

明 細 書

発明の名称：耐食性部材

技術分野

[0001] 本発明は耐食性部材に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスにおいては、塩素ガス、フッ素ガス等の腐食性の強いガスが使用される場合があるため、半導体製造装置を構成する部材（例えばシャワーヘッド）には耐食性が要求される。

特許文献1には、フッ化アルミニウム及びフッ化マグネシウムの少なくとも一方からなる耐食性被膜で被覆されたアルミニウム表面を有するシャワーヘッド等の部材が開示されている。

[0003] 特許文献2には、アルミニウムのオキシフッ化物を含有する成膜用材料が開示されており、この成膜用材料によって製造された被膜は、フッ素系ガス等のハロゲン系ガスを用いたプラズマに対して高い耐食性を有することが記載されている。

特許文献3には、アルミニウムを含有してなる複合体の表面に露出したアルミニウム部分がフッ化物で覆われた耐食性部材が開示されている。このフッ化物は、 $\text{Al}_2\text{F}_3(\text{OH})_3$ と推定される水酸化フッ化アルミニウムからなる主結晶相を有しており、ハロゲン系腐食性ガスに対して高い耐腐食性を有することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公表公報 2005年第533368号

特許文献2：日本国特許公開公報 2017年第71843号

特許文献3：日本国特許公開公報 2000年第212769号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 ～ 3 に開示の部材は、熱履歴によって耐食性被膜が基材から剥離しやすいという問題点を有していた。

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

課題を解決するための手段

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

[1] アルミニウム又はアルミニウム合金で構成される基材と、前記基材の表面に形成された耐食性被膜と、を備え、

前記耐食性被膜は、空間群が $R-3c$ に帰属される水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ を含有し、前記化学式中の x が 0.05 以上 1.00 以下である耐食性部材。

[0007] [2] 前記化学式中の x が 0.10 以上 0.70 以下である [1] に記載の耐食性部材。

[3] 前記化学式中の x が 0.15 以上 0.50 以下である [1] に記載の耐食性部材。

[0008] [4] 前記水酸化フッ化アルミニウムを X 線回折法により分析して得られた最大強度のピークの半値幅が 0.50° 以下である [1] ～ [3] のいずれか一項に記載の耐食性部材。

[5] 前記基材が、マグネシウムを含有するアルミニウム合金で構成されており、前記基材と前記耐食性被膜の間にフッ化マグネシウムで構成された中間層が配されている [1] ～ [4] のいずれか一項に記載の耐食性部材。

発明の効果

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

図面の簡単な説明

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

[図2] 実施例 2 の耐食性部材が有する耐食性被膜を分析した X 線回折図である

。

[図3]比較例2の耐食性部材が有する耐食性被膜を分析したX線回折図である

。

発明を実施するための形態

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

[0012] 本実施形態に係る耐食性部材は、図1に示すように、アルミニウム（Al）又はアルミニウム合金で構成される基材10と、基材10の表面に形成された耐食性被膜20と、を備える。耐食性被膜20は、空間群が $R-3c$ に帰属される水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ を含有し、前記化学式中の x は0.05以上1.00以下である。なお、耐食性被膜20は、水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ で構成されていてもよいし、水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ と他の材料との混合物で構成されていてもよい。

[0013] このような構成の耐食性部材は、熱履歴を受けたとしても、基材10から耐食性被膜20が剥離しにくい。特に、本実施形態に係る耐食性部材は、半導体製造プロセスにおいてクリーニングガスとして用いられるハロゲンガス（例えばフッ素ガス（ F_2 ）、塩素ガス（ Cl_2 ））等の腐食性ガスやそのプラズマ、及び、半導体製造プロセスにおいてプロセスガスとして用いられる酸素ガス（ O_2 ）やそのプラズマに対して優れた耐食性を有し、これらのガスやそのプラズマ中で熱履歴を受けたとしても、基材10から耐食性被膜20が剥離しにくい。

また、本実施形態に係る耐食性部材は、熱履歴を受けても耐食性被膜20が基材10から剥離しにくいため、耐食性被膜20の剥離に由来するパーティクルの発生が抑制されるという効果も有している。

[0014] このような本実施形態に係る耐食性部材は、耐食性及び耐熱性が必要とさ

れる部材として好適であり、例えば、半導体製造装置（特に、化学蒸着法を用いた成膜装置）を構成する部材として好適である。具体例を挙げると、ウェハ上に薄膜を形成する成膜装置のサセプターやシャワーヘッドやチャンバーボディとして好適である。半導体製造装置を構成する部材として本実施形態に係る耐食性部材を用いれば、パーティクルの発生が抑制されるので、高い歩留まりで半導体を製造することができる。

