

(論文)

プラズマ環境における陽極酸化皮膜の耐食性

久本 淳・和田浩司・田中敏行

技術開発本部・材料研究所

The Resistant Mechanism of Anodized Aluminum Alloys in the Plasma Process

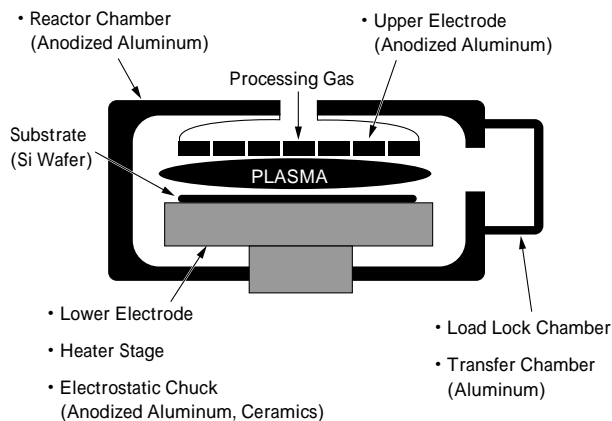
Jun Hisamoto · Koji Wada · Toshiyuki Tanaka

The degradation mechanism of anodized aluminum parts used in plasma reactors for micro device manufacturing was investigated. It is suggested that the anodized film morphology could govern the performance of the anodized layer. This means that it could be possible to achieve advanced durability by controlling the anodized film morphology. The parts with controlled design had more than twice life of conventional anodized aluminum parts.

まえがき = 半導体製造において、ドライエッチングやプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置のプロセスチャンバを構成する部材には、プラズマやガスに対する耐性が要求される。それは、構成部材が劣化すると、パーティクルや汚染の原因となり、デバイスの製造に悪影響を及ぼすからである。

プロセスチャンバにはアルミニウム合金がもちいらることが多い。アルミニウム製品は、軽量、良熱伝導性、低重金属汚染の利点から多くの部品にもちいられている。アルミニウム合金への耐食性表面処理としては、所定の溶液中で電解をおこなって酸化皮膜を形成する陽極酸化処理や、クロム酸系の溶液に含浸し、酸化クロム皮膜を形成するクロメート処理が一般的におこなわれている¹⁾。ただし、半導体製造装置部材では重金属がデバイスに悪影響を与え問題となるため、多くの製品に陽極酸化処理が採用されている。しかし、プラズマやガス環境下での耐食性能は必ずしも十分でなく、腐食劣化により多くの問題を生じている²⁾。

そこで、陽極酸化処理アルミニウム合金について、プロセスチャンバ内での劣化挙動を解析し、使用環境であるプラズマとガスに対する耐性を兼備する陽極酸化皮膜を設計した。さらに、その設計に基いて皮膜形成技術を開発し、実製品に適用して特性を評価した。



第1図 CVD プロセスチャンバ断面構造の例 (模式図)
Fig. 1 Schematic drawing of process chamber of CVD

1. 実験方法

1.1 実製品状態の解析

実際のデバイス量産にもちいられたプラズマ CVD 装置プロセスチャンバ (第1図) の下部電極の状態を光学顕微鏡で表面および断面より解析した。下部電極の材料は陽極酸化処理アルミニウム合金で、使用期間は約2カ月、ウエーハの処理枚数としては約10,000枚であった。使用環境は、 CF_4 と NF_3 によるプラズマとガスが混在する雰囲気中で、温度は673Kであった。ただし、実製造においては、処理の繰り返し、つまりウエーハの出入りがあって、処理前のウエーハが装着されると温度が下がるため、数分単位で673Kから473Kまでの熱サイクルが繰り返された。また、メンテナンス時には装置が停止し、室温まで冷却された。

解析は、表面および断面より、光学顕微鏡、SEM (Scanning Electron Microscope)、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) をもちいておこなった。

1.2 耐食性試験

実製品の解析結果をもとに陽極酸化皮膜の設計をおこない、サンプルを調製した。供試材は500 μm 、1時間、大気中での加熱試験と400 μm 、4時間、5%塩素ガス暴露によるガス腐食試験をおこない、陽極酸化皮膜のクラック、腐食発生の有無を観察した。観察の結果、劣化が認められなかったことを確認し、プラズマ CVD 装置に装着してその耐久性 (プラズマ耐性とガス腐食耐性) を評価した。陽極酸化処理条件の設定は、現用製品の解析結果にもとづいておこなった。基本的な考えかたとして、プラズマ CVD 装置のプロセスチャンバ内環境を考慮し、高温耐食性をえることを主眼に、しゅう酸を主体とした溶液をもちい、所定の電解条件によりおこなった³⁾⁻⁵⁾。基材となるアルミニウム合金には、所定の熱処理を施した6061合金をもちいた。

