

Title	プラズマ溶射法による静電吸着機能皮膜の創製に関す る研究
Author(s)	竹内,純一
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/56001
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

博士学位論文

プラズマ溶射法による静電吸着機能皮膜の 創製に関する研究

竹内純一

2015年11月

大阪大学大学院工学研究科

目 次

第1章	緒謠	à •••			•••	••				••	• •	•	•			•		• 1
1.	1	本研究	己の背景	と課	題・	•••	•••	••	••	•••		• •	•	•••	•••	•	•	• 1
1.	2	本研究	この目的	うと方	針・	•••	•••	•••	•••	•••		• •	•	•••	•••	• •	•	• 3
1.	3	プラフ	「マ溶射	拙の	特徴	と皮	膜裙	触・	•••	•••	•••	• •	• •	•	•••	•••	•	• 13
1.	4	本論文	この構成	ζ.	••	•••	•••	••	• •	•••	•••	•••	• •	•	•••	•••	•	• 22
		参考文	、献・	•••	•••	•	••	••	•••	••	•••	••	•••	•••	• •	•	•••	25
第2章	大気	ミ プラン	ベマ溶射	法に	よる	ジョ	ンセ	ン・	ラー	-ベッ	ックナ	」を						
	発現	する誘	電体膜	の開	発・	••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	• •	•	•••	•••	•	• 29
2.	1	緒言·		•••	••	•••	•••	•••	••	•••	•••	•••	• •	•	•••	•••	•	• 29
2.	2	大気ス	プラズ マ	溶射	法に	よる	$A1_2$	0 ₃ -Ti	.0 ₂₋ 系	皮膊	東の体	植	氐抗革	率評	価・	•••	•	• 30
	2.2	2.1	A1 ₂ 0 ₃ -	Ti0 ₂₋ ;	系溶	討皮)	膜の	体積	抵抗	率評	価方	法・	•••	•	•••	•••	•	• 30
	(1)溶射	材料・	••	••	••	•••	•••	• •	•••	•••	•••	• •	•	•••	•••	•	• 30
	(2	2) 溶射	条件・	••	••	•••	• •	•••	••	• •	•••	• •	• •	•	•••	•••	•	• 32
	(3	3)供詞	材・・	••	••	•••	•••	•••	• •	•••	•••	•••	• •	•	•••	•••	•	• 32
	(4	L) 体利	資抵抗率	财征	i方法	• •	•••	••	•••	•••	••	• •	• •	•	•••	•••	•	• 33
	2.2	2.2	A1 ₂ 0 ₃ -	TiO ₂ 3	系溶射	寸皮服	更の	体積	抵抗	率・	• •	• •	•	••	•••	•••	•	• 34
2.	3	大気フ	プラズマ	溶射	法に	よる	A1 ₂	0 ₃ -7.	5mas	s%Ti	0₂皮	腹の)静雷	፪ 吸	着力	•••	•	• 36
	2.3	8.1	A1 ₂ 0 ₃ -	7. 5ma	uss%T	i0₂≵	容射	皮膜	の静	電吸	着力	評価	方法	÷ •	•••	•••	•	• 36
4	2.3	3.2	A1 ₂ 0 ₃ -	7. 5ma	ass%T	`i0 ₂ `	容射	皮膜	の静	電吸	着力	•••	• •	•	•••	•••	•	• 38
2.	4	大気フ	゚゚゚ラズマ	溶射	法に	よる												
		A1 ₂ 0 ₃ -	7.5mas	s%Ti(D₂皮胆	莫の	静電	吸着	力変	動・	•••	•••	•••	•	•••	•••	•	• 40
	2.4	l. 1	A1 ₂ 0 ₃ -	7. 5ma	ass%T	`i0 ₂ `	容射	皮膜	の静	電吸	着力	変動	I評価	6方》	去・	•••	•	• 40
	2.4	4.2	A1 ₂ 0 ₃ -	7. 5ma	ass%T	`i0 ₂ `	容射	皮膜	の静	電吸	着力	変動		•	•••	•••	•	• 40
4	2.4	l. 3	A1 ₂ 0 ₃ -	7. 5ma	ass%T	`i0 ₂ }	容射	皮膜	の静	電吸	着力	と体	積担	€抗率	率の	関係	•	• 42

2.	5	大	気プ	゚ヲズ	マ溶	射法	まに	よ	る	A1	₂ 0	3 ^{-''}	7. {	ōma	ass	s%]	ſi()₂戌	₹膜	ĺΟ	構	造	お	よ	び	特	性	•	•	44
2	•	5.	1	A1 ₂ 0;	₃ −7. !	5mas	s%T	'i0	2 Å	字身	村皮	友胆	莫(の緒	沮約	饊栯	冓 近	書・	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	44
2	•	5.	2	A1 ₂ 0;	₃ −7. !	5mas	s%T	'i0	2 Å	容身	村皮	友胆	莫(の緒	早	晶梢	構造	書・	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	46
2	•	5.	3	A1 ₂ 0;	₃ −7. !	5mas	s%T	'i0	2 Å	容身	村月	友朋	萸0	の物	寺	生	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	48
	(1)	特性	測定	用供	試片	L •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	48
	(2)	機械	的特	性測	同定さ	ī法	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	49
	(3)	機械	的特	性・	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	51

(4)熱的特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 52
(5)熱的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 53
2. 6 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 54
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 55
第3章 減圧プラズマ溶射法によるジョンセン・ラーベック力を	
発現する誘電体膜の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 57
3.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 57
3.2 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃ーTiO₂₋系皮膜の体積抵抗率評価・・・・	• 58
3.2.1 Al₂0₃-TiO₂-系溶射皮膜の体積抵抗率評価方法・・・・・・・・	• 58
(1)溶射材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 58
(2)溶射条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 58
(3)体積抵抗率測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 59
3.2.2 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃−Ti0₂系皮膜の体積抵抗率・・・	• 60
3.3 減 圧プラズマ溶射法による Al ₂ 0₃−7.5mass%Ti0₂皮膜の	
体積抵抗率と静電吸着力の変動評価・・・・・・・・・・・・・・・・	• 66
3.3.1 体積抵抗率の変動評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・	• 66
3.3.2 体積抵抗率の変動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 66
3.3.3 静電吸着力の変動評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・	• 68
3.3.4 静電吸着力の変動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 69
3. 4 ジョンセン・ラーベック力を発現する誘電体膜の諸特性・・・・・・	• 70
3.4.1 減圧プラズマ溶射法による	
Al ₂ O ₃ -7.5mass%TiO ₂ 皮膜の断面構造評価・・・・・・・・・	• 70
(1)Al ₂ 0₃−7.5mass%Ti0₂溶射皮膜の断面構造評価方法・・・・・・・・	• 70
(2)Al ₂ 0 ₃ -7.5mass%TiO ₂ 溶射皮膜の断面構造・・・・・・・・・・・・	• 71
3.4.2 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃−Ti0₂系皮膜の電気的特性評価・	• 72
(1)体積抵抗率の電圧依存性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・	• 72
(2)体積抵抗率の電圧依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 72
(3)比誘電率の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 74
(4)比誘電率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 75
3.4.3 減圧プラズマ溶射法による	
$A1_20_3$ -7.5 $mass$ % $Ti0_2皮膜の残留吸着力除去応答特性評価・・・・$	• 77
(1)残留吸着特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 77
(2)残留吸着特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 78
3.5 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 80
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 82

第4章 プラズマ溶射法によるクーロン力を発現する誘電体膜の開発・・・・・・8	5
4.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8	5
4.2 プラズマ溶射法による Al ₂ 0 ₃ 皮膜の電気特性評価・・・・・・・・・8	6
4.2.1 Al203溶射皮膜の電気的特性評価方法・・・・・・・・・・8	6
(1)溶射材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8	6
(2)溶射条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8	8
(3) 電気的特性評価用供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・8	9
(4)体積抵抗率の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8	9
(5)比誘電率の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8	9
(6)絶縁破壊電圧の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	0
4.2.2 Al_2O_3 溶射皮膜の電気的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0
(1)体積抵抗率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	0
(2)比誘電率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	2
(3)絶縁破壊電圧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	3
4.3 プラズマ溶射法による Al203皮膜の諸特性評価 ・・・・・・・・・ 9	5
4.3.1 Al203溶射皮膜の諸特性評価方法 ・・・・・・・・・・・ 9	6
(1)特性評価用供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	6
(2)機械的特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	8
(3)熱的特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9	9
4.3.2 Al ₂ O ₃ 溶射皮膜の特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・10	0
(1)機械的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10	0
(2)熱的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
4.4 プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の摩耗特性評価・・・・・・・・・ 10	9
4.4.1 Al_2O_3 溶射皮膜の摩耗特性評価方法・・・・・・・・・・・・ 10	9
(1)供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10	9
(2) 摺動摩耗試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11	0
(3)ブラスト・エロージョン試験方法・・・・・・・・・・・・・・・11	1
(4)プラズマ・エロージョン試験方法・・・・・・・・・・・・・・・11	2
4.4.2 Al_2O_3 溶射皮膜の摩耗特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・11	4
(1)摺動摩耗特性およびブラスト・エロージョン特性・・・・・・・・11	4
(2)プラズマ・エロージョン特性・・・・・・・・・・・・・・・・・11	6
4.5 プラズマ溶射法による Al ₂ 0 ₃ 皮膜の静電吸着特性評価・・・・・・・・11	7
4.5.1 静電吸着力測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11	7
(1) 供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11	7
(2) 静電吸着力測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11	9
4.5.2 静電吸着力・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12	0

4.6 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 125
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・127
第5章 プラズマ溶射法によるクーロン力を発現する誘電体膜の構造評価・・・・131
5.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・131
5.2 プラズマ溶射法による Al ₂ 0 ₃ 皮膜の断面マクロ組織・・・・・・・・132
5.2.1 Al ₂ 0 ₃ 溶射膜の断面マクロ組織観察方法・・・・・・・・・・・132
5.2.2 A1 ₂ 0 ₃ 溶射膜の断面マクロ組織・・・・・・・・・・・・・・134
5.3 プラズマ溶射法による A1203皮膜の断面ミクロ組織・・・・・・・・139
5.3.1 Al ₂ 0 ₃ 溶射膜の断面ミクロ組織観察方法・・・・・・・・・・・139
5.3.2 Al ₂ 0 ₃ 溶射膜の断面ミクロ組織・・・・・・・・・・・・・・140
5.4 ナノインデンテーション法による Al $_2$ 0_3 溶射膜の微小機械的特性評価・149
5. 4. 1 縦弾性係数,微小硬さ評価方法・・・・・・・・・・・・ 149
5.4.2 縦弾性係数,微小硬さ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・150
5.5 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 155
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・157
第6章 溶射法による誘電体膜の静電チャックへの応用・・・・・・・・・・・159
6.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・159
6.2 静電チャックの工業的利用用途と背景・・・・・・・・・・・・・159
6.3 ジョンセン・ラーベック力を発現する溶射皮膜の応用・・・・・・・161
6.4 クーロン力を発現する溶射皮膜の応用・・・・・・・・・・・・・・・・162
6.5 クーロン力を発現する溶射皮膜の大型基板への応用・・・・・・・・・164
6.6 結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・165
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・166
第7章 総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・173
本論文に関する業績一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・174
査読付き原著論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・174
査読付き国際会議論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・174
本論文に関する研究発表報告・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・175
本論文に関する日本国特許・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・175
本論文に関する国外特許・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・175

第1章 緒論

1.1 本研究の背景と課題

近年,日常生活で不可欠となっている,パーソナルコンピュータや携帯電話機などを作 動する半導体や,その情報を表示するフラットパネル・ディスプレイ(以下, FPDと記す) は様々な工程により生産され、その中には真空環境で処理する製造装置がある^{1),2}.その生 産工程において, 微細な電気回路を形成するエッチング装置(以下, エッチャーと記す) や 化学的蒸着(CVD)装置,物理的蒸着(PVD)装置などの処理容器中には,真空中で静電吸着 力を利用して,電気回路の基板であるシリコンウエハ(以下,ウエハと記す)やガラスを固 定するための静電吸着部材(以下,静電チャックと記す)が配設されている^{3),4)}.また,静 電チャックはそれらの基板の固定のみならず、プラズマ発生用の高周波電源を投入する下 部電極としても利用されるため重要な部品である.そのため,昨今の電気回路の高集積化 に伴う精密微細加工に対応するため,これらの基板の位置決め精度の向上や,基板の温度 制御の安定性は然ることながら,耐久性も強く要求されている ⁵⁾.1990 年代以前は,基板の 吸着固定操作には、気圧差を利用した真空チャックと、機械的なクランプ方式が採用され ていた⁶⁾.しかし真空チャックは,減圧下では圧力差が小さいため吸着効果が少ないうえ, 微小な歪が発生する.また,クランプ方式では,装置が複雑となるうえ,保守点検に多くの 時間を要する,ウエハやガラスの大型化に伴い外周部を固定するのみでは基板を十分に押 えきれないなどの欠点が指摘されていた^{3),7)}.静電チャックはこれらの問題点を解決し,半 導体や FPD の品質向上及び生産コストの低減に貢献することが知られるようになり,益々 その適用分野は拡大される傾向にある 5,8 . そのため, 種々の静電チャックの開発の研究 がなされてきた^{9),10)}.

まず,本研究の開発主題である静電チャックの原理について述べる.静電チャックの模 式構造を Fig.1-1 に示して説明する. 基板(例えばアルミニウム合金)の表面に誘電体膜を 配し、その基板と被吸着体(ウエハやガラス)との間に直流電圧を印加することにより、 静電吸着力を発現させて固定するものである ^{7,11)}.静電チャックにおいて重要な役割を果 たす誘電体膜としては、従来から、高分子系樹脂、アルミナ、窒化アルミニウムなどの焼結 セラミックスなどが知られている^{3),12)}.これらの誘電体膜を使った静電チャックは,主に アルミ製基板上に誘電体層として,ポリイミドシートなどの高分子系樹脂や,酸化物,窒化 物等のセラミック板が、樹脂製接着剤により接着された構造となっている.しかし、前者の 樹脂は半導体加工製品加工時の処理温度の影響を受けやすいうえ,傷が入り易く寿命が短 いという課題がある¹³⁾.一方,後者のセラミック板を接着したタイプの静電チャックはセ ラミック板を製作する歩留まりが低く高価である^{14),15)}, 面積が 1m²を超える大型 FPD 用ガ ラスのサイズのセラミック板製作が技術的に困難である¹⁶⁾,アルミ基板上に樹脂系の接着 剤で接着するため,熱伝導性に問題がある,実際に半導体製造プロセスで使用した際,環境 に存在するプラズマガスに暴露され,接着剤が損傷を受け寿命が短いなど多くの課題があ る¹⁷⁾. さらに, ウエハ基板や, テレビの大型化需要に伴い FPD のガラス基板が大型化するこ とから、それらに対応できる静電チャックの開発は不可欠である^{18),19)}.



Fig.1-1 Schematic illustration of electrostatic chuck.

1.2 本研究の目的と方針

前述した背景のもとで,静電チャックの課題を解決する目的で,金属基板上(例えばアル ミニウム合金)へ静電吸着能を発現する誘電体膜を直接形成できる技術を検討する.すな わち,セラミック誘電体膜を接着剤なしで直接基板上へ形成することができ,かつ大型 FPD サイズへの施工ができる技術の確立を目的として研究を進める.これにより,静電チャッ クの傷防止と接着剤劣化の課題排除による延命化,熱伝導性の向上,そして寸法制限の解 消ができる.そこで,誘電体膜の形成に,セラミック材料の選択の自由度が大きく,接着剤 を要せず金属基板に直接成膜が可能であり,施工上基板の大きさに制限を受けない表面処 理法として溶射法を検討する.研究を始めるに当たり,溶射現象を正確に理解しておく必 要があるため,その概要について述べる. 溶射法は,金属やセラミックスなどの材料を高温のガス炎やプラズマ環境中に投入し, 溶融または半溶融状態の微粒子として基材表面に吹き付けて皮膜を形成させる表面改質 技術である.溶射成膜現象を模式化するとFig.1-2に示す通りである.金属,セラミックス, ガラス,プラスチックスなど安定した溶融現象を伴う物質を熱源により加熱溶融させ,そ れらの微粒子が高速度で飛行し,基板表面に衝突することで皮膜が積層形成される²⁰⁾.

一方, 基材との付着は主として機械的な結合(投錨効果)に依存しており, その付着強度は 5~180MPa 程度である²¹⁾. そのため, 溶射に先立ち基材表面はブラスト処理によって粗面化される. ブラスト処理は, 圧縮空気の流れの中に研削材として Al₂0₃粒子や SiC 粒子を投入して加速し, 基材の表面に衝突させ研削して粗面化するものである.

また,溶射熱源の種類や条件は,溶射飛行粒子の被爆温度,滞留時間,雰囲気ガス成分と の接触時間,さらに基材表面への衝突エネルギー,急冷凝固速度などに関与するため,溶射 皮膜の物理化学的性質に大きな影響を与える.そのため,溶射方法と材料を含む溶射条件 の選定は,研究するにあたって極めて重要である.このような現象に対して定量的解析が 行なわれ,研究されている^{22),23)}.例えば,溶射皮膜は急冷過程を経ているため,非平衡状態 にあり,これらの現象を証明する幾つかの調査結果が報告されている.すなわち,皮膜中へ の非晶質成分の含有²⁴⁾, $\alpha - Al_2O_3$ 材料の溶射による $\gamma - Al_2O_3$ への相変化²⁵⁾, Y₂O₃安定化 ZrO₂材料の溶射による正方晶への変態²⁶⁾などが報告されている.このような現象を踏まえ て研究を進める必要がある.

また, 昨今, 高性能溶射装置や各種溶射材料の開発に加えて, 溶射環境の制御や溶射ロボ ットなどの周辺設備の目覚しい発達により, 皮膜品質の安定化と同時に高機能皮膜の形成 が可能となっている. また, 溶射皮膜への高精度加工技術の応用によって, より一層の表面 機能が付与されるため, 溶射法は高付加価値表面改質技術として広く産業界で利用されて いる^{27)~33)}. 例えば, 電気絶縁膜としての利用例は, 高速鉄道用の絶縁車軸受け³⁴⁾やコロナ 放電ロール³⁵⁾などに多く利用されている. しかしながら, 溶射法により形成した, 誘電体膜

を利用した静電吸着能に関連する研究事例はほとんど見当たらず,新たに見識を得る必要 がある.



Fig.1-2 Schematic diagram of thermal spraying process²⁰.

次に、溶射法の種類を選定するにあたり、最も重要な熱源について理解しておく必要が あるため、熱源について述べる、溶射法の種類を熱源別に整理すると Fig.1-3 に示す通りで ある、熱源は可燃性ガス(含液体)と電気に大別され、前者は主として炭化水素と酸素によ る燃焼エネルギーを利用し、後者は電気アークエネルギーや Ar, He, H₂などのガスプラズマ 熱源によるエネルギーなどを利用するものである³⁶⁾.本研究では、高融点のセラミックス 材料を誘電体膜として形成することが目的であるため、Fig.1-3 に黄色のマークで識別した ガスプラズマを熱源としたプラズマ溶射法(Plasma spraying)が適していると考えられ る.また、プラズマ溶射法は他の成膜ドライプロセスである化学的蒸着法(CVD)や物理的 蒸着法(PVD)などに比べて、比較的厚い膜(100~1500 µ m)を必要とする場合に最適であ り、しかも、それらが比較的簡単に、高い成膜速度で形成できるという利点がある.また、大 気中の溶射加工では、CVDや PVD などの反応容器を必要としないため基板寸法に制限がな く、工業的規模で大量生産できる特徴を有している.

さらに、プラズマ溶射法は、溶射環境で分類すると、Fig.1-3 に青色のマークで識別した ように、大気圧中で実施する大気プラズマ溶射法(<u>Atmospheric Plasma Spraying</u>以下, APS と記す)と雰囲気調整した減圧容器内で実施する減圧プラズマ溶射法(<u>Low pressure</u> <u>Plasma Spraying</u>以下, LPS と記す)に大別される.それぞれの方法による溶射皮膜には異 なった特徴があるため、各々区別して研究を実施する.それぞれの溶射法の特徴について は次項で詳細に述べる.



Fig.1-3 Classification of thermal spraying process³⁶⁾.

次いで,研究を進めるにあたり2番目に重要な溶射材料について述べる.溶射法は各種の 金属,セラミックス,それらの混ざったサーメットなどの甚だしく物性値の異なる材質を成 膜できるうえ,材料形状として粉末,線材,棒状などの形態でも使用可能である.このように 成膜材料の選択自由度が大きく,材料が保有する機能を表面皮膜として利用できる.本研究 では,材料成分の配合比を可変し易い利点から材料形状は粉末を選定する.材料成分につい ては,既に実用されている焼結セラミックスの静電チャックで使われている,Al₂O₃-TiO₂系 を選定する.材料成分比を可変できるため,実用できる TiO₂配合量を評価する.

さらにここでは,静電チャックの原理について説明し,その誘電体膜の開発方針につい て述べる.初めに静電チャックの構造について説明する.静電チャックの構造は誘電体層 中の電極の形状により単極型と双極型の2通りに分類することが出来ると井口らにより 報告されている³⁰. Fig.1-4 (a),(b)にそれぞれの構造の模式図を示す.図中,グレイに着色し た誘電体層の中に電極が埋設された構造となっている.第1の方法 (a) が単極型と呼ば れる方式であり,電極を誘電体層の内部に一つだけ埋設するものである.これは誘電体層 の中に埋め込む電極形状が単純形状で良いこと,金属製の基板そのものを電極とする構造 にできるメリットがある.一方,第2の方法 (b) は双極型と呼ばれる方式で,誘電体層内 部に正負の電圧を印加するための一対の電極を埋設した構造になっている.この方法は, 構造が複雑でさらに電極間同士の絶縁を確保することが必要であるなど技術的な問題が 多い.しかし, (a)の単極では被吸着体 (ここではウエハ) から接地するために,黄色で図 示したプラズマを介して回路形成を行なうため,プラズマ発生前には吸着できない.それ に対し, (b)の双極ではプラズマの有無に係わらずいつでも吸着,脱着が可能であるメリ ットがある.そこで,本研究では,電極構造が単純であり,製作しやすいうえ,基板そのも のを電極とできる利点から単極型の静電チャック構造での開発を行う.



Fig.1-4 Basic construction of mono-pole type (a) and bi-pole type (b) electrostatic chucks³⁾.

次に利用する静電吸着力の種類について説明する.静電吸着力は**Fig.1-5**, **Fig.1-6**に示す ように Coulomb 力(以下, クーロン力と記す)と Johnsen-Rahbeck 力³⁷⁾(以下, ジョンセ ン・ラーベック力と記す)の2種類に分類される^{7),8)}. 図は誘電体層の中に電極が埋設さ れた例である. クーロン力型の静電吸着力は誘電体を容量とするコンデンサを形成して, 電極と被吸着体間に逆極性の電荷を誘起させ, 正電荷, 負電荷の符号の異なる電荷同士の 引きあう力により, 静電吸着力(いわゆるクーロン力)を得るものである. 静電チャック として実用する際には, 誘電体には常温で体積抵抗率 ρ が 10¹³ Ω cm 以上の高抵抗の絶縁特 性を有する誘電体膜を使用する⁴⁾. クーロン力 F_c は(1-1)式で表わされる.

$$F_c = \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{V}{d}\right)^2 \tag{1-1}$$

ここで *ε* は誘電体膜の誘電率, *V* は印加電圧, *d* は誘電体膜の厚さ(埋設された電極から 誘電体表層までの距離)である.

