



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I783565 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：110125089

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C23C22/34 (2006.01)

H01L21/687 (2006.01)

(30)優先權：2020/08/20 日本

2020-139202

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司(日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：宮石壯 MIYAISHI, SO (JP)；大久保雅裕 OKUBO, MASAHIRO (JP)；吉村真幸 YOSHIMURA, MASAYUKI (JP)；坂根航 SAKANE, WATARU (JP)；田中鉄兵 TANAKA, TEPPEI (JP)；中村冴子 NAKAMURA, SAEKO (JP)；今井卓也 IMAI, TAKUYA (JP)；桜井哲朗 SAKURAI, TETSUO (JP)；召田小雪 MESUDA, KOYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1511072A

JP 2004-11026A

JP 2011-231404A

US 06303232B1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 26 頁

(54)名稱

耐蝕性構件

(57)摘要

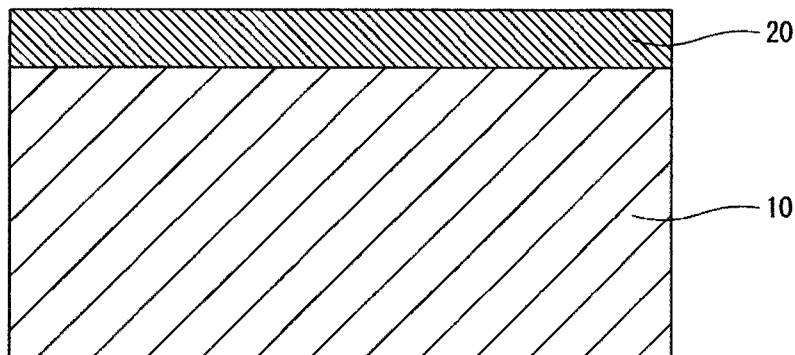
本發明提供一種耐蝕性構件，其即使遭受熱歷程耐蝕性被膜亦不易從基材剝離。耐蝕性構件具備以鋁或鋁合金所構成的基材(10)與形成在基材(10)之表面上的耐蝕性被膜(20)。耐蝕性被膜(20)含有空間群歸屬於 R-3c 的氫氧化氟化鋁 $AlF_{3-x}(OH)_x$ ，前述化學式中的 x 為 0.05 以上 1.00 以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:基材

20:耐蝕性被膜



【圖 1】



I783565

【發明摘要】

【中文發明名稱】

耐蝕性構件

【中文】

本發明提供一種耐蝕性構件，其即使遭受熱歷程耐蝕性被膜亦不易從基材剝離。耐蝕性構件具備以鋁或鋁合金所構成的基材(10)與形成在基材(10)之表面上的耐蝕性被膜(20)。耐蝕性被膜(20)含有空間群歸屬於R-3c的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，前述化學式中的x為0.05以上1.00以下。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

10:基材

20:耐蝕性被膜

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

耐蝕性構件

【技術領域】

【0001】本發明關於耐蝕性構件。

【先前技術】

【0002】於半導體製程中，由於有使用氯氣、氟氣等腐蝕性強的氣體之情況，故在構成半導體製造裝置的構件(例如噴淋頭)，要求耐蝕性。專利文獻1中揭示具有被由氟化鋁及氟化鎂的至少一者所成之耐蝕性被膜被覆之鋁表面的噴淋頭等之構件。

【0003】專利文獻2中揭示含有鋁的氧氟化物之成膜用材料，記載藉由此成膜用材料所製造的被膜，係對於使用氟系氣體等鹵素系氣體的電漿具有高的耐蝕性。

專利文獻3中揭示在含有鋁而成的複合體之表面上露出的鋁部分被氟化物被覆之耐蝕性構件。記載此氟化物具有由被推斷為 $\text{Al}_2\text{F}_3(\text{OH})_3$ 的氫氧化氟化鋁所成的主結晶相，對於鹵素系腐蝕性氣體具有高的耐腐蝕性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本發明專利公表公報2005年第533368

號

[專利文獻2] 日本發明專利公開公報2017年第71843

號

[專利文獻3] 日本發明專利公開公報2000年第212769

號

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】然而，專利文獻1~3中揭示的構件係有因熱歷程而耐蝕性被膜容易從基材剝離之問題點。

本發明之課題在於提供即使遭受熱歷程耐蝕性被膜亦不易從基材剝離之耐蝕性構件。

[解決課題的手段]

