

明細書

発明の名称

A l または A l 合金製真空チャンバ部材及びその表面処理方法と
真空チャンバ部材用材料

技術分野

本発明は、CVD装置、PVD装置、ドライエッチング装置等に用いられるA l またはA l 合金製真空チャンバ部材であって、真空チャンバ内に導入される腐食性のガスやプラズマに対して優れた耐食性を発揮するA l またはA l 合金製真空チャンバ部材及びその表面処理方法と真空チャンバ部材用材料に関するものである。

背景技術

CVD装置、PVD装置、ドライエッチング装置等に用いられる真空チャンバの内部には、反応ガスやエッチングガスやクリーニングガスとしてC l やFやB r等のハロゲン元素を含む腐食性のガスが導入されることから、腐食性ガスに対する耐食性（以下、耐ガス腐食性という）が要求されている。また上記の真空チャンバの中では、上記腐食性ガスに加えて、ハロゲン系のプラズマを発生させることが多いので、プラズマに対する耐食性（以下、耐プラズマ性という）も重要である。

その為、上記真空チャンバ用材料としては従来主にステンレス鋼材が用いられていた。しかしながら、ステンレス鋼製の真空チャンバは重量が大きく土台に大掛かりな工事が必要であり、また熱伝導性が十分でなく作動時のベーキングに時間がかかるという問題があった。更に、ステンレス鋼の合金成分であるC r やN i等の重金属が、何らかの要因でプロセス中に放出されて汚染源となることもあった。そこで、ステンレス鋼より軽量で、熱伝導性に優れ、しか

も重金属汚染のおそれのないAlまたはAl合金製の真空チャンバの開発が検討されている。

しかしながら、AlまたはAl合金の地金表面は耐ガス腐食性および耐プラズマ性が必ずしも良い訳ではなく、何らかの表面処理を施すことが必要と考えられ、種々検討されている。例えば、特公平5-53870号公報には、AlまたはAl合金製真空チャンバ部材の表面に陽極酸化処理を施し、陽極酸化皮膜を形成することによりAlまたはAl合金の耐ガス腐食性を向上させて真空チャンバ部材とする発明が開示されている。しかしながら上記で述べられた陽極酸化皮膜は、これまでに報告された陽極酸化皮膜も含めて前記腐食性ガスやプラズマに対して必要十分な保護耐食皮膜として作用せず、使用中に皮膜や基材に腐食損傷が発生すると反応生成物が微粒子として発生し、例えば半導体製造に用いられると不良品の原因となることがあり、改善が望まれていた。

また特公平5-53871号公報には、イオンプレーティング法を採用しAlまたはAl合金製真空チャンバ部材の表面に、耐食性に優れた皮膜（例えば、TiN、TiC等）を形成する技術が開示されている。但し、上記皮膜をイオンプレーティング等の気相合成法により作成すると、皮膜の密度が小さいことやかなりの処理コストがかかるという問題がある。また、イオン注入法についても特公平5-53872号公報により提案されているが、チャンバ部材等の複雑形状に十分対応できないことや、イオンプレーティング法と同様にかなりの処理コストがかかるという問題がある。

本発明は上記事情に着目してなされたものであって、コスト的に有利な陽極酸化処理法を採用することを前提として、耐ガス腐食性及び耐プラズマ性に優れたAlまたはAl合金製真空チャンバ部材の提供を第1の課題とするものである。

また、上記真空チャンバ部材の表面処理方法の提供を第2の課題とし、さらに上記真空チャンバ用真空チャンバ部材用材料の提供を第3の課題とするものである。

発明の開示

上記第1の課題を解決した本発明に係るA1またはA1合金製真空チャンバ部材とは、表面に開口したポアを多数有するポーラス層とポアのないバリア層からなるポーラス型陽極酸化皮膜（第1図、第2図参照）を有し、上記ポーラス層のポア径を表面側で小さく、基材側で大きくしてなることを要旨とするものである。バリア層の厚さは、その直上に形成させるポーラス層のポア径によって決められるが、あるいは後述するようにバリア層を非ポーラス型陽極酸化処理によって成長させることもできる。

尚、上記ポーラス層のポア径を表面側で小さく、基材側で大きく形成された陽極酸化皮膜は、ポーラス層のポア径が深さ方向の任意区間で連続的变化部を有していてもよく、また非連続的变化部を有していてもよい。さらにポーラス層のポア径が深さ方向の任意区間で非変化部を有しているものであってもよい。

さらに、C、S、N、P、F、Bよりなる群から選ばれる2種以上の元素を、陽極酸化皮膜に含有させることによってより優れた耐食性が得られる。

上記真空チャンバ部材に用いるA1合金製基材としては、晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるか、或は上記晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列される様に調整されたA1合金材料を用いることによって、陽極酸化皮膜の耐食性に加えて基材自体の耐食性も期待できる。また、晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、且つ晶出物及び析出物の配列方向が最大面積を有する部材表面に対して

平行であることが好ましい。

本発明において真空チャンバ部材とは、真空チャンバ容器だけではなく、該真空チャンバ内に配設されるガス拡散プレート (GDP)、クランパー、シャワーヘッド、サセプター、クランプリング、静電チャック等の部材であって、A1合金を一部に使用する、あるいはすべてをA1合金で製作されるものには全て適用され、以下の説明では、これらの部材をすべて包含して真空チャンバ部材と総称する。但し現実には製作するチャンバとしては、その部材の全てを本発明の改良品で構成しなければならないという訳ではなく、他の改良を加えたA1合金や従来公知のステンレス鋼、セラミックス・プラスチック複合材料等と組み合わせて、製作したものであっても差支えない場合がある。

以下、本発明に係る上記真空チャンバ部材を第1発明と呼ぶことがある。

また、前記第2の課題を解決した本発明に係るA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法とは、A1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面に陽極酸化処理を行うにあたって、陽極酸化の初期電圧より陽極酸化の終期電圧を高くすることを要旨とするものである。

尚、上記終期電圧を初期電圧より高くするにあたっては、陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で連続的または非連続的に変化させてもよく、或いは陽極酸化電圧を任意の区間で一定に保つ方法を採用してもよい。

また陽極酸化の初期電圧は50V以下であることが好ましく、終期電圧は30V以上であることが望ましい。

さらに陽極酸化処理液として1g/リットル以上のしゅう酸を含有する溶液を用いる方法が推奨され、上記溶液に、S、N、P、

F, Bよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含有させるか、或いはこれらの元素から構成された化合物を含有させればより望ましい。

尚、本発明において初期電圧とは陽極酸化皮膜の形成が実質的に開始される電解電圧を意味しており、終期電圧とは陽極酸化皮膜の形成が実質的に終了する電解電圧をいう。

以下、本発明に係る上記表面処理方法を第2発明と呼ぶことがある。

また本発明は、上記第2の課題を解決するAlまたはAl合金製真空チャンバ部材の表面処理方法として、AlまたはAl合金製真空チャンバ部材に陽極酸化処理を行うことによって、表面に開口したポアを多数有するポーラス層とポアのないバリア層からなる陽極酸化皮膜を形成するにあたり、まずポーラス型陽極酸化処理を施し、次いで非ポーラス型陽極酸化処理を行うAlまたはAl合金製真空チャンバ部材の表面処理方法を開示するものであり、以下この表面処理方法を第3発明と呼ぶことがある。

尚、本発明においてポーラス型陽極酸化処理とは、表面に開口するポーラス層と、該ポーラス層と基材界面に形成されポアのないバリア層からなる皮膜を形成させる通常の陽極酸化処理を言い、電解溶液として硫酸、りん酸、しょう酸、クロム酸のいずれかを用いるか、或はこれらの混合溶液を用いて、5～200Vの電解電圧で陽極酸化処理を施せばよい。

一方、本発明において非ポーラス型陽極酸化処理とは、ポアを形成することなくバリア層を成長させる陽極酸化処理をいい、具体的には、ほう酸系溶液（例えば、ほう酸とほう酸アンモニウムの混合溶液）、りん酸系溶液（例えば、りん酸二水素アンモニウム溶液）、フタル酸系溶液（例えば、フタル酸水素カリウム溶液）、

アジピン酸系溶液（例えばアジピン酸アンモニウム溶液）、炭酸系溶液（例えば炭酸ナトリウム溶液）、クエン酸溶液、酒石酸溶液、クロム酸ナトリウム溶液等のいずれかを用いるか、或はこれらの混合溶液を用いて、60～500Vの電解電圧で陽極酸化処理する方法等が例示できる。

前記第3の課題を解決した本発明に係る真空チャンバ部材用材料とは、Al合金からなり、晶出物及び析出物の平均粒径が10 μ m以下であることを要旨とするものである。

または、上記粒径制御の代わりに、晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列される様に調整されたAl合金材料を用いてもよい。

更に、晶出物及び析出物の前記粒径制御と上記配列方向の制御を組み合わせることによって一層耐食性に優れたAl合金材料を得ることができる。

前記晶出物及び析出物の体積分率としては、2%以下であることが推奨される。

以下、本発明に係る上記真空チャンバ部材用材料を第4発明と呼ぶことがある。

本発明において、晶出物とはAl合金調整時に液相から形成される化合物を言い、析出物とは同様の過程の中で固相から形成される化合物をいう。晶出物や析出物の種類は、Al合金の組成に応じて変化するものであり、その種類により限定されるものではないが、例示すれば以下の通りである。

1000系Al合金の晶出物（以下、1000系晶出物という）には、Al₃Fe、Al₆Fe等のAl-Fe系晶出物と、 α -AlFeSi、 β -AlFeSi等のAl-Fe-Si系晶出物がある。

2000系Al合金の晶出物は上記1000系晶出物と同様であり、析出物としては、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 、 Al_6CuMg_4 等が挙げられる。

3000系Al合金の晶出物は上記1000系晶出物に加えて、 Al_6Mn 、 Al_4Mn 、 $AlMn$ 、 $Al_{12}Mn$ 、 $Al_{12}Fe_3Si$ 、 $Al_{12}Mn_3Si$ 、 Al_6Mn_2Si 等があり、析出物は主として Al_6Mn である。

5000系Al合金の晶出物は上記1000系晶出物に加えて、 Al_3Mg_2 、 $Al_{12}Mg_{17}$ 、 Al_7Cr 、 $Al_{18}Mg_3Cr_2$ 、 $Al_{18}Mg_3Mn_2$ 等があり、析出物としては Al_3Mg_2 、 Al_2CuMg 等が挙げられる。

6000系Al合金の晶出物は上記1000系晶出物に加えて、 Mg_2Si 、 Si 、 Al_6Mg_5 等があり、析出物としては主として Mg_2Si 、 Al_2CuMg 等がある。

7000系Al合金の晶出物は上記1000系晶出物に加えて、 Al_6Mg_5 、 $AlZn$ 、 Mg_2Zn_{11} 、 $MgZn_2$ 等があり、析出物としては Mg_2Zn_{11} 、 $MgZn_2$ 、 $Al_2Mg_3Zn_3$ 、 Al_2CuMg 等がある。