溶射皮膜を誘電体膜として利用する際には,電気的特性は材料の固有の物性で決まって しまうため,体積抵抗率 ρ と比誘電率 ε ,を十分把握しておく必要がある.また,(1-1)式に見る ように,大きなクーロン力を発生させるためには,薄膜で高電圧を印加できることが必要と なる.そのため体積抵抗率 ρ の高い皮膜開発が要求される.一方,ジョンセン・ラーベック力 型の静電吸着力Fは,上記クーロン力 F_c に加え,誘電体膜を介し微小な電流を誘電体表層に 流し,被吸着体と誘電体膜の界面の小さなギャップ部分を帯電分極させ,その正電荷と負電 荷が引き合うことで発生するジョンセン・ラーベック力 F_{JR} を合わせて得られる.一般的に は,この静電吸着力Fのことをジョンセン・ラーベック力と総称される.そのジョンセン・ ラーベック力型静電吸着力Fは (1-2)式で表わされる^{37),38)}.

$$F = \alpha F_c + \beta F_{JR} = \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E} \left(\frac{V}{d}\right)^2 + \frac{1}{2} \beta \mathcal{E} \left(\frac{V}{g}\right)^2$$
(1-2)

ここで, *F* は静電吸着力, *F_c* はクーロン力, *F_{JR}* は本来のジョンセン・ラーベック力, *a*, *β* は係数, *E* は誘電率, *V* は印加電圧, *d* は誘電体膜の厚み, *g* は界面のギャップである. 実用的 にジョンセン・ラーベック力を静電チャックとして適用する際, 誘電体として, 体積抵抗率 ρ が 10¹⁰~10¹² Ω cm 領域の半導体膜が好適とされている ^{33),40)}これらの 2 つの静電吸着力は, 誘電体膜の体積抵抗率により発生する領域が異なっており, 一般にクーロン力は高抵抗の 領域で, ジョンセン・ラーベック力は低抵抗の領域で支配的である. 中抵抗では, 両方の力 が発生すると報告されている ⁴¹⁾. そのため, ジョンセン・ラーベック力は低い印加電圧で高 い吸着力を発現させることができ, ガラスのような電気伝導率の小さい物体も把持できる とされている ⁴²⁾. そこで, ジョンセン・ラーベック力を利用した静電チャックの誘電体膜を 開発する際には, 体積抵抗率 ρ と誘電率 *E* の把握が重要となる.



Fig.1-5 Schematic illustration of principle Coulomb's force.



Fig.1-6 Schematic illustration of principle Johnsen-Rahbek's force.

以下に静電チャック向け誘電体膜の開発方針を述べる.過去に溶射皮膜を静電チャック の誘電体膜として実用化した報告例は少なく,高電圧を印加した場合の絶縁破壊が懸念さ れるため、低電圧で静電吸着力が得られるジョンセン・ラーベック力型の誘電体膜をプラ ズマ溶射法により形成する方針で研究を進める. すなわち, 体積抵抗率ho が $10^{10} \sim 10^{12} \Omega$ cm の誘電体膜の形成を試みる. 電極構造は, 既に静電チャックの概要説明で述べたように, 単 極の静電チャック開発とする. 溶射材料は, 既に焼結セラミックを使った静電チャックで 実用利用されている Al₂0₃-TiO₂系セラミックスを検討する ⁴³⁾. 過去に溶射皮膜の体積抵抗 率に関して報告された事例は少なく⁴⁴⁾, APS と LPS により形成した, 誘電体膜の体積抵抗率 と溶射材料成分の関係を明らかにする.また,溶射法による誘電体膜の電気的特性,機械的 特性を評価し,静電チャックへの適合性判断ための諸特性を取得する.さらに静電吸着力 と残留吸着力除去応答性を評価し,適正な溶射手法の検討を行う.次いで,クーロン力を発 現する高抵抗の誘電体膜をプラズマ溶射法で形成する方針で研究を進める.目的は、残留 吸着力除去応答性に優れた,利便性のよい静電チャックの開発を行うことである. 材料と して Al₀0 を選定し,2 種類のプラズマ溶射法により形成した,誘電体膜の電気的特性を比 較し,静電チャックとして好適な溶射法の検討を行う.検討するにあたり,それらの皮膜の 種々の機械的特性,熱的特性,摩耗特性,静電吸着特性などを明らかにして,判断材料とす る.また,それらの特性を支配する因子を,マクロ的溶射皮膜構造および,ミクロ的溶射皮 膜構造,微小機械的特性の評価から明らかにする.

1.3.プラズマ溶射法の特徴と皮膜特性

本研究では、全般につきプラズマ溶射法が関与するため、あらかじめ、その特徴と期待さ れる皮膜特性について述べる. Table 1-1 は、産業界で広く採用されている溶射法の特徴と その皮膜特性をまとめた例である⁴⁵⁾.フレーム溶射法や電気アーク溶射法は、比較的熱源 が低温、粒子速度(Velocity)が低速度であるのに対しプラズマ溶射法は、熱源が高温、粒 子速度は高速度であることが特徴である. 表からわかるように、セラミックスを産業界で 採用されているのはフレーム溶射法と APS、LPS であることがわかる. その中で、熱源温度 は APS が高く、高融点材料の溶射には好適である特徴がある. 一方、粒子速度の高い LPS に より形成された皮膜は気孔率が低く、絶縁抵抗性の高い緻密な溶射膜の形成が期待でき る. APS と LPS のそれぞれの特徴を以下に詳細に述べ、それを基に、有効な手法の選定に役 立てる.

Itam	Heat	source	Velocity	Canazina	Thermal sprayed coatings					
Spraying method	Туре	Temperature (K)	m•s ⁻¹	materials	Bonding strength (MPa)	Porosity (%)				
Arc spraying	Electric	2500-5000	50-100	Carbon steel Stainless steel Non-iron metal	20-50	5-20				
Flame spraying	Combustion flame	2000-2200	50-100	Metal Oxide ceramics	20-50	5-20				
High velocity flame spraying (HVOF)	Combustion flame	2000-2300	300-500	Metal Carbide cermet	>100	0.1-5				
Self flax alloy flame spraying	Combustion flame	2000-2200	50-100	Ni based alloy Co based alloy	>100	<1				
Atmospheric plasma spraying (APS)	Electric	5000-8000	150-200	Metal Ceramics Carbide cermet	20-70	1-20				
Low pressure plasma spraying (LPS)	Electric	3500-4000	200-250	Metal Ceramics Carbide cermet	>100	0.1-3				

Table 1-1 A kind of thermal spraying processes and those characteristics⁴⁵⁾.

初めに, APS の特徴を述べる. 分子状のガスを高温状態にすると原子に解離し, さらにエ ネルギーを付加すると電子を放出する解離現象を生じる. この状態をプラズマと呼び, 高 エネルギーを保有する有用な熱源として応用される. このようなプラズマジェットを熱源 とした溶射方法をプラズマ溶射法と分類しており(JIS H8200)汎用的に大気雰囲気で利 用されるために, 大気プラズマ溶射法(APS)と総称され次のような特徴を有している⁴⁶⁾.

- (1)エネルギー密度が高い熱源であるため、高融点金属やセラミックスの溶射が容易であり、材料選択の自由度が大きく、体積抵抗率を可変した皮膜形成が期待できる.
- (2) プラズマジェットの熱源温度が高く(5,000~8,000K)で、その中に供給される溶射 材料を容易に溶融することができ、高強度で高密度の皮膜が得られ、高絶縁膜の形 成が期待できる.
- (3)大出力化が容易で,単位時間当たりの溶射量を大きくでき,作業性に優れるため,経済的な静電チャックの生産が期待できる.
- (4) 基材の大きさに制限がなく,容易に大型の対象物へのコーティングが可能であ

り, FPD 用大型ガラスの静電チャックの誘電体膜の形成への適合性が期待できる. 以上の特徴を基に, APS を第一の手法として研究を進める.

次に,本研究で利用する APS 設備の概要を述べる.プラズマ溶射ガンの断面構造を Fig.1-7 に示す.作動ガスとして用いるアルゴンガスと水素ガスは陽極(Nozzle)と陰極 (Electrode)の間に発生させたアークによって電気エネルギーが与えられ、フレームコア 部では数万 K の超高温になると共に、部分的にプラズマ化される.そのため、ガンボディー が熱で破損することの無い様に冷却水を利用した精密な水冷構造になっている.そこで、 断熱膨張による急激な体積増に伴い高速度のプラズマジェット流が発生する.そこに、粉 末供給チューブを介し溶射材料を投入して瞬間的に溶融し、基材に衝突させて皮膜を形成 させる原理である⁴⁷⁾.そのため、今回検討するセラミックス材を十分に溶融させ、電気絶縁 に好適な緻密な皮膜を得ることが可能である.また、溶射材料粉末をプラズマフレーム中 に投入する方法は外部投入方式である.粉末がガン内部で閉塞するリスクが低く,粉末の 連続した安定供給ができる利点があり,大型サイズの静電チャックへの適用は有利である と考えた.



Fig.1-7 Cross-sectional illustration of atmospheric plasma spraying gun used in this study²⁹⁾.

APS装置の中核は前述の溶射ガンであるが,全体のシステムは Fig.1-8 に示すような構成 となっている²⁹⁾.マスフローメータを利用したガス流量と電流をコンピュータ制御するコ ントローラ(図中真ん中)と電源(図中左下),溶射ガンの冷却ユニット(図中下赤色にマ ーキング),そして粉末供給装置(図中右上)から構成されている.制御は 2%の誤差内で 制御されており,静電チャックのような精密部品を,安定した品質で再現良く生産するた めには有効な設備と考えた.試験に先立ち,溶射条件を最適化する必要があるが,本研究で は先行研究において知見を得た溶射条件を使用する⁴⁸⁾.特に,最近は溶射中の粒子温度と 粒子速度をモニター可能となっており,最適化のための研究やそれを品質管理に利用して いる事例が報告されている⁴⁹⁾.電源(図中左下)は溶射ガンに電気エネルギーを供給する もので 40kW 級を使用する.粉末の供給装置(図中右上)は,粉末を溶射ガンへアルゴンガ スによる気流搬送で安定供給する設備で,溶射皮膜の均一性を維持するために重要な役割 を担うものである.



 $\label{eq:Fig.1-8} {\bf Fig.1-8} {\bf \ Schematic illustration of plasma spraying system used in this study}^{29)}.$

一方,本研究で検討する第2の方法である,LPS 装置の特徴について述べる.装置のシス テムの模式図を Fig.1-9 に示す.基本的には,前述した APS 装置に,雰囲気制御可能な真空容 器(チャンバー)を加えたものである.水冷構造となっている真空容器は,溶射ガンを備え たロボットおよび被溶射体の設置台を内蔵する一方,被溶射体の寸法,形状,さらに減圧環 境中における溶射プラズマフレームの伸長現象を十分に考慮した大きさである.材料粉末 供給装置は,真空容器と同圧力になるように接続されている.溶射時は事前に 10⁻³hPa 以下 に空気を排気後,不活性ガスであるヘリウムガスを所定の圧力まで置換し,溶射を行うた めに,無酸化雰囲気での加工が可能である.しかしながら,LPS 装置の外観を Fig.1-10 に示 すが,この真空容器の大きさは内径 1.7m で奥行 2m の大きさであり,加工可能な被加工物の 大きさは平板で 500mm×500mm である.そのため FPD サイズへの大型の静電チャックへの適 合性は難しい短所があることを理解したうえで研究を進める.



Fig.1-9 Schematic illustration of low pressure plasma spraying equipment²⁹.



Fig.1-10 View of low pressure plasma spraying equipment (LPS).

LPS における最大の特徴は、プラズマ・ジェットフレームの性状にある⁵⁰⁾.

Fig.1-11 は大気中と減圧中におけるプラズマ・ジェットフレームの長さを示したものである. APS のフレーム長さが短いのに比較し, LPS のフレームは, はなはだしく伸長している. このフレーム形状の相違はプラズマジェットの速度および温度などの物理的性質にも明瞭に関連している. すなわち, 減圧雰囲気中ではプラズマジェットの最高温度は低いものの, 輻射損失が減少するため温度差は少なく, しかもフレームが長く伸びると共に, ジェットの速度が増大する特徴がある. そのため, LPS で形成される皮膜には, 次に示すようなAPS では得にくい特徴が期待できる ⁵¹⁾.

- (1) 溶射中の飛行粒子が高速度であるため,気孔率の低い緻密な皮膜の形成が可能であり,高抵抗の絶縁膜の形成が期待できる.
- (2) 雰囲気制御できるので,大気中の湿度の影響や酸素の影響を受けない,化学成分変質 度の少ない皮膜の形成が可能であり,安定した電気特性が期待できる.
- (3) 粒子速度が高いため,衝突エネルギーが高く,高い粒子間結合力が期待でき,硬質, 耐摩耗性に優れた皮膜の形成が可能である.

しかしながら,LPS は Fig.1-10 に示す真空チャンバー内での施工となるために,加工サ イズに制限を受ける制約がある.そこで,これらの特徴を有効に活用し,半導体製造装置用 サイズの静電チャックへ適用する誘電体膜の形成を検討する必要がある.



Edge of plasma spray gun nozzle

Fig.1-11 Comparison of plasma jet flame between atmospheric plasma spraying (a) and low pressure plasma spraying (b) ⁵¹⁾.

1. 4 本論文の構成

本論文はプラズマ溶射法により,静電チャックに適用するための誘電体膜の創製を目的 に行なった実験結果を纏めたものであり,その構成は以下の通りである.

第1章は、緒論であり、本研究の背景と課題について述べる.静電チャックの課題解決 を目的として、溶射法適用の検討を行う.そのため、検討する静電チャックの原理とプラズ マ溶射法について論じ、研究の開発方針を記述している.

第2章では、低電圧で静電吸着力(ジョンセン・ラーベック力)を発現する誘電体膜を APS により形成するための溶射材料に、Al₂0₃・TiO₂系の粉末を検討し、その TiO₂の配合量 と体積抵抗率の関係を明らかにしている.また、その溶射皮膜の静電吸着力を評価してい る.さらに、静電吸着力の変動を評価し、その変動要因を究明している.また、溶射皮膜の組 織構造と基礎的な電気的特性と機械的特性、および熱的特性を明らかにし、静電チャック への適合性判断材料を取得している.

第3章では、LPSによる静電吸着力(ジョンセン・ラーベック力)を発現できる誘電体 膜の形成を検討している. APS の課題を改善し,安定した静電吸着を発現できることを明 らかとしている.また,静電吸着力とその残留吸着特性を焼結セラミックス製静電チャッ クと比較検討し,その性能差を明らかにしている.その結果,残留吸着特性は課題を見出 している.溶射皮膜構造と基礎的な電気物性を明らかにし,静電チャックへの適合性判断 材料を取得している.

第4章では,プラズマ溶射法でクーロン力を発生する誘電体膜の形成を検討している. APS と LPS により形成した, Al₂O₃ (酸化アルミニウム)皮膜の電気的特性と熱的特性,静電 吸着特性を比較し,大きな有意差がないことを明らかにしている.大局的には,製品の大き さに制限を受けない観点から APS が好ましいという結論を見出している.しかしながら, 局所的には溶射皮膜の粒子間結合力に係る機械的特性の,縦弾性係数や曲げ強さ,皮膜硬 さ,破壊強さ,耐摩耗特性に関しては, LPS 皮膜の優位性を明らかとしている. 第5章では,第4章でAPS と LPS により形成した, A1₂0₃溶射膜の電気的特性, 熱的特性 に優位差がなかった反面, 粒子間結合力に係る特性では有意差が生じたその支配要因を明 らかにする目的で, それぞれの皮膜のマクロ断面組織構造を銅めっき法により評価する. また, ミクロ断面組織構造を電界放射型走査電子顕微鏡と後方散乱電子回折法により評価 する. さらにナノインデンテーション法を用い微小機械的特性を評価する. そこで得られ た知見について述べている.

第6章では、本研究の成果から応用開発された静電チャックの工業的背景とその製品事 例の一端を説明している.

第7章は,第2章から第6章で得られた成果の総括である.

次ページの Fig.1-12 に研究の流れについてのフロー図を示す.



参考文献

- 1) 和田木哲哉,横山貴子,奥村勝弥,徹底解析半導体装置産業,工業調査会発行,(2008/11), pp.12-13.
- 2) 林義孝,"半導体製造装置及び液晶パネル製造装置における排気系,"プラズマ・核融合 学会誌,Vol.71,No.10,(1995/10),pp.1002-1010.
- 3) 井口忠士, 立川俊洋, 茅本隆司, "静電吸着装置の材料と方式," Journal of the vacuum society of Japan, Vol.45, No.8, (2002), pp.633-636.
- 4) 渡部俊也,"静電気の半導体製造分野への応用,"静電気学会誌,23,4, (1999), pp.180-184.
- 5) P.Singer, "Electrostatic Chucks in Wafer Processing," Semiconductor International, Vol.18, No.4, (1995), pp.57-64.
- 6) "静電チャック(1990 年~現在),"セラミックス, Vol.43, No.7, (2008), pp.585-587.
- 7) 清水孝,"静電チャックのスパッタリングプロセスへの応用,"真空, Vol. 45, No.8, (2002),pp.643-646.
- J.Field, "Electrostatic wafer clamping for next-generation manufacturing," Solid State Technology, Vol.37, No.9, (1994), pp.91-98.
- 9) 北林徹夫,"ガラス基板用静電チャック,"真空, Vol.45, No.8, (2002), pp.637-642.
- 10)前平謙,不破耕,湯山純平,鈴木茂美,建野範昭,北林徹夫,米澤順治,"ガラス静電チャックの開発,"第41回真空に関する連合講演会予稿集,(2002),p.23.
- 11) 渡部俊也,"セラミック静電チャックの特性と応用,"応用機械工学,Vol.30,No.5, (1989/05),pp.128-133.
- 12) 玉川孝一,"静電吸着付ホットプレートのスパッタプロセスへの応用,"真空, Vol.45,No.8, (2002),pp.647-652.
- D.R.Wright,L.Chen,P.Fedorlin,K.Forbes, "Manufacturing issues of electrostatic chucks," Journal of Vacuum Science Technology,B13(4),(1995),pp.1910-1916.
- J.Arami,I.Hasegawa,S.Kubota,T.Nozawa,K.Okumura, "Electrostatic chuck having a multilayer structure for attracting an object," European Patent Application, No.486,966(B1), (1995/07/05).
- 15) M.Nakasuji,H.Shimizu,"Low voltage and high speed operating electrostatic wafer chuck," Journal of Vacuum Science Technology, Vol.10,(1992),p.3573.
- 16) "先進セラミックスの作り方と使い方,"日刊工業新聞社,(独)日本学術振興会高温セ ラミック材料第124委員会(編),(2005),p.38.
- 17)野沢利久,"基板保持機構およびその製造方法,基板処理装置,"特許公報,特許第 4219927 号,(2009/02/04).
- 18) 古賀直樹,"フラットパネルディスプレイとセラミックス 液晶パネル製造装置用大型 セラミック部材について," セラミックス,Vol.43,No.6,(2008/06/01),pp.468-472.

- 19) 森本淳一,"大型 LCD 向け ODF 技術がほぼ熟成 中小型パネル生産に同技術を転用か," Electron ジャーナル,No.144,(2006/03/15),pp.66-67.
- 20) 大森明, 中平晃, "最新の溶射技術の動向,"表面技術, Vol.59, No.8, (2008), pp.484-489.
- 21) 蓮井淳,溶射工学,養賢堂発行, (1969), p.55.
- R.Elsing,O.Knotek and U.Balting, "The influence of spraying parameters, substrate materials and coating materials on the temperature curve in coatings during thermal spraying,"
 Proceedings of 12th International Conference On Thermal Spraying, Vol.2, London,(1989), pp.133-143.
- 23) 荒田吉明,大森明,李長久,"アルミナ溶射皮膜の構造と物性,"高温学会誌,Vol.14, No.5,(1988), pp.220-226.
- 24) 長坂秀雄,"溶射加工技術の現状と将来,"溶接技術別冊, Vol.35, (1987), p36-41.
- 25) N.Iwamoto, Y.Makino and Y.Arata, "Crystallographical considerations on sprayed alumina," Proceedings of 9th International Thermal Spray Conference, Hague, May 19-23th, (1980), pp.306-309.
- 26) 清興至,河村信彦,茅野永伯, "ZrO₂系溶射皮膜の熱膨張特性,"日本溶射協会第45回学 術講演大会講演論文集,(1986),pp.18-22.
- 27) 原田良夫,"最近の溶射技術の動向と適用例,"日本材料学会腐食防食部門委員会第140 回例会資料,Vol.26,No.140,(1987),pp.1-18.
- 28) K.Tani, H.Nakahira, "Status of Thermal Spray Technology in Japan," Journal of Thermal Spray Technology, Vol.1, (1992) ,pp.333-339.
- 29) 原田良夫,"最近の溶射技術と適用製品,"日本金属学会会報,Vol.31,No.5, (1992), pp.413-421.
- 30) 岡隆,"鉄鋼分野における溶射の応用,"高温学会誌,Vol.12,Supplement, (1995), pp.230-234.
- 31) 三船法行,"ヤンキードライヤーへの溶射技術の適用とその効果,"紙パルプ技術タイムス,Vol.35,No.4, (1992), pp.7-12.
- 32) 岡田郁生,小熊英隆,妻鹿雅彦,鳥越泰治,"最新の加工・製造技術 産業用ガスタービン における製造技術開発,"日本ガスタービン学会誌,Vol.42,No.5,(2014),pp.390-395.
- 33) トーカロ株式会社,"真空装置,"真空,Vol.52,No.12,(2009),pp.648-651.
- 34) 今野勝廣,小滝賢司,村井隆司,岡田裕司,三宅康夫,岡田克己, "電蝕防止用絶縁転がり軸 受,"特許公報,特許第 5025190 号,(2012/09/12).
- 35) 原田良夫,谷和美,小林和也, "高分子フィルム等シート材のコロナ放電処理用ロールおよびその製造方法,"特許公報,特許第 2981177 号,(1999/11/22).
- 36) H-D.Steffens, H-M.Hoehle and E.Ertuerk, "Low pressure plasma spraying of reactive materials," Thin Solid Films, Vol.73, No1 ,(1980), pp.19-29.

- 37) A.Johnsen and K.Rahbek, "A physical phenomenon and its applications to telegraphy, telephony, etc.," I.E.E. Journal, Vol.61,No.320, (1923), pp.713-725.
- 38) 渡部俊也,北林徹夫,藤本正之,中山千秋,"セラミック静電チャックの吸着力,"静電気学 会講演論文集, (1988.10), pp.311-314.
- 39) S.Kanno,T.Usui, "Generation mechanism of residual clamping force in a bipolar electrostatic chuck," Journal of Vacuum Society, Vol.21, (2003), pp.2371-2377.
- L.D.Hartsough, "Electrostatic wafer holdings," Solid State Technology, Vol.35, No.1, (1986), pp.187-190.
- 41) 久保田芳宏,"静電チャックとその応用(特集 大口径ウエハのための次世代加工技術),"電子材料,Vol.36,No.7, 1996年7月号別冊, (1996),p.2.
- 42) 小田哲治,"静電気基礎現象-静電チャックとの関係,"真空,Vol.45,No.8, (2002), pp.626-632.
- 43) T.Watanabe, T.Kitabayashi, C.Nakayama, "Relationship between Electrical Resistivity and Electrostatic Force of Alumina Electrostatic Chuck," Japanese Journal of Applied Physics, Vol.32,(1993),pp.864-871.
- D.Matejka,B.Benko,E.Javorsky,J.Gorler, "Dielektrische Eigenschaffen von plasmagespritzten Keramikschichten der Werkstoffe Al₂O₃ + TiO₂ und ZrSiO₄", Schweißtechnik, Vol.35, No.11, Berlin, (1985), pp.500-502.
- 45) 原田良夫,"溶射技術の最新動向,"表面技術, Vol.49, No.6, (1998), pp. 565-571.
- 46) 原田良夫,岡隆, "溶射技術の実際(2)プラズマ溶射," 溶接学会誌, Vol.62, No.6, (1993), pp.415-418.
- 47) 武田博光,セラミックコーティング,日刊工業新聞社発行,(1988),p.183.
- 48) A.Kanno,J.Takeuchi,H.Sugiura,"Influences on characteristics of Al₂O₃ coating caused by deviated spray conditions and its control," Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2004, Osaka,May 10-12th,(2004),pp.243-248.
- 49) A. Kanno, J. Takeuchi, H. Sugiura, "Investigation of relationship between spray parameters and Al₂O₃ coating properties controlled by online monitoring system," Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2005, Basel, Switzerland, May 2nd-4th, (2005), pp.424-429.
- 50) H.D.Steffens and E.Ertuerk, "Low pressure plasma spraying of titanium," Titanium Science Technology, Vol.2, (1985), pp.979-986.
- 51) 原田良夫,"減圧プラズマ溶射法とその皮膜特性,"月刊ジェイテック,Vol.6,No.5, (1990),pp.79-87.

