

明 細 書

発明の名称：耐食性部材

技術分野

[0001] 本発明は耐食性部材に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスにおいては、塩素ガス、フッ素ガス等の腐食性の強いガスが使用される場合があるため、半導体製造装置を構成する部材には耐食性が要求される。半導体製造装置を構成する部材の例としては、チャンバー、配管、ガス貯蔵装置、バルブ、サセプター、シャワーヘッド等が挙げられる。

特許文献1には、半導体製造プロセスにおいて使用されるシャワーヘッド等の部材が開示されている。この部材は、フッ化アルミニウム及びフッ化マグネシウムの少なくとも一方からなる耐食性被膜によって被覆されたアルミニウム表面を有している。

[0003] また、特許文献2には、基材の表面に耐食性被膜が形成されてなる真空チャンバー部材が開示されている。耐食性被膜の表面側は、アルミニウム酸化物を主体とする層であるか、又は、アルミニウム酸化物とアルミニウムフッ化物を主体とする層であり、耐食性被膜の基材側は、マグネシウムフッ化物を主体とする層であるか、又は、マグネシウムフッ化物とアルミニウム酸化物を主体とする層である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公表公報 2005年第533368号

特許文献2：日本国特許公開公報 平成11年第61410号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1、2に開示の部材は、熱履歴によって耐食性被

膜が基材から剥離しやすいという問題点を有していた。

本発明は、熱履歴を受けても耐食性被膜が基材から剥離しにくい耐食性部材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔１〕～〔５〕の通りである。

〔１〕 金属製の基材と、前記基材の表面に形成された耐食性被膜と、を備え、

前記耐食性被膜は、前記基材側から順に、フッ化マグネシウムを含有するフッ化マグネシウム層と、フッ化アルミニウムを含有するフッ化アルミニウム層と、が積層されたものであり、

前記フッ化アルミニウム層は、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第一の結晶質領域及び第二の結晶質領域を有し、

前記第一の結晶質領域は、ビーム径１０ｎｍ以上２０ｎｍ以下の電子線の照射によって得られる電子線回折像に、規則性を有する回折スポットの列が観測される領域であり、

前記第二の結晶質領域は、前記電子線の照射によって得られる電子線回折像に、複数の回折スポットが観測されるが、規則性を有する回折スポットの列は観測されない領域である耐食性部材。

[0007] 〔２〕 前記第一の結晶質領域は前記フッ化マグネシウム層に隣接又は近接して配されている〔１〕に記載の耐食性部材。

〔３〕 前記金属製の基材がアルミニウム製又はアルミニウム合金製である〔１〕又は〔２〕に記載の耐食性部材。

[0008] 〔４〕 前記フッ化マグネシウム層の厚さが０．１μｍ以上２０μｍ以下である〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の耐食性部材。

〔５〕 前記フッ化アルミニウム層の厚さが０．２μｍ以上５０μｍ以下である〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の耐食性部材。

発明の効果

[0009] 本発明に係る耐食性部材は、熱履歴を受けても耐食性被膜が基材から剥離しにくい。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る耐食性部材の構成を説明する模式的断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る耐食性部材の断面の透過型電子顕微鏡像（TEM像）である。

[図3]図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層のA部分（第一の結晶質領域）に電子線を照射して得られる電子線回折像である。

[図4]図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層のB部分（第一の結晶質領域）に電子線を照射して得られる電子線回折像である。

[図5]図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層のC部分（第一の結晶質領域）に電子線を照射して得られる電子線回折像である。

[図6]図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層のD部分（第二の結晶質領域）に電子線を照射して得られる電子線回折像である。

[図7]図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層のE部分（第二の結晶質領域）に電子線を照射して得られる電子線回折像である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0012] 本実施形態に係る耐食性部材は、図1に示すように、金属製の基材10と、基材10の表面に形成された耐食性被膜30と、を備える。この耐食性被膜30は、基材10側から順に、フッ化マグネシウム（ MgF_2 ）を含有するフッ化マグネシウム層31と、フッ化アルミニウム（ AlF_3 ）を含有するフッ化アルミニウム層32と、が積層されたものである。

