

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A1またはA1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、A1またはA1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、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施し、陽極酸化皮膜を形成することによりA1またはA1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A1またはA1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A1またはA1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変化部を有していてもよく、また非連続的変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_3CuMg_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_3Mn 、 Al_4Mn 、 $AlMn$ 、 $Al_{12}Mn$ 、 $Al_{12}Fe_3Si$ 、 $Al_{12}Mn_3Si$ 、 Al_3Mn_2Si 等があり、析出物は主として Al_3Mn 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_3Mg_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_3Mg_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っても良く、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、 $0.05\mu\text{m}$ 以上形成することが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 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 $50\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。即ち、皮膜厚さが $50\mu\text{m}$ 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、或いはギ酸やしゅ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、しゅう酸を $1\text{g}/\text{リットル}$ 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、しゅう酸、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。これに対してしゅ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、 $-\text{CO}_2$, $-\text{C}_2\text{O}_4$, $-\text{COOH}$ 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_3PO_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_2PHO_3 ， $AlPO_4$ 等のPを含む化合物〔その他、 $-PO_4$ ， $-HPO_4$ ， $-H_2PO_4$ ， $-HPHO_3$ 等の $P_xO_yH_z$ 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： $(NH_4)_2B_4O_7$ ， 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 ， $(NH_4)_2B_4O_7$ 等のBを含む化合物〔その他、 $-BO_3$ ， $-B_4O_7$ 等 $B_xO_yH_z$ 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、しゅう酸、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

発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 $10\ \mu\text{m}$ 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 $6\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 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 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 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 $15\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 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 $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 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 $1\ ^\circ\text{C}/\text{s e c}$ 以上が好ましく、 $10\ ^\circ\text{C}/\text{s e c}$ 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。

このよう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A1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充分である。

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充分である。

実施例4

しゅう酸溶液を電解液とし第4表に示す各種A1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N o. 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N o. 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	a	30	○	○
	2		2	b	0.2	○	○
	3	#1000系	3	c	5	○	○
	4	#6000系	2	d	35	○	○
	5		5	e	0.8	○	○
比 較 例	6		2	f	60	△	○
	7	#1000系	1	g	0.03	×	×
	8	#5000系	1	h	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 μ m以上 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	プラスマ 照射試験
		層数	ポア径 (nm) 表面側/基材側		/により、層による違いを表す					
本 発 明 例	1	2	20/100	$\text{H}_3\text{PO}_4 / (\text{COOH})_2$	4%P/0.015%C		陽極 酸化	4	○	○
	2	2	20/100	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} / (\text{COOH})_2 + \text{HF}$	4%P+0.02%F/ 2%C+0.02%F			3	◎	○
	3	3	50/30/70	$(\text{COOH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2%C+0.03%S			0.1	◎	○
	4	2	10/120	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / (\text{COOH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	4%S+0.02%P/ 1.8%C+0.02%P			3	◎	○
	5	3	15/40/150	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3%P+0.025%N			30	◎	◎
	6	5	30/50/80/ 200	$\text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{COOH})_2$	4%P+0.03%C			1.5	◎	○
比 較 例	7	6	20/120/20/ 120/20/180	$(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2%C+0.2%S		-	35	○	◎
	8	6	20/120/20/ 120/20/180	$(\text{COOH})_2 + \text{HNO}_3$	2%C+0.04%N			5	◎	◎
	9	2	5/10	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3%S+0.025%B			0.2	◎	○
	10	1	5	$(\text{COOH})_2$	2%C			30	△	△
	11	-	-	-	-			-	×	×
	12	2	10/50	H_3PO_4	3%P			0.03	×	×
		2	80/15	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3%P+0.1%S		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充分である。

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	プラス マ照射 試験
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	◎	◎
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N o. 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N o. 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A1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	ブラズ マ照射 試験
1	#5000系	2	a	(COOH) ₂ +HF	1.5%C+0.03%F	陽 極 酸 化	17	◎	◎
2		3	b	H ₃ PO ₄ +HF	3%P+0.02%F		0.1	○	○
3		3	b	H ₃ PO ₄ +HNO ₃	3%P+0.02%N		0.09	◎	○
4	#6000系	2	c	H ₂ SO ₄ +(COOH) ₂ / H ₃ PO ₄ +(COOH) ₂	5%S+0.02%C/ 2%P+0.02%C		30	◎	◎
5		4	d	(COOH) ₂ +H ₂ SO ₄	1.5%C+0.04%S		3	◎	○
6		5	e	(COOH) ₂ +H ₃ BO ₃	1.5%C+0.05%B		40	◎	◎
7		2	f	(COOH) ₂	3%P		60	△	△
8	#5000系	1	g	(COOH) ₂	1.5%C		0.02	×	×
9		-	-	-	-	-	-	×	×

*構造：各層の孔径

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A1合金板を用いて試験片とした。各種A1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℃/秒で鑄造した。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Al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	しょう酸 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	しょう酸 10 g/l	20/50/100	○	○
	6		E	しょう酸 60 g/l	20/60/40/80	○	○
	7	3000系	F	しょう酸 30 g/l	40/20/100	○	○
	8	6000系	B	しょう酸 30 g/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	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	しゅう酸 15 g/l 硫酸 15 g/l	10／85	◎	○
	2	2000系	B	しゅう酸 30 g/l りん酸 30 g/l	25／120	◎	○
	3	5000系	C	しゅう酸 50 g/l	30／60／80	○	○
	4		A	しゅう酸 10 g/l 硝酸ナトリウム 50 g/l ／しゅう酸 1 g/l 亜りん酸 50 g/l	10／120	◎	○
	5	6000系	D	しゅう酸 10 g/l りん酸 5 g/l	20／60／90	◎	○
	6		E	しゅう酸 60 g/l 硫酸 10 g/l	10／30／40／80	◎	○
	7	3000系	F	しゅう酸 30 g/l ほう酸アンモニウム 5g/l	45／30／100	○	○
	8	6000系	B	しゅう酸 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	しゅう酸 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	0.05 - B	陽極酸化	○	○
	2		5(15) - S / 5(30) - O	0.1 - F		○	○
	3	#6000系	15(20) - S	0.05 - B		○	○
	4		傾斜層 - O	0.15 - F		○	○
	5		10(15) - S / 5(40) - S O	0.15 - B		○	○
	6		5(30) - O	0.1 - P		○	○
	7	#5000系	15(10) - S / 5(10) - O / 5(70) - O	0.1 - B		○	○
	8		25(20) - S O	0.2 - B		○	○
9	-		0.05 - B	△	×		
比 較 例	10	#6000系	-	-	-	×	×
	11	#1000系	2(120) - P / 10(20) - S	-	陽極酸化	×	△
	12		50(10) - S	-		×	△

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、かっこ内の数字はポア径 (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A1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十分である。

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 1 7 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 1 8 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	1 1 / 0.5	垂直	×	△	比 較 例
19	#2000系	6 / 3.0	3 / 4.0	垂直	×	△	
20	#5000系	1 1 / 3.0	7 / 3.0	垂直	×	×	
21		1 1 / 4.0	1 0 / 1.5	垂直	×	×	
22	#6000系	1 1 / 2.0	1 1 / 2.0	垂直	×	×	
23		1 2 / 1.0	3 / 0.8	垂直	△	×	
24		1 5 / 0.8	1 2 / 0.8	垂直	×	×	
25	#7000系	1 2 / 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
なくとも一方が不充分である。

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A1または
A1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A1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変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変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 μm 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



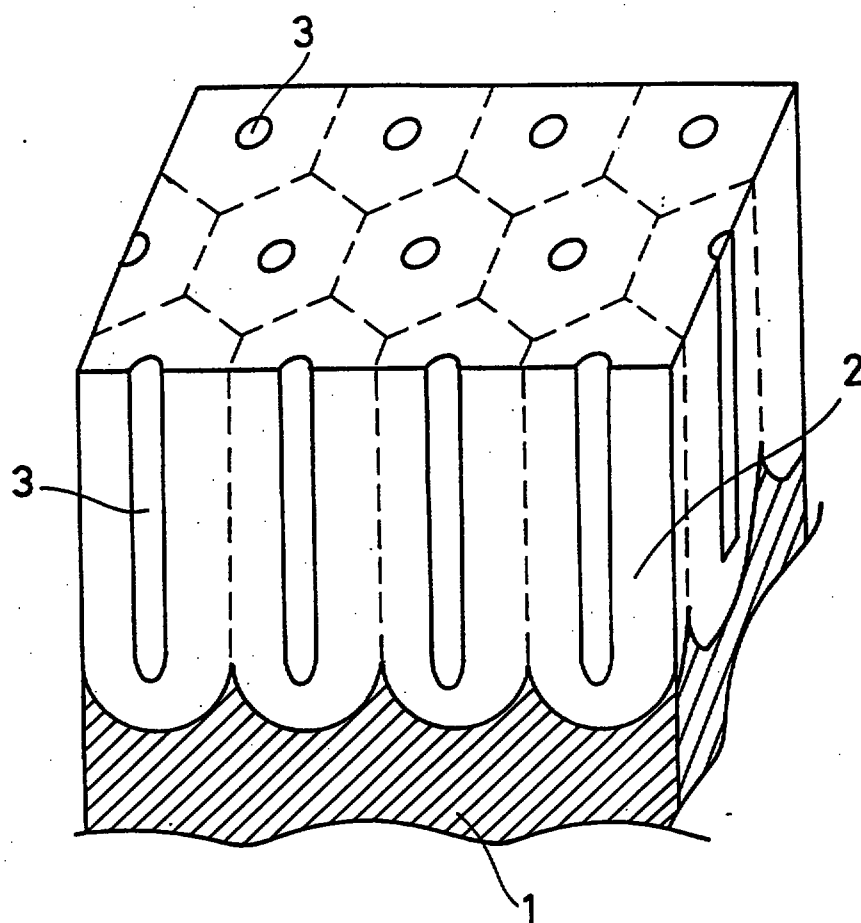
た真空チャンバ部材用材料。

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。

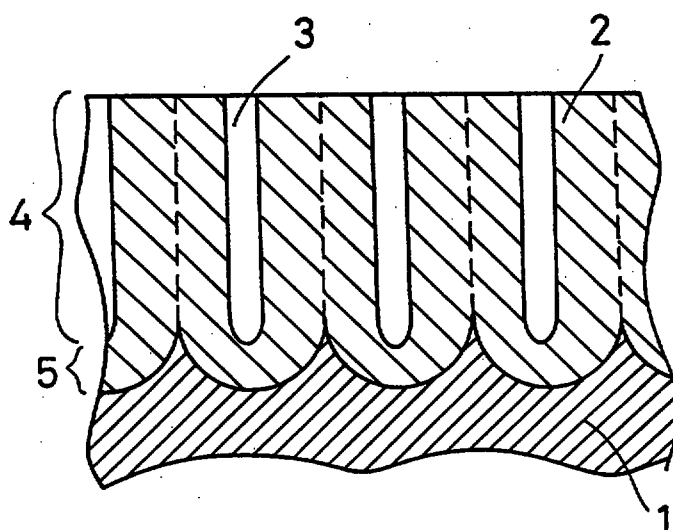
26. A1合金からなり、晶出物及び析出物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であると共に、上記晶出物及び析出物が、部材表面中最大面積を有する部材表面に対して平行に配列されてなることを特徴とする耐ガス腐食性及び耐プラズマ性に優れた真空チャンバ部材用材料。

