

アルミニウム合金アノード酸化皮膜の耐電圧

浅藤 憲*・村中武彦*・前嶋正受*²Withstand Voltage of Anodic Oxide Film on Aluminum Alloy
Ken Asato, Takehiko Muranaka and Masatsugu Maejima

アルミニウム合金表面に形成されるアノード酸化皮膜には、従来の耐食性や耐摩耗性だけでなく、耐熱性や耐電圧性が求められている。本研究では、半導体製造装置の部材として使用されているアルミニウム合金上に耐電圧性と耐熱性に優れたアノード酸化皮膜を形成することを目的に、3種類のアルミニウム合金に対して、2種類の電解液を用いてアノード酸化皮膜を形成し、アノード酸化皮膜の耐電圧性に及ぼす処理条件の影響について検討した。

1. 緒言

アルミニウム(以下 Al と記す)をアノード酸化する技術はアルマイトという名称で、代表的な Al の表面処理技術の一つである。アルマイトはやかん、鍋のような家庭用製品だけでなく、建材、自動車部品、半導体部品にも使用されている。

作製方法は簡便で、硫酸や水酸化ナトリウムの様な酸性或いはアルカリ性の電解液中で Al をアノード(陽極)として、直流電解することによって、マスク等を用いずに自己組織化によってナノオーダーの微細孔を表面に持つ酸化皮膜が形成される。図 1 に Al アノード酸化皮膜の構造モデルを示す。一般的に、セルの底面のバリアー層とその上部の皮膜セルからなる多孔質層で構成されている。皮膜セルや微細孔のサイズ、バリアー層や多孔質層の厚さは、Al 合金の種類によって異なり、電解浴等の電解条件によって制御できることが知られている^{1, 2)}。

Al アノード酸化の優れた特性の一つに電気絶縁性がある。しゅう酸溶液で作製された 30 μ m の Al アノード酸化皮膜の絶縁破壊電圧は 10.3kV/mm あり、同じ厚さの空気層の絶縁破壊電圧に等しい。さらに、この皮膜を蒸気封孔処理することで絶縁破壊電圧を 14.5kV/mm に向上³⁾させることができ、耐電圧材料としての研究も進んでいる⁴⁾。Al アノード酸化皮膜の持つ耐電圧性と、複雑形状部でも均一に皮膜形成ができる製造の容易性から、耐食性と耐プラズマ性が要求される半導体製造装置の真空部材用の表面処理として研究⁵⁾され、実用化されている^{6, 7)}。しかし、半導体製造装置の高性能化に伴い、Al アノード酸化皮膜には、さらに高い耐電圧性が求められている。

そこで本研究では、半導体製造装置の部材として一般的に使用されているアルミニウム合金のアノード酸化皮膜の耐電圧性に及ぼす電解条件の影響について検討した。その中で、耐電圧性に影響する皮膜の表面及び断面形態と加熱の影響について評価した。