【0006】為了解決前述課題，本發明之一態樣係如以下之[1]~[5]。

[1]一種耐蝕性構件，其具備以鋁或鋁合金所構成的基材與形成在前述基材之表面上的耐蝕性被膜，

前述耐蝕性被膜含有空間群歸屬於R-3c的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，前述化學式中的x為0.05以上1.00以下。

【0007】[2]如[1]記載之耐蝕性構件，其中前述化學式中的x為0.10以上0.70以下。

[3]如[1]記載之耐蝕性構件，其中前述化學式中的x為0.15以上0.50以下。

【0008】[4]如[1]~[3]中任一項之記載之耐蝕性構件，其中藉由X射線繞射法分析前述氫氧化氟化鋁而得之最大強度的波峰之半值寬為 0.50° 以下。

[5]如[1]~[4]中任一項之記載之耐蝕性構件，其中前述基材係以含有鎂的鋁合金所構成，於前述基材與前述耐蝕性被膜之間配置以氟化鎂所構成的中間層。

[發明的效果]

【0009】本發明之耐蝕性構件係即使遭受熱歷程耐蝕性被膜亦不易從基材剝離。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1]為說明本發明之一實施形態的耐蝕性構件之構成之剖面圖。

[圖2]為分析實施例2之耐蝕性構件所具有的耐蝕性被膜之X射線繞射圖。

[圖3]為分析比較例2之耐蝕性構件所具有的耐蝕性被膜之X射線繞射圖。

【實施方式】

[實施發明用的形態]

【0011】以下說明本發明之一實施形態。尚且，本實施形態為顯示本發明之一例者，本發明係不被限定於本實

施形態。又，於本實施形態，可加入各種的變更或改良，加入如此變更或改良之形態亦可被包含於本發明中。

【0012】本實施形態之耐蝕性構件如圖1所示，具備以鋁(A1)或鋁合金所構成的基材10與形成在基材10之表面上的耐蝕性被膜20。耐蝕性被膜20含有空間群歸屬於R-3c的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，前述化學式中的x為0.05以上1.00以下。尚且，耐蝕性被膜20可以氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 所構成，也可以氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 與其他材料的混合物所構成。

【0013】如此構成的耐蝕性構件係即使遭受熱歷程耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離。特別是，本實施形態之耐蝕性構件係對於半導體製程中作為清洗氣體使用的鹵素氣體(例如氟氣(F_2)、氯氣(Cl_2))等之腐蝕性氣體或其電漿及半導體製程中作為製程氣體使用的氧氣(O_2)或其電漿，具有優異的耐蝕性，即使於此等氣體或其電漿中遭受熱歷程，耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離。

又，本實施形態之耐蝕性構件，由於即使遭受熱歷程耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離，故亦具有抑制源自耐蝕性被膜20的剝離之粒子的發生之效果。

【0014】如此的本實施形態之耐蝕性構件係適合作為需要耐蝕性及耐熱性的構件，適合作為例如構成半導體製造裝置(尤其使用化學蒸鍍法的成膜裝置)的構件。若舉出具體例，則適合作為在晶圓上形成薄膜之成膜裝置的基座或噴淋頭。作為構成半導體製造裝置的構件，若使用本實

施形態之耐蝕性構件，則由於粒子之發生被抑制，故可以高良率製造半導體。

【0015】前述化學式中的 x 可藉由X射線光電子分光法(XPS)進行測定。作為測定裝置，可舉出例如Ulvac-Phi股份有限公司製的掃描型X射線光電子分光分析裝置Quantera II(註冊商標)。若舉出X射線的條件之一例，則為Al單色 $100\mu\text{m}$ 、 25W 、 15kV ，分析面積可設為 $100\mu\text{m}^2$ 。再者，可將電子·離子中和槍設為開(on)，將光電子取出角設為 45° 。

【0016】於X射線光電子分光分析中，交替地進行氬(Ar)離子濺射所致的表面蝕刻與分析，取得耐蝕性被膜20之縱深分佈。此時的氬離子濺射係在將加速電壓設為 2kV ，且二氧化矽(SiO_2)僅被表面蝕刻 $9.1\text{nm}/\text{min}$ 之條件下實施。尚且，耐蝕性被膜20的表面蝕刻量係根據該值算出。

