

アルマイト皮膜表面の構造・化学組成の分析

株式会社イズミテクノ

技術開発部 開発グループ

目次

01	会社紹介	_____	P3
02	背景・目的	_____	P9
03	事前分析計画	_____	P13
04	分析結果	_____	P22
05	測定の所感	_____	P34
06	謝辞	_____	P37

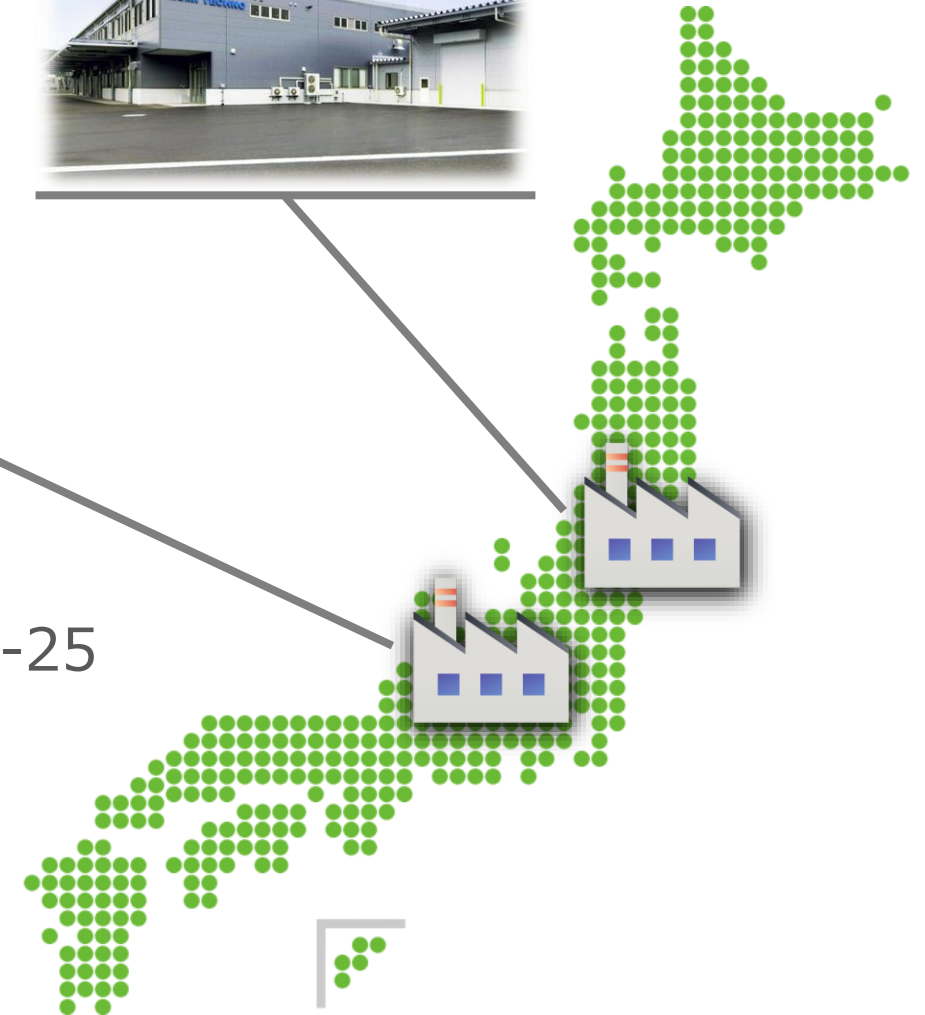


会社紹介

会社概要

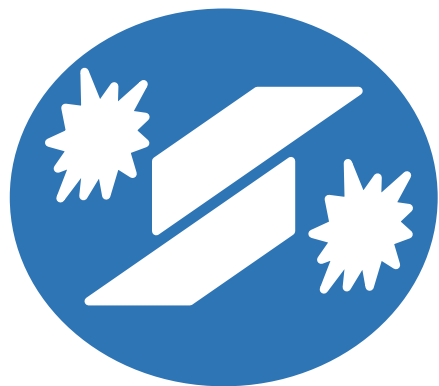
- 会社概要 -

会社名	株式会社 イズミテクノ
設 立	1966年12月
代表取締役	林 尚孝
資本金	3,500万円
本社工場	〒394-0043 長野県岡谷市御倉町3-20
宮城工場	〒981-3608 宮城県黒川郡大衡村松の平2-25
従業員数	約180名
事業内容	半導体・液晶製造装置、医療機器、自動車、音響映像機器等の部品の表面処理加工



事業内容

- 表面処理加工（アルマイト処理）とは、アルミニウムに対して行う人工的な防錆処理
- 当社では、半導体・液晶製造装置をはじめとした、医療機器、自動車、音響映像機器等のアルミ素材に対し、超硬質・高耐食・クラックレス・潤滑・高耐電圧等、顧客のニーズに合わせた高性能な**表面処理・高機能アルマイト皮膜の開発・生産**を手掛けている



耐摩耗性

擦れ合う事による
摩耗の耐性がつく



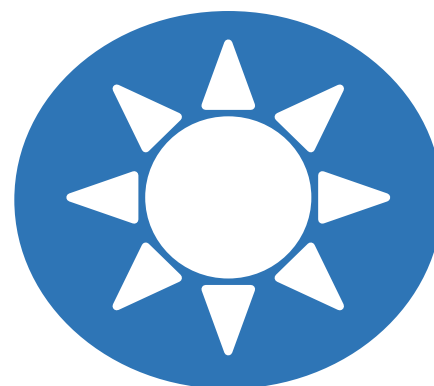
絶縁性

電気を通さなくする



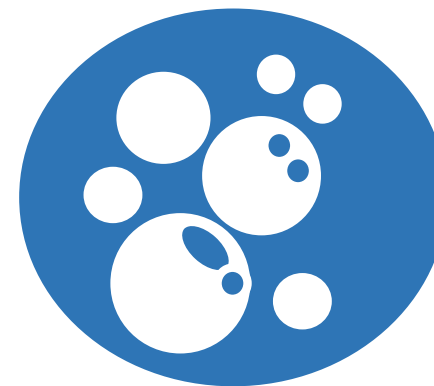
硬度

鉄・チタン等の合金
以上の硬度を実現



放熱性

アルミ本来の優れた
放熱性を維持



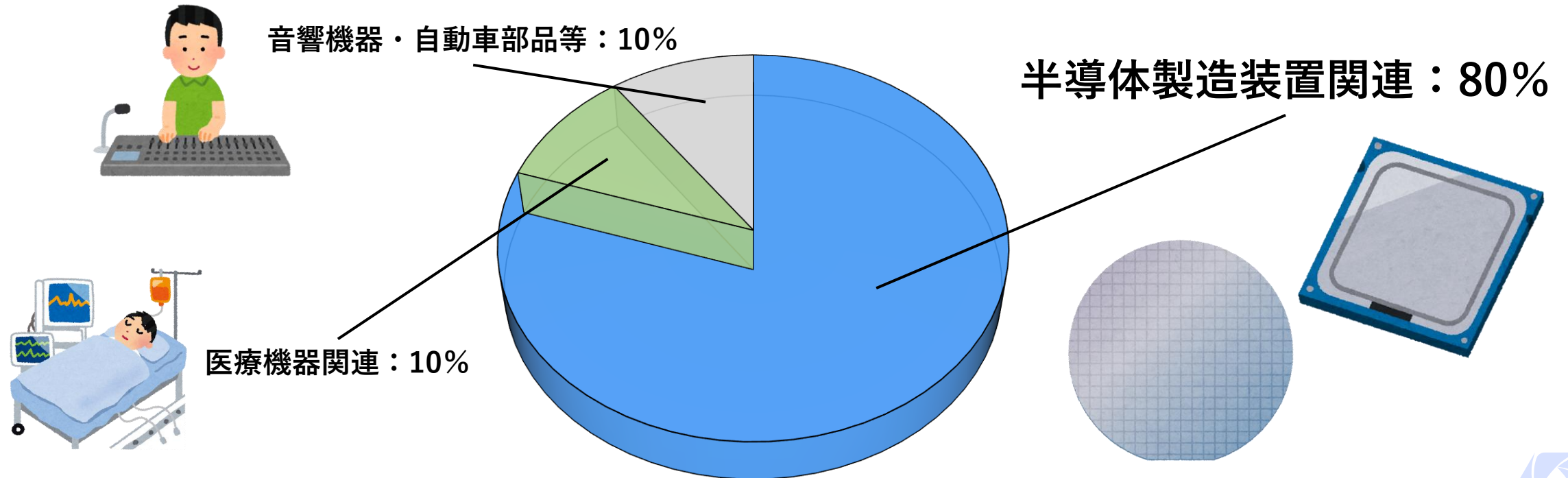
耐食性

腐食・錆の発生に
弱い特性を克服

アルマイトにおける代表的な特性

事業内容

- アルマイト処理技術において複数の国内初、およびオンリーワンの技術を保有。
顧客からのニーズに対応できる体制を構築する中、特に半導体製造装置メーカーからは絶大な信頼を得ている。
世界トップクラスの半導体製造装置メーカーより認定を受けている
認定アルマイト処理企業は日本国内で3社のみで**当社はそのうちの1社。**



アルマイト処理のメカニズム

①アルミニウムが自然的に生成させる
自然酸化膜（およそ20 Å程度）

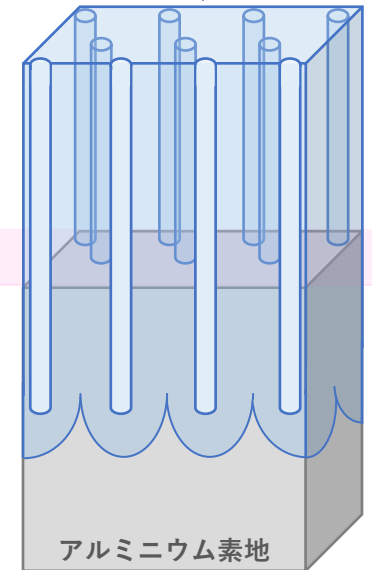
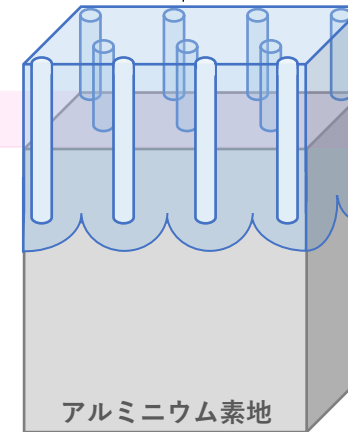
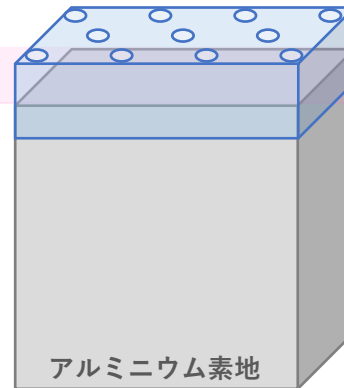
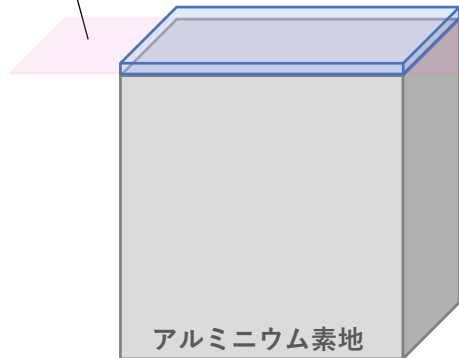
②アルマイトの基盤となる
バリアー層の生成