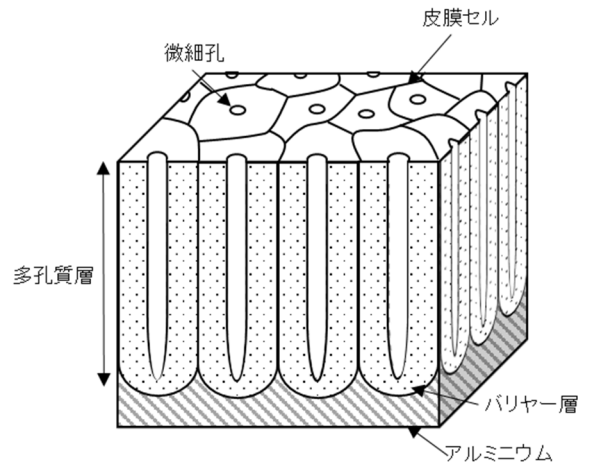


図 1 Al アノード酸化皮膜の構造モデル

2. 実験方法

2・1 試料作製

試料は、表 1 に示す三菱アルミニウム製の Al-Mg 系 (A5052) と純 Al 系 (A1050)、Al-Mg-Si 系 (A6061) の Al 合金を用いた。電解液は、一般的に使用されている硫酸浴、および皮膜の耐食性等²⁾が優れているしゅう酸浴を用いた。アノード酸化の前処理は、弱アルカリ性脱脂→アルカリエッチング→デスマット処理の順で行い、アルカリエッチングとデスマット処理は 2 回行った。弱アルカリ性脱脂には奥野製薬工業製の 5wt% トップアルクリーン 161◎を用いて 50℃で 5 分間行った。アルカリエッチングには 5wt% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 60℃で 1 分間行った。デスマット処理には 30wt% 硝酸水溶液を用いて常温で 1 分間行った。電解浴は 15wt% 硫酸と 3wt% しゅう酸水溶液を用い、浴温 20℃で行った。電解条件は、直流電源(松定プレジジョン製 PR300-6)を使用し、電流密度は 1.5A/dm²で行った。膜厚は 5, 10, 20, 30, 50 μ m を目標とし、電解時間を調整した。処理条件を表 2 に示す。膜厚に必要な電解時間の長さは、Al-Mg < 純 Al < Al-Mg-Si であり、特に Al-Mg-Si は Al-Mg と比較し約 1.3 倍とした。膜厚は渦電流式膜厚計(ケット科学研究所製 LZ-373)によって計測した。また、封孔処理は、沸騰水封

* 企業支援部材料技術グループ

*2 前嶋技術士事務所

孔とし、純水 ($3\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下) の沸騰水を用いて、膜厚に応じて $2\text{min}/\mu\text{m}$ で浸漬⁸⁾させ封孔した。

クラックの数と2本の対角線の長さを基に 1mm 当たりのクラック数を算出した。

3. 実験結果と考察

表1 Al合金の化学組成

JIS 呼称	純 Al 系 A1050	Al-Mg 系 A5052	Al-Mg-Si 系 A6061
Si	0.25	0.25	0.40-0.80
Fe	0.40	0.40	0.70
Cu	0.05	0.10	0.15-0.40
Mn	0.05	0.10	0.15
Mg	0.05	2.2-2.8	0.8-1.2
Cr	-	0.15-0.35	0.04-0.35
Zn	0.05	0.10	0.25
Ti	0.03	-	0.15
Al	99.50 以上	残	残

*JIS 規格アルミニウム板化学成分表

表2 作製した試料及び条件

基材	浴種	膜厚/ μm	電解時間/分
A1050	硫酸	20	48
	しゅう酸	20	52
A5052	硫酸	5	10
		10	22
		20	45
		30	68
		50	119
	しゅう酸	5	11
		10	22
		20	50
A6061	硫酸	20	60
	しゅう酸	20	68

*電流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$, すべての条件で封孔有無とする

2・2 表面および断面形態観察

断面試料は、イオンミリング装置(日本電子製 IB-09020CP)を使用して作製した。表面および断面形態は走査電子顕微鏡(日本電子製 JSM-7000F)を用いて観察した。

2・3 電気絶縁性(耐電圧)の評価

皮膜の電気絶縁性は、酸化膜耐電圧試験機(NTL 製 NTL 0077)を用いて絶縁破壊電圧(以下、耐電圧)によって評価した。試験には $\phi 2\text{mm}$ のプローブ(ミスミ製 NP60-B)を用いて直流で行った以外は、JISH8687「アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の絶縁耐力試験方法」に準じた。試験雰囲気温度 30°C 以下、相対湿度 30% 以下とした。作製後の試料は、測定環境に7日間以上置いた。試験条件は昇圧速度 $100\text{V}/\text{s}$, 回路遮断電流 5mA , 押付け力 1N とした。測定は7回行い、最大最小値を除いた5点の平均値とした。

2・4 耐熱性の評価

加熱処理には定温乾燥器を用いて、各温度 $120, 150, 180, 210, 250^\circ\text{C}$ に設定し、試料を乾燥器内に設定温度で1時間保持した。熱処理した試料の耐電圧測定は1時間以上常温に放置した後に測定した。クラック数の測定について、光学顕微鏡(ライカマイクロシステムズ製 DMI5000M)を用いて倍率100倍で観察し、得られた観察像の対角線にあ