【0017】將藉由X射線光電子分光分析所得之值，藉由相對感度係數法進行定量化。此時，以表面作為基準，耐蝕性被膜20的厚度之30%的深度位置之氧原子的量為 $a(\text{atom}\%)$ 、氟原子的量為 $b(\text{atom}\%)$ 時，前述化學式中的 x 係藉由 $x=3a/(a+b)$ 的計算式而算出。

【0018】氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的空間群係可藉由以X射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜20而進行測定。作為測定裝置，可舉出例如PANalytical公司製的X射線繞射裝置X'Pert PRO MPD。

【0019】可使用Cu陽極作為靶，使用準直CCD作為檢測器，使用平行光束作為光學系統，可將管電壓設為45kV，將管電流設為40mA，將掃描範圍設為10~40°，將掃描步長設為0.05°，將掃描速度設為0.5°/min，將X射線入射角度設為1.0°。

從藉由X射線繞射所得之波峰輪廓，參考PDF資料庫(=粉末X射線資料庫(International Centre for Diffraction Data; ICDD)的Powder Diffraction File(PDF))，決定空間群之種類。

【0020】尚且，前述化學式中的x必須為0.05以上1.00以下，較佳為0.10以上0.70以下，更佳為0.15以上0.50以下。若如此，則即使遭受熱歷程耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離的效果變更高。

【0021】又，耐蝕性被膜20所含有的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，係藉由X射線繞射法分析所得之最大強度的波峰之半值寬較佳為0.60°以下，更佳為0.50°以下。若如此，則即使於各種氣體環境下遭受熱歷程耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離的效果變更高。

【0022】氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之半值寬係與空間群之情況同樣地，可藉由以X射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜20而進行測定。作為測定裝置，與空間群之情況同樣地，可舉出例如PANalytical公司製的X射線繞射裝置X'Pert PRO MPD。上述半值寬係可藉由求出X射線繞射所得之波峰輪廓的24~26°中出現之最大強度的波峰之半值寬

而獲得。尚且，此波峰係米勒指數歸屬於(012)之面。

【0023】再者，於本實施形態之耐蝕性構件中，耐蝕性被膜20的厚度較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。若如此，則本實施形態之耐蝕性構件的耐蝕性變更高。耐蝕性被膜20的厚度之測定方法係沒有特別的限定，可舉出例如透射型電子顯微鏡(TEM)、掃描透射型電子顯微鏡(STEM)、掃描型電子顯微鏡(SEM)等。

【0024】再者，於本實施形態之耐蝕性構件中，基材10較佳為以含有鎂(Mg)的鋁合金所構成，更佳為以含有0.5質量%以上的鎂之鋁合金所構成，尤佳為以含有0.7質量%以上10質量%以下的鎂之鋁合金所構成。

【0025】於該情況中，較佳為在基材10與耐蝕性被膜20之間配置以氟化鎂(MgF_2)所構成的中間層(圖1中未圖示)。藉由在基材10與耐蝕性被膜20之間配置中間層，即使遭受熱歷程耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離的效果變更高。又，藉由以含有鎂的鋁合金來構成基材10，耐蝕性構件的強度變高。

【0026】此時，中間層的厚度較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下。若如此，則即使遭受熱歷程耐蝕性被膜20亦不易從基材10剝離的效果變更高。中間層的厚度之測定方法係與耐蝕性被膜20的厚度之情況同樣。

【0027】接著，說明本實施形態之耐蝕性構件之製造

方法。製造本實施形態之耐蝕性構件之方法係沒有特別的限定，但作為一例，可舉出經由氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 前驅物之被膜，形成氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的被膜之方法。若藉由該方法，則變得容易均勻地生成耐蝕性被膜 20。

【0028】若詳述經由前驅物之被膜之製造方法，則為在以鋁或鋁合金所構成的基材 10 之表面上，形成氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的前驅物之被膜，藉由在含氟氣體中熱處理該前驅物之被膜，而使前驅物變化成氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，將以氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 所構成的耐蝕性被膜 20 形成在基材 10 之表面上的方法。

作為在基材 10 之表面上形成前驅物之被膜的方法，可舉出化學處理、陽極氧化、電泳沉積法、蒸鍍法等之方法。

【0029】作為氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的前驅物，可舉出氧化鋁 (Al_2O_3)、氫氧化鋁 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氫氧化氧化鋁 ($\text{AlO}(\text{OH})$)、氫氧化氟化鋁 ($\text{AlF}(\text{OH})_2$ 等)、氧氟化鋁 (AlOF) 及氟化鋁 (AlF_3)。前驅物之被膜可以此等化合物中的 1 種所構成，也可以 2 種以上所構成。又，此等化合物可為無水合物，也可為水合物，可為結晶質，也可為非晶質。