③ポーア（微細孔）を含んだ“多孔質層”と
呼ばれる層が生成される

④ポーアの成長

⑤多孔質層の成長

アルミニウム素地表面



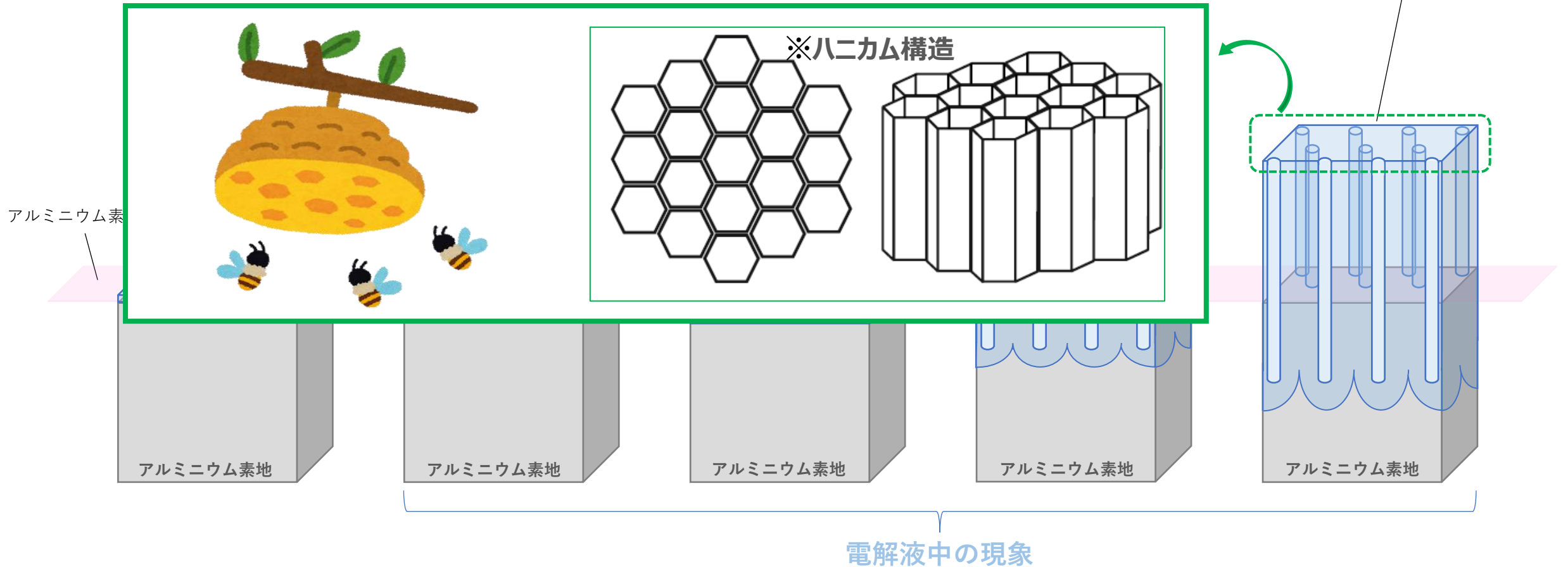
電解液中の現象

アルマイト処理のメカニズム

①アルミニウムが自然的に生成させる
自然酸化膜（およそ20 Å程度）

③ポーア（微細孔）を含んだ“多孔質層”と
呼ばれる層が生成される

⑤多孔質層の成長



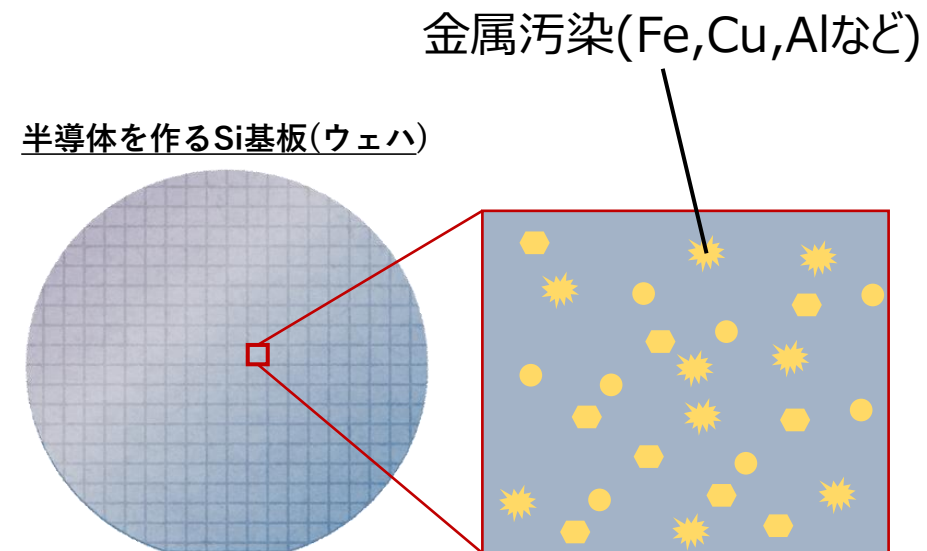


背景・目的

アルマイト処理における課題

半導体製造装置におけるコンタミ（金属汚染）とその影響

- 近年、半導体の微細化・高性能化に伴い、現行の生産皮膜では顧客要求を満たすのが困難になってきている。
- 高品質を担保する際、特に懸念となっているのが“金属汚染”である。
金属汚染は、半導体製造プロセス中に意図せず混入した金属元素（またはそのイオン）が製造装置ウェハ上に付着する現象であり、この汚染はごく微量（ppbからppmの濃度）であっても不良品の発生・歩留まり率の低下を引き起こす。
- 金属汚染の発生源はアルマイト皮膜製造プロセスにおいても存在し、金属汚染をはじめとしたコンタミ発生をいかに低減させるかが品質の鍵となる。
コンタミは「**見えない敵**」であり、高精度の半導体製造装置の開発はppm単位のコンタミとの闘いの連続である。



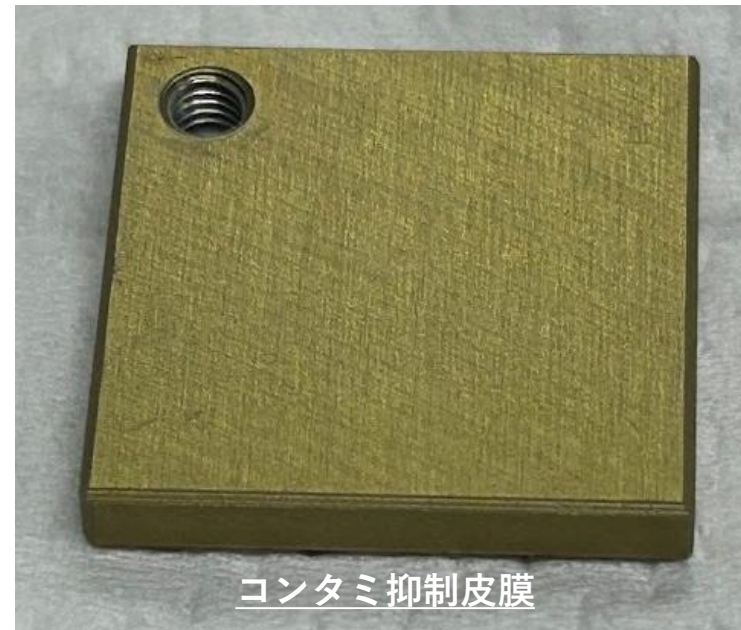
課題解決に向けてコンタミ抑制皮膜の開発へ取り組む

当社開発皮膜について

Fe/Cu/Alより発生する金属汚染の低減に特化した高耐食性・耐熱性を備えた皮膜

今回当社が開発したコンタミ抑制皮膜は、硫酸硬質アルマイト皮膜と比較し、皮膜からのコンタミ発生を大きく低減することに成功。

この技術は非常に精度の高い管理を要とする皮膜であり、今後の半導体製造装置へ大きく寄与するものと考えている。



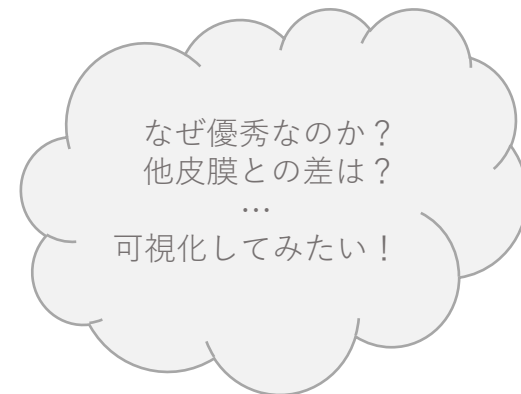
コンタミ低減効果



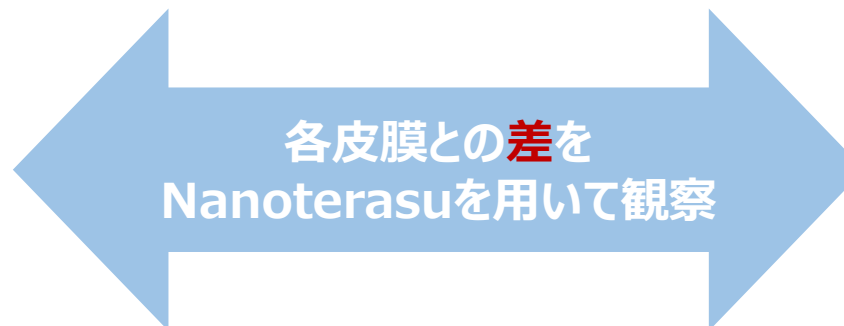
放射光測定目的

コンタミ抑制皮膜と従来の硫酸硬質アルマイト皮膜の比較を実施

- └当社で開発されたコンタミ抑制皮膜は、従来のアルマイト皮膜との性質差・構造差というのは不明瞭な部分が多い
- └放射光利用実地研修を通して、当社で開発されたコンタミ抑制皮膜と従来のアルマイト皮膜の**構造差・性質差を把握したい**