3・1 表面及び断面形態

アノード酸化皮膜の色は、硫酸浴の場合は無色透明であり、しゅう酸浴の場合は黄色に着色⁹⁾していた。図2に Al-Mg 系合金のしゅう酸浴からの各膜厚の表面形態観察結果を示す。膜厚が厚くなるにつれて表面の孔径が大きくなっていった。全形態にわたり観察できた筋のような凸凹は、前処理によって現れた Al 合金の粒界と考えている。これは、電解時間が長くなるにつれ化学溶解が進行したことが要因である。

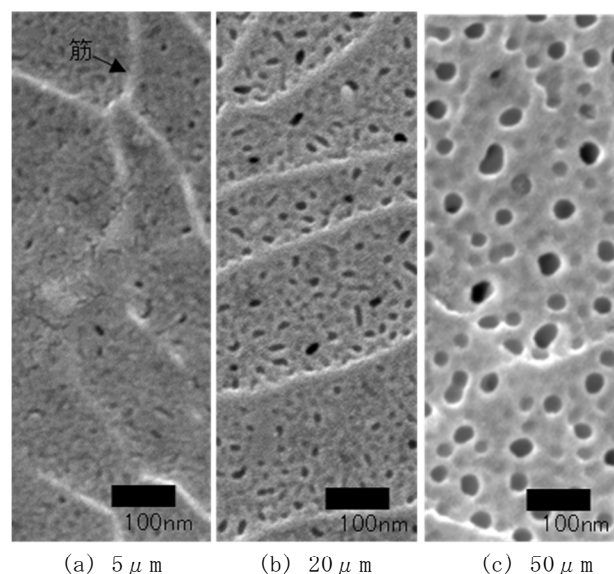


図2 Al-Mg系合金のアノード酸化皮膜の表面形態

図3に、各種 Al 合金からしゅう酸浴で作製したアノード酸化皮膜(厚み $20\mu\text{m}$)の表面形態を示す。合金の種類が異なることで生成される孔の数や大きさが異なっていた。これは、所定の膜厚への電解時間の相違に影響していると考えられる。また、リン酸皮膜をモデルとした六角柱の中心に孔ができる Keller 構造¹⁰⁾とは異なり、アノード酸化皮膜の細孔形は規則的ではなく、屈曲した構造となると推察される。これは電解液の電導度と化学的溶解性の違いが影響していると考えられている。沸騰水封孔を行ったが、孔がふさがっていない箇所が一部に見られた。

アノード酸化皮膜の最表面の断面写真を図4示す。純 Al と Al-Mg 系合金のアノード酸化皮膜は、一定方向にある程度の長さを持つ細孔が形成していた。一方で、Al-Mg-Si 系合金の細孔は、不規則に分岐し、細孔も他より小さくなっていった。これは、Si などの化学成分が影響していると推察される。今後は、これらの断面形状の違いによってアルマイト皮膜の耐熱性、電気絶縁性等の機能がどのように変化するのかを調査する必要がある。