図面の簡単な説明

第1図は、ポーラス型陽極酸化皮膜の概略構造を示す一部断面説明図である。

第2図は、ポーラス型陽極酸化皮膜の断面説明図である。

第3図は、3種の陽極酸化処理溶液による電解電圧と電流密度の関係を示すグラフである。

第4図は、本発明に係る表面処理方法の電解電圧パターン例を示すグラフである。

第5図は、表面処理方法の電解電圧パターンの比較例を示すグラ

フである。

第6図は、本発明に係る表面処理方法の電解電圧パターン例を示すグラフである。

第7図は、表面処理方法の電解電圧パターンの比較例を示すグラフである。

第8図は、本発明に係る表面処理方法により形成された陽極酸化処理皮膜の構造を示す説明図である。

第9図は、晶出物及び析出物が部材表面と垂直方向に配列されている例を示す図面代用顕微鏡写真である。

第10図は、晶出物及び析出物が部材表面と平行方向に配列されている例を示す図面代用顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、A1またはA1合金製真空チャンバ部材は、前述の腐食性ガスやプラズマに対する耐食性が悪いので、これを改善すべく種々の表面改質技術について鋭意研究を重ねてきた。その結果、A1またはA1合金製真空チャンバ部材に陽極酸化処理を行う場合には、その陽極酸化皮膜の内部構造や成分組成を制御することが可能であり、これによって耐ガス腐食性及び耐プラズマ性の向上に非常に優れた成果が得られることを見出し、第1発明に想到した。

尚、従来技術（例えば、上記特公平5-53870号公報）においても、陽極酸化処理を行うに際して陽極酸化皮膜の膜厚を制御する技術が含まれている。また、電解条件を変えることで陽極酸化皮膜の構造が変化することも知られている。しかしながら、陽極酸化皮膜の内部構造や成分組成を制御することによって腐食性ガスやプラズマとの腐食反応を抑制しようとする試みは行われておらず、またこの観点から検討を行った事例の報告はない。

第1図は、陽極酸化処理によりA1又はA1合金製真空チャンバ部材の表面に形成される陽極酸化皮膜の概略構造を概念的に示す一部断面説明図である。上記陽極酸化皮膜は、電解が開始されると共に基材1にポア3と呼ばれる凹部を穿孔しながら、上記ポア3を中心位置に有するセル2を深さ方向に成長せしめる。

第2図は、陽極酸化皮膜の断面図であり、本発明ではポア3が形成された部分をポーラス層4、該ポーラス層4と基材1との間に介在してポアのない層をバリア層5と呼ぶ。該バリア層5はガス透過性を有しないから、ガスやプラズマがA1やA1合金と接触するのを防ぐ。

尚、上記の様にポーラス層とバリア層を有する陽極酸化皮膜の場合には、ポーラス層のポア径、セル径およびバリア層の厚さは、夫々の間に正の相関関係があることが分かっている。

そこでまず、本発明者らが陽極酸化皮膜の内部構造と耐ガス腐食性および耐プラズマ性との関係について調べたところ、以下の様な知見を得た。

第1に、ポーラス層の表面におけるポア径およびセル径が小さい程、優れた耐プラズマ性を発揮することを見出した。これは、ポアの開口部面積が小さい程ポーラス層表面の均一性が向上することから、ポア径およびセル径が大きい場合においてポアの表面側縁部に発生し易いプラズマの局部的集中を抑制して、ポーラス層の表面近傍においてプラズマ濃度が不均一となることを抑制できるからであると考えられる。また、ポア径が小さいほどプラズマ／ガス成分の皮膜内部への進入が起こりにくく、さらにはこれらの成分が何らかの化合物として表面へ堆積する量も少なくなることを見出した。

第2に、ポーラス層の基材側の内部構造としては、ポア径およびセル径の大きな構造であることが、耐ガス腐食性の向上に対して有

効に作用することが分かった。その理由としては、ポア径およびセル径の大きな構造とすることによってポア内の表面積を含む実質表面積が小さくなり、腐食性ガスとの反応可能面積が減少することにより、反応生成物による体積変化が内部構造に及ぼす悪影響を減少させるからであると考えられる。

第3に、バリア層は厚い程、耐ガス腐食性が良くなることを見出した。上述の通り、バリア層の存在により、腐食性ガスはA1またはA1合金基材と容易に接触することはできない。但し、腐食性ガス雰囲気下に長時間おかれると、ガスの種類によっては徐々にバリア層内に侵入していくことがある。従って、腐食性ガスから遮断するだけではなく、更には腐食性ガスに長時間曝された場合であっても優れた耐ガス腐食性を発揮する上で、バリア層は厚い方が望ましいのである。

以上の知見から、ポーラス層の表面側のポア径はできるだけ小さく形成し、一方、基材側のポア径はできるだけ大きく形成してバリア層を厚くする様な構造が望ましいとの結論を得た。

但し、本発明はポア径を限定するものではなく、少なくともポーラス層の基材側ポア径を表面側ポア径より大きくすることによって耐食性の向上を図るものであるが、優れた耐プラズマ性を得るには、表面側ポア径を80 nm以下とすることが好ましく、50 nm以下であればより好ましく、さらに好ましくは30 nm以下である。また、耐ガス腐食性を十分発揮する上で、バリア層の厚さは50 nm以上が好ましく、80 nm以上であればより好ましい。

また本発明では、少なくとも上記ポーラス層の基材側ポア径を表面側ポア径より大きくしていればよく、上記ポーラス層のポアの基材側と表面側の間部におけるポア径を限定するものではない。従って該中間部は任意区間において連続的变化部、非連続的变化部、

非変化部が任意に混在可能であり、またポア径が基材側から表面側に向かう途中で一旦小さくなくても良く、或いは途中で中断されたものを含んでいても差しつかえない。

例えばポア径が深さ方向に連続的に変化していてもよく、この場合には、表面側から基材側に向けて順次ポア径の大きくなっているものや、表面側から基材側に向けて順次ポア径が大きくなった後に再びポア径を小さくし、さらに再度ポア径を大きくしてポア径を連続的に変化させたもの等種々のものが可能である。

またポア径の異なるポーラス層が2層以上積層されてポア径が段階的に変化する様な構造であってもよい。この場合には、ポア径の変化はできるだけ小さいことが好ましく、中間層としてポア径が連続的に変化する傾斜層を設けて積層することが望ましい。このようなポーラス層の構造の選択は、それぞれの部材の適用部位によって適宜選定すればよい。

尚、以上の説明では、陽極酸化皮膜のポア径に代表される内部構造が深さ方向に変化している場合について述べてきた。しかし、ポア径を変化させるべく電解条件を変えた場合には、表面のポア径が全表面に亘って均一になるとは限らず、表面の形状や位置によっては平面的に見て変化することが多い。従って特に高い耐プラズマ性が要求される部分を選んで特にその部位の表面側ポア径を可及的に小さくする様にしてもよい。従って局部的に見れば、ポア径についての本発明条件を満足しない部分もあり得るが、全体的傾向として本発明条件を満足しておれば良いのである。

さらに補足すると、陽極酸化処理の後処理として封孔処理といわれるポアをふさぐ処理が行われることがある。本発明においても、発明の意図する皮膜性能をそこなわなければ、この封孔処理を適用することが可能であり、該封孔処理によって従来より報告されてい

る性能を発揮する。従って、上述した様に陽極酸化皮膜の全体構造（傾向）が本発明に該当すれば、発明の目的とする効果が得られるものである。

本発明は、陽極酸化皮膜の厚さを限定するものではないが、優れた耐食性を発揮するには、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上形成することが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。但し、皮膜厚さが厚過ぎると、内部応力等の影響により割れを生じて表面の被覆が不十分になったり、更には皮膜の剥離を起こすので $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。即ち、皮膜厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると皮膜自身によって応力を緩和することが困難になる場合もあり、割れを生じて皮膜が剥離し、逆に不良発生の問題を引き起こすことがあるので注意が必要である。

本発明は電解に用いる溶液の種類を限定するものではなく、硫酸、りん酸、クロム酸等の無機酸、或いはギ酸やしょう酸等の有機酸が使用できるが、陽極酸化の電解電圧を広い範囲で任意に制御できる面から、しょう酸を 1 g/リットル 以上含有する電解液を用いることが推奨される。例えば第3図は、硫酸、しょう酸、りん酸の3種の陽極酸化処理溶液を用いて、種々の電解条件で陽極酸化皮膜を形成した場合の電解電圧と電流密度の関係を示すグラフである。硫酸の場合は、電解電圧の変化によって電流密度が大きく変化することから、成膜速度が大きい。一方りん酸の場合は電解電圧を比較的大きく変化させても電流密度の変化が小さく、また成膜速度が小さい。従って、硫酸は成膜速度が大き過ぎて膜厚の制御が難しく、一方りん酸は成膜速度が小さ過ぎて生産効率が悪いということが言える。これに対してしょう酸は電解電圧の変化に対する電流密度の変化が硫酸とりん酸の中間程度であり、生産効率をりん酸ほど損なうことなく、内部構造を制御することが容易である。

以上は、陽極酸化皮膜の内部構造を制御することによって、耐ガス腐食性および耐プラズマ性を向上させた陽極酸化皮膜を説明したが、更に本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、陽極酸化皮膜の成分組成を調整することによって、より一層の耐食性改善効果が得られることをつきとめた。即ち、C, S, N, P, F, B (以下、本発明に係る元素ということがある) よりなる群から選ばれる2種以上の元素を、陽極酸化皮膜中に含有させることによって、ガスやプラズマに対する耐食性が一層向上することを見出したのである。

尚、陽極酸化処理溶液として例えばしゅう酸やギ酸等の有機酸を用いると、 HCOOH , $(\text{COOH})_2$ 等のCを含む化合物 [その他、 $-\text{CO}_3$, $-\text{C}_2\text{O}_4$, $-\text{COOH}$ 等の $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 基 ($x \geq 1$, $y, z \geq 0$ の整数) を含有する化合物] が陽極酸化皮膜中に含有される。従って、しゅう酸等の有機酸を陽極酸化処理溶液に用いる場合には、C以外のS, N, P, F, Bより1種以上の元素を含有させて2種以上とすればよく、具体的な方法としては、以下に例示する化合物を陽極酸化処理溶液に添加すればよい。

① Sの場合： H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を陽極酸化処理溶液に添加することにより、 H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ 等のSを含む化合物 [その他、 $-\text{SO}_4$, $-\text{SO}_3$, $-\text{HSO}_4$ 等の $\text{S}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 基 ($x \geq 1$, $y, z \geq 0$ の整数) を含有する化合物] が陽極酸化皮膜中に含有される。

② Nの場合： HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等を陽極酸化処理溶液に添加することにより、 HNO_3 , HNO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のNを含む化合物 [その他、 $-\text{NO}_3$, $-\text{NO}_2$ 等の $\text{N}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 基 ($x \geq 1$, $y, z \geq 0$ の整数) を含有する化合物] が陽極酸化皮膜中に含有される。