[0013] また、フッ化アルミニウム層32は、図1に示すように、含有するフッ化

アルミニウムが結晶質である第一の結晶質領域 3 2 A と、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第二の結晶質領域 3 2 B と、を有する。

そして、第一の結晶質領域 3 2 A は、ビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線の照射によって得られる電子線回折像に、規則性を有する回折スポットの列が観測される領域である。また、第二の結晶質領域 3 2 B は、ビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線の照射によって得られる電子線回折像に、複数の回折スポットが観測されるが、規則性を有する回折スポットの列は観測されない領域である。

[0014] 本実施形態に係る耐食性部材の断面の T E M 像を、図 2 に示す。なお、図 1 及び図 2 は、フッ化マグネシウム層 3 1 とフッ化アルミニウム層 3 2 の積層方向に沿う平面で耐食性部材を切断した場合の断面図である。図 2 に示すように、フッ化アルミニウム層 3 2 は、第一の結晶質領域 3 2 A と第二の結晶質領域 3 2 B とを有している。図 2 の耐食性部材においては、フッ化アルミニウム層 3 2 のうちフッ化マグネシウム層 3 1 側の A 部分、B 部分、及び C 部分が第一の結晶質領域 3 2 A であり、フッ化アルミニウム層 3 2 のうち表面側の D 部分及び E 部分が第二の結晶質領域 3 2 B である。

[0015] 図 3 に示す電子線回折像は、図 2 の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層 3 2 の A 部分に上記電子線を照射して得られた電子線回折像である。同様に、図 4 ～ 7 に示す電子線回折像は、図 2 の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層 3 2 の B 部分～E 部分に上記電子線を照射して得られた電子線回折像である。

[0016] 図 3 ～ 5 の電子線回折像から分かるように、フッ化アルミニウム層 3 2 の A 部分、B 部分、及び C 部分にビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線を照射して得られる電子線回折像には、規則性を有する回折スポットの列が観測される。また、図 6、7 の電子線回折像から分かるように、フッ化アルミニウム層 3 2 の D 部分及び E 部分にビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線を照射して得られる電子線回折像には、複数の回折スポットが観測されるが、規則性を有する回折スポットの列は観測されない。

[0017] 本実施形態に係る耐食性部材は、耐食性被膜30を備えているため、腐食性の強いガスやプラズマの中でも優れた耐食性を有する。また、フッ化アルミニウム層32と基材10との間にフッ化マグネシウム層31が介在されているため、フッ化アルミニウム層32と基材10との密着性が高い。さらに、フッ化アルミニウム層32が、第一の結晶質領域32Aと第二の結晶質領域32Bとを有しているため、熱履歴を受けても耐食性被膜30が基材10から剥離しにくく且つ割れが生じにくい。例えば、昇温と降温を繰り返す熱履歴を受けても、耐食性被膜30の剥離や割れが生じにくい。その結果、本実施形態に係る耐食性部材は、熱履歴を受けても耐食性が優れているとともに、耐食性被膜30の剥離に由来するパーティクルの発生が抑制される。

[0018] このような本実施形態に係る耐食性部材は、耐食性及び耐熱性が必要とされる部材として好適であり、例えば、半導体製造装置（特に、化学蒸着法を用いた成膜装置）を構成する部材として好適である。具体例を挙げると、プラズマを発生させた状態でウェハ上に薄膜を形成する成膜装置のサセプターやシャワーヘッドとして好適である。半導体製造装置を構成する部材として本実施形態に係る耐食性部材を用いれば、パーティクルの発生が抑制されるので、高い歩留まりで半導体を製造することができる。

[0019] 以下に、本実施形態に係る耐食性部材について、さらに詳細に説明する。

〔基材〕

基材10を構成する金属は、特に限定されるものではなく、単体の金属（不可避免的不純物は含有する）であってもよいし、合金であってもよい。例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金であってもよい。

[0020] 〔フッ化マグネシウム層〕

フッ化マグネシウム層31の厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。フッ化マグネシウム層31の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以上であれば、フッ化アルミニウム層32と基材10との密着性がより高くなる。そのため、熱履歴を受けても耐食性被

膜30が基材10から剥離しにくい。また、フッ化マグネシウム層31の厚さが $20\mu\text{m}$ 以下であれば、熱履歴を受けてもフッ化マグネシウム層31に割れが生じにくい。