若使所形成的前驅物之被膜的厚度成為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，則可使耐蝕性被膜 20 的厚度成為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下。

【0030】熱處理前驅物之被膜時所使用之含氟氣體之

種類，若為含有氟的化合物之氣體，則沒有特別的限定，但較佳為由氟氣、氟化氫(HF)氣體、三氟化氮(NF₃)氣體、四氟化碳(CF₄)氣體、三氟甲烷氣體(CHF₃)、六氟乙烷(C₂F₆)氣體、六氟丁二烯氣體(C₄F₆)中的至少1種所構成的氣體。尚且，亦可在熱處理前驅物之被膜時，使用含氟氣體與氮氣(N₂)、氬氣等惰性氣體之混合氣體。

【0031】熱處理時之處理溫度較佳為220℃以上475℃以下，更佳為250℃以上460℃以下，尤佳為280℃以上450℃以下。熱處理的處理時間較佳為2小時以上240小時以下，更佳為3小時以上150小時以下，尤佳為5小時以上100小時以下。

【0032】若熱處理時的處理溫度為220℃以上且處理時間為2小時以上，則空間群歸屬於R-3c的氫氧化氟化鋁AlF_{3-x}(OH)_x的x容易成為1.00以下。

又，若熱處理時的處理溫度為475℃以下且處理時間為240小時以下，則空間群歸屬於R-3c的氫氧化氟化鋁AlF_{3-x}(OH)_x的x容易成為0.05以上。

【0033】再者，若熱處理時的處理溫度為300℃以上且處理時間為3小時以上，則藉由X射線繞射法分析氫氧化氟化鋁AlF_{3-x}(OH)_x而得之最大強度的波峰(即(012)面的波峰)之半值寬容易成為0.60°以下。

再者，若熱處理時的處理溫度為300℃以上且處理時間為3小時以上，則以氟化鎂所構成的中間層之厚度容易成為0.1μm以上。

再者，若熱處理時的處理溫度為475℃以下且處理時間為150小時以下，則以氟化鎂所構成的中間層之厚度容易成為3.0μm以下。

[實施例]

【0034】以下顯示實施例及比較例，更具體地說明本發明。

[實施例1]

於以含有2.55質量%的鎂之鋁合金A5052(JIS規格)所構成且尺寸為寬度20mm、長度30mm、厚度2mm的基材之表面上，形成耐蝕性被膜。首先，對於基材施予如下述的前處理。

【0035】將把S-Clean AL-13(佐佐木化學藥品股份有限公司製)70g溶於水1L中，且將溫度設為50℃者作為脫脂液，於此脫脂液中浸漬基材10分鐘而進行脫脂，以純水洗淨。接著，將把S-CleanAL-5000(佐佐木化學藥品股份有限公司製)500g加熱至70℃者，作為蝕刻液，於此蝕刻液中浸漬上述經脫脂的基材1分鐘而進行蝕刻，以純水洗淨。然後，將把Smutclean(RAIKI股份有限公司)200g溶於水400g中，且將溫度設為25℃者作為污垢去除液，於此污垢去除液中，浸漬上述經蝕刻的基材30秒而進行污垢去除，以純水洗淨。然後，使上述經污垢去除的基材真空乾燥，完成前處理。

【0036】於裝有氟化鋁粉末(富士軟片和光純藥股份有限公司製)1.0g與超純水99.0g的鐵氟龍(註冊商標)容器中，浸漬施有上述前處理的基材，將蓋子蓋於鐵氟龍容器，再者將此鐵氟龍容器置入SUS製的容器(高壓釜反應器)內並蓋上蓋子。藉由使用此高壓釜反應器在200℃下加熱10小時，而在上述施有前處理的基材之表面上被覆氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的前驅物之被膜。

【0037】將表面被前驅物之被膜覆蓋的基材，在氟氣20體積%、氮氣80體積%的混合氣體環境中加熱至400℃，進行10小時熱處理。藉由此熱處理，前驅物變化成氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，而形成耐蝕性被膜。於此熱處理中，由於基材中含有的鎂擴散至基材之表面，故在耐蝕性被膜與基材之間，形成以氟化鎂所構成的膜(中間層)。藉由如此的處理，得到在基材之表面上具有耐蝕性被膜的耐蝕性構件。