第2章 大気プラズマ溶射法によるジョンセン・ラーベック力を発現する誘電体膜の開発

2.1 緒言

半導体や FPD 製品の製造装置において, ウエハやガラスを真空処理容器内で正確に固定 するために, 高性能の静電チャックが不可欠になっている^{1),2),3)}. 緒論で述べたように, 従 来の焼結セラミックスを誘電膜とした静電チャックは樹脂接着剤で接着するため熱伝導 が悪いうえ, 使用環境下での接着剤の劣化が問題となっている^{4),5)}. また, 焼結セラミック スでは加工が困難な, 昨今の FPD 用大型ガラスの大きさに対応できる加工技術が求められ ている⁶⁾. これらの課題を解決する技術開発をする目的で, 溶射法によるセラミック誘電体 膜の創製を検討する. すなわち, セラミック誘電体を, 直接基板へプラズマ溶射することで 熱伝達向上と耐久性を改善し, 且つ, 基板の大きさに制限を受けない加工技術を検証する 方針で研究に着手した.

本章では、研究方針に基づき、ジョンセン・ラーベックカ⁷¹と総称される静電吸着機能を 有する誘電体膜形成を大気プラズマ溶射法(以下, APS と記す)で検討する. その理由は前 述のように、APS は溶融温度, 粒子速度共にセラミックスの形成に好適で, 材料選択の自由 度があり、汎用性があるためである⁸⁰. 渡部らは静電チャックの開発に於いて, A1₂0₃に TiO₂ を添加した焼結セラミックスを実用化している⁹⁰. この材料系はTiO₂量を変え誘電膜の電 気抵抗値を連続的に制御できるとしている¹⁰⁰. それを基に, 溶射材料は, A1₂0₃に TiO₂を添加 した材料系を検討する. ここでは, A1₂0₃粉末に TiO₂粉末の配合量を変えて添加し, APS によ り形成した皮膜の体積抵抗率と TiO₂ の配合量の関係を明らかにする. それを基に, 静電吸 着に好適な材料配合量を検討し, APS により形成した誘電体膜が、ジョンセン・ラーベック 力を発現できることを確認する. さらに, その溶射皮膜の静電吸着力変動を評価すると共 に, 皮膜構造と基本的な諸特性を評価し, 静電チャックへの適合性を検討する. 緒論で述べ たように, 各種産業分野への溶射法の応用は盛んにおこなわれているが、半導体分野での
適用の歴史は浅く,静電チャックへ溶射法を適用する際の判断材料を得ることが必要である.

2.2 大気プラズマ溶射法による Al₂0₃-TiO₂系皮膜の体積抵抗率評価

2.2.1 Al₂0₃-TiO₂-系溶射皮膜の体積抵抗率評価方法

(1) 溶射材料

溶射材料の成分,製法,特性について述べる.静電チャックに適用できる,ジョンセン・ラ ーベック力を発現する誘電体膜の体積抵抗率の領域は、利用する温度で、直流電圧を印加 時に 10¹⁰~10¹²Ω cm が適切であるとされている ¹¹⁾. この範囲の体積抵抗率が得られる溶射 材料の化学成分として,既に実用化されている焼結セラミックスでは,A1,0,-Ti0,-系材料が 有効と報告されている^{12),13)}. すなわち, 高絶縁体である Al₂0^{,14)}に導電体で高誘電体である Ti0,15)を配合し、半導体特性を得るものである.常温で、直流電圧印加時に溶射皮膜の体積 抵抗率が10¹⁰~10¹²Ωcmの領域に入るAl₂0₃-TiO₂₋系材料のTiO₂粉末の配合量を決定するた め, A1₂0₃粉末を主成分とし, これに TiO₂粉末を 2.5mass%, 5mass%, 7.5mass%の割合で添加し た 3 種類の Al₂0₃-TiO₂系材料を, 試験に供した. この Al₂O₃粉末は電融粉砕法で製造され, 純 度は,99.8mass%であり,粒度範囲は10-45μmで中心粒径は30μmである.TiO,粉末はルチ ル構造であり,純度 99.9%で粒度範囲が 2-3μm のものを用いた.機械的粒子複合化法にて A1₂0₃粉末と混合した.この方法は素材粒子に強い機械的エネルギーを加えてメカノケミカ ル反応を起こし、複合材料を形成する方法である.上記3種類の溶射材料と、比較として原 料の Al₂0。溶射材料を加え、4 種類の材料を試験に供した. Fig.2-1 に溶射材料の一例とし て, Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂溶射材料の性状を示す. 図中 (a) は粉末表面を観察した SEM 像であ る. 画像で白く明るく見える部分が TiO₂(ルチル)であり, 部分的に Al₂O₃に結合した形態 が認められる.図中 (b) は粉末の断面を観察した SEM 像である.図中灰色に見える大きな

粒子が Al₂O₃ の断面であり, 白く明るく見える TiO₂ が局所的に偏析し付着している形態が 認められる. すなわち, Al₂O₃粒子にTiO₂粒子が不均一に混合された溶射材料であることが わかる. これらの材料が溶融し, 溶射皮膜となった際の分布形態を評価し検討する.



Fig.2-1 Example for surface morphology (a) and cross-sectional micro structure (b) of Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ powder.

(2) 溶射条件

供試材への溶射条件について述べる. APS 装置は,前章で説明したエリコンメテコ社製 UNICOAT システム(Fig.1-8)および,エリコンメテコ社製 F4 型プラズマ溶射ガン(Fig.1-7) を用いた.溶射条件は先行研究で標準化したものを利用した¹⁶⁾.作動ガスはアルゴンと水 素を用い,電気出力は 42 kW に設定した.溶射材料粉末はアルゴンガス気流搬送で 30g/minの粉末供給量で溶射ガンへ供給した.また,溶射ガンはファナック社製6軸ロボッ トに搭載し,溶射距離は 120mm,基材との相対移動速度は 750mm/s,ピッチ(ロボットの移 動間隔)は 5mm の移動往復動作とし,目標膜厚に達するまで繰り返し操作した.

(3)供試材

供試材の作成方法について述べる.供試材は,**Fig.2-2**に示す直径 150mm,厚さ 20mm のア ルミニウム合金円板 (JIS A5052)を用い,表面をホワイトアルミナ研削材 (JIS WA#60) でブラスト前処理し,粗面化した.前項で説明した溶射条件で,それぞれの溶射材料をおよ そ 300 μ m 厚さに皮膜形成した後,同一条件で試験するため,膜厚が 250±10 μ m となるよう ダイヤモンド電着砥石で研磨仕上げ加工した.その表面粗さは算術平均粗さ $Ra = 0.2 \mu$ m とした.図に見るように,供試材形状は静電チャックを模し,外周に 5mm 幅で 5mm 深さの段 差を設けているが,延面放電を避けるため,その段差の部位にも同じ材料で皮膜をおよそ 300 μ m 成膜し,溶射のまま(アズコート)で試験に供した.

(4) 体積抵抗率評価方法

体積抵抗率の評価方法について述べる.供試材と測定設備の概要を Fig.2-2 に示す.供試 材の溶射膜表面の任意の部位にカーボン系の導電性ペースト(藤倉化成製ドータイト XA-910)を 20mm×20mm の範囲塗布し,常温乾燥後電極とした.図にみるように微少電流計 (アドバンテスト社製 R8340A)を接続した.溶射皮膜を介し電極とアルミ合金基板との間 に直流電圧 500V を印加し,大気中,298K,373K,473K,573K の所定温度で漏れ電流を測定し た.その時の電気抵抗*R*をオームの式から算出し,周知の電極面積*A*と溶射皮膜厚さ*d*から, 体積抵抗率 *ρ* を (2-1)式により求めた.測定は場所を変えて3回行い,平均を求めた.

$$\rho = R \frac{A}{d} \tag{2-1}$$

ここで、 ρ は体積抵抗率(Ω cm),A は電極面積(cm²),d は溶射皮膜厚さ(cm),R は電気抵抗(Ω)である.



Fig.2-2 Schematic diagram of test specimen and current meter wiring for measuring electric resistance *R*. Applied voltage was DC 500V.

2. 2. 2 Al₂0₃-TiO₂系溶射皮膜の体積抵抗率

APS により形成した, Al₂0₃-TiO₂系溶射皮膜の, 所定温度と体積抵抗率の関係を Fig.2-3 に 示す. 従来から温度依存性は反応速度論で整理されており⁹⁾, それに倣って, 温度の逆数と 溶射皮膜の体積抵抗率を, アレニウスプロットでグラフ化している. 図中, 横軸の上部には 説明し易いように実温度を記した. まず, 大気中, 常温での TiO₂ の配合量と体積抵抗率に 着目する. Al₂O₃単独の皮膜 (a) (Fig.2-3 参照)の体積抵抗率は 1.5×10^{14} Ω cm であり, ま た, Al₂O₃=2. 5mass%TiO₂ 皮膜 (b)では 1.1×10^{14} Ω cm で, 高抵抗で近似していることが認め られた. これはTiO₂を1. 3mass%添加した焼結 Al₂O₃ セラミックス⁹⁾ (c) とも同等である. こ れは,溶射皮膜では2. 5mass%のTiO₂量では半導体特性を示す程度の配合量でなく, 常温で は電気伝導に影響する配合量ではないと考察した. この体積抵抗率は 4.6×10^{12} Ω cm, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜 (d) では7.9×10¹¹ Ω cm となり, 導電材のTiO₂量を増加させると共 に体積抵抗率は低下し半導体となることが認められた. その結果, ジョンセン・ラーベッ ク力を発現する誘電膜の溶射材料は, 7. 5mass%TiO₂を混合したAl₂O₃が常温で適用可能領域 の体積抵抗率を有することがわかる.

次いで,温度と体積抵抗率の関係に着目する.後述2種類の皮膜(c),(d)は温度上昇と共に体積抵抗率は低下し,顕著な温度依存性が認められた. $A1_20_3$ -7.5mass%TiO₂皮膜(d)は473K以上になると目標とする $10^{10}\Omega$ cm よりも低い抵抗となった.一方, $A1_20_3$ -5mass%TiO₂皮膜(d) は(c) も同様に,常温での体積抵抗率は4.6× $10^{12}\Omega$ cmであるが,373Kにおいて $10^{11}\Omega$ cm領域に入ることが認められた.このことは,温度域により適正な材料成分があることを示唆している.TiO₂-5mass%皮膜(c)とTiO₂-7.5mass%の皮膜(d)では温度依存性の傾きはほぼ同じで,常温から373Kまでは抵抗の低下は緩やかであるが,373Kから変化は著しくなり,焼結セラミックス⁹に似た傾きとなった.これは,NTC半導体に現れる熱電効果¹⁷⁾であり,373Kを超えると真性半導体領域¹⁸⁾に入ることがわかる.すなわち,温度上昇により,価





- (a) Al₂O₃ coating
- (b) Al₂O₃-2.5mass%TiO₂ coating
- (c) Al₂O₃-5mass%TiO₂ coating
- (d) Al_2O_3 -7.5mass%TiO₂ coating
- (e) Bulk ceramics⁹⁾ (Reference)

電子帯から電子が伝導帯に励起されると価電子帯には電子の抜け穴(正孔)が残る.これ により,価電子帯の準位が満席ではなくなり,電場によって価電帯の電子が移動できるよ うになり電気伝導度が上がることで説明がつく¹⁷⁾.また,高抵抗の Al₂0₃ 皮膜(a) と Al₂0₃-2.5mass%TiO₂皮膜(b) は常温から 373K 付近までは温度依存性は認められず,体積抵 抗率は近似している.373K を超えると温度上昇に伴い体積抵抗率低下の差が認められる. これは,TiO₂の配合量が 2.5mass%では Al₂O₃ 皮膜の電気特性に影響を及ぼすほど均等に分 散しておらず,常温付近では Al₂O₃ と変わらない特性であると考察した.温度上昇に伴い TiO₂の半導体特性が関与して 373K から抵抗が下がったものと推察した. Al₂O₃は 473K 以上 で熱電効果により抵抗が低下すると考えられる.

以上の結果に基づき,常温で実用的なジョンセン・ラーベック力を発現する可能性のある溶射材料として,Al₂0₃-7.5mass%TiO₂粉末を選定し,実際に静電吸着力を評価する.

2.3. 大気プラズマ溶射法による Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力

前節では、APS により形成した、A1₂0₃-7.5mass%TiO₂ 皮膜は、常温でジョンセン・ラーベ ックカを発現できる体積抵抗率の領域にあることがわかった.しかしながら、実際に溶射 皮膜に電圧を印加して静電吸着力の発生を確認した事例は見当たらない.本節では、その 溶射皮膜の静電吸着力を引き剥し荷重を測定する方法で評価し、既に静電チャックに適用 されている焼結セラミックスが発現する静電吸着力と比較し、静電チャックへの適合性を 検討する.

2.3.1 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力評価方法

溶射皮膜の静電吸着力の評価方法について述べる.静電吸着力の測定方法は,渡部ら¹²⁾の引き上げ式手法を参考に検討した. Fig.2-4 に示す直径 150mm,厚さ 20mm のアルミニウム

合金(JIS A5052)円盤上へ、A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂粉末を用い、2.2.1項で説明した溶射 条件でおよそ 300 μ m 厚さに皮膜形成した.その後, 膜厚が 250±10 μ m となるようにダイヤ モンド電着砥石で研磨仕上げ加工し, 供試材とした.その表面粗さは算術平均粗さ Ra = 0.2 μ m とした.この供試材表面に直径 40mm, 厚さ 1.2mm の銅板 (無酸素銅)を設置し, 電極と した.その表面粗さはラップ加工により算術平均粗さ $Ra = 0.1 \mu$ m とした.平面, 平行度は ±0.01mm 以下とした.その銅板の中心から絶縁フックを介し, ワイヤーで, 引っ張り試験機 に接続した.Fig.2-4 に評価装置の配線を示す.常温,常圧で所定の直流電圧を 5 分間印加 し, 静電吸着させた直後に電源を切り, 即座に銅板を定常速度で引き上げ, その時の引き剥 がし荷重を測定した.その荷重を銅板の面積で除し, 静電吸着力 F とした. 試験の印加電圧 が 300V, 500V, 700V 時の吸着力 F をそれぞれ測定した. 測定は 5 回行いその平均値を求め た.



Fig.2-4 Schematic diagram of test specimen and measuring apparatus for electrostatic adsorption force.

2. 3. 2 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力

APSにより形成した、Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の静電吸着力を, **Fig.2-5**に示す.比較として、 実用されている Al₂0₃に TiO₂を 1. 3mass%添加し, 適切な温度で焼結して製作された, セラミ ックスが発現する静電吸着力を併記した⁹⁾. この焼結セラミックスの誘電体膜の厚さは溶 射膜より 50 μ m 厚い 300 μ m である. Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力は直流電圧 700V を印加時に 7. 2kPa である. これは半導体製造工程において実用されている焼結セラ ミックスの静電吸着力 5kPa と比べ, 十分な吸着力が発現できることが明らかとなった. 評 価した電圧の範囲内では, 静電吸着力は電圧と共に直線的な増加が認められる. この要因 は, 前節で明らかにしたように, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂溶射皮膜の体積抵抗率は常温で 10¹¹ Ωcm の半導体であり, 低電圧から漏れ電流が発生し, 強いジョンセン・ラーベック力が発 現する. そのため、変化点が現れなかったものと推察できるが, 現時点では明らかにできな かった. 一方, 焼結セラミックスの常温での体積抵抗率は, 10¹⁴Ωcm の高抵抗でありクーロ ン力依存である. そのため低電圧域ではジョンセン・ラーベック力は発現せず, 印加電圧が 600V 以上で指数関数的に急激に静電吸着力が増大したものとされている¹²⁾. そのため, 印 加電圧が 700V を超えると, 焼結セラミックスの吸着力は溶射膜より高くなり, 逆転したと 考えられる.

以上の結果から, APS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜は常温で実用レベルの静 電吸着力を発現し, 焼結セラミックスよりも低電圧で静電吸着力を発現することが明らか になった. そこで, 溶射法による誘電体膜の, 静電チャックへの適合性を見出すために, さ らにこの溶射皮膜の静電吸着力変動を評価し, 安定性を評価する.



Fig.2-5 Relationship between electrostatic adsorption force F and applied voltage V under room temperature.

2. 4. 大気プラズマ溶射法による Al₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の静電吸着力変動

2. 4. 1 Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力変動評価方法

APSにより形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の静電吸着力変動評価方法について述べる. 前節で静電吸着力を測定した供試材を, 新たにそれぞれ独立して 20 個作成し, 静電吸着力 の変動を評価する. それぞれの供試材の静電吸着力を, 2.3.1項で説明した方法に準じ てφ40mm 銅版電極を使い, 引き上げ式試験で最大荷重を測定した. 試験条件は常温, 常圧で, 直流電圧 700V を 5 分間印加し, 静電吸着させた直後に電源を切り, その引き剥し荷重を測 定後, 電極面積で除し, 静電吸着力 *F* を求めた. 各供試材の静電吸着力は各 5 回測定し, 平 均値を求めた. 20 個の供試材毎にそれぞれの静電吸着力を測定し, 標準偏差 σ を求め変動 を評価した.

2. 4. 2 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力変動

APS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂溶射皮膜供試材 20 個の静電吸着力測定結果を Fig.2-6 に示す. 横軸に供試材の識別番号, 縦軸に静電吸着力Fを示す. 20 個の供試材の静電 吸着力F は最小 2. 8KPa, 最大 9. 9kPa と 7. 1kPa の差が認められる. 静電吸着力の平均値は 5. 85kPa であり, その標準偏差 σ は 2. 19kPa である. その偏差幅(± σ)を Fig.2-6 中に赤線 で図示した. それでみると, 大きな偏差幅が認められる. そのうえ, その偏差値を外れる個 体も複数個確認され, 大きい変動が認められる. 供試材作成加工上の変動による要因が考 えられるが, 表面粗さ, 皮膜の膜厚には変動は認められず, 主に溶射皮膜の特性に起因して いるものと推察した. Watanabe ら⁹⁰の焼結セラミックスの研究成果では, 誘電体の体積抵 抗率に伴い変化する, 誘電体表層に流れる漏れ電流量によって静電吸着力は支配されると 報告されている. そこで, 静電吸着力の変動は溶射皮膜の体積抵抗率の変動に起因してい るという仮説を立て評価を進める.



Fig.2-6 Deviation of electrostatic adsorption force at 20 sprayed test specimens. Applied voltage was DC 700V under atmosphere room temperature. Red lines show standard deviation $\pm \sigma$.

2. 4. 3 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の静電吸着力と体積抵抗率の関係

APSによりAl₂0₃-7.5mass%Ti0₂皮膜を形成した,20個の供試材を用い、それぞれの溶射皮 膜の体積抵抗率は直流電圧 700Vを印加し測定した.2.2.1項で説明した方法で場所を 変えて3回測定し、平均値を求めた.20個の供試材の体積抵抗率測定結果を Fig.2-7に示 す.その結果、最小の体積抵抗率は1.26×10¹¹Ωcmで最大は1.02×10¹²Ωcmでおよそ一桁 の抵抗差が認められる.平均値は3.98×10¹¹Ωcmで、標準偏差σは2.35×10¹¹Ωcmである. 図中に標準偏差σを赤線で図示した.静電吸着力変動同様に、偏差を外れる個体が複数認 められた.また、この標準偏差σから外れる高い体積抵抗率の供試材 No.14 は、静電吸着力 が最も低かった個体と一致が認められる.そこで、体積抵抗率と静電吸着力の関係を明ら かにするため、Fig.2-6と Fig.2-7の結果から Fig.2-8を導き、図示した.図からみるように、体 積抵抗率が高いほど静電吸着力の低下傾向が読み取れる.すなわち、溶射皮膜の体積抵抗 率が高いと、誘電体皮膜表面に流れる漏れ電流量が減少し帯電する電荷量が減少する.そ れに伴いジョンセン・ラーベック力が低下すると考えた.溶射で形成した誘電体皮膜の体 積抵抗率と静電吸着力には相関関係が認められる.これは、アルミナ系の焼結セラミック ス⁹の結果と同様の関係が認められる.従って、体積抵抗率の変動幅を小さくすることで、 実用に適した安定した静電吸着力を得られることが予想できる.

体積抵抗率に変動が生じる要因としては, APS の溶射環境の湿度による吸湿の影響と, 溶 射中のプラズマ熱源による, Al₂O₃-TiO₂溶射粒子中の TiO₂からの酸素脱離に伴う体積抵抗 率の変化が考えられる. Nittymaki ら¹⁹⁾は, 湿度と温度の溶射セラミックの絶縁性に与える 影響を明らかにしている. 荒田ら²⁰⁾は, APS による TiO₂皮膜はルチル構造の TiO₂以外に脱 酸素により Ti₃O₅を形成し, 皮膜の導電性を左右すると報告している. この大気中の環境因 子が皮膜の変動を発生した要因と推定し, 溶射皮膜の構造を評価し確認する.





Fig.2-8 Relationship between volume resistivity ρ and electrostatic adsorption force *F*.

2.5 大気プラズマ溶射法による Al₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の構造および特性

2. 5. 1 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の組織構造

溶射皮膜の構造を明らかにするために,前述の供試片の断面皮膜観察を行った.アル ミニウム合金基材と溶射皮膜を同時に切断し,常温硬化型エポキシ樹脂で固定し顕微鏡観 察用試料を用意した. それを SiC エメリー紙で研磨し, アルミナ砥粒 (0. 03 μ m) でラッピン グ処理した.その試料を走査型電子顕微鏡(日本電子製 IEOL-TSM5200)で反射電子像(BEI) を撮影した. APS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の断面組織を **Fig.2-9** に示す. 図 中で白色に見える箇所は,走査型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)により 元素分析した結果,導電体である TiO。成分の箇所であり,それが灰色に見えるマトリクス の Al₂0₃ 皮膜中に層状(ラメラ状)に分散している様子がわかる. Al₂0₃ 中に導電体である TiO₂が断続的に不規則に存在している.このことは,導電体同士が接触せずに絶縁体の中 に不規則に存在することで一定の距離を保ち,半導体特性を示していると推察できる. 膜 中の,黒色に見える部分は気孔である.大気中の水分がその部分に吸湿する可能性が認め られる. Rotthier ら²¹⁾もセラミック溶射膜の電気特性は大気中の湿度に左右されると報 告している.このことから溶射環境中の湿度は成膜後,Al₂0₃-TiO₂溶射皮膜の微細な気孔中 に侵入付着して,電気抵抗値の大きな低下要因となることが予想され,また,水分は一旦付 着すると,物理吸着水の場合393K以上,化学吸着水では673K以上に加熱しても脱離するこ とがないとされる22)うえ,大気環境の湿度は季節,天候(晴雨)はもとより昼夜によっても 大きく変動する性格を持っている.それを避けるためには環境制御した溶射法の検討が必 要となる.



Fig.2-9 Cross-sectional SEM back scattered electron image of Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ atmospheric plasma sprayed coating.