従来のアルマイト皮膜



コンタミ抑制皮膜



事前分析計画

事前計画の検討

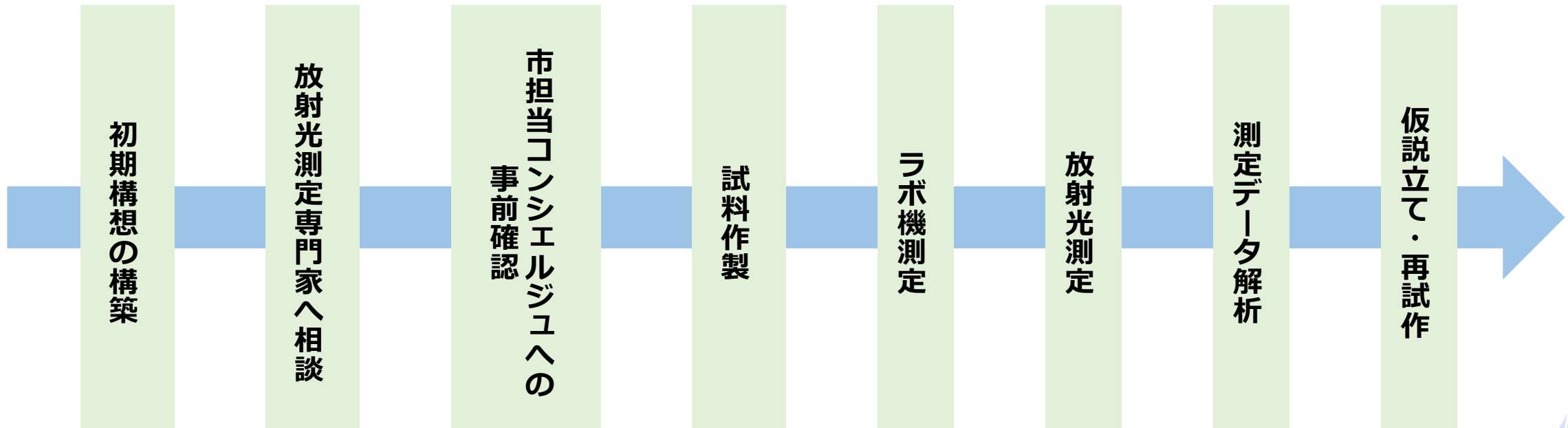
測定可否・測定手法などの相談・議論を行う【随時】

↳ 放射光測定の専門家の方に相談内容について相談

↳ 測定可否や測定手法の案をご指導いただく

↳ 宮城県産業技術総合センターの職員の方々による伴走支援

↳ 測定案の議論・測定への同行・データ解析のアドバイス等のご支援いただく



分析内容の構想

- ・皮膜の構造差・性質差の把握



- ・硬X線光電子分光法(HAXPES)による分析が有効

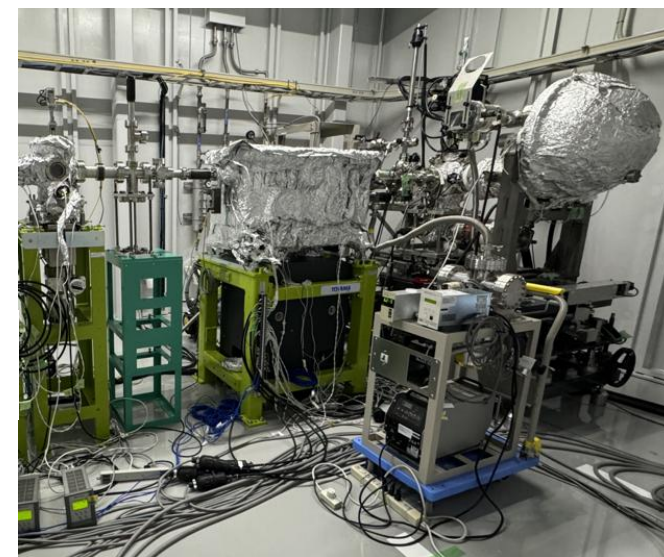
└ Nanoterasu HAXPES整備BL

└ X線光電子分光 **BL9U**

└ 硬X線を利用して材料内部や埋もれた界面の
電子状態・化学状態を非破壊で探ることが可能



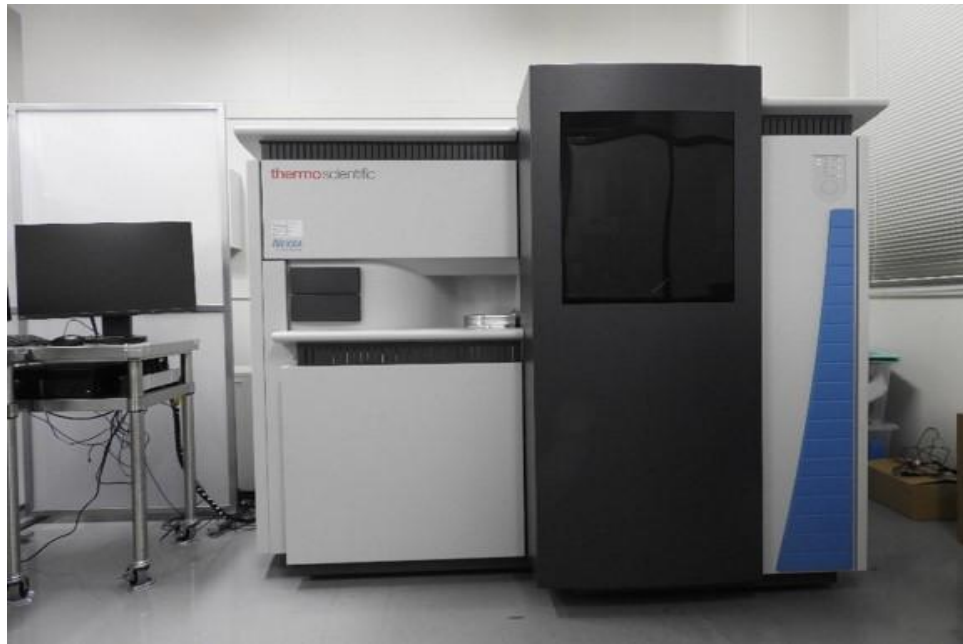
- ・アルマイト皮膜内部(表面付近)の組成状態を把握する



ラボ機による事前測定

宮城県産業技術総合センター所有のラボ機にて事前測定

- └放射光測定で評価対象となるパラメータ・試験区間等を事前に選定
- └放射光測定に向けた観察条件(試料数・処理条件など)の絞り込みや測定方法の課題出しを行う



X線光電子分光分析装置（XPS-Nexsa）

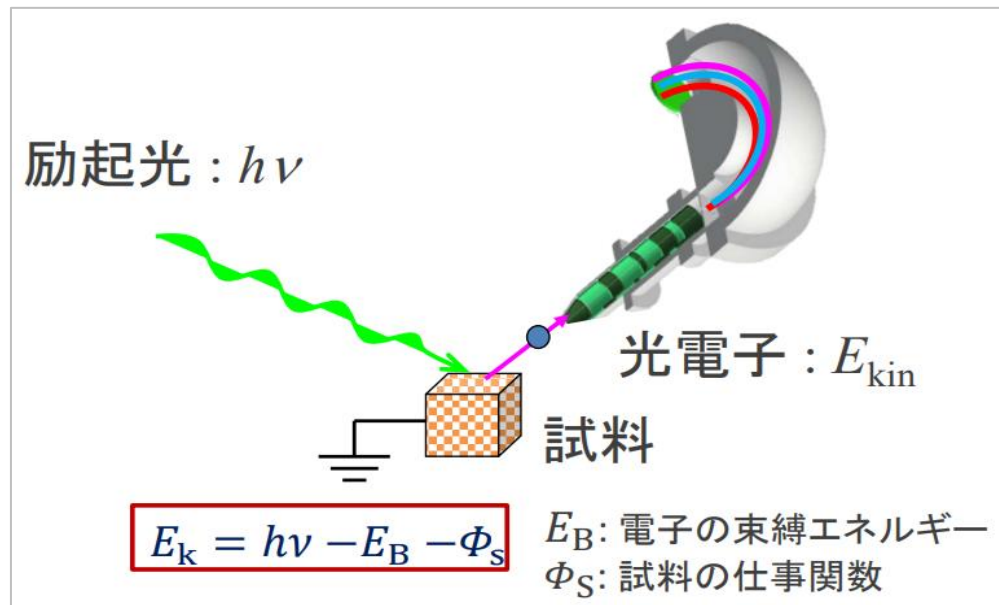
引用：宮城県産業技術総合センターWebページより

HAXPES概要

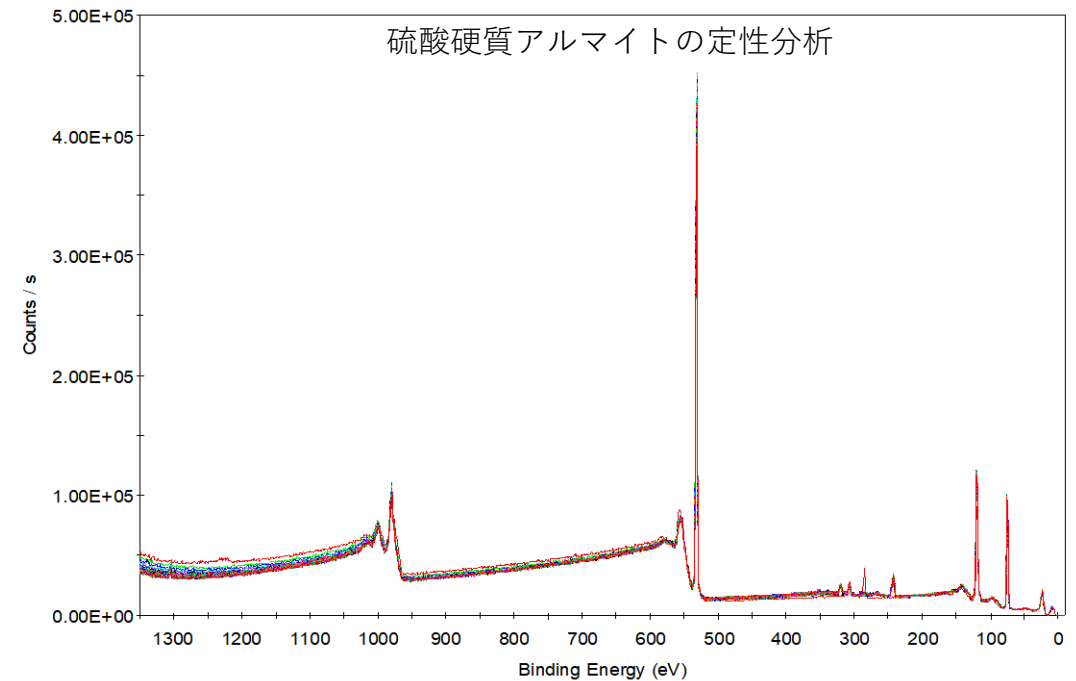
X線光電子分光 (定性分析/定量分析/状態分析など)

励起源：軟X線(1.2～1.5keV)の場合→X線光電子分光(XPS)