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。

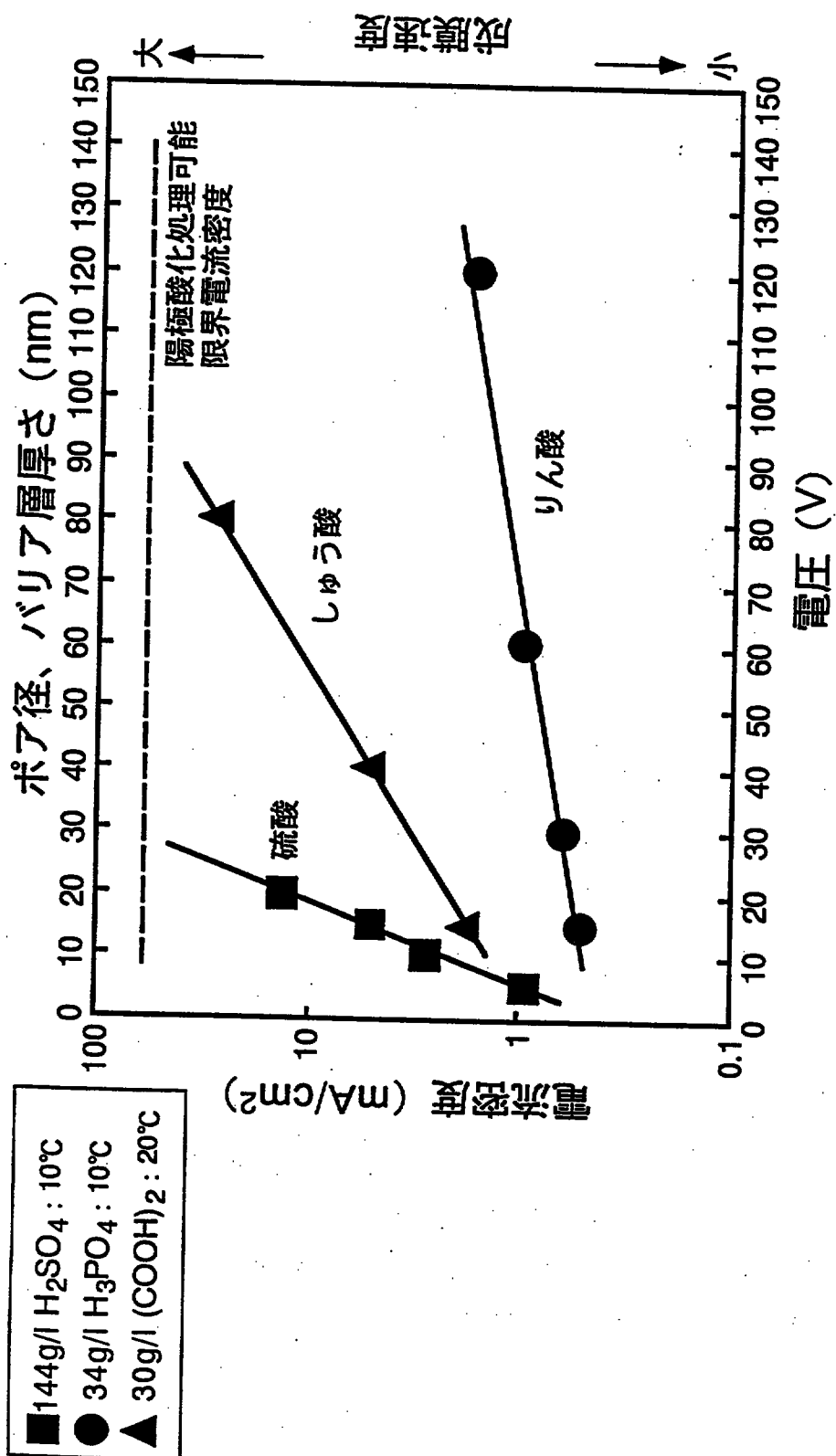
第1図



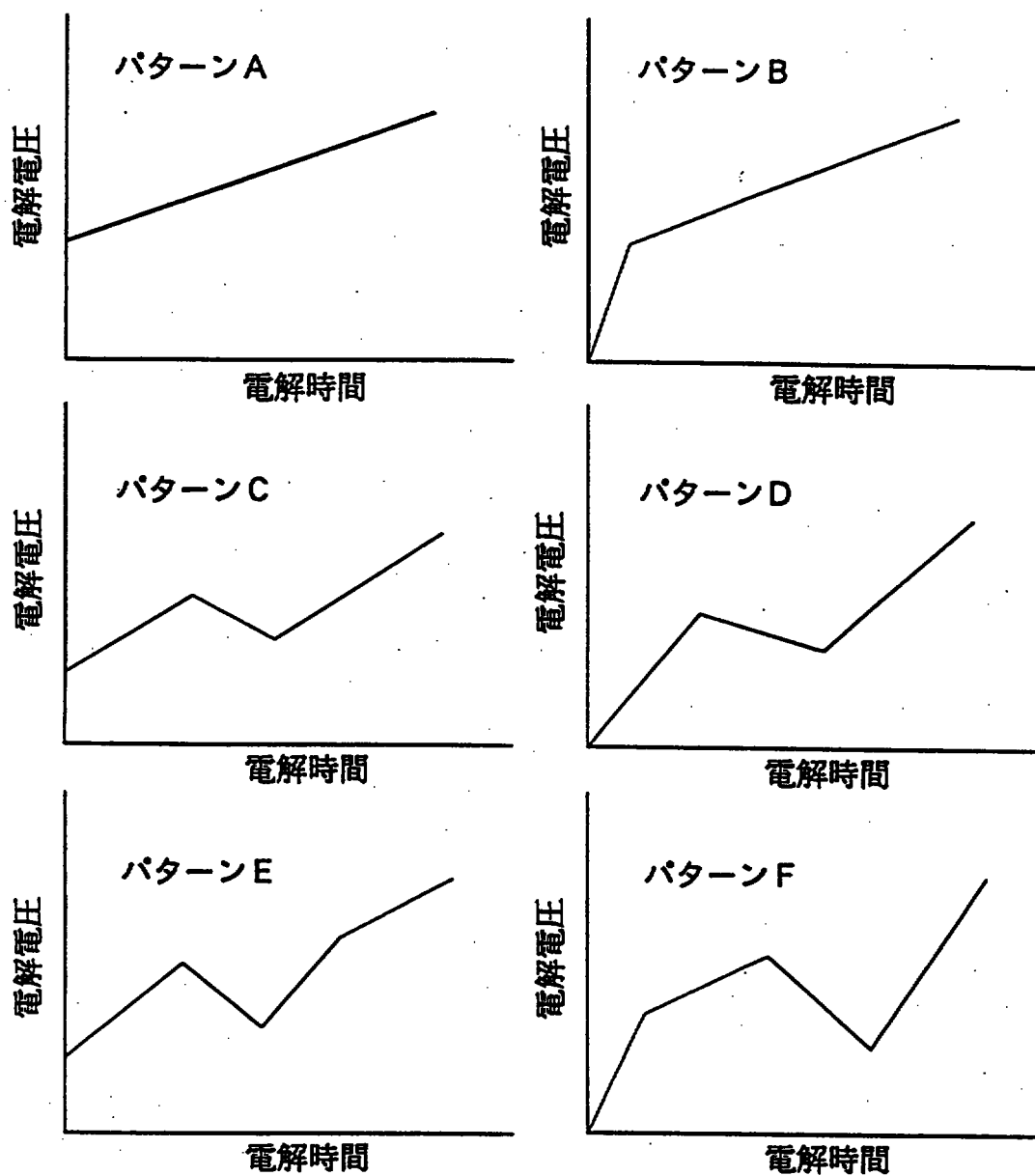
第2図



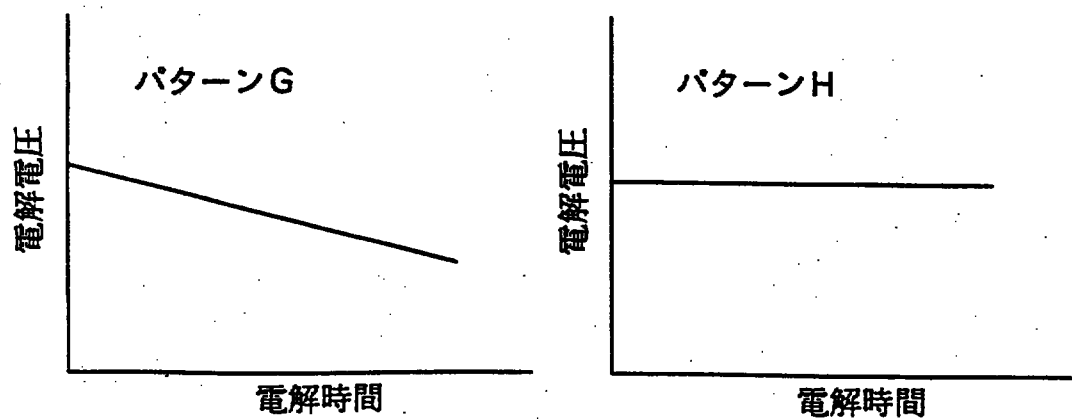
第3図



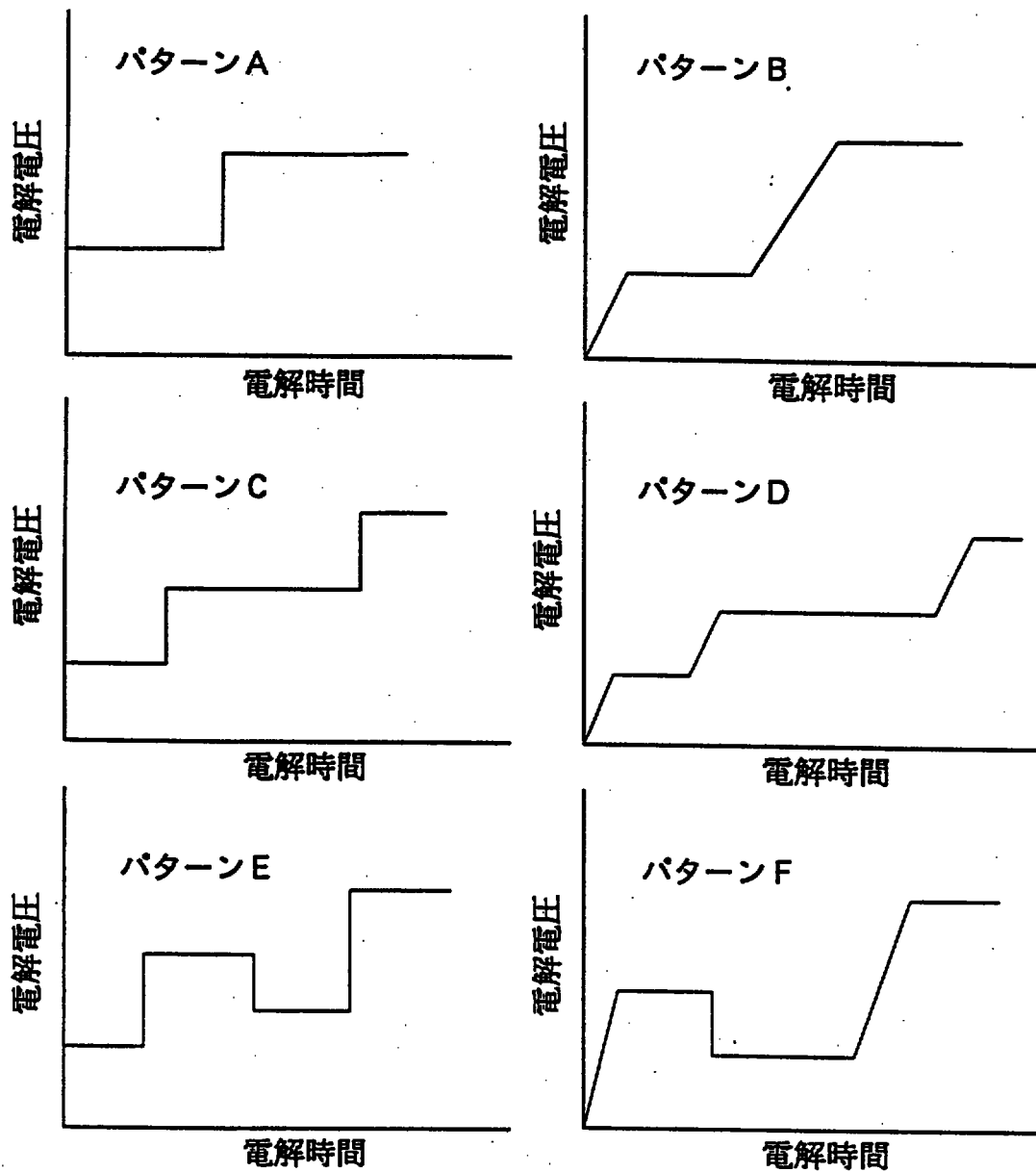
第4図



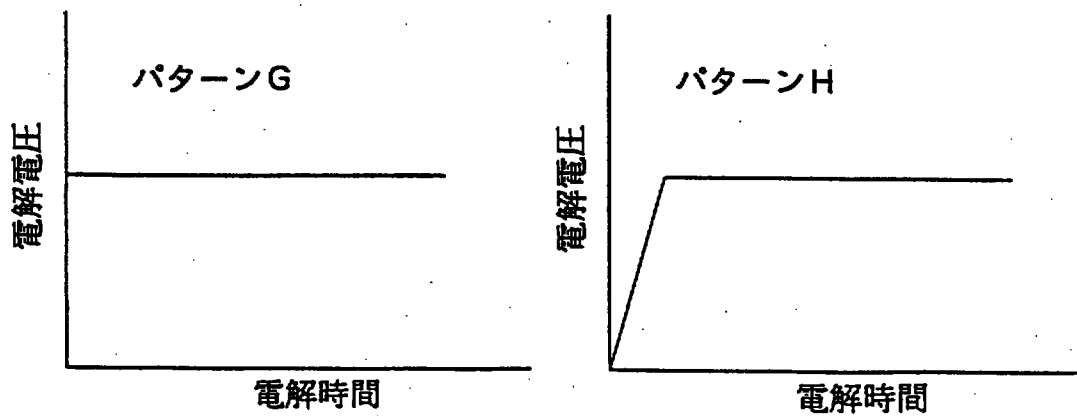
第5図



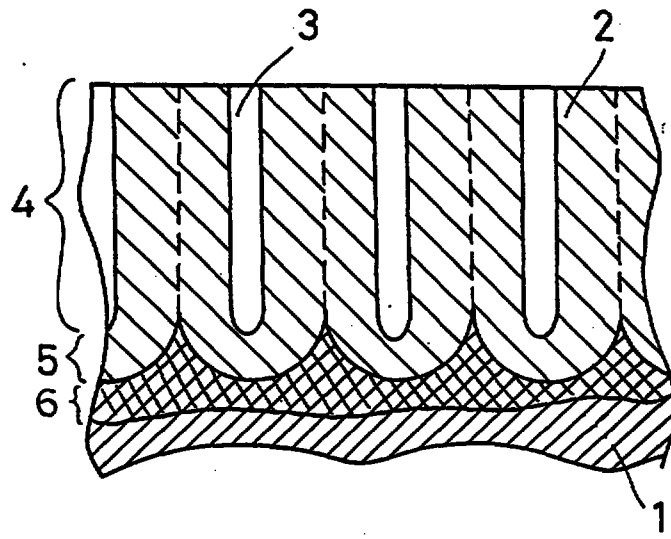
第6図



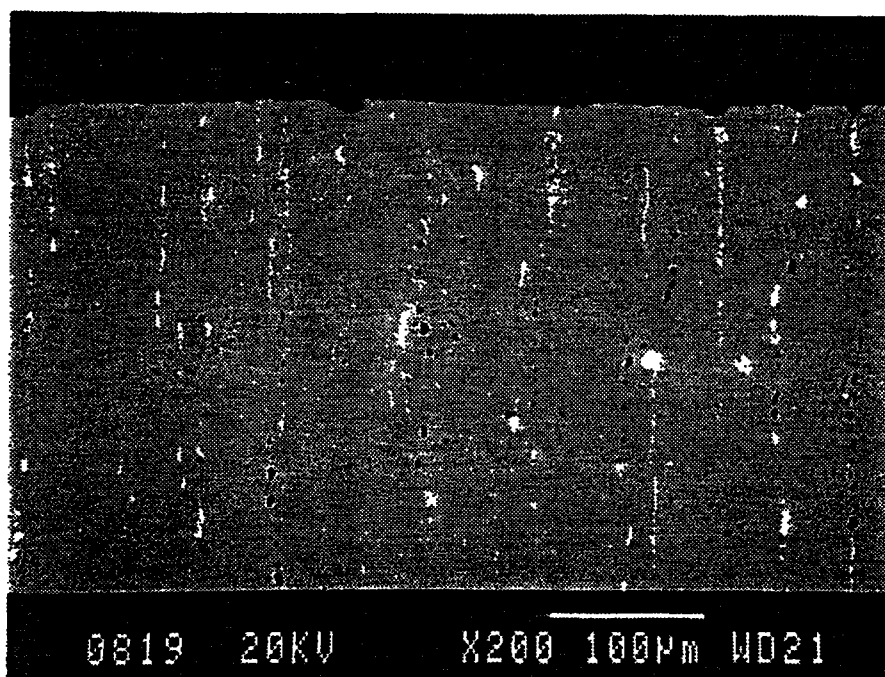
第7図



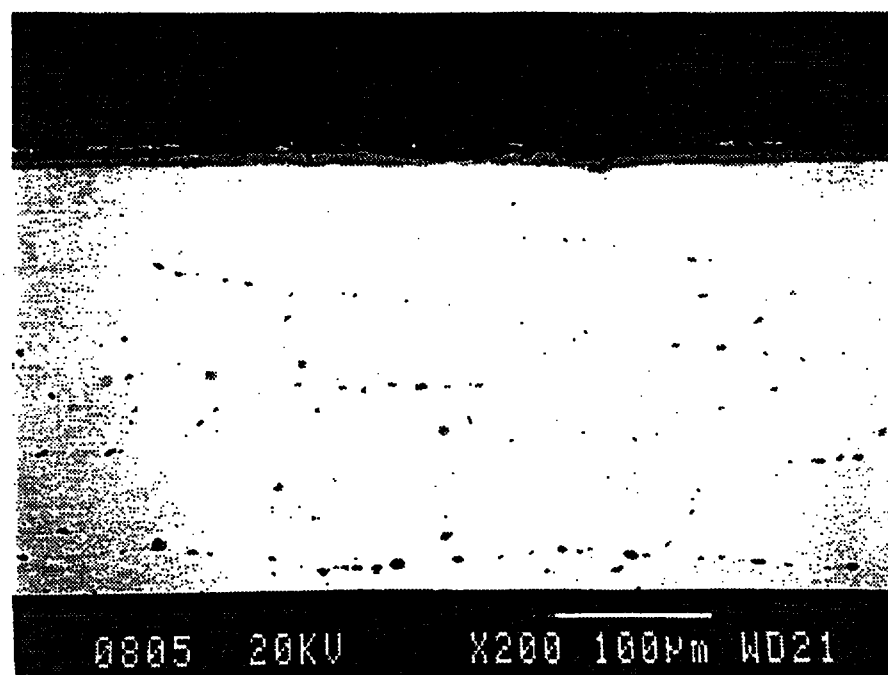
第8図



第9図



第10図



TITLE OF THE INVENTION

VACUUM CHAMBER MADE OF ALUMINUM OR ITS ALLOYS,
AND SURFACE TREATMENT AND MATERIAL FOR THE
VACUUM CHAMBER

5

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a vacuum chamber and
chamber parts made of aluminum or its alloys used for a chemical
vapor deposition device, a physical vapor deposition device, a dry
10 etching device, and the like. The vacuum chamber and chamber
parts exhibit excellent corrosion resistance to a corrosive gas or
plasma introduced into the chamber. The present invention also
relates to a surface treatment and material for the vacuum chamber
and chamber parts.

15

BACKGROUND OF THE INVENTION

A vacuum chamber and chamber parts used for a chemical
vapor deposition device, a physical vapor deposition device, a dry
etching device, and the like are required to have corrosion
20 resistance to a corrosive gas (hereinafter, referred to as gas
corrosion resistance or resistance to gas corrosion), because a
corrosive gas containing halogen elements such as chlorine,
fluorine, bromine and the like are introduced into the chamber as a
reactive gas, an etching gas, and a cleaning gas. In addition to the
25 corrosive gas introduction, halogen-based plasma is generated in

the chamber in many cases. Therefore, the vacuum chamber and chamber parts are also required to have corrosion resistance to plasma (hereinafter, referred to as plasma resistance).

To satisfy such requirements, conventionally, a vacuum
5 chamber has been mainly made of stainless steel. However, a vacuum chamber made of stainless steel is heavy in weight, and therefore, requires large-scale foundation to construct on which it is installed. In addition, a vacuum chamber made of stainless steel does not have sufficient thermal conductivity, and therefore, much
10 time is required for baking operation. There is also a problem that heavy metal such as chromium and nickel, which is alloy component of stainless steel, is released into the atmosphere during operation, resulting in spoiling the products treated in the vacuum chamber. Under such circumstances, studies have been conducted to develop
15 a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or its alloy which is lighter in weight than those made of stainless steel and is excellent in thermal conductivity without problem heavy metal contamination.

However, without being subjected to surface treatment, a
20 surface of aluminum or its alloy is not always excellent in resistance to gas corrosion and plasma. To give resistance to gas corrosion and plasma, any surface treatment is necessary. For this purpose, various studies have been conducted. For example, Japanese Patent Publication No. 5-53870 discloses a vacuum
25 chamber which uses aluminum or its alloy whose surface is

anodized to form an anodic oxide coating, thereby increasing gas corrosion resistance. However, no prior art, including the invention disclosed in Japanese Examined Patent Publication No. 5-53870, provides an anodic oxide coating which sufficiently serves
5 as a protective coating against a corrosive gas and plasma. If an anodic oxide coating or a base material is corroded and damaged, products by the corrosion come out therefrom in a particle form. If a vacuum chamber or chamber part having such a coating layer or a base material is used in, for example, a semiconductor
10 manufacturing, defective products may be produced. Accordingly, there has been a demand for improvement.

Japanese Patent publication No. 5-53871 discloses that an ion plating method is employed to form a coating (made of, for example, TiN, TiC, and the like) excellent in corrosion resistance on
15 the surface of a vacuum chamber made of aluminum or its alloy. However, if the coating is formed by the vapor phase synthesis method such as ion plating, problems arise that the obtained coating has small density and high cost is required for treatment. Japanese Patent Publication No. 5-53872 discloses an ion-
20 implantation method. This method, however, is not adequate for treating a vacuum chamber or chamber part with a complicated form, and in addition, requires high cost for treatment as well as an ion plating method.

The present invention has been conducted to solve the
25 above-described problems, and the first objective thereof is to

provide a vacuum chamber or chamber part made of aluminum or its alloys excellent in resistance to gas corrosion and plasma by an economical anodizing method.

The second objective of the present invention is to provide
5 a method for treating a surface the vacuum chamber and chamber parts.

The third objective of the present invention is to provide material used for producing the vacuum chamber and chamber parts.

10

SUMMARY OF THE INVENTION

To achieve the first objective, the present invention is directed to a vacuum chamber made of aluminum or its alloys comprising an anodic oxide coating including a porous layer having
15 a number of pores and a barrier layer without pores (see FIG.1 and FIG. 2). Each of pores has an opening on a surface, and its diameter is smaller at the top of the porous layer than at a bottom thereof. The thickness of the barrier layer is determined in accordance with a pore diameter in the porous layer which is formed
20 immediately above the barrier layer. A barrier layer also can be formed by non-porous type anodizing as will be described later.

As described above, a pore diameter is smaller at the top of the porous layer than at a bottom thereof. The pores in the porous layer may have a section where its diameter continuously or
25 discontinuously changes in a depth direction, or may have a section

where its diameter remains constant in a depth direction.

When the anodic oxide coating contains two or more elements selected from the group consisting of carbon, sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron, further corrosion
5 resistance can be achieved.

Aluminum or its alloys used for producing a base material of the vacuum chamber or chamber part is produced in such a texture that particles such as precipitates and/or deposits contained therein have a diameter of $10\ \mu\text{m}$ or less in average or
10 are arranged in parallel with the largest surface of the base material. In this order, the base material itself gains further corrosion resistance as well as the anodic oxide coating. It is preferable that the precipitates and/or deposits have a diameter of $10\ \mu\text{m}$ or less in average and also are arranged in parallel with the
15 largest surface of the base material.

In the present invention, a vacuum chamber means not only a vacuum chamber itself, but also the vacuum chamber parts partially or entirely made of aluminum alloy such as gas diffusion plate(GDP), clamper, shower head, susceptor, clamp ring,
20 electrostatic chuck, and the like. Hereinafter, a vacuum chamber is a general term for a vacuum chamber itself and such parts. The entire vacuum chamber is not necessarily made of aluminum alloys of the present invention, but may be made in combination with the aluminum alloy of the present invention and aluminum alloy
25 produced by any other method than that of the present invention,

conventionally known stainless steel, composite material of ceramics and plastics, and the like.

Hereinafter, there are some cases where the above-described vacuum chamber of the present invention is referred to as
5 the first invention.

To achieve the second objective, the present invention is directed to a method for anodizing the surface of a vacuum chamber made of aluminum or its alloys. When the surface of vacuum
10 chamber is anodized, a final anodizing voltage is set to be higher than an initial anodizing voltage.

When the final anodizing voltage is set to be higher than the initial anodizing voltage, the anodizing voltage is continuously or discontinuously changed for an arbitrary period, or may be kept
15 constant for an arbitrary period.

The initial anodizing voltage is preferably 50V or less, and the final anodizing voltage is preferably 30V or more.

It is recommended that a solution containing oxalic acid is used as an anodizing solution, and 1 gram or more of oxalic acid is
20 contained per 1 liter of solution. It is more preferable that the anodizing solution contains one or more elements selected from the group consisting of sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron, or contains a compound including such elements.

In the present invention, an initial anodizing voltage
25 indicates an electrolytic voltage applied when the formation of

anodic oxide coating is substantially started. A final anodizing voltage indicates an electrolytic voltage applied when the formation of anodic oxide coating is substantially completed.

Hereinafter, there are some cases where the surface
5 treatment method is referred to as the second invention.