[0021] なお、フッ化マグネシウム層31の厚さの測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型透過電子顕微鏡（STEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）等の方法が挙げられる。例えば、透過型電子顕微鏡を用いてTEM像を得て、TEM像におけるフッ化マグネシウム層31と隣接する層との境界を画像の濃淡で確認することにより、フッ化マグネシウム層31の厚さを測定することができる。フッ化アルミニウム層32、第一の結晶質領域32A、及び第二の結晶質領域32Bの厚さも、それぞれ上記と同様の方法で測定することができる。

[0022] また、フッ化マグネシウム層31が有するフッ素、マグネシウム等の各元素の定量分析方法は、特に限定されるものではないが、例えば、エネルギー分散型X線分析（EDS分析）、電子線マイクロアナライザー分析（EPMA分析）によって分析することができる。

[0023] [フッ化アルミニウム層]

フッ化アルミニウム層32が含有するフッ化アルミニウムは、フッ化アルミニウム（ AlF_3 ）、フッ化アルミニウム水和物（ $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム（ $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ）、一部水酸基が含まれたフッ化アルミニウム水和物（ $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム（ $\text{AlF}_{3(1-x)}\text{O}_{3/2x}$ ）、及び、一部酸素が含まれたフッ化アルミニウム水和物（ $\text{AlF}_{3(1-x)}\text{O}_{3/2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）から選ばれる少なくとも一つであればよい。

[0024] フッ化アルミニウム層32の厚さは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。フッ化アルミニウム層32の厚さが上記範囲内であれば、耐食性被膜30の耐食性がより優れており且つ熱履歴を受けてもフッ化アルミニウム層32に割れが生じにく

い。フッ化アルミニウム層 3 2 の厚さの測定方法は、フッ化マグネシウム層の項に上記したとおりである。

[0025] また、フッ化アルミニウム層 3 2 が有するフッ素、アルミニウム等の各元素の定量分析方法は、特に限定されるものではないが、例えば、エネルギー分散型 X 線分析、電子線マイクロアナライザー分析（E P M A 分析）によって分析することができる。

[0026] 〔第一の結晶質領域及び第二の結晶質領域〕

第一の結晶質領域 3 2 A は、ビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線の照射によって得られる電子線回折像に、規則性を有する回折スポットの列が観測される領域であるが、「規則性を有する回折スポットの列」について以下に詳述する。すなわち、回折スポットの列の複数が、電子線回折像の中心に位置する回折スポットを点対称の対称中心として点対称図形を形成するように配されて、電子線回折像が構成されている。この回折スポットの列は、3 個以上の回折スポットが等間隔を空けて直線状に並んでなる列である。本発明における「規則性を有する回折スポットの列」とは、上記のように配された回折スポットの列を意味する。

[0027] 図 3 ～ 5 は、図 2 の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層 3 2 の A 部分、B 部分、C 部分にビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線を照射して得られる電子線回折像であるが、3 個以上の回折スポットが等間隔を空けて直線状に並んでなる列が、3 列平行に並んでいる。そして、電子線回折像の中心に位置する回折スポット（中央の列の中心に位置する回折スポット）を点対称の対称中心として、中央の列を挟む外側の 2 列を構成する各回折スポットが、点対称図形を形成するように配されている。よって、フッ化アルミニウム層 3 2 の A 部分、B 部分、C 部分は、第一の結晶質領域 3 2 A である。

[0028] 第二の結晶質領域 3 2 B は、ビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線の照射によって得られる電子線回折像に、複数の回折スポットが観測されるが、第一の結晶質領域 3 2 A のような規則性を有する回折スポットの列は観

測されない領域である。

図 6、7 は、図 2 の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層 3 2 の D 部分及び E 部分にビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線を照射して得られる電子線回折像であるが、複数の回折スポットが観測されているものの、規則性を有する回折スポットの列は観測されていない。よって、フッ化アルミニウム層 3 2 の D 部分及び E 部分は、第二の結晶質領域 3 2 B である。