硬X線(数keV～数十keV)の場合→**硬X線光電子分光(HAXPES)**

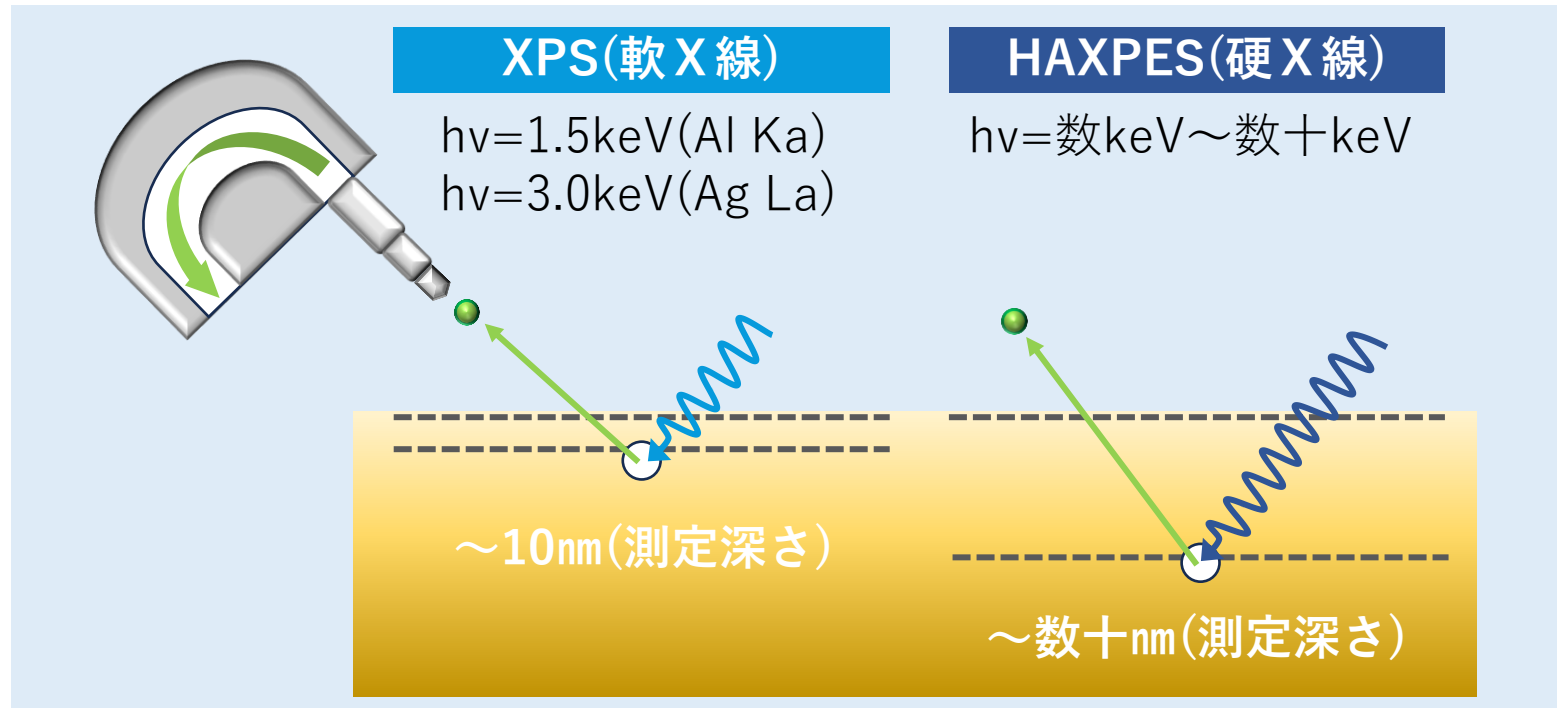


引用：第1回AichiSRシンクロトロン光産業利用セミナー



定性分析例

HAXPESとXPSの比較1



励起エネルギーが高いほど光電子の運動エネルギーが増大

試料内における光電子の非弾性散乱の影響→小、非弾性平均自由行程(IMFP)→大

検出深さが大きくなり、より深い領域の評価が可能

HAXPESとXPSの比較2

測定可能ピークの多さ

Element		1s	2s	2p1/2	2p3/2	3s	3p1/2
1	H	14					
2	He	25					
3	Li	55					
4	Be	112					
5	B	188					
6	C	284					
7	N	410	37				
8	O	543	42				
9	F	697					
10	Ne	870	49	22	22		
11	Na	1071	64	31	31		
12	Mg	1303	89	50	50		
13	Al	1560	118	73	73		
14	Si	1839	150	100	99		
15	P	2146	189	136	135		
16	S	2472	231	164	163		
17	Cl	2822	270	202	200		
18	Ar	3206	326	251	248	29	16
19	K	3608	379	297	295	35	18
20	Ca	4039	438	350	346	44	25
21	Sc	4492	498	404	399	51	28
22	Ti	4966	561	460	454	59	33
23	V	5466	627	520	512	66	37
24	Cr	5989	696	584	574	74	42
25	Mn	6539	769	650	639	82	47
26	Fe	7112	845	720	707	91	53
27	Co	7709	925	793	778	101	59
28	Ni	8333	1009	870	853	111	68
29	Cu	8979	1097	952	933	123	77
30	Zn	9659	1196	1045	1022	140	91
31	Ga	10367	1299	1143	1116	160	104
32	Ge	11103	1415	1248	1217	180	125
33	As	11867	1527	1359	1324	205	146
34	Se	12658	1652	1474	1434	230	167
35	Br	13474	1782	1596	1550	257	189
36	Kr	14326	1921	1731	1678	293	222

XPS

- └ ~1.5keVの範囲での検出が限界
- 大量のピークが密集している為ピーク同士の重畳
- └ オージェ遷移等によるピークの分裂が発生、解析が難しい

HAXPES

- └ 励起エネルギーの強化に伴い、内殻(1s)軌道の評価が可能
- └ ピーク分裂がなく、容易な解析が行える

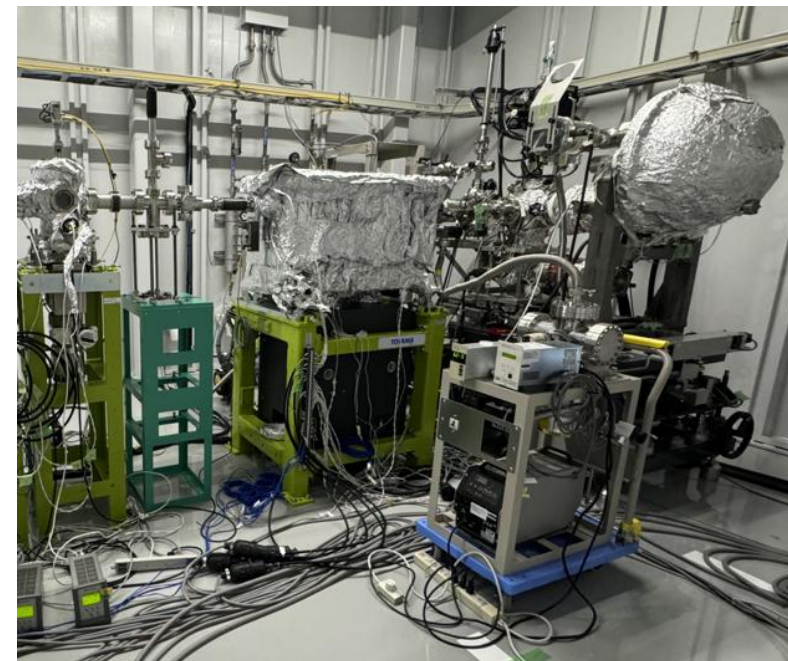
引用：第1回AichiSRシンクロトロン光産業利用セミナー

BL概要

BL 9 U

- └エネルギー : (2.1)5~15keV
- └フラックス : $3.7 \times 10^{12} \sim 7 \times 10^{13}$ cps
(計算値、エネルギー、実験条件による)
- └ビームサイズ : 水平6ミクロン 垂直0.3ミクロン
(ウォルターミラーによる集光サイズ「設計値」)
- └実験装置 : 【硬X線光電子分光装置】
- └試料サイズ : 最大14mm(縦) × 12mm(横)
(厚みは数mm程度)

※メインチャンバーのマニピレーターに5つの試料キャリアが挿入可能



試料準備

- 5mm × 14mm × 3mmのアルミ片を用意

- └ 試料が小さければ1つのキャリアに2個セット可能

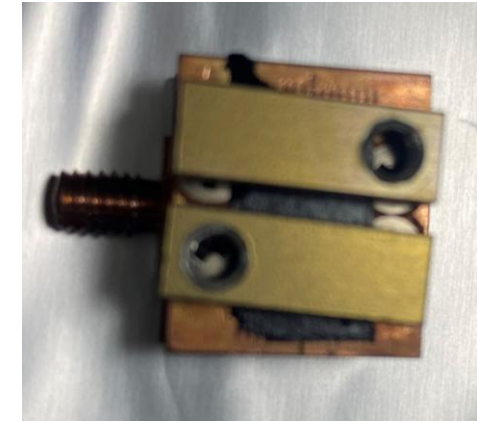
- 処理を施し各皮膜の生成

- └ ①コンタミ抑制皮膜(HIZ) ②硫酸硬質アルマイト(AH) ③珪酸アルマイト(AHO)