【0038】藉由X射線光電子分光法(XPS)分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為0.84。又，藉由X射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為R-3c，最大強度的波峰之半值寬為0.44°。

【0039】對於所得之實施例1的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。加熱試驗之條件為將在氮氣環境中以1小時升溫到350℃為止，在350℃下保持300min後，以1小時冷卻到室溫為止之步驟，作為1個循

環，且將此進行10個循環者。

【0040】加熱試驗結束後，以掃描型電子顯微鏡觀察耐蝕性構件的耐蝕性被膜，評價耐蝕性被膜的剝離程度。表1中顯示結果。表1中，耐蝕性被膜中剝離部分的面積為未達耐蝕性被膜的全體面積之1%的情況係以A表示，為1%以上且未達5%之情況係以B表示，為5%以上且未達30%之情況係以C表示，為30%以上之情況係以D表示。

【0041】又，對於所得之實施例1的耐蝕性構件，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。腐蝕試驗為將對於一個耐蝕性構件，依氯氣環境下、氟氣環境下、氧氣環境下之順序連續進行熱處理的步驟作為1個循環，且將此進行5個循環者。上述各氣體環境為氯氣、氟氣或氧氣20體積%與氮氣80體積%的混合氣體環境。又，熱處理的溫度為250℃，時間為300min。

【0042】腐蝕試驗結束後，以掃描型電子顯微鏡觀察耐蝕性構件的耐蝕性被膜，評價裂痕發生的程度。以500倍的倍率確認20個視野，計數裂痕發生的視野之數。表1中顯示結果。表1中，裂痕發生的視野數為0之情況係以A表示，為1個視野以上且未達5個視野之情況係以B表示，為5個視野以上且未達10個視野之情況係以C表示，為10個視野以上之情況係以D表示。

【0043】

【表 1】

	熱處理		基材	AlF _{3-x} (OH) _x			耐蝕性被膜的厚度 (μm)	中間層的厚度 (μm)	耐蝕性被膜之狀態	
	溫度(°C)	時間(h)		x	空間群	半值寬(°)			加熱試驗後	腐蝕試驗後
實施例1	400	10	A5052	0.84	R-3c	0.44	1.1	0.1	B	B
實施例2	400	20	A5052	0.17	R-3c	0.47	1.1	0.3	A	A
實施例3	430	20	A5052	0.12	R-3c	0.46	1.0	0.3	B	A
實施例4	400	12	A5052	0.68	R-3c	0.42	1.0	0.1	B	A
實施例5	400	15	A5052	0.47	R-3c	0.47	1.0	0.2	A	A
實施例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 】**[實施例 2]**

除了將把表面被前驅物之被膜覆蓋的基材在氟氣 20 體積 %、氮氣 80 體積 % 的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度 400℃、處理時間 20 小時之點以外，與實施例 1 同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【 0045 】 藉由 X 射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為 0.17。又，藉由 X 射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為 R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.47°。圖 2 中顯示此時的 X 射線繞射圖。

對於所得之實施例 2 的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表 1 中顯示結果。

【 0046 】**[實施例 3]**

除了將把表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材在氟氣 20 體積 %、氮氣 80 體積 % 的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度 430℃、處理時間 20 小時之點以外，與實施例 1 同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【 0047 】 藉由 X 射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為 0.12。又，藉由 X 射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，

結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為 R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.46° 。

對於所得之實施例 3 的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表 1 中顯示結果。

【0048】

[實施例 4]

除了將把表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材在氟氣 20 體積 %、氬氣 80 體積 % 的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度 400°C 、處理時間 12 小時之點以外，與實施例 1 同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【0049】藉由 X 射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為 0.68。又，藉由 X 射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為 R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.42° 。

對於所得之實施例 4 的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表 1 中顯示結果。

【0050】

[實施例 5]

除了將把表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材在氟氣 20 體積 %、氬氣 80 體積 % 的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度 400°C 、處理時間 15 小時之點以外，與實

施例1同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【0051】藉由X射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為0.47。又，藉由X射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.47° 。

對於所得之實施例5的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表1中顯示結果。

【0052】

[實施例6]

除了代替以含有2.55質量%的鎂之鋁合金A5052所構成的基材，使用以不含鎂的純鋁(JIS規格：A1080)所構成的基材之點以外，與實施例1同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【0053】藉由X射線光電子分光法(XPS)分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為0.20。又，藉由X射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.47° 。