As described above, to achieve the second objective, the surface of the vacuum chamber made of aluminum or its alloys is anodized so as to form an anodic oxide coating including a porous
10 layer having a number of pores and a barrier layer without pores, and each of the pores has an opening on the surface. First, the surface of the vacuum chamber is subjected to a porous-type anodizing, and then, is subjected to a non-porous type anodizing. Hereinafter, there are some cases where such a surface treatment
15 method is referred to as the third invention.

In the present invention, a porous-type anodizing indicates a normal anodizing by which a porous layer and a barrier layer are formed. The porous layer has a number of pores having an opening on the surface of the chamber, and the barrier layer has no pores
20 and is formed on the interface between the porous layer and the base material. The porous-type anodizing is conducted by using a solution containing sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid, chromic acid, or a mixture thereof as an electrolytic solution under the electrolytic voltage in the range between 5V and 200V.

25 The non-porous type anodizing indicates an anodizing by

which a barrier layer with no pores is formed. The non-porous type anodizing is conducted by using a boron-base solution (for example, a solution containing a mixture of boron and ammonium borate,), a phosphorus-base solution (for example, an ammonium dihydrogenphosphate solution), a phthalic acid-base solution (for example, a potassium hydrogenphthalate solution), an adipic acid-base solution (for example, an ammonium adipate solution), a carbon-base solution (for example, a sodium carbonate solution), a citric acid solution, a tartaric acid solution, a sodium chromate solution, or a mixed solution thereof under the electrolytic voltage in the range between 60V and 500V.

To solve the third objective, the material used for producing the vacuum chamber of the present invention is made of aluminum alloys, and has precipitates and/or deposits having a diameter of 10 μ m or less in average.

Instead of controlling the particle diameter, the precipitates and/or deposits may be arranged in such a texture as to be in parallel with the largest surface of the base material.

The material made of aluminum alloy gains further corrosion resistance by controlling both the particle diameter and the arrangement direction of the precipitates and/or deposits.

It is recommended that the precipitates and/or deposits have a volumetric proportion of 2% or less.

Hereinafter, there are some cases where the material used for the vacuum chamber of the present invention is referred to as

the forth invention.

In the present invention, precipitates indicate compounds generated from a liquid phase during the production of aluminum alloy. Deposits indicate compounds generated from a solid phase during the production of aluminum alloy. Kinds of precipitates and/or deposits depend on the composition of aluminum alloy, and are not limited by the series of aluminum alloy. Examples of precipitates and deposits are as follows.

Examples of precipitates generated in 1000-series aluminum alloy (hereinafter, 1000-series precipitates) include Al-Fe-series precipitates such as Al_3Fe , Al_6Fe and the like, and Al-Fe-Si-series precipitates such as α - AlFeSi , β - AlFeSi and the like.

Examples of precipitates generated in 2000-series aluminum alloy are of the identical kinds to 1000-series precipitates. Examples of deposits thereof include Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_6CuMg_4 and the like.

Examples of precipitates generated in 3000-series aluminum alloy include, in addition to those identical kinds to the 1000-series precipitates, Al_6Mn , Al_4Mn , AlMn , Al_{12}Mn , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$, $\text{Al}_9\text{Mn}_2\text{S}$ and the like. Deposits thereof is mainly Al_6Mn .

Examples of precipitates generated in 5000-series aluminum alloy include, in addition to those of identical kinds to the 1000-series precipitates, Al_3Mg_2 , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, Al_7Cr , $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$,

$\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Mn}_2$ and the like. Examples of deposits thereof include Al_3Mg_2 , Al_2CuMg and the like.

Examples of precipitates generated in 6000-series aluminum alloy include, in addition to those of identical kinds to 1000-series precipitates, Mg_2Si , Si , Al_3Mg_5 and the like. Examples of deposits thereof include Mg_2Si , Al_2CuMg and the like.

Examples of precipitates generated in 7000-series aluminum alloy include, in addition to those of identical kinds to 1000-series precipitates, Al_3Mg_5 , AlZn , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, MgZn_2 and the like. Examples of deposits thereof include $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, MgZn_2 , $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, Al_2CuMg and the like.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a partially sectional view schematically showing a structure of a porous-type anodic oxide coating;

Fig. 2 is a cross-sectional view showing a porous-type anodic oxide coating;

Fig. 3 is a graph illustrating a relationship between an electrolytic voltage and a current density in the case of using three kinds of anodizing solution respectively;

Fig. 4 is a diagram illustrating the patterns of an electrolytic voltage applied in the surface treatment of the present invention;

Fig. 5 is a diagram illustrating the comparative examples of patterns of an electrolytic voltage applied in the surface

treatment;

Fig. 6 is a diagram illustrating the patterns of an electrolytic voltage applied in the surface treatment of the present invention;

5 Fig. 7 is a diagram illustrating the comparative examples of patterns of an electrolytic voltage applied in the surface treatment;

Fig. 8 is a diagram illustrating a structure of an anodic oxide coating formed by the surface treatment method of the present
10 invention;

Fig. 9 is a micrograph showing precipitates and/or deposits arranged in a direction perpendicular to the surface of the base material; and

Fig. 10 is a micrograph showing precipitates and/or
15 deposits arranged in a direction parallel to the surface of the base material.

BEST MODE FOR CARRING OUT THE INVENTION

20 A conventional vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or its alloys has been poor in its corrosion resistance to the aforementioned corrosive gas and/or plasma. To solve this problem, the present inventors have conducted hard studies on the techniques for improving the surface quality of a vacuum chamber
25 and chamber parts, and have reached the first invention. That is,

when a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or its alloys is anodized, it is possible to control the internal structure and the composition of components of its anodic oxide coating, thereby remarkably enhancing the resistance to gas corrosion and
5 plasma.

In a prior art, it is already known to control the thickness of anodic oxide coating in anodizing (for example, see Japanese Patent Publication No. 5-53870). It is also known to change the structure of anodic oxide coating by changing the conditions of
10 electrolysis. However, there has been no attempt to suppress corrosion caused by a corrosive gas or plasma by controlling the internal structure or the composition of components of anodic oxide coating. In addition, there has been no report about studies conducted from such a point of view.

15 Figure 1 is a partially sectional view conceptually showing a schematic structure of an anodic oxide coating which is formed on the surface of a vacuum chamber or chamber part made of aluminum or its alloys by anodizing. When electrolysis is started, cells 2 grow in a base material 1 in the depth direction. Each of
20 cells 2 has a pore 3 along the length thereof in the center portion.

Figure 2 is a cross sectional view of the anodic oxide coating. In the present invention, the anodic oxide coating includes a porous layer 4 and a barrier layer 5. The porous layer 4 has pores 3, and the barrier layer 5 has no pores. The barrier layer
25 5 is interposed between the porous layer 4 and the base material 1.

Having no permeability to gas, the barrier layer 5 prevents gas or plasma from coming into contact with the base material made of aluminum or its alloys.

It has been found that when an anodic oxide coating
5 includes a porous layer and a barrier layer, there is a correlation among a pore diameter of the porous layer, a cell diameter thereof, and a thickness of the barrier layer.

The present inventors have studied the relationship between the structure and the resistance to gas corrosion and
10 plasma of the anodic oxide coating. As a result, the present inventors have reached the following conclusions.

First, the anodic oxide coating exhibits more excellent plasma resistance as the porous layer has a pore diameter and a cell diameter smaller at the top thereof. The reason thereof is as
15 follows. If the diameter of pores and cells is large at the top, plasma is likely to concentrate to the peripheries of pores on the surface of the anodic oxide coating. This makes micro-localized plasma condition on the surface of the anodic oxide coating. Contrary to this, if pores have openings with small diameter at the
20 top, the uniformity of the surface of the anodic oxide coating is increased, so that the localized concentration of plasma can be prevented. In addition, the small pore diameter makes it difficult for gas and plasma components to penetrate into the anodic oxide coating, and to accumulate onto the surface of porous layer in the
25 form of any compound.

Second, the anodic oxide coating exhibits more excellent resistance to gas corrosion as the porous layer has a pore diameter and a cell diameter larger at the bottom thereof. The reason thereof is as follows. If the diameter of pores and cells is large, a substantial surface area of inside the pore becomes small, so that an area capable of reacting with corrosive gas becomes small. Consequently, the internal structure of anodic oxide coating is hard to be adversely affected by the change in volume thereof due to reaction products.

Third, an anodic oxide coating exhibits more excellent resistance to gas corrosion as the thickness of barrier layer is larger. The reason thereof is as follows. As described above, the barrier layer prevents a corrosive gas from coming into contact with the base material made of aluminum or its alloys. However, there are some corrosive gases which will gradually penetrate into the barrier layer when the base material is left in such a gas atmosphere for a long time. Accordingly, it is desirable that the barrier layer has a large thickness in order to shield a corrosive gas and also to achieve excellent gas corrosion resistance even when the base material is left in a corrosive gas atmosphere for a long time.

From the above point of view, it is desirable that a porous layer has a structure in which a pore diameter at the top thereof is as small as possible, while a pore diameter at the bottom thereof is as large as possible so that a barrier layer has a large thickness.

The present invention does not limit the pore diameter to

the specific value. In the present invention, at least the pore diameter at the bottom of the porous layer is larger than that at the top thereof, thereby enhancing the corrosion resistance. In order to achieve excellent plasma resistance, it is desirable that the pore diameter at the top is 80nm or less, and more preferably 50nm or less, and the most preferably 30nm or less. In order to achieve excellent gas corrosion resistance, it is desirable that a barrier layer has a thickness of 50nm or more, and more preferably 80nm or more.

Furthermore, in the present invention, it is enough that the pore diameter of the porous layer is larger at the bottom thereof than at the top thereof, and the pore diameter of the intermediate portion between the top and the bottom is not limited to the specific value. Therefore, the intermediate portion may include a section where its pore diameter continuously changes, a section where its pore diameter discontinuously changes, and a section where its pore diameter remains constant. These sections may be mixedly present in the intermediate portion. The pore may have a section with a decreased diameter in a way from the bottom to the top, or the pore may disappear in a way from the bottom to the top.

When a pore diameter continuously changes, there are various change patterns. For example, a pore diameter gradually increases from the top to the bottom, or may gradually increase from the top toward the base side, and then, decrease at any point, and after that, increase toward the bottom again.

In addition, the porous layer can have a multilayered structure, where two or more layers with a pore diameter different from each other are accumulated, so that the pore diameter of the porous layer gradually changes. In this case, it is desirable that the differences in the pore diameters among these layers are as small as possible, and that the layer positioned in the middle portion of the porous layer has pores whose diameter continuously change, so that the pores have tapered surfaces. The structure of porous layer may be selected depending on the application site in the vacuum chamber and chamber parts.

In the above description, the internal structure, specifically a pore diameter, of the anodic oxide coating changes in the depth direction. In this case, if the electrolysis is conducted while changing its conditions to change pore diameters, the surface of anodic oxide coating does not always have pores of uniform diameter. In many cases, the pore diameter is nonuniform depending on the shape of surface and the area where pores are formed. Therefore, the surface areas which require especially high plasma resistance can be selectively treated in such a manner as to have a diameter as small as possible. As a result, there may be some portions which do not satisfy the requirements of the present invention, but it is enough that the total structure of the anodic oxide coating satisfies the requirements of the present invention.

In some cases, pores are sealed after the completion of

anodizing. This treatment is referred to as a pore sealing treatment. In the present invention, the pore sealing treatment can be conducted as far as it does not adversely affect the quality of the anodic oxide coating intended in the present invention. The
5 pore sealing treatment is useful to achieve the coating performance as has been conventionally reported. Accordingly, as far as the entire structure of the anodic oxide coating satisfies the requirements of the present invention, it is possible to achieve the effect intended in the present invention.

10

In the present invention, the thickness of anodic oxide coating is not limited to a specific value; however, a preferable thickness to achieve excellent corrosion resistance is $0.05 \mu\text{m}$ or more, and more preferably $0.1 \mu\text{m}$ or more. In this case, if the
15 anodic oxide coating has too large thickness, internal force is generated to cause cracks, resulting in insufficient coating quality or peeling. Therefore, the desirable upper limit of the thickness is $50 \mu\text{m}$. In other words, with a thickness of more than $50 \mu\text{m}$, it becomes difficult for the anodic oxide coating to reduce internal
20 force by itself. This may cause the anodic oxide coating to crack and peel off, resulting in generating defective products.

In the present invention, there is no limitation on a kind of solution used for electrolysis. The solution may contain, for example, an inorganic acid such as sulfuric acid, phosphoric acid,
25 chromic acid, or an organic acid such as formic acid and oxalic acid.

It is recommended, however, to use solution containing 1 gram or more of oxalic acid per 1 liter of the solution, because the use of such a solution enables the electrolytic voltage in anodizing to be arbitrarily controlled in a broad range. Figure 3 is a graph illustrating a relationship between the electrolytic voltage and the current density when an anodic oxide coating is formed under various electrolytic conditions using three kinds of anodizing solutions containing sulfuric acid, oxalic acid, and phosphoric acid, respectively. With a sulfuric acid solution, an anodic oxide coating is formed at a high rate, because the current density greatly changes when the electrolytic voltage is changed. With a phosphoric acid solution, an anodic oxide coating is formed at a low rate, because the current density slowly changes even though the electrolytic voltage is greatly changed. From this result, it can be said that when a sulfuric acid solution is used, an anodic oxide coating is formed at too high rate to control the coating thickness. On the other hand, when a phosphoric acid solution is used, an anodic oxide coating is formed at too low rate, resulting in poor production efficiency. Contrary to this, when an oxalic acid solution is used, the change in current density with respect to the electrolytic voltage is in the middle value between that using a sulfuric acid solution and that using a phosphoric acid solution. In addition, when using an oxalic acid solution, the structure of anodic oxide coating can be easily controlled with less deterioration of production efficiency than the case of using a phosphoric acid

solution.

As described above, an anodic oxide coating obtains high resistance to gas corrosion and plasma by controlling the structure thereof. The present inventors have conducted further studies, and have found that further improvement in corrosion resistance can be achieved by adjusting a composition of components of anodic oxide coating. More specifically, an anodic oxide coating gains further resistance to gas corrosion and plasma when it contains two or more elements selected from the group consisting of carbon, sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine, and boron (hereinafter, referred to as present elements in some cases.).

When an anodizing solution contains an organic acid such as oxalic acid and formic acid, the produced anodic oxide coating contains a carbon-containing compound such as HCOOH and $(\text{COOH})_2$ (or a compound containing $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ groups such as $-\text{CO}_3$, $-\text{C}_2\text{O}_4$, and $-\text{COOH}$, where x , y , and z are integers satisfying the conditions of $x \geq 1$, and y and $z \geq 0$). Accordingly, when an organic acid solution such as oxalic acid solution is used in anodizing, one or more elements other than carbon, selected from the group consisting of sulfur, nitrogen, phosphorus and boron, is added thereto, so that the anodic oxide coating contains two or more elements. Below-described are examples of compounds to be added to the anodizing solution.

(1) In the case where sulfur is added to an anodizing solution:

An element such as H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and the like is added to an anodizing solution, so that the produced anodic oxide coating contains a sulfur-containing compound such as H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ and the like (or a compound containing $\text{S}_x\text{O}_y\text{H}_z$ groups such as $-\text{SO}_4$, $-\text{SO}_3$, $-\text{HSO}_4$ and the like, where x , y , and z are integers satisfying the conditions of $x \geq 1$, and y and $z \geq 0$).

(2) In the case where nitrogen is added to an anodizing solution:

An element such as HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and the like is added to an anodizing solution, so that the produced anodic oxide coating contains nitrogen-containing compound such as HNO_3 , HNO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and the like (or a compound containing $\text{N}_x\text{O}_y\text{H}_z$ groups such as $-\text{NO}_3$, $-\text{NO}_2$ and the like, where x , y , and z are integers satisfying the conditions of $x \geq 1$, and y and $z \geq 0$).

15

(3) In the case where phosphorus is added to an anodizing solution:

An element such as H_3PO_4 , H_3PO_3 , AlPO_4 and the like is added to an anodizing solution, so that the produced anodic oxide coating contains phosphorus-containing compound such as H_3PO_4 , H_2PHO_3 , AlPO_4 and the like (or a compound containing $\text{P}_x\text{O}_y\text{H}_z$ groups such as $-\text{PO}_4$, $-\text{HPO}_4$, $-\text{H}_2\text{PO}_4$, $-\text{HPHO}_3$ and the like, where x , y , and z are integers satisfying the conditions of $x \geq 1$, and y and $z \geq 0$).

25 (4) In the case where fluorine is added to an anodizing solution:

An element such as hydrogen fluoride is added to an anodizing solution, so that the produced anodic oxide coating contains fluorine-containing compound.

5 (5) In the case where boron is added to an anodizing solution:

An element such as $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_3BO_3 and the like is added to an anodizing solution, so that the produced anodic oxide coating contains boron-containing compound such as B_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ and the like (or a compound containing $\text{B}_x\text{O}_y\text{H}_z$ groups
10 such as $-\text{BO}_3$, $-\text{B}_4\text{O}_7$ and the like, where x , y , and z are integers satisfying the conditions of $x \geq 1$, and y and $z \geq 0$).

The compound is added to the anodizing solution in the amount of 0.1 gram or more per 1 liter of the solution upon being
15 converted into the amount of each element, i.e., sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron. With the amount of less than 0.1 gram per 1 liter, it is difficult to achieve remarkable effect.

As already described, when an oxalic acid solution is used
20 as an anodizing solution, the produced anodic oxide coating contains carbon-containing compound derived from the oxalic acid. Therefore, it is enough that one or more present elements other than carbon (i.e., sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron) is added to the anodizing solution. When a sulfuric acid solution is
25 used as an anodizing solution, the produced anodic oxide coating

contains sulfur-containing compound derived from the sulfuric acid. Therefore, it is enough that one or more present elements other than sulfur (i.e., carbon, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron) is added to the anodizing solution. Depending on the element
5 originally contained in the anodizing solution, a compound containing one or more other present elements is added to the anodizing solution. As a result, the produced anodic oxide coating can contain two or more present elements.

10 Besides the method in which the above-described compound is added to the anodizing solution, it is possible to employ other methods for allowing two or more present elements to be contained in the anodic oxide coating. For example, it is possible to use the base material made of aluminum alloy containing the
15 present elements as an alloying element. It is also possible to allow the present elements to be contained only in the surface layer of the base material by a surface reforming method such as ion implantation, which is then subjected to anodizing. In any of these methods, the produced anodic oxide coating contains two or
20 more present elements, thereby gaining the enhanced resistance to gas corrosion and plasma.

In order to enhance the resistance to gas corrosion and plasma, the preferable amount (in the unit of weight %) of the
25 present elements to be contained in the anodic oxide coating is as

follows. In the case of carbon, the preferable amount is 0.01% or more, and more preferably 0.5% or more. In the case of sulfur, the preferable amount is 0.02% or more, and more preferably 2% or more. In the case of nitrogen, the preferable amount is 0.01% or more, and more preferably 0.7% or more. In the case of phosphorus, the preferable amount is 0.015%, and more preferably 1% or more. In the case of fluorine, the preferable amount is 0.01%, and more preferably 0.5% or more. In the case of boron, the preferable amount is 0.015%, and more preferably 0.3% or more.