③ Pの場合： H_3PO_4 、 H_2PO_3 、 AlPO_4 等を陽極酸化処理溶液に添加することにより、 H_3PO_4 、 H_2PO_3 、 AlPO_4 等のPを含む化合物〔その他、 $-\text{PO}_4$ 、 $-\text{HPO}_4$ 、 $-\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $-\text{HPO}_3$ 等の $\text{P}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 基（ $x \geq 1$ 、 $y, z \geq 0$ の整数）を含有する化合物〕が陽極酸化皮膜中に含有される。

④ Fの場合： HF 等を陽極酸化処理溶液に添加することにより、Fを含む化合物が陽極酸化皮膜中に含有される。

⑤ Bの場合： $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 H_3BO_3 等を陽極酸化処理溶液に添加することにより、 B_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等のBを含む化合物〔その他、 $-\text{BO}_3$ 、 $-\text{B}_4\text{O}_7$ 等 $\text{B}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 基（ $x \geq 1$ 、 $y, z \geq 0$ の整数）を含有する化合物〕が陽極酸化皮膜中に含有される。

尚、陽極酸化処理溶液に添加する上記化合物の量は、S、N、P、F、Bという夫々の元素量に換算して0.1g/リットル以上が好ましく、0.1g/リットル未満の場合には顕著な効果を発揮することは難しい。

上述の通り、しゅう酸を陽極酸化処理溶液として用いると、しゅう酸に由来するC含有化合物が陽極酸化皮膜に含有されるので、C以外の本発明に係る元素（S、N、P、F、B）を1種以上含有させれば良く、また硫酸を陽極酸化処理溶液として用いる場合には、硫酸に由来するS含有化合物が陽極酸化皮膜に含有されるので、S以外の本発明に係る元素（C、N、P、F、B）を1種以上含有させれば良い。この様に、陽極酸化処理溶液に含有される元素の種類に応じて、該含有元素以外の本発明に係る元素を含む化合物を、上記陽極酸化処理溶液に添加し、結果として2種以上の本発明に係る元素を陽極酸化皮膜に含有させれば良い。

また、陽極酸化処理液に上記化合物を添加する方法以外にも、基材のA1合金に、合金化元素として本発明に係る元素を含有したものをを用いてもよく、またイオン注入等の表面改質法により基材の表面層だけに上記元素を含有させた後陽極酸化処理する方法を採用してもよい。いずれの方法を用いる場合であっても、最終的に本発明に係る元素を2種以上含有させることにより、陽極酸化皮膜の耐ガス腐食性および耐プラズマ性を向上できる。

上記元素を陽極酸化皮膜に含有させる量（重量%にて）としては、耐ガス腐食性および耐プラズマ性の向上を図る上で、Cは0.01%以上が好ましく、0.5%以上であるとより望ましい。Sは0.02%以上が好ましく、2%以上であるとより望ましい。Nは0.01%以上が好ましく、0.7%以上であるとより望ましい。Pは0.015%以上が好ましく、1%以上であるとより望ましい。Fは0.01%以上が好ましく、0.5%以上であるとより望ましい。Bは0.015%以上が好ましく、0.3%以上であるとより望ましい。

本発明は基材となるA1合金を限定する訳ではないが、例えばチャンバ材料としては機械的強度、熱伝導率、電気伝導率、耐食性の観点で優れている1000系合金や5000系合金、6000系合金が望ましい。1000系合金は純アルミニウム系であるが、5000系合金の場合には、少なくとも合金成分としてSi:0.5重量%以下、Mg:0.5~6.0重量%を含有していることが好ましく、また6000系合金の場合には、少なくとも合金成分としてSi:0.2~1.2重量%、Mg:0.4~1.5重量%を含有していることが好ましい。尚、チャンバ内部品の場合には、5000系合金や6000系合金の他に、2000系合金や7000系合金等を用いることもできる。また、A1合金の合金成分とし

て、Mg, Si, Cu, Fe等を含有することにより、高周波や高温（熱サイクル）に対する陽極酸化皮膜の耐割れ性向上、酸化膜内部応力の低減にも効果を発揮することが分かっている。特に6000系合金の成分元素であるMg, Siがあると効果的であり、材料の最終熱処理条件によってその効果が影響を受ける場合がある。

次に第2発明について説明する。

優れた耐ガス性と耐プラズマ性を同時に発揮する上記のような内部構造を有する陽極酸化皮膜の形成方法としては、Al合金に陽極酸化処理を行うに際して、電解条件の中でも陽極酸化電圧を制御して初期電圧より終期電圧を高く設定すればよいことを見出し、第2発明に想到した。

即ち、ポーラス層の表面側はプラズマとの反応を抑制する観点からポア径やセル径の小さな平滑な構造が必要であり、一方陽極酸化は表面からスタートして順次深部方向へ進行し、且つその進行最奥端における酸化皮膜の形成状況は陽極酸化電圧によって影響されとの知見を得ると共に、陽極酸化によっていったん形成された陽極酸化皮膜のポア径やセル径はその後の陽極酸化電圧によって変化することがないことが判明した。従って、陽極酸化の初期電圧は低めの電圧に設定することが望ましく、具体的には50V以下が好ましく、30V以下であればより好ましい。また、基材側の皮膜構造としては皮膜の応力を緩和し、皮膜の割れや剥離を抑制する面からポア径やセル径の大きな構造であることが好ましく、さらには陽極酸化皮膜のポーラス層と基材との界面に厚いバリア層が形成されていれば、より優れた耐ガス性が発揮される。この観点から陽極酸化処理の終期電圧は初期電圧よりも高く設定する必要がある、終期電圧としては30V以上が好ましく、50V以上がより望ましく、70V以上であれば更に好ましい。

尚、上記終期電圧を初期電圧より高く設定するに際しては、陽極酸化電圧を全工程に亘って連続的に変化させる方法と段階的に変化させる方法のいずれを採用してもよい。換言すれば、陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で連続的に又は非連続的に変化させてもよく、或いは全工程の任意の区間で電圧を一定に保ってもよい。

この様に、陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で変化させて異なった内部構造を有する層を複合又は積層することにより、プロセス中で陽極酸化皮膜とガス又はプラズマが接触した場合に生ずる応力や体積変化を緩和することができ、その結果、腐食や損傷の起点となる皮膜の割れや剥離を抑制して耐ガス性および耐プラズマ性の向上に効果を発揮する。

第4図に電解電圧を連続的に変化させる方法の電圧パターンを示す。第4図に示す様に、電解開始時点から順次電圧を上げていく方法やある程度電圧を上昇させた後、一旦電圧を降下させ、再度電圧を上昇させる方法などが例示できる。尚、第4図には直線的に変化させるパターンを示したが、曲線的に変化してもよい。

第6図に電解電圧を段階的に変化させる方法の電圧パターンを示す。第6図に示す様に、電解電圧を断続的に上げていく方法や段階的に設定された各電圧間の移行を連続的に行う方法や、或いは途中で一旦電圧を降下させた後、再び高い電圧に設定する方法などが例示できる。尚、電解電圧を段階的に変化させる場合には、陽極酸化皮膜構造の深さ方向に連続性を持たせて応力が集中し易い部分を形成しないという観点から、各電解電圧間の移行を連続的に行うか、或いは移行する電圧差を小さくすることが推奨される。

更に、本発明者らは耐ガス腐食性及び耐プラズマ性の両特性がいずれも優れた皮膜構造を形成するには、上述の通り、ポーラス型陽極酸化皮膜の内部構造を変化させるだけではなく、ポーラス型陽極

酸化処理と非ポーラス型陽極酸化処理を組み合わせることでバリア層を可及的に厚く形成することが、非常に有効な手段となることを見出し、前記第3発明に想到した。

即ち、第8図に示す様に、A1またはA1合金製真空チャンバー部材の基材1に対して、まずポーラス層4及びバリア層5を形成するポーラス型陽極酸化処理を施し、次いで非ポーラス型陽極酸化処理を施しバリア層6を成長させることによって、耐ガス腐食性及び耐プラズマ性が同時に優れた真空チャンバー部材が得られるのである。

ポーラス型陽極酸化処理としては、前述の通り、電解溶液として硫酸、りん酸、しょう酸、クロム酸のいずれかを用いるか或いはこれらの混合溶液を用いて陽極酸化処理を行えばよく、5～200Vの電解電圧で陽極酸化皮膜を形成すればよい。一方、ポアを形成することなくバリア層を成長させる非ポーラス型陽極酸化処理を施すにあたっては、前述の通り、ほう酸系溶液、りん酸系溶液、フタル酸系溶液、アジピン酸系溶液、炭酸系溶液、クエン酸溶液、酒石酸溶液、クロム酸ナトリウム溶液のいずれかを用いるか、或いはこれらの混合溶液を用いて陽極酸化処理すればよく、60～500Vの電解電圧で陽極酸化皮膜を形成すればよい。

尚、本発明においてポーラス型陽極酸化処理を行う際の電解電圧は一定であってもよいが、上記終期電圧を初期電圧より高く設定して、ポーラス層の基材側ポア径を表面側ポア径より大きくすることが推奨される。その理由は前述の通り、ポーラス層の表面側におけるポア径は、優れた耐プラズマ性を得る上で小さい程好ましく、一方ポーラス層の基材側の内部構造は、耐ガス腐食性を向上させるという観点からポア径及びセル径の大きな構造が望ましいからである。具体的には、ポーラス型陽極酸化の初期電圧は50V以下が好

ましく、30 V以下であればより好ましい。一方、ポーラス型陽極酸化処理の終期電圧は初期電圧よりも高く設定することが望ましいが、具体的には30 V以上が好ましく、50 V以上がより望ましく、70 V以上であれば更に好ましい。

ポーラス型陽極酸化処理における終期電圧を初期電圧より高く設定するにあたっては、陽極酸化電圧を全工程に亘って連続的に変化させる方法と段階的に変化させる方法が挙げられる。換言すれば、陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で連続的に及び／又は非連続的に変化させてもよく、或いは全工程の任意の区間において前記変化部分を含みながら他の任意の区間で電圧を一定に保ってもよい。

この様に、ポーラス型陽極酸化皮膜を形成する際の陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で変化させて異なった内部構造を有する層を複合又は積層することにより、プロセス中で陽極酸化皮膜とガス又はプラズマが接触した場合に生ずる応力や体積変化を緩和することができ、その結果、腐食や損傷の起点となる皮膜の割れや剥離を抑制して耐ガス腐食性および耐プラズマ性の向上に効果を発揮することが期待できる。

また電解開始時点から順次電圧を上げていく方法や、ある程度電圧を上昇させた後に一旦電圧を降下させて再度電圧を上昇させる方法など、電解電圧を連続的に変化させてもよい。第6図に電解電圧を段階的に変化させる方法の電圧パターンを示す。第6図に示す様に、電解電圧を断続的に上げていく方法（パターンA, C）や、段階的に設定された各電圧間の移行を連続的に行う方法（パターンB, D）があり、或いは途中で一旦電圧を降下させた後、再び高い電圧に設定する方法（パターンE, F）などが例示できる。尚、電解電圧を段階的に変化させる場合には、陽極酸化皮膜構造の深さ方向に連続性を持たせて応力が集中し易い部分を形成しないという