對於所得之實施例6的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表1中顯示結果。

【0054】

[比較例 1]

除了將把表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材在氟氣 20 體積 %、氬氣 80 體積 % 的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度 400°C、處理時間 1 小時之點以外，與實施例 1 同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【0055】藉由 X 射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為 1.13。又，藉由 X 射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為 R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.72°。

對於所得之比較例 1 的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表 1 中顯示結果。

【0056】

[比較例 2]

除了將把表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材在氟氣 20 體積 %、氬氣 80 體積 % 的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度 200°C、處理時間 20 小時之點以外，與實施例 1 同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【0057】藉由 X 射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為 1.61。又，藉由 X 射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為 Fd-3m，最大強度的波峰之半值寬的決定為困難。圖 3 中

顯示此時的X射線繞射圖。

對於所得之比較例2的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表1中顯示結果。

【0058】

[比較例3]

除了將把表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材在氟氣20體積%、氬氣80體積%的混合氣體環境中加熱之熱處理的條件，設為溫度480℃、處理時間300小時之點以外，與實施例1同樣地操作來製造耐蝕性構件。

【0059】藉由X射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為0.04。又，藉由X射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群為R-3c，最大強度的波峰之半值寬為 0.30° 。

對於所得之比較例3的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表1中顯示結果。

【0060】

[比較例4]

除了對於表面被前驅物之被膜所覆蓋的基材不施予熱處理之點以外，與實施例1同樣地操作來製造耐蝕性構件。

藉由X射線光電子分光法分析耐蝕性被膜，結果構成

耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 的 x 為 2.19。又，藉由 X 射線繞射的斜入射法分析耐蝕性被膜，結果構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 為非晶質。

對於所得之比較例 4 的耐蝕性構件，進行加熱試驗，評價耐蝕性被膜的剝離狀態。又，進行腐蝕試驗，評價耐蝕性被膜的裂痕狀態。表 1 中顯示結果。

【0061】如由表 1 可知，實施例 1~6 之耐蝕性構件係即使在氮氣環境及腐蝕氣體環境中遭受熱歷程也幾乎不發生耐蝕性被膜的剝離及裂痕。另一方面，比較例 1~4 之耐蝕性構件係因在氮氣環境及腐蝕氣體環境中遭受熱歷程，而發生耐蝕性被膜的剝離及裂痕。

認為若構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群歸屬於 R-3c，且前述化學式中的 x 為 0.05 以上，則對於因升降溫時的基材之熱膨脹或熱收縮所發生的應力，耐蝕性被膜具有充分的強度。

【0062】又，認為若構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之空間群歸屬於 R-3c，且前述化學式中的 x 為 1.00 以下，則即使在氮氣環境下、氟氣環境下、氧氣環境下進行熱處理，構成耐蝕性被膜的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ 之組成亦不易變化，故升降溫所致的耐蝕性被膜之體積膨脹、體積收縮係不易發生。結果，認為不易發生耐蝕性被膜的裂痕。

【符號說明】

【 0063 】

10:基材

20:耐蝕性被膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種耐蝕性構件，其具備以鋁或鋁合金所構成的基材與形成在前述基材之表面上的耐蝕性被膜，

前述耐蝕性被膜含有空間群歸屬於R-3c的氫氧化氟化鋁 $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ，前述化學式中的x為0.05以上0.84以下。

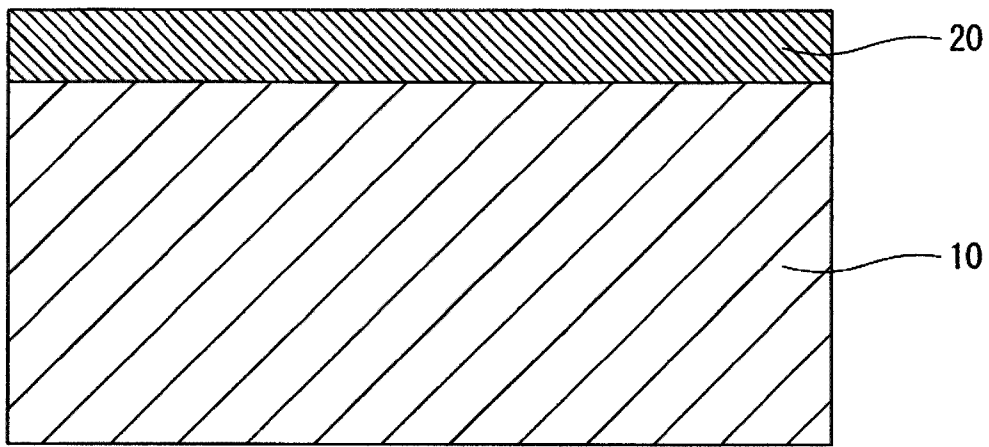
【請求項2】如請求項1之耐蝕性構件，其中前述化學式中的x為0.10以上0.70以下。