10

In the present invention, an aluminum alloy used for a base material is not limited to a specific kind. However, it is desirable that the vacuum chamber is made of 1000-series alloy, 5000-series alloy, and 6000-series alloy due to their excellent mechanical strength, thermal conductivity, electric conductivity, and corrosion resistance. A 1000-series alloy is a high purity aluminum-series alloy. A 5000-series alloy is desired to contain at least 0.5 or less weight% of silicon and 0.5 to 6.0 weight% of magnesium as alloy contents. A 6000-series alloy is desired to contain at least 0.2 to 1.2 weight% of silicon and 0.4 to 1.5 weight% of magnesium as alloy contents. The components of the chamber may be made of 2000-series alloy and 7000-series alloy besides 5000-series alloy and 6000-series alloy. It is known that the use of aluminum alloy containing magnesium, silicon, copper, iron and the like as alloy contents enhances the resistance to cracks of the

anodic oxide coating generated by high frequency and high temperature (heat cycle), and reduces internal force inside the anodic oxide coating. Especially, a 6000-series alloy has a high performance when including magnesium and silicon as alloy contents, and the performance can be further increased by conducting thermal treatment at the final step of the production thereof.

Next, the second invention will be described.

10 In the second invention, the surface of the base material made of aluminum alloy is anodized under the condition where a final anodizing voltage is higher than an initial anodizing voltage. In this order, an anodic oxide coating is formed with an internal structure which provides excellent resistance to both the gas corrosion and plasma.

In order to suppress the reaction with plasma, the porous layer is required to have a smooth surface with a small pore diameter and a small cell diameter. In the formation of anodic oxide coating, the anodizing proceeds starting from the surface of the base material along the depth direction, and the bottom end structure is dependent on the anodizing voltage. Once the formation of the anodic oxide coating is completed, the pore diameter and the cell diameter thereof never change even by the application of anodizing voltage. As a result, it is preferable that 20 the initial anodizing voltage is set at low level, and specifically, at 25

50V or less, and more preferably at 30V or less. On the other hand, in order to reduce the internal force inside the anodic oxide coating and to prevent the anodic oxide coating from cracking and peeling off, the bottom end structure of the porous layer is required to have
5 a large pore diameter and large cell diameter. Further, more excellent gas corrosion resistance can be achieved if the anodic oxide coating has a barrier layer with large thickness at the interface between the porous layer and the base material. Taking these points into consideration, a final anodizing voltage is
10 required to be higher than an initial anodizing voltage. It is preferable that the final anodizing voltage is set at 30V or more, and more preferably 50V or more, and the most preferably 70V or more.

When the final anodizing voltage is higher than the initial
15 anodizing voltage, the anodizing voltage may be continuously changed in the entire anodizing process, or may be changed stepwise. Specifically, the anodizing voltage may be continuously or discontinuously changed for an arbitrary period in the anodizing process, or may be kept constant for an arbitrary period in the
20 anodizing process.

As described above, an anodizing voltage is changed for a specific period in the anodizing process so that an anodic oxide coating is formed with a changing internal structure. Thus-formed structure is effective of reducing the internal force and the
25 volumetric change of the anodic oxide coating resulted from the

contact with gas or plasma during the use of the vacuum chamber. As a result, it is possible to prevent the anodic oxide coating from cracking or peeling off, which may otherwise cause corrosion and damage, thereby enhancing the resistance to gas and plasma.

5 FIG. 4 is a diagram illustrating voltage patterns when an electrolytic voltage is continuously changed. As seen in FIG. 4, a voltage level may be gradually increased starting from the initiation of electrolysis, or a voltage level may be increased to a certain level and then decreased, and again increased. FIG. 4
10 illustrates the patterns when an electrolytic voltage is linearly changed; however, an electrolytic voltage may be curvedly changed.

 FIG. 6 is a diagram illustrating patterns when an electrolytic voltage is changed stepwise. As seen in FIG. 6, an electrolytic voltage may be intermittently increased, or may be
15 increased continuously, or may be decreased once and then again increased. When the electrolytic voltage is changed stepwise, it is recommended that the increase and decrease in the voltage values are continuous or small. In this manner, an anodic oxide coating has a structure with continuity in the depth direction, thereby
20 avoiding the formation of portions to which the internal force easily concentrates.

 Next, the third invention will be described. The present inventors have found that, in order to form an anodic oxide coating
25 excellent in the resistance to both gas corrosion and plasma, in

addition to give a changing structure to the porous-type anodic oxide coating, the porous type anodizing and the non-porous type anodizing are performed to form a barrier layer with a thickness as large as possible.

5 As shown in FIG. 8, the base material 1 of the vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or its alloys is subjected to the porous-type anodizing so as to form the porous layer 4 and the barrier layer 5. Then, the non-porous type anodizing is performed thereto so that the barrier layer 6 grows.
10 As a result, the vacuum chamber or chamber part is excellent in the resistance to both gas corrosion and plasma.

As described above, the porous type anodizing may be conducted using a solution containing any one of sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid and chromic acid, or a mixture thereof
15 under the electrolytic voltage in the range between 5V and 200V. On the other hand, the non-porous type anodizing for forming a barrier layer with no pores may be conducted using a boric acid-base solution, a phosphoric acid-base solution, a phthalic acid-base solution, an adipic acid-base solution, a carbonic acid-base solution,
20 a citric acid-base solution, a tartaric acid-base solution, and a sodium chromate-base solution, or a mixture thereof under the electrolytic voltage in the range between 60V and 500V.

In the present invention, the porous-type anodizing may be conducted under the electrolytic voltage at a constant value;
25 however, it is recommended that a final anodizing voltage is higher

than an initial anodizing voltage so that the pore diameter at the top of porous layer becomes larger than at the bottom thereof. The reason thereof is as follows. In order to achieve excellent plasma resistance, it is preferable that the porous layer has pores with small diameter at the top thereof, while in order to achieve excellent gas corrosion resistance, it is preferable that the porous layer has pores and cells with large diameter at the bottom thereof. More specifically, the initial anodizing voltage is preferably set at 50V or less, and more preferably 30V or less. On the other hand, the final anodizing voltage is preferably higher than the initial anodizing voltage, and the specific value thereof is 30V or more, and more preferably 50V or more, and the most preferably 70V or more.

When the final anodizing voltage is higher than the initial anodizing voltage in porous-type anodizing, the voltage may be continuously changed in the entire anodizing process, or may be changed stepwise. More specifically, the voltage may be continuously or discontinuously changed for an arbitrary period in the entire anodizing process, or may be changed for an arbitrary period while being kept constant for the other arbitrary period.

As described above, in the formation of the porous-type anodic oxide coating, the anodizing voltage is changed for an arbitrary period in the anodizing process so that the produced anodic oxide coating has a changing internal structure. This structure reduces the internal force or the volumetric change of the anodic oxide coating due to the contact with gas or plasma during

the use of vacuum chamber. As a result, it is possible to prevent the anodic oxide coating from cracking or peeling off, which may otherwise cause corrosion and damage, thereby enhancing the resistance to gas and plasma.

5 An anodizing voltage may be continuously changed. In this case, for example, the voltage may be gradually increased starting from the initiation of electrolysis, or may be increased to a certain level and then decreased, and reincreased. FIG. 6 is a diagram showing voltage patterns when the electrolytic voltage is
10 changed stepwise. As shown in FIG. 6, there are several methods for changing the electrolytic voltage. Patterns A and C show the case where the electrolytic voltage is intermittently increased. Patterns B and C show the case where the increase in the voltage level is continuous. Patterns E and F show the case where the
15 electrolytic voltage is increased and then decreased, and reincreased. When an electrolytic voltage is changed stepwise, it is recommended that the increase and decrease in the voltage are continuous or small. In this manner, the anodic oxide coating is provided with a structure having continuity in the depth direction,
20 thereby avoiding the formation of portions to which the internal force is easily concentrated.

 In the present invention, a pore diameter of the porous-type anodic oxide coating is not limited to a specific value; however,
25 a pore diameter at the bottom is larger than that at the top. With

this structure, the corrosion resistance is enhanced. In order to achieve excellent plasma resistance, it is preferable that a pore diameter at the top is 80nm or less, and more preferably 50nm or less, and the most preferably 30nm or less.

5 In the present invention, the thickness of the porous layer is not limited to a specific value; however, in order to achieve excellent corrosion resistance, it is preferable that the thickness of the porous layer is 0.05 μ m or more, and more preferably 0.1 μ m or more. The desirable maximum thickness is 50 μ m, because if
10 the thickness is too large, the porous layer may have cracks due to the internal force. This may cause problems such as insufficient coating performance or peeling of the anodic oxide coating. More specifically, if the porous layer has a thickness of larger than 50 μ m, it may be difficult for the anodic oxide coating to reduce its
15 internal force by itself. In this case, the anodic oxide coating may have cracks and peel off, causing a problem of producing defective products.

 Further, in order to achieve excellent gas corrosion resistance, it is preferable that the barrier layer has a thickness of
20 50nm or more, and more preferably 80nm or more.

Next, the forth invention will be described.

Even though the above-described surface treatment is conducted in the formation of anodic oxide coating, it is impossible
25 to completely avoid the penetration of corrosive elements into a

base material. During the use of a vacuum chamber or chamber part, corrosive elements passes, though very slowly, through an anodic oxide coating and penetrate into a base material made of aluminum alloy. Therefore, in addition to the improvement of surface treatment technique, it is also important to enhance the corrosion resistance of material itself used for a vacuum chamber and chamber parts.

Depending on desired physical properties, an aluminum alloy is provided with several kinds of alloying elements, and at least iron and silicon are always contained as inevitable impurities. A 1000-series alloy, which is not positively provided with alloying elements, also may contain a certain amount of iron and silicon as inevitable impurities. Accordingly, when using a 1000-series aluminum alloy, the base material contains at least 1000-type precipitates which have been already described. Duralumin made of 2000-series alloy has the high strength resulted from the dispersion curing effect of deposits. Accordingly, a vacuum chamber made of aluminum alloy contains precipitates such as precipitates or deposits containing inevitable impurities, alloying elements and the like.

However, the presence of the precipitates and/or deposits seriously impairs the corrosion resistance, and therefore, is not desirable. More specifically, halogen elements such as chlorine, fluorine and bromine have high corrosivity and penetrate into a base material made of aluminum, causing corrosion of the base

material. When a base material contains precipitates and/or deposits, halogen elements are likely to penetrate into the interface between the precipitates and/or deposits and the base material made of aluminum. In order to ensure corrosion resistance, it is
5 desirable that a base material contains precipitates and/or deposits in an amount as small as possible. However, in order to reduce the content of inevitable impurities such as iron and silicon to the level as low as possible, it is necessary to prepare an aluminum alloy having extremely high purity. This requires high cost and thus is
10 not practical.

The present inventors have conducted studies to enhance the corrosion resistance of base material made of aluminum alloy on the assumption that precipitates and/or deposits are present therein. As a result, it has been found that when precipitates
15 and/or deposits are present in a minute and uniform state, or are arranged in parallel with the largest area of the base material, the base material is excellent in corrosion resistance. More specifically, the precipitates and/or deposits are arranged not to be present continuously with respect to the direction along which the
20 corrosive elements penetrate. With this arrangement, the base material has the high resistance to both gas corrosion and plasma.

In order to achieve excellent resistance to corrosion, it is effective that the precipitates and/or deposits have a diameter of 10 μ m in average. With a small diameter, precipitates and/or
25 deposits lose continuity and easily keep adequate spaces each other.

As a result, the corrosion resistance is enhanced. The preferable average diameter of precipitates is 6 μ m or less, and more preferably 3 μ m or less. The preferable average diameter of deposits is 2 μ m or less in average, and more preferably 1 μ m or less. In this case, if some particles have too large diameter even though the average diameter falls within these ranges, the corrosion resistance may be adversely affected. Accordingly, the maximum diameter of the precipitates and/or deposits is preferably 15 μ m or less, and more preferably 10 μ m or less.

10 In some environment where a vacuum chamber or chamber part is used, deposits may grow and gain their diameters during use. In spite of such a situation, the maximum diameter thereof preferably falls within the above-described ranges. However, in the case where a vacuum chamber is used in the environment that does not allow the particle diameter to stay within these ranges, it is desirable to select a base material having deposits with a diameter as small as possible (specifically, a base material having deposits with an average diameter of 2 μ m or less, and more preferably 1 μ m or less).

20 In order to disperse precipitates and/or deposits in a minute form in an aluminum alloy, a content of alloying element and inevitable impurities in an alloy composition is reduced to the level as low as possible. Besides this method, there is also a method in which a casting rate is controlled. More specifically, in casting, a cooling rate is increased to the level as high as possible,

25

thereby controlling the average diameter and the volumetric proportion of the precipitates and deposits to small values. The cooling rate in casting is preferably 1°C/sec or more, and more preferably 10°C/sec or more.

5 The particle diameter, the shape, and the distribution state of the deposits can be controlled by performing thermal treatment at the final step of producing the base material (for example, T4, T6). Specifically, the liquefaction is performed at a temperature as high as possible (for example, the temperature is
10 increased to the level immediately before the solidification is started.) so as to form a supersaturated solid solution, and after that, multistage aging treatment such as a double stage treatment and a triple stage treatment is performed. As described above, even after the casting, the diameter of deposits can be further
15 decreased by performing the above-described thermal treatment.

Moreover, in hot extrusion or hot rolling performed after the casting, the precipitates and/or deposits are likely to be arranged along the directions of extrusion and rolling. Even when the aluminum alloy containing the precipitates and/or deposits
20 arranged along a specific direction is used for the base material, depending on the shape of each vacuum chamber, the largest area of the base material is made to be parallel with the arrangement direction thereof, thereby enhancing the corrosion resistance.

FIG. 9 and FIG. 10 are micrographs showing precipitates
25 and/or deposits viewed from the cross-section of the vacuum

chamber. White-colored portions are precipitates and black-colored portions are deposits. In both FIG. 9 and FIG. 10, the upper side is the surface of the vacuum chamber where an anodic oxide coating is formed. In FIG. 9, the precipitates and/or the deposits are arranged in perpendicular to the surface of the vacuum chamber. In FIG. 10, the precipitates and/or deposits are arranged in parallel with the surface of the vacuum chamber. In FIG. 9, there are some precipitates and/or deposits having a diameter of more than $15\ \mu\text{m}$, while in FIG. 10, all the precipitates and/or deposits have a diameter of $10\ \mu\text{m}$ or less. Accordingly, FIG. 10 illustrates a vacuum chamber with a base material having precipitates and/or deposits with a diameter of $10\ \mu\text{m}$ or less, and the precipitates and/or deposits are arranged in parallel with the largest surface of the base material.

Some kinds of vacuum chamber or chamber part may contain, due to the restriction from their shapes, precipitates and/or deposits arranged in perpendicular with the largest area of the base material. Examples of such vacuum chambers include susceptors, gas diffusion plates, dielectric plates such as electrostatic chucks, all of which have a disk-shaped base material. For example, in many cases, susceptors are produced in a disk-like shape by cutting a column-like extruded material into round slices. Thus-produced susceptors contain precipitates and/or deposits arranged along a direction of hot extrusion, and this arrangement direction may be in perpendicular to the surface and bottom of susceptor. Accordingly,

when a vacuum chamber is a susceptor like this, the corrosion resistance is enhanced by controlling the average diameter of precipitates and/or deposits to be as small as possible, instead of controlling the arrangement direction thereof.

5 Moreover, the corrosion resistance can be further enhanced by, besides controlling the average diameter and/or the arrangement of precipitates and/or deposits, controlling the volumetric proportion thereof to be as small as possible. More specifically, the volumetric proportion of the precipitates and/or
10 deposits is preferably 4% or less, and more preferably 2% or less, and the most preferably 1% or less.

 A preferable combination of the average diameter and the volumetric proportion of the precipitates and/or deposits is as follows. As to the precipitates, it is preferable that the average
15 diameter is 6 μ m or less and the volumetric proportion is 4% or less (desirably 2% or less), and more preferably, the average diameter is 3 μ m or less and the volumetric proportion is 2% or less (desirably 1% or less). As to the deposits, it is preferable that the average
20 diameter is 2 μ m or less and the volumetric proportion is 4% or less (desirably 2% or less), and more preferably the average diameter is 1 μ m or less and the volumetric proportion is 2% or less (desirably 1% or less).

 In some methods and conditions for producing an aluminum alloy, it is possible to control the diameter and the
25 volumetric proportion of the precipitates and/or deposits present on

the surface of the aluminum alloy. For example, there is a method in which, when solidified, the surface of an aluminum alloy is rapidly cooled to control the formation of the precipitates and/or deposits. In this case, a pressure may be applied so that
5 precipitation and deposition are promoted in the bulk middle portion of the aluminum alloy. There is also a method in which an aluminum alloy excellent in corrosion resistance is cladded on the surface of the vacuum chamber.

In the above-described methods, control is conducted in
10 such a manner that at least the largest area of the base material from the surface up to 1mm deep contains precipitates having an average diameter of 3 μ m or less and a volumetric proportion of 1% or less and deposits having an average diameter of 1 μ m or less and a volumetric proportion of 1% or less. Consequently, the surface of
15 the base material gains further resistance to gas corrosion and plasma, resulting in further enhancing the corrosion resistance of the entire vacuum chamber.

When a vacuum chamber is produced by using the material of the present invention, the corrosion resistance and the abrasion
20 resistance can be further enhanced by forming a coating on the surface thereof employing a known surface treatment other than the anodizing. Examples of such surface treatments include a physical vapor deposition such as sputtering and ion-plating, chemical vapor deposition, and thermal spraying.

25 Although the present invention has been fully described by

way of example with reference to the accompanying drawings, it is to be understood that various changes and modifications will be apparent to those skilled in the art. Therefore, unless otherwise such changes and modifications depart from the scope of the present invention, they should be construed as being included therein.

EXAMPLE 1

As shown in Table 1, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Each anodic oxide coating included a porous layer having pores with a diameter continuously changing in a depth direction. Table 1 also shows the number of layers included in each porous layer, a pore diameter at a top and a bottom of each porous layer, an electrolytic solution used for anodizing, and the thickness of each anodic oxide coating.

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas for the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 5% of mixed gas of Cl_2 and Ar at a temperature of 300°C for 4 hours. Upon completion of the test, the appearance of test pieces was evaluated under the following standards.

<gas corrosion test>

○: No corrosion was generated.

△: Corrosion was generated in an area of less than 5% of

test piece.

× : Corrosion was generated in an area of 5% or more of test piece.

5 In addition, in order to evaluate the resistance to plasma for the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias for 90 minutes. Upon completion of the test, the etched depth of the test pieces was measured and evaluated under the following standards.