2. 結果と考察

2.1 劣化挙動の解析

プラズマ CVD 装置において使用された下部電極の表

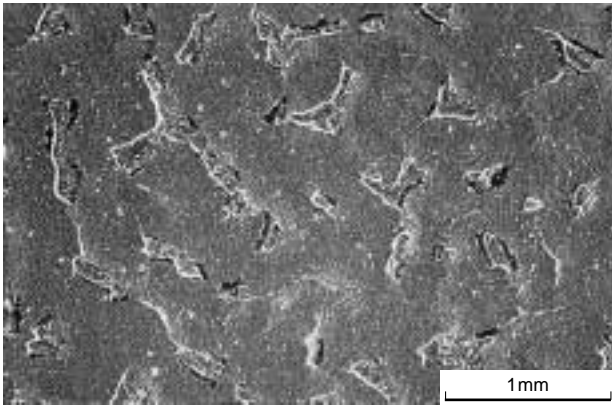


写真1 リアクタチャンパ内で使用された陽極酸化処理アルミニウム製品

Photo 1 Anodized aluminum part used in reactor chamber of plasma process

面状態の観察結果を写真1に示す。多数のクラックと一部陽極酸化皮膜の剥離が観察された。プロセスチャンパ内にある部品がこのような状態になると、反応物質はチャンパ内に放出、分散され、ウエーハ上にも付着する。その結果、デバイスの欠陥、汚染を招き、製品歩留をいぢるしく低下させてしまう。

写真2は、断面からの観察結果である。いくつかの位置を観察することで、腐食の進行過程を説明できる。

写真2a)の例では、陽極酸化皮膜のクラックを起点として基材アルミニウム合金の腐食が進行していることがわかる。他方、写真2b)では、クラックのない個所でも陽極酸化皮膜の消耗が進行している場合があった。

これらの観察結果をもとに考察した下部電極（陽極酸化処理アルミニウム合金）の腐食劣化挙動の模式的モデルを第2図に示す。陽極酸化処理アルミニウム合金材料のプラズマ、ガス中での劣化過程には二つの場合があ

り、写真2a)に示した場合、すなわち、陽極酸化皮膜にクラックが発生すると、腐食性元素、たとえばフッ素系ガスやその化合物がクラックから浸入して基材アルミニウム合金へ到達し、活性な金属アルミニウムと反応して腐食が進行する過程（第2図 Case-1）がある。しかしながら、写真2b)に示したように、陽極酸化皮膜にクラックは認められないにもかかわらず、皮膜が消失して基材アルミニウムの腐食が発生している個所も認められる。この現象は、陽極酸化皮膜のマイクロ構造やマイクロ欠陥と密接に関係していると推察され、その構造自身がプラズマ耐性に乏しく、あるいは局所的なプラズマ集中を引き起こし、表面から皮膜が消耗したと考えられる（第2図 Case-2）。

