真空装置用アルマイト処理*

佐藤 洋志^{*1}・中村 弘幸^{*1}・塚原 園子^{*1}・石川 裕一^{*1}
三沢 俊司^{*2}・高橋 善和^{*2}・稲吉さかえ^{*2}

(受理2001年11月26日, 掲載決定2002年2月22日)

Anodized Film for Vacuum Equipment*

Hiroshi SATO^{*1}, Hiroyuki NAKAMURA^{*1}, Sonoko TSUKAHARA^{*1},
Yuuichi ISHIKAWA^{*1}, Syunji MISAWA^{*2},
Yoshikazu TAKAHASHI^{*2} and Sakae INAYOSHI^{*2}

^{*1}Chemical Center, ULVAC TECHNO, Ltd. 2620 Hagizono, Chigasaki, Kanagawa

^{*2}Tukuba Institute for Super Materials, ULVAC Inc. 5-9-7 Tokodai, Tukuba, Ibaraki

(Received November 26, 2001, Accepted February 22, 2002)

We developed new methods for anodizing aluminum surfaces of plasma process chambers, one in sulfuric acid, and another in oxalic acid, in order to reduce particulate generation. The anodized films show a lower density of cracks than conventionally anodized films even after exposing to high temperature. Therefore, they have a better performance of small number in particulate. Analysis by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and electron probe microanalysis reveals that both films are amorphous and that a cracking mechanism depends on the electrolyte and anodizing process. It is also found that number of cracks and total amount of outgassing increase after sealing process.

1. はじめに

半導体デバイスや電子機器製造用真空装置にはアルミニウム合金が多用されている。これらの中で装置構成部品に対して耐プラズマ性・耐食性が要求されるプロセスも多い。そのような用途に対しては、アルミニウム合金表面に保護被膜として現在主に陽極酸化皮膜(=アルマイト)やアルミナ溶射皮膜などを形成することが多い。

一般に、硬質アルマイト^{*3}は成膜直後に無数の皮膜割れ(以下クラック)が発生し、加熱すると母材とアルマイトとの熱膨張の差によりその数はさらに増加する¹⁾。発生したクラックはアルマイト本来の保護能力を劣化させ、さらに装置内でダストの発生源に繋がる可能性がある

るので、微細な回路を有するデバイス製造装置に硬質アルマイトを使用するには問題が多い。

アルマイトに関しては多数の研究開発が行われてきたが²⁾、真空装置内壁や内部部品への応用を目的とした場合の処理条件及びその皮膜構造に関しては報告は多くない。

アルマイト生成のための電解液としては硫酸、蓚酸が多く用いられているが、いずれの場合も加熱するとクラックが発生する。しかし、処理条件によってクラックの発生量に違いがある。クラックは光学顕微鏡で容易に観察できるため、単位面積当たりのクラックの数でアルマイト皮膜による保護能力を判断できるであろう。

今回我々は、クラックの少ないアルマイトを形成する

^{*1} アルバックテクノ(株) ケミカルセンター

^{*2} (株)アルバック 筑波超材料研究所

^{*3} ここではビッカース硬度400以上のアルマイトをさす。

ための最適条件を硫酸・蓚酸の両液で求めた。そして形成されたアルマイトについて、その結晶性、組織、ガス放出特性などを調べた。

2. 実 験

2.1 試料作製

材料には真空装置部品に多く利用されているアルミニウム合金のA5052材(Si: 0.25%以下, Fe: 0.40%以下, Cu: 0.10%以下, Mn: 0.10%以下, Mg: 2.2~2.8%, Cr: 0.15~0.35%), A6061材(Si: 0.40~0.8%, Fe: 0.7%以下, Cu: 0.15~0.40%, Mn: 0.15%以下, Mg: 0.8~1.2%, Cr: 0.04~0.35%, Zn: 0.25%以下, Ti: 0.15%以下)を使用した。それぞれの材料に硫酸, 蓚酸を電解液とする2種類のアルマイトを成膜して評価を行った。アルマイトの膜厚は15~30 μm とした。