[0029] 上記のような点対称図形が電子線回折像に観測されるということは、電子線のビーム径に応じたエリア内に、単結晶又は同一方向に配列した複数の結晶からなる多結晶が存在することを意味する。これに対して、電子線回折像に複数の回折スポットが観測されても、上記のような点対称図形が観測されない場合は、電子線のビーム径に応じたエリア内に、異なる方向に配列した複数の結晶からなる多結晶が存在することを意味する。

[0030] つまり、第一の結晶質領域 3 2 A には、単結晶又は同一方向に配列した複数の結晶からなる多結晶が存在し、第二の結晶質領域 3 2 B には、異なる方向に配列した複数の結晶からなる多結晶が存在することを意味する。

第一の結晶質領域 3 2 A 及び第二の結晶質領域 3 2 B の分析方法は、ビーム径 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下の電子線を照射して電子線回折像を得ることができる方法であれば、特に限定されるものではない。電子線の照射条件としては、株式会社日立ハイテク製の透過型電子顕微鏡 H F - 2 2 0 0 を用いた加速電圧 2 3 0 k V での照射が挙げられる。

[0031] 第一の結晶質領域 3 2 A 及び第二の結晶質領域 3 2 B は、いずれも層状をなしていてもよく、フッ化アルミニウム層 3 2 内において積層されていてもよい。あるいは、第一の結晶質領域 3 2 A 及び第二の結晶質領域 3 2 B の一方が塊状をなして、他方の中に分散していてもよい（すなわち、フッ化アルミニウム層 3 2 は、第一の結晶質領域 3 2 A 及び第二の結晶質領域 3 2 B による海島構造をなしていてもよい）。

ただし、第一の結晶質領域 3 2 A は、フッ化マグネシウム層 3 1 に隣接又は近接して配されていることが好ましい。このような構成であれば、フッ化

マグネシウム層 3 1 とフッ化アルミニウム層 3 2 との密着性がより高くなる。

[0032] フッ化アルミニウム層 3 2 の厚さに対する第一の結晶質領域 3 2 A の厚さ（積層方向の長さ）の比率は、5 % 以上 9 5 % 以下であることが好ましく、1 0 % 以上 9 0 % 以下であることがより好ましく、1 5 % 以上 8 0 % 以下であることがさらに好ましい。このような構成であれば、フッ化マグネシウム層 3 1 とフッ化アルミニウム層 3 2 との密着性がより高くなる。第一の結晶質領域 3 2 A の厚さの測定方法は、フッ化マグネシウム層の項に上記したとおりである。

[0033] なお、第一の結晶質領域 3 2 A 及び第二の結晶質領域 3 2 B は、含有するフッ化アルミニウムの少なくとも一部が結晶質であればよく、全部が結晶質である必要はない。また、この結晶質は、結晶方位が揃っており且つ長辺が 3 0 0 n m 以上である結晶ユニットを有することが好ましい。長辺が 3 0 0 n m 以上であれば、フッ化マグネシウム層 3 1 とフッ化アルミニウム層 3 2 との密着性がより高くなる。この結晶ユニットは、単結晶であってもよいし、多結晶であってもよい。

[0034] 〔耐食性部材の製造方法〕

本実施形態に係る耐食性部材を製造する方法は特に限定されるものではないが、一例を挙げると、マグネシウムを含有するアルミニウム合金製の基材の表面上に、蒸着等の方法によりフッ化アルミニウム層を形成した後に熱処理する方法が挙げられる。熱処理前のフッ化アルミニウム層は、結晶質のフッ化アルミニウムを含有しているが、含有する結晶質は全て第二の結晶質領域の結晶質に相当するものであり、第一の結晶質領域の結晶質に相当する結晶質は含有していない。

[0035] そこに、フッ素ガス雰囲気等の雰囲気中で熱処理を施すと、基材とフッ化アルミニウム層の間にフッ化マグネシウム層が形成されるとともに、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域が形成され、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域と第二の結晶質領域が共存した状態となる。

[0036] 熱処理時の保持温度は、好ましくは200℃以上500℃以下であって、より好ましくは300℃以上475℃以下であって、さらに好ましくは350℃以上450℃以下である。熱処理時の保持温度が200℃以上であれば、フッ化マグネシウム層が形成しやすい。また、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域が形成されやすい。熱処理時の保持温度が500℃以下であれば、フッ化アルミニウム層にクラックが発生しにくい。