観点から、各電解電圧間の移行を連続的に行うか、或いは移行する電圧差を小さくすることが推奨される。

本発明はポーラス型陽極酸化皮膜のポア径を限定するものではないが、基材側ポア径を表面側ポア径より大きくすることによって耐食性の向上が可能となる。尚、優れた耐プラズマ性を得るには、表面側ポア径を80 nm以下とすることが好ましく、50 nm以下であればより好ましく、さらに好ましくは30 nm以下である。

本発明は、ポーラス層の厚さを限定するものではないが、優れた耐食性を発揮するには、0.05 μ m以上形成することが好ましく、0.1 μ m以上であればより好ましい。但し、ポーラス層の厚さが厚過ぎると、内部応力等の影響により割れを生じて表面の被覆が不十分になったり、更には皮膜の剥離を起こすので50 μ m以下とすることが望ましい。即ち、ポーラス層の厚さが50 μ mを超えると皮膜自身によって応力を緩和することが困難になる場合もあり、割れを生じて皮膜が剥離し、逆に不良発生の問題を引き起こすことがあるので注意が必要である。

また、耐ガス腐食性を十分発揮する上で、バリア層の厚さは50 nm以上とすることが好ましく、80 nm以上であればより好ましい。

次に第4発明について説明する。

上述の表面処理により形成された皮膜であっても、腐食性元素が基材に侵入することを完全に抑えることができるというものではなく、極めてゆっくりではあるが使用中に腐食性元素が皮膜を通過してAl合金の基材中に侵入する。そこで表面処理技術の改良に期待するだけでなく、真空チャンバ部材用材料自体の耐食性を向上する技術も重要である。

Al合金には、目的とする特性に応じて種々の合金化元素が添加

されているが、少なくともFe及びSiは不可避不純物として含まれている。例えば、積極的に合金化元素を添加しない1000系合金であっても、不可避不純物であるFe及びSiについてはある程度の存在を許容するものである。従ってAl合金を基材として用いる場合には、少なくとも前記1000系晶出物として例示したものを含有することとなる。また2000系合金のジュラルミンは析出物による分散硬化を利用して高強度を得ているAl合金である。この様に、Al合金を真空チャンバ部材として用いる場合には、不可避不純物や合金化元素を含む晶出物または析出物を含有する。

しかしながら、これらの晶出物や析出物は望まれて存在するものではなく、特に耐食性に関しては、大きな悪影響を及ぼすものである。即ち、腐食性の高いClやFやBr等のハロゲン元素は、Al基材中に侵入して腐食を進行せしめるものであるが、晶出物や析出物が存在すると、それらとマトリックスであるAlとの界面にハロゲン元素が侵入しやすい。従って晶出物及び析出物は耐食性に対しては少なければ少ない程、望ましいのである。しかしながら、Al合金を真空チャンバ部材として用いる場合において、不可避不純物であるFe及びSiの含有量を極力制限しようとするれば、極めて純度の高いAl合金地金を準備しなければならず、コスト高となって実用性に乏しい。

そこで本発明者らは、晶出物及び析出物の存在を前提とした上でAl合金基材の耐食性向上を図るべく検討を行った。その結果、晶出物及び析出物が、微細かつ均一に存在するか、或は最大面積を有する部材表面に対して平行に配列している場合には、耐食性に優れているとの知見を得て第4発明に想到した。要するに、晶出物及び析出物が腐食性元素の侵入方向に対して連続的に存在しないように構成することによって、優れた耐ガス腐食性及び耐プラズマ性を

發揮する真空チャンバ部材用材料が得られるのである。

上記晶出物及び析出物の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが耐食性向上に有効である理由としては、晶出物及び析出物が微細に形成されている場合には晶出物及び析出物の連続性がなくなって相互の間隔も適切に保ち易く、耐食性を向上させることができるものであると考えられる。晶出物の場合では、その平均粒径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。析出物の場合では、その平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。尚、晶出物及び析出物の平均粒径が本発明の範囲を満足する場合であっても、最大の粒径を有する晶出物または析出物が大き過ぎる場合には、耐食性に悪影響を与える場合がある。従って晶出物及び析出物の最大粒径は $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

また本発明による部材を使用する環境によっては、使用中に析出物が成長し、その粒径が増大する場合がある。粒径が大きくなった場合でも最大の粒径が上記の範囲内にあることが好ましいが、それが難しい環境で用いる場合には、析出物の粒径が可及的に小さい材料（具体的には、析出物の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の材料）を選択することが望ましい。

A1合金において晶出物及び析出物を微細に分散形成させる要因としては、合金組成における合金化元素や不可避不純物の含有量を少なくすること以外に、鑄造速度を制御することが挙げられる。即ち、鑄造時の冷却速度を可及的に大きくすることにより、晶出物及び析出物の平均粒径及び体積分率を小さく制御することが可能である。具体的には、鑄造時の冷却速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上が好ましく、 $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上がより好ましい。

更に、析出物については、最終的に施される熱処理（例えば、

T 4, T 6 等と称されるもの) によって、粒径や形状、分布状態等を制御することができる。その方法としては、溶体化処理温度をできるだけ高く設定して(例えば、固相高温ぎりぎりまで上昇させて)、過飽和の固溶体を形成し、その後2段、3段等の多段時効処理を行なうことが有効である。この様に鑄造後であっても、上記の熱処理を施すことによって析出物の粒径を一層小さく制御することが可能である。

また、晶出物及び析出物は鑄造後の熱間押出や熱間圧延等に際して押出方向や圧延方向に配列されがちである。このように晶出物及び析出物が特定方向に配列している場合であっても、真空チャンバ部材として用いる際に、その配列方向を考慮して、真空チャンバ部材の形状ごとに最大面積を有する面と晶出物及び析出物の配列方向が平行となる様にするによって、耐食性向上に寄与する。

第9図及び第10図は、真空チャンバ部材の断面の晶出物及び析出物の配列方向を示す電子顕微鏡写真であり、白く見える部分が晶出物、黒く見える部分が析出物である。いずれの場合でも写真の上辺側が部材表面であり、上辺側表面には陽極酸化皮膜が形成されている。第9図では晶出物及び析出物が部材表面と垂直方向に配列しており、第10図では晶出物及び析出物が部材表面と平行方向に配列している。また、晶出物及び析出物の粒径を見ると、第9図では最大粒径が $15\mu\text{m}$ を超えているものもあるのに対して、第10図では晶出物及び析出物の粒径は、最大粒径であっても $10\mu\text{m}$ 以下である。従って、第10図の部材が、晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、しかも晶出物及び析出物が最大面積を有する部材表面に対して平行に配列されている真空チャンバ部材に相当する。

尚、真空チャンバ部材の種類によっては、その部材の形状に由来

する制約から、最大面積を有する面と晶出物及び析出物の配列方向とが垂直となることがある。例としては、部材形状が円盤状であるサセプター、ガス拡散プレート、静電チャックの誘電体プレート等が挙げられる。例えば上記サセプターは円柱状の押出材を輪切りにすることにより円盤状に製造される場合が多く、熱間押出方向に配列した晶出物及び析出物の配列方向と、上記サセプターの上面及び底面とが直交する場合もある。従って、このようなサセプターの様な真空チャンバ部材の場合には、晶出物及び析出物の配列方向に配慮するのではなく、むしろ晶出物及び析出物の平均粒径を前述の通り可及的に小さく制御することにより、耐食性の向上を図れば良い。

更に、晶出物及び析出物の平均粒径及び／又は配列方向を制御することに加えて、晶出物及び析出物の体積分率を可及的に小さく制御することにより、より一層耐食性を向上させることが可能である。具体的には、晶出物及び析出物の体積分率は4%以下であることが推奨され、より好ましくは2%以下であり、1%以下であると更に望ましい。

尚、晶出物及び析出物の平均粒径と体積分率の組合わせにおいて望ましい範囲は以下の通りである。即ち、晶出物の場合では、平均粒径が6 μm 以下で且つ体積分率が4%以下（望ましくは2%以下）であることが好ましく、平均粒径が3 μm 以下で且つ体積分率が2%以下（望ましくは1%以下）であればより好ましい。一方析出物の場合では、平均粒径が2 μm 以下で且つ体積分率が4%以下（望ましくは2%以下）であることが好ましく、平均粒径が1 μm 以下で且つ体積分率が2%以下（望ましくは1%以下）であればより好ましい。

更に、A1合金の製造方法やその条件によっては、A1合金材料

の表層部に存在する晶出物及び析出物の粒径や体積分率を制御することが可能であり、例えば、凝固時に表面から急冷して表面層での晶出物や析出物の形成を抑制する方法、さらにはその際に圧下して材料バルク中央部分への晶出、析出を促す方法、あるいは本発明の目的とする耐食性に非常に優れた材料を表面にクラッドする方法等がある。

この様な製造方法を採用する場合には、部材表面のうち少なくとも最大面積を有する表面の深さ1 mmまでの領域において、晶出物の平均粒径が3 μ m以下で且つ体積分率が1 %以下であり、析出物の平均粒径が1 μ m以下で且つ体積分率が1 %である様に制御することによって、部材表層部における耐ガス腐食性及び耐プラズマ性を積極的に向上させることも、部材全体としての耐食性向上に非常に効果的である。

また、本発明に係る真空チャンバ部材用材料を用いて、真空チャンバ部材を製造するにあたっては、陽極酸化処理法以外の公知の表面処理方法により基材表面に皮膜を形成して、さらなる耐食性や耐摩耗性を付与することも可能であり、例えば、スパッタリングやイオンプレーティング等のPVD法またはCVD法その他、溶射法を用いることができる。

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

実施例 1

第1表に示す各種Al合金板を用いて、第1表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、ポーラス層のポア径はいずれも深さ方向に連続的に変化している。ポーラス

層の層数、各ポーラス層の表面側および基材側ポア径、陽極酸化処理に用いた電解液種類と上記陽極酸化皮膜の厚さを第表1に示す。

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐食性を評価することを目的として、5%Cl₂-Ar混合ガスにより、300℃で4時間のガス腐食試験を行い、試験後の外観を調べて以下の基準で評価した。

[ガス腐食試験]

- ： 腐食発生なし
- △： 腐食発生面積率 5%未満
- ×： 腐食発生面積率 5%以上

また、前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で90分間の塩素プラズマ照射試験を行い、その被エッチング量を測定して、以下の様に評価した。

[プラズマ照射試験]

- ： 被エッチング量 2μm未満
- △： 被エッチング量 2μm以上5μm未満
- ×： 被エッチング量 5μm以上

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第1表に示す。

第 1 表

No.	基材種類	* ポーラス 層の構造	処理方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験
本 発 明	1	#1000系	a	2	○	○
	2	#6000系	b	35	○	○
	3		c	25	○	○
	4	#5000系	d	0.8	○	○
	5		e	15	○	○
比 較 例	6		f	0.04	×	×
	7	#6000系	g	45	×	△
	8		h	70	×	○
	9		—	—	×	×