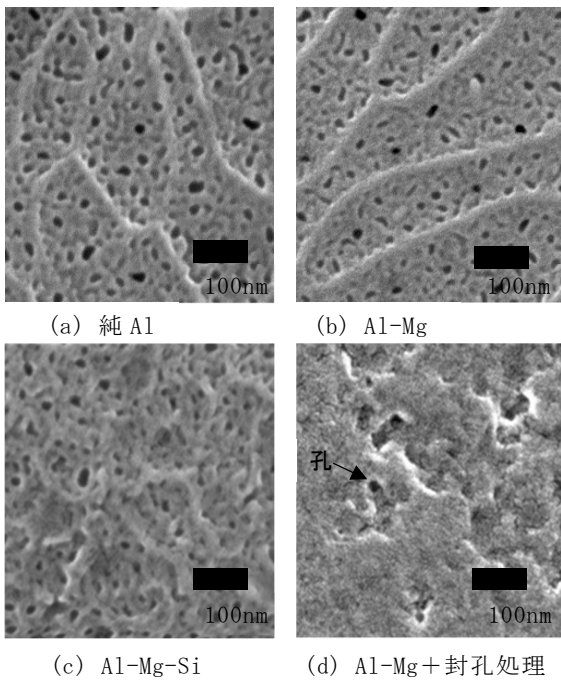


図3 Al合金アノード酸化皮膜の表面形態

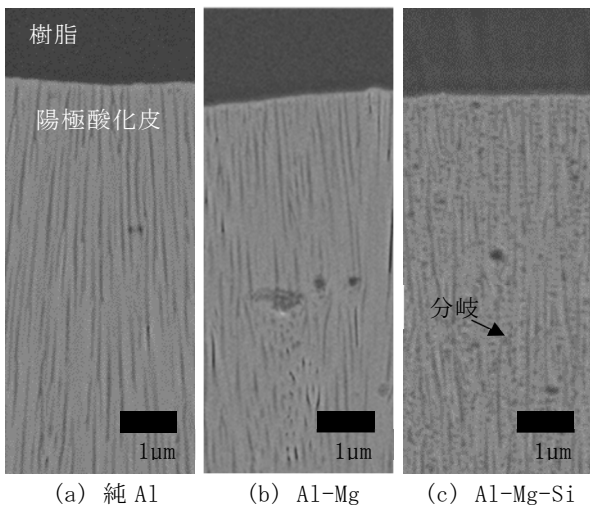


図4 Al合金アノード酸化皮膜の断面形態

3・2 電気絶縁性(耐電圧)

図5にAl-Mg系合金のしゅう酸及び硫酸浴においてのアノード酸化皮膜の耐電圧と膜厚の関係を示す。室温で測定した場合、しゅう酸、硫酸浴ともに未封孔では膜厚が厚くなるにつれ、耐電圧が高くなった。しかし、硫酸浴の試料を沸騰水封孔処理した場合、膜厚が大きくなって耐電圧に改善が見られなかった。250℃で熱処理した場合、全ての試料の耐電圧は膜厚の増加に伴い上昇した。膜厚が20μm以上になると硫酸浴よりしゅう酸浴の方が耐電圧は高くなった。沸騰水封孔処理することで、未封孔のものに比べると耐電圧に改善は見られるが、一部で沸騰水封孔した方が耐電圧は低い結果となった。この結果は蒸気封孔処理により耐電圧が向上するという報告⁴⁾と異なっていた。この理由は皮膜に残る残留電解液や封孔水の影響が原因と考えられるが、引き続き調査が必要である。今回の結果から電解浴の種類、封孔処理条件、その後の熱履歴等も耐電圧に影響

を与える因子となることが示唆された。

図6に各種Al合金のしゅう酸、及び硫酸浴の耐電圧と温度の関係を示す。Al合金の種類に関係なく膜厚が同じ場

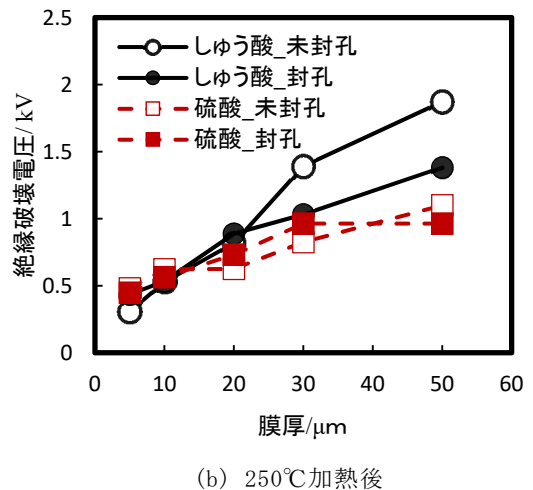
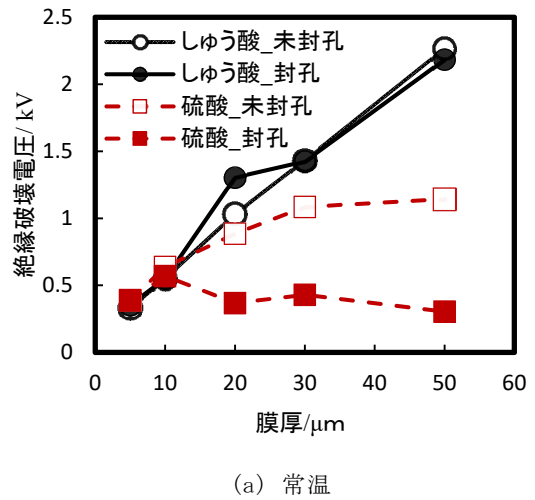
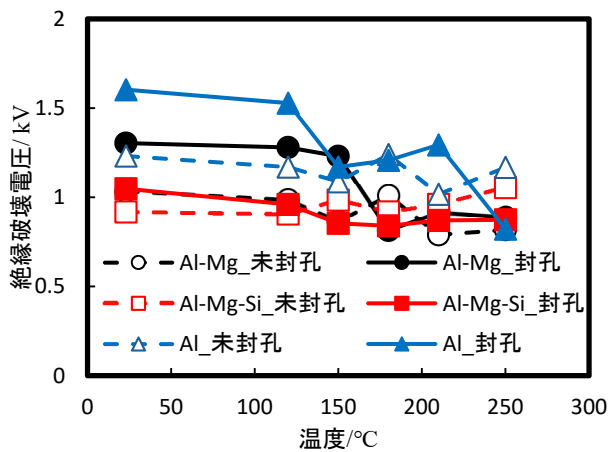