[0015] 前記化学式中の x は、X線光電子分光法（XPS）によって測定することができる。測定装置としては、例えば、アルバック・ファイ株式会社製の走査型X線光電子分光分析装置Quantera II（登録商標）が挙げられる。X線の条件の一例を挙げると、Alモノクロ $100\mu\text{m}$ 、 25W 、 15kV とし、分析面積は $100\mu\text{m}^2$ としてもよい。さらに、電子・イオン中和銃をオンにし、光電子取出し角を 45° としてもよい。

[0016] X線光電子分光分析においては、アルゴン（Ar）イオンスパッタリングによる表面エッチングと分析とを交互に行い、耐食性被膜20のデプスプロファイルを入力する。この時のアルゴンイオンスパッタリングは、加速電圧を 2kV とし、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）が $9.1\text{nm}/\text{min}$ だけ表面エッチングされる条件で実施する。なお、耐食性被膜20の表面エッチング量は、この値を基に算出する。

[0017] X線光電子分光分析によって得られた値を、相対感度係数法により定量化する。このとき、表面を基準として、耐食性被膜20の厚さの30%の深さ位置における酸素原子の量が a （atom%）、フッ素原子の量が b （atom%）であった場合は、前記化学式中の x は、 $x = 3a / (a + b)$ なる計算式により算出される。

[0018] 水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の空間群は、X線回折の斜入射法で耐食性被膜20を分析することによって、測定することができる。測定装置としては、例えば、PANalytical社製のX線回折装置X'Pert PRO MPDが挙げられる。

[0019] ターゲットとしてはCuアノードを、検出器としてはコリメーターCCD

を、光学系としては平行ビームをそれぞれ使用することができ、管電圧を45 kV、管電流を40 mA、スキャンレンジを10°～40°、スキャンステップサイズを0.05°、スキャン速度を0.5°/min、X線入射角度を1.0°としてもよい。

X線回折によって得られたピークプロファイルから、PDFデータベース(=粉末X線データベース(International Centre for Diffraction Data; ICDD))のPowder Diffraction File(PDF))を参考にして、空間群の種類を決定する。

[0020] なお、前記化学式中の x は、0.05以上1.00以下である必要があるが、0.10以上0.70以下であることが好ましく、0.15以上0.50以下であることがより好ましい。そうすれば、熱履歴を受けても基材10から耐食性被膜20が剥離しにくいという効果がより高くなる。

[0021] また、耐食性被膜20が含有する水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ は、X線回折法により分析して得られた最大強度のピークの半値幅が0.60°以下であるものであることが好ましく、0.50°以下であるものであることがより好ましい。そうすれば、各種ガス雰囲気下で熱履歴を受けても基材10から耐食性被膜20が剥離しにくいという効果がより高くなる。

[0022] 水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の半値幅は、空間群の場合と同様に、X線回折の斜入射法で耐食性被膜20を分析することによって、測定することができる。測定装置としては、空間群の場合と同様に、例えば、PANalytical社製のX線回折装置X'Pert PRO MPDが挙げられる。

上記の半値幅は、X線回折によって得られたピークプロファイルの24～26°に出現する最大強度のピークの半値幅を求めることによって得ることができる。なお、このピークは、ミラー指数が(012)の面に帰属される。

[0023] さらに、本実施形態に係る耐食性部材においては、耐食性被膜20の厚さは、0.1 μm以上50 μm以下であることが好ましく、0.2 μm以上1

0 μm以下であることがより好ましい。そうすれば、本実施形態に係る耐食性部材の耐食性がより高くなる。耐食性被膜20の厚さの測定方法は特に限定されるものではないが、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査透過型電子顕微鏡（STEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）等が挙げられる。

[0024] さらに、本実施形態に係る耐食性部材においては、基材10は、マグネシウム（Mg）を含有するアルミニウム合金で構成されていることが好ましく、マグネシウムを0.5質量%以上含有するアルミニウム合金で構成されていることがより好ましく、マグネシウムを0.7質量%以上10質量%以下含有するアルミニウム合金で構成されていることがさらに好ましい。