【請求項3】如請求項1之耐蝕性構件，其中前述化學式中的x為0.15以上0.50以下。

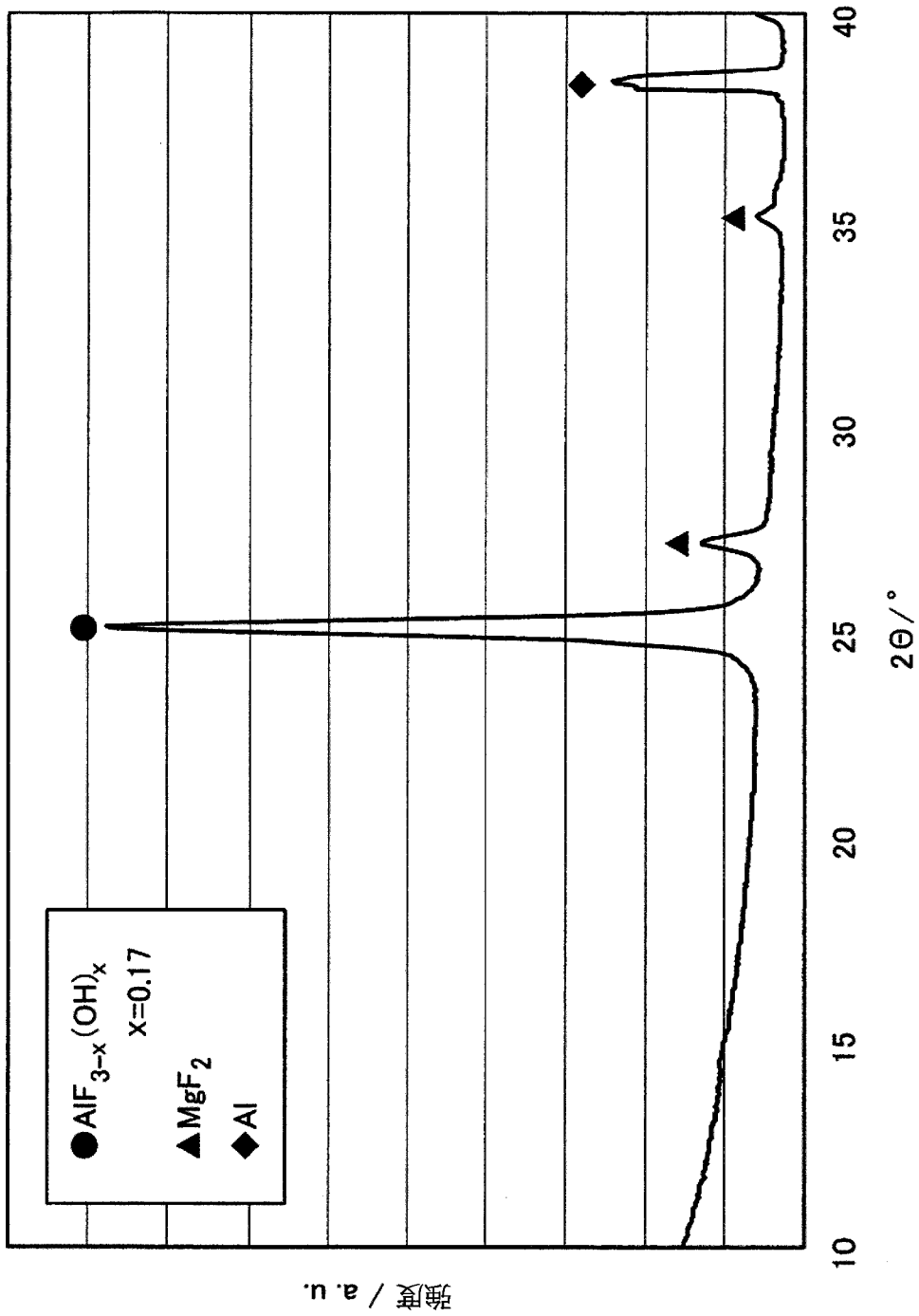
【請求項4】如請求項1~3中任一項之耐蝕性構件，其中藉由X射線繞射法分析前述氫氧化氟化鋁而得之最大強度的波峰之半值寬為 0.50° 以下。

