

402646

公告本

402646

申請日期	77. 8. 10
案 號	77115090
類 別	C23C8/8

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有氟化表層之金屬材料或薄膜及其氟化方法
	英 文	METALLIC MATERIAL OR FILM HAVING FLUORINATED SURFACE LAYER, AND FLUORINATION PROCESS
二、發明 人	姓 名	(1) 柏田邦夫 (2) 兒玉孝德 (3) 田口裕康 (4) 平野智
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	(1) 日本國東京都港區芝大門1-13-9 (2) 日本國東京都港區芝大門1-13-9 (3) 日本國神奈川縣川崎市川崎區扇町5-1 (4) 日本國神奈川縣川崎市川崎區扇町5-1
	姓 名 (名稱)	日商・昭和電工股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區芝大門一丁目13番9號
	代 表 人 姓 名	大橋光夫

裝

訂

線

402646

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
1996,09,12 特願平9-248231

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (3)

。在該公開案中，鈍化膜係由氟氣在至少是一種選自一群包括鎳、鎳合金、鋁、鋁合金、銅、銅合金和鉻之金屬上所形成。所揭示的抗腐蝕性係為經改良的品質。然而，所形成的薄膜為1000 到 3000埃厚，因而是超薄。該案中欲氟化之鋁，不銹鋼，銅和鎳鍍金的表面狀態是經拋光的表面。

除此之外，日本未審查專利公開案(kokai)第2-175855號係關於其上形成氟化對化膜的金屬材料或薄膜，及關於其中使用金屬材料及薄膜的裝置。該公開案揭示在不銹鋼表面上形成一氟化鐵與氟化鉻之混合氟化層。其描述次微米厚的氟化鈍化膜以及具此等薄膜的材料。其描述經改良的抗腐蝕性。所形成薄膜的厚度為4000埃而且是超薄。附帶一提地，經拋光的SUS316L係進行氟化作用。

因為上述公開案裡所形成的氟化鈍化膜為大約4000埃或更薄的厚度，所以其容易由於破裂，摩擦和相似作用而去除。因此，就持久性及使用壽命的觀點而言，很難說薄膜適合作為半導體製造裝置的材料。

本發明目的在於解決上述習知技術裡所包括的問題。傳統鈍化技術的特徵在於表示物質表面係由拋光和相似技術清潔，然後氟化以使其鈍化。傾發現，當表面被氧化而鈍化，然後氟化時，令人驚訝地，不僅鈍化及氧化表面沒有防礙氟化，而且可以形成更厚的氟化層。

發明摘要

本發明目的之一在於提供一種具厚、安定且極持久之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域

本發明係關於具氟化表層的金屬材料或薄膜，及端於一種金屬材料或薄膜的氟化方法。更定言之，本發明係在表面上層提供氟化金屬，厚的氟化層大幅地增加抗腐蝕性。金屬可以是在其上形成氟化層的何一種形式。金屬可以是形成在基材上的單片材料或薄膜。

尤其，本發明技術欲做到的是，金屬材料或薄膜可以用於半導體裝置的製造設備及相似物，以致於實現對抗以鹵素為基質之腐蝕氣體，例如以氯，氟或溴為基質的氣體腐蝕之極有利功效。

2. 在半導體的製程裡，係使用以鹵素為基質、活性及強腐蝕性特殊氣體，例如氯化氫(HCl)，三氯化硼(BCl_3)，氟(F_2)，三氟化氮(NF_3)，三氟化氯(ClF_3)及溴化氫(HBr)。這些氣體容易因環境裡存在著水而水解，因此產生氫氟酸，氫氟酸，氫溴酸及相似物。處理這些氣體所用的閥，連接器，反應室及相似物的構成金屬材料或薄膜容易受到腐蝕並產生問題。

除此之外，這些腐蝕氣體係轉化成等離子體或熱分解。其分解成活性原子態物種並用於蝕刻氧化物薄膜或金屬薄膜及用於乾洗反應室。最近，在製造超ULSI及液晶的製程方面，此等所用之氣體的數量劇增。工廠材料，例如反應室的表面需要潔淨度及抗腐蝕功效的最高品質。

除此之外，因為氟氣體與惰性氣體(氦，氖，氬)及在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

等分子雷射場中震盪，所以對工廠的材料表面而言需要有極嚴格的抗氟自由基腐蝕功效。

電解型拋光不銹鋼SUS 316L據稱可以解決上述的問題而且被普遍採用。此等不銹鋼係在使用前於250°C烘烤。然而，不銹鋼的耐蝕性無法滿意地符合需求。各種以鎳為基質的合金因此一直是在高溫下與鹵素氣體，例如氟態氫氟酸一起使用。

然而，這些部分的各種問題仍待解決。

首先，金屬材料本身昂貴。金屬材料作成工廠零件的能力很差。這終究會導致工廠增加可觀的成本。此外，耐蝕性只能以有限的組成物達成。例如，Hastelloy-C (Ni-Cr-Mo-W合金)展現改良極多的抗氧化酸腐蝕性而且甚至也展現在室溫下使用時經過改良之抗還原酸，例如氫氟酸腐蝕性。除此之外，Hastelloy-C合金明顯的抗坑洞腐蝕性及抗裂痕腐蝕性。然而，注意，因為Hastelloy-C對上述氟氣體及氟自由基的抗腐蝕性很差，所以Hastelloy-C不能使用。

迄今已有許多關於使用氟氣進行鈍化技術的研究。已知以埃為單位的鈍化膜形成在鎳的金屬表面上，以產生抗腐蝕功能。

除此之外，日本未審查專利公開案(kokai)第2-263972係關於名稱為“其上形成氟化鈍化膜的金屬材料及使用此等金屬材料的裝置”的發明。該公開案揭示其上形成鈍化膜的金屬材料或薄膜，及其中使用金屬材料及塗層的裝置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

。在該公開案中，鈍化膜係由氟氣在至少是一種選自一群包括鎳、鎳合金、鋁、鋁合金、銅、銅合金和鉻之金屬上所形成。所揭示的抗腐蝕性係為經改良的品質。然而，所形成的薄膜為1000 到 3000埃厚，因而是超薄。該案中欲氟化之鋁，不銹鋼，銅和鎳鍍金的表面狀態是經拋光的表面。

除此之外，日本未審查專利公開案(kokai)第2-175855號係關於其上形成氟化對化膜的金屬材料或薄膜，及關於其中使用金屬材料及薄膜的裝置。該公開案揭示在不銹鋼表面上形成一氟化鐵與氟化鉻之混合氟化層。其描述次微米厚的氟化鈍化膜以及具此等薄膜的材料。其描述經改良的抗腐蝕性。所形成薄膜的厚度為4000埃而且是超薄。附帶一提地，經拋光的SUS316L係進行氟化作用。

因為上述公開案裡所形成的氟化鈍化膜為大約4000埃或更薄的厚度，所以其容易由於破裂，摩擦和相似作用而去除。因此，就持久性及使用壽命的觀點而言，很難說薄膜適合作為半導體製造裝置的材料。

本發明目的在於解決上述習知技術裡所包括的問題。傳統鈍化技術的特徵在於表示物質表面係由拋光和相似技術清潔，然後氟化以使其鈍化。傾發現，當表面被氧化而鈍化，然後氟化時，令人驚訝地，不僅鈍化及氧化表面沒有防礙氟化，而且可以形成更厚的氟化層。

發明摘要

本發明目的之一在於提供一種具厚、安定且極持久之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(4)

氟化層的氟化金屬。

本發明目的之一亦提供一種可以形成厚、安定且極持久之氟化層的金屬的方法。

根據本發明，其係提供一種具有由強制性氧化該金屬表面並接著氟化強制性氧化表面所形成之1微米或更厚之氟化層的氟化金屬。

因此，本發明的特徵在於金屬材料或薄膜的表面係經強制性氧化，然後，在該表面上形成具1微米或更厚的氟化層。

本發明也提供一種金屬的氟化方法，其包括下列步驟：

以氧化劑強制性氧化金屬表面，及；

將強制性氧化過的表面與氟化劑接觸以形成1微米或更厚的氟化層。

本發明的氟化方法因此的特徵在於，薄膜的金屬材料以氧化劑強制性氧化，接著將氧化過的薄膜與氟化劑接觸。

本發明將詳細地說明如下。

本發明具體實施例的描述

在本發明裡氟化的金屬可以是以氟活化以形成安定氟化物的任一種金屬。特別是鎳、銅、銀及鋁為較佳的金屬，因為其抗腐蝕性因氟化作用而大幅增加。鐵不為本發明所用，因為所形成的氟化鐵會分解並且由於空氣中的濕氣而解離。因此在含濕氣的環境中(曝露於空氣中)會促進腐蝕性。因而發生實行問題上的危險。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(5)

金屬可以是含有拗及相似物的任一種合金。

除此之外，本發明欲氟化的金屬薄膜可以是電鍍膜，無電式電鍍膜，物理蒸汽沉積(PVD)膜及鎳、銀或鋁的相似膜，或含有至少一種此等薄膜的合金。

電鍍法，例如Ni電鍍，Ni-Cu電鍍，Ni-W電鍍法及相似法。無電式電鍍法，例如Ni-P電鍍，Ni-B電鍍，Ni-P-W電鍍，Ni-P-B電鍍及相似法。除此之外，PVD法，例如Ni或其合金的濺射。各種材料係可作為形成薄膜所用的基材。其為各種不同的金屬材料，例如不銹鋼，鋁合金，鋼及相似物，燒結金屬，陶瓷，工程塑膠。這些材料在形成金屬薄膜之前進行已知的表面製備程序，例如去脂，挑選，拋光，及噴丸處理。

在實施例前的下列說明中，金屬(合金)材料及金屬(合金)薄膜簡稱為“金屬”。在本發明裡，金屬表面先強制與氧化，接著金屬氧化物與氟進行反應。根據自發性氧化作用，氧化物薄膜的厚度為數十到最高數百埃。除此之外，在自發性氧化情況裡其上可以形成穩固氧化物的金屬指只限於特定的金屬，例如鋁。“自發氧化作用”係定義於“日本工業標準的技術詞彙”第四版(第729頁)，其係指發生於空氣中而沒有人為加速作用的氧化反應。自發性氧化反應薄膜在鋁材料領域裡係為已知(請參考1985年5月1日出版，鋁材料的基本原理及工業技術第186頁)。

強制性氧化方法係用於本發明，詳細說明如下。當氟化作用在強制性氧化作用後進行時，發生氧和氟的取代反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

應，形成氟化層。氟化層的厚度因此按強制性氧化層的厚度呈比例地增加，而且總計為數十微米。然而，當強制性氧化層變成變成極厚時，其對基材的黏附性降低。氧化層的厚度似乎限於10微米。藉由控制形成在表面上之氧化物薄膜的厚度，形成於金屬表面上之氟化物厚度可以比由所謂鈍化作用所得之氟化物的厚度薄。鋁合金，銅，鎳或其合金對氧具有親和力，因此自發性氧化物薄膜在大氣中迅速地形成於表面上。該自發性氧化物薄膜具有極密集的結構而且也具化學安定性。

氧擴散進入金屬內部因氧化物薄膜而在正常溫度下是受到阻礙的。甚至在曝露於大氣中一段長時間的情況裡，自發性氧化物薄膜仍是保有總計只有數十到數百微米的超薄厚度。因此，必需利用所謂的強制性氧化作用來使氧化物薄膜增加。在本發明裡，具超薄自發性氧化物薄膜的工件不直接氟化而是進行強制性氧化，然後氟化。強制性氧化層的厚度大於自發性氧化物薄膜而且較佳為大約1000埃或更大。

如此形成之氟化層的耐磨性，抗腐蝕性和耐久性改良到可以滿意地付諸施行的程度。

氟化層，廣而言之，為一種包含氟和較佳主要由氟所組成的薄層。在此的氟化作用具有廣泛的定義。也就是，不必要以氟百分之百地取代金屬。然而，氧較佳被氟取代到低於偵測到氧的程度。金屬不必一定均勻地氟化。更確切地說，氟化層可以是不均勻的厚，而且氟化物區域及氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

擴散區域可以混合。

當氟化作用在強制與氧化後進行時，不僅養化層只被氟取代形成氟化物，而且氟擴散進入金屬填體，結果可以形成厚的氟化層。在該情況裡，氟化層由基本上包括金屬氟化物的氟化物及在第一層下面的第二層所組成，其中氟已擴散進入。

所謂氣相氧化作用係指一種能進行行強制性氧化作用的方式。該情況裡，以氧或其與中性或惰性氣體的氣體混合物為較佳。除此，氧化亞氮，過氧化氮，臭氧，或其與中性或惰性氣體的混合物也是較佳的。在此等情況裡，氣體在高溫下與金屬接觸。

液相氧化作用可以作為強制性氧化作用的另一種方式。這可以經由浸入溶液，例如硝酸及過氧化氫水溶液。

此外，金屬材料可以使用電解液，例如鹼，進行陽極氧化以在其表面上形成氧化物薄膜。在該情況裡，在陽極上形成氧係為一種強制性氧化作用的方式。

就鋁合金而言，一般皆知總計數微米到數十微米的氧化物薄膜可以利用所謂的氧化鋁膜處理法（陽極氧化處理），形成在鋁合金表面上。其已付諸實際應用，因此可以使用上述方式。

如上所述，強制性氧化作用的方法可以依例如氧化膜的厚度及金屬種類等條件而結合。

能用於氟化作用的氣體為100%的氣體，例如氟，三氟化氯及三氟化氮，其以惰性氣體，例如氮、氬、氦及相

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

以

五、發明說明(8)

似物稀釋的氣體，或氟或相似物的等離子體氣體。氟化作用係為一種經由氣體與形成於金屬上表層之氧化膜反應，製造氟擴散層及氟化膜的方法。

定言之，下述的施行方法是可行的。也就是，上述的金屬載入常壓氣相流動型反應爐。在氧化氣體流動的同時，將反應爐加熱到預定的溫度並保持一段預定的時間。然後在預定溫度下將爐裡充滿氟化作用氣體。進行反應一段預定的時間以使表面氟化。該情況裡，在將金屬載入反應爐裡之前，像往常一樣將金屬去脂或去濕，接著進行強制性氧化作用。接著形成之強制性氧化層的純度因此增加而且層內沒有形成缺陷。因為留在金屬表面上的數十埃薄自發性氧化膜與氣體一起進行強制性氧化，所以薄自發性氧化物薄膜不必在強制性氧化作用前去除。

除此，強制性氧化鎳及銅所用之反應爐的溫度通常為200°到500°C。

反應時間通常是1 到48 小時，尤其，較佳為3 小時到 24 個小時。鋁較佳進行陽極氧化。

常壓下氟化溫度通常為100°C到700°C，尤其，較佳為150°C到500°C。除此之外，反應時間通常是1 到48 小時，尤其，較佳為3 小時到 24 個小時。在低於較佳溫度及時間的條件下，強制性氧化層的氧無法滿意地被氟取代，此外，氟從上表層擴散的情形也不令人滿意。另一方面，當超過溫度及時間的範圍時，氟的反應過於突然以致於在所形成的薄膜裡產生裂痕。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

本發明將以實施例作參考詳細說明如下，其中電解Ni電鍍膜及無電式Ni電鍍膜係進行氟化。然而，本發明不為下列實施例所限。

圖式的簡單說明

第1圖：顯示實施例4之XPS光譜之測量結果的圖式。

第2圖：顯示製造實施例1經由XDF薄膜方法之分析結果的圖式。

第3圖：顯示製造實施例2經由XDF薄膜方法之分析結果的圖式。

第4圖：顯示製造實施例3經由XDF薄膜方法之分析結果的圖式。

的結果。

第5圖：顯示實施例2經由XDF薄膜方法之分析結果的圖式。

第6圖：顯示實施例4經由XDF薄膜方法之分析結果的圖式。

第7圖：顯示實施例6經由XDF薄膜方法之分析結果的圖式。

第8圖：顯示實施例3的表面組成物經由AES之分析結果的圖式。

第9圖：顯示實施例4薄膜氟化厚度經由AES之分析結果的圖式。

第10圖：顯示比較實施例1樣品經由AES之分析結果的圖式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

第11圖:顯示Al合金材料上自發性氧化物薄膜及氣相氧化薄膜經由AES之測量結果的圖式。

第12圖:顯示Cu合金上自發性氧化物薄膜及氣相氧化薄膜之測量結果的圖式。

第13圖:顯示NiP薄膜上氣相氧化薄膜及液相氧化薄膜經由AES之測量結果的圖式。

表面製備的實施例

製造實施例1 (電解鎳電鍍膜)

使用市售可得所謂Watt浴藥的亮光鎳電鍍劑, 其主要包括 NiSO_4 (硫酸鎳), NiCl_2 (氯化鎳), H_3BO_3 (硼酸), 及光亮劑。不銹鋼 (SUS 316L) 以浸漬法初步地進行表面製備。然後以1安培/平方公寸的電流密度通電流一段預定時間。

製造實施例2 (無電式鎳電鍍膜)

酸性化學鎳電鍍-稱為所謂的化學電鍍-係已為業界採用。以與次磷酸還原作為基礎的試劑為市售品。本發明製造實施例所用的試劑為化學鎳電鍍的市售試劑, 使用二甲基胺硼烷作為還原劑, 及化學鎳電鍍-重點是抗腐蝕性-, 即鎳-磷電鍍的市售劑。

這些試劑包括25克/升 NiSO_4 (硫酸鎳) 作為主要組份, 20克/升 NaHPO_2 (次磷酸鈉) 作為還原劑, 錯合劑, 安定劑及光亮劑。

如製造實施例1所示, 將不銹鋼片初步進行表面製備, 然後浸在溫度升高到90°C的電鍍液溶液裡, 致使其反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

一段預定的時間及因此形成薄膜。

製造實施例 3

(無電式鎳-合金電鍍薄膜)

所用的試劑為市售的鹼性化學電鍍劑，其中重點是耐磨性及後熱處理抗腐蝕性，電鍍係在鎳-磷-鎢(Ni-P-W)浴。該試劑包括15克/升的 NiSO_4 (硫酸鎳)及 Na_2WO_3 (鎢酸鈉)，即，金屬組份，20克/升 NaHPO_2 (次磷酸鈉)作為還原劑，錯合劑，安定劑及光亮劑。

如上述實施例所示，將不銹鋼片初步進行預定的表面調理，然後浸在溫度升高到 85°C 的電鍍液溶液裡，致使其反應一段預定的時間及因此形成薄膜。

製造實施例 4

將A5083作為所謂鋁合金的例子，並將其表面鏡面拋光。然後將A5083曝露在空氣裡30天，致使其在表面上徹底地形成自發性氧化物薄膜。因此，產生樣品。

製造實施例 5

將所謂的C1100P銅材料作為Cu-合金並將其表面鏡面拋光。然後將C1100P曝露在空氣裡30天，致使其在表面上徹底地形成自發性氧化物薄膜。因此，產生樣品。

實施例 1

將利用製造實施例1所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。藉由在減壓下 200°C 烘烤1小時來預處理樣品，以排除已吸收的濕氣及相似物。然後在倒入氧氣(99.999%)的同時將溫度升到 500°C 。然後保持該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

溫度12小時，以致使金屬表面強制性氧化。接著，在以氮氣取代氧氣的同時將溫度降低。當溫度降到400°時，倒入20%F₂氣體(以氮稀釋)以取代氮。在完全取代之後，表面氟化作用保持24小時。在預定的時間之後，氟氣體被氮氣取代。在保持該溫度1小時後，將溫度降低。

實施例2

將利用製造實施例1所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。藉由在減壓下200°C烘烤1小時來預處理樣品。然後在倒入氧氣(99.999%)的同時將溫度升到500°C。然後保持該溫度12小時，以致使金屬表面強制性氧化。接著，以氮氣取代氧氣。在取代的溫度下，倒入20%F₂氣體(以氮稀釋)以取代氮。在完全取代之後，表面氟化作用保持12小時。在預定的時間之後，氟氣體被氮氣取代。在保持該溫度1小時後，將溫度降低。

實施例3

將利用製造實施例2所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。藉由在減壓下200°C烘烤1小時來預處理樣品。然後在倒入氧氣(99.999%)的同時將溫度升到500°C。然後保持該溫度12小時，以致使金屬表面強制性氧化。接著，在將溫度降低的同時以氮氣取代氧氣。當溫度降到300°C時，倒入20%F₂氣體(以氮稀釋)以取代氮。在完全取代之後，表面氟化作用保持12小時。在預定的時間之後，氟氣體被氮氣取代。在保持該溫度1小時後，將溫度降低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

實施例 4

將利用製造實施例 2 所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。藉由在減壓下 200°C 烘烤 1 小時來預處理樣品。然後在倒入氧氣 (99.999%) 的同時將溫度升到 500°C。然後保持 500°C 12 小時，以致使金屬表面強制性氧化。接著，以氮氣取代氧氣。在取代作用的溫度下，倒入 20%F₂ 氣體 (以氮稀釋) 以取代氮。在完全取代之後，表面氟化作用保持 12 小時。在預定的時間之後，氟氣體被氮氣取代。在保持該溫度 1 小時後，將溫度降低。

實施例 5

將利用製造實施例 3 所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。藉由在減壓下 200°C 烘烤 1 小時來預處理樣品。然後在倒入氧氣 (99.999%) 的同時將溫度升到 500°C。然後保持該溫度 12 小時，以致使金屬表面強制性氧化。接著，在以氮氣取代氧氣的同時將溫度降低。當溫度降到 300°C 時，倒入 20%F₂ 氣體 (以氮稀釋) 以取代氮。在完全取代之後，表面氟化作用保持 12 小時。在預定的時間之後，氟氣體被氮氣取代。在保持該溫度 1 小時後，將溫度降低。

實施例 6

將利用製造實施例 3 所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。藉由在減壓下 200°C 烘烤 1 小時來預處理樣品。然後在倒入氧氣 (99.999%) 的同時將溫度升到 500°C。然後保持該溫度 12 小時，以致使金屬表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

強制性氧化。接著，以氮氣取代氧氣。在取代作用的溫度下，倒入20%F₂氣體(以氮稀釋)以取代氮。在完全取代之後，表面氟化作用保持12小時。在預定的時間之後，氟氣體被氮氣取代。在保持該溫度1小時後，將溫度降低。

實施例7

以作為所謂鋁合金之例的A5083進行表面鏡面拋光，
。將經過表面拋光的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。在減壓下200°C烘烤預處理1小時。然後在倒入氧氣(99.999%)的同時將溫度升到500°C。然後保持該溫度8小時，以致使金屬表面強制性氧化，接著，以氮氣取代氧氣，然後降低溫度。因此得到樣品。

實施例8

以作為所謂銅合金之例的C1100進行表面鏡面拋光。
將經過表面拋光的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。在減壓下200°C烘烤預處理1小時。然後在倒入氧氣(99.999%)的同時將溫度升到500°C。然後保持該溫度8小時，以致使金屬表面強制性氧化，接著，以氮氣取代氧氣，然後降低溫度。因此得到樣品。

實施例9

將以製造實施例2之程序製得的樣品浸入溫度已升到50°C的5%硝酸水溶液裡10分鐘。再將樣品比純水徹底地沖洗，然後靜置，放入純水中8小時以使表面氧化。將該樣品載入常壓氣相流動型反應爐。將氮氣倒入反應爐以取代氧氣。在取代後，在減壓下200°C進行烘烤預處理1小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

人

五、發明說明 (15)

。在烘烤後立即降低溫度。

比較實施例 1

將利用製造實施例 3 所述之程序製得的樣品載入常壓、氣相流動型反應爐的內部。在減壓下 200°C 烘烤預處理 1 小時。然後升高溫度。當溫度降到 400°C 時，倒入 20% F₂ 氣體(以氮稀釋)，接著保持該狀態 6 小時，因而進行金屬材料的氟化作用。這是眾所皆知的鎳材料鈍化方法。其後，將氮氣倒入以取代氟氣。在保持該溫度 1 小時後，將溫度降低。

薄膜厚度的測量結果

以 XPS(X 射線光電光譜儀)分析實施例 4 樣品的結果係示於圖 1。表面上測得四個元素，即，Ni，F，O 和 C。因為偵測到 Ni 的波峰大幅地移到能量較氧化物高的那一側-Ni 與 F 鍵結，其為電施體偶對。除此之外，C 和 O 兩種元素係以氬離子濺射數分鐘的方式，因而不能夠在後續的偵測中被發現。從該事實確知，C 和 O 兩種元素係從表面上所吸收的濕氣及污染物產生。同樣地當以氬離子濺射長達 100 分鐘的方式進行蝕刻時，偵測得到的圖案沒有改變。氟化層的薄膜厚度被認為是氟原子會被上述氬離子濺射測得之處的厚度。然而，以類似方式初步測量 SiO₂ 薄膜的可測得氧之厚度，該厚度已經知道。所測量的濺射速度為每分鐘 115 埃(以下稱為“SiO₂ 校正值”)。結果氟化層的厚度共 1.2 微米或更大。

以薄膜方法針對製造實施例 1，2，3 及實施例 2，4，6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (16)

的樣品進行X衍射計分析。結果顯示成"SiO₂校正值"。結果氟化層的厚度共1.2微米或更大。

以薄膜方法針對製造實施例1, 2, 3及實施例2, 4, 6的樣品進行X衍射計分析。結果顯示圖2, 3, 4, 5, 6及7。

在圖2裡, 只偵測到金屬Ni的波峰。

在圖3及4裡, 得到Ni-P及Ni-P-W的寬波峰, 從該波峰可以確定是無定形狀態。當另外在氮氣大氣裡400°C進行熱處理3小時時, 確定結晶Ni及Ni₃P已形成。

氟化製造實施例2, 4及6的結果係示於圖5, 6及7。從圖確知, 氟化鎳(NiF₂)形成在鎳金屬的表面上。

從圖6可看出, Ni或Ni₃P的衍射波峰非常弱小, 而主波峰及其它大多數的Ni 或 Ni的衍射波峰為NiF₂。這些波峰以高強度被測得。以X光入射角1°進行薄膜方法測量。理論上, 分析的厚度相當於距表面2.1微米。氟化膜因此在無電式鎳電鍍的表面上是以微米為單位的厚度。

從圖7可知, Ni或Ni₃P的衍射波峰非常弱小, 而主波峰及其它大多數的波峰也是NiF₂。這些波峰以高強度被測得。該結果幾乎與實施例6的結果一樣。與實施例6的表面狀態大差別。

圖8係顯示實施例3樣品以AES(俄歇電子光譜儀)分析的結果。表面上測得四種元素, 即, Ni, F, O及C。上表層的元素組成物示於表1。從表面上之濕氣及污染物產生的C及O係以氫離子濺射數分鐘的方式去除, 而且不再測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (17)

得該元素。Ni及F的原子比例為1:2。從上述X光衍射的結果可確知，氟化鎳(NiF_2)形成在上表層。當氬離子濺射再繼續進行直到氟變成無法測得時，氟的偵測強度在大約90分鐘後開始減低，然後在大約150分鐘後變成幾乎無法測得。從該條件，及從利用氬離子濺射所進行的115埃/分鐘的蝕刻速度(SiO_2 校正值)，判斷包括氟擴散層之氟化層的厚度為1.7微米。因此確知的是，氟化層的厚度為微米單位。

表 1

根據AES分析之實施例3的表面組成物

測得的元素	表面組成物(重量%)
P	未測得
C	3.3
O	12.1
F	48.9
Ni	35.7

圖 9 顯示以AES分析實施例4樣品的結果。表面上測得四種元素，即，Ni，F，O及C。上表層的元素組成物示於表2。從表面上之濕氣及污染物產生的C及O係以氬離子濺射數分鐘的方式去除，而且不再測得該元素。Ni及F的原子比例為1:2。從上述X光衍射的結果可確知，氟化鎳(NiF_2)形成在上表層。當氬離子濺射再繼續280分鐘時，表面狀態沒有大變化。從該條件，及從利用氬離子濺射所進行的115埃/分鐘的蝕刻速度(SiO_2 校正值)，判斷包括氟擴散層之氟化層的厚度為3.2微米或更大。因此確知的是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

，氟化層的厚度為微米單位。

表2

根據AES分析之實施例3的表面組成物

測得的元素	表面組成物(重量%)
P	未測得
C	17.4
O	4.3
F	55.1
Ni	23.3

圖 10係顯示比較實施例1樣品以AES分析的結果。表面上測得四種元素，即，Ni，F，O及C。上表層的元素組成物示於表3。從表面上之濕氣及污染物產生的C及O係以氬離子濺射大約1分鐘的方式去除，而且不再測得該元素。Ni及F的原子比例為1:2。然而，氟的偵測強度在開始濺射數分鐘後減低，而且在大約20分鐘時沒有偵測到氟。從該條件，及從利用氬離子濺射所進行的115埃/分鐘的蝕刻速度(SiO_2 校正值)，判斷包括氟擴散層之氟化層的厚度為2300埃。因此確知的是，氟化層的厚度為次微米單位。

表3

根據AES分析之比較實施例1的表面組成物

測得的元素	表面組成物(重量%)
P	未測得
C	3.6
O	14.9
F	57.7
Ni	23.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

效果實施例1

進行各種材料的抗腐蝕性測試。結果顯示於表4。抗腐蝕性測試的評估係以室溫(25°)下浸於35%氫氯酸水溶液24小時之各種材料的重量損失作表示。將製造實施例2和3所形成之表面處理樣品作為比較材料及使用實施例3, 4, 5及6的樣品。測量在24小時後一取出時的重量損失。比較之下, 結果是實施例5的重量損失最小。

在外表變化方面, 實施例3和5樣品的邊緣及其它部分上發生坑洞磨蝕現象。除此點之外, 每個實施例的腐蝕重量損失小於實施例3和5之無電式鍍電鍍的重量損失。該事實顯示, 表面上形成氯化物的樣品展現出經過改善許多的腐蝕性。

表4

抗氫氯酸的測試結果

組別	樣品的名稱	重量損失 (毫克/平方公寸)
01	製造實施例2	15.1
02	製造實施例3	26.3
03	實施例3	1.2
04	實施例4	14.1
05	實施例5	2.1
06	實施例6	14.3

測試條件 - 35%氫氯酸, 25°, 浸12小時

效果實施例2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

進行實施例3樣品的抗腐蝕性測試。結果顯示於圖11 (表5)。製備溶液或試劑，例如20%硝酸，50%氫氟酸，20%硫酸，20%磷酸，28%氨水，28%苛性鹼，50%甲酸，20%乙酸，草酸，有機溶劑(丙酮)，乙醇，EDTA，四胺及氫氟酸羥基胺。將各種材料在室溫(30°C)下浸於溶液或試劑裡24小時。抗腐蝕性的評估係以浸漬期間的重量損失作表示。在每個測試液體裡，從重量損失的觀點來看及在觀察實施例3無電式鍍電鍍及未氟化樣品的外表比較之下，實施例3的樣品展現經改良之抗腐蝕性。

表5

抗腐蝕性的結果

測試組別	試劑	重量損失(毫克/平方公寸)	
		製造實施例2	實施例3
01	硝酸 (20%)	1795	646
02	氫氟酸 (50%)	22.5	1.1 *1
03	硫酸 (20%)	133	106
04	磷酸 (20%)	66.2	4.6
05	氨水 (28%)	222	32.8
06	苛性鈉 (1N)	4.0	2.4
07	甲酸 (50%)	43.1	1.5
08	乙酸 (20%)	104	1.2
09	草酸	2.4	0.6
10	丙酮	0.0	0.0
11	乙醇	0.0	0.9
12	EDTA	18.9	7.3 *2
13	四胺	0.0	1.8 *2
14	氫氟酸羥基胺	770	22.2 *2

測試條件:各種試劑，25°C。在浸漬24小時後計算重量損失。

標號 *1 - 浸漬100小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

標號 *2 - 浸漬30小時。

使用刮痕測試器測試製造實施例2和實施例3, 4之樣品的耐磨性。結果顯示於表6。雖然製造實施例2和實施例3及4每個之間的靜磨擦係數之間沒有很大的差別, 但是氟化實施例3和4的動磨擦係數為大約製造實施例2的一半。氟化實施例3和4因此展現出較好的滑動效能。

表6

耐磨刮測試的測量結果

組別	樣品名稱	靜磨擦係數	動態磨擦係數	耐磨性(標記)
01	製造實施例2	0.143	0.354	一次
03	製造實施例3	0.123	0.158	30次
04	製造實施例4	0.120	0.178	208次

(標記)耐磨性。使用刮痕測試器以固定負荷(300克)將圖釘連續在樣品上滑動, 直到薄膜破裂。顯示直到破裂的時間。

在固定負荷下進行耐磨性測試。結果, 就以直到薄膜斷裂之滑動時間計算的滑動磨擦效能及薄膜持久性而言, 製造實施例2為一倍, 然而實施例3為30倍而實施例裡為208倍。尤其, 因為在實施例4裡以微米為單位之氟化物薄膜的耐磨性及持久性比無電式鍍電鍍的好, 所以證明實施例4的持久性為足以供實際應用的滿意程度。

參考實施例1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (22)

以AES分析在自發性氧化物薄膜及於鋁合金上強制性氧化而形成的氣相氧化物薄膜之間的差異。分析結果顯示於圖12。形成在製造實施例4樣品上之自發性氧化物薄膜的厚度判斷是稍大於大約550埃。該判斷係在比一半時間稍多於大約五分鐘時進行-此時O-偵測強度減低到一半-, 而且也由從115埃/分鐘的蝕刻速度(SiO_2 校正值)判斷。相反地, 清楚可知, 實施例7裡在氣相下強制性氧化之樣品的氧化薄膜在同樣的判斷條件下總計為2500埃。

參考實施例2

以AES分析在自發性氧化物薄膜及於銅合金上強制性氧化而形成的氣相氧化物薄膜之間的差異。分析結果顯示於圖13。形成在製造實施例5樣品上之自發性氧化物薄膜的厚度判斷是稍大於大約40埃。該判斷係在一半時間的大約20秒時進行-此時O偵測強度減低到一半-, 而且也由從115埃/分鐘的蝕刻速度(SiO_2 校正值)判斷。相反地, 清楚可知, 實施例8裡在氣相下強制性氧化之樣品的氧化薄膜在同樣的判斷條件下總計為1微米或更大, 因為氧化物薄膜沒有以氫離子濺射80分鐘的方式去除。

參考實施例3

以AES分析在液相氧化薄膜及氣相氧化物薄膜之間的差異。分析結果顯示於圖14。形成於實施例9樣品上之液相氧化薄膜的厚度判斷是200埃。該判斷係在一半時間的大約100秒後進行-此時O偵測強度減低到一半-, 而且也由從115埃/分鐘的蝕刻速度(SiO_2 校正值)判斷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

同時，實施例 3 的樣品以氧氣進行強制性氧化。在這個階段裡，將樣品從反應爐取出。清楚可知，此等樣品的氧化薄膜相對於實施例 9，總計為大約 0.6 微米，因為氧化物薄膜以氬離子濺射大約 55 分鐘的方式去除。

本發明所得的厚氟化層已經改良抗酸性和抗鹼性，因此對半導體相關機械及其它設備的工廠組件而言極有用。其表面上形成氟化層的金屬材料或薄膜因此對於半導體裝置的製造設備，及真空相關機械及裝置的工廠組件而言極有用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 具有氟化表層之金屬材料或薄膜及其氟化方法)

已知的氟化層通常厚為1000到3000埃。在金屬的強制性氧化作用後，將強制性氧化的表面氟化。由於前述的強制性氧化作用，金屬的表面上形成1微米或或更厚的氟化層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱: METALLIC MATERIAL OR FILM HAVING FLUORINATED SURFACE LAYER, AND FLUORINATION PROCESS)

章務

The known fluorinated layer has usually a thickness of from 1000 to 3000 angstroms. After the forced oxidation of metal, the forcibly oxidized surface is fluorinated. As a result of the preceding forced oxidation, a 1 μ m or more thick fluorinated layer is formed on the surface of the metal.

六、申請專利範圍

第87115090號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：88.09

1. 一種具有氟化表層之金屬材料或薄膜，其特徵在於：

該金屬材料或薄膜的表面於氣態或液態下進行強制性氧化作用，其後利用在氣態下與一氟化氣體起反應而在該表面上形成一具有1微米或更厚之薄膜厚度的氟化層。

2. 根據申請專利範圍第1項之具有氟化表層的金屬材料或薄膜，其中該金屬薄膜包括一位在基材上的鎳塗層。

3. 根據申請專利範圍第1項之具有氟化表層的金屬材料或薄膜，其中該氟化層包括基本上由該鎳膜之氟化物所組成的第一層，及一在第一層底下而且氟擴散進入其中的第二層。

4. 一種金屬材料或薄膜的氟化方法，其特徵在於金屬材料或薄膜係在氣態或液態下藉由氧化材料而被強制性地氧化，其後在氣態下令該強制性氧化層與氟化氣體相接觸。

5. 根據申請專利範圍第4項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該金屬材料為鋁或鋁合金，其表面基本上係經氟化作用。

6. 根據申請專利範圍第4項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該金屬材料為銅或銅合金。

7. 根據申請專利範圍第4項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該金屬薄膜為鎳或鎳合金的電鍍薄膜或無電式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

第87115090號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：88.09

1. 一種具有氟化表層之金屬材料或薄膜，其特徵在於：

該金屬材料或薄膜的表面於氣態或液態下進行強制性氧化作用，其後利用在氣態下與一氟化氣體起反應而在該表面上形成一具有1微米或更厚之薄膜厚度的氟化層。

2. 根據申請專利範圍第1項之具有氟化表層的金屬材料或薄膜，其中該金屬薄膜包括一位在基材上的鎳塗層。

3. 根據申請專利範圍第1項之具有氟化表層的金屬材料或薄膜，其中該氟化層包括基本上由該鎳膜之氟化物所組成的第一層，及一在第一層底下而且氟擴散進入其中的第二層。

4. 一種金屬材料或薄膜的氟化方法，其特徵在於金屬材料或薄膜係在氣態或液態下藉由氧化材料而被強制性地氧化，其後在氣態下令該強制性氧化層與氟化氣體相接觸。

5. 根據申請專利範圍第4項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該金屬材料為鋁或鋁合金，其表面基本上係經氟化作用。

6. 根據申請專利範圍第4項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該金屬材料為銅或銅合金。

7. 根據申請專利範圍第4項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該金屬薄膜為鎳或鎳合金的電鍍薄膜或無電式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

電鍍薄膜。

8. 根據申請專利範圍第4、5、6或7項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該氧化材料為至少一種選自氧，氧化亞氮，過氧化氮，臭氧及包含這些氣體的混合氣體。
9. 根據申請專利範圍第4、5、6或7項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該氧化材料為硝酸或過氧化氮的水溶液。
10. 根據申請專利範圍第4、5、6或7項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該氧化材料為在陽極氧化方法之陰極上產生的氧。
11. 根據申請專利範圍第4、5、6或7項之金屬材料或薄膜的氟化方法，其中該氟化氣體為至少一種選自一群包括氟(F_2)，三氟化氮(ClF_3)及氟化氮(NF_3)，或這些以惰性氣體稀釋之氣體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

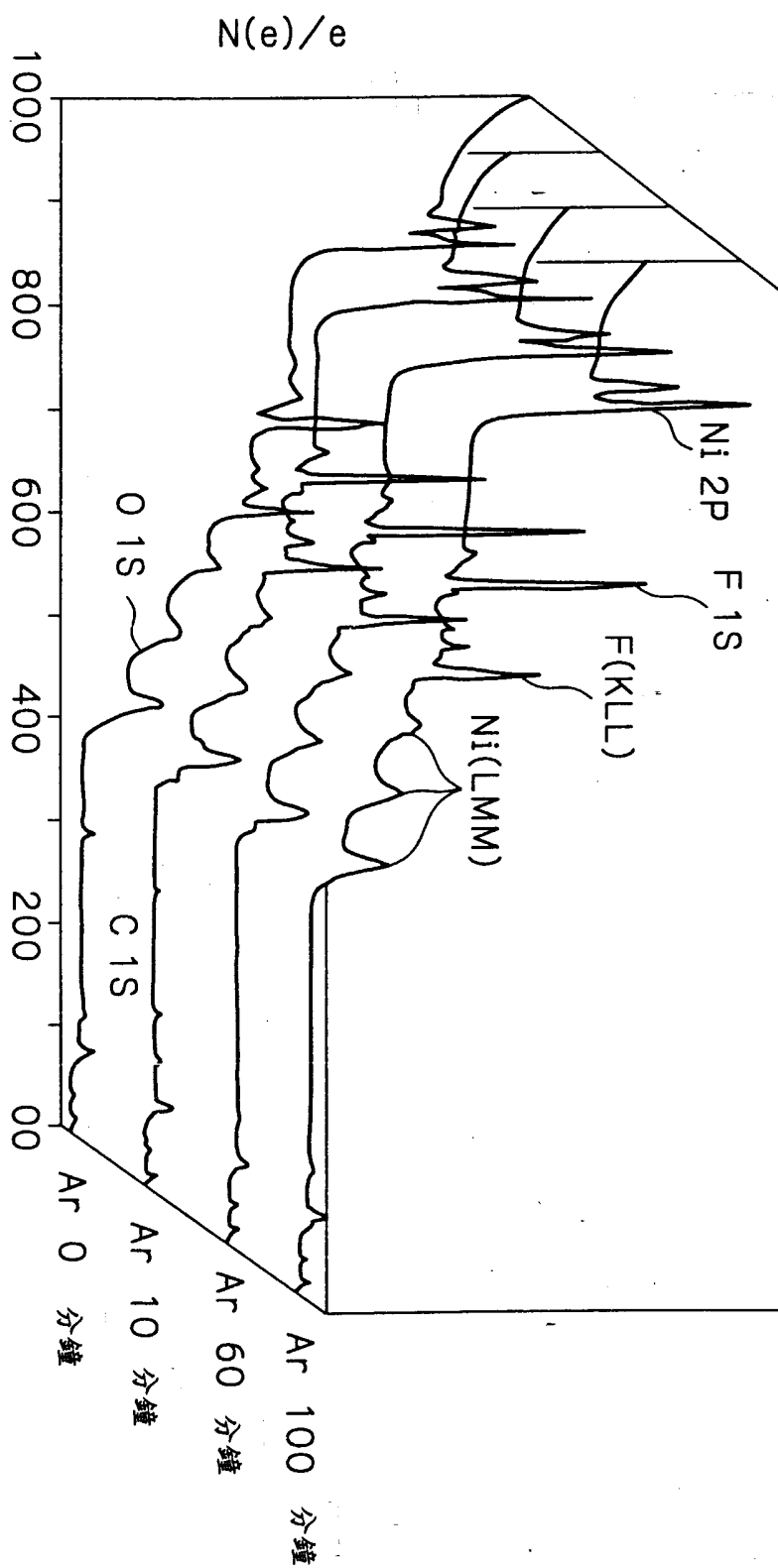
訂

頁

402646

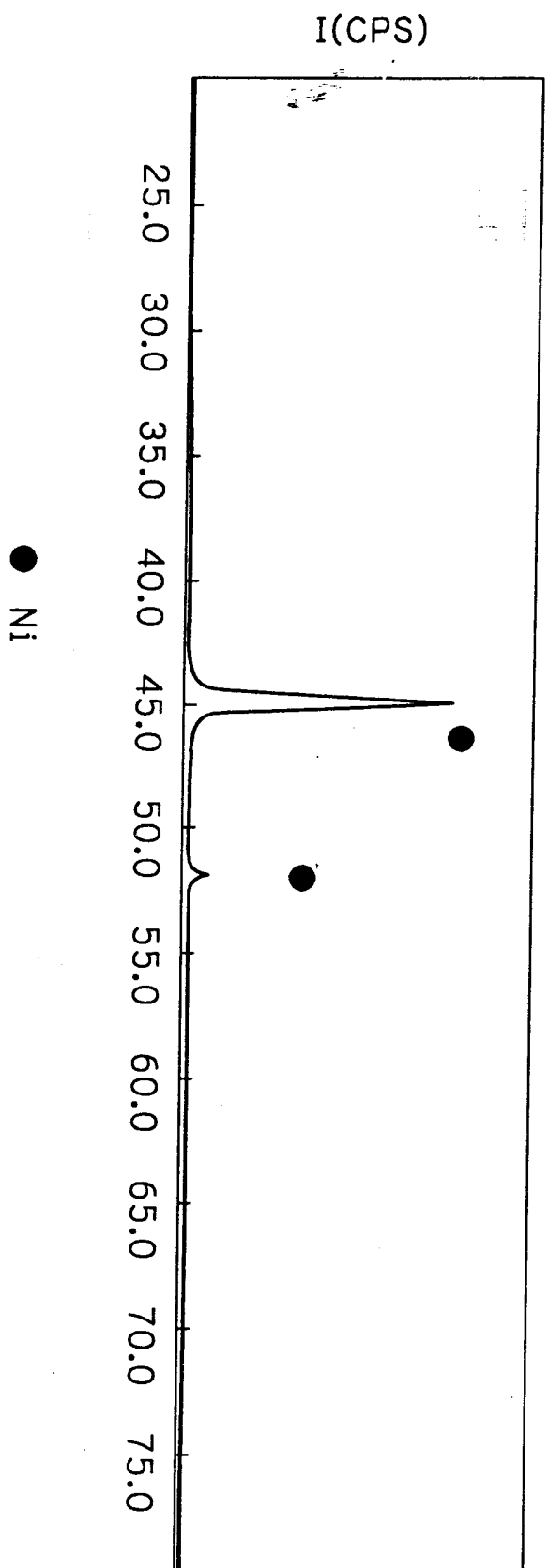
公告本

771150 fo



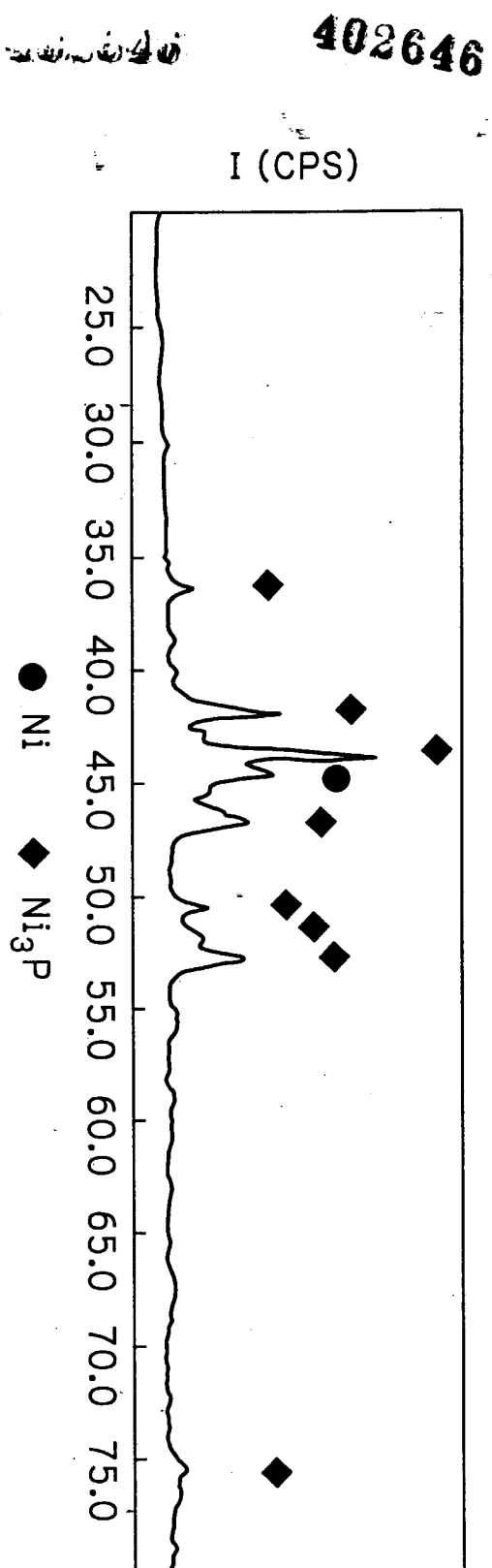
第 1 圖

第 2 圖

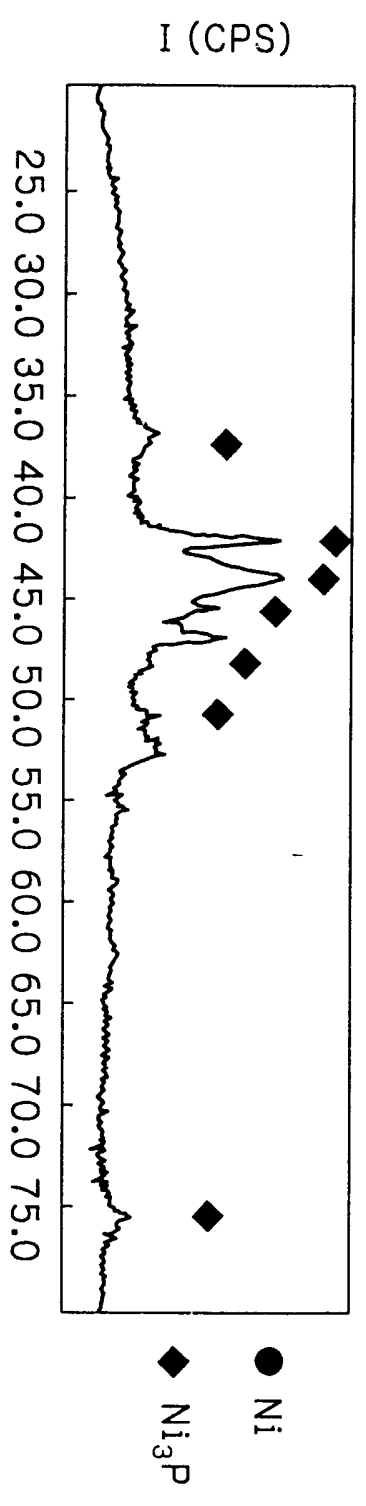
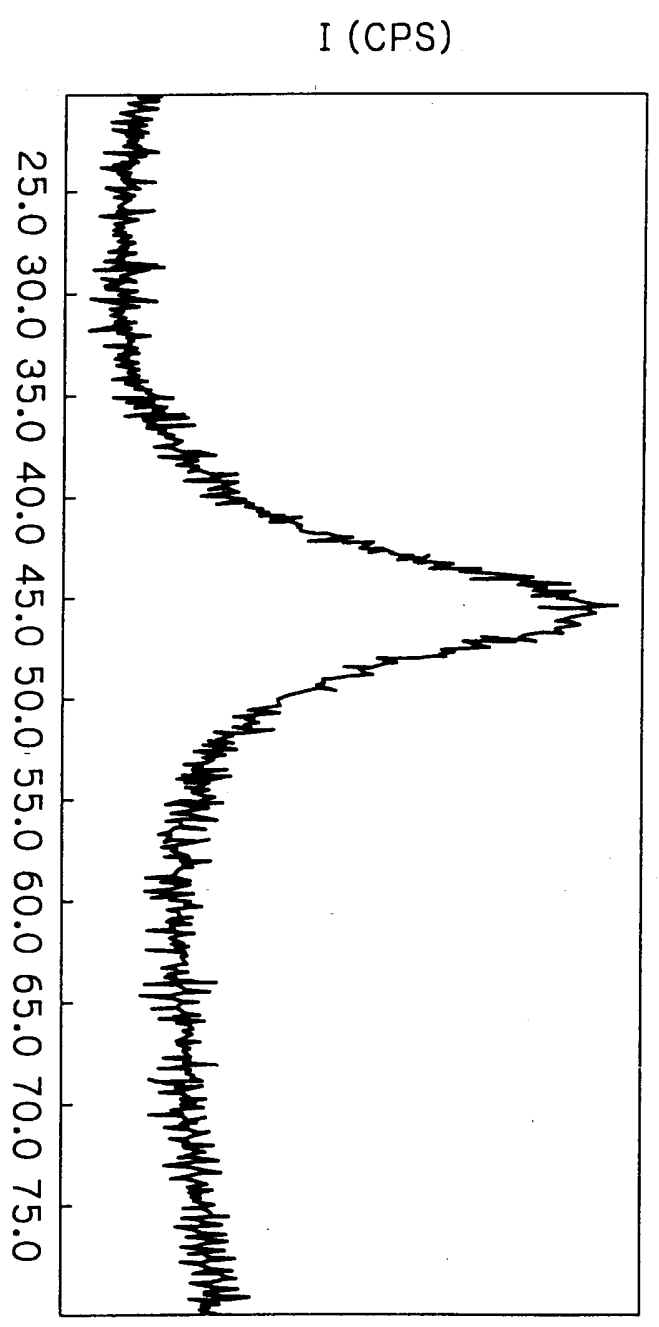


402640

第 3 圖

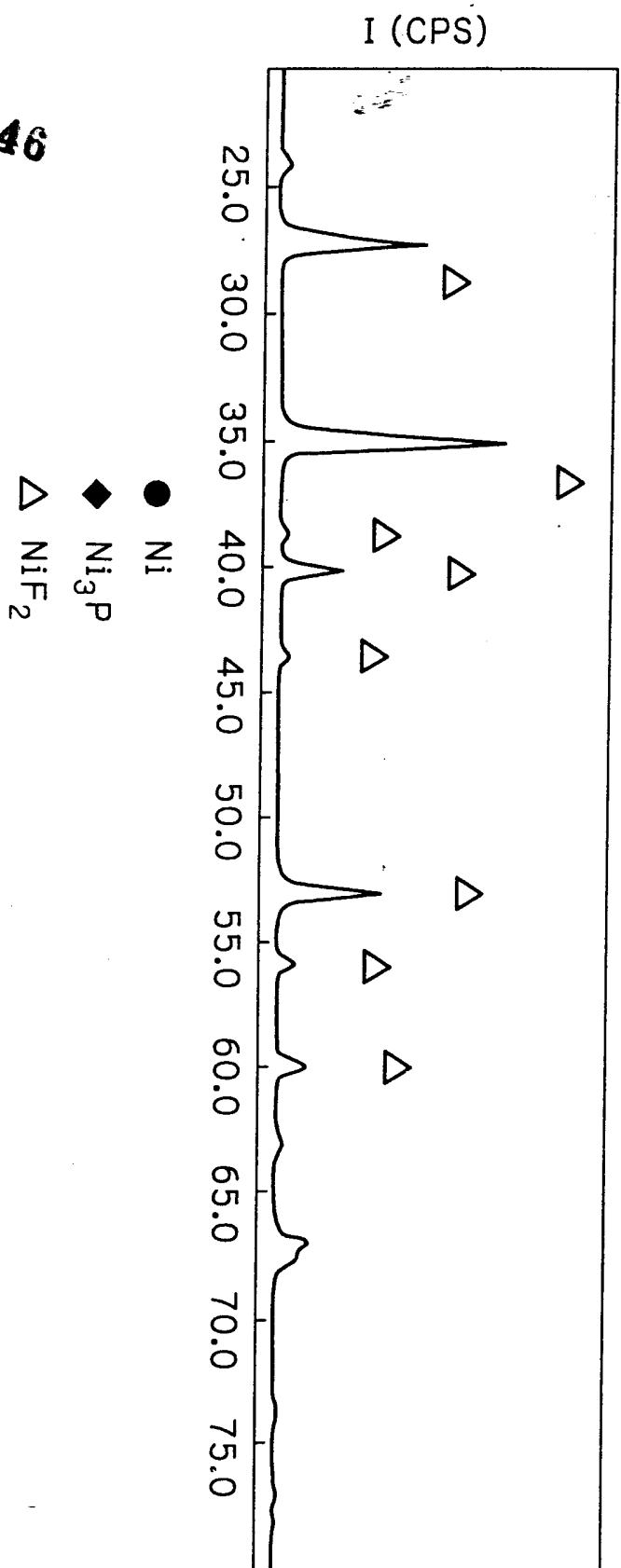


第 4 圖



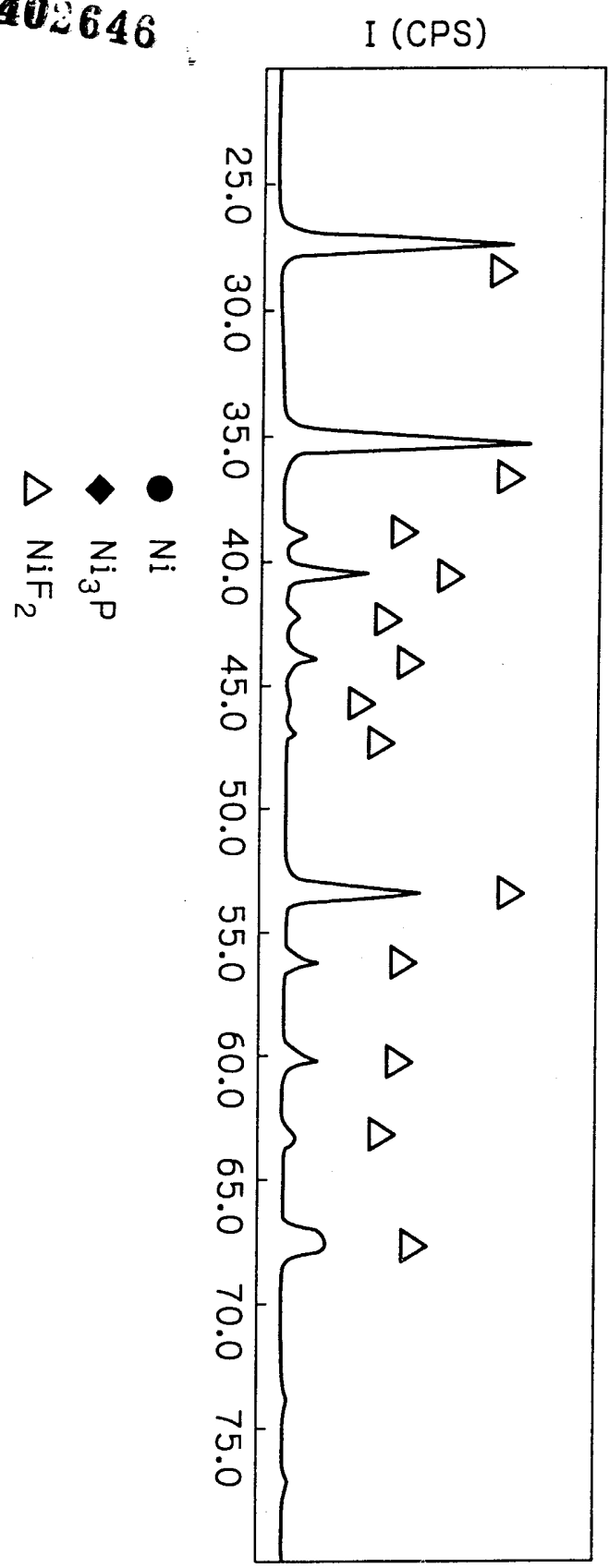
40-648

第 5 圖



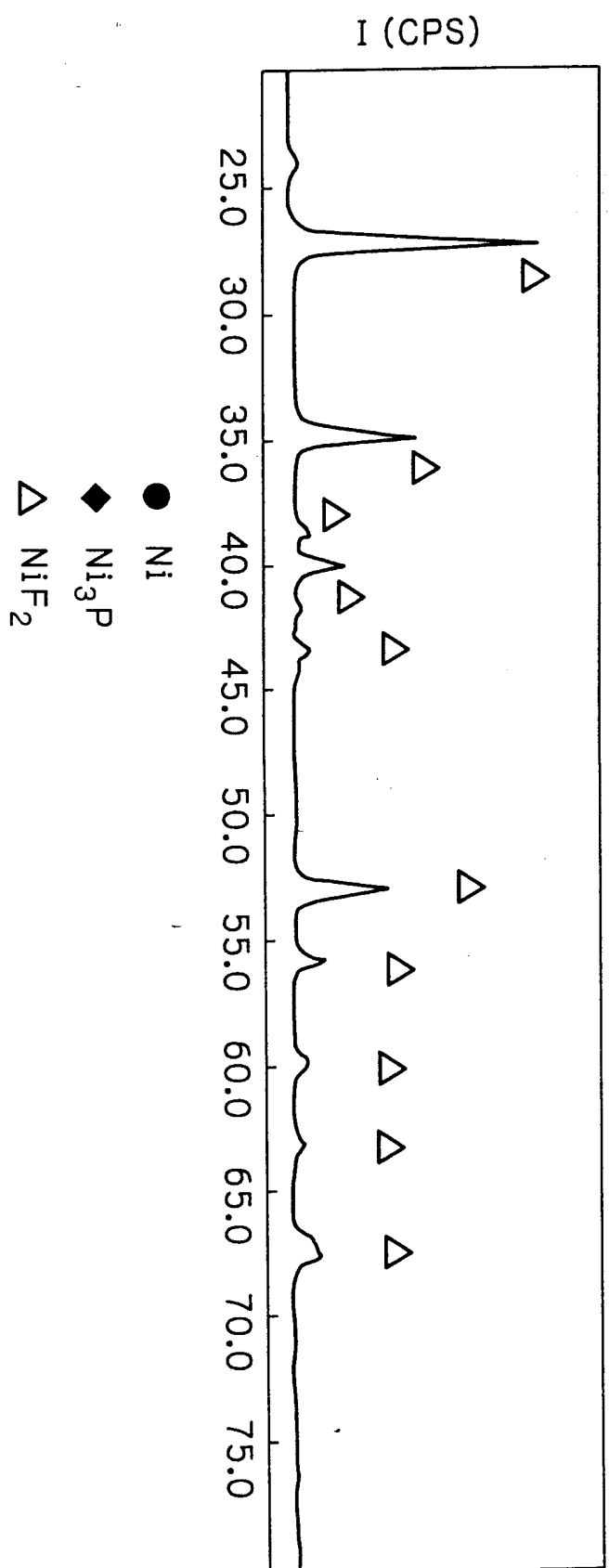
402646

402646



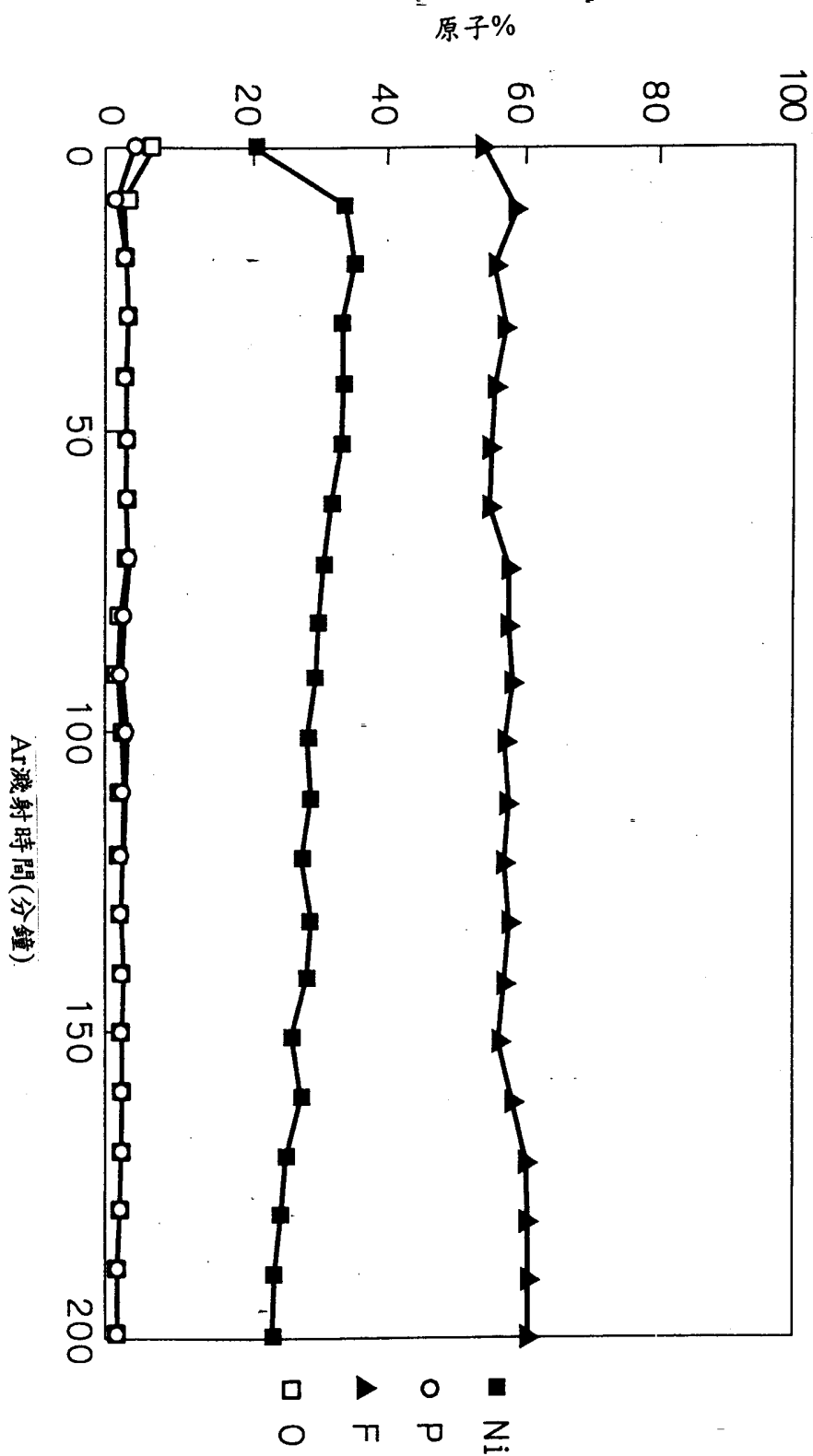
第 6 圖

402646



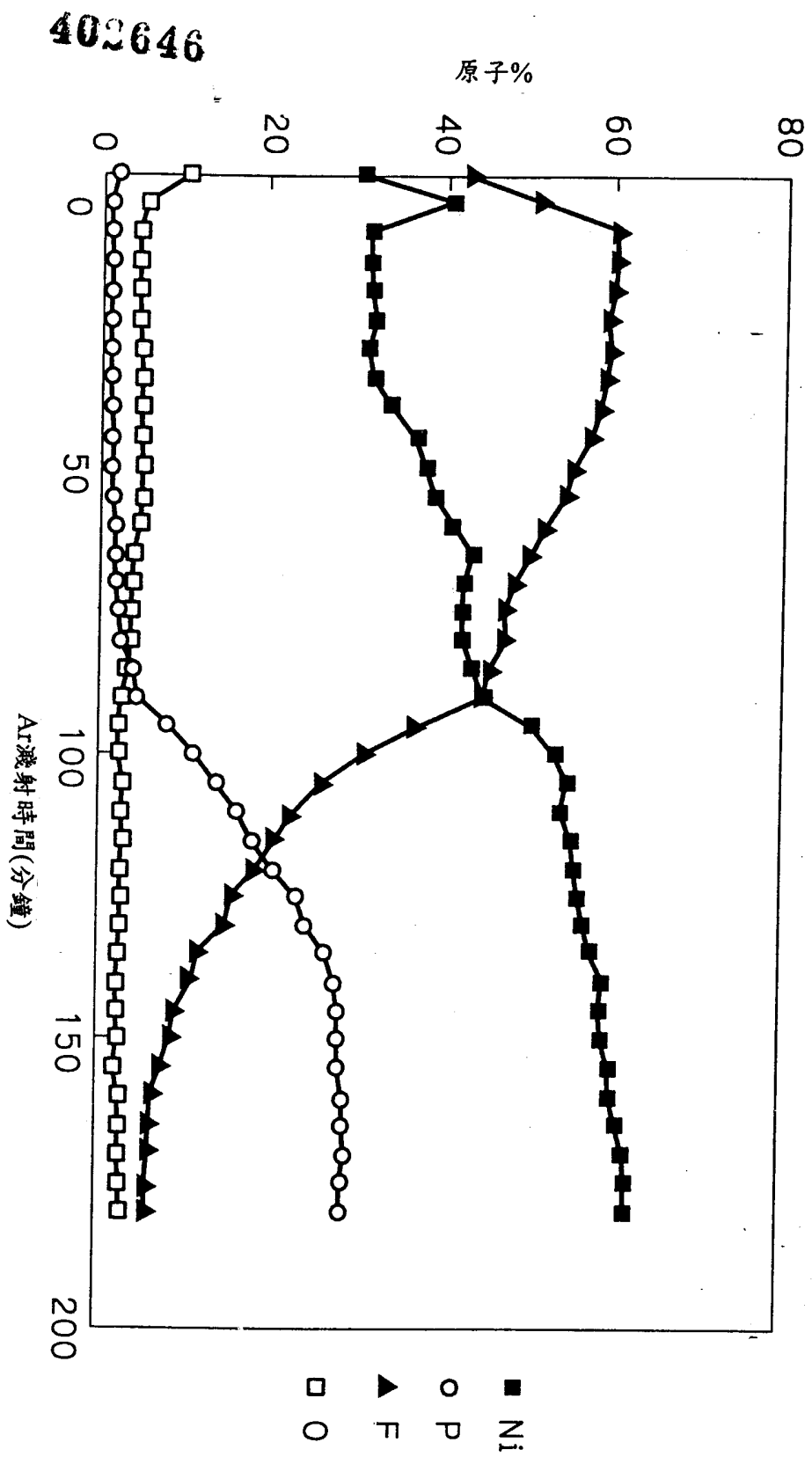
第 7 圖

第 8 圖

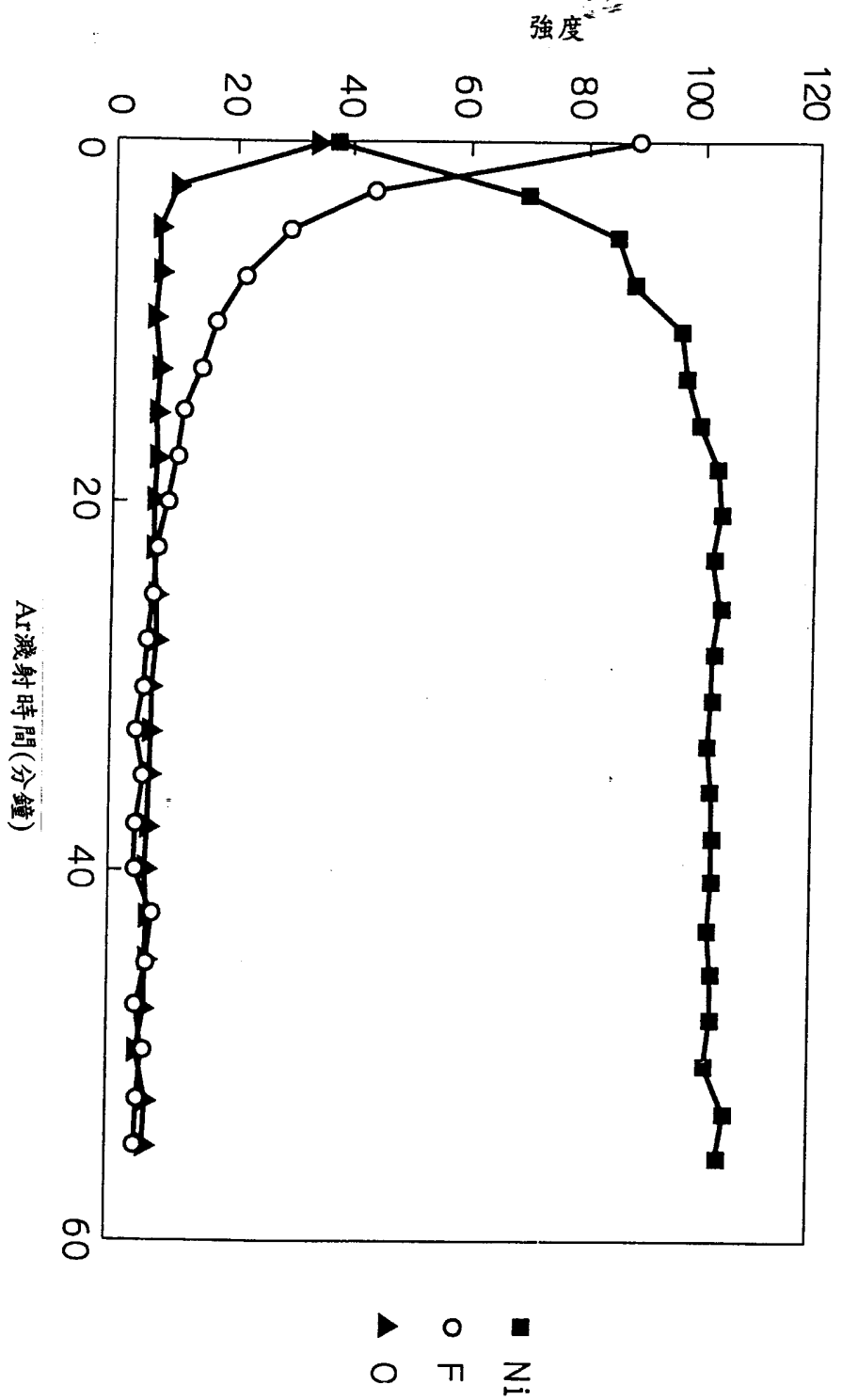


402646

第 9 圖

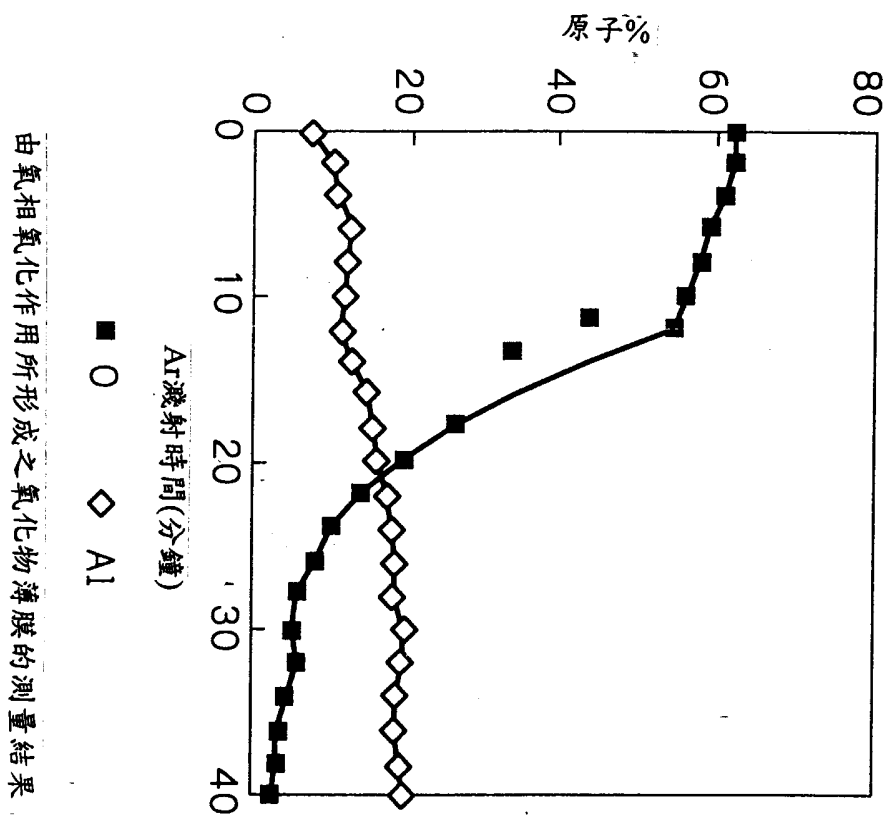
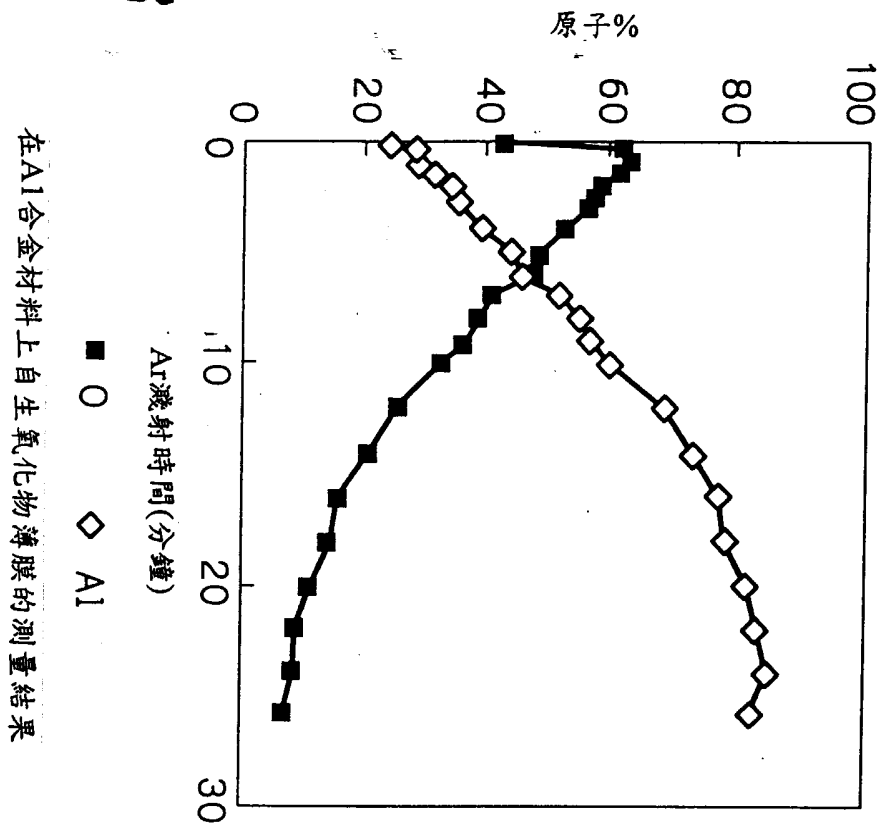


第 10 圖

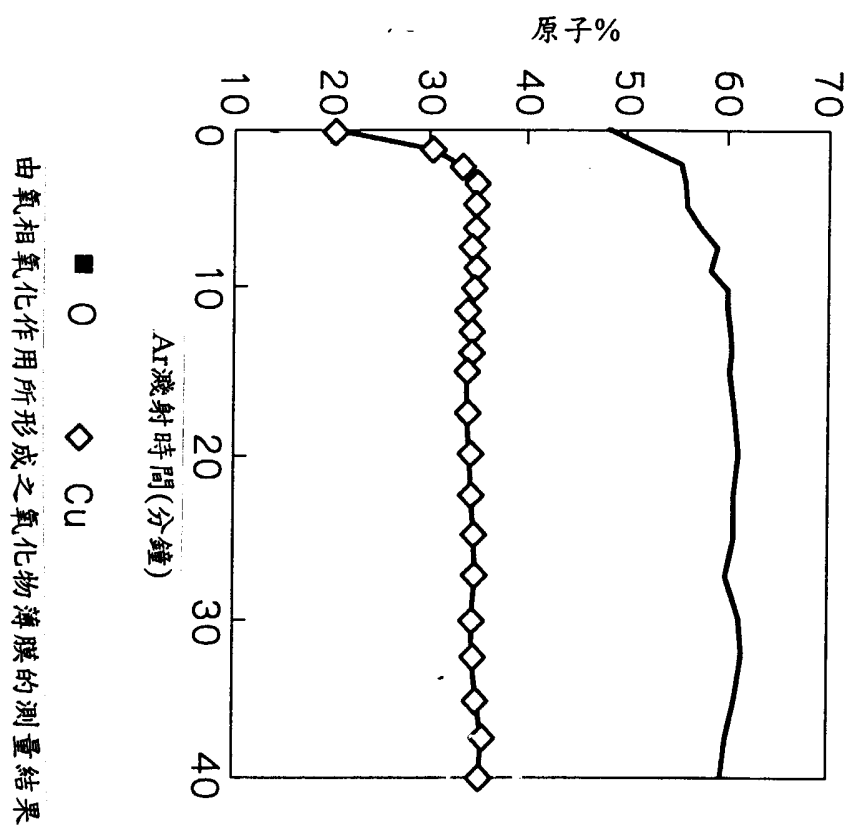
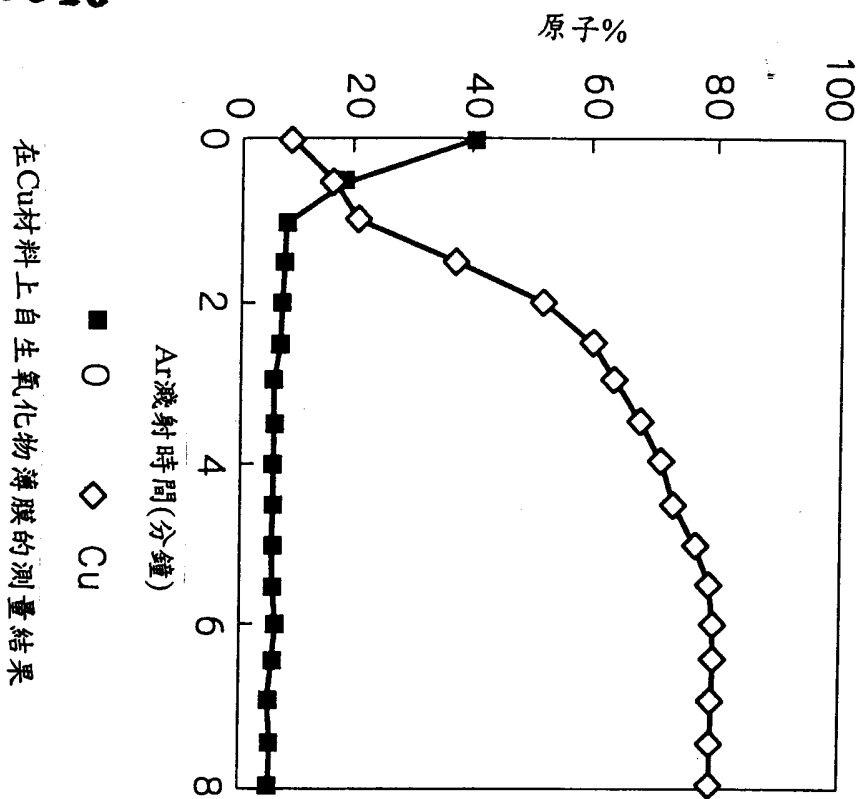


第 11 圖

402646



第 12 圖



第 13 圖

