マイクロアーク酸化処理をしたアルミニウム合金のガス放出特性*

稲吉さかえ*¹・石樽 文昭*¹

Outgassing Properties of Micro-arc Oxidized Aluminum Alloys

Sakae S. INAYOSHI*¹ and Fumiaki ISHIGURE*¹*¹ULVAC, Inc., Tsukuba Institute for Super Materials, Tokodai 5-9-6 Tsukuba, 300-2635 Ibaraki

(Received November 13, 2006, Accepted February 10, 2007)

Micro-arc oxidation (MAO) is an anodizing technique applied to valve metals. With MAO, a crystalline aluminum oxide layer can be grown on aluminum alloys. This paper examines MAO as a surface treatment for metals for vacuum use. A 17.6 μm -thick MAO layer was grown on an A5052 aluminum alloy surface employing 50 Hz AC and a maximum of 450 V. This oxide layer contained α -alumina and γ -alumina crystalline aluminum oxide, and actually consisted of two distinct layers: first, a dense layer about 500 nm thick directly on the substrate, and, second, a 17 μm -thick layer on the dense layer which included numerous voids, each about 10 μm in size. Neither layer had the fine pores – 20–30 nm-structures – exhibited by alumite film. The outgassing rate of a MAO-treated A5052 sample after 10 hours of evacuation was $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, i.e., 1/30 that of alumite with sulfuric acid. The most dominant gas species was water. The MAO sample's corrosion resistance to hydrochloric acid was the same as that of an alumite sample.

1. はじめに

CVD 装置や、エッチング装置など、腐食性ガス、反応性ガスを使用するプロセスの真空装置内部の材料には、耐食処理が必要である。耐食処理の目的は、材料自身の侵食を防ぐこと、また CVD やエッチング等のプロセスを安定させることである。従来から半導体製造装置では重金属を嫌うために真空装置をアルミニウム合金で製作することが多かった。また、フラットパネルディスプレイ製造装置においても、フッ素系ガス、プラズマを用いるプロセスでは、アルミニウム合金を用いている。アルミニウム合金の耐食処理というポーラス型のアノード酸化処理皮膜、いわゆるアルマイト処理¹⁾が多く用いられている。アルマイト処理はアルミサッシや、やかんなどの表面処理に使われている汎用性の高い耐食処理であり、35%の塩酸を滴下して放置しても腐食されない高耐食性をもつ。しかし、ガス放出量は多く、アルミニウム合金の化学研磨処理に比べ、1000倍から10000倍ガス放出が多い。これは、アルマイト皮膜がポーラスな構造の上、酸化物だけではなく、水酸化物でできていることに起因する。ガス放出量が多いことは、真空装置にとってポンプの排気負荷を増大させることに直結し、好ましくない。

今回、アルマイト処理と同じアノード酸化処理であるが、電圧をより上昇させ、火花放電が起きる状態で酸化皮膜を成長させるマイクロアーク酸化 (MAO) 処理²⁾を行なった。MAO で形成される酸化皮膜は結晶性のものができるといわれており、また皮膜構造もアルマイト処理の様な細孔がないため、ガス放出量が少ないことが期待される。本報告では、MAO により成長させた皮膜構造及びその表面形態、ガス放出特性を評価し、真空材料へ適用する可能性を調べた。

2. 実 験

2.1 試料

厚さ 1 mm の A5052 (Mg : 2.2~2.8%, Cr : 0.15~0.35%, Si : 0.25%以下, Fe : 0.40%以下, Cu : 0.10%以下, Mn : 0.10%以下, Zn : 0.10%以下) に化学研磨処理をし、30 mm × 30 mm に切断して基板材料とした。MAO 処理には、純水に、水酸化カリウム (KOH)、メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3)、リン酸三ナトリウム ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) をいずれも 3 g/l 溶解した電解液 (pH 12.6) を用いた。電解液をステンレス鋼製の容器に入れ、その容器をウォーターバスの中に入れて MAO 処理を行なった。試料と同じ A5052 で、70 mm × 100 mm × 1 mm の板を対電極とした。電解には 50 Hz の交流をもちいた。電流密度を最初の 6 分間は $11 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、その後は、 $21 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で一定になる様に電圧を上昇させ、450 V になったところから定電圧で処理を行なった。処理時間は電圧印加から 30 分間とした。この処理により処理開始時 16°C であった電解液温が処理終了時には 64.5°C まで上昇した。処理後試料は純水で洗浄後自然乾燥した。ガス放出特性を比較するため、MAO 試料と同じ母材、寸法で厚さ 20 μm の熱水封孔処理した硫酸アルマイト皮膜及び、蔦酸アルマイト試料を用意した。また、昇温脱離法測定用に、燐酸と硝酸系溶液による化学研磨試料も用意した。