[0025] その場合には、基材10と耐食性被膜20の間にフッ化マグネシウム（MgF₂）で構成された中間層（図1では不図示）が配されていることが好ましい。基材10と耐食性被膜20の間に中間層が配されることにより、熱履歴を受けても基材10から耐食性被膜20が剥離しにくいという効果がより高くなる。また、マグネシウムを含有するアルミニウム合金で基材10が構成されていることにより、耐食性部材の強度が高くなる。

[0026] このとき、中間層の厚さは、0.1 μm以上3.0 μm以下であることが好ましく、0.2 μm以上1.0 μm以下であることがより好ましい。そうすれば、熱履歴を受けても基材10から耐食性被膜20が剥離しにくいという効果がさらに高くなる。中間層の厚さの測定方法は、耐食性被膜20の厚さの場合と同様である。

[0027] 次に、本実施形態に係る耐食性部材の製造方法について説明する。本実施形態に係る耐食性部材を製造する方法は特に限定されるものではないが、一例としては、水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の前駆体の被膜を経由して、水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の被膜を形成する方法が挙げられる。この方法によれば、耐食性被膜20を均一に生成させることが容易となる。

[0028] 前駆体の被膜を経由する製造方法について詳述すると、アルミニウム又はアルミニウム合金で構成される基材10の表面上に、水酸化フッ化アルミニ

ウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の前駆体の被膜を形成し、この前駆体の被膜をフッ素含有ガス中で熱処理することにより前駆体を水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ に変化させて、水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ で構成される耐食性被膜 20 を基材 10 の表面上に形成する方法である。

基材 10 の表面上に前駆体の被膜を形成する方法としては、化学処理、陽極酸化、電気泳動堆積法、蒸着法等の方法が挙げられる。

[0029] 水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の前駆体としては、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、水酸化酸化アルミニウム ($\text{AlO}(\text{OH})$)、水酸化フッ化アルミニウム ($\text{AlF}(\text{OH})_2$ 等)、オキシフッ化アルミニウム (AlOF)、及びフッ化アルミニウム (AlF_3) が挙げられる。前駆体の被膜は、これらの化合物のうちの 1 種で構成されていてもよいし、2 種以上で構成されていてもよい。また、これらの化合物は、無水和物であってもよいし、水和物であってもよく、結晶質であってもよいし、非晶質であってもよい。

形成した前駆体の被膜の厚さを $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下とすれば、耐食性被膜 20 の厚さを $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0030] 前駆体の被膜を熱処理する際に使用するフッ素含有ガスの種類は、フッ素を含有する化合物のガスであれば特に限定されるものではないが、フッ素ガス、フッ化水素 (HF) ガス、三フッ化窒素 (NF_3) ガス、四フッ化炭素 (CF_4) ガス、トリフルオロメタンガス (CHF_3)、ヘキサフルオロエタン (C_2F_6) ガス、ヘキサフルオロブタジエンガス (C_4F_6) のうちの少なくとも 1 種からなるガスが好ましい。なお、フッ素含有ガスと窒素ガス (N_2)、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガスを、前駆体の被膜を熱処理する際に使用してもよい。

[0031] 熱処理時の処理温度は、好ましくは 220°C 以上 475°C 以下、より好ましくは 250°C 以上 460°C 以下、さらに好ましくは 280°C 以上 450°C 以下である。熱処理の処理時間は、好ましくは 2 時間以上 240 時間以下、より好ましくは 3 時間以上 150 時間以下、さらに好ましくは 5 時間以上 1

00時間以下である。

- [0032] 熱処理時の処理温度が220℃以上で且つ処理時間が2時間以上であれば、空間群がR-3cに帰属される水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ のxが1.00以下となりやすい。

また、熱処理時の処理温度が475℃以下で且つ処理時間が240時間以下であれば、空間群がR-3cに帰属される水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ のxが0.05以上となりやすい。

- [0033] さらに、熱処理時の処理温度が300℃以上で且つ処理時間が3時間以上であれば、水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ をX線回折法により分析して得られた最大強度のピーク（すなわち（012）面のピーク）の半値幅が0.60°以下となりやすい。

さらに、熱処理時の処理温度が300℃以上で且つ処理時間が3時間以上であれば、フッ化マグネシウムで構成された中間層の厚さが0.1μm以上となりやすい。

さらに、熱処理時の処理温度が475℃以下で且つ処理時間が150時間以下であれば、フッ化マグネシウムで構成された中間層の厚さが3.0μm以下となりやすい。

実施例

- [0034] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔実施例1〕

マグネシウムを2.55質量%含有するアルミニウム合金A5052（JIS規格）で構成され、寸法が幅20mm、長さ30mm、厚さ2mmである基材の表面に、耐食性被膜を形成した。まず、基材に対して下記のような前処理を施した。