2. 5. 2 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の結晶構造

溶射材料粉末と溶射皮膜の X 線回折を行い,結晶構造の評価を行った.装置はリガク製 試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IVを用いた.測定条件は,走査範囲を 20° ~80°, X 線出力を 40kV (40mA),走査速度は 50°/min.とした.測定試料は,溶射材粉末はそのま ま,溶射皮膜の分析には前節で評価した供試片を,約 3mm×3mm×1mm の寸法に切断し皮膜 表面を評価した.Al₂0₃-7.5mass%TiO₂原料粉末とその溶射皮膜の X 線回折結果を Fig.2-10 に 示す.溶射材粉末は α -Al₂O₃ と TiO₂のいずれもシャープなピークが観察される.一方,溶射 皮膜の回折図形は溶射材粉末と比較するとブロードになっている.これは,溶射中に溶融 された溶射粒子が基材へ到達した際に急冷凝固され,非晶質となるためと報告されている ²³⁾.また,溶射材粉末で認められた TiO₂のピークは,溶射皮膜では回折強度が減衰して,そ れに代わって Ti₃O₅のピークが認められ,TiO₂から酸素が脱離している様子が認められた. これは大森ら ²⁴⁾による研究結果と一致をみた.一方, α -Al₂O₅相のピークが減衰し γ -Al₂O₃相のピークが新たに認められた.これは溶射粒子の急冷凝固による現象であることで 説明がつく ²³⁾.そのため,粉末に比べ Al₂O₃皮膜の電気抵抗も低下していることが推定で きる.これらの結果から,電気抵抗を左右する TiO₂と絶縁を支配する Al₂O₃の両方ともに変 化が認められた.



Fig.2-10 X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating and powder.

Fig.2-11 は荒田ら²⁰⁾が減圧プラズマ溶射法で形成したTiO₂溶射皮膜の酸素脱離割合と電 気伝導率の関係の評価結果である.酸素脱離割合が増大すると電気伝導率は高くなる.酸 素分圧の低い減圧プラズマ溶射法で起きる酸素脱離現象が,今回の試験条件である酸素の 存在する大気中でも起きている.これはプラズマの作動ガスである水素とエレクトロンに よる還元作用であると推定される.以上のように溶射時の湿度,そして酸素の脱離度合い も大気環境下では制御することは困難であり,体積抵抗率に変動を生じ,それが直接静電 吸着力の変動を引き起こしたものと予想された.渡部¹⁰⁾も静電チャック開発の際,誘電体 層の膜厚の管理と組織制御による抵抗値管理が静電チャックの安定した特性を発現する と報告している.そこで,環境因子を排除する対策として溶射中に環境制御ができる減圧 プラズマ溶射法を検討し,Al₂O₃-TiO₂系溶射皮膜の体積抵抗と静電吸着特性の変動を評価 する.



Fig.2-11 Relationship between oxygen loss volume of TiO_2 sprayed coating and electrical conductivity ²⁰⁾.

2.5.3 Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の特性

溶射皮膜を静電チャックへ適用する際の設計指針を得,その適合性を検討する目的 で,APSにより形成した,A1₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の機械的特性と熱的特性を評価し,すでに 実用されている焼結セラミックスの特性²⁵⁾と比較、評価する.静電チャックには被吸着体 (ウエハやガラス基板)を吸着して正確な位置決めをすると共に把持する役割がある.半 導体製造装置の一種であるプラズマ・エッチャーへ適用する場合,処理中のプラズマ中の イオンが静電チャック表面に入射するため,加熱されてしまう.その時に,アルミニウム合 金基板とセラミック溶射膜間での熱膨張差が生じることが予想される.そのため,熱応力 を考慮した強度設計が必要であり,諸特性を知っておくことは重要である²⁶⁾.一方,静電チ ャックは被吸着体の温度を制御のため,冷却や,加熱する役割がある²⁾.これらの役割を兼 ね備えておく必要があり,静電チャックを設計する際には熱特性もあらかじめ把握してお くことが重要である²⁷⁾.

(1) 特性評価用供試片

諸特性を評価するために,供試片は基板を伴わない,溶射皮膜のみの,バルク材が必要と なる.そこで,供試片の作成手順を述べる.まず,100mm×100mm×10mm の大きさのグラファ イト材(東洋炭素製 IG-11,熱膨脹係数:4.5×10⁻⁶K⁻¹)の片端面に2.2.1項で説明した 溶射条件で APS により,A1₂0₃-7.5mass%TiO₂粉末を 2.5mm の厚さに皮膜形成した.次いで, 機械的にグラファイトから皮膜を引き剥がし,板形状の溶射皮膜を取り出した.その板を ワイヤカット放電加工機で,およその寸法に粗加工する.それぞれの加工材を Table 2-1 に 示す寸法に仕上げ研磨加工し,各評価試験の供試片を作製した.熱伝導率の計算に用いる 比熱の評価用供試材は,この供試片の一部をメノウ乳鉢で粉砕し,粉末形状にして試験に 供した.

Test method	Dimension of specimens (mm)
4 point bending	$10 \times 60 \times 1.5$
Young's modulus measurement	$10 \times 60 \times 1.5$
Density	$30 \times 30 \times 1$
Thermal diffusivity	$\phi 10 imes 1$
Coefficient of thermal expansion	$5 \times 12 \times 1$
Specific heat	Powder (Crushed)

 Table 2-1 Dimension of test specimens for several evaluations.

(2) 機械的特性評価方法

Table 2-1で説明した4点曲げ試験片を用いて,万能試験機(インストロン社製 1127型) で**Fig.2-12**に示す方法²⁸⁾で,A1₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の最大曲げ荷重 *F_{max}*(N)を測定した. 変位速度は0.1mm/min.とした.ここで最大曲げモーメント *M_{max}*は (2-2)式で求められる. 断面係数 *Z*を (2-3)式で求めた.

最大曲げモーメント M_{max} を断面係数 Zで除して,曲げ強さ σ_{M} を (2-4)式で求めた.

$$M_{max} = \frac{F_{max}(L-L_i)}{4}$$
(2-2)

$$Z = \frac{w \cdot t^2}{6} \tag{2-3}$$

$$\sigma_{fM} = \frac{M_{max}}{Z}$$
(2-4)

ここで,*L*と*L_i*は **Fig2-12** に示す,支点間距離(mm),wは供試片の幅(10mm),*t* は供試 片厚さ(1.5 mm)である.曲げ強さで見ているのは図中の赤矢印で示した部分の曲げ破壊 時における応力である.これは曲げ試験を行ったときに、その部分が最初に引張破壊を起こすからである。このため一般に曲げ強さは引張強さに近い値となる。曲げ強さ σ_M

(N/mm²)は材料固有の強度であり、部材の厚みや長さが変わっても原則として変化しない。また,並行して,同じ形状の試験片を用いて弾性率測定装置(日本テクノプラス社製 JE-RT)で,共振法^{29),30)}により縦弾性係数とポアソン比の測定を行った.試験条件は常温で, 自由共振により測定した.



Fig.2-12 Schematic diagram of 4 point bending test.

(3) 機械的特性

溶射皮膜の機械的特性を Table 2-2 に示す.同じ成分組成の TOTO 製静電チャック用焼結 セラミックスのデータ²⁵⁾と比較した.溶射皮膜の曲げ強さは 102MPa であり,焼結セラミッ クと比較すると 3 分の 1 程度の強さであり,基板のない溶射皮膜だけの強さはかなり低い ことがわかる.また,溶射皮膜の縦弾性係数は 60GPa であり,同様に焼結セラミックと比較 すると 4 分の 1 程度であり,ほぼ金属アルミニウム合金³¹⁾に近似した塑性変形しやすい特 性が認められる.一方,溶射皮膜の熱膨脹係数は 6.04 x 10⁻⁶K⁻¹と伸びは焼結セラミックス より少し小さいことが認められる.これらの特性から,アルミニウム基板上へ APS により Al₂O₃-7.5mass%TiO₂を形成した場合,温度差が生じ,伸びが発生した場合に,引張りの変形 応力により皮膜の亀裂発生の原因になるが,高温で機械的変形が生じるような応力が発生 した場合には,アルミ基材に追従した変形が維持できることを示唆している.

(4) 熱的特性評価方法

溶射皮膜の熱的特性の評価方法について述べる.まず,皮膜密度 ρ を,水中置換法(JIS K7112A)により常温で見かけ密度として3回測定し,その平均値を算出した.次いで,比熱 C_p をアルゴンガス気流中で常温から100K毎に373Kから873Kまでの所定の温度で示差走 査熱量法(TAインスツルメンツ社製型式DSC6200)で測定した.さらに,熱拡散率 α はレ ーザフラッシュ法($t_{1/2}$)で,熱定数測定装置(リガク製型式LF/TCMFA8510B)を用い測定し た.真空中(1.3Pa)で常温と100K毎に373Kから873Kまで測定した.それらの結果を用い, 熱伝導率 λ を(2-5)式により求めた.

$$\lambda = \rho \times C_p \times \alpha \tag{2-5}$$

ここで、 λ は熱伝導率(W・m⁻¹K⁻¹)、 ρ は密度(Kg・m⁻³)、 C_p は比熱(J・Kg⁻¹K⁻¹)、 α は熱拡散率(m²s⁻¹)である.

熱膨張係数は, **Table 2-1** で説明した供試片を用いて,熱膨張計(真空理工製 DL7000) で,アルゴンガス雰囲気中で,常温から 873K の範囲で伸び量を測定した.伸び率 △ L/L を求 めたうえで,温度変化 △ T で除し,線膨張係数 k を (2-6)式で求めた.

$$k = \frac{\angle L}{L \cdot \angle T}$$
(2-6)

(5) 熱的特性

見かけ密度 ρ は 3,380kgcm⁻³,比熱 *C*_pは 0.769 Jg⁻¹K⁻¹そして,拡散率 α は 0.0130 cm²s⁻¹ である.そこから求めた熱伝導率λは3.76Wm⁻¹K⁻¹である.また,熱膨張係数は6.04×10⁻⁶ K⁻¹ である.その結果を Table 2-2 で焼結セラミックス²⁵⁾と比較する.見かけ密度は,溶射皮膜 の気孔が影響して低密度が認められた.熱伝導率は焼結セラミックスと比較して 3 倍以上 低く断熱性が認められた.これは溶射皮膜が焼結セラミックスに比して密度が低く,皮膜 中の空隙(気孔やマイクロクラック)が熱伝導を低下させている要因であると推察した.ただし,焼結セラミックスの場合はアルミ基材へ樹脂系の接着剤を使って接着する.その ために,直接溶射する場合に比べ熱バリア層がある.そのため,溶射皮膜を静電チャックへ 適用する場合,セラミック部分での熱伝導は劣っているが膜厚が薄いため接着剤の熱バリ ア層がないことを考慮すると熱応答性は双方とも差はないと推定し,モデルを立て検証す る必要がある.

	Physical properties Test results	Sintered ceramic data ²⁵⁾
Physical properties		(TOTO Al ₂ O ₃ ·TiO ₂)
Bending strength	102 MPa	290 MPa
Young's Modulus	60 GPa	240 GPa
Density	3,380 kg•m ⁻³	$3,600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Thermal conductivity	$3 \mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$	$13 \mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$
Coefficient of thermal expansion	$6.04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8.2 $\times 10^{-6}$ K ⁻¹

Table 2-2 Test results of several physical properties of Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating.

2.6 結言

本章では,静電吸着機能を有するセラミック皮膜の開発を目的に,APSの溶射材料として A1₂0₃-TiO₂系粉末を検討した.その TiO₂の配合量と溶射皮膜の体積抵抗率の関係を明らか にし,ジョンセン・ラーベック力を発現できる体積抵抗率を有する溶射皮膜が得られる, 材料の適正な TiO₂の配合量を見出した.その溶射皮膜の静電吸着力を評価し,実用レベル であることを確認した.しかしながら,静電吸着力の変動が認められ,実用に課題を残した. 一方,溶射皮膜構造と基本的な特性を評価し,静電チャック適用への可能性を評価する判 断材料を取得した.

得られた結果を記すと以下のようになる.

- (1) APSにより形成した, A1₂0₃皮膜及びA1₂0₃-2. 5mass%TiO₂皮膜の常温での体積抵抗率 はおよそ 1.1×10¹⁴Ωcm で近似しており, いずれも高抵抗である. その温度依存性は 373K を超えると急速に抵抗が低下する傾向が認められる.
- (2) APS により形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂皮膜は, 常温から 373K の温度領域で体積 抵抗率は 10¹⁰~10¹²Ω cm であり, ジョンセン・ラーベックタイプの静電吸着が可能な皮 膜であることを明らかとした. 温度依存性により 373K を超えると 10¹⁰Ω cm 以下の抵抗 となり, 373K から 473K の領域では Al₂O₃-5mass%TiO₂溶射皮膜が適正である.
- (3) APSにより形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜は常温で直流電圧を700V印加したときに7.2kPaの実用レベルのジョンセン・ラーベック力を発現することが認められた.しかしながら, 静電吸着力の変動は大きく, 実用には適さない課題が明らかとなった.
- (4) APS により形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の体積抵抗率と静電吸着力には相関が認められ、その体積抵抗率の変動に連動して, 静電吸着力の変動幅が大きいことが明らかとなった.
- (5) A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜の体積抵抗率変動は、大気環境で溶射することに起因する湿度の影響と、プラズマ溶射の際のTiO₂の酸素量の変化が原因している.

(6) A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜は, 焼結セラミックスに比べ, 縦弾性係数は小さく 60MPa で, 焼結セラミックに比べ4分の1程度, 熱膨張係数も小さく 6.04×10⁻⁶/K である. 熱 伝導率は 3.76Wm⁻¹K⁻¹で焼結セラミックに比べ4分の1程度である. これらの特性を周 知したうえで, 静電チャックを設計する必要がある.

参考文献

- 1) 井口忠士, 立川俊洋,茅本隆司,"静電吸着装置の材料と方式," Journal of the vacuum society of Japan, Vol.45, No.8, (2002), pp.633-636.
- 2) 玉川孝一,"静電吸着付ホットプレートのスパッタプロセスへの応用,"真空,Vol.45, No.8,(2002),pp.647-652.
- P.Singer, "Electrostatic Chucks in Wafer Processing," Semiconductor International, Vol.18, No.4, (1995), pp.57-64.
- 4) "静電チャック(1990年~現在),"セラミックス, Vol.43, No.7, (2008), pp.585-587.
- 5) 野沢利久,"基板保持機構およびその製造方法,基板処理装置,"特許公報,特許第 4219927 号,(2009/02/04).
- 6) 久保田芳宏,"静電チャックとその応用,"電子材料, Vol.35, (1996/7), pp.51-57.
- 7) A.Johnsen and K.Rahbek, "A physical phenomenon and its alienations to telegraphy, telephony, etc.," I.E.E.E. Journal, Vol.61,No.320,(1923),pp.713-725.
- 8) 原田良夫,"溶射技術の最新動向,"表面技術,Vol.49,No.6,(1998),pp. 565-571.
- T.Wakanabe, T, Kitabayashi and C.Nakayama, "Relationship between Electrical Resistivity and Electrostatic Force of Alumina Electrostatic Chuck," Japan journal of Applied Physics, Vol.32, (1993), pp. 864-871.
- 10) 渡部俊也,"セラミック静電チャックの静動力特性," ニューセラミックス, No.2,(1994), pp.49-53.
- T.Watanabe, T.Kitabayashi, "Effect of Additives on the Electrostatic Force of Alumina Electrostatic Chucks," Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 100, No. 1, (1992), pp. 1-6.
- 12) 渡部俊也,北林徹夫,藤本正之,中山千秋,"セラミック静電チャックの吸着力,"静電気学 会講演論文集,(1988.10), pp.311-314.

- 13) 渡部俊也"セラミック静電チャックの特性と応用,"応用機械工学,(1989/05), pp.128-133.
- 14) 長倉三郎,井口洋夫,江沢洋,岩村秀,佐藤文雄,久保亮五編,岩波理化学事典,第5版,岩波書 店発行,(2002),p.204.
- 15) 長倉三郎,井口洋夫,江沢洋,岩村秀,佐藤文雄,久保亮五編,岩波理化学事典,第5版,岩波書店発行,(2002),p.259.
- 16) J.Takeuchi,H.Nakahira,J.Nagai, "Physical properties of some oxide coatings by low pressure plasma spraying," Proceedings of 2nd Plasma Technik Symposium, Vol.2, Luzern, Switzerland, June 5-7th,(1991),pp.141-151.
- 17) 松波弘之,吉本昌広,半導体デバイス,共立出版株式会社発行,(2000),p.20.
- 18) 廣瀬文彦, "半導体デバイスの要点," http://fhirose.yz.yamagata-u.ac.jp/kyoukasho.htm., 第1章 基礎編,(2013/1/6).p.6.
- M.Nittymäki,K.Lahti,T.Suhonen,U.Kanerva, "Influence of humidity and temperature on the dielectric properties of thermally sprayed ceramic MgAl₂O₄ coatings," 2014 IEEE.Conference, Des Moines,IA, Oct. 19-22th, (2014), pp.94-97.
- 20) 荒田吉明,大森明,御福英史, "TiO₂プラズマ溶射皮膜の構造と電気特性,"高温学会誌, Vol.12,No.6,(1986),pp.228-234.
- B. Rotthier, "Effects of temperature and humidity on the dielectric properties of thermally sprayed ceramic coatings," Master of Science Thesis, Tampere University of Technology in Electrical Energy Engineering, Finland, (2012.4.4), pp.74-80.
- 22) 大木道則,大沢利昭,田中元治,千原秀昭編,化学大辞典,東京化学同人社発行,(1989), p.865.
- R.McPherson, "On the Formation of Thermally-Sprayed Alumina Coatings," Journal of Materials Science, Vol.15, (1980), pp.3141-3149.
- 24) 大森明,朴景采"半導体材料,"表面技術, Vol.41, No.10, (1990), pp.1004-1007.
- 25) "静電ウエハーチャック," TOTO 株式会社カタログ, No.687, (1993).
- 26) 荒井雅嗣,有働竜二郎,古瀬宗雄, "アルミニウム表面に形成したアルミナ溶射膜の強度 評価,"日本機械学会論文集(A編), Vo.72, No.717, (2006/05), pp.97-102.
- 27) 池田真義,佐護康実, "絶縁膜ドライエッチング装置における静電チャックステージ," 真空,Vol.45,No.8,(2002),pp.653-660.
- 28) 日本規格協会, "ファインセラミックス多孔体の曲げ強さ試験方法," JIS R1664-2003.
- 29) 日本規格協会, "ファインセラミックス多孔体の弾性率試験方法," JIS R1659-2003.
- 30) 三谷幸寛, "ヤング率の測定技術について," IIC REVIEW, No. 43, (2010/04), pp. 30-34.
- 31) 平川賢爾,大谷泰夫,遠藤正浩,坂本東男,機械材料学,朝倉書店発行,第1版,(2004/12/05).

第3章 減圧プラズマ溶射法によるジョンセン・ラーベック力を発現する誘電体膜の開発

3.1 緒言

第2章では、静電チャック基板へ直接、誘電体セラミックスを被覆可能で、対象物の大き さに制限を受けない技術検討をした。既に、焼結セラミックス製の静電チャックで実績の ある Al₂0₃-TiO₂系材料粉末を大気プラズマ溶射法(以下, APSと記す)により皮膜形成し、 評価した.ジョンセン・ラーベック力発現に有効な体積抵抗率を有する TiO₂の配合量を評 価した結果、静電チャックに好適な技術として、Al₂O₃-7.5mass%TiO₂誘電体溶射皮膜を見出 した.その皮膜は、静電チャックとして実用可能なジョンセン・ラーベック力型の静電吸着 力を発現することを明らかにした。しかしながら、実際の静電チャックに適用すべく、静電 吸着力の変動を評価した結果、変動が大きく、正確且つ高い精度で微細加工を必須とする 最新の静電チャックの要求性能に応えるには、さらなる性能の向上と品質の安定を確立す る課題が明らかになった。その支配因子は、溶射皮膜の体積抵抗率の変動にあることを見 出した。それは、溶射中の環境に起因する溶射皮膜中の吸着水分の影響と、溶射時のプラズ マによって影響を受ける皮膜中の TiO₂の酸素量の変化であると推察した¹⁾.その改善策と して、溶射時の雰囲気、特に酸素分圧を制御できる減圧プラズマ溶射法(以下, LPS と記す) で環境を定常にし、溶射皮膜の吸湿や変質を抑制することで、変動の少ない体積抵抗率を 達成し、安定した静電吸着力を発現できる誘電体膜の開発に着手した。

一方,溶射法による誘電体膜を静電チャックへ適用した研究事例は少なく^{2),3)},誘電率や残 留吸着力の除去応答特性など,溶射法で形成した誘電体膜の特性を総合的に評価されてい ない^{4),5),6)}.従って,静電チャックへの溶射皮膜の適合性判断材料を得るため,基本的な諸 物性を知っておくことは極めて重要である.そこで,開発する溶射皮膜の諸特性を明らか にし,その結果に基づいて静電チャックへの適合性を検討する.

3.2 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃-TiO₂₋系皮膜の体積抵抗率評価

3.2.1 Al₂0₃-TiO₂-系溶射皮膜の体積抵抗率評価方法

(1) 溶射材料

ジョンセン・ラーベック力⁷⁾を発現する誘電体膜は、常温で体積抵抗率が 10¹⁰~10¹² Ω cm であるとされている^{8),9)}. **第2章**では、化学成分が Al₂O₃-7.5mass%TiO₂の溶射材料を用 い、APS により形成した誘電体膜の体積抵抗率は、常温で 10¹¹~10¹² Ω cm の領域であり、静電 吸着力を発現することを明らかとした.本章では、APS 同様に、LPS で形成した誘電体膜が、 この領域の体積抵抗率となる TiO₂の配合量を検討する.Al₂O₃-TiO₂-系材料は、**第2章**で使っ た Al₂O₃ に 2.5mass%、5mass%、7.5mass%の割合で TiO₂ を添加した 3 種類の Al₂O₃-TiO₂系溶射 材料と、比較用として出発原料の Al₂O₃、さらに、Al₂O₃-10mass% TiO₂を加えた 5 種類の材料 を評価した.Al₂O₃は純度が 99.8mass%の電融粉砕法で製造され、中心粒径は 30 μ m の粉末を 用いた、粒径 2-3 μ m の TiO₂を機械的粒子複合化法で Al₂O₃ と混合した材料を用いた.

(2) 溶射条件

LPS 装置は, エリコンメテコ社製 A-2000V 型制御装置にエリコンメテコ社製 F4VB プラズ マ溶射ガンを接続し, 使用した(Fig.1-9). 作動ガスにアルゴンと水素を用い,40kWの出力 とした.供試材を真空チャンバー内に設置後, 一旦1Paまで減圧し,空気を排気した後アル ゴンガスを置換し,150hPaのアルゴン雰囲気圧に制御して溶射した.溶射材料粉末は 30g/minの粉末供給量で, アルゴンガス気流搬送にて溶射ガンへ供給した.溶射ガンは6軸 ロボットに搭載し,溶射距離は275mmとした.基材との相対移動速度は300mm/sとして, 溶 射ガンをピッチ7.5mmで移動させ, 所定の膜厚に達成するまで, この操作を繰り返した.

(3) 体積抵抗率測定方法

前述した溶射材料と溶射条件を用い, **Fig.3-1** に示す供試材をLPS で作成した. それぞれ の溶射材料を300µm厚さに皮膜形成後, 膜厚が250µmとなるように研削仕上げ加工した. 算術中心線平均粗さは *Ra*=0.2µmとした. その供試材の皮膜表面に導電ペーストを20mm× 20mmの範囲で塗布し, 図に示すように, 微小電流計(アドバンテスト社製 R8340A)を接続 し, 500Vの直流電圧を印加した時の漏れ電流を測定した. そこからオームの式で電気抵抗 値 *R*を算出し, 体積抵抗率 ρ を(3-1)式により求めた.

$$\rho = R \frac{A}{d} \tag{3-1}$$

ここで, ρ は体積抵抗率(Ω cm), Rは電気抵抗値(Ω),Aは電極面積(cm²),dは溶 射皮膜厚さ(cm)である,5種類の溶射皮膜の体積抵抗率を298K,373K,473K,573Kの所定 温度で測定した.測定は各3回行い平均値を体積抵抗率 ρ とした.