熱処理時の保持時間は、好ましくは1時間以上250時間以下であって、より好ましくは3時間以上150時間以下であって、さらに好ましくは5時間以上100時間以下である。熱処理時の保持時間が1時間以上であれば、フッ化マグネシウム層が形成されやすい。また、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域が形成されやすい。熱処理時の保持時間が250時間以下であれば、生産性が良好となりやすい。

実施例

[0037] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔実施例1〕

基材に対してまず前処理を行い、その後に真空蒸着を行って基材の表面上にフッ化アルミニウム層を形成した。その後に熱処理を行うことにより、基材とフッ化アルミニウム層の間にフッ化マグネシウム層を形成するとともに、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域を形成して、耐食性部材を得た。

[0038] 基材を構成する金属は、マグネシウムを2.55質量%含有するアルミニウム合金A5052である。また、基材は、縦50mm、横30mm、厚さ3mmの板状である。

基材に対する前処理は、次のように行った。まず、ホウ酸ナトリウム、炭酸塩、リン酸塩、界面活性剤を含有するアルカリ性脱脂液であるUクリーナーUA68（上村工業株式会社製）50gを水1Lに溶かし温度を50℃としたものを脱脂液とし、この脱脂液中に基材を10分間浸漬させて脱脂を行い、純水にて洗浄した。

[0039] 次に、エスクリンAL-5000（佐々木化学薬品株式会社製）500gを70℃に加熱したものをエッチング液とし、このエッチング液中に、上記脱脂した基材を1分間浸漬させてエッチングを行い、純水にて洗浄した。

その後、硝酸を含有するスマットクリーン（ライキ株式会社製）200gを水400gに溶かし温度を25℃としたものをスマット除去液とし、このスマット除去液中に、上記エッチングした基材を30秒間浸漬させてスマット除去を行い、純水にて洗浄した。そして、上記スマット除去した基材を真空乾燥させて、前処理を完了した。

[0040] フッ化アルミニウム層を形成する際の真空蒸着の条件は、次のとおりである。まず、前処理を施した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 3×10^{-4} Paとなるまで真空チャンバー内を排気した。蒸着材料としてフッ化アルミニウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、前処理を施した基材上に厚さ1.1μmのフッ化アルミニウム層を形成した。このときの電子ビームの投入電力は、5kVの加速電圧で40mA程度であり、蒸着時の真空度は 7×10^{-4} Pa、処理時間は120secとした。このフッ化アルミニウム層は、第一の結晶質領域を有しておらず、第二の結晶質領域のみを有している。

[0041] 熱処理の条件は、次のとおりである。フッ化アルミニウム層を形成した基材を、20体積%のフッ素ガスと80体積%の窒素ガスの混合ガス雰囲気中で450℃に加熱し、50時間熱処理を施した。この熱処理により、基材とフッ化アルミニウム層の間に厚さ0.5μmのフッ化マグネシウム層が形成されるとともに、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域が形成され、フッ化アルミニウム層は第一の結晶質領域と第二の結晶質領域が共存する状態となった。フッ化アルミニウム層の厚さは、熱処理後も1.1μmであった。また、フッ化アルミニウム層の厚さに対する第一の結晶質領域の厚さ（積層方向の長さ）の比率は、60%であった。

[0042] 形成されたフッ化マグネシウム層及びフッ化アルミニウム層に存在するマグネシウム、アルミニウム等の各元素は、エネルギー分散型X線分析により

分析した。詳述すると、イオンスライサーで厚さ40nm以上100nm以下に加工したサンプルに対して、加速電圧200kVにて各層の点分析を行って、マグネシウム、アルミニウム等の各元素の分析を行った。

[0043] フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域及び第二の結晶質領域が存在することは、電子線回折法により確認した。詳述すると、イオンスライサーで厚さ40nm以上100nm以下に加工したサンプルに対して、ビーム径10nm以上20nm以下の電子線を照射し、TEMにて電子線回折像を得た。第一の結晶質領域、第二の結晶質領域の電子線回折像を、それぞれ図3～7に示す。