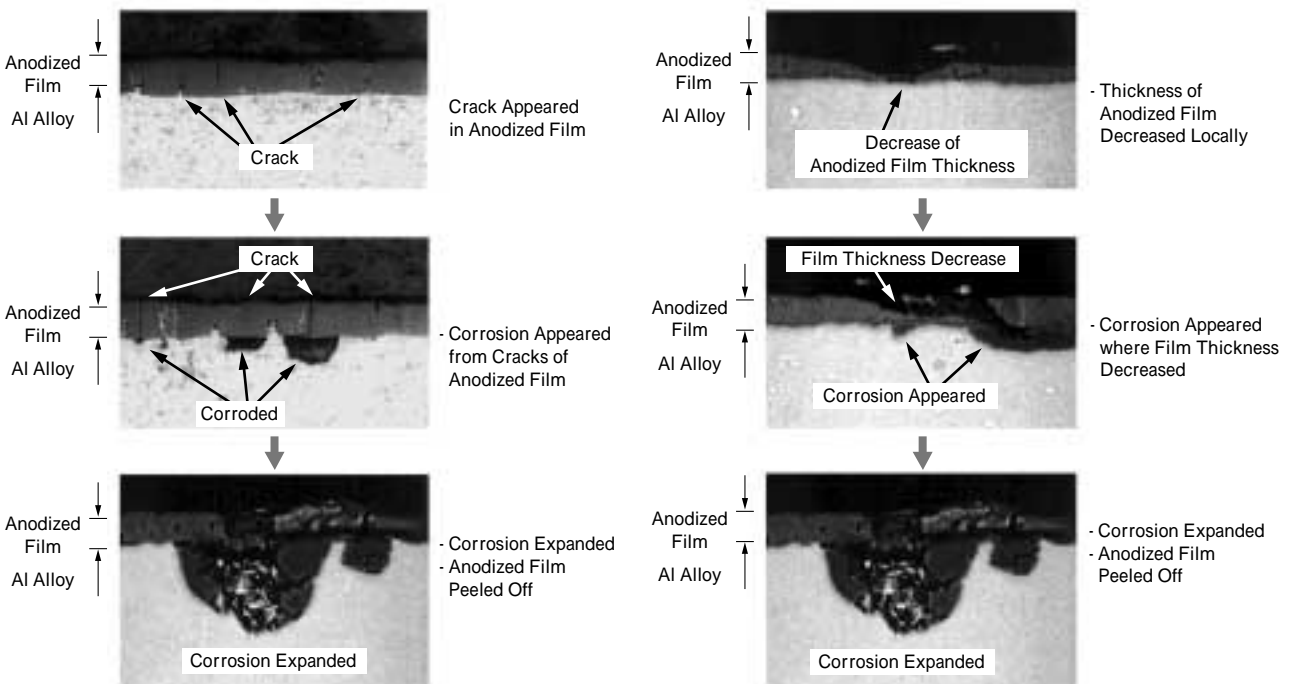
以上の解析結果と考察から、陽極酸化処理アルミニウム合金がプラズマやガスの環境下で耐食性を保持するためには、以下の2点が不可欠と考えられる。

- 1) 陽極酸化皮膜に基材まで貫通するクラックがないこと。
- 2) 陽極酸化皮膜のマイクロ構造をプラズマ耐性の観点で制御すること。

2.2 陽極酸化皮膜の設計

腐食進行の機構から考察した支配因子（第2図）をもとに、「耐プラズマ性」「耐ガス腐食性」を兼備できる陽極酸化皮膜を設計した。

陽極酸化皮膜の構造を第3図に模式的に示す。「皮膜を貫通するクラックの抑制」には、皮膜内部応力の集中を抑制、緩和することが必要である。そのために陽極酸化皮膜のポア径を深さ方向で段階的に変化させた層構造あるいは傾斜構造が有効であることを見出した⁴⁾⁵⁾。さらに皮膜セルの三重点に空隙を導入し⁶⁾、熱応力の緩衝、およびクラックが発生した場合に伝播を抑止する、いわ