- 計6検体で観察を実施

- └ 蒸着の有無による測定データの比較を行うため、各試料を2検体ずつ用意

- └ 宮城県産業技術総合センター所有のカーボン蒸着装置にて蒸着



蒸着アリ

蒸着ナシ

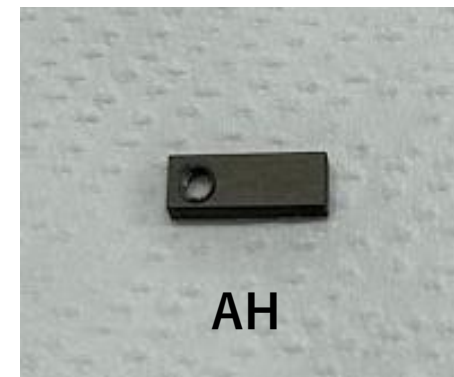


アルミ片

アルマイト処理



HIZ



AH

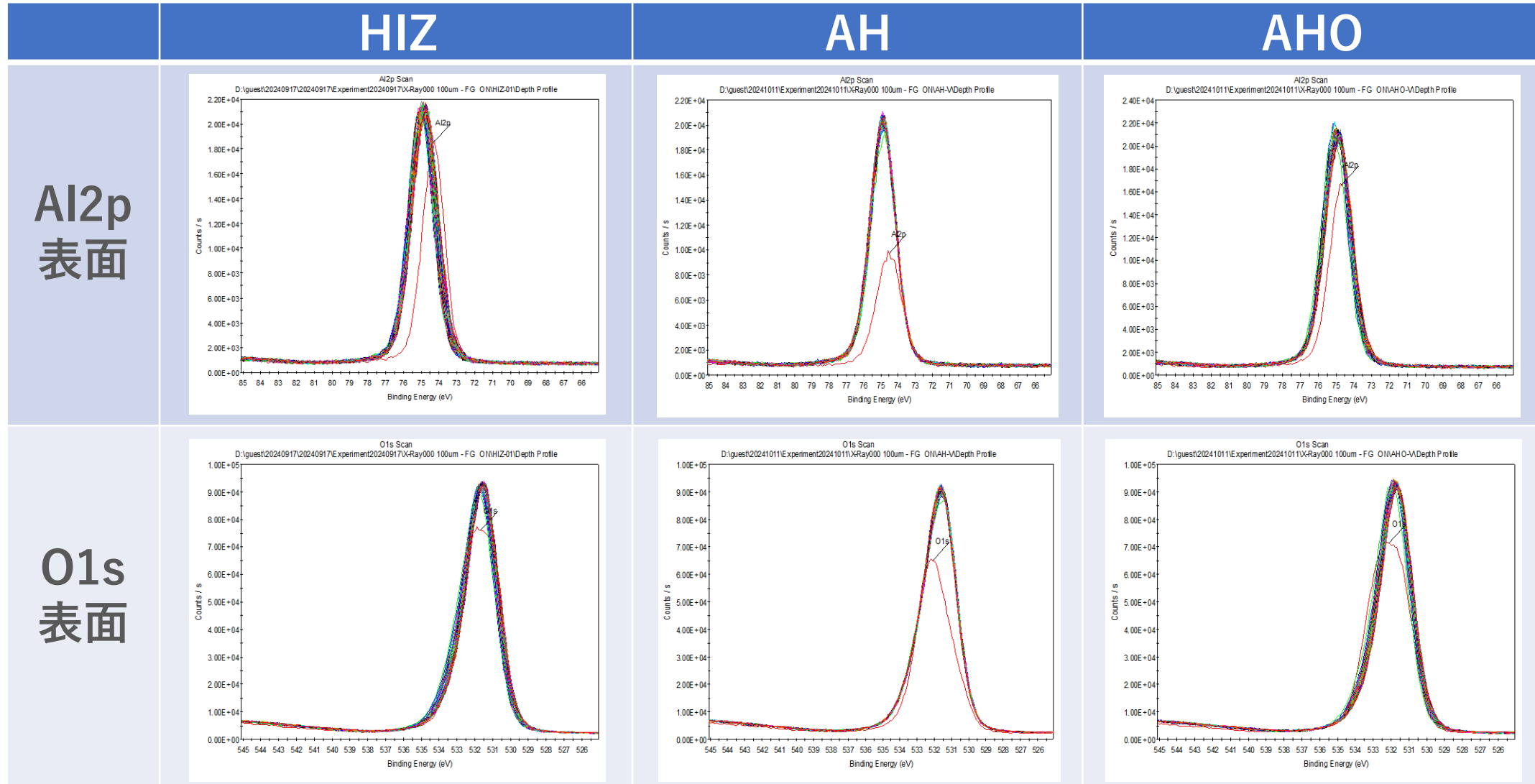


AHO

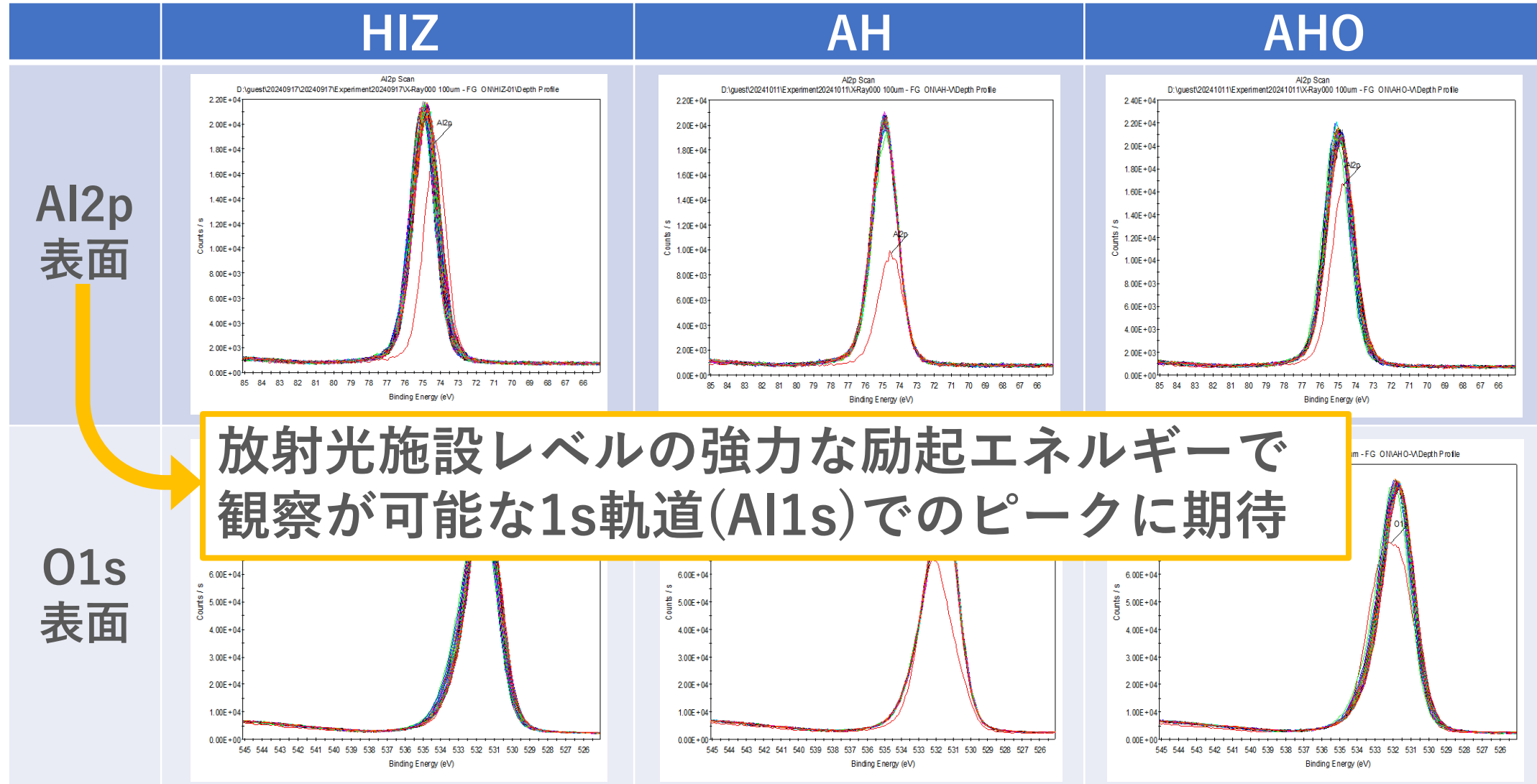


分析結果

ラボ機による事前分析



ラボ機による事前分析

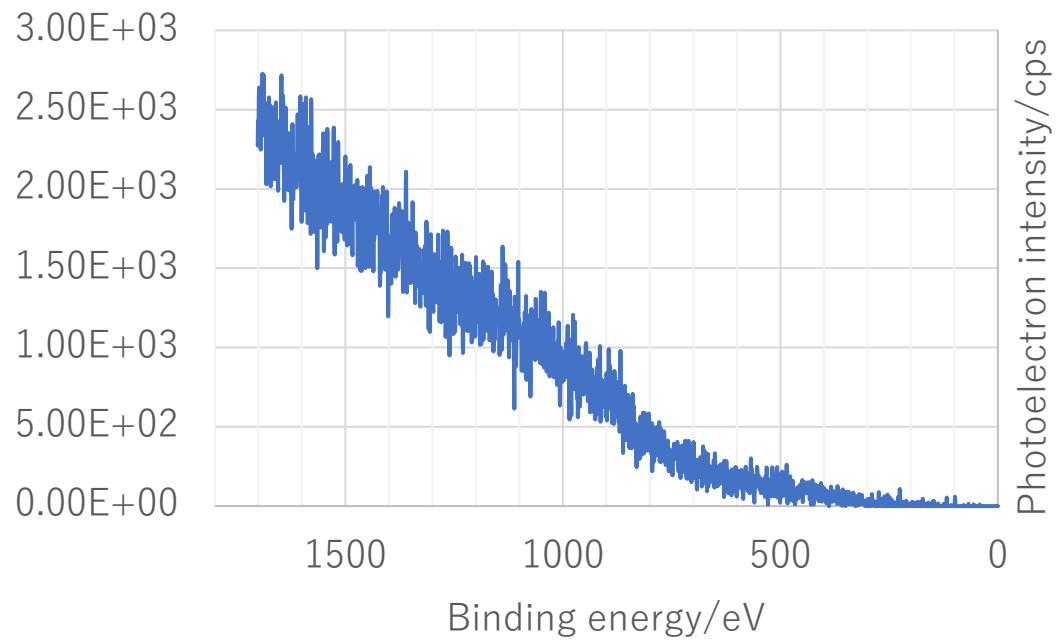


蒸着比較

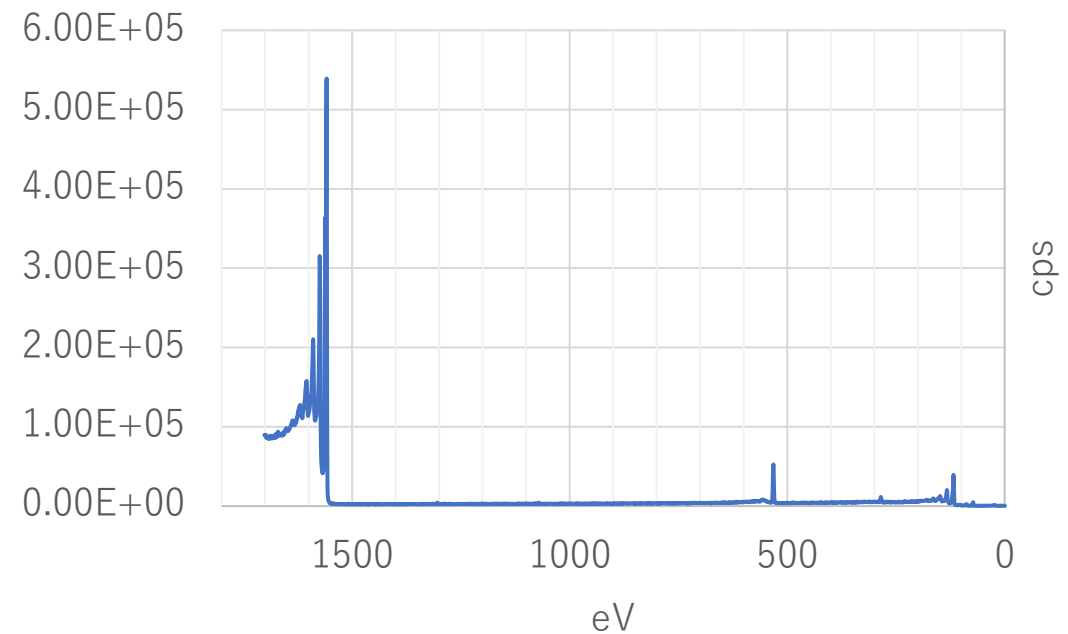