2.2 実験方法

試料の膜厚は渦電流式膜厚計で試料の両面 5 点ずつを測定し、平均値をとった。表面粗さは表面粗さ計で測定した。膜の構造、形態は、走査電子顕微鏡 (SEM) 及び X 線回折 (XRD) で観察分析した。皮膜の構造を破断面で観察しようとしたが、皮膜がぼろぼろとかけ落ちたため、破断面では酸化皮膜の一部の微細構造のみしか観察できなかった。全体にわたる膜形態は試料を樹脂に埋め込み樹脂ごと試料の断面を研磨して観察した。ガス放出特性としては、昇温速度 $0.2^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ で 300°C までの昇温脱離法測定³⁾及び、室温で大気圧から排気したときのガス放出速度の測定を行なった。昇温脱離法

* 平成18年11月9日 第47回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 株式会社アルバック 筑波超材料研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-9-6)

では、試料の吸着条件をそろえるために、300℃で20分間真空加熱し室温まで冷却その後、相対湿度30%の大気に10分間暴露した。この真空加熱中にも測定を行っており、これを測定Ⅰと呼ぶことにする。大気暴露後の測定を測定Ⅱと呼ぶことにする。また、耐食性を調べるために、室温で35%の塩酸に浸漬をして皮膜が剥がれ落ちるまでの時間を測定した。

3. 結果及び考察

MAOの膜厚を測定したところ、 $17.6\ \mu\text{m} \pm 0.9\ \mu\text{m}$ であった。表面粗さは、 $R_a = 2.0\ \mu\text{m} \pm 0.4\ \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 11.6\ \mu\text{m} \pm 1.9\ \mu\text{m}$ であった。MAO処理により表面粗さが大きくなった。また、XRDにより、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が検出され結晶性の皮膜であることが確認できた。Fig. 1にMAO試料の表面SEM像を示す。表面は、凹凸が激しく、所々に数 μm の穴があいていた。これらの部分で放電が起きたと推測する。また、Fig. 2a)に試料の断面を研磨しSEM観察を行った結果を示す。表面のSEM像で観察された数 μm の穴

Fig. 1 Surface SEM image of micro-arc oxidized A5052 alloy.

Fig. 2 Cross sectional SEM image of micro-arc oxidized A5052 alloy. a) polished cross section, b) fracture cross section

の他、数10 μm にわたるポイドが存在した。場所による膜厚のばらつきがあるが母材が露出しているところはなく、酸化皮膜で全面が覆われていた。Fig. 2b)に破断面のSEM像を示す。この像からは、皮膜の構造が2層になっていることが確認できる。母材から約0.5 μm の厚さの緻密な層が認められ、その上がポイドの多い溶岩状の層になっていた。ただし、Fig. 2b)ではポイドの多い層は途中で欠けてしまい、膜厚方向の全体が見えてはいない。また、5万倍の高倍率で観察してもアルマイト処理の様な数10 nm程度の細孔⁴⁾は観察されなかった。アルマイト処理は、電解液に硫酸、硝酸の酸溶液を用いて、酸化皮膜が形成されるのと同時に形成された皮膜が酸性電解液により溶解されるため細孔ができるといわれている。MAOの電解液はアルカリ性であり、形成された酸化皮膜を溶解しないためアルマイト処理の様な構造はできないと考えられる。

Fig. 3に室温から300℃まで昇温する間の単位面積当たりのガス放出量を示す。測定Ⅰ、測定Ⅱともに、試料MAOのガス放出量は化学研磨の約50倍であった。測定Ⅰのみのデータであるが、硝酸アルマイトに比べると約1/20であった。Fig. 4にMAO試料の測定Ⅰにおける300℃まで昇温する間の各イオン電流積算値を示す。これより、最も多く放出されるがガス種は水であった。電解液に起因するガス種の放出は認められなかった。測定Ⅱも測定Ⅰと同様に主なガス種は、水であり、水以外のガス種のイオン電流は水に比べて1/100以下であった。

