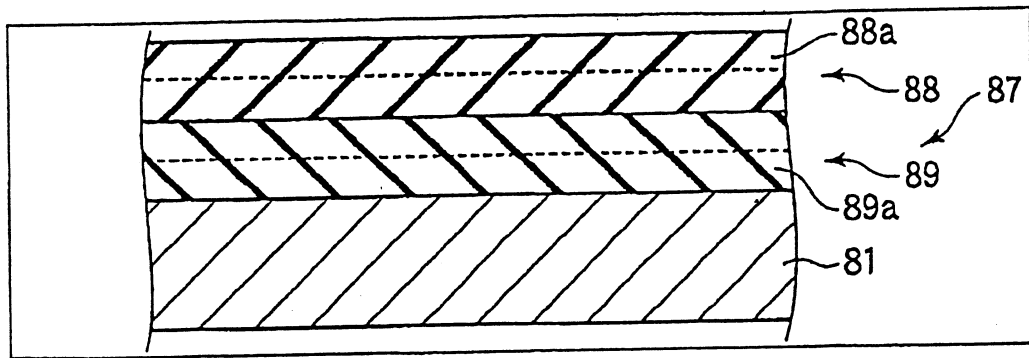


圖 18

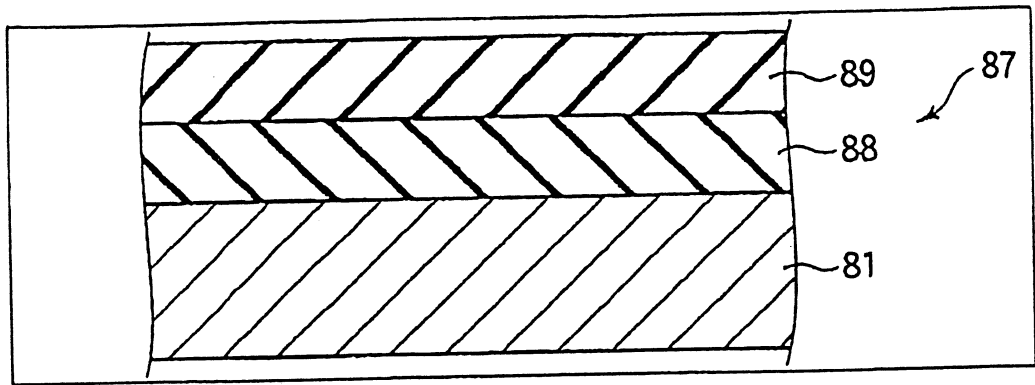


圖19

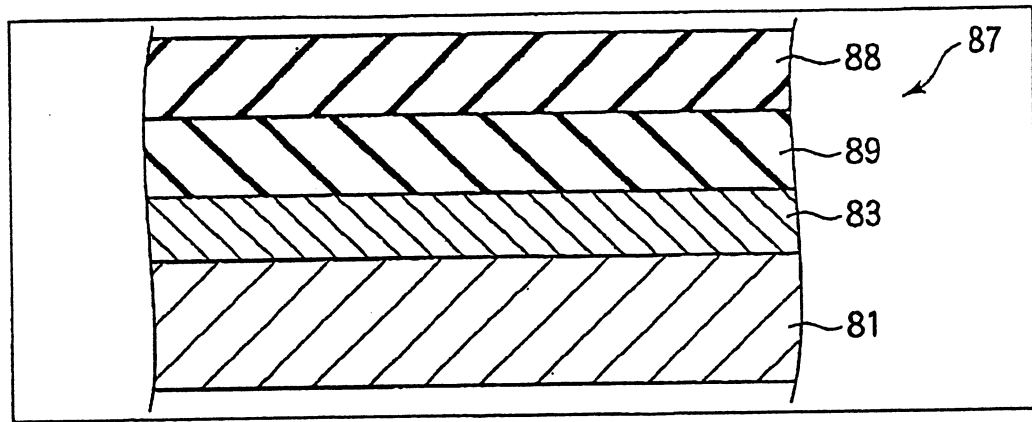


圖 20

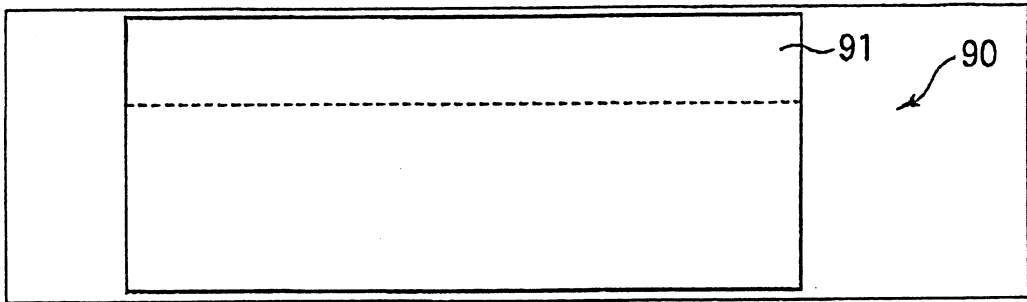