蒸着無しでは測定が厳しい

└ 蒸着無しのデータは軒並みピーク値がでたらめ

└ 正確な測定ができていない



HIZ_蒸着無し

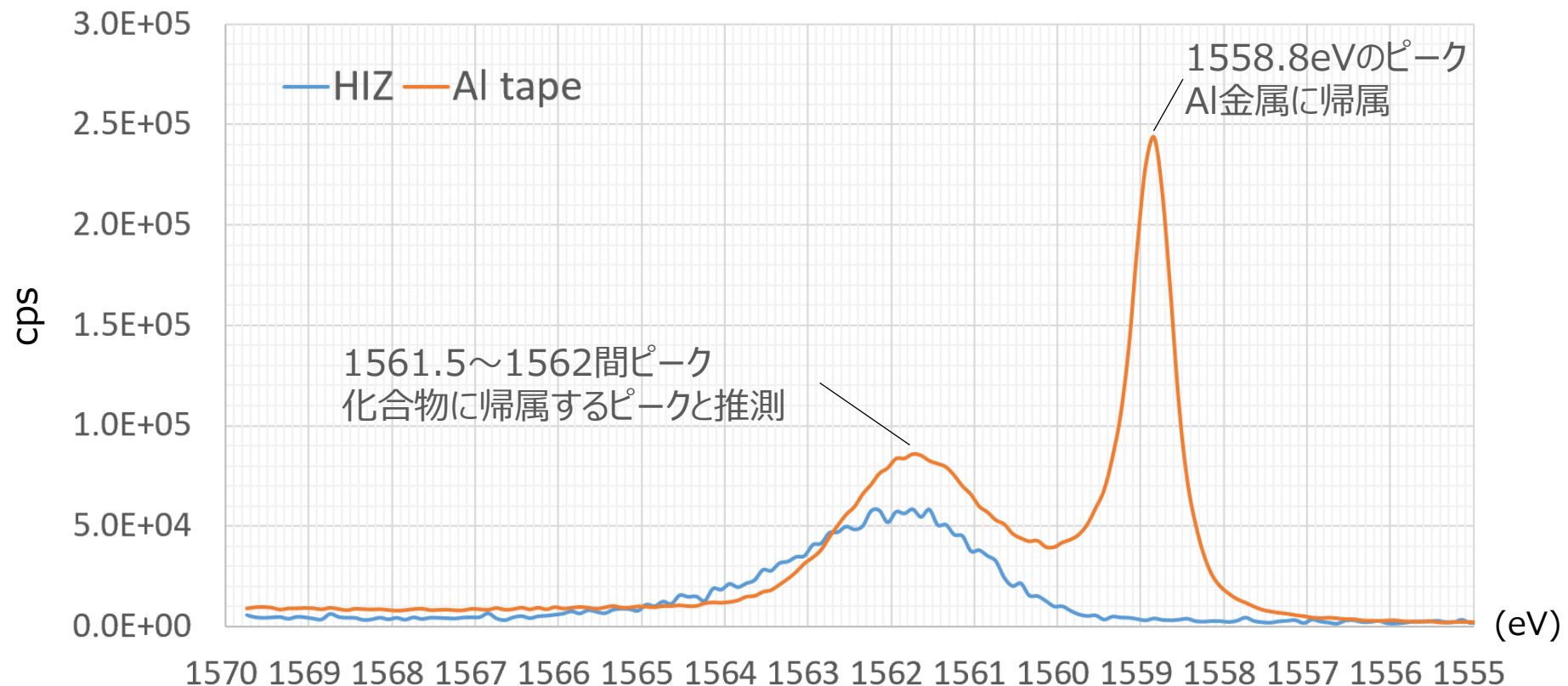


HIZ_蒸着有り

放射光施設による分析

Al/1s軌道の観察

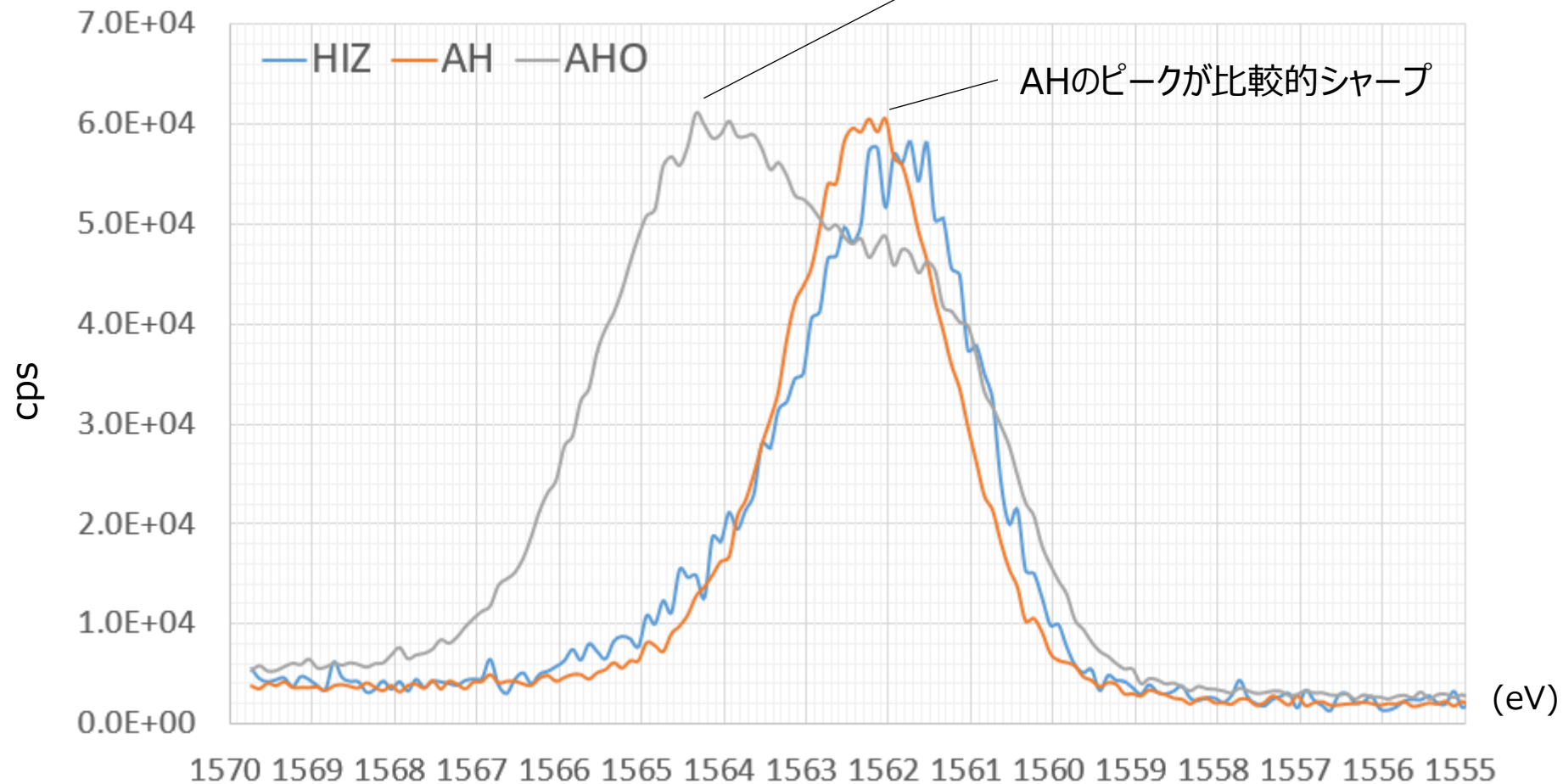
└ AlテープとHIZ（蒸着有）を比較



放射光施設による分析

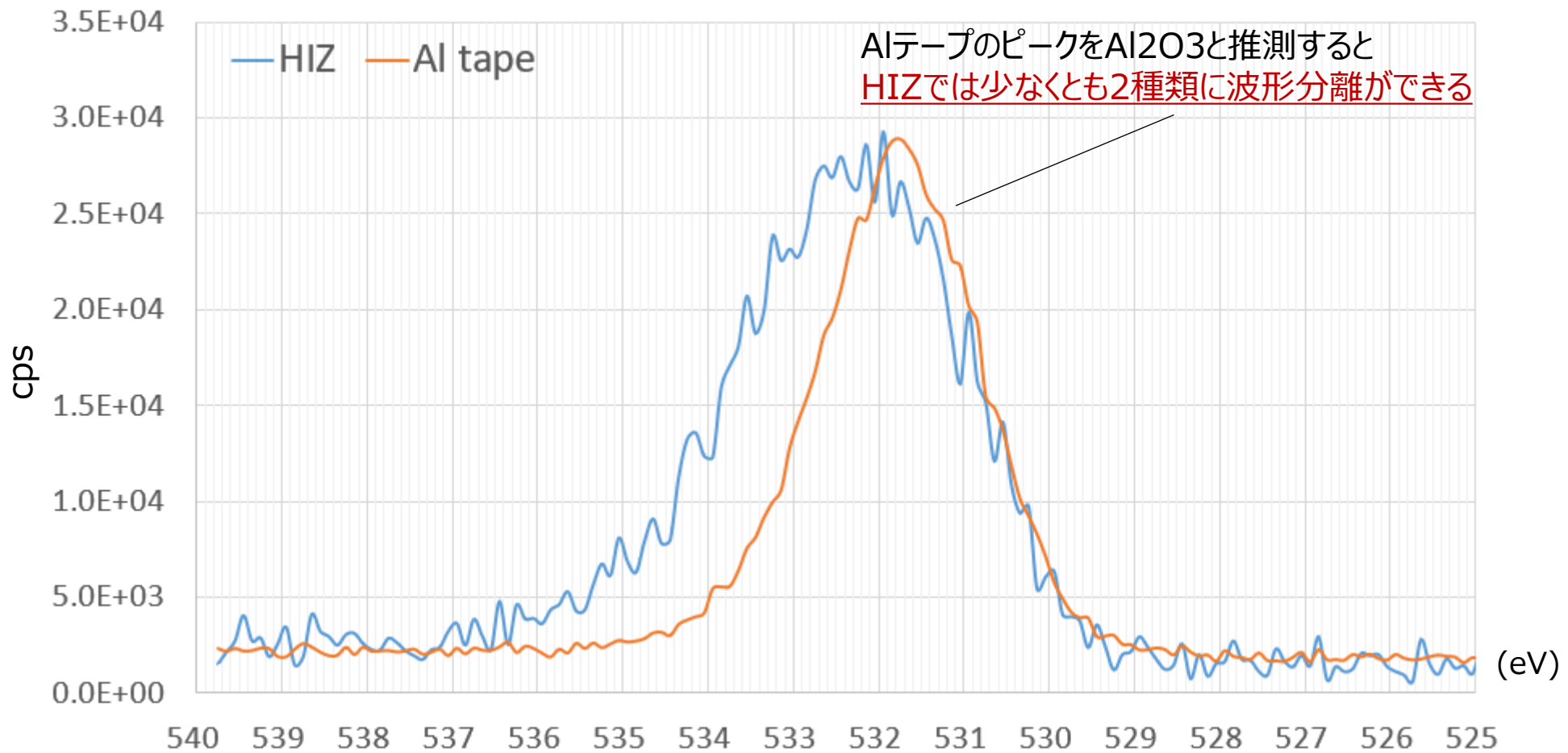
Al/1s軌道の各皮膜比較

AHOに特異なピークが見られる
少なくとも2本のピークがあると推測される



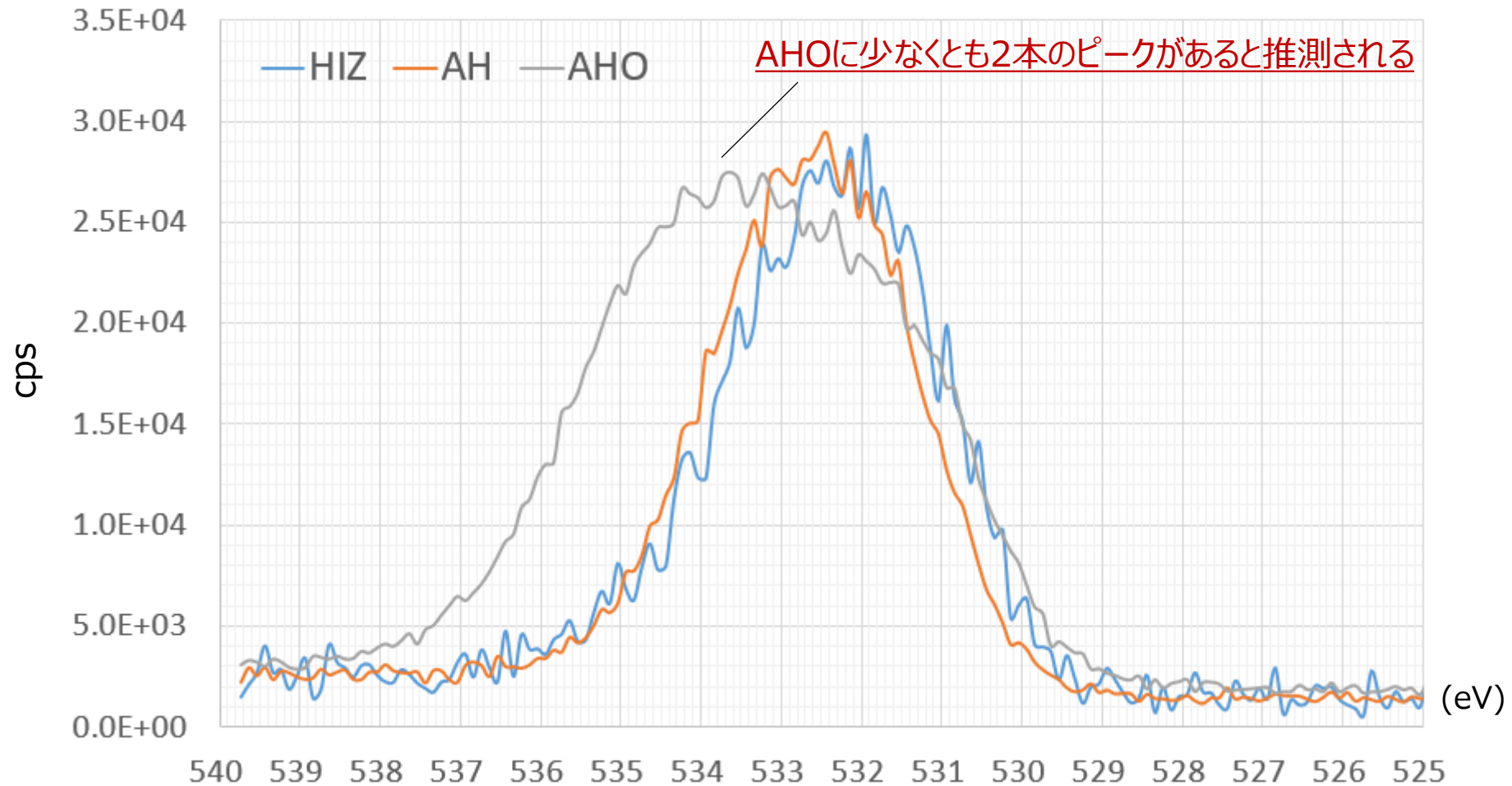