10 <plasma irradiation test>

○ : Test piece was etched in a depth of less than 2 μ m.

△ : Test piece was etched in a depth in the range between 2 μ m or more and less than 5 μ m.

× : Test piece was etched in a depth of 5 μ m or more.

15 The results of the gas corrosion test and the plasma irradiation test are shown in Table 1.

Table 1

No.		Kind of Al alloy	* Structure of porous layer	Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas Corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1	1000-series	a	anodizing	2	○	○
	2	6000-series	b		35	○	○
	3		c		25	○	○
	4	5000-series	d		0.8	○	○
	5		e		15	○	○
Comparative example	6		f	anodizing	0.04	×	×
	7		g		45	×	△
	8	6000-series	h		70	×	○
	9		—	—	—	×	×

*Remarks : Structure of porous layer is indicated by means of pore diameter

- a : top : 10~200 nm : base (phosphoric acid)
- b : top : 15~20 nm : base (sulfuric acid-oxalic acid)
- c : top : 12~55~30~120 nm : base (phosphoric acid)
- d : top : 8~250 nm : bottom (phosphoric acid)
- e : top : 25~35 nm : bottom (sulfuric acid-oxalic acid)
- f : top : 20~20 nm : bottom (phosphoric acid)
- g : top : 15~15 nm : bottom (sulfuric acid)
- h : top : 5~10 nm : bottom (sulfuric acid)

As is obvious from the results shown in Table 1, the test pieces Nos. 1 to 5, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 6 to 9, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 2

10

As shown in Table 2, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. In Example 2, an oxalic acid solution was used as an electrolytic solution. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Each anodic oxide coating included a porous layer having pores with a diameter continuously changing in a depth direction. Table 2 also shows the number of layers included in each porous layer, a pore diameter at a top and a bottom of each porous layer, and the thickness of each anodic oxide coating.

20

Repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 1, the test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma. The test results are as shown in Table 2.

Table 2

No.		Kind of Al alloy	* Structure of porous layer	Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1	5000-series	a	oxalic acid anodizing	15	○	○
	2		b		0.1	○	○
	3	1000-series	c		5	○	○
	4	6000-series	d		35	○	○
	5		e		15	○	○
Comparative example	6		f		0.03	x	x
	7	1000-series	g		40	x	△
	8		h		60	x	○
	9	5000-series	—	—	—	x	x

* Remarks : Structure of porous layer is indicated by means of pore diameter

a : top : 15 ~ 140 nm : bottom

b : top : 20 ~ 150 nm : bottom

c : top : 20 ~ 50 ~ 30 ~ 150 nm : bottom

d : top : 10 ~ 180 nm : bottom

e : top : 10 ~ 20 ~ 10 ~ 70 nm : bottom

f : top : 10 ~ 45 nm : bottom

g : top : 20 ~ 20 nm : bottom

h : top : 5 ~ 40 nm : bottom

As is obvious from the results shown in Table 2, the test pieces Nos. 1 to 5, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 6 to 9, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 3

10

As shown in Table 3, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. A porous layer including two or more layers had pores with a diameter which changed stepwise. However, the test piece No. 4 had an intermediate layer of which pore diameter continuously changed, thereby pores have tapered surfaces. Table 3 also shows kinds of electrolytic solutions used in anodizing and the thickness of each anodic oxide coating.

20

Repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 1, the test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma. The test results are shown in Table 3.

Table 3

No.	Kind of Al alloy	Structure of porous layer		Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Number of layers	Pore diameter (nm) * top/bottom				
Example of present invention	1	1000-series	2	20 (P) / 100 (P)	anodizing	4	○
	2		3	50 (P) / 30 (S) / 70 (P)		0.5	○
	3	6000-series	2	10 (S-O) / 120 (P)		5	○
	4		2	15 (S) / tapered layer (P) / 130 (P)		30	○
	5		3	15 (S) / 40 (P) / 150 (P)		30	○
	6	5000-series	5	30 (P) / 50 (P) / 80 (P) / 200 (P)		45	○
	7		6	20 (S) / 120 (P) / 20 (S) / 120 (P) / 20 (S) / 180 (P)		10	○
	8		2	80 (P) / 250 (P)		0.2	○
Comparative example	9	6000-series	1	10 (S)	—	30	△
	10		—	—		—	×
	11	1000-series	2	10 (S) / 50 (P)	anodizing	0.03	×
	12		2	80 (P) / 15 (S)		70	△

* Remarks : (P):phosphoric acid anodizing
 (S): sulfuric acid anodizing
 (S-O): sulfuric acid—oxalic acid anodizing

As is obvious from the results shown in Table 3, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 12, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 4

10

As shown in Table 4, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. In Example 4, an oxalic acid solution was used as an electrolytic solution. These aluminum alloy plates were used as test pieces. A porous layer including two or more layers had pores with a diameter which changed stepwise. However, the test pieces Nos. 2 and 8 had an intermediate layer of which pore diameter continuously changed, thereby pores have tapered surfaces. Table 4 also shows the structure of each porous layer and the thickness of each anodic oxide coating.

The test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 1, except that the gas corrosion test was conducted at 300°C for 4 hours and the chlorine plasma irradiation test was conducted for 120 minutes. The test

results are shown in Table 4.

Table 4

No.	Kind of Al alloy	Structure of porous layer		Treatment method	Thickness of anodic oxide coating(μ m)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Number of layers	Pore diameter (nm) top / bottom				
Example of present invention	5000-series	1	2	oxalic acid anodizing	15	○	○
		2	15/tapered layer/110		35	○	○
		3	20/30/150		0.8	○	○
		4	15/120/30/150		30	○	○
	1000-series	5	15/40/150		20	○	○
		6	40/80		4	○	○
		7	10/150		35	○	○
		8	20/tapered layer/125		30	○	○
	6000-series	9	15/80/150		25	○	○
		10	15		10	×	○
		11	10/220		0.03	△	×
		12	20/50		60	×	△
	5000-series	13	10/50/100		60	△	△
		14	—		—	×	×
Comparative example	5000-series	1	2	—	15	○	○
		2	15/tapered layer/110		35	○	○
		3	20/30/150		0.8	○	○
		4	15/120/30/150		30	○	○
	1000-series	5	15/40/150		20	○	○
		6	40/80		4	○	○
		7	10/150		35	○	○
		8	20/tapered layer/125		30	○	○
	6000-series	9	15/80/150		25	○	○
		10	15		10	×	○
		11	10/220		0.03	△	×
		12	20/50		60	×	△
	5000-series	13	10/50/100		60	△	△
		14	—		—	×	×

As is obvious from the results shown in Table 4, the test pieces Nos. 1 to 9, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 10 to 14, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 5

10

As shown in Table 5, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 5 also shows the change in the structure of each porous layer by means of a pore diameter, kinds of electrolytic solutions used in anodizing, and the thickness of each anodic oxide coating.

Repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 1, the test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma. The test results are shown in Table 5.

20

Table 5

No.	Kind of Al alloy	Structure of porous layer		Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Numbers of layer	Pore diameter				
Example of present invention	1	5000-series	2	anodizing	15	○	○
	2		3		0.08	○	○
	3	6000-series	2		35	○	○
	4		4		2	○	○
	5		5		45	○	○
Comparative example	6	5000-series	2		60	△	○
	7		1		0.02	×	×
	8		—	—	—	×	×

* Remarks : Pore diameter of each layer

a : top : 10~25 nm (sulfuric acid) / 50~120 nm (phosphoric acid) : bottom

b : top : 20~25 nm (sulfuric acid-oxalic acid)

 / 30~50 nm (sulfuric acid-oxalic acid)

 / 30~120 nm (phosphoric acid) : bottom

c : top : 15~50 nm (phosphoric acid) / 60~250 nm (phosphoric acid) : bottom

d : top : 20~25 nm (sulfuric acid-oxalic acid)

 / 30~120 nm (phosphoric acid) / 100~120 nm (phosphoric acid)

 / 100~250 nm (phosphoric acid) : bottom

e : top : 10~15 nm (sulfuric acid) / 30~40 nm (sulfuric acid-oxalic acid)

 / 100~120 nm (phosphoric acid) / 80~100 nm (phosphoric acid)

 / 80~250 nm (phosphoric acid) : bottom

f : top : 10 nm (sulfuric acid) / 20 nm (sulfuric acid-oxalic acid) : bottom

g : top : 20 nm (sulfuric acid) : bottom

The anodic oxide coating of the test pieces Nos. 1 to 5 had a porous layer including two or more layers and having pores with a diameter which changed continuously. As is obvious from the results shown in Table 5, the test pieces Nos. 1 to 5, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 6 to 8, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 6

As shown in Table 6, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. In Example 6, an oxalic acid solution was used as an electrolytic solution. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 6 also shows the change in structure of each porous layer by means of a pore diameter and the thickness of each anodic oxide coating.

Repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 4, the test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma. The test results are shown in Table 6.

Table 6

No.	Kind of Al alloy	Structure of porous layer		Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Number of layers	Pore diameter*				
Example of present invention	1		2	a	30	O	O
	2	5000-series	2	b	0.2	O	O
	3		3	c	5	O	O
	4	6000-series	2	d	35	O	O
	5		5	e	0.8	O	O
Comparative example	6		2	f	60	Δ	O
	7	1000-series	1	g	0.03	x	x
	8	5000-series	1	h	2	x	Δ
	9		—	—	—	x	x

* Remarks : pore diameter of each layer

a : top : 10~20 nm / 30~200 nm : bottom

b : top : 20~25 nm / 80~160 nm : bottom

c : top : 15~15 nm / 50~100 nm / 80~160 nm : bottom

d : top : 20~25 nm / 100~250 nm : bottom

e : top : 10~15 nm / 30~50 nm / 80~120 nm / 80~120 nm / 80~250 nm : bottom

f : top : 10 nm / 20 nm : bottom

g : top : 20 nm : bottom

h : top : 10 nm : bottom

The test pieces Nos. 1 to 5 had a porous layer including two or more layers having pores with a diameter which changed continuously. As is obvious from the results shown in Table 6, the test pieces Nos. 1 to 5, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, test pieces Nos. 6 to 9, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

10

EXAMPLE 7

As shown in Table 7, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 7 also shows the number of layers included in each porous layer, a pore diameter at a top and a bottom of each porous layer, kinds of electrolytic solutions used for anodizing, and the thickness of each anodic oxide coating.

20 In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas for the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 10% of mixed gas of Cl_2 and Ar at a temperature of 350°C for 4 hours. Upon the completion of the test, the appearance of test pieces was evaluated under the following standards.

25

<gas corrosion test>

◎: No corrosion was generated.

○: Corrosion was generated in an area of less than 5% of test piece.

5 △: Corrosion was generated in an area in the range between 5% or more and less than 10% of test piece.

×: Corrosion was generated in an area of 10% or more of test piece.

10 In addition, in order to evaluate the resistance to plasma for the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias for 120 minutes. Upon completion of the test, the etched depth of the test pieces was measured and evaluated under the following standards.

15 <plasma irradiation test>

◎: Test piece was etched in a depth of less than 1.5 μ m.

○: Test piece was etched in a depth in the range between 1.5 μ m or more and less than 2 μ m.

20 △: Test piece was etched in a depth in the range between 2 μ m or more and less than 5 μ m.

×: Test piece was etched in a depth of 5 μ m or more.

The results of gas corrosion test and the plasma irradiation test are shown in Table 7.

Table 7

	Kind of Al alloy	Structure of porous layer		Originally contained compound + added compound Mark "?" indicates that each layer contains different compound	Components contained in coating	Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (nm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Number of layers	Pore diameter(nm) top/bottom						
Example of present invention	1000-series	1	20/100	H ₃ PO ₄ / (COOH) ₂	4%P/0.015%C	anodizing	4	○	○
		2	20/100	H ₃ PO ₄ +HF / (COOH) ₂ +HF	4%P+0.02%F / 2%C+0.02%F		3	◎	○
		3	50/30/70	(COOH) ₂ +Al ₂ (SO ₄) ₃	2%C+0.03%S		0.1	◎	○
	6000-series	2	10/120	H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₃ / (COOH) ₂ +H ₃ PO ₃	4%S+0.02P% / 1.8%C+0.02%P		3	◎	○
		3	15/40/150	H ₃ PO ₄ +Al(NO ₃) ₃	3%P+0.025%N		30	◎	◎
		5	30/50/80/200	H ₃ PO ₄ +(COOH) ₂	4%P+0.03%C		1.5	◎	○
	5000-series	6	20/120/20/120/20/180	(COOH) ₂ +H ₂ SO ₄	2%C+0.2%S		35	○	◎
		6	20/120/20/120/20/180	(COOH) ₂ +HNO ₃	2%C+0.04%N		5	◎	◎
		2	5/10	H ₂ SO ₄ +H ₃ BO ₃	3%S+0.025%B		0.2	◎	○
		1	5	(COOH) ₂	2%C		30	△	△
Comparative example	6000-series	—	—	—	—	—	—	×	×
	1000-series	2	10/50	H ₃ PO ₄	3%P	anodizing	0.03	×	×
		2	80/15	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄	3%P+0.1%S		70	△	△

As is obvious from the results shown in Table 7, the test pieces Nos. 1 to 9, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 10 to 13, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 8

10

As shown in Table 8, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 8 also shows the change in the structure of each porous layer by means of a pore diameter, kinds of electrolytic solutions used in anodizing, and the thickness of each anodic oxide coating.

The test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 7, except that the gas corrosion test was conducted at 350°C for 5 hours and the chlorine plasma irradiation test was conducted for 150 minutes. The test results are shown in Table 8.

Table 8

No.	Kind of Al alloy	* Structure of coating	Originally contained compound+ added compound	Components contained in coating	Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1 1000-series	a	(COOH) 2+H ₃ PO ₄	1.5%Cr+0.03%P	anodizing	2.8	◎	○
	2	b	H ₃ PO ₄ +H ₂ F	3%P+0.02%F		10	○	○
	3 6000-series	b	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄	3%P+0.04%S		8	◎	◎
	4	c	H ₂ SO ₄ +HNO ₃	4%S+0.05%N		38	◎	◎
	5	d	(COOH) 2+H ₃ BO ₃	1.5%Cr+0.03%B	anodizing	0.07	○	○
	6 5000-series	d	(COOH) 2+H ₂ F	1.5%Cr+0.02%F		0.06	◎	○
	7	e	H ₃ PO ₄ +H ₂ CO ₃	3%P+0.04%Cr		20	◎	◎
	8	f	H ₃ PO ₄	3%P		0.03	x	x
Comparative example	9	g	(COOH) 2	1.5%Cr		43	△	△
	10 6000-series	h	H ₃ PO ₄ +Al (NO ₃) 3	3%P+0.1%N		80	x	x
	11	—	—	—		—	x	x

*Remarks: Structure of coating: indicated by means of pore diameter.

a: top: 20~300nm: bottom

b: top: 15~200nm: bottom

c: top: 3~5~10~15nm: bottom

d: top: 6~180nm: bottom

e: top: 29~100nm: bottom

f: top: 18~18nm: bottom

g: top: 8~8nm: bottom

h: top: 9~15nm: bottom

As is obvious from the results shown in Table 8, the test pieces Nos. 1 to 7, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 8 to 11, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 9

10

As shown in Table 9, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 9 also shows the change in the structure of each porous layer by means of a pore diameter, kinds of electrolytic solutions used in anodizing, and the thickness of each anodic oxide coating.

The test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 7, except that the gas corrosion test was conducted at a temperature of 370°C for 5 hours and the chlorine plasma irradiation test was conducted for 180 minutes. The test results are shown in Table 9.

Table 9

No.	Kind of Al alloy	Number of layers in porous layer	* Structure of coating	Originally contained compound + added compound	Components contained in coating	Treatment method	Thickness of anodic oxide coating (μm)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	5000-series	1	a	(COOH) 2+HF	1.5%O, 0.3%F	anodizing	17	◎	◎
		2	b	H ₃ PO ₄ +HF	3%P+0.02%F		0.1	○	○
		3	b	H ₃ PO ₄ +HNO ₃	3%P+0.02%N		0.09	◎	○
		2	c	H ₂ SO ₄ +(COOH) 2/ H ₃ PO ₄ +(COOH) 2	5%S+0.02%O/ 2%P+0.02%O		30	◎	◎
		4	d	(COOH) 2+H ₂ SO ₄	1.5%O+0.04%S		3	◎	○
		5	e	(COOH) 2+H ₃ BO ₃	1.5%O+0.05%B		40	◎	◎
Comparative example	5000-series	6	f	(COOH) 2	3%P	—	60	△	△
		7	f	(COOH) 2	3%P		0.02	x	x
		8	g	(COOH) 2	1.5%O		—	x	x
	9 series	—	—	—	—	—	—	x	x

*Structure : pore diameter of each layer

a : top : 8~20 nm / 45~160 nm : bottom

b : top : 17~27 nm / 35~48 nm / 27~150 nm : bottom

c : top : 8~25 nm / 57~280 nm : bottom

d : top : 18~27 nm / 34~130 nm / 110~125 nm /

110~280 nm : bottom

e : top : 12~17 nm / 35~45 nm / 90~100 nm /

85~110 nm / 85~270 nm : bottom

f : top : 10 nm / 25 nm : bottom

g : top : 15 nm : bottom

As is obvious from the results shown in Table 9, the test pieces Nos. 1 to 6, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, test pieces Nos. 7 to 9, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 10

10

As shown in Table 10, various aluminum alloy plates were used as test pieces, which had a composition satisfying the requirements of Japanese Industrial Standard. The aluminum alloy plates were dissolved in the atmosphere and casted at a rate of 1°C/sec. The resultant was then annealed for homogenization at 480°C for 4 hours, and after that, was subjected to hot extrusion or hot rolling at 450°C. The reduction rate of thickness by hot rolling was 80% and the extrusion ratio of the hot extrusion was 4.

Using a scanning electron microscope, a cross section of the test pieces was observed to obtain an average diameter of precipitates and/or deposits. Some of test pieces were subjected to image analysis to calculate their volumetric proportion. An average diameter, a volumetric proportion, and an arrangement direction of precipitates and/or deposits are shown in Table 10. In Example 10, an arrangement direction indicates the direction along

which precipitates and/or deposits are arranged with respect to the largest area of test piece to which the following gas corrosion resistance test and the plasma resistance test were conducted.

5 <gas corrosion test>

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas for the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 5% of mixed gas of Cl_2 and Ar at a temperature of 400°C for 2 hours. Upon completion of the test, the appearance
10 of test pieces was evaluated under the following standards.

<gas corrosion test>

◎: No corrosion was generated.

○: Corrosion was generated in an area of less than 10% of test piece.

15 △: Corrosion was generated in an area in the range between 10% or more and less than 20% of test piece.

×: Corrosion was generated in an area of 20% or more of test piece.

20 In addition, in order to evaluate the resistance to plasma for the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias. 15 minutes of plasma irradiation was repeated 6 times at 5 minute intervals. Upon completion of the test, the test pieces were evaluated under the standards same as those used for
25 the gas resistance test.