- [0035] エスクリーンAL-13（佐々木化学薬品株式会社製）70gを水1Lに溶かし温度を50℃としたものを脱脂液とし、この脱脂液中に基材を10分間浸漬させて脱脂を行い、純水にて洗浄した。次に、エスクリーンAL-5000（佐々木化学薬品株式会社製）500gを70℃に加熱したものをエ

ッチング液とし、このエッチング液中に、上記脱脂した基材を1分間浸漬させてエッチングを行い、純水にて洗浄した。その後、スマットクリーン（ライキ株式会社製）200gを水400gに溶かし温度を25℃としたものをスマット除去液とし、このスマット除去液中に、上記エッチングした基材を30秒間浸漬させてスマット除去を行い、純水にて洗浄した。そして、上記スマット除去した基材を真空乾燥させて、前処理を完了した。

[0036] フッ化アルミニウム粉末（富士フイルム和光純薬株式会社製）1.0gと超純水99.0gとを入れたテフロン（登録商標）容器中に、上記前処理を施した基材を浸漬させ、テフロン容器に蓋をし、さらにこのテフロン容器をSUS製の容器（オートクレーブ反応器）に入れ蓋をした。このオートクレーブ反応器を用いて200℃で10時間加熱することにより、上記前処理を施した基材の表面に水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の前駆体の被膜を被覆した。

[0037] 表面が前駆体の被膜で覆われた基材を、フッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で400℃に加熱し、10時間熱処理を行った。この熱処理により、前駆体が水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ に変化して耐食性被膜が形成された。この熱処理においては、基材中に含有されるマグネシウムが基材の表面に拡散するため、耐食性被膜と基材の間に、フッ化マグネシウムで構成される膜（中間層）が形成された。このような処理により、基材の表面に耐食性被膜を有する耐食性部材を得た。

[0038] X線光電子分光法（XPS）により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は0.84であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $R\bar{3}c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.44° であった。

[0039] 得られた実施例1の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。加熱試験の条件は、窒素ガス雰囲気中において1時間で350℃まで昇温させ、350℃で300min保持した後に、1時間で

室温まで冷却するという工程を1サイクルとして、これを10サイクル行うというものである。

[0040] 加熱試験が終了したら、耐食性部材の耐食性被膜を走査型電子顕微鏡で観察し、耐食性被膜の剥離の程度を評価した。結果を表1に示す。表1においては、耐食性被膜のうち剥離した部分の面積が耐食性被膜の全体の面積の1%未満であった場合はA、1%以上5%未満であった場合はB、5%以上30%未満であった場合はC、30%以上であった場合はDで示してある。

[0041] また、得られた実施例1の耐食性部材に対して腐食試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。腐食試験は、一つの耐食性部材に対して、塩素ガス雰囲気下、フッ素ガス雰囲気下、酸素ガス雰囲気下の順で連続して熱処理を行うという工程を1サイクルとして、これを5サイクル行うというものである。上記各ガス雰囲気は、塩素ガス、フッ素ガス、又は酸素ガス20体積%と窒素ガス80体積%との混合ガス雰囲気である。また、熱処理の温度は250℃、時間は300minである。

[0042] 腐食試験が終了したら、耐食性部材の耐食性被膜を走査型電子顕微鏡で観察して、クラック発生を評価した。500倍の倍率で20視野確認し、クラックが発生していた視野の数をカウントした。結果を表1に示す。表1においては、クラックが発生した視野数が0であった場合はA、1視野以上5視野未満であった場合はB、5視野以上10視野未満であった場合はC、10視野以上であった場合はDで示してある。

[0043]

[表1]