放射光施設による分析

O1s/軌道の観察_AlテープとHIZ(蒸着有)を比較



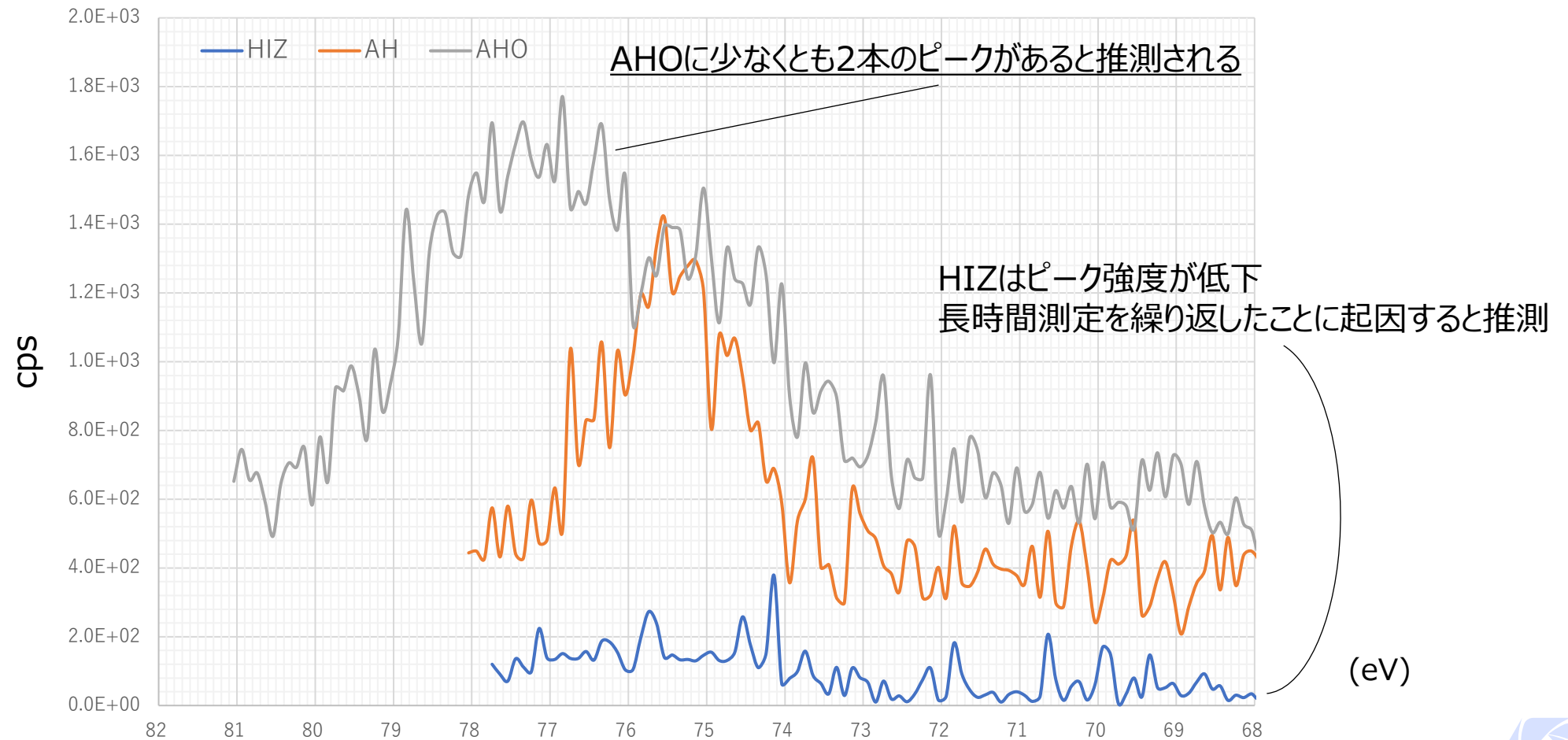
放射光施設による分析

O/1s軌道の各皮膜比較



放射光施設による分析

Al/2p軌道の各皮膜比較



分析比較

ラボ機とナノテラスのO1s測定比較

└ 宮城県産業技術総合センター【XPS】

— Arエッチングなし

— Arエッチングあり（5回）

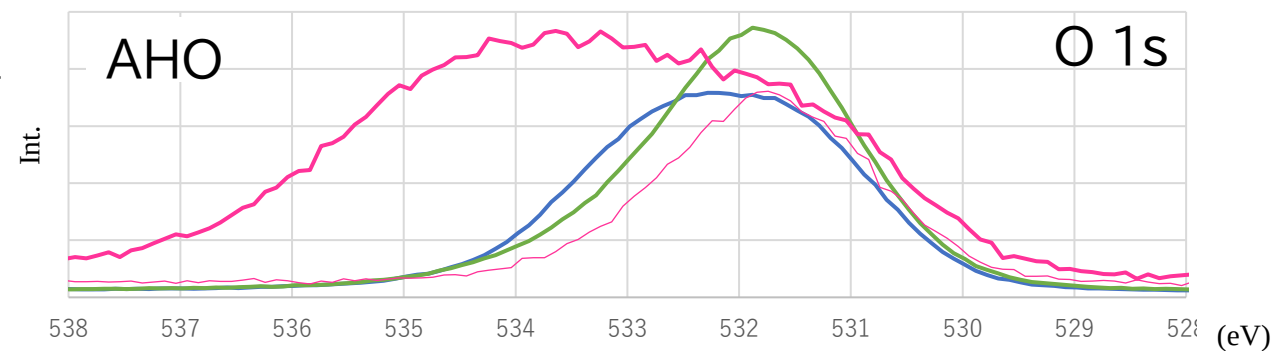
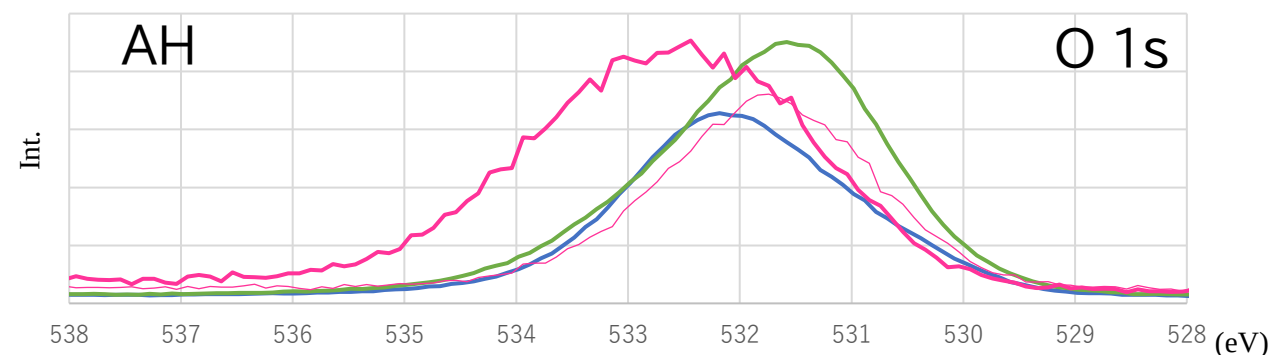
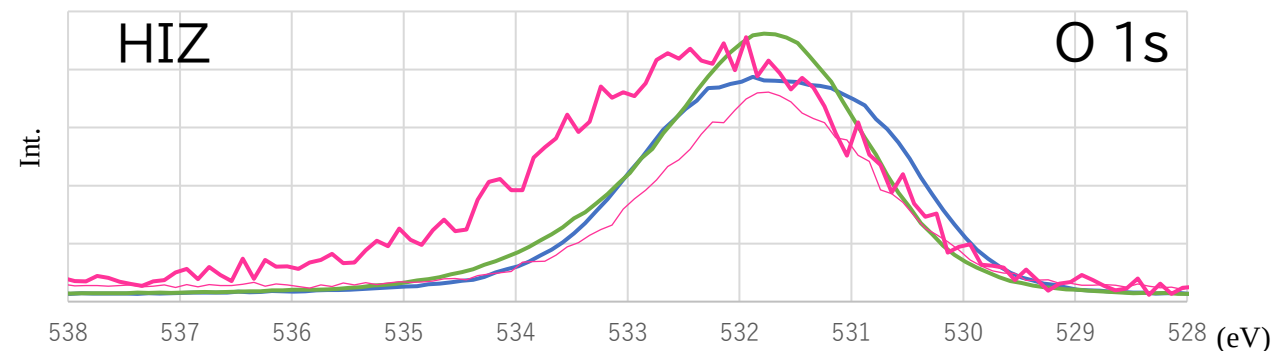
└ ナノテラスBL09U【HAXPES】