Fig.3-1 Schematic diagram of test specimen and current meter wiring for measuring electric resistance *R*. Applied voltage was DC 500V.

3.2.2 減圧プラズマ溶射法による Al203-TiO2系皮膜の体積抵抗率

LPS により形成した、4 種類の Al₂0₃-TiO₂ 系皮膜と Al₂O₃皮膜の所定温度と体積抵抗率の 関係を Fig.3-2 に示す.前章同様に、温度の逆数と溶射皮膜の体積抵抗率をアレニウスプロ ットでグラフ化した. 横軸の上部には説明し易いように実温度を記した.最初に常温 (298K)での TiO₂の配合率と体積抵抗率の関係に着目する.図にみるように、TiO₂の配合率 が高いほど体積抵抗率の低下が認められる.これは、高抵抗の Al₂O₃ 単体膜に導電体であ る TiO₂ 量が増加することで電気抵抗が低下していくことで説明がつく.ただし、Al₂O₃ 単体 膜の体積抵抗率は 5.5×10¹³ Ω cm で、Al₂O₃-2.5mass% TiO₂膜の体積抵抗率は 9.2×10¹³ Ω cm と近似した値を示した.これは、TiO₂が 2.5mass% TiO₂膜の体積抵抗率は 9.2×10¹³ Ω cm と近似した値を示した.これは、TiO₂が 2.5mass%では電気抵抗に影響を与える量ではなく、 むしろ気孔率等の皮膜密度に起因しているものと考察した.例えば、小林ら¹⁰は Al₂O₃ に TiO₂ が少量入ると融点降下し、Al₂O₃ 粉末が溶けやすくなることで緻密な皮膜が得られ、絶 縁抵抗が上がると説明している.ここで、ジョンセン・ラーベック力を発現できる静電吸着 膜として適用可能な範囲の体積抵抗率を有したTiO₂の配合率は7.5mass%であり、その皮膜 の体積抵抗率は7.85×10¹⁰ Ω cm であることが認められる.

次いで,環境温度と溶射皮膜の体積抵抗率の関係に着目する. APS 皮膜同様に,温度依存 性がみられ,いずれの皮膜も温度上昇と共に体積抵抗率の低下が認められる. 常温ではジ ョンセン・ラーベック力発現に好適であった $A1_2O_3$ -7. 5mass%TiO₂溶射皮膜の場合, 373K で は体積抵抗率は $10^{10}\Omega$ cm よりも低くなる. 一方, $A1_2O_3$ -5mass%TiO₂溶射皮膜では,常温での 体積抵抗率は 3. 6×10¹² Ω cm であるが, 373K から 473K の範囲内では 10^{10} ~ $10^{12}\Omega$ cm の体積 抵抗率を示し,温度領域毎に適正な TiO₂配合比があることが明らかとなった. いずれの皮 膜も,同様の傾きの直線則で体積抵抗率の低下が認められる.



Fig.3-2 Relationships between volume resistivity and reciprocal temperature for each low pressure plasma sprayed ceramic coatings.

- (a) Al_2O_3 coating
- (b) Al_2O_3 -2.5mass%TiO₂ coating
- (c) Al_2O_3 -5mass%TiO₂ coating
- (d) Al_2O_3 -7.5mass%TiO₂ coating
- (e) Al_2O_3 -10mass%TiO₂ coating

さらに,溶射法の違いによる皮膜の体積抵抗率への影響に着目する.第2章で報告した, APSにより形成したAl₂0₃-TiO₂系皮膜の体積抵抗率の結果を併記し**Fig.3-3**で比較する. まず, 両溶射法によるAl₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜を比較する. APS により形成した皮膜の常温 での体積抵抗率7.9×10¹¹Ωcmと比較すると, LPSにより形成した皮膜の体積抵抗率は3.01 ×10¹⁰Ωcmでほぼ10分の1である.この要因として, 大森ら¹¹¹の試験結果から, 減圧プラズ マ溶射の際,低気圧中での水素プラズマの影響によりTiO₂の酸素の解離が発生し, TiO_{2-x} となることで電気伝導度が高くなり, 抵抗が下がったためと考察した.体積抵抗率が低い と, 皮膜表層と被吸着体の空間に微少電流が流れやすくなり,帯電分極しやすくなること が予想でき,低電圧でジョンセン・ラーベック力が発現することが示唆された.一方, 温度 が473K以上になると, これらの皮膜の体積抵抗率は近似した.これは, 主成分のAl₂O₃の温 度依存性に起因している可能性であると推察できるが.現段階では明らかにできなかっ た.

次いで, Al₂O₃-5mass%TiO₂ 材料の場合は, 両溶射法による皮膜の体積抵抗率は, いずれの 温度でも近似した値が認められた. 5mass%TiO₂ の配合量は 2. 5mass%同様に皮膜の電気特 性に影響を与えない量であるためと推察できるが, 原因は明らかではない.

以上の結果を基に、常温でジョンセン・ラーベック力を発現できる溶射材料として,Al₂O₃-7.5mass%TiO₂粉末を選定し、LPS での実用の可能性を評価する目的で体積抵抗率の変動評価を進める.



Fig.3-3 Comparison electrical resistivity of ceramic coatings by low pressure plasma spraying (LPS) and by atmospheric plasma spraying (APS) at each temperature.

- (a) Al_2O_3 -5mass%TiO₂ coating by LPS
- (b) Al_2O_3 -7.5mass%TiO₂ coating by LPS
- (c) Al₂O₃-10mass%TiO₂ coating by LPS
- (d) Al_2O_3 -5mass%TiO₂ coating by APS
- (e) Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating by APS

また,クーロンカのみが発現する体積抵抗率の領域であるが、高抵抗の2種類の皮膜を 第2章で報告した APS 皮膜の結果を併記し Fig.3-4 で比較する.Al₂0₃-2.5mass%TiO₂材料の 両溶射法による皮膜の常温での体積抵抗率はほぼ近似しており、温度依存性の傾きも同等 で、溶射法による有意差は認められない.一方、Al₂O₃単体膜では、APS 皮膜に比べ LPS 皮膜 の抵抗は低い.皮膜構造に起因しているためと考えられるが、現段階では明確な原因は明 らかにできなかった.温度依存性についてはいずれの皮膜も 473K までは徐々に抵抗の低 下が認められる.473K以上の温度になると急激に抵抗の低下が認められる.これは、絶縁体 の場合、真性領域の温度範囲になると、価電子帯から電子が伝導帯に励起されると価電帯 には電子の抜け穴が残り(正孔)、これによって価電子帯の準位が満席でなくなるため、 電場によって価電帯の電子が移動できるようになり電気伝導性がよくなると報告されて いる¹²⁰.この中で、APS によるAl₂O₃単体膜は 473K までは殆ど抵抗は下がらず、573K でも最 も高い抵抗が認められる.このことは、クーロン力型の静電吸着皮膜へ適用する際には高 温域まで利用できることを示唆している.





- (a) Al_2O_3 coating by LPS
- (b) Al_2O_3-2.5mass%TiO_2 coating by LPS
- (c) Al_2O_3 coating by APS
- (d) Al_2O_3 -2.5mass%TiO₂ coating by APS
3.3 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃-7.5mass%TiO₂ 皮膜の体積抵抗率と静電吸着力の変動評価

3.3.1 体積抵抗率の変動評価方法

LPS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の体積抵抗率の変動を評価する目的で, 20 個の供試材を用意し, それぞれの体積抵抗率を測定した. 前述した溶射材料と LPS の溶 射条件を使って, Fig.3-1 に示す供試材を LPS でそれぞれ独立して 20 個作成した. 供試材の 皮膜表面に 20×20mm の導電性ペーストを塗布し電極とし, 微少電流計 (アドバンテスト社 製 R8340A)を図のように接続する. 常温で直流電圧 500V を印加し, 漏れ電流を測定した. その結果からオームの式で絶縁抵抗 *R* を求め, 前述の (3-1)式で体積抵抗率 ρ を求めた. 20 個の供試片のそれぞれの体積抵抗率 ρ を測定し標準偏差 σ を算出し変動を評価した.

3.3.2 体積抵抗率の変動

Al₂0₃-7. 5mass%Ti0₂溶射皮膜の体積抵抗率測定結果を Fig.3-5 に示す. 横軸は各供試材の 識別番号で,それぞれの体積抵抗率の平均値をプロットした. 図から見るように,試験数を 考えても体積抵抗率 ρ はほぼ一定であり,安定している. その結果,最大は 3.83×10⁹Ω cm で最小は1.70×10⁹Ω cm, その差は2.13×10⁹Ω cm で APS 皮膜の変動幅 9.94×10¹¹Ω cm に対 し改善が認められる. 20 個の供試材の体積抵抗率の平均値は28.8×10⁹Ω cm で, その標準偏 差値 σ は 4.77×10⁹Ω cm である. 図中に平均値からの標準偏差 σ の変動幅を赤線で記した. 標準偏差 σ から外れる個体は少なく,平均に対し集中した分布であることが読み取れ る. APS 皮膜と LPS 皮膜の体積抵抗率の桁が異なるため平均値から標準偏差 σ までの変動 幅の割合で比較すると, APS 皮膜の変動幅 59%から LPS 皮膜の変動幅 16%への改善が認めら れる. その結果,安定した静電吸着力が得られることが予想できる. これは APS に比べ, LPS で溶射環境の湿度の影響と酸素雰囲気の影響を排除した結果, TiO₂の酸素量の変化が低減 できたためと考察した.



Fig.3-5 Deviation of volume resistivity at each low pressure plasma sprayed Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating. The resistivity data were measured by DC 500V under room temperature.

3.3.3 静電吸着力の変動評価方法

前項で作成した 20 個の体積抵抗率測定用供試材を用い、2.3.1項で説明した引き上 げ式測定方法で、LPS により形成した、20 個の A1₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の静電吸着力を測定 し、変動をみた.Fig.3-6 に示すように、供試材表面の溶射皮膜上に、直径 40mm、厚さ1.2mmの 銅板(無酸素鋼)を設置し、電極とした.その銅板の中心から引っ張り試験機に絶縁フック を介し、ワイヤーで接続した.常圧、常温で直流電圧 500V をそれぞれ 5 分間印加し、静電吸 着させた直後に電源を切り、銅板を定常速度で引き上げ、引張り試験器に内蔵されたロー ドセルで、引き剥がし荷重を測定した.その荷重を銅板の面積で除し、静電吸着力 F とした. 直流電圧 Vを 500V とした根拠は、前述のようにLPS 皮膜の体積抵抗率は APS 皮膜より低く、 そのため、漏れ電流が増加することが予測され、低電圧で APS 皮膜の 700V 印加時と同等の 吸着力が得られると考えたからである.20 個の供試材毎に、静電吸着力を各 5 回測定し平 均値を求めた.その結果を基に静電吸着力の変動を評価した.



Fig.3-6 Schematic diagram of measuring apparatus for electrostatic adsorption force.

3.3.4 静電吸着力の変動

20 個の供試材の静電吸着力を測定し、その吸着力の変動を評価した. Fig.3-7 に各供試材 の静電吸着力Fを示す. 横軸は各供試材の識別番号で、それぞれの静電吸着力Fの平均値 をプロットした. 図に見るように繰り返し試験しても吸着力Fの値は安定しているのが認 められる. 20 個の供試材の静電吸着力Fの平均値は 5.05KPa で、APS 皮膜の直流電圧 700V 印加時の値 5.85kPa より若干低いが、その時の印加電圧は 500V であり、変動を考慮すると、 ほぼ同等の静電吸着力の発現が認められる. この要因は、LPS 皮膜は体積抵抗率が APS 皮膜 より低く、皮膜表層の漏れ電流がより多く流れるため、大きいジョンセン・ラーベック力が 発生したと考察した. 標準偏差σは 0.09kPa であり、APS 皮膜の標準偏差σの 2.19kPa に比 ベ変動幅は 24 分の 1 となり、大幅な改善が認められる.



Fig.3-7 Deviation of electrostatic adsorption force at each low pressure plasma sprayed Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coatings. The electrostatic adsorption force data were measured at DC 500V under room temperature.

3. 4 ジョンセン・ラーベック力を発現する誘電体膜の諸特性

前節において, LPS により安定したジョンセン・ラーベック力を発現する誘電体膜を形成できることが明らかとなった.本節では,その誘電体膜の,静電チャックへの適合性を見極めるための判断材料を得る目的で,皮膜の諸特性を評価する.初めに,基本特性として,溶射皮膜の断面構造を把握する.次いで,その溶射皮膜の電気的特性と残留吸着特性を評価する.緒論で述べたように,従来, LPS は,本来金属を無酸素雰囲気中で成膜する目的で開発された装置¹³⁾であり,ガスタービンへのMCrAIY 合金などの研究例^{14),15),16)}は多いが,セラミックスを LPS で研究した例は少なく^{17),18)},誘電体溶射皮膜の諸特性を評価しておくことは重要である.そこで,それらの結果に基づき溶射皮膜の諸特性に関して検討する.

3.4.1 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の断面構造評価

(1) Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の断面構造評価方法

供試片は、アルミニウム合金(JIS A5052)寸法 50mm×50mm×5mm を用いた.前処理とし てホワイトアルミナ研削材(JIS WA#60)を用い、圧縮空気圧力 0.5MPa、ノズルからの距 離 150mm でブラスト処理した.LPS により、A1₂0₃-7.5mass%TiO₂粉末を**3.2.1(2)**項 で説明した溶射条件で 250 μ m 厚さ成膜した.その供試片を切断し、常温硬化型エポキシ樹 脂で固定した試料を SiC エメリー紙で研磨し、アルミナ砥粒(0.03 μ m)でラッピング処理 した.その試料を走査型電子顕微鏡(日本電子製 JEOL-JSM5600LV)で加速電圧 15kV、作 動距離 20mm の撮影条件で反射電子像(BEI)を撮影した.皮膜の化学成分は走査型電子顕 微鏡付属のエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)にて分析した。

(2) Al₂0₃-7.5mass%TiO₂溶射皮膜の断面構造

LPS により形成した, Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の断面 SEM 像を Fig.3-8 に示す. エネルギ 一分散型 X 線分光法 (EDX) で分析した結果, 図に見るように, 断面組織中の灰色に見える 部分が Al₂0₃ であり、白色に見える部分が TiO₂成分の箇所である. TiO₂はラメラ状に基材 に対して水平方向に皮膜中に分散し, 存在している様子が認められる. これはプラズマ溶 射フレーム中で粉末が溶融され飛行中に Al₂0₃粒子と TiO₂粒子が分離して基材表面に到達 し, Al₂0₃中にTiO₂がラメラ構造で層状に存在する形態となっていると考察した. そのため, 絶縁体の Al₂0₃皮膜層中に導電体として TiO₂皮膜層が独立して 1 μ m 以下の厚さで分散し ており, その結果, 電気的に半導体的な特性を示すと推察される. TiO₂添加量 7. 5mass%でも 皮膜中に分散状態で存在しており連続的ではないことが明らかとなったことより, さらに TiO₂量が少ない 5mass%, 2. 5mass%の配合量ではさらに電気特性への影響が低いことが推察 される. 大森ら ^{19),20)}の報告では, APS の場合はマグネリー相の生成により抵抗が低下する が, LPS の場合は脱酸素現象により Ti₂0₃相の生成が起きるとされており, この TiO₂成分の 箇所は TiO₂-x であると推定される.



Fig.3-8 Cross-sectional SEM back scattered electron image of Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating.

3.4.2 減圧プラズマ溶射法による Al₂0₃-TiO₂系皮膜の電気的特性評価

(1) 体積抵抗率の電圧依存性評価方法

LPS により形成した, $A1_20_3$ -TiO₂ 系皮膜の体積抵抗率印加電圧依存性を評価する. 溶射材 料として, TiO₂の配合量が7.5mass%, 8.5mass%, 10mass%の3種類の $A1_20_3$ -TiO₂粉末を準備し た. Fig.3-1 に示す供試材を用い、3.2.1(2)項の溶射条件で 300μ m厚さ皮膜形成後, 膜厚が $250\pm10 \mu$ mとなるように研削加工し, 試験に供した. 常温, 常圧で、3.2.1(3) 項に示した手法で体積抵抗率を測定した. 溶射材料毎に所定の印加電圧を 200V から 100V 毎に昇圧し 1000V まで漏れ電流を測定し, オームの式で電気抵抗値 *R* を求め体積抵抗率 ρ を前述の (3-1)式で求めた.

(2) 体積抵抗率の電圧依存性

半導体特性を有する3種類のA1₂0₃-TiO₂系溶射皮膜の印加電圧 Vと体積抵抗率ρの関係 を Fig.3-9 に示す.まず,電圧 Vと体積抵抗率ρの関係に着目する.図に見るように,電圧の 上昇とともに,いずれの皮膜の体積抵抗率ρ も低下が認められる.しかしながら, A1₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜では,印加電圧が 200V から 1000V の範囲内では体積抵抗率ρは, 目標としている10¹⁰~10¹¹Ωcmの領域内であり,この印加電圧範囲ではジョンセン・ラーベ ック型静電チャックとして利用できる体積抵抗率であることが明らかとなった.通常, n 型半導体セラミックスでは熱電効果で温度依存性は認められるが,電圧依存性は考えにく い.溶射皮膜固有の特徴のようで,植松ら²¹⁾の報告のように溶射による酸素欠陥により,イ オン分極が生じたため,電圧を上げると,電子の移動が出来やすくなることで抵抗が低下 したと考察した.

次いで、TiO₂の配合量と体積抵抗率 ρ の関係に着目する.これはすでに3.2.2項で述 べたように、TiO₂の配合量を増加すると体積抵抗率の低下が認められる.1.5mass%添加す ると体積抵抗率 ρ はおよそ10分の1低下する.測定した電圧の範囲内では電圧ごとに低下

量は同等であった.これは前節で述べたように,導電体である TiO₂ を配合する割合を調整 することで体積抵抗率を制御可能であることを示唆している.



Fig.3-9 Relationships between applied voltage and volume resistivity of Al₂O₃-TiO₂ coatings. The volume resistivity data were measured under room temperature.

(3) 比誘電率の測定方法

LPS により形成した,A1₂O₃-TiO₂ 系皮膜の比誘電率 ε , を評価した.供試材と測定方法の概略図を Fig.3-10 に示す.供試片はアルミニウム合金板 (JIS A5052) 寸法 50mm×50mm×5mm の片端面へ A1₂O₃-TiO₂ 系溶射材料 3 種類を用い,前述の溶射条件を使い LPS で 300 μ m 厚さ 皮膜形成後,膜厚が 250±10 μ m となるように研磨仕上げし,試験に供した.比誘電率の測 定方法は JIS K6911²²⁾に準拠して行った.図に見るように,各供試片の溶射膜表面に,主電 極として直径 18mm そして,ガード電極として 1mm の間隔を空け,直径 20mm から 26mm の範 囲に導電性ペーストを塗布し乾燥固化した.測定用電極 (安藤電気製 SE-70) を主電極に 接続し,対電極はアルミニウム合金基板として,図のように LCR メータを接続した.所定の 周波数 f (Hz) における静電容量 C_p (F) を測定し,比誘電率 ε , を (3-2)式により求めた.

$$\varepsilon_r = \frac{t C_p}{\pi \varepsilon_0 \left(\frac{d}{2}\right)^2}$$
(3-2)

ここで、*t* は皮膜厚さ(m),*d* は主電極直径(m)、 ε_0 は真空の誘電率(=8.854×10⁻¹² Fm⁻¹) である.前処理として供試材を恒温室内で295±1K,湿度60±5%で90時間保持後試験に供 し静電容量 C_p の測定を行った.LCR メータは周波数の範囲が100-1MHz の時、アジレント・ テクノロジー社製プレシジョン HP-4284A,周波数の範囲が2MH z -20MHz の時、アジレン ト・テクノロジー社製プレシジョン HP-4285A を用いた.



Fig.3-10 Schematic diagram of test specimen and LCR meter wiring for measuring electrostatic capacity. The measurements were done at 295K.

(4)比誘電率

Al₂0₃-TiO₂系溶射皮膜の,比誘電率 ε ,の測定結果をFig.3-11に示す.まず,TiO₂量と比誘電 率の関係に着目する.100kHz以下の低周波領域ではTiO₂の配合量は比誘電率に支配的であ り,配合量の多いほど比誘電率は高いことが認められる.特に10mass%のTiO₂配合量の膜の 変化が著しかった.溶射皮膜の主成分のAl₂O₃の比誘電率は9.34とされており²³⁾,そこに比 誘電率が85.8の高誘電体である²⁴⁰TiO₂の配合量増加に伴い,誘電率が高くなったと考えら れる.一方,100kHz以上の高周波領域ではTiO₂の配合比は影響しない結果となった.これは 単一の緩和時定数を示す材料は,誘電率を周波数の関数として表す Debye の関係(デバイ の式)でモデリングできると報告されている²⁵⁾.交流電場内で誘電体は配向分極が生じる が、周波数を上げて行くとその分極が追い付くことが出来ず誘電率は低くなることで説明 がつく。次いで,交流電場周波数 $f \ge Al_2O_3$ -7.5mass%TiO₂皮膜の比誘電率 ε ,の関係に着目す る.Al₂O₃-7.5mass%TiO₂皮膜は100kHzから2MHzの間では,比誘電率は12.6である.植松ら の半導体ゲート絶縁膜の研究報告²¹⁾での酸化チタン系膜の比誘電率は15 程度であり,妥 当性が認められた.また,静電チャックとして,先行で実用されている Al₂0₃-TiO₂ 系焼結セ ラミックス²⁰⁾の比誘電率は 10 であり,それにも近似が認められる.緒論の (1-2)式で説明 したように,ジョンセン・ラーベック力は誘電率に比例することがわかっており,焼結セラ ミックス同等であることは実用の可能性が認められる.一方,半導体製造装置で,例えば並 行平板型のプラズマ発生の対向電極として静電チャックに数 MHz 以上の高周波域の交流 電場電源が利用される場合には誘電率は低い方が望ましい²⁷⁾.特にプラズマ・エッチャー で実用域の数 MHz 域では,溶射皮膜の比誘電率は2と小さいため,比較的に使い易いこと を示唆している.



Fig.3-11 Relationships between frequency and permissibility each Al₂O₃-TiO₂ coatings by low pressure plasma spraying. The measurements were done at 295K.

- (a) Al_2O_3 -10mass%TiO₂ coating
- (b) Al_2O_3 -8.5mass%TiO₂ coating
- (c) Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating

3. 4. 3 減圧プラズマ溶射による Al₂O₃-7.5mass%TiO₂皮膜の残留吸着力

除去応答特性評価

ジョンセン・ラーベック力型の静電チャックの特徴として,誘電体膜の体積抵抗率が低いために静電チャック表面と被吸着体間に流れる微少電流が多くなり,残留電荷が蓄積しやすい短所がある^{8),27)}. そのために静電チャックへの電圧印加を切断直後に被吸着体が離脱しないという,残留吸着の問題があり,様々な研究がなされている^{28),29),30)}.しかしながら,溶射皮膜の残留吸着力除去応答特性(以下,残留吸着特性と記す)を測定した事例は少なく³¹⁾,実用のためにはその特性の定量化が必要となる.ここでは,残留吸着特性は,静電チャックへの電力供給を遮断した直後から,被吸着体が剥がれるまでの時間とする.そこで,LPS による Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の残留吸着特性を評価し,焼結セラミックスとの比較を試み,静電吸着膜としての適合性を検討する.