[0044] 図3に示す電子線回折像は、図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層32のA部分に上記電子線を照射して得られた電子線回折像であるが、このA部分は、フッ化アルミニウム層32の厚さに対して基材10側から13%の厚さに対応する積層方向位置の部分である。図4～7に示す電子線回折像は、図2の耐食性部材が有するフッ化アルミニウム層32のB部分～E部分に上記電子線を照射して得られた電子線回折像であるが、A部分の場合と同様に、B部分は29%、C部分は44%、D部分は72%、E部分は92%の厚さに対応する積層方向位置の部分である。

[0045] 得られた実施例1の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。加熱試験の条件は、窒素ガス雰囲気中で350℃で300min保持した後に室温まで自然冷却するという工程を1サイクルとして、これを10サイクル行うというものである。

[0046] 加熱試験が終了したら、耐食性部材の耐食性被膜を走査型電子顕微鏡で観察し、剥離の程度を評価した。結果を表1に示す。表1においては、耐食性被膜のうち剥離した部分の面積が耐食性被膜の面積の1%未満であった場合は「SA」、1%以上5%未満であった場合は「A」、5%以上30%未満であった場合は「B」、30%以上であった場合は「C」で示してある。

[0047]

[表1]

	アルミニウム合金	フッ化マグネシウム 層の厚さ(μm)	フッ化アルミニウム層				耐食性被膜の 剥離の程度
			厚さ(μm)	第一の結晶質領域	第二の結晶質領域	第一の結晶質領域の厚さ(%)*	
実施例1	A5052	0.5	1.1	有	有	60	SA
実施例2	A6061	0.5	1.1	有	有	60	SA
実施例3	A5052	0.5	37	有	有	15	A
実施例4	A5052	0.5	0.4	有	有	90	A
実施例5	A5052	8	1.1	有	有	95	A
実施例6	A5052	0.2	1.1	有	有	45	SA
比較例1	A5052	—	1.1	無	有	—	C
比較例2	A5052	0.5	1.1	無	有	—	B
比較例3	A6061	—	1.1	無	有	—	C
比較例4	A6061	0.5	1.1	無	有	—	B

*)フッ化アルミニウム層の厚さに対する第一の結晶質領域の厚さの比率

[0048] [実施例2]

基材を構成する金属を、マグネシウムを1.02質量%含有するアルミニウム合金A6061とした点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

〔実施例3〕

前処理を施した基材にフッ化アルミニウム層を形成する際の真空蒸着の処理時間を70minとした点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0049] 〔実施例4〕

前処理を施した基材にフッ化アルミニウム層を形成する際の真空蒸着の処理時間を45secとした点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

〔実施例5〕

熱処理の条件を保持温度470℃、保持時間200時間とする点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0050] 〔実施例6〕

熱処理の条件を保持温度400℃、保持時間20時間とする点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

〔比較例1〕

前処理を施した基材にフッ化アルミニウム層を形成する際の真空蒸着の条件を後述するように変更した点と、基材の表面上にフッ化アルミニウム層を形成した後に熱処理を行わない点を除いては、実施例1と同様にして耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0051] 熱処理を行わなかったため、比較例1の耐食性部材は、フッ化マグネシウム層を有していない。また、熱処理を行わなかったため、比較例1の耐食性部材は、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域を有しておらず、フッ化アルミニウム層は第二の結晶質領域のみからなる。

[0052] 比較例 1 における真空蒸着の条件は、次のとおりである。まず、前処理を施した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 2×10^{-4} Pa となるまで真空チャンバー内を排気した。その後、前処理を施した基材を 400°C に加熱した。蒸着材料としてフッ化アルミニウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、前処理を施した基材上に厚さ $1.1 \mu\text{m}$ のフッ化アルミニウム層を形成した。このときの電子ビームの投入電力は、 5 kV の加速電圧で 40 mA 程度であり、蒸着時の真空度は 5×10^{-4} Pa、処理時間は 120 sec とした。

[0053] [比較例 2]

基材に対してまず前処理を行い、その後、後述のように真空蒸着を行って基材の表面上にフッ化マグネシウム層を形成し、さらに真空蒸着を行ってフッ化マグネシウム層の上にフッ化アルミニウム層を形成して、耐食性部材を得た。基材を構成する金属の種類と基材に対する前処理の内容は、実施例 1 と同様である。