The results of gas corrosion test and the plasma irradiation test are shown in Table 10.

Table 10

	Kind of No. Al alloy	Pore diameter (anodizing solution)	Coating thickness μm	Average grain diameter (μm) /volumetric proportion (%)		Arrangement direction	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
				Crystallized particles	Deposited particles			
Example of present invention	1	20(S) / 80(P)	0.5	1 / 1.0	2 / 1.5	parallel	⊙	⊙
	2000- 2 series	20(S) / 80(P)	0.5	3 / —	2 / —	perpendicular	○	○
	3	10(S) / 80(P)	10	4 / 1.5	3 / 2.5	parallel	○	⊙
	5000- 4 series	10(S) / 80(P)	10	1 0 / —	1 0 / —	perpendicular	○	⊙
	5	15 / 40 / 80 (O)	2	1 / 0.8	2 / 1.2	parallel	⊙	⊙
	1000- 6 series	15 / 40 / 80 (O)	2	2 / 0.5	1 / 0.8	perpendicular	○	⊙
	7	15 / 40 / 80 (O)	15	3 / —	2 / —	parallel	⊙	⊙
	8 6000- series	15 / 40 / 80 (O)	15	8 / —	1 0 / —	parallel	○	○
	9	15 / 40 / 80 (O)	15	8 / 1.5	1 2 / 1.8	perpendicular	○	○
	10	10 ~ 110 (O)	25	3 / 0.8	1 / 0.8	parallel	⊙	⊙
	1000- 11 series	10 ~ 110 (O)	25	1 1 / 2.5	8 / 1.8	perpendicular	○	○
	12	10 ~ 90 (S-O)	2	2 / —	1 / —	parallel	⊙	⊙
	6000- 13 series	10 ~ 90 (S-O)	2	2 / 1.8	3 / 0.8	perpendicular	○	○
	14	20 ~ 150 (O)	30	2 / —	4 / —	parallel	○	⊙
	15 7000- series	20 ~ 150 (O)	30	1 0 / 1.8	1 0 / 1.8	perpendicular	○	○
	16	20 ~ 150 (O)	30	1 0 / 1.8	1 0 / 2.0	parallel	○	⊙
Comparative example	17	15(S)	7	3 / 0.8	3 / 0.8	parallel	△	△
	1000- 18 series	15(S)	7	8 / —	5 / —	perpendicular	×	△
	19	30(S-O)	10	3 / —	2 / —	parallel	△	○
	3000- 20 series	30(S-O)	10	3 / —	2 / —	perpendicular	△	△
	21	80(P)	5	4 / 1.2	3 / 0.8	parallel	○	△
	22 5000- series	80(P)	5	1 0 / 2.5	1 0 / 1.8	perpendicular	△	×
	23	80(P)	8	8 / —	1 2 / —	perpendicular	×	×
	24	10(S)	8	2 / 0.8	3 / 1.2	parallel	△	○
	25	10(S)	8	4 / 1.6	6 / 2.1	parallel	△	○
	6000- 26 series	15(S)	15	1 2 / —	8 / —	perpendicular	×	△
	27	20(S)	15	1 2 / —	1 1 / —	perpendicular	×	×

As is obvious from the results shown in Table 10, the test pieces Nos. 1 to 16, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 17 to 27, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

10 EXAMPLE 11

As shown in Table 11, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other by applying electrolytic voltage of various patterns shown in FIGs. 1 and 2. These aluminum alloy plates were used as test pieces.

The patterns A to F shown in FIG. 4 illustrate the preferable electrolytic voltage application in the surface treatment method of the present invention. At least the final voltage is higher than the initial voltage, and the change in electrolytic voltage is continuous. Therefore, the anodic oxide coating produced by applying the electrolytic voltage of patterns A to F corresponds to the examples of the present invention. On the other hand, the pattern G in FIG. 5 illustrates an electrolytic voltage application which is controlled in such a manner that the initial

voltage is higher than the final voltage. Therefore, the anodic oxide coating produced by applying the electrolytic voltage of pattern G corresponds to the comparative Example. The pattern H in FIG. 5 illustrates an electrolytic voltage application which is
5 controlled to be constant in the entire anodizing process. Therefore, the anodic oxide coating produced by applying an electrolytic voltage of pattern H corresponds to a conventional example.

Table 11 also shows a composition of anodizing solution,
10 the initial voltage, and the final voltage (also shown are voltages at points where the voltage application are changed in the process of anodizing.).

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas for the test pieces, a gas corrosion test was
15 conducted by using 5% of mixed gas of Cl and Ar at a temperature of 300°C for 4 hours. Upon completion of the test, the appearance of test pieces was evaluated under the following standards.

<gas corrosion test>

○: No corrosion was generated.

20 △: Corrosion was generated in an area of less than 5% of test piece.

 ×: Corrosion was generated in an area of 5% or more of test piece.

25 In addition, in order to evaluate the resistance to plasma of

the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias for 90 minutes. Upon completion of the test, the etched depth of the test pieces was measured and evaluated under the following standards.

5 <plasma irradiation test>

○: Test piece was etched in a depth of less than $2\ \mu\text{m}$.

△: Test piece was etched in a depth in the range between $2\ \mu\text{m}$ or more and less than $5\ \mu\text{m}$.

×: Test piece was etched in a depth of $5\ \mu\text{m}$ or more.

10 The results of gas corrosion test and the plasma irradiation test are shown in Table 11.

Table 11

No.	Kind of Al alloy	Voltage pattern	Composition of anodizing solution kind and concentration	Initial voltage ~ Final voltage (V)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1000- 1 series	A	sulfuric acid 100 g/l	5~30	O	O
	2000- 2 series	B	phosphoric acid 40 g/l	50~100	O	O
	5000- 3 series	C	oxalic acid 60 g/l	20~60~80	O	O
	4 series	D	phosphoric acid 30 g/l	40~20~120	O	O
	5 series	A	oxalic acid 10 g/l	20~60	O	O
	6000- 6 series	E	oxalic acid 30 g/l	5~50~20~60~80	O	O
	3000- 7 series	F	oxalic acid 30 g/l	40~60~20~100	O	O
	6000- 8 series	B	sulfuric acid 150 g/l	10~20	Δ	O
Comparative example	9 5000- series	G	oxalic acid 30 g/l	80~50	x	Δ
	10 series	G	sulfuric acid 100 g/l	20~10	x	Δ
	11 6000- series	H	phosphoric acid 30 g/l	60	Δ	x
	12 1000- series	H	sulfuric acid 150 g/l	20	x	Δ
	13 7000- series	—	—	—	x	x

As is obvious from the results shown in Table 11, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 13, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 12

10

As shown in Table 12, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other by applying electrolytic voltage of various patterns shown in FIGs. 6 and 7. These aluminum alloy plates were used as test pieces.

The patterns A to F shown in FIG. 6 illustrate the preferable electrolytic voltage application in the surface treatment method of the present invention. At least the final voltage is higher than the initial voltage, and the change in electrolytic voltage is continuous. Therefore, the anodic oxide coating produced by applying the electrolytic voltage of patterns A to F correspond to the examples of the present invention. On the other hand, the pattern G in FIG. 7 illustrates an electrolytic voltage application which is controlled to be constant in the entire anodizing process, and the pattern H in FIG. 7 illustrates an

25

electrolytic voltage application which is controlled in such a manner that the initial voltage and the final voltage are identical to each other. Therefore, an anodic oxide coating produced by applying an electrolytic voltage of patterns G and H corresponds to
5 a conventional example.

Table 12 also shows a composition of anodizing solution, the initial voltage, and the final voltage (also shown is a voltage value kept constant for an arbitrary period during anodizing.).

Repeating the gas corrosion test and the plasma
10 irradiation test conducted in Example 11, the test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma. The test results are shown in Table 12.

Table 12

No.	Kind of Al alloy	Voltage pattern	Composition of anodizing solution kind and concentration	Initial voltage / Final voltage (V)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1	A	sulfuric acid 150g / l	10/30	○	○
	2	B	phosphoric acid 30g / l	50/120	○	○
	3	C	oxalic acid 60g / l	30/60/80	○	○
	4	A	sulfuric acid 50g / l / phosphoric acid 50g / l	20/100	○	○
	5	D	oxalic acid 10g / l	20/50/100	○	○
	6	E	oxalic acid 60g / l	20/60/40/80	○	○
	7	F	oxalic acid 30g / l	40/20/100	○	○
	8	B	oxalic acid 30g / l	60/100	○	△
	9	A	sulfuric acid 100g / l	20/10	×	△
	10	B	oxalic acid 60g / l	100/60	×	△
	11	G	phosphoric acid 30g / l	50	△	×
	12	H	sulfuric acid 150g / l	20	×	△
	13	—	—	—	×	×
Comparative example						

As is obvious from the results shown in Table 12, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 13, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 13

10

As shown in Table 13, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other by applying electrolytic voltage of various patterns shown in FIGs. 4 and 5. These aluminum alloy plates were used as test pieces.

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas of the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 5% of mixed gas of Cl and Ar at a temperature of 350°C for 4 hours. Upon completion of the test, the appearance of test pieces was evaluated under the following standards.

<gas corrosion test>

◎: No corrosion was generated.

○: Corrosion was generated in an area of less than 5% of test piece.

△: Corrosion was generated in an area in the range

between 5% or more and less than 10% of test piece.

×: Corrosion was generated in an area of 10% or more of test piece.

5 In addition, in order to evaluate the resistance to plasma of the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias for 100 minutes. Upon completion of the test, the etched depth of the test pieces was measured and evaluated their resistance to plasma repeating the process of Example 11.

10 Test results of the gas corrosion test and the plasma irradiation test are shown in Table 13.

Table 13

No.	Kind of Al alloy	Voltage pattern	Composition of anodizing solution kind and concentration	Initial voltage ~ final voltage (V)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1 1000-series	A	oxalic acid 60 g/l sulfuric acid 80 g/l	5~30	○	○
	2 2000-series	B	oxalic acid 15 g/l phosphorous acid 4 g/l	50~120	◎	○
	3 5000-series	C	oxalic acid 3 g/l phosphoric acid 40 g/l	20~60~80	◎	○
	4 5000-series	D	oxalic acid 30 g/l ammonium borate 3g/l	40~20~100	◎	○
	5 6000-series	A	oxalic acid 15 g/l sulfuric acid 3 g/l	5~75	◎	○
	6 6000-series	E	oxalic acid 30 g/l	5~50~20~60~80	○	○
	7 3000-series	F	oxalic acid 30 g/l hydrofluoric acid 0.2g/l	40~60~20~100	○	○
	8 6000-series	B	oxalic acid 45 g/l sulfuric acid 50 g/l	10~20	△	○
Comparative example	9 5000-series	G	oxalic acid 30 g/l	80~20	x	△
	10 5000-series	G	oxalic acid 30 g/l hydrofluoric acid 3 g/l	20~10	x	x
	11 6000-series	H	phosphoric acid 30 g/l	60	△	x
	12 1000-series	H	sulfuric acid 150 g/l phosphoric acid 5 g/l	15	x	△
	13 7000-series	—	—	—	x	x

As is obvious from the results shown in Table 13, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 13, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 14

10

As shown in Table 14, various aluminum alloy plates were provided with an anodic oxide coating having different structure from each other by applying electrolytic voltage of various patterns shown in FIGs. 6 and 7. These aluminum alloy plates were used as test pieces.

15

Repeating the gas corrosion test and the plasma irradiation test conducted in Example 13, the test pieces were tested to evaluate their resistance to gas corrosion and plasma. The test results are shown in Table 14.

Table 14

No.	Kind of Al alloy	Voltage pattern	Composition of anodizing solution kind and concentration	Initial voltage / Final voltage (V)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
Example of present invention	1	A	oxalic acid 15g / 1 sulfuric acid 15g / 1	10/85	⊙	○
	2	B	oxalic acid 30g / 1 phosphoric acid 30g / 1	25/120	⊙	○
	3	C	oxalic acid 50g / 1	30/60/80	○	○
	4	A	oxalic acid 10g / 1 sodium nitrate 50g / 1 / oxalic acid 1 g / 1 phosphorous acid 50g / 1	10/120	⊙	○
	5	D	oxalic acid 10g / 1 phosphoric acid 5g / 1	20/60/90	⊙	○
	6	E	oxalic acid 60g / 1 sulfuric acid 10g / 1	10/30/40/80	⊙	○
	7	F	oxalic acid 30g / 1 ammonium borate 5g / 1	45/30/100	○	○
	8	B	oxalic acid 30g / 1 hydrofluoric acid 0.5g / 1	60/100	○	△
	9	A	sulfuric acid 100g / 1	20/10	×	△
	10	B	oxalic acid 60g / 1 hydrofluoric acid 2g / 1	80/40	×	×
	11	G	phosphoric acid 30g / 1 sulfuric acid 2g / 1	50	△	×
	12	H	sulfuric acid 120g / 1	20	×	△
	13	—	—	—	×	×
Comparative example						

As is obvious from the results shown in Table 14, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 13, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 15

10

As shown in Table 15, various aluminum alloy plates were subjected to a porous-type anodizing and/or a non-porous type anodizing to be provided with an anodic oxide coating having different structure from each other. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 15 also shows the structures of each porous layer and each barrier layer and kinds of electrolytic solutions used for anodizing.

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas for the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 5% of mixed gas of Cl_2 and Ar at a temperature of 350°C for 4 hours. Upon completion of the test, the appearance of test pieces was evaluated under the following standards.

<gas corrosion test>

○: No corrosion was generated.

△: Corrosion was generated in an area of less than 5% of

test piece.

×: Corrosion was generated in an area of 5% or more of test piece.

5 In addition, in order to evaluate the resistance to plasma of the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias for 90 minutes. Upon completion of the test, the etched depth of the test pieces was measured and evaluated under the following standards.

10 <plasma irradiation test>

○: Test piece was etched in a depth of less than 2 μ m.

△: Test piece was etched in a depth in the range between 2 μ m or more and less than 5 μ m.

×: Test piece was etched in a depth of 5 μ m or more.

15 The results of the gas corrosion test and the plasma irradiation test are shown in Table 15.

Table 15

No.	Kind of Al alloy	Structure and kind of coating		Treatment method	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Porous layer	Barrier layer			
Example of present invention	1	1000-series	20(15) - S	anodizing	O	O
	2		5(15) - S / 5(30) - O		O	O
	3		15(20) - S		O	O
	4		tapered layer - O		O	O
	5	6000-series	10(15) - S / 5(40) - SO		O	O
	6		5(30) - O		O	O
	7		15(10) - S / 5(10) - O 5(70) - O		O	O
	8	5000-series	25(20) - SO		O	O
Comparative Example	9		-		Δ	x
	10	6000-series	-	-	x	x
	11	1000-series	2(120) - P / 10(20) - S	anodizing	x	Δ
	12		50(10) - S		x	Δ

In the column "Structure and kind of coating",

(i) Alphabet capital letters represent:

P: phosphoric acid S: sulfuric acid O: oxalic acid SO: sulfuric acid+oxalic acid

B: boric acid+ammonium borate F: potassium hydrogen phthalate

(ii) Numbers indicate the thickness of anodic oxide coating(unit: μm),

where numbers in () indicate pore diameter (unit: nm).

Marks "/" indicate that the structure of porous layer is different between at the top and at the bottom.

(iii) For example, "5(15) - S / 5(30) - O" of test piece No. 2 indicates:

top of porous layer; thickness of $5\mu\text{m}$ (pore diameter of 15 nm) —anodizing solution: sulfuric acid

bottom of porous layer; thickness of $5\mu\text{m}$ (pore diameter of 30 nm) —anodizing solution: oxalic acid

As is obvious from the results shown in Table 1, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 12, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 16

10

As shown in Table 16, various aluminum alloy plates were subjected to a porous-type anodizing by applying an electrolytic voltage of various patterns shown in FIGs. 6 and 7, and then were subjected to a non-porous type anodizing. These aluminum alloy plates were used as test pieces. Table 16 also shows kinds of electrolytic solutions and an anodizing voltage used for the porous-type anodizing and the non-porous anodizing.

The resistance to gas corrosion and plasma of test pieces were evaluated repeating the process conducted in Example 15. The test results are shown in Table 16.

20

Table 16

No.	Kind of Al alloy	Voltage pattern	anodizing solution porous type/ non-porous type	porous type voltage/ non-porous type voltage (V)	Gas corrosion test	Plasma irradiation test	
Example of present invention	1	1000-series	G	S/B	10/200	O	O
	2	2000-series	C	O/F	15, 20, 70/120	O	O
	3	5000-series	A	S, SO/B	10, 40 /150	O	O
	4		B	SO/F	20, 80 /100	O	O
	5	6000-series	H	P/B	~60/200	O	O
	6		A	S, O/B	20, 40/250	O	O
	7	3000-series	G	SO/B	20/150	O	O
	8	6000-series	D	SO, O/F	10 (SO), 30 (O), 90 (O) /350	O	Δ
Comparative example	9	5000-series	G	S	10	x	Δ
	10		H	SO	~40	x	Δ
	11	6000-series	C	P/S	10, 20, 40/20	Δ	x
	12	1000-series	A	S	15, 30	x	Δ
	13	7000-series	—	—	—	x	x

As is obvious from the results shown in Table 16, the test pieces Nos. 1 to 8, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 9 to 13, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 17

10

As shown in Table 17, various aluminum alloy plates were used as test pieces, which had a composition satisfying the requirements of Japanese Industrial Standard. The aluminum alloy plates were dissolved in the atmosphere and casted at a rate of 1°C/sec. The resultant was then annealed for homogenization at 480°C for 4 hours, and after that, was subjected to hot extrusion or hot rolling at 450°C. The reduction rate of thickness by hot rolling was 80% and the extrusion ratio of the hot extrusion was 4.

Using a scanning electron microscope, a cross section of the test pieces was observed to obtain an average diameter of precipitates and/or deposits. The test pieces were subjected to image analysis to calculate their volumetric proportion. An average diameter, a volumetric proportion, and an arrangement direction of precipitates and/or deposits are shown in Tables 17 and 18. In Example 17, an arrangement direction indicates the

direction along which precipitates and/or deposits are arranged with respect to the largest area of test piece to which the gas corrosion resistance test and the plasma resistance test were conducted.

5

<gas corrosion test>

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas for the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 5% of mixed gas of Cl₂ and Ar at a temperature of 130°C for 1 hour. Upon completion of the test, the maximum depth of the chlorine penetration of the test pieces was measured and evaluated under the following standards.

◎: Test piece was penetrated by chlorine in a depth of less than 30 μ m at maximum.

15 ○: Test piece was penetrated by chlorine in a depth in the range between 30 μ m or more and less than 50 μ m.

△: Test piece was penetrated by chlorine in a depth in the range between 50 μ m or more and less than 100 μ m .

×: Test piece was penetrated by chlorine in a depth of 100 μ m or more.