(1) 残留吸着特性評価方法

残留吸着特性の測定方法は, 東海林らの横滑り引っ張りの方法 ³²⁾ や畠山らの垂直引きは がしの方法 ³³⁾ があるが, 焼結セラミックスにおける研究成果と比べるため, ここでは, 渡部 らの方法 ³⁴⁾ を参考に測定を行った. **Fig.3-6** に示す直径 150mm, 厚さ 20mm のアルミニウム合 金 (JIS A5052) 円盤上へ Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂ 粉末を用い, 前述の溶射条件により 300 μ m 厚さに皮膜形成後, 膜厚が 250±10 μ m となるように研磨仕上げし, 供試材とした. この供 試材表面に, 直径 40mm, 厚さ 1. 2mm の銅板 (無酸素銅) を設置し, 電極とした. その銅板 の中心から引っ張り試験機のユニバーサルジョイントに絶縁フックを介し, ワイヤーで接 続した. 常温, 常圧で直流電圧 700V を 1 分間印加し, 静電吸着させた直後に電源を切り, およそ 20 秒, 40 秒, 60 秒, 120 秒での引き剥がし荷重を測定した. その引き剥がし荷重を銅 板の面積で除し, 残留吸着力 F を算出した. 測定は所定時間ごとに 5 回測定し平均した.

(2) 残留吸着特性

残留吸着特性の測定結果と既知の焼結セラミックスの研究成果 ³⁵⁾を Fig.3-12 に示す. その焼結セラミックスの残留吸着力の測定条件は,真空中で常温,直流印加電圧は1kVで ある,図に見るように TiO₂を 1mass%含有した焼結セラミックスに比べ,溶射皮膜の残留吸 着特性は劣り,120 秒を超えても,残留吸着力が 0.4kPa 程度残存することが明らかとなっ た. 一方,焼結セラミックスの常温での体積抵抗率は 10¹⁴Ω cm と高抵抗であり,電荷は蓄 積されにくいため 60 秒以内に吸着力はゼロになっている.静電吸着させるには,高電圧が 必要となるが,焼結時の温度や製法の工夫によりジョンセン・ラーベック力を発現できる ように設計されている.一方,溶射皮膜の体積抵抗率は 3×10¹⁰Ω cm で設計したうえ,高誘 電体の TiO₂ の量も多いために,低電圧から高い吸着力を容易に発現できるが,電荷が蓄積 されやすく自然に除荷できない.そのために,静電チャックとして実用化するためには,逆 極性の電圧を印加したり,接触面積を適正化したりするなど除電技術 ^{35),36),37)}と併用する 必要があることを示唆している.また,溶射法で静電チャックの誘電体膜を形成できるこ とが明らかとなったため,引き続き高抵抗のクーロン力型静電チャック開発を検討する.



Fig.3-12 Relationships between residual adsorption force and duration time after power off.
 Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating was measured by DC 700V under room temperature in air. Bulk ceramics was measured by DC 1,000V at room temperature in vacuum³⁵⁾.

3.5 結言

LPS による,安定した静電吸着力を発現する誘電体膜の開発を目的として,A1₂0₃-TiO₂ 系 皮膜の体積抵抗率を評価した.次いで,その開発した誘電体膜の変動と静電吸着力の変動 を評価した.さらに,体積抵抗率の電圧依存性と比誘電率,残留吸着特性を評価し,静電チ ャックへの適合性について検討した.その結果,LPS により形成した,A1₂0₃-7.5mass%TiO₂ 皮膜は安定したジョンセン・ラーベック力を得ることが明らかとなった.しかしながら, 残留吸着特性には課題を残し,静電チャックとして実用するには,除電技術の開発もしく は,クーロン力型の誘電体膜の開発が必要であることが示唆された.この件については,次 章で引き続き検討する.

得られた結果を記すと以下のようになる.

- (1) LPS 皮膜は, APS 皮膜同様に, TiO₂の配合比を変えることで体積抵抗率を制御できることを明らかにした.ジョンセン・ラーベック力発現に好適な 10¹⁰~10¹²Ω cm の領域に入る TiO₂の配合量は, 7.5mass%で, その皮膜の体積抵抗率は, 常温で 3.01x10¹⁰Ω cm であり APS 皮膜より一桁低抵抗である.
- (2) LPS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜の体積抵抗率の変動幅は狭く, 安定 していることが認められる. その結果, 変動の少ない, 安定した静電吸着力を得られる ことが明らかとなった. 静電吸着力は,常温で直流電圧を 500V 印加時に約 5 k Pa で, そ の標準偏差σは 0.09kPa である.
- (3) LPS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の構造は,皮膜断面でA1₂O₃とTiO₂が 独立して存在しており,絶縁体のA1₂O₃の隙間に導電体のTiO₂の層が薄く繋がった構造 となっており,そこを微少電流が流れることにより半導体特性を示す.
- (4) LPS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜の電気的特性は, 静電チャック機能 として必要な数百ボルトの印加電圧下で 10¹⁰~10¹¹Ω・cm の体積抵抗率を維持し, 利用 可能である. 溶射皮膜の比誘電率は, 交流電場周波数 100kHz では, 12.6 であり, 静電

チャックとして使用される 10MHz 以上の領域では 2 と低く, 交流電場内で十分利用できる.

(5) LPS により形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂皮膜は, 低電圧からジョンセン・ラーベック力型の静電吸着力を発現する. 反面, 残留吸着特性には劣り, 直流電圧 700V で1分間印加後, 脱離までに2分間以上を要する課題がある.

参考文献

- 竹内純一,山崎良,谷和美,"大気プラズマ溶射法を用いた静電吸着能を有するセラミッ ク皮膜の開発,"高温学会誌,Vol.34,No.6,(2008),pp.287-292.
- 2) 伊藤陽一,七田弘之, "静電吸着装置," 公開特許公報,特開平 6-275706,(1994/09/30).
- 3) S.Kanno, T.Usui, "Generation mechanism of residual clamping force in a bipolar electrostatic chuck," Journal of Vacuum Society, Vol.21, (2003), pp.2371-2377.
- D.R.Wright, L.Chen, P.Fedorlin and K.Forbes, "Manufacturing issues of electrostatic chucks," Journal of vacuum science &technology, Vol.13, No.4, (1995), pp.1910-1916.
- R.Yilmaz, A.O.Kurt, A.Demir and Z.Tatli, "Effects of TiO₂ on the Mechanical Properties of the Al₂O₃-TiO₂ Plasma Sprayed Coating," Journal of European Ceramic Society, Vol.27, No.23, (2007), pp.1319-1323.
- L.Pawlowski, "The Relationship Between Structure and Dielectric Properties in Plasma-Sprayed Alumina coatings," Surface and coating Technologies, Vol.35, Issue 3-4, (1988), pp.285-288.
- 7) A.Johnsen and K.Rahbek, "A physical phenomenon and its applications to telegraphy, telephony, etc.," I.E.E. Journal, Vol.61, No.320, (1923), pp.713-725.
- 8) 玉川孝一, "静電吸着付ホットプレートのスパッタプロセスへの応用," 真空, Vol.45, No.8, (2002), pp. 647-652.
- 9) 渡部俊也,北林徹夫,藤本正之,中山千秋,"セラミック静電チャックの吸着力,"静電気学 会講演論文集,(1988.10), pp.311-314.
- 10) 小林和也,竹内純一,原田良夫,"プラズマ溶射した Al₂O₃-3%TiO₂皮膜の電気絶縁性,"日本溶射協会全国講演大会講演論文集,Vol.61,(1995),pp.26-27.
- 11) 大森明,朴景采"半導体材料,"表面技術,Vol.41,No.10,(1990),pp.1004-1007.
- 12) 松波弘之,吉本昌広,"半導体デバイス,"共立出版株式会社発行,(2000/4/10),p.20.
- H-D Steffens, H-M Hoehle, "Further development of the thermal spraying technique by low-pressure plasma spraying with transferred," Proceedings of 9th International Thermal spray conference, Hague, May 19-23th, (1980), pp.420-427.
- 14) 伊藤義康,齊藤正弘,原田良夫,竹内純一, "減圧プラズマ溶射のアルミニウム拡散浸透処 理特性," 材料,Vol.45,No.2,(1996),pp.224-229.
- 15) S.Tuura, P.Vuoristo, S.Ahmaniemi, T.Mäntyla, J.Takeuchi, "MCrAIY coatings sprayed with HVOF and VPS process," Proceedings of International conference Condition and Life Management for power plants, BVLTICA V-2001,Porvoo,Finland,June 6-8th,(2001), pp.163-172.
- 16) 児島慶享,有川秀行,"発電用ガスタービンコーティング技術,"日本ガスタービン学会 誌,Vol.30,No.6,(2002),pp.11-14.

- A.Hespatch,G.Mauer,D.Vaßen,D.Stober, "Characteristics of Ceramic Coating Made by Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF)," Journal of Thermal Spray Technology, Vol.21,Issue 3-4,(2012),pp.435-440.
- D.J.Varacalle.Jr., H.Herman and G.A.Banoke, W.L.Riggs II, "Vacuum Plasma Sprayed alumina-titania coatings," Surface and Coatings Technology, Vol.54, No.55, (1992), pp.19-24.
- 19) A.Ohmori,K.C.Park,M.Inuzuka,Y.Arata, "Electrical conductivity of titanium oxide (rutile) plasma sprayed coatings," Transactions of JWRI,Vol.18,No.2,(1989),pp.223-227.
- 20) A.Ohmori,K.C.Park,M.Inuzuka,Y.Arata and N.Iwamoto, "Electrical Conductivity of Plasma -Sprayed Titanium Oxide (rutile) Coatings," Thin Solid Film,Vol.201,No.1, (1991),pp.1-8.
- 植松進,石崎祥希,大森明,高崎明人, "反応性プラズマ溶射法による皮膜創製とその特性評価," 高温学会誌, Vol.30,No.6,(2004),pp.330-335.
- 22) 熱硬化性プラスチック一般試験法,日本規格協会発行, JIS K6911-1995, pp.31-35.
- 例えば,岩波理化学辞典,第5版,岩波書店発行,(2002),p.204.
- 例えば,岩波理化学辞典,第5版,岩波書店発行,(2002),p.259.
- 25) キーサイト・テクノロジー合同会社, "誘電体測定の基礎," Application note,(2015), p.12.
- 26) 小田哲治, "静電気基礎現象-静電チャックとの関係," 真空, Vol.45, No.8, (2002), pp.626-632.
- 27) 池田真義,佐護康実, "絶縁膜ドライエッチング装置における静電チャックステージ," 真空,Vol.45,No.8,(2002),pp.653-660.
- 28) 北林徹夫, "ガラス基板の静電チャック," 真空, Vol.45, No.8, (2002), pp.637-642.
- 29) 國岡達也,島津信生, "静電チャックの吸着・剥離時間測定方法," 計測自動制御学会論 文集,Vol.30,No.5、(1994),pp.729-731.
- 30) 八塚京子,畠山文和,浅野和俊,青沼伸一朗, "静電チャックによるシリコンウェハ吸着の 基礎特性,"静電気学会論文集'98,(1998/09),p133-136.
- 31) 菅野誠一郎,臼井健人, "双極型静電チャックの特性評価,"真空,Vol.42,No.9,(1999), pp.840-844.
- 32) 東海林潤一,八塚京子,浅野和俊, "セラミック層を用いた静電チャックのシリコンウェ ハ吸着特性,"平成11年度電気関係学会東北支部連合大会,(1999), p.71.
- 33) 畠山文和,八塚京子,浅野和俊, "シリコンウェハに対する静電チャックの吸着特性," 平成9年度電気関係学会東北支部連合大会,(1997), p.51.
- T.Watanabe, T.kitabayashi, "Effect of Additives on the Electrostatic Force of Alumina Electrostatic Chucks," Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.100, No.1, (1992), pp.1-6.
- 35) 渡部俊哉, "セラミック静電チャックの特性と応用,"応用機械工学, Vol.30, No.5, (1989/05), pp.128-133.
- 36) 飯田義博, "半導体製造装置," 東芝技術公開集, Vol.19, No.61, (2001/11), pp.107-108.

37) 長山哲治,門村新吾, "静電チャック使用時における除電プラズマの影響,"応用物理学 関係連合講演会講演予稿集,Vol.40,No.Pt 2,(1993/03),p.618.

第4章 プラズマ溶射法によるクーロン力を発現する誘電体膜の開発

4.1 緒言

第3章では、ジョンセン・ラーベック力による安定した、静電吸着能を発現する Al₂0₃-7.5mass%TiO₂誘電体膜を減圧プラズマ溶射法により開発した¹⁾.しかしながら、この ジョンセン・ラーベック力型の誘電体膜は、残留吸着力除去応答特性(以下,残留吸着特性 と記す)に劣り、実用化するには除電技術の開発か、残留吸着力が残存しない、クーロン力 型の誘電体膜の開発が必要であることが示唆された.ジョンセン・ラーベック力は誘電体 膜表面に微少電流を流すことにより、被吸着体との界面に電荷を補充するために、静電力 の経時変化や残留静電力が発生したり、また、その程度がウエハの表面状態によって大き く影響を受けたりするなど取り扱いにくい課題がある²⁾.特に、静電チャックにおける残留 吸着の問題は生産性に影響するために、様々な対策が検討されている^{3),4),5)}.また、**第3章** で開発した、誘電体膜に添加されている TiO₂ は Al₂O₃ に比ベウエハやガラスとの接触面に 微細な粉体となって付着し、ウエハの汚染源となって品質を低下させることが経験され始 めており、対策が必要である⁶⁾.

そこで、本章では溶射材料として TiO₂添加物を使わない高純度の Al₂O₃のみを用い、クー ロン力による静電吸着能を発現する誘電体膜開発を目的として、研究を進める.

初めに、クーロン力を発現する誘電体膜形成に好適な溶射方法を検討するために、大気 プラズマ溶射法(以下, APS と記す)と減圧プラズマ溶射法(以下, LPS と記す)により形 成した, A1₂0₃皮膜の諸特性を比較評価する.静電チャック設計に必要な電気的特性と,強度 設計に必要な機械的特性と熱的特性を評価する.次いで,溶射皮膜とウエハやガラスの接 触による摩耗によるパーティクル発生を予防するため、摩耗特性を評価する.さらに,溶射 皮膜の静電吸着特性を評価する.静電吸着力の測定には、実用化を目的とし、前章で使用し た引き剥がしによる試験法ではなく,湿度の影響を回避するため真空中において、実機に 則して容易に測定できる方法を検討する.

4. 2 プラズマ溶射法による Al₂0₃皮膜の電気的特性評価

クーロン力を発現させるには、高抵抗の誘電体膜が必要であるⁿ.まず,材料について検 討する.前章で評価した純度 99.8mass%の Al₂0₃電融粉砕粉末では, APS 膜の体積抵抗率は 常温で $1.5 \times 10^{14} \Omega$ cm で, LPS 膜の体積抵抗率は $5.5 \times 10^{13} \Omega$ cm であった. そのた め, Swindeman 6⁸⁰の研究成果を基に,材料を高純度にすることにより,高抵抗を得ること を検討する. 次いで,溶射方法について検討する. 前章で明らかとしたように,溶射方法は 皮膜の電気的特性に支配的である. そのため,本章では APS と LPS で形成した皮膜の電気的 特性を比較評価し,静電チャックに好適な手法を検討する. 検討するにあたり,体積抵抗率 の温度依存性による影響を把握するため,温度と溶射皮膜の体積抵抗率の関係を評価する. また, クーロン力の大きさは誘電率に比例するうえ,静電チャックは交流電場内で使用さ れるため,比誘電率の把握は重要であり,評価する. さらに, クーロン力を発現するには,誘 電体膜へ直流高電圧を印加する必要がある. そのため,静電チャック設計の際のマージン を決めるため,絶縁破壊電圧値の把握は,最も重要であり,評価する.

4.2.1 Al₂0₃溶射皮膜の電気的特性評価方法

(1) 溶射材料

Swindeman ら⁸⁾ は 99.9%以上の高純度の A1₂0₃溶射粉末を用いると,体積抵抗率の高い溶 射皮膜が得られると報告している.そこで,99.99mass%高純度 A1₂0₃粉末の利用を検討する. 粉末の不純物成分を Table 4-1 に示す.この粉末は出発原料として水酸化アルミニウムを 種として,特殊なガス雰囲気中で焼成することにより気相を介して α -アルミナ粒子を析 出させる技術により作られている⁹⁾.そのために,製造工程での不純物混入が回避できる ため高純度が得られるうえ、粒度を揃えることができる.**Fig.4-1** に A1₂0₃ 粉末の外観 SEM 像を示す.気相成長で生成し,粉砕工程がないために比較的滑らかな表面性状であり,平均 中心粒径は18μmで粒度が揃っている特徴が認められる.

Table 4-1 Specifications of Al₂O₃ powder.

Al ₂ O ₃	>99.99%	
Impurity	Si<90 ppm , Fe<50 ppm , Na<20 ppm	



Fig.4-1 SEM image of Al₂O₃ powder morphology.

(2) 溶射条件

溶射装置は, APS には諸論で説明したエリコンメテコ社製 UNICOAT 制御システム (Fig.1-8)に, F4型溶射ガン(Fig.1-7)を組み合わせて使用した. LPSには同じくエリコンメテ コ社製 A-2000 制御システムに, F4-VB 型溶射ガンを組み合わせて(Fig.1-9)使用した. それ ぞれの代表的な溶射条件を Table 4-2 にまとめた. これらの条件は先行研究で最適化した 条件を利用した^{10),11)}.

Table 4-2Plasma spraying conditions of atmospheric plasma spraying (APS)and low pressure plasma spraying (LPS).

Method	APS	LPS	
Gun Type	F4, Oerlikon Metco	F4VB, Oerlikon Metco	
Atmosphere	Air, (1013hPa)	Argon, (180hPa)	
Plasma gas	Argon, Hydrogen	Argon, Hydrogen	
Input power	42kW	37kW	

(3) 電気的特性評価用供試片

電気的特性評価用供試片の大きさは, 直径 ϕ 60mm で 5mm 厚さとした. 測定温度を上げた 際に, 溶射皮膜と基材との熱膨脹係数差でのクラック発生を避けるために, 供試片材質に は, 純チタン板 (JIS 2 種)を用いた. その片側表面に前処理として, ホワイトアルミナ研 削材 (JIS WA#60) でブラストし, 粗面化した. そののち, APS と LPS により, 高純度 Al₂0₃粉 末を用い 300 μ m 厚さ皮膜形成した. 体積抵抗率と比誘電率測定用供試片は, 溶射膜表面を ロータリー研磨機でダイヤモンド砥石を使い平面研磨し, 膜厚が 250±10 μ m になるよう に仕上げた. 表面粗さは中心線平均粗さ *Re*=0.2 μ m とした.

(4) 体積抵抗率の測定方法

供試片溶射皮膜表面の所定場所に導電性ペースト(藤倉化成製ドー・タイト XA-910) を ϕ 25mm の範囲塗布し,常温乾燥させ電極を形成した.2章2.2.1 (4)項で説明し たように,溶射皮膜を介しチタン基板と電極間にデジタル微少電流計(アドバンテスト製 R8340A)を配線した.直流電圧を1kV印加し,漏れ電流を計測した.その結果からオームの 式を使い抵抗値*R*を求めた.常温から873Kまでのいくつかの所定温度で各3回測定した. 計測時の抵抗値*R*から体積抵抗率 ρ を(4-1)式により求めた.

$$\rho = R \quad \frac{A}{d} \tag{4-1}$$

ここで, ρ は体積抵抗率(Ω cm), Rは抵抗値(Ω), Aは電極面積(cm²), dは溶射皮膜 厚(cm)である.

(5) 比誘電率の測定方法

比誘電率 *E_r*の測定は, **3章3.4.2(3)**項で説明した方法¹²⁾(JIS K6911)に準拠 して行った.大気中で常温から 873K までの所定温度で静電容量 *C_p*(F)を測定した.交流 電場周波数は**第3章**の試験結果に基づき,比誘電率が変化しなくなる周波数であった 100kHz を採用して測定した. その結果から,比誘電率 Er を 3 章の (3-2)式により求めた.

(6) 絶縁破壊電圧の測定方法

延面放電防止目的で供試片皮膜表面の周囲 5mm をポリイミドテープ(スリーエムジャパン製カプトンテープ)でマスクした.測定器は絶縁抵抗試験器(日置電機製 ST5520)を用いた.アルミ合金基材と皮膜表面に設置したステンレス鋼製のプローブ間に,直流電圧を徐々に印加し,絶縁破壊が発生する最大印加電圧 Vを測定した.一度破壊した場所はポリイミドテープで絶縁し,場所を変え同じ供試片で3回測定し平均した.大気中で常温から873K までのいくつかの所定温度で測定した.

4.2.2 Al₂0₃溶射皮膜の電気的特性

(1) 体積抵抗率

2 種類の溶射法による Al₂0₃皮膜の測定温度 T と体積抵抗率 ρ の関係を Fig.4-2 に示す. 横軸に温度 T,縦軸に体積抵抗率 ρ をとり、両溶射法による皮膜の比較を行った. 各温度 に於いて、APS 皮膜と LPS 皮膜の体積抵抗率に大きな差異は認められない. いずれの皮膜も 常温では体積抵抗率は 10¹⁴ Ω cm を示し、クーロン力を発現できる高抵抗膜であることが明 らかとなった.材料を高純度にしたことで抵抗の改善は認められた. また、前章で評価した Al₂0₃-TiO₂ 系溶射膜同様に、正の温度依存性が認められた. 昇温に伴い体積抵抗率は低下 し、873K では 10¹⁰ Ω cm 近い体積抵抗率となった. 焼結セラミックスに比較すると、いずれの 温度でも 10 分の 1 程度低い体積抵抗率である¹³⁾. クーロン力を発現できる高抵抗の体積 抵抗率を維持できるのは 10¹⁴ Ω cm を維持できる 473K までであることが明らかとなった. 渡部らの報告⁷⁾のように、高温で誘電体膜を使用する際には、常温でさらに高抵抗の皮膜開 発が必要であることが示唆された. 常温で APS 皮膜の方が高抵抗の要因は、皮膜の組織構 造に起因していると推察される. Beauvais ら¹⁴⁰は Al₂0₃溶射皮膜のクラックや気孔に着目 し,皮膜構造と電気絶縁性を関連付けている.また,片岡ら¹⁵⁾も Al₂O₃ 溶射皮膜の気孔率と 電気絶縁特性の関連性について述べている.しかしながら,本件研究で使用した材料や溶 射法とは違いがあるため,皮膜構造の詳細評価は必要であり,次章で検討する.



Fig.4-2 Volume resistivity of Al₂O₃ sprayed coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS). The volume resistivity data were measured by applied DC 1kV under room temperature.

(2)比誘電率

2 種類の溶射法による A1₂0₃皮膜の測定温度 *T* と比誘電率 ε ,の関係を Fig.4-3 に示す.比 誘電率 ε ,は,無次元定数である.図に見るように、常温から 373K までは APS 皮膜の比誘電率 ε ,が LPS 皮膜の比誘電率 ε ,より 1 程度高く,静電吸着力は誘電率に比例するため、吸着力発 生に関して APS 皮膜は優位性があることがわかる.原因は溶射皮膜の密度等の組織構造に 起因していると推察されるが、現時点では明らかにできなかった.常温では APS 皮膜の比 誘電率 ε ,が 8.4, LPS 皮膜の比誘電率 ε ,は 7.7 であり、焼結セラミックスの常温での誘電率 ε ,が 11.8 という値¹⁶⁾ と比較すると溶射皮膜の誘電率は低いことがわかる.この要因は、焼 結セラミックスに比して溶射皮膜は気孔の存在が多いことが起因していると推察した.ま た、常温から 600K までの温度域では、APS 皮膜の比誘電率 ε ,の温度による影響は少ないこ とが明らかとなった.一方、373K 以上の温度では溶射法の差異はなく、いずれの皮膜の比誘 電率 ε ,も温度上昇と共に緩やかに増大することが認められた.これは、体積抵抗率の温度 依存性と関連していると推察される.



Fig.4-3 Dielectric constant of Al₂O₃ sprayed coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and low pressure plasma spraying (LPS) at each measuring frequency 100kHz.