【請求項5】如請求項1~3中任一項之耐蝕性構件，其中前述基材係以含有鎂的鋁合金所構成，於前述基材與前述耐蝕性被膜之間配置以氟化鎂所構成的中間層。

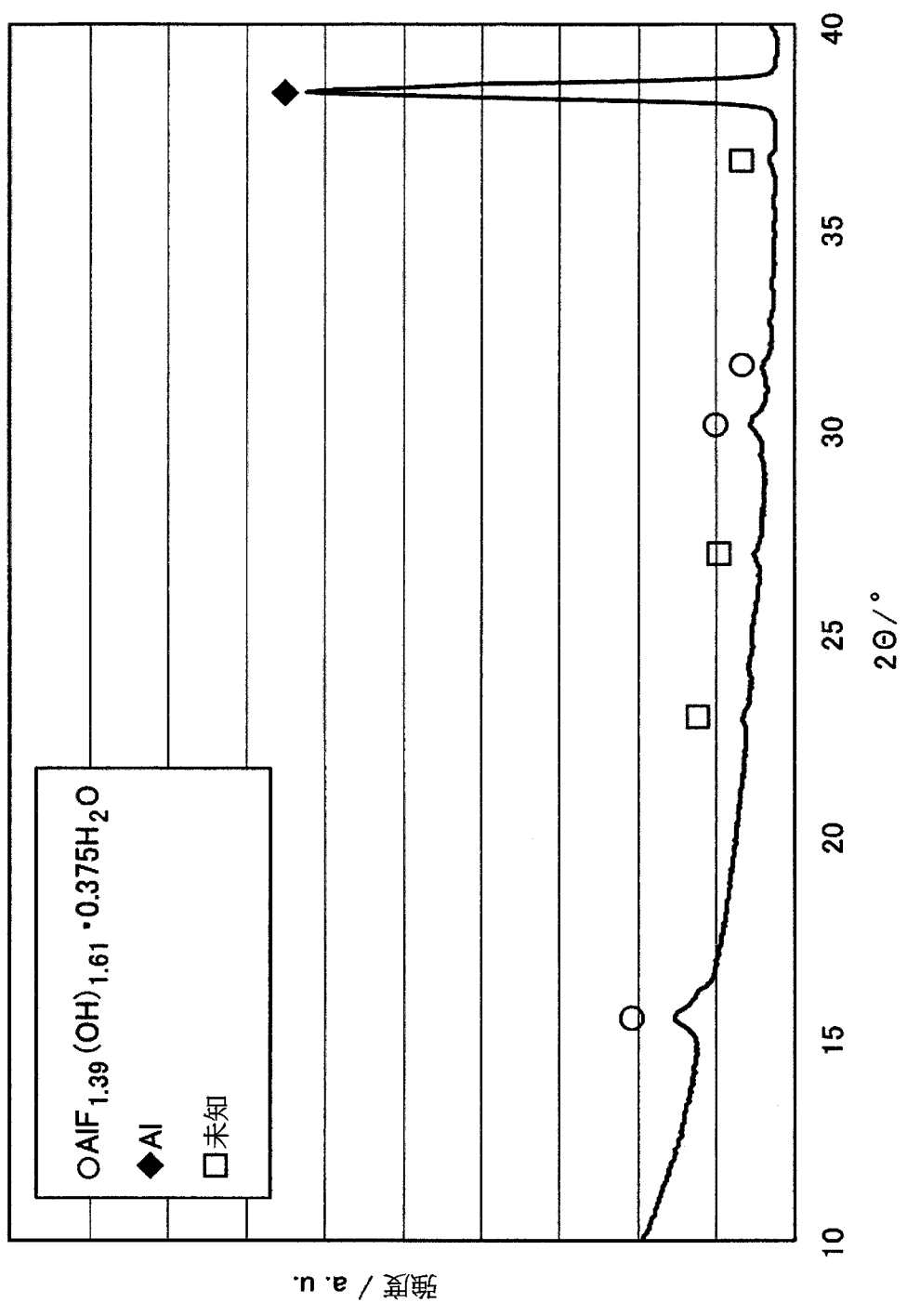
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】