アルマイト皮膜を成膜する条件の組み合わせは膨大であり、最適条件を見出すのは容易でないため、我々は少ない実験回数でより多くの情報を得られる実験計画法^{3,4)}(L18直交表)を利用した。直交表への割り付けには、アルマイト成膜時の液温、濃度、電流密度、封孔処理^{*4}など8つの因子を選んだ。2 $\times$ 3⁷通りのうち、18通りの実験により最適化の傾向をつかんだ。

手順は以下の通りである。

- ① L18直交表へアルマイト皮膜形成条件を割り付ける
- ② ①に従って18個のサンプルを作製
- ③ 光学顕微鏡で単位面積当たりのクラック数計測
- ④ 真空炉中で400°C, 2時間の加熱処理
- ⑤ ③と同様
- ⑥ 分散分析で効果と誤差に分解
- ⑦ 要因効果図で各因子の傾向と最適な組み合わせを確認

以上①~⑦を繰り返して最適処理条件に絞り込んだ。

こうして形成されたアルマイト皮膜のクラック発生の様子及び結晶性や組成をX線回折, 光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡, 赤外線分光分析, 電子線マイクロアナリシス, X線光電子分光分析により評価した。また、ガス放出特性も昇温脱離法により調べた。

3. 結 果

3.1 光学顕微鏡観察と成膜条件の最適化

アルマイト皮膜に発生するクラックを数値化して判断基準とするために、全ての試料について定点観察を行な

Fig. 1 Optical microscope images of anodized aluminum surfaces after 400°C heat treatment. (a) Conventionally anodized film in sulfuric acid. (b) Newly developed anodized film in sulfuric acid. (c) Newly developed anodized film in oxalic acid.

った。Fig. 1に示されるような観察像に等間隔の線を縦横に引き、その線に接触するクラックの数を数えた。本実験で扱った試料で測定したクラック数は、0~約2000の間で分布した。

硫酸・蓚酸各アルマイトについてそれぞれクラックの少ない処理条件を求め、複数回の実験計画法を繰り返してクラック数がその最小値となる最適条件を求めた。

Fig. 1は従来型の硬質アルマイト、及び最適条件の下で作製した硫酸アルマイト、蓚酸アルマイトを各々400°C, 2時間の加熱処理した後の光学顕微鏡写真である。

従来型の硬質アルマイトは多くのクラックが発生しているのに対し (Fig. 1(a)) 硫酸アルマイトはクラックが少なく (Fig. 1(b)), 蓚酸アルマイトはさらに少なく抑えられている (Fig. 1(c))*⁴。

また、アルマイト成膜後の封孔処理^{*5}がクラック数の増加に大きく影響していることも今回分かった。特に蓚酸アルマイトにおいては硬質アルマイトを上回るクラックが発生することが確認された。

さらに、クラックは母材のアルミニウム合金の製造方法や材質によっても発生量が異なり、本実験ではA5052

*⁴ Fig. 1(c)の定点視野ではクラックは観察されていないが、全体を観察するとクラックは発生している。

*⁵ 陽極酸化によって生成した多孔性皮膜の孔を封じる処理の総称。ここでは沸騰水封孔をさす。

Fig. 2 Cross-sectional scanning electron micrographs. (a) Newly developed anodized film (A6061) in sulfuric acid. (b) Newly developed anodized film (A5052) in oxalic acid. (c) Newly developed anodized film (A6061) in oxalic acid.

材よりも A6061 材の方が、また押し出し材よりも圧延材の方がクラックの発生量は少なかった。

クラックは熱膨張に起因する現象であるが、アルマイト皮膜の膨張係数測定は難しく、今後の課題である。

3.3 X 線回折

室温で陽極酸化法で形成したアルマイトは非晶質であると言われている⁶⁾。硫酸・蔞酸各アルマイトの構造を確認する為に X 線回折像を測定した。

得られた回折像は、皮膜からの信号である低角度のハローと、基板のアルミニウム合金からの回折線だけであった。この状態は、アルマイトを 400°C、2 時間の加熱処理した後も変化しなかった。したがって硫酸・蔞酸アルマイトは成膜直後も、また加熱処理後も非晶質であることが確認された。

3.4 走査型電子顕微鏡観察

アルマイト皮膜の構造とクラックとの関係を調べるために表面・断面の観察を行なった。特に従来蔞酸アルマイトについての情報が少なかったため、その母材依存性

Fig. 3 Electron probe microanalyzer traces traversed the surface of (a) 20 μm and (b) 30 μm thick films anodized in oxalic acid.