* 注：ポーラス層の構造をポア径で示す

a：表面側：10～200nm：基材側（りん酸溶液）

b：表面側：15～20nm：基材側（硫酸－しょう酸溶液）

c：表面側：12～55～30～120nm：基材側（りん酸溶液）

d：表面側：8～250nm：基材側（りん酸溶液）

e：表面側：25～35nm：基材側（硫酸－しょう酸溶液）

f：表面側：20～20nm：基材側（りん酸溶液）

g：表面側：15～15nm：基材側（硫酸）

h：表面側：5～10nm：基材側（硫酸）

第1表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～5は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 6～9は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不充分である。

実施例2

しゅう酸溶液を電解液とし第2表に示す各種A1合金板を用いて、第2表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、ポーラス層のポア径はいずれも深さ方向に連続的に変化している。ポーラス層の層数、各ポーラス層の表面側および基材側のポア径と上記陽極酸化皮膜の厚さを第2表に示す。

上記試験片を用いて実施例1と同様の方法によりガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第2表に示す。

第 2 表

No.		基材種類	* ポーラス 層の構造	処理方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験
本 発 明	1	#5000系	a	しゅう酸 陽極酸化	15	○	○
	2		b		0.1	○	○
	3	#1000系	c		5	○	○
	4	#6000系	d		35	○	○
	5		e		15	○	○
比 較 例	6		f		0.03	×	×
	7	g	40		×	△	
	8	#1000系	h		60	×	○
	9	#5000系	—		—	—	×

* 注：ポーラス層の構造をポア径で示す

a：表面側：15～140nm：基材側

b：表面側：20～150nm：基材側

c：表面側：20～50～30～150nm：基材側

d：表面側：10～180nm：基材側

e：表面側：10～20～10～70nm：基材側

f：表面側：10～45nm：基材側

g：表面側：20～20nm：基材側

h：表面側：5～40nm：基材側

第2表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～5は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 6～9は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例3

第3表に示す各種A1合金板を用いて、第3表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、ポーラス層が2層以上積層されている陽極酸化皮膜はポア径が段階的に変化している。但し、No. 4は中間層としてポア径が連続的に変化する傾斜層を設けた。ポーラス層の構造と、陽極酸化処理に用いた電解液種類および上記陽極酸化皮膜の厚さを第3表に示す。

上記試験片を用いて実施例1と同様の方法によりガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第3表に示す。

第 3 表

No.	基材種類	ポーラス層の構造		処理方法	陽極酸化皮膜厚さ (μm)	ガス腐食試験	プラズマ照射試験
		層数	ポア径 (nm) * 表面側/基材側				
本 発 明	1	#1000系	2	20 (P) / 100 (P)	陽 極 酸 化	4	○
	2		3	50 (P) / 30 (S) / 70 (P)		0.5	○
	3	#6000系	2	10 (S-0) / 120 (P)		5	○
	4		2	15 (S) / 傾斜層 (P) / 130 (P)		30	○
	5		3	15 (S) / 40 (P) / 150 (P)		30	○
	6		5	30 (P) / 50 (P) / 80 (P) / 200 (P)		45	○
	7	#5000系	6	20 (S) / 120 (P) / 20 (S) / 120 (P) / 20 (S) / 180 (P)		10	○
	8		2	80 (P) / 250 (P)		0.2	○
比 較 例	9		1	10 (S)		30	△
	10	#6000系	—	—	—	—	×
	11	#1000系	2	10 (S) / 50 (P)	陽極酸化	0.03	×
	12		2	80 (P) / 15 (S)		70	△

* 注：(P)：りん酸陽極酸化処理

(S)：硫酸陽極酸化処理

(S-0)：硫酸-しょう酸陽極酸化処理

第3表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～12は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例4

しゅう酸溶液を電解液とし第4表に示す各種Al合金板を用いて、第4表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、ポーラス層が2層以上積層されている陽極酸化皮膜はポア径が段階的に変化している。但し、No. 2およびNo. 8は中間層としてポア径が連続的に変化する傾斜層を設けた。ポーラス層の構造と上記陽極酸化皮膜の厚さを第4表に示す。

上記試験片を用いて、ガス腐食試験の条件を300℃で4時間とし、また塩素プラズマ照射試験の照射時間を120分間とした以外は、実施例1と同様にしてガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第4表に示す。

第 4 表

No.		基材種類	ポーラス層の構造		処理方法	陽極酸化皮膜厚さ(μm)	ガス腐食試験	プラズマ照射試験
			層数	ポア径 (nm) 表面側／基材側				
本発明	1	#5000系	2	10／80	しゅう酸陽極酸化	15	○	○
	2		2	15／傾斜層／110		35	○	○
	3		3	20／30／150		0.8	○	○
	4		4	15／120／30／150		30	○	○
	5	#1000系	3	15／40／150		20	○	○
	6		2	40／80		4	○	○
	7	#6000系	2	10／150		35	○	○
	8		2	20／傾斜層／125		30	○	○
	9		3	15／80／150		25	○	○
比較例	10		1	15		10	×	○
	11		2	10／220		0.03	△	×
	12	#1000系	1	20／50		60	×	△
	13	#5000系	3	10／50／100		60	△	△
	14		—	—	—	×	×	

第4表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～9は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 10～14は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不充分である。

実施例5

第5表に示す各種A1合金板を用いて、第5表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、ポーラス層の構造の変化をポア径で表すと共に、陽極酸化処理に用いた電解液種類と上記陽極酸化皮膜の厚さを第5表に示す。

上記試験片を用いて実施例1と同様の方法によりガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第5表に示す。

第 5 表

No.	基材種類	ポーラス層の構造		処理方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験
		層数	ポア径*				
本 発 明	1	#5000系	2	a	15	○	○
	2		3	b	0.08	○	○
	3	#6000系	2	c	35	○	○
	4		4	d	2	○	○
	5		5	e	45	○	○
比 較 例	6	#5000系	2	f	60	△	○
	7		1	g	0.02	×	×
	8		—	—	—	×	×

* 注：各層のポア径

a：表面側：10～25nm（硫酸）／50～120nm（りん酸）：基材側

b：表面側：20～25nm（硫酸－しょう酸）

／30～50nm（硫酸－しょう酸）

／30～120nm（りん酸）：基材側

c：表面側：15～50nm（りん酸）／60～250nm（りん酸）：基材側

d：表面側：20～25nm（硫酸－しょう酸）

／30～120nm（りん酸）／100～120nm（りん酸）

／100～250nm（りん酸）：基材側

e：表面側：10～15nm（硫酸）／30～40nm（硫酸－しょう酸）

／100～120nm（りん酸）／80～100nm（りん酸）

／80～250nm（りん酸）：基材側

f：表面側：10nm（硫酸）／20nm（硫酸－しょう酸）：基材側

g：表面側：20nm（硫酸）：基材側

本発明例 No. 1～5 は、ポーラス層が2層以上積層されており、しかも各ポーラス層のポア径は連続的に変化している。第5表の結果から明らかな様に、いずれも優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方 No. 6～8 は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例 6

しゅう酸溶液を電解液とし第6表に示す各種 A1 合金板を用いて、第6表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、ポーラス層の構造の変化をポア径で表すと共に、上記陽極酸化皮膜の厚さを第6表に示す。

上記試験片を用いて、実施例4と同様にしてガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第6表に示す。

第 6 表

No.	基材種類	ポーラス層の構造		処理方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験
		層数	ポア径*				
本 発 明	1	#5000系	2	しゅう酸 陽極酸化	30	○	○
	2		2		0.2	○	○
	3	#1000系	3		5	○	○
	4	#6000系	2		35	○	○
	5		5		0.8	○	○
比 較 例	6		2		60	△	○
	7	#1000系	1		0.03	×	×
	8	#5000系	1		2	×	△
	9		—	—	—	×	×

* 注：各層のポア径

a：表面側：10～20nm／30～200nm：基材側

b：表面側：20～25nm／80～160nm：基材側

c：表面側：15～15nm／50～100nm／80～160nm：基材側

d：表面側：20～25nm／100～250nm：基材側

e：表面側：10～15nm／30～50nm／80～120nm
／80～120nm／80～250nm：基材側

f：表面側：10nm／20nm：基材側

g：表面側：20nm：基材側

h：表面側：10nm：基材側

本発明例No. 1～5は、ポーラス層が2層以上積層され、しかも各ポーラス層のポア径は連続的に変化している。第6表の結果から明らかな様に、いずれも優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 6～9は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不充分である。

実施例7

第7表に示す各種A1合金板を用いて、第7表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、陽極酸化皮膜の構造としてポーラス層の層数、各ポーラス層の表面側および基材側のポア径、陽極酸化処理に用いた電解液種類と上記陽極酸化皮膜の厚さを第7表に示す。

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐食性を評価することを目的として、10%Cl₂-Ar混合ガスにより、350℃で4時間のガス腐食試験を行い、試験後の外観を調べて以下の基準で評価した。

[ガス腐食試験]

- ◎： 腐食発生なし
- ： 腐食発生面積率 5%未満
- △： 腐食発生面積率 5%以上 10%未満
- ×： 腐食発生面積率 10%以上

また、前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で120分間の塩素プラズマ照射試験を行い、その被エッチング量を測定して、以下の様に評価した。

[プラズマ照射試験]

- ◎： 被エッチング量 1.5 μm未満

- : 被エッチング量 1.5 μm 以上 2 μm 未満
△: 被エッチング量 2 μm 以上 5 μm 未満
×: 被エッチング量 5 μm 以上

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第7表に示す。

第 7 表

		基材種類	ポーラス層の構造		ベース溶液 + 混合物質	皮膜含有成分	処理 方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐 食試験	プラズマ 照射試験
			層数	ポア径 (nm) 表面側／基材側						
本 発 明 例	1	# 1000系	2	20／100	$\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{COOH})_2$	4XP/0.015XC	陽極 酸化	4	○	○
	2		2	20／100	$\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HF} / (\text{COOH})_2 + \text{HF}$	4XP+0.02XF/ 2XC+0.02XF		3	◎	○
	3		3	50／30／70	$(\text{COOH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2XC+0.03XS		0.1	◎	○
	4	# 6000系	2	10／120	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_3 / (\text{COOH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_3$	4XS+0.02XP/ 1.8XC+0.02XP		3	◎	○
	5		3	15／40／150	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3XP+0.025XN		30	◎	◎
	6		5	30／50／80／ 200	$\text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{COOH})_2$	4XP+0.03XC		1.5	◎	○
	7	# 5000系	6	20/120/20/ 120/20/180	$(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2XC+0.2XS		35	○	◎
	8		6	20/120/20/ 120/20/180	$(\text{COOH})_2 + \text{HNO}_3$	2XC+0.04XN		5	◎	◎
	9		2	5／10	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3XS+0.025XB		0.2	◎	○
比 較 例	10		1	5	$(\text{COOH})_2$	2XC		30	△	△
	11	# 6000系	—	—	—	—	—	—	×	×
	12	# 1000系	2	10／50	H_3PO_4	3XP	陽極 酸化	0.03	×	×
	13		2	80／15	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3XP+0.1XS		70	△	△