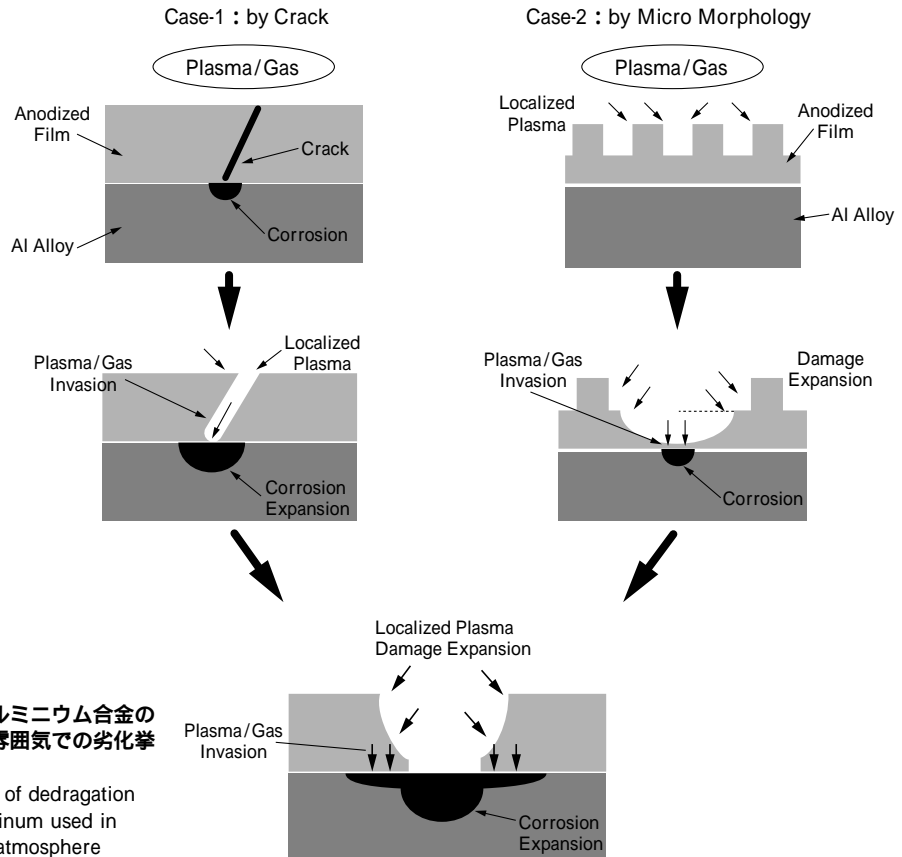


a) Damage Caused by Crack through Anodized Layer

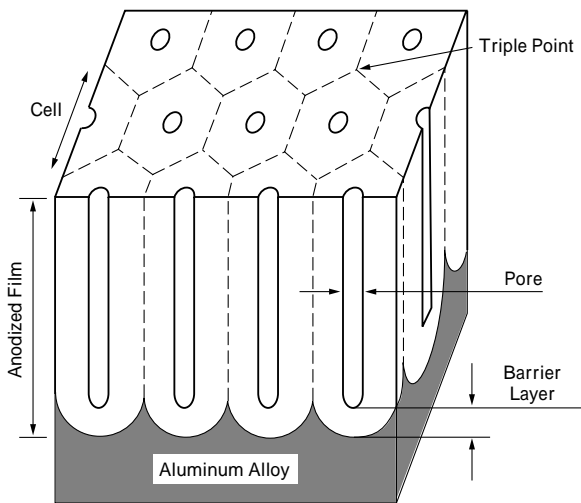
b) Damage Taken Place at Non-cracking Area

写真2 プラズマ CVD リアクタチャンパ内で使用された陽極酸化処理アルミニウム製品の断面観察結果

Photo 2 Cross section of anodized aluminum part used in reactor chamber of plasma CVD process



第2図 陽極酸化処理アルミニウム合金のプラズマ、ガス雰囲気での劣化挙動模式図
Fig. 2 Schematic model of degradation of anodized aluminum used in plasma with gas atmosphere



第3図 陽極酸化皮膜構造の模式図
Fig. 3 Schematic model of anodized layer

ゆるピン止めの役割を併せ持つ構造とした。多層あるいは傾斜構造は陽極酸化処理の条件(電解条件, 溶液条件)を制御することによりおこなった。また, 三重点への空隙導入は, 電解条件と基材アルミニウム合金組織の両方をそれぞれ制御した⁶⁾。

「表面プラズマ耐性」の支配因子の一つとしては, 皮膜のポア径が挙げられる。別途おこなった検討結果によると, 同種の陽極酸化皮膜において, そのポア径のみを変化させたサンプルを調製し, 同一のプラズマ条件下に暴露した結果, ポア径が小さいほどプラズマによる消耗が小さい傾向にあることがわかった^{4),5)}。この知見をもとに, 電解条件を制御してポア径を設定した。

すなわち, 「貫通するクラックの抑制」「表面プラズマ耐性」を, 陽極酸化処理時の電解条件と被処理材であるアルミニウム合金組織の両方を所定の条件に制御することによりおこない, 耐プラズマ性と耐ガス腐食性を兼備させた。

2.3 実験室評価

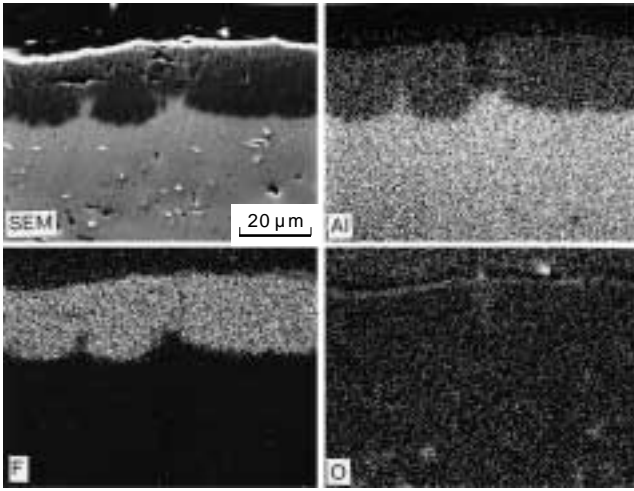
2.2節で述べた設計による陽極酸化処理アルミニウム合金の耐食性を1.2節に示す条件により実験室にて評価した。その結果, 500 での加熱試験によっても皮膜にクラックは認められず, さらに 400 にて塩素ガスへの暴露試験をおこなったが, 腐食は認められなかった。