(3) 絶縁破壊電圧

2 種類の溶射法による Al₂0₃皮膜の測定温度 T と,皮膜厚さは 300 μ m の時の絶縁破壊電 圧 V の関係を Fig.4-4 に示す. 273K から 873K の温度域では APS 皮膜と LPS 皮膜の絶縁破壊 電圧に大きな差異は認められなかった. 273K で LPS 皮膜の方が高い絶縁耐圧を発揮してい るのは, LPS 皮膜の方が APS 皮膜より気孔率が低く,大気中の湿度の影響で吸着水が残存し にくいこと,溶射中に湿度の影響を受けず物理吸着水が少ないことが要因と考察した. 天 野ら¹⁷⁾の研究結果では Al₂0₃溶射皮膜の気孔率は, APS 皮膜の気孔率が 12%, LPS 皮膜の気孔 率が 6%と報告されている. また, 673K までは破壊電圧値は,ほぼ同じ 8 k V 以上であるが, その温度を超えると極端に低下する傾向があった. これは,前項の Fig.4-2 で説明した体積 抵抗率と温度の関係から,抵抗が急激に低下することが起因していると考察した. 溶射材 料や溶射設備は異なるが, Al₂0₃溶射皮膜の絶縁破壊電圧に関する報告例は多い. 例えば,片 岡ら¹⁵⁾の報告では Al₂0₃溶射皮膜 200 μ m の膜厚の時に破壊電圧値は 5kV, Gadow ら¹⁸⁾の報 告では 300 μ m の膜厚の時に 3 k V, Kim ら¹⁹⁾の報告では 200 μ m 膜厚の時に 4kV であった. これらの結果を基に,実際に静電チャックにこれらの溶射膜を適用する際は, 300 μ m の膜 厚で少なく見積もっても 5kV は印加できるものとして設計できる.



Fig.4-4 Dielectric breakdown voltage of Al₂O₃ sprayed coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and low pressure plasma spraying (LPS).

4. 3 プラズマ溶射法による Al₂0₃皮膜の諸特性評価

前節で, APS と LPS により形成した, 高純度 Al₂0₃ 皮膜の電気的特性に大きな差異は認め られなかった. 本節では, 静電チャックへの誘電体膜としての適合性判断材料を得る目的 で, 両溶射法により形成した, 高純度 Al₂0₃ 皮膜の機械的特性と熱的特性を明らかにする. その結果に基づいて静電チャックに好適な溶射法を検討する.

Al₂の。溶射皮膜は、絶縁転がり軸受やコロナ放電用の電極などへの応用例が報告されてお り、これらは溶射皮膜の電気絶縁性の機能を利用したものである^{20),21)}. それらは、主に基板 としては熱膨張係数が低い鋼材を用いるうえ,常温で使用される.その反面静電チャック は主に熱膨張差のあるアルミニウム基板が使用されるうえ,昇温が要求される^{22/~24)}.その ため,静電チャックへ溶射皮膜を適用する際に,アルミ合金基板とセラミック皮膜間での 熱膨張係数差による亀裂の発生が懸念される. そのため, あらかじめ機械的特性と熱的特 性を評価し,有限要素法による数値解析により亀裂発生温度を知っておく必要がある.し かしながら,総合的に Al₂O₃ 溶射皮膜の各種特性を比較評価した例は少ない^{17),25)}. そこで, 計算に必要な機械的特性として曲げ強さ,ヤング率,ポアソン比,機械部品として要求され る破壊応力,そして熱的特性として比熱,熱伝導率,熱膨張係数を評価する.また,静電チャ ックはウエハやガラス基板を把持する目的で使用されるため、被吸着体との接触による摩 耗が予想される. そのため, 耐摩耗性を把握しておくことは重要である. そこで, 耐摩耗性 として, 摺動摩耗特性とブラスト・エロージョン特性を評価する. さらに, 半導体製造装置 のエッチャーや CVD 装置で使用される場合は,静電チャックは種々のプラズマ環境下に暴 露されることを想定し,プラズマ・エロージョン特性を評価し,総合的に溶射法の優劣につ いて検討する.

4.3.1 Al₂0₃溶射皮膜の諸特性評価方法

(1) 特性評価用供試片

前節で説明した Table 4-1 に示す高純度の Al₂0₃粉末を Table 4-2 の溶射条件を用いて供 試片を作成した.機械的特性と熱的特性を測定するために、2.5.3 (1) 項で説明した 方法で溶射皮膜のバルク材で 2.5mm 厚さの板を作成した.その板状の溶射皮膜をワイヤカ ット放電加工で Fig.4-5 に示す形状に切断した. 縦弾性係数とポアソン比測定用且つ曲げ 強さ測定用の供試片 Fig.4-5 (a) は 10mm×60mm×1.5mm, 熱膨張率測定用の供試片 Fig.4-5 (b) は 5mm×12mm×1mm,そして熱伝導率測定用の供試片 Fig.4-5 (c) は ϕ 10,板厚 1mm と した.また,皮膜断面硬さ試験用供試片は、50mm×50mm×5mm のアルミニウム合金 (JIS A5052) の片面に前処理として、ホワイトアルミナ研削材 (WA#60) でブラストし、粗面化処 理後に両方の溶射法で 250µm 厚さ成膜した.破壊応力測定用の供試片は断面硬さ試験用 供試片を流用した.50mm×30mm×5mm に切断後,溶射皮膜表面をロータリー研磨機で研磨し た.その後、0.03µmのアルミナ砥粒でラッピングし、中心線平均粗さが R=0.01µm となる ように仕上げ、試験に供した.



Fig.4-5 Dimension and shape of various test specimens.

- (a) Young's modulus and Poisson's ratio measurement4 point vending test
- (b) Coefficient thermal expansion test
- (c) Thermal diffusivity measurement

(2) 機械的特性評価方法

縦弾性係数とポアソン比は.Fig.4-5 (a)の供試片と弾性率測定装置(日本テクノプラス製 JE-RT)を用い、共振法²⁶よって測定した.条件は、常温で自由共振により測定した.曲げ強 さは, Fig.4-5 (a)の供試片を用い, 万能試験機(インストロン社製 1127 型)で、2.5.3 (2) 項で説明した4点曲げ法27)によって最大曲げ荷重を測定した.その結果を基に(2-3) 式で曲げ強さを求めた.皮膜断面硬さは、供試片を切断し、樹脂埋め込み後、研磨をおこな い,0.98N(HV0.1)の荷重条件によって、マイクロビッカース硬さ計(ミツトヨ製HM-124) を用いて測定した²⁸⁾. 破壊応力は, 荒田らの方法²⁹⁾を参考にスクラッチ試験法で測定した. 実験に用いた連続加重式引掻強度試験機(新東科学製 HEIDON-TYPE14)の概要を Fig.4-6 に 示す.装置は試料台を含む駆動部,垂直に荷重を印加する部分,水平抵抗力を測定するロー ドセル,動歪みアンプ,トランジェントメモリー及び記録計から構成される.供試片は試料 台に水平に取り付け,一定の水平荷重で水平方向に 30mm/min の速度で移動させ,スクラッ チ試験を行なう.引っ掻き圧子は先端曲率半径が 50μm のダイヤモンドの針を用いた.垂 直荷重の印加は分銅の重量により行なった.引っ掻き時生じた摩擦抵抗はロードセルによ る信号が動歪みアンプにより増幅され,記録計で記録されると同時に一部のデータをデジ タル・トランジェントメモリーで記録した. 測定は加重を増加させながら引っ掻き時の変 曲点を破壊臨界荷重とみなし、その荷重を測定した.その結果を基に,引っ掻き過程で生じ る最大破壊応力 σ は (4-2)式で表される.

$$\sigma = \sigma_{\theta} \frac{1-2\nu}{2} (1+Af)$$
(4-2)

ここに

$$\sigma_{\theta} = \frac{F}{\pi a^2} \tag{4-3}$$

$$A = \frac{3(4+\nu)}{8(1-2\nu)}$$
(4-4)

 σ は破壊応力, σ_{θ} は接触領域における平均応力, F は印加荷重, a は接触半径, f は摩擦

係数, v はポアソン比である. ポアソン比は本項での測定結果を用いる. 引っかき溝の幅の 半分を接触半径と与え, 変曲点で示された臨界荷重及びその摩擦係数を用いると, 破壊応 カ σ は (4-2)式より求められるようになる. 破壊応力 $\sigma = 皮膜が破壊される時の破壊強$ さと見なした.



Fig.4-6 Schematic diagram of scratch tester ²⁹⁾.

(3) 熱的特性評価方法

熱膨張係数は, Fig.4-5 (b)の供試片を用いて, 熱膨張計(真空理工製 DL7000)で, アルゴンガス雰囲気中において, 常温から 873K の範囲で伸び量を測定した. 伸び率 *ΔL/L* を求めたうえで, 温度変化 *ΔT* で除し, 熱膨張係数 *k* を (4-5)式により算出した.

$$k = \frac{\Delta L}{L \cdot \Delta T} \tag{4-5}$$

皮膜密度 ρ は,水中置換法(JIS K112A)により常温で見かけ密度として 3 回測定し,その平均値を算出した.比熱 C_P は,アルゴン気流中で常温から 100K 毎に 873K までの所定の 温度で,示差走査熱量計(TA インスツルメンツ社製型式 DSC6200)で測定した.

熱拡散率 α は, Fig.4-5 (c)の供試片を用い, 熱定数測定装置(リガク製型式 LF/TCM

FA8510B)) で,レーザー・フラッシュ法(*t*_{1/2})によって測定した.真空中で常温から100K 毎に873Kまで温度を変え測定した.その結果を用い,熱伝導率λを(4-6)式により算出した.

$$\lambda = \rho \cdot C_P \cdot \alpha \tag{4-6}$$

ここで, λ は熱伝導率(W・m⁻¹K⁻¹), ρ は密度(kg・m⁻³), C_P は比熱(J・kg⁻¹K⁻¹), α は熱拡散 率(m²S⁻¹)である.

4.3.2 Al₂0₃溶射皮膜の特性

(1) 機械的特性

全ての特性を総合的に評価するために,常温における特性を比較する.常温での機械的 特性の測定結果を Table 4-3 に溶射手法別に示し,両溶射皮膜の特性を比較する.ポアソン 比はいずれの皮膜も 0.1 であり有意差は認められなかった.それ以外の特性は溶射手法で 有意差が認められた.縦弾性係数はと一致し,妥当であると言える.

APS 皮膜の縦弾性係数は 95GPa であり LPS 皮膜の縦弾性係数が 103GPa と若干 APS 皮膜 の数値を上回った.これは緒論で説明したように,LPS の方が溶射時の飛行粒子速度が高く, 溶融材料が基材に到達した際の衝突エネルギーが高いことにより,粒子間の結合力が高い ことが起因していると考えた.この縦弾性係数の数値は,Carrerot ら³⁰⁾やDamani ら³¹⁾の研 究結果との一致が認められた.一方,Al₂0₃焼結セラミックスの縦弾性係数は310GPa である が¹⁶⁾,それに比べると,本研究で得られた溶射皮膜の縦弾性係数は,3分の1程度となった. これは溶射皮膜特有の粒子の積層構造に起因し,曲げモーメントが加わった際にそれぞれ の粒子間ですべりが生じ,歪み易いものと推察し,皮膜構造を次章で明らかとする.

曲げ強さは APS 皮膜の方が若干高い結果となり,変形の応力が付加された場合は皮膜の 割れに対する耐性に関しては有利に働くことが期待できる.変形の応力は,熱負荷がかか った際の基板(アルミニウム合金等)との熱膨張係数差により,全断面で引っ張りの応力 場となるため,引っ張り応力と考察する.曲げ強さを A1₂0₃焼結セラミックス¹⁶と比較する と約3分の1の強さであり,溶射皮膜単体での強さは低いことが明らかとなった.これは 荒井ら²⁵⁾の研究結果のLPS皮膜の曲げ強さ120MPaに比較しても低い結果となった.これは 皮膜生成時の粒子間結合力に起因しているものと推察した.

皮膜断面硬さは, 表から見るように, 溶射法で優位差が認められる. LPS 皮膜の方が APS 皮膜に比べビッカース硬さは 200 程度高く, ウエハやガラスと接触した場合の硬さの差は 大きく, 耐摩耗性が期待できることを示唆している. ただし, 静電チャックとしてこの皮膜 を使用した際, 鋭利な突起形状があれば逆に被吸着物に対して接触キズを発生させる可能 性があるため, 表面形状には留意を要する. 硬さに差が生じた要因は, 縦弾性係数で説明し たように溶射時の飛行粒子速度に起因する, 粒子間結合力が支配的であると推察できる. Abdel ら³²⁰の報告では APS 皮膜の硬さは 1010 で有意差は見られないが, LPS 皮膜では硬さ は 976 であり, 本研究結果は特徴的である.

Table 4-3Mechanical properties of plasma sprayed Al2O3 coatings by atmospheric plasmaspraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS) under room temperature.

Spraying Method	APS	LPS
Young's modulus (GPa)	95.6	103
Poisson's ratio	0.1	0.1
Vending strength (MPa)	77	72.6
Cross sectional hardness HV0.1*	1025	1256

*HV0.1 means 0.1kgf load²⁸⁾.
次いで,スクラッチ試験により,Al₂0₃溶射皮膜の破壊に至る臨界荷重を測定し,荒田らの 解析法²⁹⁾により破壊応力σを算出した結果を Table 4-4 と Fig.4-7 に示す. APS 皮膜と LPS 皮膜を比較すると,溶射中の飛行粒子の速度が起因して,衝突エネルギーの高い LPS 皮膜 が高い破壊応力を示した.破壊応力の結果は,次項で耐摩耗特性との関連性を論ずる. LPS 皮膜の破壊応力は,荒田ら²⁹⁾が測定した焼結アルミナの破壊応力7391 に近似した値が 認められ,高い破壊強さを有していることが特徴的である.

Table 4-4Critical load and fracture stress of Al2O3 coatings sprayed by atmospheric
plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

Coating	Spraying method	Critical load (N)	Fracture stress (MPa)
Al ₂ O ₃	APS	1.19	4,049
	LPS	2.41	7,140



Fig.4-7 Results of fracture stress of Al₂O₃ sprayed coating by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

(2) 熱的特性

Fig.4-8 に, 各温度における伸び率 *ΔL/L* を. **Table 4-5** にその伸び率から算出した熱膨張 係数を示す. 測定した温度範囲内では, 温度上昇に伴い, 熱膨脹係数は大きくなった. APS 皮 膜と LPS 皮膜ではほとんど差は認められない. 荒井ら²⁵⁾ の 373K での LPS 皮膜の熱膨張係 数測定結果が 8.4×10⁻⁶ K⁻¹であるのに比較して伸びが小さいことがわかる. これは, 溶射 材料の製法, 純度, 溶射条件の違いなどが影響しているものと推察される.



Fig.4-8 Thermal expansion ratio of plasma sprayed Al₂O₃ coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and low pressure plasma spraying (LPS).

Table 4-5 Coefficient of linear thermal expansion of plasma sprayed Al₂O₃ coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

Temperature $T(K)$	373	573	873
APS $(\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$	5.22	6.30	7.21
LPS $(\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$	5.60	6.30	7.00

溶射皮膜を静電チャックに適用する際は,使用時の昇温条件下でアルミニウム合金基板 と溶射皮膜間の熱膨張係数差により皮膜内に引張応力が生じるため, 亀裂の発生が懸念さ れる. その亀裂発生の温度を試算するため, 昇温過程に発生する熱応力を有限要素法 (FEM) 解析により求めた. 静電チャックの基板はアルミニウム合金 (JIS A5052) として, **Table 4-6** に示す機械的特性値を用い, Al₂O₃皮膜の機械的特性値には本研究で評価した APS 皮膜の測 定値を用いた. 熱応力の計算では, 溶射中の温度を無応力基準温度とし, 溶射中に生じる応 力は無視した. なお、加熱時にアルミニウム基板に発生するたわみは拘束しないものとし た. 加熱温度を変えながら熱応力を計算し、皮膜中の最大主応力が APS 皮膜の曲げ強さ 77MPa とほぼ等しくなる加熱温度を限界温度とした. 解析プログラムには一般的な市販の ものを利用した. **Fig.4-9** に解析モデルを示す. 形状は, アルミニウム基板に Al₂O₃を 600 µ m 成膜した場合に相当する.

	Young's Modulus (GPa)	Poisson's ratio	Coefficient of liner thermal expansion $(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ at 373K
Al ₂ O ₃ coating by APS	95	0.1	5.22
Al alloy substrate	70.6	0.33	23.8

 Table 4-6 Physical properties data for FEM calculation.



Fig.4-9 A Model for calculation by FEM.

377Kにおける最大主応力分布の数値計算結果を Fig.4-10 に示す. 溶射中温度を 333K と仮 定した場合, A 部分に最も応力が集中し, 静電吸着面となる B 部分は 377K で皮膜中応力は 曲げ強さに相当する約 77 MPa に達する. すなわち, 溶射中の温度 333K から 44K (*ΔT*) 上 昇すると皮膜に亀裂が発生する加熱限界温度に達すると推定される. A 部分では最大主応 力方向は周方向であり, B 部分では等二軸応力状態による亀甲状の割れが発生することが 予想できる. これは, 荒井らの実験結果 ²⁵⁾が 433K において亀裂が発生したことから, 熱膨 脹係数を加味すれば妥当な結果である. また, 実際の溶射過程においては, A1₂0₃ 粉末が溶 融状態から凝固する際に引張の残留応力が発生するために耐熱強度がさらに下がると考 えられる. このことから, 本研究の A1₂0₃ 溶射皮膜を静電チャックに適用する際は, 使用温 度には留意が必要である. Table 4-3 から LPS 皮膜の曲げ強さは 72. 6MPa でさらに低いこと から, LPS 皮膜の加熱限界温度はさらに低いと推定できる.



Fig.4-10 Calculated result of maximum principal stress analysis at 377K (in case of spraying temperature at 333K).

各温度における熱伝導率を Fig.4-11 に示す. 常温から 500K までは APS 皮膜の方が熱伝導 率は高い傾向にある.温度が高くなるに伴い、両者の皮膜の熱伝導率の差はなくなる.原因 は明らかになっていないが,常温付近では,APS皮膜の方が,熱伝導率が高く,静電チャック の金属基板(例えばアルミニウム合金)とウエハとの熱伝達が良好になる. さらに、温度 制御にも有効であると示唆された.図に見られるように,LPS 皮膜の熱伝導物性は温度依 存性が少なくほぼ一定である.これは, 天野ら¹⁷⁾の研究結果より, LPS 皮膜は APS 皮膜に比 較し気孔率が低く空隙が少ないことがわかっている. その理由は,LPS の方が APS に比較 してプラズマジェットの速度が高いため³³⁾,溶射時の溶融した Al₂O₃粒子の基板への衝突 エネルギーが大きいからである.そのため,溶射皮膜内の積層粒子同士の結合率³⁴が高く, 熱の移動が均等におこなわれ,熱伝導率の変化が小さいものと推察される.ただし,焼結 Al₂0₃セラミックスの熱伝導率が 26W・m⁻¹・K⁻¹である¹⁶⁾のに比べると,溶射皮膜は 6 分の 1程度の低い値を示した.これは溶射皮膜中の Al₂O₃粒子同士の結合率は, 焼結セラミック スほど高くないためと考えられる.上述したように,高純度 A1,0,を APS と LPS により形成 した,皮膜特性を比較したところ,機械的特性及び熱的特性はどの温度域においても大き な差異はみられない. Al₂0₃溶射皮膜を静電チャックに適用する際は,実環境下での静電吸 着力の測定,適用温度域や施工性,生産コスト等を勘案して溶射法を決める必要がある.特 に,LPS は減圧雰囲気のチャンバー内での施工法であり,加工対象物の大きさに制限を受け ることから APS が有利である.

107



Fig.4-11 Thermal conductivity of plasma sprayed Al₂O₃ coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

4. 4 プラズマ溶射法による Al₂O₃皮膜の摩耗特性評価

静電チャック部材へ高純度 Al₂0₃ 溶射膜を適用する際には, 種々の摩耗特性が要求され る. ウエハやガラスとの接触時に問題となる耐磨耗特性. また, 被吸着体なしで実施される アルゴンガスなどのイオンスパッタによる物理的クリーニングでの耐エロージョン性 ³⁵⁾. エッチング装置内で使用される際に要求される, 化学的反応を伴うプラズマによる, 耐プ ラズマ・エロージョン性である. 特に, 近年はプラズマ・エロージョンによる発塵 (パーテ ィクル) の発生は問題視されており ^{36),37)}, もっとも重要な特性である. これらの摩耗特性 を APS 皮膜と LPS 皮膜で評価し, Al₂0₃焼結セラミックス ¹⁶⁾と比較し静電チャックへの適 合性を検討する.

4.4.1 Al₂0₃皮膜の摩耗特性評価方法

(1) 供試片

摺動摩耗試験とブラスト・エロージョン試験用供試片は SUS304 ステンレス鋼(50mm× 60mm×5mm)の平板を用い,アルミナ研削材(JIS WA # 60)にてブラスト処理し粗面化した. その表面に Table 4-1 で用いた高純度の Al₂0₃粉末を Table 4-2 の溶射条件を用いて APS と LPS でそれぞれ 250 μ m 厚さ成膜し,試験に供した. 一方,プラズマ・エロージョン評価用供 試片は,アルミニウム合金(JIS A6061)大きさ 20mm×20mm×2mmの平板を用い,ホワイトア ルミナ研削材(JIS WA # 60)にてブラスト処理で粗面化した.同様に 250 μ m 厚さにそれ ぞれの溶射法で成膜したのちに,平面研磨により中心線平均粗さ *Re*=0.8 μ m に仕上げた.膜 厚はおよそ 200 μ m とした.比較材として同形状の,単結晶シリコン,石英, Al₂0₃焼結セラミ ックス¹⁶及び,上記アルミニウム合金に硫酸アルマイト処理を 50 μ m 施した供試片を準備 した.

(2) 摺動磨耗試験方法

摺動磨耗試験には、スガ磨耗試験機(JIS H8615)を用いた.その装置概要を Fig.4-12 に 示す.³⁸⁾ 図に示す、供試片ホルダーに溶射皮膜が下向きになるように供試片を設置する.下 部に見える φ 30mm の磨耗輪の外周に、10mm 幅の帯状の SiC # 120 のエメリー紙を貼り付け た.それを 31.85N で供試片表面の溶射膜に押し付け、30mm ストロークで常にフレッシュな 面が出るように 1 ストロークごとに 0.9 度摩耗輪を回転させる.400 ストロークこすり合 わせると摩耗輪は一周する.その前後の供試片重量を測定し磨耗減量を求めた.エメリー 紙を 3 回交換し合計 1,600 ストローク試験した.各磨耗減量をストローク数(D.S.)で除し 磨耗量とした.それぞれ 4 回測定分の摩耗量の平均を求めた.



Fig.4-12 Schematic diagram of Suga type wear tester³⁸.

(3) ブラスト・エロージョン試験方法

試験には, 荒田式ブラスト・エロージョン試験機(ACT-JP)を用いた³⁹⁾. 試験機概要を Fig.4-13 に示す. 前述の供試片を溶射膜が上面になるようにブラストノズルに対して 60° の角度で設置した. 試験条件は Table 4-7 に示す⁴⁰⁾ 所定のエアジェット噴流で供試材表面 の溶射膜に#60 のアルミナ材を 70g ずつ吹きつけ, デジタル電子天秤で試験前後の供試 片重量を測定し, 磨耗減量を求めた. 測定は 3 回行い平均を求めた.



Fig.4-13 Schematic diagram of ACT-JP tester³⁹.

Table 4-7Condition of ACT-JP test.