	熱処理		基材	AIF _{3-x} (OH) _x			耐食性被膜の 厚さ(μm)	中間層の厚さ (μm)	耐食性被膜の状態	
	温度(°C)	時間(h)		x	空間群	半値幅(°)			加熱試験後	腐食試験後
実施例1	400	10	A5052	0.84	R-3c	0.44	1.1	0.1	B	B
実施例2	400	20	A5052	0.17	R-3c	0.47	1.1	0.3	A	A
実施例3	430	20	A5052	0.12	R-3c	0.46	1.0	0.3	B	A
実施例4	400	12	A5052	0.68	R-3c	0.42	1.0	0.1	B	A
実施例5	400	15	A5052	0.47	R-3c	0.47	1.0	0.2	A	A
実施例6	400	20	A1080	0.20	R-3c	0.47	1.4	—	B	A
比較例1	400	1	A5052	1.13	R-3c	0.72	1.1	0.1	A	C
比較例2	200	20	A5052	1.61	Fd-3m	—	1.1	—	C	D
比較例3	480	300	A5052	0.04	R-3c	0.30	1.2	0.5	D	A
比較例4	—	—	A5052	2.19	—	—	1.1	—	D	D

[0044] [実施例2]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度400℃、処理時間20時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

[0045] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の x は0.17であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の空間群は $R-3c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.47° であった。このときのX線回折図を図2に示す。

得られた実施例2の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

[0046] [実施例3]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度430℃、処理時間20時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

[0047] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の x は0.12であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ の空間群は $R-3c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.46° であった。

得られた実施例3の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

[0048] [実施例4]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス8

0体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度400℃、処理時間12時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

- [0049] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は0.68であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $R-3c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.42° であった。

得られた実施例4の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

- [0050] [実施例5]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度400℃、処理時間15時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

- [0051] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は0.47であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $R-3c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.47° であった。

得られた実施例5の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

- [0052] [実施例6]

マグネシウムを2.55質量%含有するアルミニウム合金A5052で構成された基材に代えて、マグネシウムを含有しない純アルミニウム（JIS規格：A1080）で構成された基材を用いた点以外は、実施例1と同様に

して耐食性部材を製造した。

- [0053] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は 0.20 であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $R-3c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.47° であった。

得られた実施例6の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

- [0054] [比較例1]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度400℃、処理時間1時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

- [0055] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は 1.13 であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $R-3c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.72° であった。

得られた比較例1の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

- [0056] [比較例2]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度200℃、処理時間20時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

- [0057] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成す

る水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は 1.61 であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $Fd\bar{3}m$ であり、最大強度のピークの半値幅の決定は困難であった。このときのX線回折図を図3に示す。

得られた比較例2の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

[0058] [比較例3]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材をフッ素ガス20体積%、窒素ガス80体積%の混合ガス雰囲気中で加熱する熱処理の条件を、温度480℃、処理時間300時間とした点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

[0059] X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は 0.04 であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群は $R\bar{3}c$ であり、最大強度のピークの半値幅は 0.30° であった。

得られた比較例3の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

[0060] [比較例4]

表面が前駆体の被膜で覆われた基材に熱処理を施さなかった点以外は、実施例1と同様にして耐食性部材を製造した。

X線光電子分光法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の x は 2.19 であった。また、X線回折の斜入射法により耐食性被膜を分析した結果、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ は、アモルファスであっ

た。

得られた比較例4の耐食性部材に対して加熱試験を行い、耐食性被膜の剥離の状態を評価した。また、腐食試験を行い、耐食性被膜のクラックの状態を評価した。結果を表1に示す。

[0061] 表1から分かるように、実施例1～6の耐食性部材は、窒素ガス雰囲気及び腐食ガス雰囲気中で熱履歴を受けても耐食性被膜の剥離及びクラックがほとんど生じなかった。一方、比較例1～4の耐食性部材は、窒素ガス雰囲気及び腐食ガス雰囲気中で熱履歴を受けることにより、耐食性被膜の剥離及びクラックが生じた。

耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群が $R-3c$ に帰属され、且つ、前記化学式中の x が 0.05 以上であれば、昇降温時の基材の熱膨張又は熱収縮によって生じる応力に対し、耐食性被膜が十分な強度を有するものと考えられる。

[0062] また、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の空間群が $R-3c$ に帰属され、且つ、前記化学式中の x が 1.00 以下であれば、塩素ガス雰囲気下、フッ素ガス雰囲気下、酸素ガス雰囲気下で熱処理を行ったとしても、耐食性被膜を構成する水酸化フッ化アルミニウム $AlF_{3-x}(OH)_x$ の組成が変化しにくいため、昇降温による耐食性被膜の体積膨張、体積収縮が生じにくいと考えられる。その結果、耐食性被膜のクラックが生じにくいものと考えられる。

符号の説明

[0063] 10・・・基材
 20・・・耐食性被膜