20

<plasma resistance test>

In addition, in order to evaluate the resistance to plasma of the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the low bias for 15 minutes. Upon completion of the test, the

25

maximum depth of the chlorine penetration of the test pieces was measured and evaluated under the same standards as those used for the gas resistance test.

The results of the gas corrosion test and the plasma
5 irradiation test are shown in Tables 17 and 18.

Table 17

No.	Kind of Al alloy	Average diameter (μm) / volumetric proportion (%)		Arrangement direction	Gas corrosion test	Plasma irradiation test	Remarks
		Crystallized particles	Deposited particles				
1	1000-series	2/0.6	2/1.0	parallel	◎	◎	Example of present invention
2		5/1.3	7/2.0	parallel	◎	○	
3		2/1.0	1/0.8	perpendicular	◎	◎	
4	2000-series	4/1.0	2/1.0	parallel	◎	◎	
5	3000-series	6/2.5	5/2.0	parallel	○	○	
6	5000-series	2/1.0	2/1.0	parallel	◎	◎	
7		6/2.0	2/2.0	parallel	◎	○	
8		3/1.0	2/1.5	perpendicular	○	○	
9		8/3.0	8/2.5	parallel	○	○	
10		2/5.0	1/3.0	perpendicular	○	○	
11	6000-series	4/3.0	3/1.0	parallel	○	○	
12		6/2.0	5/0.8	parallel	○	○	
13		1/1.0	1/0.2	parallel	◎	◎	
14		2/0.5	0.8/0.8	perpendicular	◎	◎	
15		5/1.2	1.5/1.5	parallel	◎	◎	
16	7000-series	3/1.0	3/1.5	parallel	◎	○	
17		5/1.2	2/0.8	parallel	◎	○	

Table 18

No.	Kind of Al alloy	Average diameter (μm) / volumetric proportion (%)		Arrangement direction	Gas corrosion test	Plasma irradiation test	Remarks
		Crystallized particles	Deposited particles				
18	1000-series	2 / 1.5	1 1 / 0.5	perpendicular	x	Δ	Comparative example
19	2000-series	6 / 3.0	3 / 4.0	perpendicular	x	Δ	
20	5000-series	1 1 / 3.0	7 / 3.0	perpendicular	x	x	
21		1 1 / 4.0	1 0 / 1.5	perpendicular	x	x	
22	6000-series	1 1 / 2.0	1 1 / 2.0	perpendicular	x	x	
23		1 2 / 1.0	3 / 0.8	perpendicular	Δ	x	
24		1 5 / 0.8	1 2 / 0.8	perpendicular	x	x	
25	7000-series	1 2 / 2.0	4 / 3.5	perpendicular	x	x	

As is obvious from the results shown in Tables 17 and 18, the test pieces Nos. 1 to 17, satisfying the conditions of the present invention, exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. On the other hand, the test pieces Nos. 18 to 25, corresponding to the comparative examples and not satisfying one or more conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

EXAMPLE 18

10

As shown in Table 19, various aluminum alloy plates were subjected to surface treatment. These aluminum alloy plates were used as test pieces. In Example 18, a corrosion test was conducted under the conditions more severe than those used in Example 17, and the resistance to gas corrosion and plasma of the test pieces was evaluated.

<gas corrosion test>

In order to evaluate the corrosion resistance to a halogen-containing gas of the test pieces, a gas corrosion test was conducted by using 5% of mixed gas of Cl_2 and Ar at a temperature of 350°C for 4 hours. Upon completion of the test, the corroded area of test pieces was measured and evaluated under the following standards.

⊙: Corrosion was generated in an area of less than 5%.

○: Corrosion was generated in an area in the range

between 5% or more and less than 10% of test piece.

△: Corrosion was generated in an area in the range between 10% or more and less than 20% of test piece.

×: Corrosion was generated in an area of 20% or more of
5 test piece.

<plasma irradiation test>

In order to evaluate the resistance to plasma of the test pieces, a chlorine plasma irradiation test was conducted under the
10 low bias. 15 minutes of plasma irradiation was repeated 6 times at 5 minute intervals. Upon completion of the test, the corroded area of the test pieces was measured and evaluated under the same standards as those used for gas corrosion test.

The results of the gas corrosion test and the plasma
15 irradiation test are shown in Table 19.

Table 19

No.	Kind of Al alloy	Average diameter (μm) / volumetric proportion (%)		Arrangement direction	Surface treatment method a Kind of coating b Coating thickness	Gas corrosion test	Plasma irradiation test
		Crystallized particles	Deposited particles				
1	a	6 / 1	3 / 1	parallel	sputtering a Al ₂ O ₃ b 2 μm	⊙	⊙
	b	2 / 0.3	1 / 0.8	perpendicular		⊙	⊙
	c	10 / 3	4 / 2	parallel		○	○
	d	11 / —	10 / —	perpendicular		x	x
2	a	4 / 1.2	2 / 1.5	parallel	detonation flame spraying a Al ₂ O ₃ b 25 μm	⊙	⊙
	b	6 / 1.5	3 / 2.5	perpendicular		○	○
	c	11 / 4.0	1 / 0.8	parallel		○	○
	d	12 / 5.0	3 / 2.5	perpendicular		x	x
3	a	2 / 1	1 / 1	parallel	sputtering a TiO ₂ b 2 μm	⊙	⊙
	b	4 / 2.5	2 / 2.0	perpendicular		○	○
	c	2 / 4.2	8 / 2.5	parallel		○	⊙
	d	11 / 0.3	1 / 0.3	perpendicular		x	x
4	a	4 / 1	2 / 4	parallel	anodizing a oxide layer b 20 μm	⊙	⊙
	b	4 / 3.0	2 / 3.0	perpendicular		○	○
	c	8 / 0.5	4 / 1.2	parallel		△	○
	d	12 / 5	3 / 0.3	perpendicular		x	x
5	a	2 / 1	1 / 0.8	parallel	sputtering a AlN b 1.5 μm	⊙	⊙
	b	4 / 1	2 / 0.2	perpendicular		○	⊙
	c	4 / 0.3	11 / 1.5	parallel		△	○
	d	12 / 0.3	12 / 0.3	perpendicular		x	x

As shown in Table 19, the test pieces a of Nos. 1 to 5 had precipitates and/or deposits having an average diameter of 10 μ m or less and being arranged in parallel with the largest surface thereof. The test pieces b of Nos. 1 to 5 had precipitates and/or
5 deposits having an average diameter of 10 μ m or less and being arranged in perpendicular to the largest surface thereof. The test pieces c of Nos. 1 to 5 had precipitates and/or deposits either of which had an average diameter of more than 10 μ m, but both of which were arranged in parallel with the largest surface thereof.
10 All of the test pieces a to d of Nos. 1 to 5 exhibited the excellent resistance to gas corrosion and plasma. Contrary to this, the test pieces d of Nos. 1 to 5, corresponding to the comparative examples and not satisfying the conditions of the present invention, exhibited the insufficient resistance to gas corrosion and/or plasma.

15

INDUSTRIAL APPLICABILITY

As has been described above, the first and second inventions provide a vacuum chamber made of aluminum or its
20 alloy having remarkably enhanced resistance to gas corrosion and plasma, and a surface treatment method for the vacuum chamber. The third invention provides the aluminum alloy material for the vacuum chamber to achieve excellent resistance to gas corrosion and plasma.



What is claimed is:

1. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or aluminum alloys comprising an anodic oxide coating including a porous layer having a number of pores and a barrier layer without pores, the pores having an opening on a surface of the chamber or chamber part, the diameter of the pore being smaller at a top thereof than at a bottom thereof.

2. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or aluminum alloys according to claim 1, wherein the pore in the porous layer has a section in a depth direction thereof where its diameter continuously changes.

3. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or aluminum alloys according to claim 1 or 2, wherein the pore in the porous layer has a section in a depth direction thereof where its diameter discontinuously changes.

4. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or aluminum alloys according to claim 2 or 3, wherein the pore in the porous layer has a section in a depth direction thereof where its diameter remains constant.

5. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum



or its alloys according to any one of claims 1 to 4, wherein the anodic oxide coating contains two or more elements selected from a group consisting of carbon, sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron.

5

6. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or aluminum alloys according to any one of claims 1 to 5, wherein a base material contains particles such as precipitates and/or deposits having a diameter of 10 μ m or less in average.

10

7. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or its alloys according to any of claims 1 to 5, wherein the particles such as precipitates and/or deposits are arranged in parallel with a largest surface of the base material.

15

8. A vacuum chamber or chamber part made of aluminum or its alloys according to any of claims 1 to 5, wherein the base material contains the particles such as precipitates and/or deposits having a diameter of 10 μ m or less in average, and the precipitates
20 and/or deposits are arranged in parallel with a largest surface of the base material.

9. A method for anodizing a surface of a vacuum chamber made of aluminum or aluminum alloys, wherein a final anodizing
25 voltage is set to be higher than an initial anodizing voltage.



10. A method according to claim 9, wherein the anodizing voltage is continuously changed for an arbitrary period.

11. A method according to claim 9 or 10, wherein the
5 anodizing voltage is discontinuously changed for an arbitrary period.

12. A method according to claim 10 or 11, wherein the anodizing voltage is kept constant for an arbitrary period.

10

13. A method according to any one of claims 9 to 12, wherein the initial anodizing voltage is 50V or less.

14. A method according to any one of claims 9 to 13,
15 wherein the final anodizing voltage is 30V or more.

15. A method according to any one of claims 9 to 14, wherein an oxalic acid solution is used as an anodizing solution, 1 gram or more of oxalic acid being contained per 1 liter of solution.
20

16. A method according to claim 15, wherein one or more elements selected from a group consisting of sulfur, nitrogen, phosphorus, fluorine and boron are added to the anodizing solution.

25 17. A method for anodizing a vacuum chamber and



chamber parts made of aluminum or aluminum alloys to form an anodic oxide coating including a porous layer having a number of pores and a barrier layer having no pores, the method comprises a step of performing a porous-type anodizing and a step of performing
5 a non-porous anodizing, and the non-porous anodizing is performed after the completion of the porous-type anodizing.

18. A surface treatment for a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or aluminum alloys according to
10 claim 17, wherein a final porous-type anodizing voltage is set to be higher than an initial porous-type anodizing voltage.

19. A surface treatment for a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or aluminum alloys according to
15 claim 17 or 18, wherein a porous-type anodizing voltage is continuously changed for an arbitrary period.

20. A surface treatment for a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or aluminum alloys according to
20 claim 18, wherein a porous-type anodizing voltage is discontinuously changed for an arbitrary period.

21. A surface treatment for a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or aluminum alloys according to
25 claim 18, wherein a porous-type anodizing voltage is continuously



changed for an arbitrary period in the entire porous-type anodizing process, and is discontinuously changed for the other arbitrary period.

5 22. A surface treatment for a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or aluminum alloys according to any one of claims 18 to 21, wherein the initial porous-type anodizing voltage is 50V or less.

10 23. A surface treatment for a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or aluminum alloys according to any one of claims 18 to 22, wherein the final porous-type anodizing voltage is 30V or more.

15 24. A material used for manufacturing a vacuum chamber and chamber parts made of an aluminum alloys, wherein precipitates and/or deposits have a diameter of $10\ \mu\text{m}$ or less in average, thereby giving excellent resistance to gas corrosion and plasma.

20 25. A material used for manufacturing a vacuum chamber and chamber parts made of an aluminum alloys, wherein precipitates and/or deposits are arranged in parallel with a largest surface of the base, thereby giving excellent resistance to gas
25 corrosion and plasma.



26. A material used for manufacturing a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum alloys, wherein precipitates and/or deposits have a diameter of 10 μ m or less in average, and at
5 the same time, the precipitates and/or deposits are arranged in parallel with a largest surface of the base, thereby giving excellent resistance to gas corrosion and plasma.

27. A material used for manufacturing a vacuum chamber
10 and chamber parts according to any one of claims 24 to 26, wherein the volumetric proportion of the precipitates and/or the deposits is 2% or less.

ABSTRACT

The present invention relates to a vacuum chamber and chamber parts made of aluminum or its alloys which exhibit excellent corrosion resistance to a corrosive gas or plasma introduced into the vacuum chamber, the surface treatment, and material for the vacuum chamber. The vacuum chamber has a porous layer with a structure in which a pore diameter at the top thereof is small, while a pore diameter at the bottom thereof is large. In order to give such a structure to the porous layer, a final anodizing voltage is set to be higher than an initial anodizing voltage when the surface of the base material is anodized. After the porous-type anodizing is completed, non-porous type anodizing may be conducted so as to grow a barrier layer. Furthermore, the base material made of aluminum alloy preferably has particles such as precipitates and/or deposits with a diameter of $10\ \mu\text{m}$ or less in average, and the precipitates and/or deposits are arranged in parallel with a largest surface of the base material.