第7表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～9は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 10～13は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例8

第8表に示す各種A1合金板を用いて、第8表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、陽極酸化皮膜の構造の変化はポア径で表すと共に、陽極酸化処理に用いた電解液種類と上記陽極酸化皮膜の厚さを第8表に示す。

上記試験片を用いて、ガス腐食試験の条件を350℃で5時間とし、また塩素プラズマ照射試験の照射時間を150分間とした以外は、実施例7と同様にしてガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第8表に示す。

第 8 表

No.		基材種類	* 皮膜構造	ベース溶液 + 混合物質	皮膜含有成分	処理 方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐 食試験	プラズ マ照射 試験
本 発 明 例	1	# 1000系	a	$(\text{COOH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	1.5%C+0.03%P	陽 極 酸 化	2.8	◎	○
	2	# 6000系	b	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$	3%P+0.02%F		10	○	○
	3		b	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3%P+0.04%S		8	◎	◎
	4		c	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	4%S+0.05%N		38	◎	◎
	5	# 5000系	d	$(\text{COOH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1.5%C+0.03%B		0.07	○	○
	6		d	$(\text{COOH})_2 + \text{HF}$	1.5%C+0.02%F		0.06	◎	○
	7		e	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$	3%P+0.04%C		20	◎	◎
比 較 例	8		f	H_3PO_4	3%P		0.03	×	×
	9	# 6000系	g	$(\text{COOH})_2$	1.5%C		43	△	△
	10		h	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3%P+0.1%N		80	×	×
	11		—	—	—		—	×	×

*注：皮膜構造：ポーラス層の構造：ポア径で例示

a：表面側：20～300nm：基材側

b：表面側：15～200nm：基材側

c：表面側：3～5～10～15nm：基材側

d：表面側：6～180nm：基材側

e：表面側：29～100nm：基材側

f：表面側：18～18nm：基材側

g：表面側：8～8nm：基材側

h：表面側：9～15nm：基材側

第8表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～7は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 8～11は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例9

第9表に示す各種Al合金板を用いて、第9表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。尚、陽極酸化皮膜の構造の変化はポア径で表すと共に、陽極酸化処理に用いた電解液種類と上記陽極酸化皮膜の厚さを第9表に示す。

上記試験片を用いて、ガス腐食試験の条件を370℃で5時間とし、また塩素プラズマ照射試験の照射時間を180分間とした以外は、実施例7と同様にしてガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス腐食性および耐プラズマ性を調べた。結果は第9表に示す。

第 9 表

No.	基材種類	ポーラス層の層数	* 皮膜構造	ベース溶液 + 混合物質	皮膜含有成分	処理 方法	陽極酸化 皮膜厚さ (μm)	ガス腐 食試験	プラズ マ照射 試験
本 発 明 例 比 較 例	1	# 5000系	2	a	$(\text{COOH})_2 + \text{HF}$	1.5%C+0.03%F	17	◎	◎
	2		3	b	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$	3%P+0.02%F	0.1	○	○
	3		3	b	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$	3%P+0.02%N	0.09	◎	○
	4	# 6000系	2	c	$\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{COOH})_2 / \text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{COOH})_2$	5%S+0.02%C/ 2%P+0.02%C	30	◎	◎
	5		4	d	$(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1.5%C+0.04%S	3	◎	○
	6		5	e	$(\text{COOH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1.5%C+0.05%B	40	◎	◎
	7		2	f	$(\text{COOH})_2$	3%P	60	△	△
	8	# 5000系	1	g	$(\text{COOH})_2$	1.5%C	0.02	×	×
	9		—	—	—	—	—	×	×

*構造：各層のボア径

a：表面側：8～20nm/45～160nm：基材側

b：表面側：17～27nm/35～48nm/27～150nm：基材側

c：表面側：8～25nm/57～280nm：基材側

d：表面側：18～27nm/34～130nm/110～125nm/
110～280nm：基材側e：表面側：12～17nm/35～45nm/90～100nm/
85～110nm/85～270nm：基材側

f：表面側：10nm/25nm：基材側

g：表面側：15nm：基材側

第9表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～6は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 7～9は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例10

第10表に示す各種Al合金板を用いて試験片とした。各種Al合金はJIS規格に定められた組成範囲にあり、大気中で溶解し、凝固速度1℃/秒で鋳造した。その後、480℃で4時間の均質化焼鈍を施した後、熱間圧延加工または押出し加工を施した。加工温度は圧延、押出し共に450℃であり、圧延加工の圧下率は80%、押出し加工の押出比は4であった。

材料組織は断面から走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、晶出物及び析出物の平均粒径を求めた。また、一部の試験片については、画像解析処理によって体積分率を算出した。晶出物及び析出物の平均粒径と体積分率及びその配列方向は第10表に併記する。尚、配列方向とは、上記試験片について以下の耐ガス腐食性評価試験及び耐プラズマ性評価試験を行った最大面積表面に対する配列方向である。

①耐ガス腐食性

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐ガス腐食性を評価することを目的として、5%Cl₂-Ar混合ガスにより、400℃で2時間のガス腐食試験を行い、外観状態を調べて以下の基準で評価した。

◎： 腐食発生 なし

○： 腐食発生 面積率10%未満

△： 腐食発生 面積率 10%以上 20%未満

×： 腐食発生 面積率 20%以上

②耐プラズマ性

前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で 15 分間の塩素プラズマ照射を 5 分間隔で 6 回繰り返すプラズマ照射試験を行ない、耐ガス腐食性と同じ基準で評価した。

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第 10 表に示す。

	No	基材種類	陽極酸化処理種類 ポア径 (処理液)	膜厚 μm	平均粒径/体積分率 (μm) (%)		配列 方向	ガス 腐食 試験	プラズ マ照射 試験
					晶出物	析出物			
本 発 明 例	1	#2000系	20 (S) / 80 (P)	0.5	1 / 1.0	2 / 1.5	平行	○	○
	2		20 (S) / 80 (P)	0.5	3 / -	2 / -	垂直	○	○
	3	#5000系	10 (S) / 80 (P)	10	4 / 1.5	3 / 2.5	平行	○	○
	4		10 (S) / 80 (P)	10	10 / -	10 / -	垂直	○	○
	5	#1000系	15 / 40 / 80 (O)	2	1 / 0.8	2 / 1.2	平行	○	○
	6		15 / 40 / 80 (O)	2	2 / 0.5	1 / 0.8	垂直	○	○
	7	#6000系	15 / 40 / 80 (O)	15	3 / -	2 / -	平行	○	○
	8		15 / 40 / 80 (O)	15	8 / -	10 / -	平行	○	○
	9		15 / 40 / 80 (O)	15	8 / 1.5	12 / 1.8	垂直	○	○
	10	#1000系	10 ~ 110 (O)	25	3 / 0.8	1 / 0.8	平行	○	○
	11		10 ~ 110 (O)	25	11 / 2.5	8 / 1.8	垂直	○	○
	12	#6000系	10 ~ 90 (S・O)	2	2 / -	1 / -	平行	○	○
	13		10 ~ 90 (S・O)	2	2 / 1.8	3 / 0.8	垂直	○	○
	14	#7000系	20 ~ 150 (O)	30	2 / -	4 / -	平行	○	○
	15		20 ~ 150 (O)	30	10 / 1.8	10 / 1.8	垂直	○	○
	16		20 ~ 150 (O)	30	10 / 1.8	10 / 2.0	平行	○	○
比 較 例	17	#1000系	15 (S)	7	3 / 0.8	3 / 0.8	平行	△	△
	18		15 (S)	7	8 / -	5 / -	垂直	×	△
	19	#3000系	30 (S・O)	10	3 / -	2 / -	平行	△	○
	20		30 (S・O)	10	3 / -	2 / -	垂直	△	△
	21	#5000系	80 (P)	5	4 / 1.2	3 / 0.8	平行	○	△
	22		80 (P)	5	10 / 2.5	10 / 1.8	垂直	△	×
	23		80 (P)	8	8 / -	12 / -	垂直	×	×
	24	#6000系	10 (S)	8	2 / 0.8	3 / 1.2	平行	△	○
	25		10 (S)	8	4 / 1.6	6 / 2.1	平行	△	○
	26		15 (S)	15	12 / -	8 / -	垂直	×	△
	27		20 (S)	15	12 / -	11 / -	垂直	×	×

第10表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～16は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 17～27は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不充分である。

実施例11

第11表に示す各種A1合金板を用いて、第1図および第2図に示す各種電解電圧パターンにより陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。

尚、第4図のパターンA～Fはいずれも本発明に係る表面処理方法の好ましい電解電圧制御方式であり、少なくとも初期電圧より終期電圧が高く、電解電圧は連続的に変化している。従ってパターンA～Fにより陽極酸化処理された陽極酸化皮膜は本発明例である。これに対して第5図のパターンGは初期電圧が終期電圧より高いので、このパターンGで陽極酸化処理された陽極酸化皮膜は比較例に相当する。また第5図のパターンHは全工程に亘って電解電圧が一定であるので、このパターンHで陽極酸化処理された陽極酸化皮膜は従来例に相当する。

陽極酸化処理溶液の組成と、初期電圧および終期電圧（陽極酸化処理途中の電解電圧の変化の傾きが変わるポイントの電圧も併記する）を第11表に示す。

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐食性を評価することを目的として、5%Cl-Ar混合ガスにより、300℃で4時間のガス腐食試験を行い、試験後の外観を調べて以下の基準で評価した。

[ガス腐食試験]

○： 腐食発生なし

- △： 腐食発生面積率 5 %未満
×： 腐食発生面積率 5 %以上

また、前記試験片の耐プラズマ性については、低バイアス条件下で90分間の塩素プラズマ照射試験を行い、その被エッチング量を測定して、以下の様に評価した。

[プラズマ照射試験]

- ： 被エッチング量 2 μ m未満
△： 被エッチング量 2 μ m以上5 μ m未満
×： 被エッチング量 5 μ m以上

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第11表に示す。

第 1 1 表

No.		基材種類	電解 パターン	処理液組成 種類および濃度	初期電圧 ～ 終期電圧 (V)	ガス腐 食試験	プラズマ 照射試験
本 発 明 例	1	1000系	A	硫酸 100 g/l	5～30	○	○
	2	2000系	B	りん酸 40 g/l	50～100	○	○
	3	5000系	C	しゅう酸 60 g/l	20～60～80	○	○
	4		D	りん酸 30 g/l	40～20～120	○	○
	5	6000系	A	しゅう酸 10 g/l	20～60	○	○
	6		E	しゅう酸 30 g/l	5～50～20～60～80	○	○
	7	3000系	F	しゅう酸 30 g/l	40～60～20～100	○	○
	8	6000系	B	硫酸 150 g/l	10～20	△	○
比 較 例	9	5000系	G	しゅう酸 30 g/l	80～50	×	△
	10		G	硫酸 100 g/l	20～10	×	△
	11	6000系	H	りん酸 30 g/l	60	△	×
	12	1000系	H	硫酸 150 g/l	20	×	△
	13	7000系	—	—	—	×	×