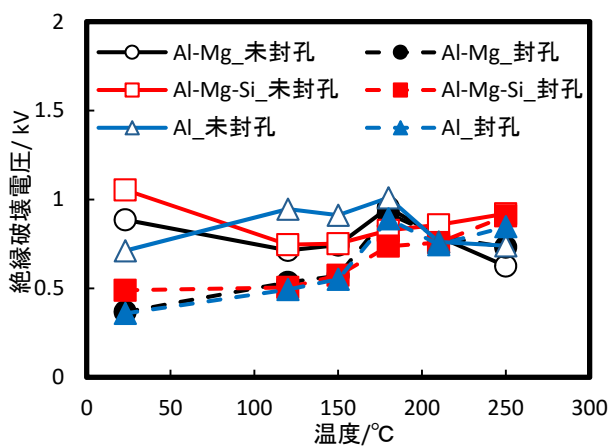
図5 加熱処理後の耐電圧と膜厚の関係

合、硫酸浴よりしゅう酸浴で作製した試料の方が、耐電圧が高くなった。図6(a)のしゅう酸浴で作製した試料の耐電圧は、温度が上がるに従って、下がる傾向であった。しゅう酸浴で作製したアノード酸化皮膜の耐電圧は、低温ではAl-Mg-Si系<Al-Mg系<純Al系合金の順であった。この要因は加熱に発生したクラックの影響と思われる。図6(b)の硫酸浴で作製したアノード酸化皮膜の耐電圧は、温度が上がっても耐電圧に大きな変化は見られなかった。室温での皮膜の耐電圧は、Al-Mg-Si系合金<Al-Mg系合金<純Al系合金の順であった。この要因は加熱脱水によるプラス効果とクラック発生によるマイナス効果の影響と思われる。

表3に熱処理後の試料のクラック数を示す。一般的に、アノード酸化皮膜は、加熱により母材とアノード酸化皮膜との熱膨張の差によりクラックが発生し、それは酸化膜本来の特性を劣化させると考えられている。耐電圧性においても、発生したクラックが起点となり絶縁破壊が生じるため、クラック数が多い試料の耐電圧が低くなったと推察される。