[0054] フッ化マグネシウム層を形成する際の真空蒸着の条件は、次のとおりである。まず、前処理を施した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 2×10^{-4} Pa となるまで真空チャンバー内を排気した。その後、前処理を施した基材を 380°C に加熱した。蒸着材料としてフッ化マグネシウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、前処理を施した基材上に厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のフッ化マグネシウム層を形成した。このときの電子ビームの投入電力は、 5 kV の加速電圧で 40 mA 程度であり、蒸着時の真空度は 5×10^{-4} Pa とした。

[0055] フッ化アルミニウム層を形成する際の真空蒸着の条件は、次のとおりである。まず、フッ化マグネシウム層を形成した基材を真空チャンバー内に設置した後に、真空度が 2×10^{-4} Pa となるまで真空チャンバー内を排気した。その後、フッ化マグネシウム層を形成した基材を 400°C に加熱した。蒸着材料としてフッ化アルミニウム焼結体材料を用い、この焼結体材料に電子ビームを照射し、シャッターを開け、 400°C に加熱した基材のフッ化マグネ

シウム層上に厚さ $1.1 \mu\text{m}$ のフッ化アルミニウム層を形成した。このときの電子ビームの投入電力は、 5 kV の加速電圧で 40 mA 程度であり、蒸着時の真空度は $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とした。

得られた比較例 2 の耐食性部材は、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域を有しておらず、フッ化アルミニウム層は第二の結晶質領域のみからなる。得られた比較例 2 の耐食性部材について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0056] 〔比較例 3〕

基材を構成する金属を、マグネシウムを 1.02 質量%含有するアルミニウム合金 A6061 とした点を除いては、比較例 1 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

基材を構成する金属を、マグネシウムを 1.02 質量%含有するアルミニウム合金 A6061 とした点を除いては、比較例 2 と同様に耐食性部材を製造し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0057] 表 1 から分かるように、実施例 1 ～ 6 の耐食性部材は、加熱試験による熱履歴を受けても耐食性被膜の剥離がほとんど生じなかった。

これに対して、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域を有していない比較例 2、4 の耐食性部材は、昇温と降温を繰り返す加熱試験により耐食性被膜の剥離が生じた。また、フッ化アルミニウム層に第一の結晶質領域を有しておらず且つフッ化マグネシウム層も有していない比較例 1、3 の耐食性部材は、昇温と降温を繰り返す加熱試験により耐食性被膜の剥離が生じ、比較例 2、4 の耐食性部材よりも剥離の程度が大きかった。

符号の説明

- [0058] 10・・・基材
 30・・・耐食性被膜
 31・・・フッ化マグネシウム層
 32・・・フッ化アルミニウム層

3 2 A . . . 第一の結晶質領域

3 2 B . . . 第二の結晶質領域

請求の範囲

- [請求項1] 金属製の基材と、前記基材の表面に形成された耐食性被膜と、を備え、
- 前記耐食性被膜は、前記基材側から順に、フッ化マグネシウムを含有するフッ化マグネシウム層と、フッ化アルミニウムを含有するフッ化アルミニウム層と、が積層されたものであり、
- 前記フッ化アルミニウム層は、含有するフッ化アルミニウムが結晶質である第一の結晶質領域及び第二の結晶質領域を有し、
- 前記第一の結晶質領域は、ビーム径10nm以上20nm以下の電子線の照射によって得られる電子線回折像に、規則性を有する回折スポットの列が観測される領域であり、
- 前記第二の結晶質領域は、前記電子線の照射によって得られる電子線回折像に、複数の回折スポットが観測されるが、規則性を有する回折スポットの列は観測されない領域である耐食性部材。
- [請求項2] 前記第一の結晶質領域は前記フッ化マグネシウム層に隣接又は近接して配されている請求項1に記載の耐食性部材。
- [請求項3] 前記金属製の基材がアルミニウム製又はアルミニウム合金製である請求項1又は請求項2に記載の耐食性部材。
- [請求項4] 前記フッ化マグネシウム層の厚さが0.1μm以上20μm以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の耐食性部材。
- [請求項5] 前記フッ化アルミニウム層の厚さが0.2μm以上50μm以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の耐食性部材。