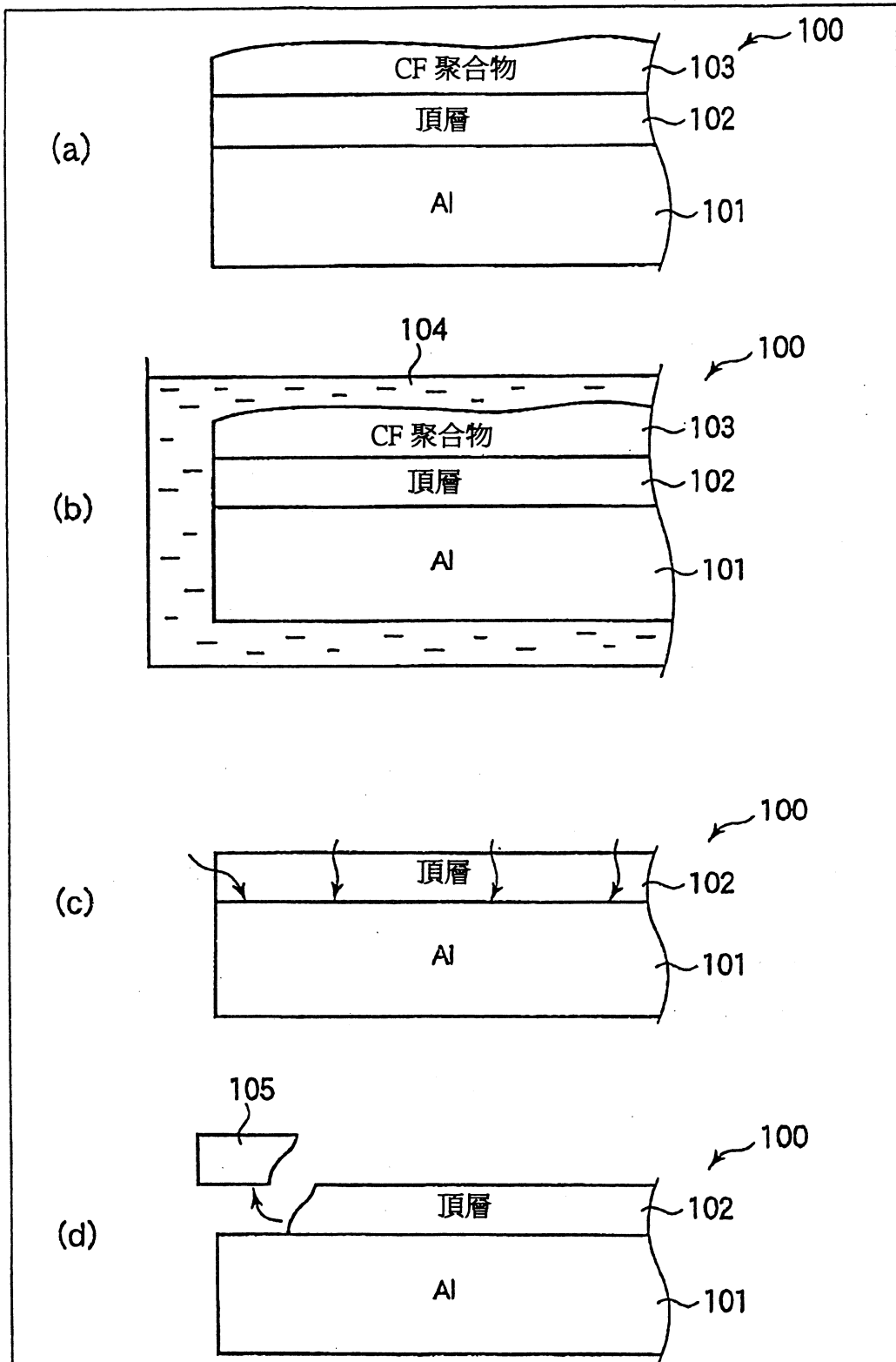




圖 21



柒、(一)、本案指定代表圖為：第 2 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

71	基 材
72	被 膜
73	主 層
74	遮 蔽 被 覆 層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：