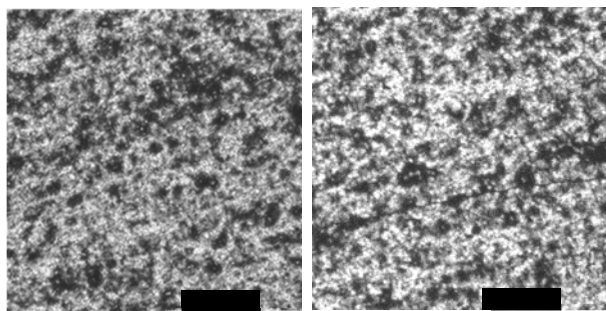


(a) しゅう酸浴

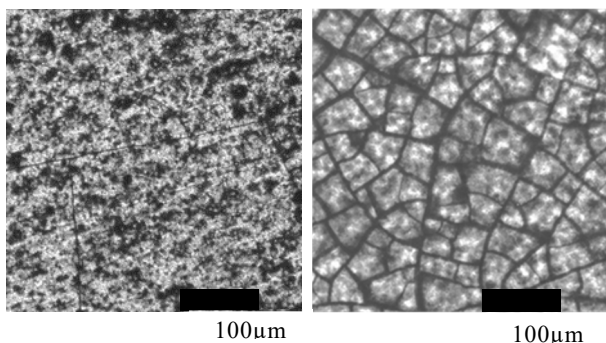


(b) 硫酸浴

図6 熱処理温度に対する耐電圧



(a) しゅう酸浴(未封孔) (b) しゅう酸浴(沸騰水封孔)



(c) 硫酸浴(未封孔) (d) 硫酸浴(沸騰水封孔)

図7 加熱後の皮膜の光学顕微鏡観察

表3 加熱処理後のクラック数

浴種	封孔処理	クラック数/mm
しゅう酸	—	0.78
しゅう酸	沸騰水封孔	1.56
硫酸	—	2.72
硫酸	沸騰水封孔	14.4

4. 結 言

Al アノード酸化皮膜の耐電圧性に及ぼす電解条件の影響について検討し、その中で、耐電圧性に影響するアノード酸化皮膜の表面及び断面形態と加熱の影響について評価した。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) アノード酸化条件が同じ場合でも合金の種類により、孔の数や大きさに違いが生じ、耐電圧に差が生じた。
- (2) しゅう酸浴で作製したアノード酸化皮膜の耐電圧は、温度が上がるに従って、下がる傾向であった。しゅう酸浴で作製したアノード酸化皮膜の耐電圧は、低温ではAl-Mg-Si系<Al-Mg系<純Al系合金の順であった。この要因は加熱により発生したクラックの影響と思われる。
- (3) 硫酸浴で作製したアノード酸化皮膜の耐電圧は、温度が上がっても耐電圧に大きな変化は見られなかった。室温でのアノード酸化皮膜の耐電圧は、Al-Mg-Si系合金<Al-Mg系合金<純Al系合金の順であった。この要因は加熱脱水によるプラス効果とクラック発生によるマイナス効果の影響と思われる。
- (4) 加熱処理により発生したクラックが起点となり絶縁破壊が生じるため、クラック数が多い試料の耐電圧が低くなる傾向にあった。一方、皮膜の加熱脱水効果で耐電圧の低下を抑制する効果の存在が推定される。

本研究の遂行に当たり、ご指導ご助言を受け賜りました中国電化工業株式会社顧問河本功氏に深謝致します。

参考文献

- 1) 阿相英孝, 小野幸子: アルマイトの機能化を支える基盤技術, 表面技術, No. 65, p. 406-413(2014).
- 2) 中山孝廉: アルミニウムおよびその合金の表面処理概要, 日本金属学会会報, 8(2), p. 127-148, (1969).
- 3) 高谷松文: 機能性アルマイト, カロス出版, p29(2008).
- 4) 前嶋正受: 耐電圧アルマイト, アルミプロダクツ, 2018秋, p. 7-10(2018).
- 5) 稲吉さかえ: 真空装置用アルマイト処理, 真空, No. 5, p. 438-442(2002).
- 6) 八木英紀: 表面処理アルミニウム材とその製造方法, 登録番号第 3803353 号.
- 7) 河本功: 表面処理アルミニウム材とその製造方法, 登録番号第 6562500 号.
- 8) 坂下嘉宏: アルミニウムの表面処理技術について(V),

- 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, No. 306 , p. 1-10(2017).
- 9) 坂下嘉宏：アルミニウムの表面処理技術について(Ⅳ), 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, No. 305 , p. 10-18(2017).
- 10) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochemi. Soc.*, **100**, p. 411(1953).
- 11) 田中義郎：アルマイトにおける電圧・電流制御, 表面技術, **68**(5), p. 260-269(2017).