第11表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～13は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例12

第12表に示す各種A1合金板を用いて、第6図および第7図に示す各種電解電圧パターンにより陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。

尚、第6図のパターンA～Fはいずれも本発明に係る表面処理方法の好ましい電解電圧制御方式であり、少なくとも初期電圧より終期電圧が高く、電解電圧は段階的に変化している。従ってパターンA～Fにより陽極酸化処理された陽極酸化皮膜は本発明例である。これに対して第7図のパターンGは全工程に亘って電解電圧が一定であり、またパターンHは初期電圧と終期電圧が同じであるので、これらのパターンG、Hで陽極酸化処理された陽極酸化皮膜は従来例に相当する。

陽極酸化処理溶液の組成と、初期電圧および終期電圧（陽極酸化処理途中の任意区間で一定に保たれた電解電圧も併記する）を第12表に示す。

上記試験片を用いて実施例11と同様の方法によりガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス性および耐プラズマ性を調べた。結果は第12表に示す。

第 1 2 表

No.		基材種類	電解 パターン	処理液組成 種類および濃度	初期電圧 ／終期電圧 (V)	ガス腐 食試験	プラズマ 照射試験
本 発 明 例	1	1000系	A	硫酸 150 g/l	10／30	○	○
	2	2000系	B	りん酸 30 g/l	50／120	○	○
	3	5000系	C	しゅう酸 60 g/l	30／60／80	○	○
	4		A	硫酸 50 g/l ／ りん酸 50 g/l	20／100	○	○
	5	6000系	D	しゅう酸 10 g/l	20／50／100	○	○
	6		E	しゅう酸 60 g/l	20／60／40／80	○	○
	7	3000系	F	しゅう酸 30 g/l	40／20／100	○	○
	8	6000系	B	しゅう酸 30 g/l	60／100	○	△
比 較 例	9	5000系	A	硫酸 100 g/l	20／10	×	△
	10		B	しゅう酸 60 g/l	100／60	×	△
	11	6000系	G	りん酸 30 g/l	50	△	×
	12	1000系	H	硫酸 150 g/l	20	×	△
	13	7000系	—	—	—	×	×

第12表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～13は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例13

第13表に示す各種A1合金板を用いて、第4図および第5図に示す各種電解電圧パターンにより陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐食性を評価することを目的として、5%Cl-Ar混合ガスにより、350℃で4時間のガス腐食試験を行い、試験後の外観を調べて以下の基準で評価した。

[ガス腐食試験]

- ◎： 腐食発生なし
- ： 腐食発生面積率 5%未満
- △： 腐食発生面積率 5%以上 10%未満
- ×： 腐食発生面積率 10%以上

また、前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で100分間の塩素プラズマ照射試験を行い、その被エッチング量を測定して、実施例11と同様して評価した。

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第13表に示す。

第 1 3 表

No.		基材種類	電解 パターン	処理液組成 種類および濃度	初期電圧 ～ 終期電圧 (V)	ガス腐 食試験	プラズマ 照射試験
本 発 明 例	1	1000系	A	しゅう酸 60 g/l 硫酸 80 g/l	5～30	○	○
	2	2000系	B	しゅう酸 15 g/l 亜りん酸 4 g/l	50～120	◎	○
	3	5000系	C	しゅう酸 3 g/l りん酸 40 g/l	20～60～80	◎	○
	4		D	しゅう酸 30 g/l ほう酸77モニウム3g/l	40～20～100	◎	○
	5	6000系	A	しゅう酸 15 g/l 硝酸 3 g/l	5～75	◎	○
	6		E	しゅう酸 30 g/l	5～50～20～60～80	○	○
	7	3000系	F	しゅう酸 30 g/l ふっ酸 0.2g/l	40～60～20～100	○	○
	8	6000系	B	しゅう酸 45 g/l 硫酸 50 g/l	10～20	△	○
比 較 例	9	5000系	G	しゅう酸 30 g/l	80～20	×	△
	10		G	しゅう酸 30 g/l ふっ酸 3 g/l	20～10	×	×
	11	6000系	H	りん酸 30 g/l	60	△	×
	12	1000系	H	硫酸 150 g/l りん酸 5 g/l	15	×	△
	13	7000系	—	—	—	×	×

第13表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～13は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例14

第14表に示す各種A1合金板を用いて、第6図および第7図に示す各種電解電圧パターンにより陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。

上記試験片を用いて実施例13と同様の方法によりガス腐食試験およびプラズマ照射試験を行い耐ガス性および耐プラズマ性を調べた。結果は第14表に示す。

第 1 4 表

No.	基材種類	電解 パターン	処理液組成 種類および濃度	初期電圧、 ／終期電圧 (V)	ガス腐 食試験	プラズマ 照射試験	
本 発 明 例	1	1000系	A	しょう酸 15 g/l 硫酸 15 g/l	10／85	◎	○
	2	2000系	B	しょう酸 30 g/l りん酸 30 g/l	25／120	◎	○
	3	5000系	C	しょう酸 50 g/l	30／60／80	○	○
	4		A	しょう酸 10 g/l 硝酸ナトリウム 50 g/l ／しょう酸1 g/l 亜りん酸 50 g/l	10／120	◎	○
	5	6000系	D	しょう酸 10 g/l りん酸 5 g/l	20／60／90	◎	○
	6		E	しょう酸 60 g/l 硫酸 10 g/l	10／30／40／80	◎	○
	7	3000系	F	しょう酸 30 g/l ほう酸ナトリウム5g/l	45／30／100	○	○
	8	6000系	B	しょう酸 30 g/l ふっ酸 0.5g/l	60／100	○	△
比 較 例	9	5000系	A	硫酸 100 g/l	20／10	×	△
	10		B	しょう酸 60 g/l ふっ酸 2 g/l	80／40	×	×
	11	6000系	G	りん酸 30 g/l 硫酸 2 g/l	50	△	×
	12	1000系	H	硫酸 120 g/l	20	×	△
	13	7000系	—	—	—	×	×

第14表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～13は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例15

第15表に示す各種A1合金板を用いて、ポーラス型陽極酸化処理及び／又は非ポーラス型陽極酸化処理を施し、第15表に併記する種々の構造を有する陽極酸化皮膜を形成して試験片とした。ポーラス層及びバリア層の皮膜構造と、夫々の陽極酸化処理に用いた溶液の種類は、第15表に示す。

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐食性を評価することを目的とし、5%Cl₂-Ar混合ガスにより、350℃で4時間のガス腐食試験を行い、試験後の外観を調べて以下の基準で評価した。

[ガス腐食試験]

- ： 腐食発生なし
- △： 腐食発生面積率 5%未満
- ×： 腐食発生面積率 5%以上

また、前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で90分間の塩素プラズマ照射試験を行い、その被エッチング量を測定して、以下の様に評価した。

[プラズマ照射試験]

- ： 被エッチング量 2μm未満
- △： 被エッチング量 2μm以上5μm未満
- ×： 被エッチング量 5μm以上

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第15表に示す。

第 1 5 表

No.	基材種類	皮膜構造及び種類		処理方法	ガス腐食試験	プラズマ照射試験
		ポーラス層	バリア層			
本 発 明	1	#1000系	20(15) - S	陽 極 酸 化	○	○
	2		5(15) - S / 5(30) - O		○	○
	3	#6000系	15(20) - S		○	○
	4		傾斜層 - O		○	○
	5		10(15) - S / 5(40) - S O		○	○
	6		5(30) - O		○	○
	7	#5000系	15(10) - S / 5(10) - O / 5(70) - O		○	○
	8		25(20) - S O		○	○
比 較 例	9		-		△	×
	10	#6000系	-	-	×	×
	11	#1000系	2(120) - P / 10(20) - S	陽極	×	△
	12		50(10) - S	酸化	×	△

表中の「皮膜構造」の欄において、

(i) 以下の記号は夫々次の陽極酸化処理溶液を表す。

P : りん酸, S : 硫酸, O : しゅう酸, SO : 硫酸+しゅう酸,

B : ほう酸+ほう酸アンモニウム, F : フタル酸水素カリウム

(ii) 数字は陽極酸化皮膜の厚さ (単位は μm) を示し

[但し、カッコ内の数字はポア径 (単位は nm)]、

「/」は表面側と基材側で陽極酸化皮膜のポーラス層の構造が変化していることを示す。

(iii) 例えば、No. 2 の「5(15) - S / 5(30) - O」は、

表面側のポーラス層; 厚さ $5\mu\text{m}$ (ポア径 15nm) - 処理溶液: 硫酸

基材側のポーラス層; 厚さ $5\mu\text{m}$ (ポア径 30nm) - 処理溶液: しゅう酸

であることを表す。

第15表の結果から明らかな様に、本発明の条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～12は、本発明の条件を満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例16

第16表に示す各種Al合金板を用いて、第6, 7図に示す各種電解電圧パターンによりポーラス型陽極酸化処理を施した後、非ポーラス型陽極酸化処理を施して試験片とした。ポーラス型陽極酸化処理及び非ポーラス型陽極酸化処理に用いた溶液の種類と、陽極酸化電圧を第16表に併記する。

上記試験片の耐ガス腐食性及び耐プラズマ性を実施例15と同様にして評価した。結果は第16表に示す。

第 1 6 表

No.	基材種類	電解 パターン	処理液種類 ポーラス型 ／非ポーラス型	ポーラス型電圧／ 非ポーラス型電圧 (V)	ガス腐 食試験	プラズマ 照射試験	
本 発 明 例	1	1000系	G	S／B	10／200	○	○
	2	2000系	C	O／F	15, 20, 70／120	○	○
	3	5000系	A	S, SO／B	10, 40 ／150	○	○
	4		B	SO／F	20, 80 ／100	○	○
	5	6000系	H	P／B	～60／200	○	○
	6		A	S, O／B	20, 40／250	○	○
	7	3000系	G	SO／B	20／150	○	○
	8	6000系	D	SO, O／F	10(SO), 30(O), 90(O) ／350	○	△
比 較 例	9	5000系	G	S	10	×	△
	10		H	SO	～40	×	△
	11	6000系	C	P／S	10, 20, 40／20	△	×
	12	1000系	A	S	15, 30	×	△
	13	7000系	—	—	—	×	×

第16表の結果から明らかな様に、本発明の条件を満足するNo. 1～8は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 9～13は、本発明の条件を満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不充分である。

実施例17

第17, 18表に示す各種Al合金板を用いて試験片とした。各種Al合金はJIS規格に定められた組成範囲にあり、大気中で溶解し、凝固速度1℃/秒で鋳造した。その後、480℃で4時間の均質化焼鈍を施した後、熱間圧延加工または押出し加工を施した。加工温度は圧延、押出し共に450℃であり、圧延加工の圧下率は80%、押出し加工の押出比は4であった。