— 各試料（カーボン蒸着あり）

— Alテープ

XPSとの比較にてナノテラスの測定に顕著な差異が見られる

ナノテラスの利用によって新たな知見を得られた



考察

なぜAHOに特異なピークが見られたのか

└ 各試料の膜厚の差(電解時間の長さ)によるピークの変化？



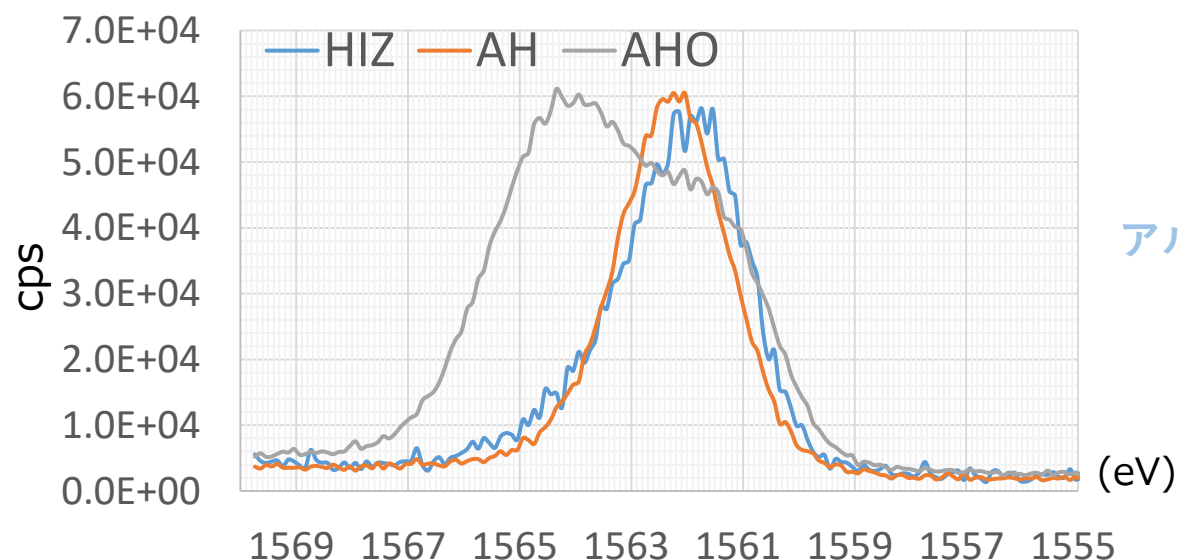
└ 電解後の活性時間の長さによるピークの変化？



今後の検証 1

AHOの他皮膜と異なったピークについて深堀りする

└ アルマイトの処理条件を変動させた試料を測定



アルマイト処理条件の変動

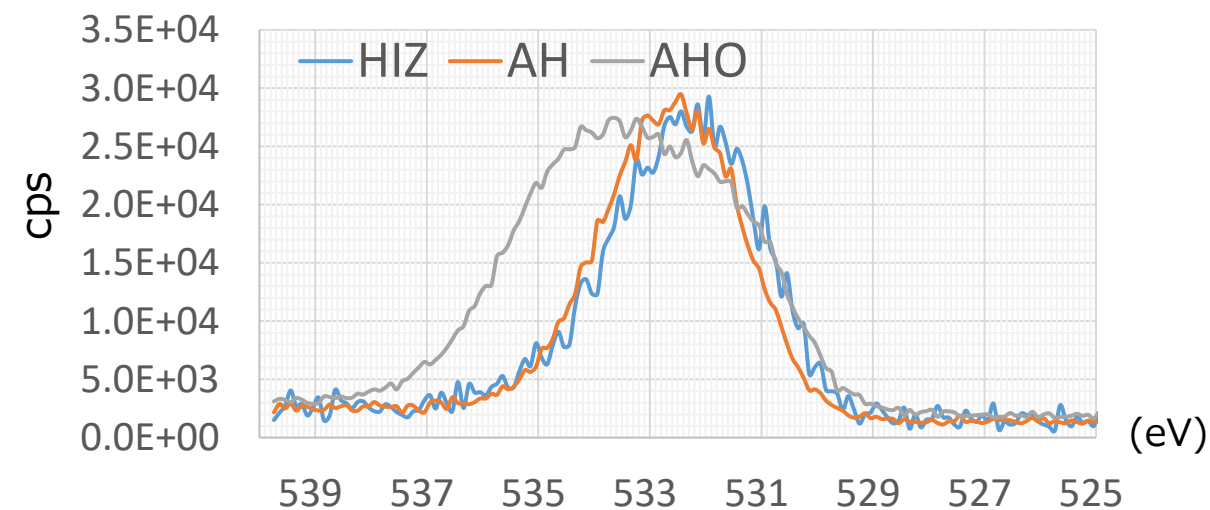
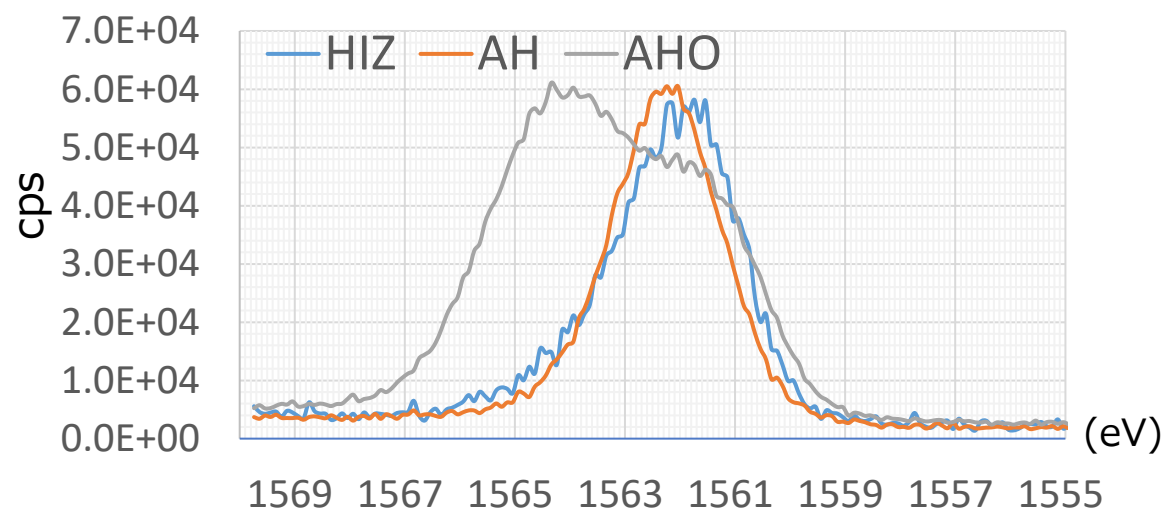


「ピークの変動に何に関わっているのか」を明らかにする

今後の検証 2

ピークに関する調査を行う

└ 標準試料（アルミナ・水酸化物等）や既知の試料を用いた検証



ピークの解明・ソフトを用いた波形分離の実施



ピークが皮膜のスペック値とどう関係しているのか？
傾向の調査からHIZの有意差の解明へ繋げる



測定院所感

放射光測定を通じた感触

- **測定序盤は試料の位置調整に苦悩**

- └ 試料内の光電子の強度が高い位置を、座標を指定して探す工程で時間を要した

- └ 余裕を持った測定計画を設定する

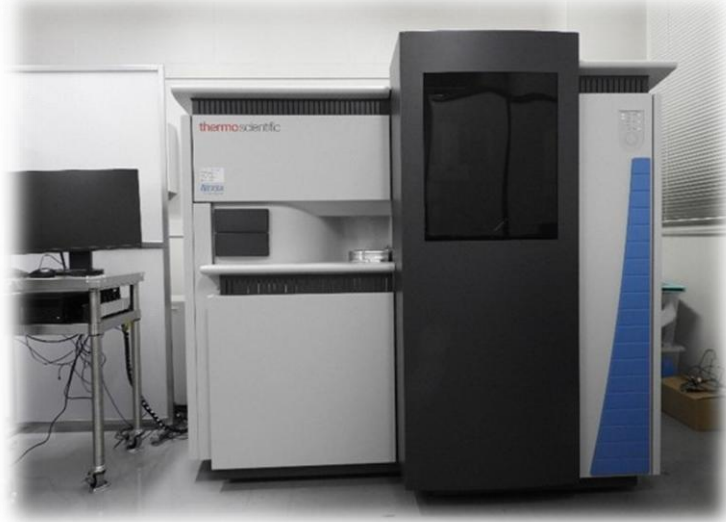
- └ Spring-8のHAXPES装置のマニュアルを参考に装置原理を理解しておく等の事前準備が推奨される

- **測定前の事前準備をぬかりなく**

- └ 安全に放射光施設を利用するために、放射線業務従事者申請や電離放射線健康診断等の測定前準備が必須

- └ 光化学イノベーションセンターHPより閲覧できる“ユーザー利用ガイド”やコアリションメンバーが閲覧可能な“コアリション利用ガイド”を事前に読み込むことでトラブルなく測定を行うことができる

分析を通してわかったこと



引用：X線光電子分光分析装置（XPS-Nexsa）
宮城県産業技術総合センター

ラボ機の測定で
見えなかったところ
違いが分からなかったところ

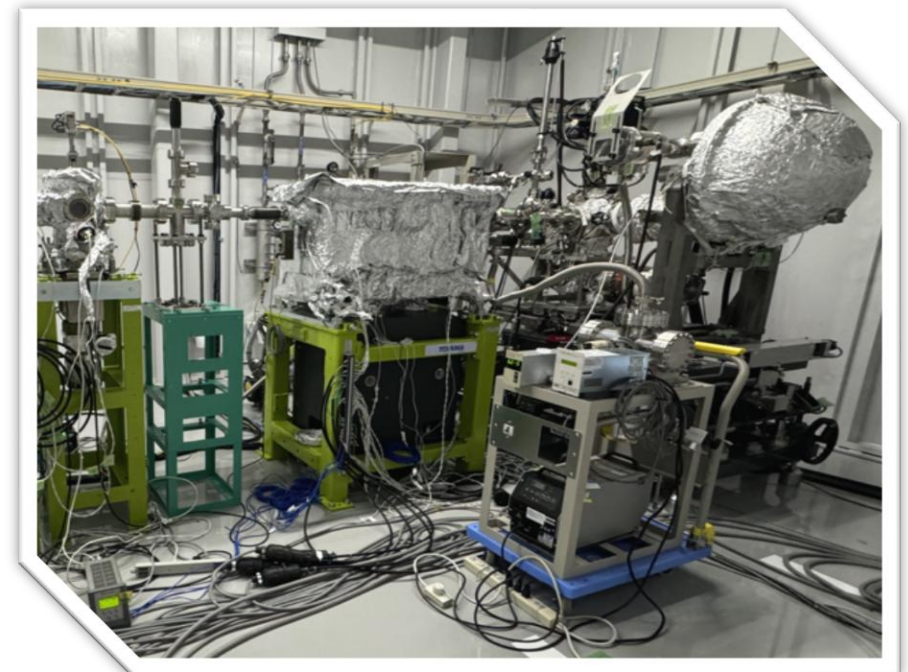
があっても…



放射光測定を経て

**新しく見えたところ
初めて違いが分かったところ**

という世界が見えてくる



謝辞

本研修の参加にあたり、ご協力いただいた以下の皆様へ、深く御礼申し上げます。

光科学イノベーションセンター

渡辺 義夫 様

八木 直人 様

小川 英之 様

小針 聡真 様

寒河江 勝俊 様

宮城県経済商工観光部

高橋 宏典 様

宮城県産業技術総合センター

伊藤 伸広 様

宮本 達也 様

伊藤 桂介 様

千葉 亮司 様

林 正博 様

千代窪 毅 様

佐久間 華織 様

※ご紹介は、順不同にて失礼致します。

The logo features a stylized blue circular emblem with six curved segments, resembling a camera shutter or a flower, positioned behind the company name.

IZUMI TECHNO

表面処理を通じて、人々の暮らしの心地よさに貢献する