も合わせて調査した。

Fig. 2 に硫酸・蔞酸各アルマイトの断面写真をそれぞれ示す。アルマイトの六角柱状構造がセル状に集合していることが確認できる。硫酸アルマイトに比べ蔞酸アルマイトはセルのサイズが大きく、また孔も後者は前者の約 5 倍の大きさを持つことが分かる。この図は薄く加工した材料を折り曲げて破断した面を観察したものであるが、硫酸アルマイトは断面部に孔がほとんどみえず、セルとセルの間が裂けているのに対し、蔞酸アルマイトは孔が露出しており、孔から孔へ亀裂が伝播したと考えられる。また、A5052 材の蔞酸アルマイトはセルが母材表面から垂直方向へ成長するのに対し、A6061 材ではセルの成長方向が入り組んだ形をしていることが観察された。

3.5 電子線マイクロアナリシスおよび X 線光電子分光分析

プロセス装置では、アルミニウム合金に含まれる重金属が保護被膜を透過して装置内を汚染することが懸念される。これに対する確認のためアルマイト皮膜内の構成元素分析を行なった。測定は表面を 500 μm のラインスキャンをした。試料は A6061 上の硫酸、蔞酸アルマイトで、どちらも膜厚 20 および 30 μm のものである。

硫酸アルマイトからは電解液の成分である S が検出される以外特徴的な元素は検出されなかった。一方、蔞酸アルマイトにおいては厚さ 20 μm の膜からアルミニウム合金成分である Fe が検出された (**Fig. 3(a)**) が、30 μm の膜では検出下限以下となった (**Fig. 3(b)**)。

なお、これらの試料を X 線光電子分光法で分析しても Fe その他の重金属は検出されなかった。

Fig. 4 Infrared absorption spectra observed for (a) Sulfuric acid anodized film and (b) Oxalic acid anodized film.

3.6 赤外線分光分析

赤外線分光分析は組織の違いを識別できる可能性⁷⁾があるが、アルマイト皮膜の解析のためにこれを利用した例は少ない。Fig. 4(a)は硫酸アルマイトで得られた赤外線吸光分析スペクトルである。3600 cm⁻¹に、水酸基の存在を示すと考えられる吸収を確認した。このピークは封孔処理の有無により大きく変化した。しかし400°C、2時間の加熱処理をしてもほとんど変化しないことから、この水酸基は安定した状態にあると言える。また、950 cm⁻¹にはAl-Oの存在を、1300 cm⁻¹には硫酸根の存在を示すと考えられる吸収が認められた。前者は、成膜条件や封孔などに左右されなかった。後者も加熱前後で変化しなかったため、硫酸根も安定した状態であると言える。

Fig. 4(b)は修酸アルマイトで観察された赤外線吸光分析スペクトルである。硫酸アルマイトと同様、950 cm⁻¹にAl-Oの存在を示す吸収がみられるが1300 cm⁻¹の吸収はみられず、かわりにC=Oの存在を示す1550 cm⁻¹の吸収が現れ、皮膜を構成する分子に違いのあることが分かった。

3.7 ガス放出特性

プロセス装置の真空特性を支配し、また製作するデバイスへの影響を与えるガス放出の様子を、昇温脱離法により調べた。30×30×3 mmのA6061上に硫酸(a)・修酸(b)アルマイト15 μmを成膜し、それらに封孔処理を施したもの(a+c)・(b+c)、さらにそれを400°C×48時間で熱処理したもの(a+c+d)・(b+c+d)の6種類を試料とした。

Fig. 5 Total amount of outgassing from anodized films measured by thermal desorption method.

a: Sulfuric acid anodized film, b: Oxalic acid anodized film, c: With hot water sealing, d: With heat treatment (400°C 48 h).

Fig. 6 Particulate number in a vacuum equipment for manufacturing liquid crystal displays (LCD). The surface of an rf electrode was anodized in sulfuric acid by a newly developed method.