2.4 実用評価

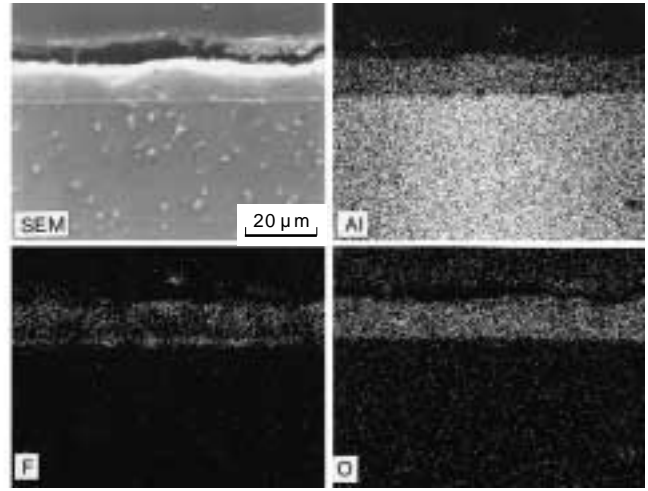
実験室にて耐食性能が確認された設計仕様の陽極酸化処理アルミニウム材料を, デバイスの量産製造をおこなっているプラズマ CVD 装置の下部電極に適用した。パーティクルや CVD 膜の均一性など, 操業管理値を注視しながら使用を継続し, 従来製品の約 2 倍寿命に達した時点で使用を中断して, 材料状態を解析した。その時点では, まだデバイス製造の操業管理値から外れていなかった。

写真3に材料状態を断面から SEM および EPMA にて解析した結果を示す。現用製品(写真3a)は, 約 1 万枚のウエーハ処理(プラズマによるクリーニング時間に概算して約 400 時間)をおこなった後, 陽極酸化皮膜は部分的に消失し, プラズマあるいはガスとの反応によるふっ化アルミ層が深さ 30 μm 以上形成されていた。

いっぽう, 耐プラズマ, 耐ガス腐食設計の陽極酸化処理アルミニウム材料は, 対現用製品比約 2 倍の使用時間後, すなわち約 2 万枚のウエーハ処理(プラズマによる



a) Conventional Part



b) New Designed Anodized Part

写真3 使用後下部電極のEPMAによる断面解析結果

Photo 3 EPMA result of lower electrode used in PE-CVD mass production line

クリーニング時間に概算して約900時間)をおこなった後にも、陽極酸化皮膜はほぼ初期に近い状態で保持されていた。EPMAによると皮膜部分から少量のふっ素が検出されていることから、皮膜にはふっ素が吸着した状態であるか、あるいは皮膜のふっ化が若干進行した状態であると考えられるが、アルミニウム合金基材の腐食は観察されなかった(写真3b)。

以上の結果から、2.2節で述べた耐プラズマ性と耐ガス腐食性をえるための陽極酸化皮膜設計の指針は適切であることがわかり、実用評価によって優れた耐久性が発揮されることが確かめられた。

むすび=陽極酸化処理アルミニウム合金のプラズマ環境下での腐食、劣化挙動を解析した。その結果にもとずき、陽極酸化皮膜のマイクロ構造を制御した新たな設計を提案した。

- 1) 半導体製造装置にもちいられている陽極酸化処理アルミニウム合金製品の耐プラズマ性、耐ガス腐食性が劣化する原因は、皮膜に貫通するクラックの発生と陽極酸化皮膜のマイクロ構造にあると考えられる。
- 2) 皮膜を貫通するクラックの抑制」「表面プラズマ耐

性」の観点から、新たに陽極酸化皮膜の設計をおこない、多層あるいは傾斜構造と三重点への空隙の導入により、耐プラズマ性と耐ガス腐食性を兼備させることが可能になった。その結果、たとえばプラズマCVD装置の下部電極において、現用製品にくらべ約2倍以上の耐久性をえた。

- 3) 当社では、新設計の陽極酸化処理技術に対応した大型・量産設備を導入し製造体制を整備した。半導体や液晶製造装置用アルミニウム部材への高度な要求に応えた表面処理製品の生産をおこなっている。

参考文献

- 1) 田島 栄編：表面処理ハンドブック，産業図書。
- 2) Srihari Ponnekanti et al. : J. Vac. Sci. Tech. A14(3)(1996) p.1127.
- 3) 久本 淳ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.48, No.3(1998), p.84.
- 4) 久本 淳ほか：特許，第2900822号。
- 5) J. Hisamoto et al. : US Patent 6 027 629.
- 6) 久本 淳ほか：公開特許，特開平11-14069.