試料MAOと硫酸アルマイト試料の室温でのガス放出速度の時間変化をFig. 5に示す。10時間排気後の単位面積当たりのガス放出速度 q は、MAO試料で $1.0 \times 10^{-5}\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、硫酸アルマイト試料は $3.0 \times 10^{-4}\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。主なガス種は水であった。MAO試料のガス放出速度はアルマイト試料に比べると約1/30であり、アルマイト処

Fig. 3 Outgassing amount of various surface treatments during heating from room temperature to 300℃ by thermal desorption spectroscopy.

Fig. 4 Ion current summation of each mass number of micro-arc oxidized A5052 alloy during heating from room temperature to 300°C by thermal desorption spectroscopy.

Fig. 5 Pumping down curves of micro-arc oxidized A5052 and anode oxidized A5052 with sulfuric acid.

理の溶液が硫酸と塩酸で異なるが、昇温脱離法の結果と比べると大体一致した結果であると考えられる。化学研磨した試料の排気開始10 h 後のガス放出速度は、 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、この値と比べると、約30倍 MAOの方が多。昇温脱離法の測定結果とオーダー的に一致した結果である。MAO 処理とアルマイト処理のガス放出量の違いは、Fig. 2b) で示された様に、数10 nm 程度の無数の細孔がない

酸化皮膜の構造にあると考える。しかし、皮膜-母材界面から500 nm 程度の緻密な層の上には溶岩状の構造の酸化皮膜になっており真の表面積が増大したために化学研磨に比べるとガス放出量が多くなったと推測する。

35%の塩酸浸漬試験では、MAO 試料、硫酸アルマイト試料ともに80分以上浸漬しても、酸化皮膜は剥がれ落ちなかった。ただし、両試料とも表面及び試料の端から浸漬開始30分ころから泡が出始めた。MAO の皮膜構造から考えると、母材-酸化層界面の500 nm の緻密な層で耐食性を保っていると推測する。MAO 試料は、少なくとも20 μm の硫酸アルマイト処理と同等の塩酸に対する耐食性がある。この試験は目視観察によって判断をされていてばらつきが大きい。試験数を増やす等より確実な結果を得られる様に工夫する必要がある。

4. ま と め

アルミ合金 A5052 に MAO 処理により30分間で厚さ17.5 μm のアルミ酸化皮膜を成長させることができた。この皮膜の表面形態、断面形態、ガス放出特性を評価し、以下の結果を得た。

- 1) この皮膜は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が含まれた結晶性の皮膜であった。
- 2) 形成された酸化皮膜は母材-皮膜界面の500 nm 程度の緻密な層、それよりも上部の溶岩状のポイドが多い構造の2層構造をしていた。緻密な層の部分も溶岩状の部分もアルマイト処理の様な細孔は存在していなかった。
- 3) 皮膜表面には、数 μm 、皮膜中には、数 μm から数10 μm のポイドが存在していた。
- 4) MAO のガス放出量は、アルマイト処理の20分の1、主なガス種は水であり、電解液に起因する様なガス種の放出は検出されなかった。ガス放出がアルマイト処理よりも少なかった理由は、上述の皮膜構造に起因すると考える。
- 5) 塩酸浸漬による耐食性試験により、MAO 処理の耐食性は硫酸アルマイトと同等であった。

〔文 献〕

- 1) アルミニウム表面技術便覧編集委員会編：アルミニウム表面技術便覧（カロス出版、1980年）第1版119.
- 2) N. P. Sluginov and J. Russ: Phys. Soc., **12** (1880) 1.
- 3) 馬場宜良：電解法による酸化皮膜（槇書店、1996年）初版25.
- 4) 稲吉さかえ、斎藤一也、楊 一新、池田佳直、塚原園子：真空、**36** (1993) 238.
- 5) 稲吉さかえ：学位論文「真空容器材料の表面改質によるガス放出の低減化に関する研究」(2000) 181.