材料組織は断面から走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、晶出物及び析出物の平均粒径と体積分率を求めた。体積分率は画像解析処理によって算出した。晶出物及び析出物の平均粒径と体積分率及びその配列方向は第17, 18表に併記する。尚、配列方向とは、上記試験片について以下の耐ガス腐食性評価試験及び耐プラズマ性評価試験を行った最大面積表面に対する配列方向である。

①耐ガス腐食性

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐ガス腐食性を評価することを目的として、5%Cl₂-Ar混合ガスにより、130℃で1時間のガス腐食試験を行い、最大塩素侵入深さを調べて以下の基準で評価した。

◎： 最大塩素侵入深さ 30 μm未満

○： 最大塩素侵入深さ 30 μm以上50 μm未満

△： 最大塩素侵入深さ 50 μm以上100 μm未満

× : 最大塩素侵入深さ 100 μ m以上

②耐プラズマ性

前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で15分間の塩素プラズマ照射試験を行い、最大塩素侵入深さを測定して、耐ガス腐食性と同じ基準で評価した。

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第17, 18表に示す。

第 17 表

No.	基材種類	平均粒径／体積分率 (μm) (%)		配列 方向	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験	備考
		晶出物	析出物				
1	#1000系	2／0.6	2／1.0	平行	◎	◎	本 発 明 例
2		5／1.3	7／2.0	平行	◎	○	
3		2／1.0	1／0.8	垂直	◎	◎	
4	#2000系	4／1.0	2／1.0	平行	◎	◎	
5	#3000系	6／2.5	5／2.0	平行	○	○	
6	#5000系	2／1.0	2／1.0	平行	◎	◎	
7		6／2.0	2／2.0	平行	◎	○	
8		3／1.0	2／1.5	垂直	○	○	
9		8／3.0	8／2.5	平行	○	○	
10		2／5.0	1／3.0	垂直	○	○	
11	#6000系	4／3.0	3／1.0	平行	○	○	
12		6／2.0	5／0.8	平行	○	○	
13		1／1.0	1／0.2	平行	◎	◎	
14		2／0.5	0.8／0.8	垂直	◎	◎	
15		5／1.2	1.5／1.5	平行	◎	◎	
16	#7000系	3／1.0	3／1.5	平行	◎	○	
17		5／1.2	2／0.8	平行	◎	○	

第 18 表

No.	基材種類	平均粒径／体積分率 (μm) (%)		配列 方向	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験	備考
		晶出物	析出物				
18	#1000系	2 / 1.5	11 / 0.5	垂直	×	△	比較 例
19	#2000系	6 / 3.0	3 / 4.0	垂直	×	△	
20	#5000系	11 / 3.0	7 / 3.0	垂直	×	×	
21		11 / 4.0	10 / 1.5	垂直	×	×	
22	#6000系	11 / 2.0	11 / 2.0	垂直	×	×	
23		12 / 1.0	3 / 0.8	垂直	△	×	
24		15 / 0.8	12 / 0.8	垂直	×	×	
25	#7000系	12 / 2.0	4 / 3.5	垂直	×	×	

第17, 18表の結果から明らかな様に、本発明に係る条件を満足するNo. 1~17は、優れた耐ガス腐食性および耐プラズマ性を示した。一方No. 18~25は、本発明に係る条件のいずれかを満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少なくとも一方が不十分である。

実施例18

第19表に示す各種A1合金板を用い、第19表に併記する表面処理を施して試験片とした。以下に示す通り、実施例17より厳しい条件で腐食試験を行ない、耐ガス腐食性及び耐プラズマ性を調べた。

①耐ガス腐食性

上記試験片のハロゲン系ガスに対する耐ガス腐食性を評価することを目的として、5%Cl₂-Ar混合ガスにより、350℃で4時間のガス腐食試験を行い、外観の腐食発生面積を調べて以下の基準で評価した。

- ◎： 腐食発生面積 5%未満
- ： 腐食発生面積 5%以上10%未満
- △： 腐食発生面積 10%以上20%未満
- ×： 腐食発生面積 20%以上

②耐プラズマ性

前記試験片の耐プラズマ性を評価するため、低バイアス条件下で15分間のプラズマ照射を5分間隔で6回繰り返す塩素プラズマ照射試験を行い、外観の腐食発生面積を調べて耐ガス腐食性と同じ基準で評価した。

上記ガス腐食試験およびプラズマ照射試験の結果は第19表に示す。

第 19 表

No.	基材種類	平均粒径／体積分率 (μm) (%)		配列 方向	表面処理方法 ① 被膜種類 ② 膜厚	ガス腐食 試験	プラズマ 照射試験	
		晶出物	析出物					
1	a	#5000系	6／1	3／1	平行	スパッタリング ① Al_2O_3 ② $2\mu\text{m}$	◎	◎
	b		2／0.3	1／0.8	垂直		◎	◎
	c		10／3	4／2	平行		○	○
	d		11／－	10／－	垂直		×	×
2	a	#6000系	4／1.2	2／1.5	平行	爆発溶射法 ① Al_2O_3 ② $25\mu\text{m}$	◎	◎
	b		6／1.5	3／2.5	垂直		○	○
	c		11／4.0	1／0.8	平行		○	○
	d		12／5.0	3／2.5	垂直		×	×
3	a	#1000系	2／1	1／1	平行	スパッタリング ① TiO_2 ② $2\mu\text{m}$	◎	◎
	b		4／2.5	2／2.0	垂直		○	○
	c		2／4.2	8／2.5	平行		○	◎
	d		11／0.3	1／0.3	垂直		×	×
4	a	#6000系	4／1	2／4	平行	陽極酸化処理 ① 酸化物層 ② $20\mu\text{m}$	◎	◎
	b		4／3.0	2／3.0	垂直		○	○
	c		8／0.5	4／1.2	平行		△	○
	d		12／5	3／0.3	垂直		×	×
5	a	#1000系	2／1	1／0.8	平行	スパッタリング ① AlN ② $1.5\mu\text{m}$	◎	◎
	b		4／1	2／0.2	垂直		○	◎
	c		4／0.3	11／1.5	平行		△	○
	d		12／0.3	12／0.3	垂直		×	×

第19表のNo. 1～5におけるいずれの例においても、aは、晶
出物及び析出物の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であると共に、配列方向
が最大面積表面に対して平行である実施例であり、bは、配列方向
は最大面積表面に対して垂直であるが晶出物及び析出物の平均粒径
は $10\ \mu\text{m}$ 以下である実施例であり、cは、晶出物及び析出物の
いずれかの平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ を超えているが、配列方向が最大面
積表面に対して平行である実施例であり、優れた耐ガス腐食性およ
び耐プラズマ性を示した。これに対して、dは、本発明に係る条件
を満足しない比較例であり、耐ガス腐食性または耐プラズマ性の少
なくとも一方が不十分である。

産業上の利用分野

本発明は以上の様に構成されており、第1発明及び第2発明によ
り、耐ガス腐食性および耐プラズマ性を飛躍的に高めたAlまたは
Al合金製真空チャンバ部材及びその表面処理方法提供を実現し
た。また第3発明により、真空チャンバ部材用基材として優れた耐
ガス腐食性および耐プラズマ性を発揮するAl合金製材料を提供す
るものである。



請求の範囲

1. 表面に開口したポアを多数有するポーラス層とポアのないバリア層からなる陽極酸化皮膜を有し、上記ポーラス層のポア径を表面側で小さく、基材側で大きくしてなることを特徴とするA1またはA1合金製真空チャンバ部材。
2. ポーラス層のポア径が深さ方向の任意区間で連続的变化部を有している請求項1に記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材。
3. ポーラス層のポア径が深さ方向の任意区間で非連続的变化部を有している請求項1または2に記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材。
4. ポーラス層のポア径が深さ方向の任意区間で非変化部を有している請求項2または3に記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材。
5. C, S, N, P, F, Bよりなる群から選ばれる2種以上の元素を、陽極酸化皮膜に含有する請求項1～4のいずれかに記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材。
6. 基材中の晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1～5のいずれかに記載のA1合金製真空チャンバ部材。
7. 基材中の晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列されてなる請求項1～5のいずれかに記載のA1合金製真空チャンバ部材。
8. 基材中の晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であると共に、上記晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列されてなる請求項1～5のいずれかに記載のA1合金製真空チャンバ部材。



9. A1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面に陽極酸化処理を行うにあたって、陽極酸化の初期電圧より陽極酸化の終期電圧を高くすることを特徴とするA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

10. 陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で連続的に変化させる請求項9に記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

11. 陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で非連続的に変化させる請求項9または10に記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

12. 陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で一定に保つ請求項10または11に記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

13. 陽極酸化の初期電圧が50V以下である請求項9～12のいずれかに記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

14. 陽極酸化の終期電圧が30V以上である請求項9～13のいずれかに記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

15. 陽極酸化処理液として1g/リットル以上のしょう酸を含有する溶液を用いる請求項9～14のいずれかに記載のA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

16. 請求項15に記載の溶液に、S、N、P、F、Bよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含有するA1またはA1合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

17. A1またはA1合金製真空チャンバ部材に陽極酸化処理を行うことによって、表面に開口したポアを多数有するポーラス層と



ポアのないバリア層からなる陽極酸化皮膜を形成する A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法であって、

まずポーラス型陽極酸化処理を施し、次いで非ポーラス型陽極酸化処理を行うことを特徴とする A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

18. 上記ポーラス型陽極酸化処理を施すにあたり、ポーラス型陽極酸化の初期電圧よりポーラス型陽極酸化の終期電圧を高くする請求項 17 に記載の A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

19. ポーラス型陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で連続的に変化させる請求項 17 または 18 に記載の A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

20. ポーラス型陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で非連続的に変化させる請求項 18 に記載の A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

21. ポーラス型陽極酸化電圧を全工程の任意の区間で連続的に変化させると共に、他の任意の区間で非連続的に変化させる請求項 18 に記載の A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

22. ポーラス型陽極酸化の初期電圧が 50 V 以下である請求項 18～21 のいずれかに記載の A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

23. ポーラス型陽極酸化の終期電圧が 30 V 以上である請求項 18～22 のいずれかに記載の A 1 または A 1 合金製真空チャンバ部材の表面処理方法。

24. A 1 合金からなり、晶出物及び析出物の平均粒径が 10 μ m 以下であることを特徴とする耐ガス腐食性及び耐プラズマ性に優れ



た真空チャンバ部材用材料。

25. A1合金からなり、晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列されてなることを特徴とする耐ガス腐食性及び耐プラズマ性に優れた真空チャンバ部材用材料。

26. A1合金からなり、晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であると共に、上記晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列されてなることを特徴とする耐ガス腐食性及び耐プラズマ性に優れた真空チャンバ部材用材料。

27. 前記晶出物及び析出物の体積分率が2%以下である請求項24～26のいずれかに記載の真空チャンバ部材用材料。