室温から300°Cまで0.05°C/sで昇温し、1時間保持した時の単位面積当たりの全ガス放出量を比較したもの

がFig. 5である。結果をまとめると、

- ① 硫酸アルマイトよりも修酸アルマイトの方がガス放出量が少なかった。
- ② 封孔処理を行なうと両者ともにガス放出量が増加した
- ③ ②の封孔処理の影響は特に修酸アルマイトで大きかった
- ④ 放出されるガスの大部分はH₂, H₂Oであった
- ⑤ 修酸アルマイトを封孔したものからCO, CO₂が検出された
- ⑥ 加熱処理(400°C, 48時間)によりガス放出は低減できた

3.8 実機評価結果

実際の生産機で要求されるアルマイト皮膜の保護能力及び耐久性を実験室の装置で証明するのは困難であるので、液晶製造メーカーの協力によりここでは実機に今回のアルマイト処理を行なって評価した。

エッチング装置のシャワープレート(1000×1000 mm)

へ硫酸アルマイトを施し、発生したパーティクル数の日毎の推移を調べた (Fig. 6). 従来のアルマイトを用いた装置では、ガラス基板を約3000枚 (およそ半月) 処理した時点でLサイズのパーティクル数が上昇するのに対し、今回の硫酸アルマイトを施した装置ではM, Lサイズのパーティクルの発生が極めて少なく、最大で処理枚数約40000枚 (およそ5ヶ月) となった。

4. ま と め

高性能プロセス装置の保護被膜に適したアルマイトを得るために、硫酸、硝酸を用いたアルマイト処理においてクラックを極めて少なくする条件を得た。形成されたアルマイト皮膜については以下の点が明らかとなった。

- ① どちらのアルマイトも成膜後・加熱処理後ともに非晶質であるが、多孔質構造におけるセル及び孔の様子は異なり、孔の大きさは硝酸アルマイトの方が約5倍大きい。
- ② 硝酸アルマイトの方がクラックの発生量が少なかったが、どちらも封孔処理によりクラックの数は増加する。特に硝酸アルマイトではそれが顕著に表れた。
- ③ 硫酸アルマイトはセルで割れるのに対し硝酸アルマイトは孔で割れる。このような割れ方の違いはクラックの発生量にも関連していると考えられる。
- ④ 母材であるアルミニウム合金の材質はアルマイトの構造に影響を与える。特にA6061材の硝酸アルマイトはA5052材のものに比べクラックの数が少なかったが、これはセルが入り組んだ形で成長するためと推察される。
- ⑤ 電子線マイクロアナリシスにより膜厚20 μm 以下

の硫酸・硝酸各アルマイト表面からは電解液やアルミニウム合金の成分が検出される場合があったが、膜厚30 μm にするとアルミニウム合金成分は検出されなくなった。

- ⑥ 硫酸・硝酸各アルマイトにおける赤外線分光分析ではスペクトルに違いが認められた。今後スペクトルの解析を行ない、分子の結合について調べていく必要がある。
- ⑦ ガス放出量は、封孔処理により、硫酸アルマイトでは約2倍、硝酸アルマイトは約6倍に増加した。ガス成分の大部分はどちらも H_2 , H_2O であるが、硝酸アルマイトの封孔処理を施した場合ではこれに加えて CO , CO_2 が多く検出された。封孔処理により増えたガス放出量は加熱処理 (400°C, 48時間) で低減できた。

本報はアルマイト皮膜に関する第1報である。今後も使用目的に応じてより細かい膜構造の制御を考え、アルマイトの向上を図りたい。

〔文 献〕

- 1) 平山良夫：第3回ARS北滋賀コンファレンス要旨集 (1986)。
- 2) 佐藤敏彦，鈴木将之：アルトピア (1996. 1) 37。
- 3) 大村 平：実験計画法と分散分析のはなし (株式会社日科技連出版社1997. 11) 第15版。
- 4) 上田太一郎：タグチメソッド完全理解実践マニュアル (日本ビジネスレポート株式会社1998. 10)。
- 5) 高橋俊郎：アルトピア (1997. 2) 55。
- 6) 佐藤敏彦，神長京子：新・アルマイト理論 (カロス出版株式会社1997. 5) 第1版18。
- 7) Robert S Alwitt: OXIDES AND OXIDE FILMS (1976) VOL. 4。