FIG. 1

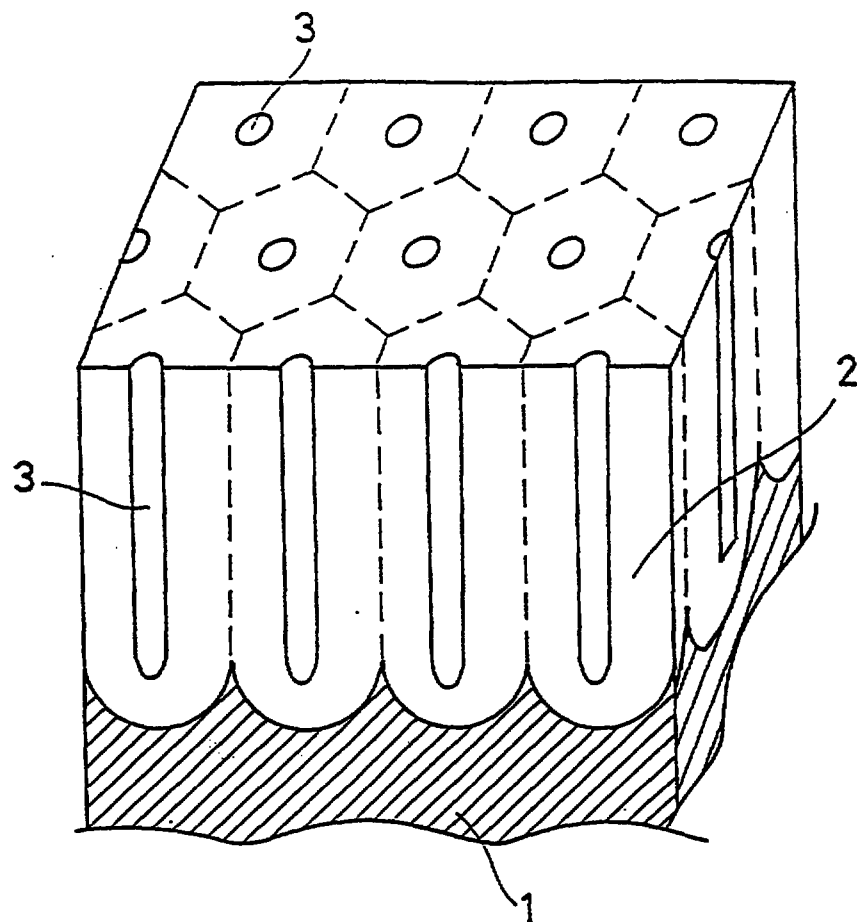


FIG. 2

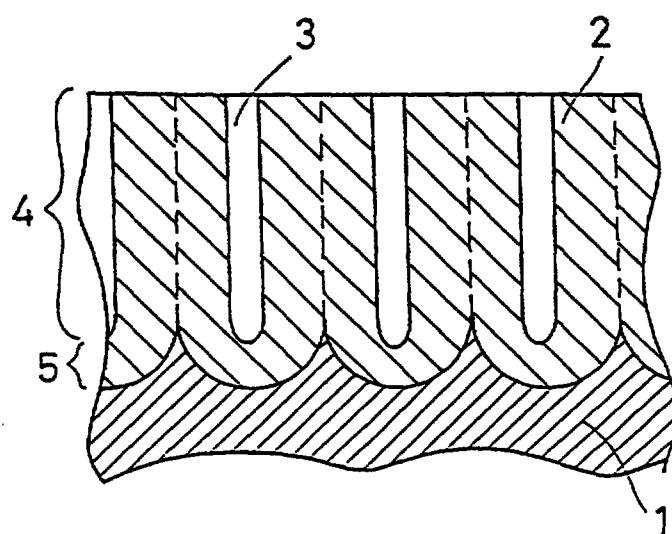


FIG. 3

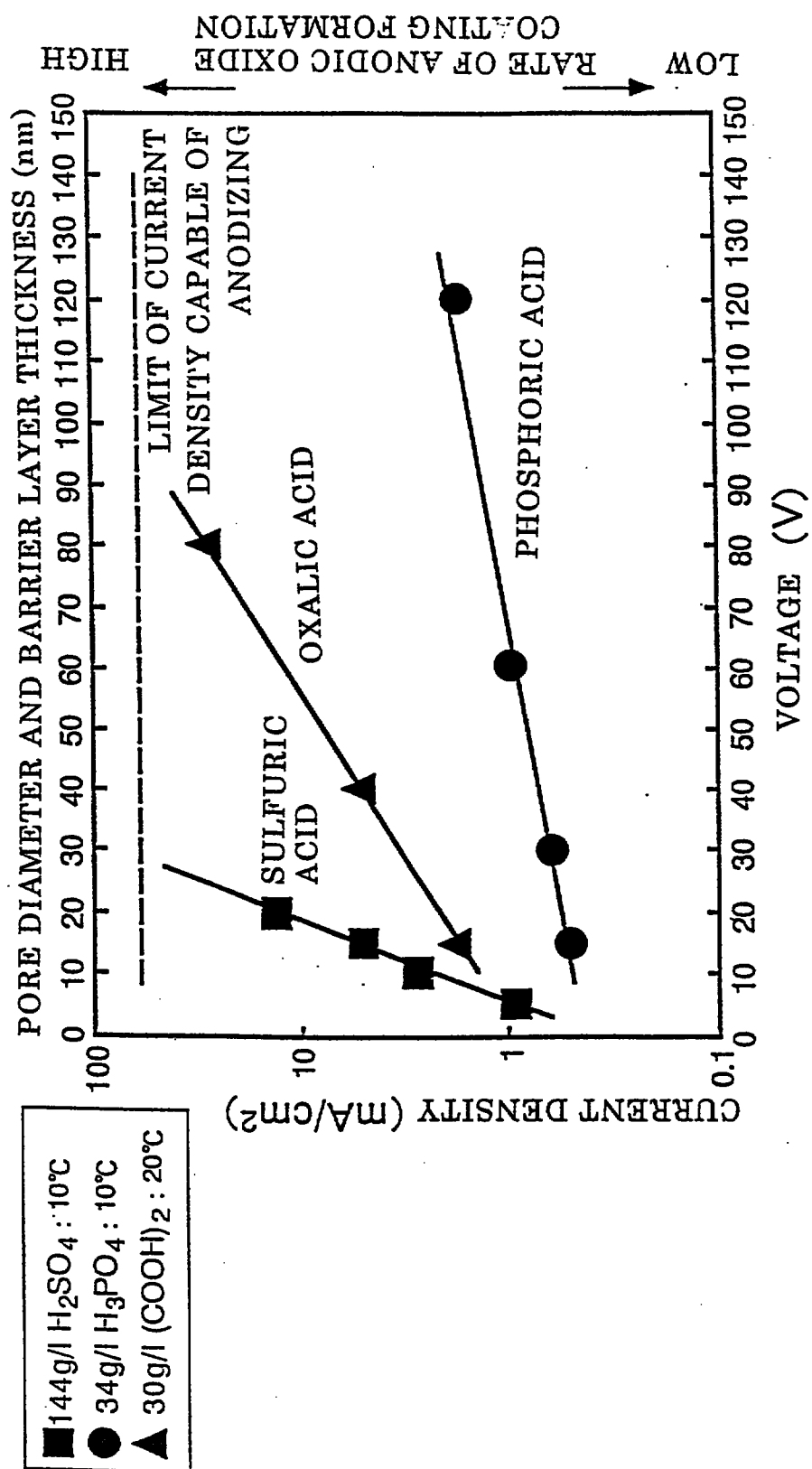


FIG. 4

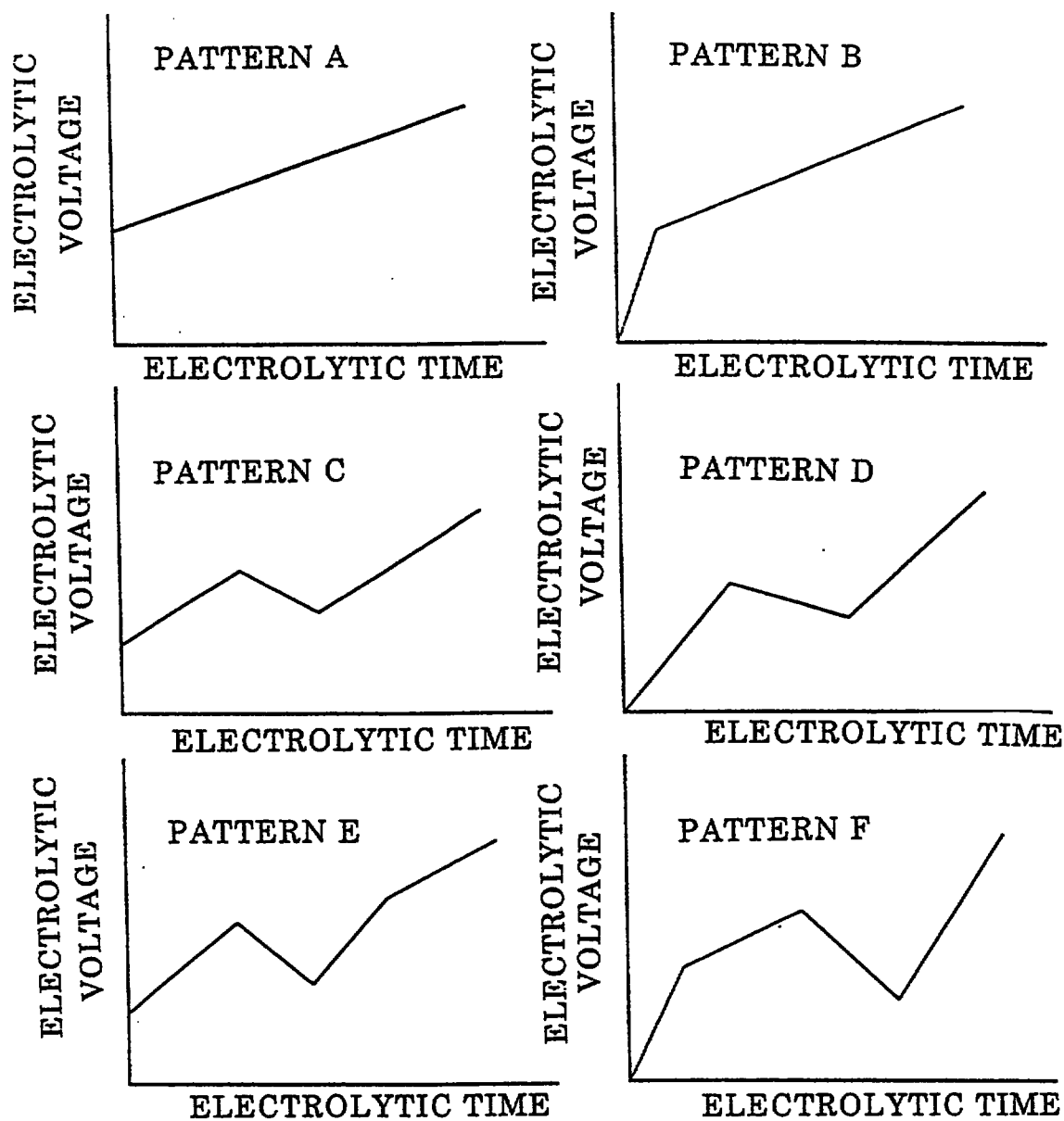


FIG. 5

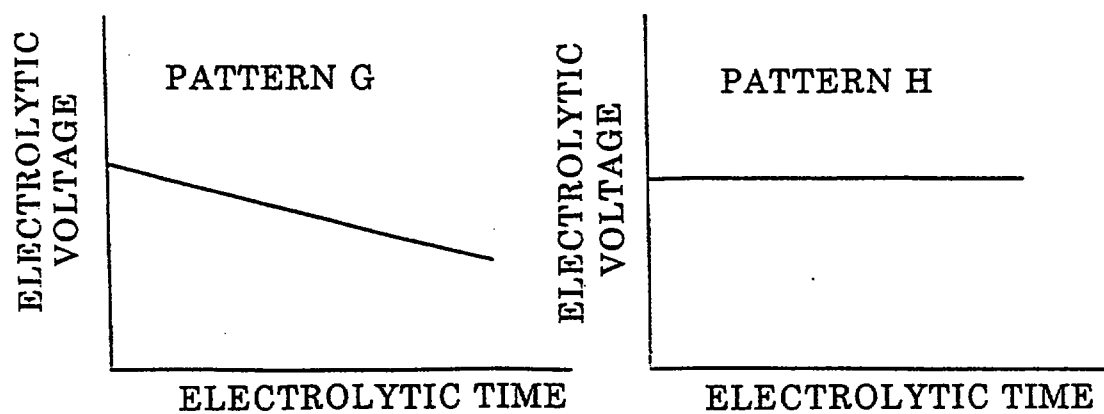


FIG. 6

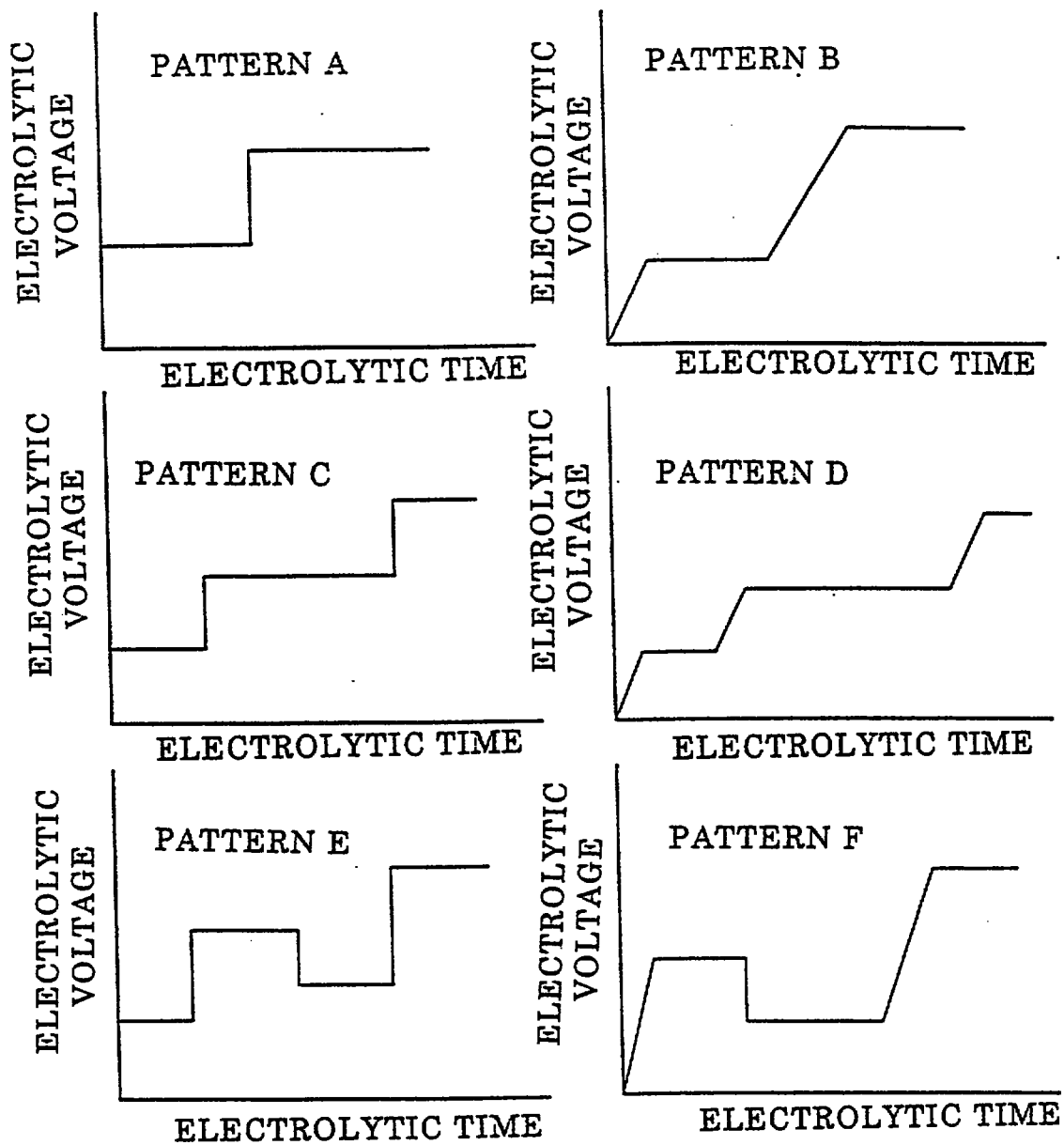


FIG. 7

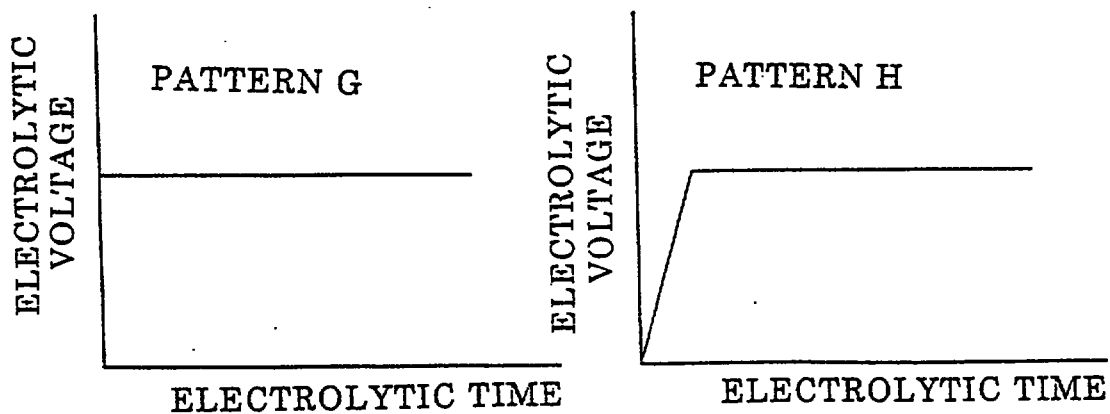


FIG. 9

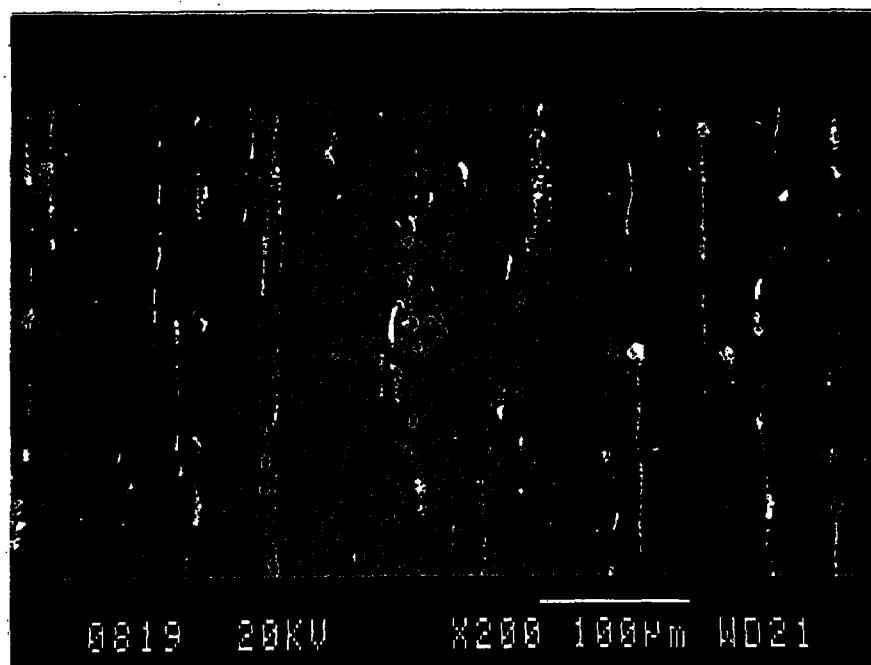
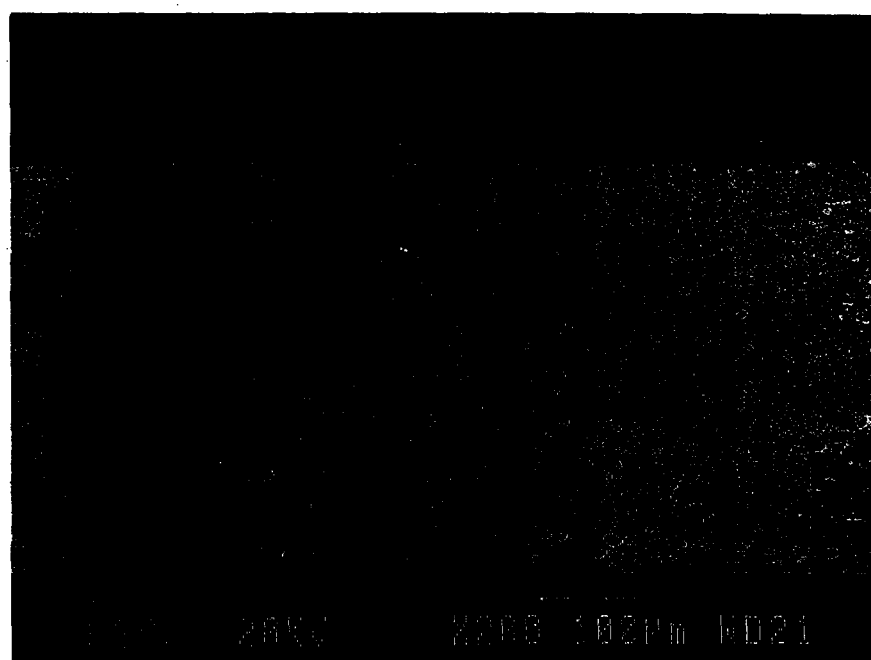


FIG. 10



PCT

9800738-4
RTMP
COPY

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C25D 11/04	A1	(11) 国際公開番号 WO96/15295
		(43) 国際公開日 1996年5月23日(23.05.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02263
(22) 国際出願日 1995年11月6日(06.11.95)

(30) 優先権データ

特願平6/282313	1994年11月16日(16.11.94)	JP
特願平6/282314	1994年11月16日(16.11.94)	JP
特願平7/66231	1995年3月24日(24.03.95)	JP
特願平7/66232	1995年3月24日(24.03.95)	JP
特願平7/68232	1995年3月27日(27.03.95)	JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

株式会社 神戸製鋼所
(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO)[JP/JP]
〒651 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 Hyogo, (JP)

(72) 発明者：および

(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)

久本 淳(HISAMOTO, Jun)[JP/JP]
〒655 兵庫県神戸市垂水区高丸7-3-4-431 Hyogo, (JP)
和田浩司(WADA, Koji)[JP/JP]
〒651-22 兵庫県神戸市西区美賀多台1-4-4-802 Hyogo, (JP)
池田貢基(IKEDA, Koki)[JP/JP]
〒654-01 兵庫県神戸市須磨区白川台6-4-8-803 Hyogo, (JP)

柳川政洋(YANAGAWA, Masahiro)[JP/JP]

〒655 兵庫県神戸市垂水区向陽台2-3-18 J201 Hyogo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 植木久一(UKEL, Kynichi)

〒530 大阪府大阪市北区堂島2丁目3番7号

シンコービル407 植木特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国

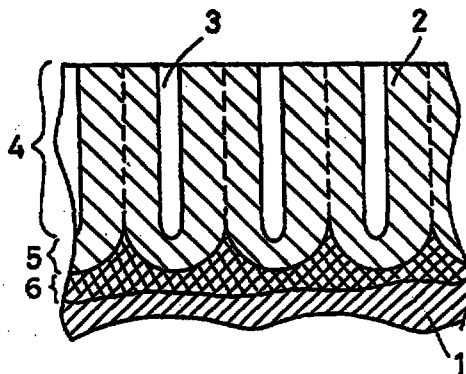
KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title : VACUUM CHAMBER MADE OF ALUMINUM OR ITS ALLOY, AND SURFACE TREATMENT AND MATERIAL FOR THE VACUUM CHAMBER

(54) 発明の名称 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と真空チャンバ部材用材料



(57) Abstract

A vacuum chamber with a base of aluminum or its alloy having excellent corrosion resistance to corrosive gas or plasma introduced into a vacuum chamber. This chamber has an anodized porous coating in which the pore diameter is small on the surface side and large on the base side. For the anodizing, the final voltage is set to a higher voltage than the initial voltage. After the porous coating is applied, a non-porous coating may be applied to grow a barrier layer. The alloy material contains particles resulting from crystallization and recrystallization, and preferably they are smaller than 10 μm in average particle size and in parallel with the largest surface of the material.

(57) 要約

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A1またはA1合金製真空チャンバ部材とその表面処理方法及び材料を提供する。ポーラス層のポア径が表面側で小さく、基材側で大きい陽極酸化皮膜が形成されたA1またはA1合金製真空チャンバ部材であり、部材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れば良い。また、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バリア層を成長させる表面処理法を採用してもよい。更に、A1合金材料としては、晶出物及び析出物の平均粒径が10 μ m以下であり、該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が推奨される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AN	アンдорラ	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TH	タイ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コートジボワール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
		LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム