

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3581900号
(P3581900)

(45) 発行日 平成16年10月27日(2004.10.27)

(24) 登録日 平成16年8月6日(2004.8.6)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		
C 2 3 C 30/00	C 2 3 C	30/00	C
C 2 3 C 8/20	C 2 3 C	8/20	
C 2 3 C 18/16	C 2 3 C	18/16	Z
C 2 3 C 28/04	C 2 3 C	28/04	
C 2 3 F 11/00	C 2 3 F	11/00	G

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-288805	(73) 特許権者	000176707
(22) 出願日	平成6年10月28日(1994.10.28)		三菱アルミニウム株式会社
(65) 公開番号	特開平8-127881		東京都港区芝2丁目3番3号
(43) 公開日	平成8年5月21日(1996.5.21)	(73) 特許権者	000162847
審査請求日	平成13年10月19日(2001.10.19)		ステラケミファ株式会社
			大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号
			NMプラザ御堂筋
		(74) 代理人	100086416
			弁理士 尾関 弘
		(72) 発明者	大見 忠弘
			宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17
			-301号
		(72) 発明者	千葉 和郎
			静岡県三島市芙蓉台3-22-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フロロカーボン膜が形成された金属材料、その製造方法並びにその材料を用いた装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基盤金属の上にフッ化ニッケル層からなる膜が形成され、その上にカーボン層からなる膜が形成されてなることを特徴とする金属材料。

【請求項2】

基盤金属の上にフッ化ニッケル層からなる膜がまず形成され、その上にカーボン層からなる膜、及び更にその上にフロロカーボン層からなる膜が形成されてなることを特徴とする金属材料。

【請求項3】

基盤金属の表面にニッケル-リンのメッキ層を形成し、次いで該ニッケル-リン層をフッ素でフッ素化を行い、更に窒素雰囲気下、熱処理を行ってフッ化ニッケル層を形成し、このフッ化ニッケル層に炭化水素ガスを接触させて、カーボン層を形成することを特徴とする金属材料の製造方法。

【請求項4】

基盤金属の表面にニッケル-リンのメッキ層を形成し、このニッケル-リン層をフッ素でフッ素化を行い、更に窒素雰囲気下、熱処理を行ってフッ化ニッケル層を形成し、このフッ化ニッケル層の上に100~400 で炭化水素を反応させて、カーボン層を形成し、このカーボン層の表面をフッ素でフッ素化し、生成したフロロカーボン層を熱処理をすることを特徴とする金属材料の製造方法。

【請求項5】

10

薬液貯蔵用、薬液配送用、又は薬液反应用装置である薬液装置の接液部に、請求項 1 又は 2 の金属材料を使用したことを特徴とする装置。

【請求項 6】

ガス貯蔵用、ガス配送用、又はガス反应用装置であるガス装置の接ガス部に請求項 1 又は 2 の金属材料を使用したことを特徴とする装置。

【請求項 7】

上記金属材料の基盤金属として、接液部又は接ガス部を形成する金属製接液部又は接ガス部を使用した請求項 5 又は 6 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【産業上の利用分野】

本発明は、金属表面に少なくともフロロカーボン層が形成された金属材料、並びにこれを用いた固体表面処理装置、プロセス処理装置、並びに部品に関する。特に、高潔浄が要求される半導体製造装置、ガス供給配管系、薬液供給配管系等に好適に適用される金属材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、超純水や薬液等の供給やこれらを用いて洗浄等の処理を行う装置は、テフロン（4フッ化エチレン重合体）等の耐腐食性を有する樹脂材料が一般的に用いられている。しかしながら、樹脂材料は、金属に比べ柔らかく、破損しやすいという問題がある。また、テフロン等の樹脂材料は薬品の蒸気が透過するため、透過した薬品蒸気によって計器や外部の金属部品が腐食される等の問題がある。

20

【0003】

【解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、金属材料表面上にカーボン膜及び/又はフロロカーボン膜を形成し、特殊ガス等の腐食性ガス並びに薬液に対して十分な耐食性を有する金属材料、並びにこれを用いた装置を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、金属材料表面上にカーボン膜及び/又はフロロカーボン層を形成させることによって解決され、また、このようなフロロカーボン膜が形成された金属材料を装置及び配管等の少なくとも一部に使用することによって解決される。

30

【0005】

【発明の構成並びに作用】

本発明では薬液に接する金属材料の表面にカーボン又は/及びフロロカーボン膜を形成することにより、薬液による装置並びに部品の腐食を防ぐばかりでなく、薬液への汚染も防ぐことが可能となる。また、金属材料上にカーボン又は/及びフロロカーボン膜を形成するので、樹脂材料に比べ破損しにくくなる。

【0006】

本発明の金属材料は大きく分けて下記の 4 つに大別される。

40

【0007】

(イ) 基盤金属の上にフッ化ニッケル層が形成され、更にその上にカーボン層が形成されたもの。

【0008】

(ロ) 基盤金属の上にまずフッ化ニッケル層が形成され、その上にカーボン層が形成され、更にその上にフロロカーボン層が形成されたもの。

【0009】

(ハ) 基盤金属の上にカーボン層が形成され、その上にフロロカーボン層が形成されたもの。

【0010】

50

(二) 基盤金属の上にカーボン層が形成されたもの。

【0011】

上記(イ)の金属材料はフッ化ニッケル層とその上にカーボン層が形成されているために撥水性が向上し、摩擦抵抗も減少すると同時に基盤金属上のフッ化ニッケル層が持つ耐食性も反映されるという特徴がある。この際のフッ化ニッケル層の厚みは100オングストローム～1μm、好ましくは1000オングストローム～2000オングストロームである。又カーボン層は10オングストローム～1μm、好ましくは1000オングストローム～5000オングストロームの厚みを有する。

【0012】

上記(ロ)の金属材料は、上記(イ)の金属材料に更にフロロカーボン層が形成されたものであり、更にフロロカーボン層が形成されているために著しく耐食性が向上しており、過激な腐食雰囲気での耐食性を要求される条件に対し優れた効果を発揮するという特徴が更に付加されたものである。この際のフロロカーボン層の厚みは10オングストローム～5000オングストローム好ましくは50オングストローム～1000オングストロームである。

10

【0013】

上記(ハ)の金属材料は、基盤金属上にまずカーボン層が形成され、その上にフロロカーボン層が形成されている。即ち基盤金属上に直接カーボン層が形成されており、そしてその上にフロロカーボン層が形成されているため、十分な耐食性を有した金属材料であると同時に、上記(イ)、(ロ)に比べ膜を安易に形成しうる利点がある。即ちカーボン層を形成する工程に於いてフッ化ニッケル膜を基盤金属上に残存させる必要がないという特徴が生ずる。この際のカーボン層及びフロロカーボン層の厚みは上記(イ)や(ロ)と同じである。

20

【0014】

上記(ニ)の金属材料は基盤金属の上にカーボン層がただ1層形成されているだけである。従って上記(イ)～(ハ)の金属材料に比べ膜の形成が最も簡単であり、軽微な耐食性及び低摩擦抵抗を要求される条件下に対し安価に作成し得る特徴がある。この際のカーボン層の厚みは10オングストローム～1μm好ましくは1000オングストローム～5000オングストロームである。

【0015】

本発明の上記4つの金属材料はいずれも耐食性に優れるという大きな特徴があり、この特徴を生かして各種の装置の材料として使用することが出来る。

30

【0016】

本発明に於いて使用する基盤金属は各種の金属が含まれるが、特にステンレス、ニッケル、アルミニウム又はこれ等と他の金属との合金等であり、これらの表面上にニッケルを含む半金属、例えばニッケル-リンめっきを施したものも用いられる。

【0017】

本発明に於いてはこの金属材料をフッ素化して、フッ化ニッケルを形成させた表面上に炭化水素ガスを接触、反応させて、フッ素とカーボンの置換によりカーボンを堆積させる(カーボン処理と称す)。反応条件によってフッ化ニッケル膜を残存させたり、全てをカーボンに置換することが出来る。

40

【0018】

炭化水素によるカーボン処理の温度は室温～400、好ましくは200～370である。炭化水素によるカーボン処理の時間は1～5時間である。カーボン処理の雰囲気は炭化水素ガス単独、或いは適宜な不活性ガス、例えばN₂、Ar、He等で希釈して使用することが好ましい。形成された表面のESCA測定を図4に示した。C-C結合が認められ、表面にカーボン層が形成されたことが確認出来た。

【0019】

本発明ではカーボン処理後にフッ素化(フロロカーボン処理と称す)を行う場合がある。フロロカーボン処理の温度は室温～300、好ましくは100～250である。表面

50

のカーボンとフッ素の結合状態をE S C Aで調べ図7及び図8にその結果を示した。室温よりフッ素の吸着によるC F結合がみられ、フッ素化温度の上昇に伴いC F₂、C F₃の結合がみられるとともにカーボンの価数の大きい結合の生成割合が増え、表2に示した様にフロロカーボンの膜厚も増大する。305でフッ素化を行うとC F₄の生成によりカーボン層の消失がみられる。

【0020】

フロロカーボン処理の時間は数分～5時間である。フロロカーボン処理の雰囲気は酸素の存在しない状態で行うのが好ましく、従ってフッ素を単独で、或いは適宜な不活性ガス、例えばN₂、Ar、He等で希釈して使用することが好ましい。フロロカーボン処理は常圧で行うのを基本とするが必要に応じて加圧下で行うことも出来、この際の圧力としてはゲージ圧力で2気圧以下程度でよい。

10

【0021】

更にN₂、Ar、He等の不活性ガス中で熱処理することが好ましく、熱処理は100～400、好ましくは200～370で1～5時間行うことにより、堅牢かつ緻密で金属との密着性が良好であり、更に耐腐食性が十分認められるフロロカーボン膜を形成する。

【0022】

次いで本発明の装置について説明する。

【0023】

本発明の装置は基本的には薬液及び腐食性ガスに接触する部分に、上記フロロカーボン膜が形成された金属材料を使用するものであり、更に接触しない部分について上記フロロカーボン膜が形成された材料を使用しても良いことは勿論である。

20

【0024】

薬液装置としては薬液を取り扱う装置すべてを包含する広い概念として使用されており、例えば薬液貯蔵用、又は薬液配送用装置をはじめ、薬液を使用する或いは薬液を混合する反応装置等が例示出来る。更に詳しくは例えば、タンク・配管・バルブ・ポンプ・容器・洗浄装置等である。

【0025】

ガス装置としてはガスを取り扱う装置すべてを包含する広い概念として使用されており、例えば、ガス貯蔵用、又はガス配送用装置をはじめ、ガスを使用する或いはガスが発生する反応装置等が例示出来る。更に詳しくは例えば、ボンベ・ガスホルダー・配管・バルブ・R I E反応装置・C V D反応装置等である。

30

【0026】

図1に薬液装置の例を模式図で示した。装置は薬液混合タンク103、及び薬液供給配管101、102、薬液循環ポンプ105、及び薬液循環配管106から構成されている。薬液混合タンク103の内壁にはフロロカーボン膜104が形成されている。薬液混合タンク103内壁のフロロカーボン膜の形成はステンレス製の混合タンク内壁に、まず、ニッケル-リンを10μm無電解めっきで施し、0.5%HF水溶液で表面の酸化膜を除去した後、表面上の水分を除くベーキングを窒素雰囲気中250で10時間行い、フッ化処理を100%フッ素中350で6時間行い、更に窒素雰囲気中300で2時間熱処理を行いNiF₂膜を1500オングストローム形成させた。

40

【0027】

次いで、窒素で希釈した10%のシクロプロパンを350で2時間NiF₂表面に接触させ、カーボンを2000オングストローム形成させた後に、100%フッ素中100で1時間フッ化処理を行い、最後に窒素雰囲気中300で2時間熱処理を行ってカーボン上に100オングストロームのフロロカーボン膜を形成させている。

【0028】

図2にガス装置の例を模式図で示した。装置はガス貯蔵用ボンベ201、及びバルブ、マスフローコントローラー等を内蔵したガス供給システム202、及びR I E装置やC V D装置等からなる反応装置203、及び真空排気装置205から構成されている。反応装置

50

203のチャンバー内壁にはフッ素カーボン膜204が形成されている。

【0029】

反応装置203内壁のフッ素カーボン膜の形成はアルミニウム製の反応装置内壁に、まず、ニッケル-リンを10 μ m無電解めっきで施し、0.5%HF水溶液で表面の酸化膜を除去した後、表面上の水分を除くベーキングを窒素雰囲気中で250で10時間行い、フッ化処理を100%フッ素中350で6時間行い、更に窒素雰囲気中300で2時間熱処理を行いNiF₂膜を1500オングストローム形成させた。次いで、窒素で希釈した10%のシクロプロパンを300で2時間NiF₂表面に接触させカーボンを1500オングストローム形成させた後に、100%フッ素中150で1時間フッ化処理を行い、最後に窒素雰囲気中300で2時間熱処理を行ってカーボン上に230オングストロームのフッ素カーボン膜を形成させている。

10

【0030】

【実施例】

本発明の技術的内容をより明確にするために、代表的な例を抽出して以下に実施例として例示する。

【0031】

【参考例1】

アルミ基盤上にニッケル-リンめっきを施したサンプルにフッ化ニッケル膜を形成させた。まずサンプルを0.5%HF水溶液でエッチングし、表面の自然酸化膜を除去した。酸化膜除去後に表面上の水分を除くためのベーキングを窒素雰囲気下250で10時間行い、フッ化処理を100%F₂中350で6時間行い、更に窒素雰囲気下300で2時間熱処理を行いフッ化ニッケル膜を形成させた。

20

【0032】

形成したフッ化膜のESCAデプスチャートを図3に示す。形成したフッ化ニッケルの膜中には基盤金属のニッケル-リンめっきに含まれているリンがフッ素と反応してPF₅として膜外に出る為にフッ化膜中に残存せず、フッ化ニッケルの単層膜が0.2 μ m形成された。

【0033】

【実施例1】

フッ化ニッケルを表面にもつサンプル(参考例1のもの)を表1に示す各温度でプロパンガスと2時間反応させてカーボン膜を形成させた。カーボン処理時の各温度によるカーボン層の膜厚をESCAを用いて測定した。結果を表1に示した。

30

【0034】

405でカーボン処理し形成された皮膜は剥離が認められた。

【0035】

【表1】

カーボン膜形成温度(℃)	200	250	300	350	405
膜厚(オングストローム)	500	900	1500	2000	10000

40

【0036】

350で形成したカーボン膜のESCAによる最表面のカーボンのナローチャートを図4に示す。C-F結合は見られず、C-C結合が認められた。

【0037】

【実施例2】

フッ化ニッケルを表面にもつサンプル(参考例1のもの)を350で1時間及び5時間

50

、プロパンガスでカーボン処理を行った。E S C A測定によるデプスチャートを図5及び図6に示す。処理時間を長くすることによりN i F₂層が無くなって行き、厚いカーボン層の形成が認められた。

【0038】

【実施例3】

カーボンを堆積させたサンプル(実施例2の350で1時間プロパンガスでカーボン処理を行ったもの)を100%フッ素ガスで1時間、表2に示す各温度でフッ素化した後、不活性ガス中で350で2時間熱処理した。フッ素化時の各温度によるフロロカーボンの膜厚を測定した。結果を表2に示した。

【0039】

305でフッ素化したサンプルはC F₄の生成により表面のカーボン膜の消失が認められた。

【0040】

【表2】

膜形成温度 (°C)	100	150	200	250	305
膜厚 (オングストローム)	100	230	670	1000	720

【0041】

100、200で形成した膜のE S C Aによる最表面のカーボンのナローチャートを図7及び図8に示す。100でC F、C F₂、C F₃の結合が認められた。

【0042】

【実施例4】

フッ化ニッケルを表面にもつサンプル(参考例1のもの)をプロパンガスで350で1時間カーボン処理し、更にフッ素ガスで150で1時間フッ化処理し、不活性ガス中で350、2時間熱処理した時のE S C Aデプスチャートを図9に示す。フロロカーボン膜、カーボン膜、フッ化ニッケル膜、基盤金属からなる多層膜の形成が認められた。

【0043】

【実施例5】

腐食性、浸透性の強い50% H F水溶液中に25で5時間浸透し、耐腐食性を調査した。結果を表3に示す。評価は結合状態(処理温度)の異なるサンプル(表3に示す各温度で2時間カーボン表面をフッ素化処理を行ったもの)で行った。表3の右側ほどフッ素化が進行し、C F₃結合が増加している。

【0044】

結合状態にかかわらず腐食は見られず、フロロカーボンを形成している表面は耐腐食性に優れていることが認められた。

【0045】

【表3】

10

20

30

40

フッ素 化処理 温度	100℃	125℃	150℃	175℃	200℃
結合 状態の 割合	CF>CF ₂ >CF ₃	CF=CF ₂ >CF ₃	CF ₂ >CF ₃ >CF	CF ₂ =CF ₂ >CF	CF ₃ >CF ₂ >CF
腐食 程度	腐食無し	腐食無し	腐食無し	腐食無し	腐食無し

10

【0046】

【実施例6】

実施例4で形成されたフッ化カーボン膜を350のオープン中に5時間放置し、耐熱性を調査した。試験後のE S C Aチャートを図10に示す。試験前後において、何ら変化しておらず、耐熱性が認められた

20

【0047】

【実施例6】

本発明のフッ化カーボン膜を配管に施した。図11に薬品供給配管の断面図を示す。図に於いて1001は外径1/2インチのステンレス製チューブである。1002はニッケル-リンめっき(10μm)であり、1003はフッ化ニッケル膜(1500オングストローム)であり、1004はカーボン層(2000オングストローム)であり、1005はフッ化カーボン膜(100オングストローム)である。

30

【0048】

金属チューブにフッ化カーボン処理が施せるので樹脂製の配管に比べて強度が大きくなった。また、ライニング管ではチューブ径が大きくなると加工出来なかったが、チューブ径の小さいものでも処理が可能となった。

【0049】

【発明の効果】

本発明により形成されたフッ化カーボン膜は、強力な溶解性を示すHF水溶液に対しても著しい耐食性が認められる。フッ化カーボン膜が形成された金属材料は半導体ウエットプロセスに大きな効果が期待出来る。従来ウエットプロセスに採用されている樹脂製装置の場合、耐熱性や強度面で問題があり、例えば高温や真空下では使用出来ないが、本発明を

40

【図面の簡単な説明】

【図1】薬液装置の一例の模式図である。

【図2】ガス装置の一例の模式図である。

【図3】金属材料上に形成されたフッ化膜のE S C Aデプスチャートである。

【図4】金属材料上に形成されたカーボン層のE S C Aデプスチャートである。

【図5】実施例2の材料のE S C Aデプスチャートである。

【図6】実施例2の材料のE S C Aデプスチャートである。

【図7】実施例3の材料のE S C Aデプスチャートである。

【図8】実施例3の材料のE S C Aデプスチャートである。

50

【図9】実施例4の材料のE S C Aデプスチャートである。

【図10】実施例6の材料のE S C Aデプスチャートである。

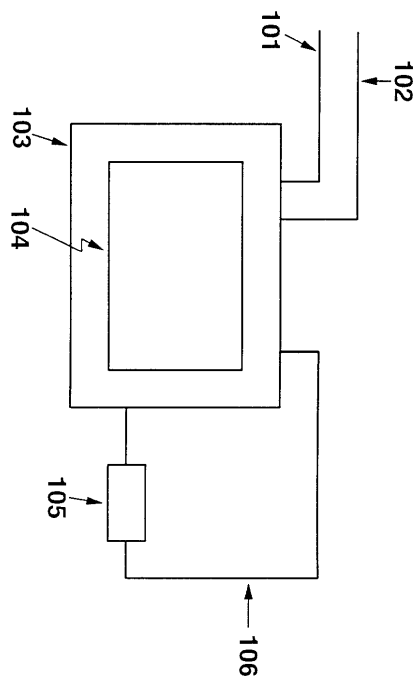
【図11】薬品供給配管の断面図を示す。

【符号の説明】

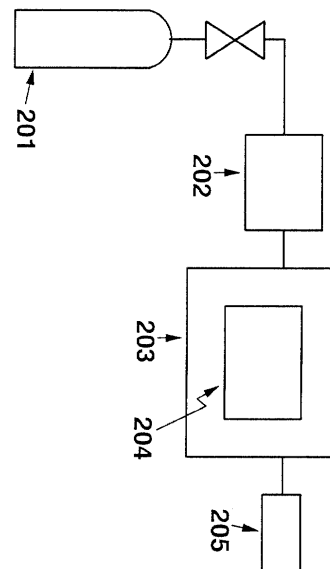
- 101・・・薬液供給配管
- 102・・・薬液供給配管
- 103・・・薬液混合タンク
- 104・・・フロロカーボン膜
- 105・・・ポンプ
- 106・・・薬液循環配管
- 201・・・ポンペ
- 202・・・ガス供給システム
- 203・・・反応装置
- 204・・・フロロカーボン膜
- 205・・・真空排気装置

10

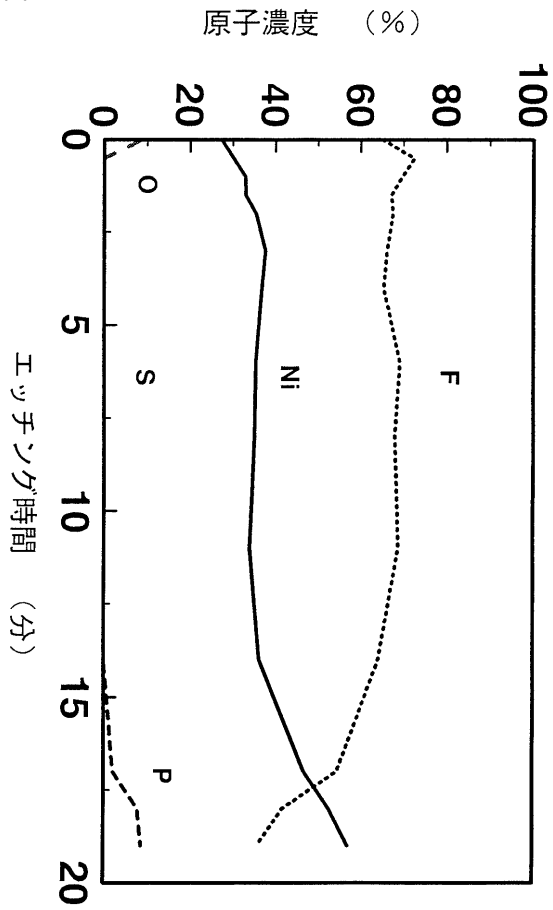
【図1】



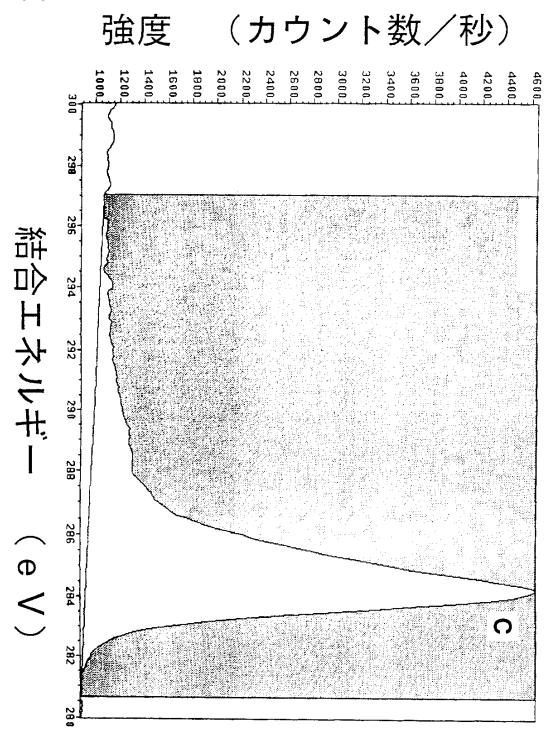
【図2】



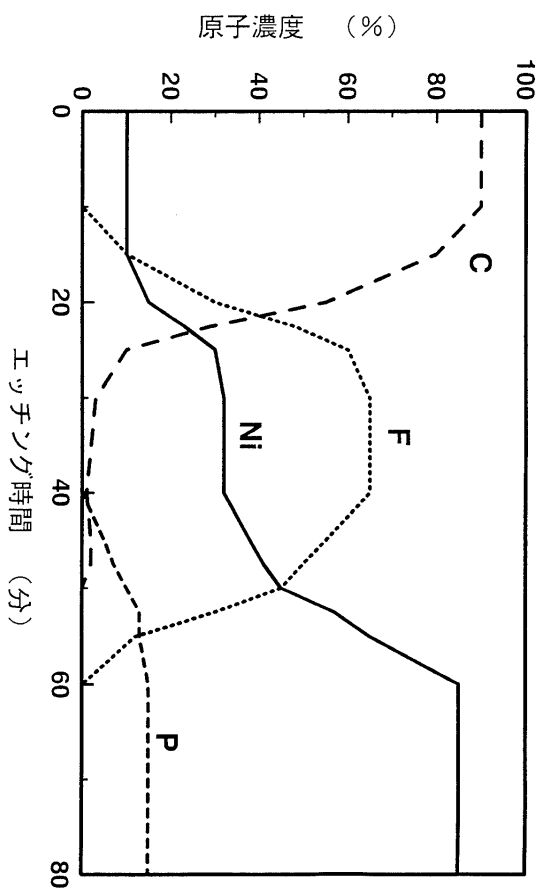
【図3】



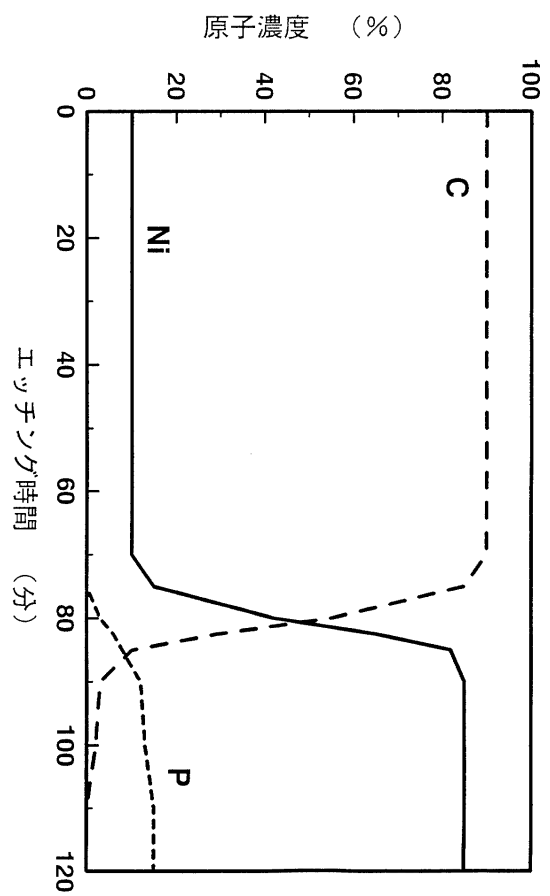
【図4】



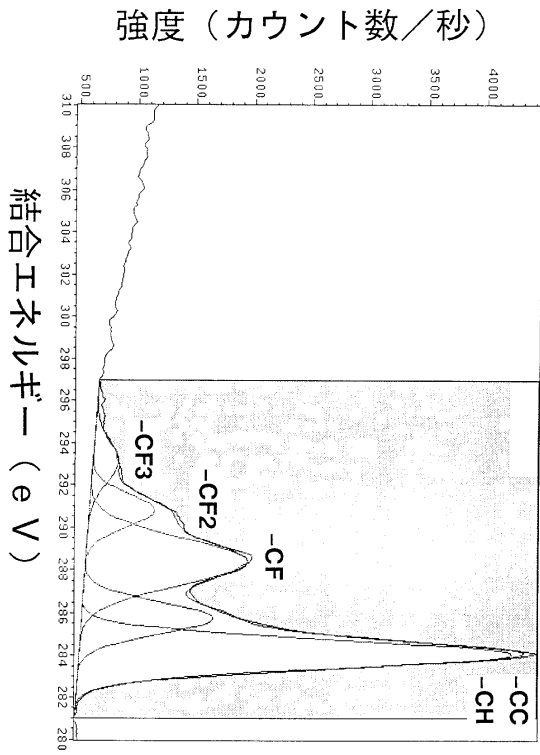
【図5】



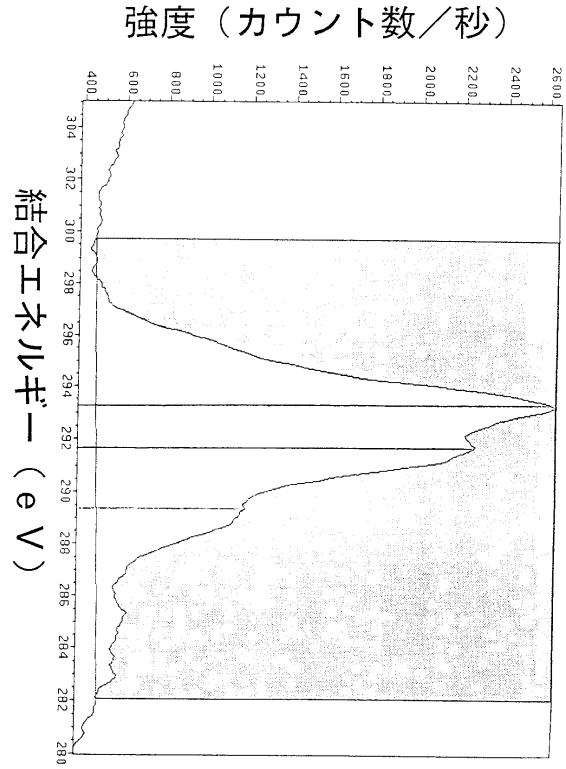
【図6】



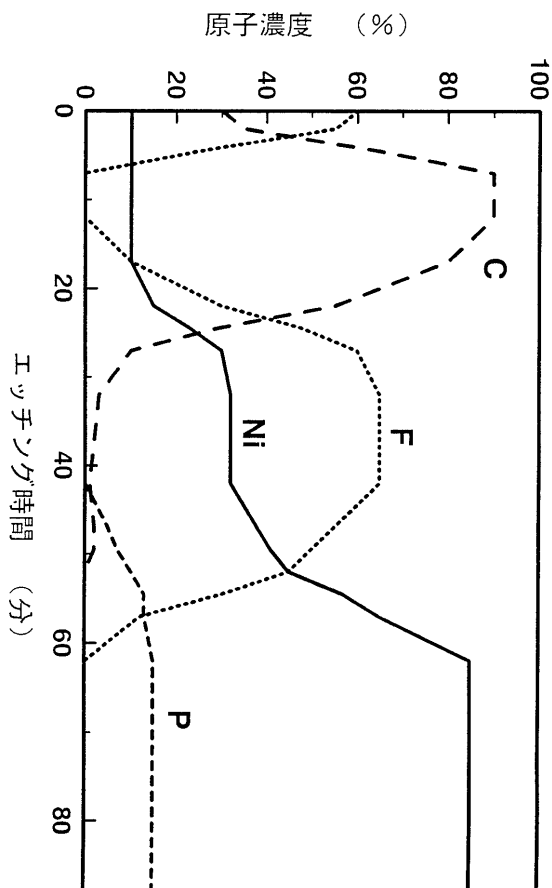
【図7】



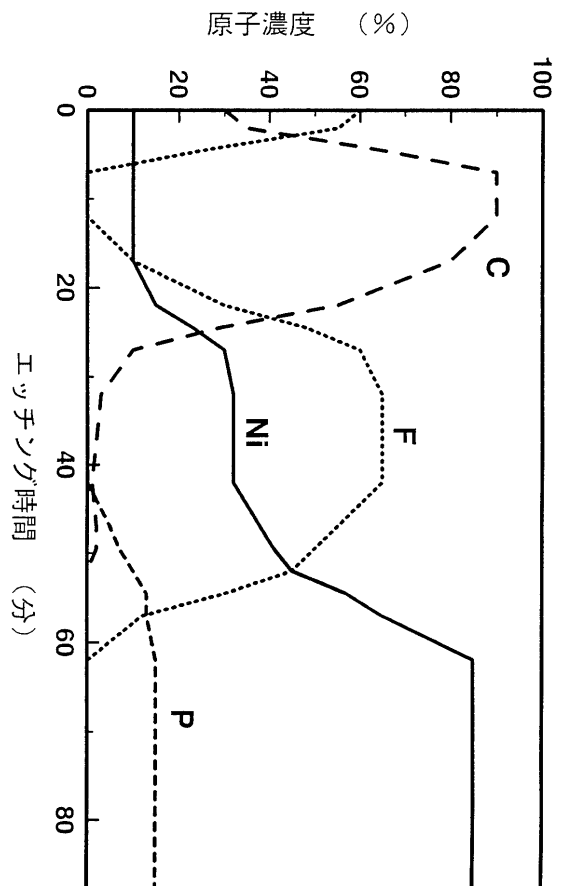
【図8】



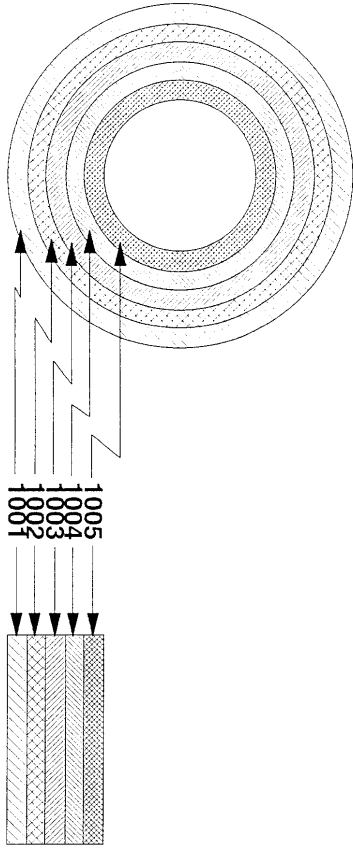
【図9】



【図10】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 久米 淑夫
静岡県沼津市双葉町4 - 3
- (72)発明者 三笠 和
静岡県三島市大場1086 - 166
- (72)発明者 前野 又五郎
大阪府和泉市光明台2 - 42 - 6
- (72)発明者 中川 佳紀
大阪府和泉市伯太町2 - 33 - 23
- (72)発明者 泉 浩人
宮城県仙台市太白区八木山香澄町2 - 10 - 202
- (72)発明者 山根 和仁
堺市浜寺諏訪森中1丁目112 - 8 バンガードコート浜寺101号

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平03 - 230420 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C23C 30/00

C23C 8/20

C23C 18/16

C23C 28/04

C23F 11/00