Nozzle Diameter	5.2 (mm)
Abrasive	60 mesh fused AbO3 powders
Air Flow Rate	370 (l/min)
Weight of Abrasive vs.1 Shot	70 (g)
Air Pressure	0.49 (MPa)
Abrasive Carrier Air Flow Rate	50 (l/min)
Jet Angle	60°
Jet Distance	100 (mm)

(4) プラズマ・エロージョン試験方法

プラズマ・エロージョン試験には、アルバック製 NLD-800 エッチャー⁴¹⁾を用いた、プラズ マ源が、反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching: RIE)方式の装置である.その 主な仕様を Table 4-8 に示す.また、Fig. 4-14 に試験前の供試片の外観を示す.図に見るよ うに、それぞれの供試片の溶射面及びアルマイト面の中心の 10×10mm の範囲が露出する ようにポリイミドテープ(スリーエムジャパン製カプトンテープ)でマスキングし、熱伝 導性ペーストで¢100mm ウエハ(酸化膜付きシリコン)にそれぞれの供試片を貼り付けた. そのウエハを ¢100mm のウエハステージに載せる.その供試材を貼り付けたステージは、 エッチング処理容器内の 253K に温度調整された冷却盤に固定した.真空排気後エッチン グを行なった.エッチングと供試材の冷却を繰り返し行い、30秒間エッチングしたのち、約 4 分間冷却し、積算で1時間エッチングをおこなった.エッチング条件を Table 4-9 に示す. 総時間1時間エッチング後に供試片を取り出し、テープマスクを除去後、超深度カラー3 D 形状測定顕微鏡(キーエンス製 VK-9500)で段差を測定し、エロージョン量(段差寸法) とした.そのエロージョン量を照射時間で除算し単位時間当たりのエロージョンレートを 求めた.段差測定は異なる場所で4回行い、平均を求めた.

Maker	ULVAC
Туре	NLD-800
Plasma sourse	Neutral Loop Discharge (NLD)
Vacuum ultimate pressure	6.7×10 ⁻⁴ Pa
Driving pressure	$7 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 6.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$
Antenna frequency (Max power)	13.56MHz (2kW)
Bious frequency (Max power)	13.56MHz (1kW)
Wafer control tempereture	-243 to +303 (K)
Wafer size (Max)	<i>ф</i> 100mm
Unifurmity of eching rate	$\leq \pm 5\%$ (\$\$\phi\$ 100mm quartz\$\$)

 Table 4-8
 Specification of plasma etching equipment.

Equipment	Gas flow rate (sccm)		Pressure	Power	Bias	Wafer diameter	
	CF ₄	Ar	O ₂	(Pa)	(W)	(W)	(mm)
Ulvac NLD800	20	80	2	0.8	1500	300	100

Table 4-9Condition of plasma etching test.



Fig.4-14 View of test specimens onto wafer with aluminum stage.
(a) Al₂O₃ coating by atmospheric plasma spraying (APS)
(b) Al₂O₃ coating by low pressure plasma spraying (LPS)
(c) Sintered bulk Al₂O₃ (d) Anodize onto aluminum alloy
(e) Silicon bulk (f) Quartz bulk

4.4.2 Al₂0₃皮膜の摩耗特性

(1) 摺動摩耗特性およびブラスト・エロージョン特性

Fig.4-15 に、スガ式磨耗試験機(a)と荒田式ブラスト・エロージョン試験機ACT-JP(b)の それぞれの試験結果を示す.今回の試験条件では、摺動磨耗特性、ブラスト・エロージョン 特性に関して APS 皮膜よりも LPS 皮膜の方が良好であることが明らかになった.これは先 に求めた Table 4-3 に示した断面硬さの結果と比較すると相関が認められる.すなわち断面 硬度が高い LPS 皮膜の方が摺動摩耗、ブラスト・エロージョン摩耗に対して共に優位性が 認められた.また、断面硬さの差に比較して LPS 皮膜の摩耗特性が数倍優れているのは、各 皮膜の粒子間結合力の差に起因していると考えられる.今回明らかとなった摩耗特性結 果を前項で評価した機械的特性とあわせ Table 4-10 にまとめた.併せて同じ手法で測定し た Al₂0³ 焼結セラミックスの結果と比較する.表から見るように、摩耗特性は断面硬さや破 壊応力の結果と同じ傾向が認められる. Al₂0³ 焼結セラミックスと LPS 皮膜のブラスト・ エロージョン特性に大きな差は見られなかったが、摺動摩耗特性のおいては有意差が認め られた.この要因は粒子間結合力と原材料の粒子の大きさに起因しているものと推定し た.



Fig.4-15 Results of abrasive wear test and blast erosion test.

(a) using by Suga type wear tester

(b) using by Arata coating tester - Jet particle

Table 4-10Comparison between several mechanical properties and wear test results of Al2O3sprayed coatings by APS and LPS. It compared with sintered Al2O3 bulk.

Spraying method Test method	APS	LPS	Sinterd Al ₂ O ₃ ¹⁶⁾
Micro-hardness (HV0.1)	1025	1256	1300
Abrasive wear test (mg / D.S.)	5.1×10^{-2}	0.8×10^{-2}	0.4×10^{-2}
Blast erosion test (mg / Shot)	82	21	18
Critical fracture stress (MPa)	4049	7140	7391

(2) プラズマ・エロージョン特性

プラズマ・エロージョン試験結果を Fig.4-16 に示す.本試験のエッチング条件はシリコ ンの酸化物をエッチングする条件であり,シリコンや石英は 20 μ m/h のエロージョンレー トで削れているが, Al₂0₃溶射皮膜はそれに対して 2 倍近い耐性を示し,静電チャックとし て利用できることがわかった.通常エッチング装置のチャンバー内で利用されるアルマイ トに比較しても Al₂0₃溶射皮膜は,倍近いプラズマ・エロージョン耐性が認められる.しか し,焼結 Al₂0₃に比べると耐性は劣り 1.6倍程度の摩耗量であった.この原因は,溶射皮膜を 形成する Al₂0₃粒子の相互結合力の低さにあるものと考えられる. APS 皮膜と LPS 皮膜では プラズマ・エロージョン耐性に対しては,摩耗特性同様 LPS 皮膜の方が摩耗量は少なかっ たが,大きな優位差は認められなかった.すなわち,プラズマ・エロージョン耐性では溶射 法に差がないことが明らかとなった.





- (a) Atmospheric plasma sprayed (APS) Al₂O₃ coating
- (b) Low pressure plasma sprayed (LPS) Al₂O₃ coating
- (c) Sintered Al₂O₃ bulk ceramics
- (d) Single crystal bulk silicon
- (e) Anodize film onto aluminum alloy
- (f) Quartz bulk

4.5 プラズマ溶射法による Al₂0₃皮膜の静電吸着特性評価

4.5.1 静電吸着力測定方法

2章2.3.1項で説明した, 垂直引き剥がしによる静電吸着力の測定方法は, ウエハの 中心を正確に引っ張る必要性があり, 熟練した操作性が必要で量産時の品質管理に用いる ためには簡易的に静電吸着力を測定する方法の開発が必要である.そこで, 國岡⁴²⁾ らの試 験方法を基に, 静電吸着力を簡易的に再現良く, しかも湿度の影響を受けない真空中で測 定する目的で, 容量式静電吸着力測定方法を検討した⁴³⁾.ここでは, その手法に基づき **Fig.4-17**に模式的に示す静電チャックを APS と LPS で試作し評価した. 測定の原理は, 真空 中に静電チャックを配置し, ウエハを静電吸着させたのち, そのウエハを押し上げる方向 に図中のヘリウム経路を介し, ウエハ裏面からヘリウムガスを注入し, ウエハが剥がれる 際の限界圧力 *Pg*を測定することにより, 静電吸着力を評価するものである.また,その評価 結果をクーロン力の理論値と比較し,静電吸着力測定方法の有効性を論じる.

(1) 供試材

Fig.4-17 に示す静電チャックを模した供試材を作製した. 基板は直径 ϕ 200mm で厚さ 50mm のアルミニウム合金 (JIS A5052)を用いた. **Fig.4-18** に示すように吸着面に直径 ϕ 1mm の穴を 180 個開け, 基板内部にはガス導入口が一か所に集約できるような流路を設け た. また, ウエハを昇降する押し上げピンの穴を模し ϕ 2mm で 4 箇所配置した. そのため, ウエハの接触面積は ϕ 200mm の面積から各穴の面積を差し引き, ウエハと静電チャックの 接触面積は 30, 200mm²と定めた. まず, ガス穴側の平面に APS で絶縁層として Al₂0₃を 250 μ m 成膜した. その絶縁層の上に金属 W を電極層として 50 μ m 溶射した. ガス穴周辺はガ ス穴内部のアルミ基板との短絡を避けるために 1.5mm 幅付着防止のマスクを施した. この W 溶射層はアルミ合金基板中に絶縁碍子を介して挿入したタングステンピンにも同時に溶 射し接地させた. その結果, W 溶射の面積は 29, 100mm²と定めた. さらに, その表層に Al₂0₃ を誘電層として APS と LPS で $350 \mu m$ 厚さ皮膜形成した. アルミ基板側面にも絶縁のため APS で $A1_2O_3 を 350 \mu m$ 厚さ皮膜形成した. 平面表層はロータリー研磨機で $250 \mu m$ まで研 削し,表面粗さは中心線平均粗さ *Ra*=0. $2 \mu m$ とした.



Fig.4-17 Schematic structure of electrostatic chuck fabricated by Al₂O₃ sprayed coating.



Fig.4-18 View of electrostatic chuck by atmospheric plasma sprayed Al₂O₃ coating for adsorption test apparatus.

(2)静電吸着力測定方法

容量式静電吸着力の測定方法について述べる.測定装置の概要をFig.4-19に示す.装置は 供試材を設置する真空容器と,供試材にヘリウムガスを導入する圧力計と流量計を有した ガスラインと,供試材へ直流電圧を印加する電源から構成されている.真空容器は真空ポ ンプに接続した.供試材表面にφ200mmのベアウエハを示すように配した.図に見るよう に直流電圧を供試材のW溶射膜とウエハに印加できるように配線した.真空容器内の雰囲 気を圧力 2Paまで排気後,常温で100Vから2,500Vまでの所定の直流電圧を印加し,ウエ ハを吸着させた.電圧印加して数秒経過後,ウエハ裏面にヘリウムガスを10cm³ s⁻¹の流量 で供給した.ウエハが静電チャックから離脱する最大のガス圧力*P*gを測定し,見かけの静 電吸着力とした.測定は各電圧で3回行い,その平均値を求めた.



Fig.4-19 Schematic diagram of electrostatic adsorption test apparatus for plasma sprayed Al₂O₃ coating.

4.5.2 静電吸着力

印加電圧と見かけの静電吸着力 P_g (ここでは押し上げのヘリウムガス圧力)の関係を Fig.4-20 に示す. 図にみるように、APS 皮膜の吸着力が(a)、LPS 皮膜の吸着力が(b)の実測値の プロットである. 皮膜ごとに近似曲線を求めた. いずれの皮膜も 1kV の直流電圧印加時に 2kPa 程度の吸着力となり、A1₂0₃ 溶射皮膜を誘電体膜としてクーロン力を発現出来ること が明らかとなった. いずれも電圧上昇に伴い放物線則での吸着力増大が認められる. 2 k V の直流電圧印加時に APS 皮膜の見かけの静電吸着力 P_g は8.3 k Pa, LPS 皮膜の見かけの静 電吸着力 P_g は10.7 k Pa であり、1.5 kV を超えると LPS 皮膜の吸着力が APS 皮膜の見かけの静 電気 合力 c とが認められた. Fig.4-3 の結果から、比誘電率 ε , は常温では APS 皮膜の方が 高く、この試験結果とは不一致であり、原因は皮膜の気孔率や表面形状に起因する接触面 積の差によるものと推定されるが、現時点では明らかではない.



Fig.4-20 Relationship between applied voltage V and electrostatic adsorption pressure P_g of Al₂O₃ coatings sprayed by APS (a) and by LPS (b) at room temperature.

容量式静電吸着力測定方法は,ウエハを押し上げる最大ガス圧力を測定しているため実 用的ではあるが,見かけの静電吸着力であり,実質のクーロン力の理論値との整合性を確 認しておく必要がある.そこで,クーロン力の理論値と測定結果を比較し,妥当性を確認し た. 先行研究⁴³において,引き上げ式の静電吸着力測定方法での APS 皮膜の実測の静電 吸着力と理論吸着力は合致することを確認しており,皮膜自体の静電吸着特性は同じであ り,本容量式測定方法でも合致するはずである.ただし,実際の静電吸着面積とヘリウムガ スが作用して押し上げる面積とは不つり合いであり、その面積比率を考慮したうえで評 価する必要がある. Fig.4-21 に見るようにウエハはタングステン電極層の総面積 Sw で静電 チャック表面に吸着している. 一方, 試験の際には, ガス穴からのヘリウムガス圧で押し上 げる有効面積 Se で引き剥がす力が働く.そのために,実際の静電吸着面積の方がガスの作 用で押し上げる面積を大幅に上回っており,実測の静電吸着力P_gは理論値よりも高くなる. さらに、この有効面積 Se はガス穴の径の面積だけではなく、ウエハと Al₂03 膜の表面粗さに よる隙間にガスが充填される面積が加わると推察される.そこで、タングステン電極総面 積Swに反してガスで押し上げる有効面積Seとの比である吸着有効面積率αを見積もった. 吸着力の単位を合わせて,論じやすくするため,圧力にそれぞれの面積を乗じ,吸着力を力 の単位に変換して計算を進めた.



Fig.4-21 Schematic diagram of relation between *Sw* and *Se* area at adsorption force measuring apparatus.

そこで,クーロン力 F_cの理論値は (4-7)式で表される.

$$F_c = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 \mathcal{E}_r \left(\frac{V}{d}\right)^2 \tag{4-7}$$

その圧力単位の *F*_cにウエハに作用するタングステンの総面積 *Sw* を乗じて,力の単位に 換算したクーロン力の理論値 *F*_sは (4-8)式で表される.

$$F_s = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 \mathcal{E}_r \left(\frac{V}{d}\right)^2 Sw$$
(4-8)

ここで、 F_s はクーロン力による力(N)、 ε_0 は真空の誘電率(8.85×10⁻¹²F/m)、 ε_r は 4.2.2(2)項で測定した皮膜の比誘電率(LPSは7.7, APSは8.4)、Vは直流印加 電圧(V)、dは膜厚(250 μ m)、Swはタングステン電極総面積(2.91x10⁻² m²)である.

一方,実測値の静電吸着力 P_g(ガス圧)による押し上げる力 F_g はガス圧で押し上げる 有効面積 Se を乗じ (4-9)式で表される.

$$F_g = P_g \cdot Se \tag{4-9}$$

ここで,理論値 F_sとガスが押し上げる力 F_gが吊り合った時にウエハが剥がれるので

$$F_s = F_g \tag{4-10}$$

から (4-11)式が導かれる.

$$P_{g} = \frac{1}{2} \varepsilon_{0} \varepsilon_{r} \left(\frac{V}{d}\right)^{2} \frac{Sw}{Se}$$
(4-11)

 ε_0 , ε_r , d, Sw は既知数なのでガス圧力 P_g は (4-12) 式の二次関数で表される.

$$P_{g} = \frac{\varepsilon_{0} \varepsilon_{r}}{2 \operatorname{Se} d^{2}} \operatorname{Sw} V^{2} = m V^{2}$$
(4-12)

ここで回帰分析により係数 m を求めた.

今回の測定結果を用い、カレイダグラフによりフィッティングを行った結果, APS 皮膜の *m* は 1.6488×10⁻³となり, LPS 皮膜の *m* は 2.2395×10⁻³となった.この係数 *m* を用い, (4-12)式より *Se* を導くと (4-13)式で表される.

$$Se = \frac{1}{2 m d^2} \varepsilon_0 \varepsilon_r S_W \tag{4-13}$$

吸着有効面積率 a を

$$\alpha = \frac{Se}{Sw} \tag{4-14}$$

とおくと

$$\alpha = \frac{1}{2 m d^2} \mathcal{E}_0 \mathcal{E}_r \tag{4-15}$$

となり,吸着有効面積率 a を求めると APS 皮膜の場合 a=0.3094, LPS 皮膜の場合 a=0.2087 となる. すなわち, APS 皮膜の場合は,タングステン電極総面積の約 30%の面積を有効とし てウエハに作用していることがわかる.一方 LPS 皮膜の場合は電極総面積の約 20%の面積 を有効としてウエハに作用していることが認められる. Fig.4-22 にそれぞれのA1₂0₃膜の印 加電圧と静電吸着力 F の関係を示す. (a) APS と(b) LPS は Fig.4-20 の実測値にタングステ ン電極総面積 Sw を乗じ,力の単位に換算したプロットである. (c) APS と(d) LPS は実測値 の静電吸着力 F を力に換算した数値に前述の吸着有効面積率を乗じ補正したプロットで ある.その結果,図に見るように有効面積率を考慮した数値とクーロンの理論値とは良く一 致することが確認され,本容量式静電吸着力測定方法の妥当性が確認された.



Fig.4-22 Relationship between electrostatic adsorption force *F* and applied voltage *V* at room temperature.

- (a) APS shows plot of measured actual value
- (b) LPS shows plot of measured actual value
- (c) APS shows plot of correction value
- (d) LPS shows plot of correction value

4.6 結言

クーロン力を発現する誘電体膜の開発を目的として,高純度 Al₂0₃材料を APS と LPS によ り皮膜形成し,電気的特性,機械的特性,熱的特性,摩耗特性,静電吸着特性を総合的に評価 した.電気的特性は各皮膜の体積抵抗率,比誘電率,絶縁破壊電圧を温度依存性と合わせて 評価した.機械的特性は機械強度計算を目的として,各皮膜の縦弾性係数,ポアソン比,曲 げ強さ,断面硬度,破壊応力を評価し議論した.熱的特性は熱膨張率と熱伝導率を評価した. その結果を基に,静電チャックを構成した際の APS 皮膜に亀裂が発生する加熱限界温度を 数値計算により求めた.摩耗特性は,摺動摩耗特性,ブラスト・エロージョン特性,プラズ マ・エロージョン特性を評価した.静電吸着特性は,Al₂0₃/W/Al₂0₃の溶射膜三層構造の静 電チャックを試作し,実機に沿った容量式静電吸着力測定方法で評価し,Al₂0₃溶射皮膜は クーロン力を有する誘電体膜であることを確認した.

得られた結果を記すと以下のようになる.

- (1) APS により形成した, Al₂O₃皮膜とLPS により形成した Al₂O₃皮膜の体積抵抗率に大きな差異は認められない.常温で,いずれの皮膜も体積抵抗率は 10¹⁴Ω cm を示し,クーロン力を発現できる高抵抗膜であることを明らかとした.また,温度依存性が認められ,クーロン力を発現できる体積抵抗率を維持できるのは 473K までであることを明らかとした.また,溶射皮膜は 250 μm の膜厚で直流電圧 8 k V 以上の絶縁性があり,クーロン力型の静電チャックとして適用可能である.
- (2) APS により形成した, Al₂O₃皮膜と LPS により形成した Al₂O₃皮膜で, 機械的特性は 異なる特徴が認められる. APS 皮膜は LPS 皮膜より縦弾性係数は 10%程度低く, 曲げ 強さが 10%程度高い. そのため, 変形の応力が付加された場合は皮膜の割れに対して の耐性では有利である. 一方, LPS 皮膜は, 断面硬さが HV1100 を越え, 破壊応力が焼結 セラミックスに近似した高強度であることが明らかとなり, APS 皮膜より摩耗や衝撃 などの外的耐性では有利である.

- (3) A1₂0₃溶射皮膜の熱膨張係数は,373Kでおよそ5x10⁻⁶K⁻¹であり,溶射法による差異は認められない.一方,熱伝導率も溶射法による差異は認められず,いずれも 3.4~
 4.5W・m⁻¹・K⁻¹であり,焼結セラミックスに比べると一桁低い熱伝導率である.
- (4) 評価した機械的特性,熱的特性を基に,静電チャック構造での有限要素法による 数値計算をおこない,加熱限界温度は,APS皮膜では,377Kであることを明らかとした.
- (5) LPS により形成した Al₂0₃皮膜は, APS により形成した Al₂0₃ 膜皮膜に比べ機械的な 摩耗特性において優位性が認められる.これは硬さと破壊応力とも傾向は同じであり, 溶射皮膜の粒子間結合力の差に起因していると考えられる.
- (6) 半導体製造装置のエッチャーの反応容器内で通常良く利用されるアルマイト処理に比較して, Al₂0₃ 溶射皮膜は倍のエッチング耐性が認められた. 溶射方法間では大きな有意差は認められない.
- (7) 容量式静電吸着力測定による見かけの静電吸着力は,常温で2kV を印加した時 に APS 皮膜は 8.3 k Pa を発現し, LPS 皮膜は 10.7 k Pa を発現し,実用性が認められる.

以上の結果から、APS により形成した Al₂0₃皮膜と、LPS により形成した Al₂0₃皮膜の静電 チャックへの適用性を総合的に検討する.体積抵抗率では大きな優位性は認められなかっ たが、理由は明らかではないが LPS 皮膜は、静電吸着力に優位性がある.また、機械的特性 では曲げ強さが高いため熱応力がかかる環境下でアルミニウム基材と組み合わせて誘電 体膜を使用する場合は APS 皮膜に優位性がある.それに反して機械的特性で硬さ、破壊応 力、そして耐磨耗特性で LPS 皮膜に優位性が認められる.被吸着物との接触での耐性が要 求される場合には好適である.熱的特性と耐プラズマ・エロージョン性に差異は認められ ない.電気的特性に大きな差異は認められないのに反し、このような特徴が認められる原 因は、溶射プロセス時の粒子速度に起因する皮膜の微視的構造の差によるものと推定され、 次章でマクロ的、ミクロ的に皮膜の断面組織構造を評価検討する.

参考文献

- 1) 竹内純一,山崎良,谷和美,高橋康夫,"減圧プラズマ溶射法を用いた静電吸着能を有 するセラミック皮膜の改善,"高温学会誌,Vol. 36,No. 6,(2010),pp. 278-284.
- 2) 渡部俊也,"静電気の半導体製造分野への応用,"静電気学会誌,Vol. 23,No. 4, (1999), pp. 180-184.
- 池田剛敏,塚崎尚,土橋祐亮,"セラミックプラズマ溶射膜を用いた静電チャックの残留 吸着特性,"応用物理学関係連合講演会講演予稿集,Vol.44,No.1,(1997),p.377.
- S.Kanno, T.Usui, "Generation mechanism of residual clamping force In a bipolar electrostatic chuck," Journal of Vacuum Science Technology, Vol.B21, No.9, (2003), pp.2371-2377.
- 5) 沈規一,山内健資,菅井秀郎,"クーロン型静電チャック特性のプラズマ環境依存性," 第54回応用物理学関係連合講演会講演予稿集,29a-C-11,青山学院大学,(2007),p.182.
- 6) 玉川晃樹,"セラミック静電チャック," クリーンテクノロジー,Vol. 9,No.1, (1999), pp.64-66.
- 7) 渡部俊也,"静電気の半導体製造分野への応用,"静電気学会誌,Vol.23,No.4,(1999), pp.180-184.
- C.J. Swindeman, R.D. Seals, R.L. White, W.P. Murray, MH.Cooper, "An Investigation of the Electrical Behavior of Thermally-Sprayed Aluminum Oxide," Proceedings of 9th National Thermal Spray Conference, ASM International, Cincinnati, OH, Oct. 7-11th, (1996), pp.793-797.
- 9) 田中紳一郎, 内田義男, 毛利正英, "粒子径の揃った新規アルミナ粉末, "化学と工業, Vol. 50, No. 3,(1997), pp. 316-318.
- A. Kanno, J. Takeuchi, H. Sugiura, "Investigation of relationship between spray parameters and Al₂O₃ coating properties controlled by online monitoring system," Proceedings of International Thermal Spray Conference 2005, ASM International, Basel, Switzerland, May 11-14th, (2005), pp.424-429.
- J.Takeuchi,H.Nakahira,J.Nagai, "Physical properties of some oxide coatings by low pressure plasma spraying," Proceedings of 2nd Plasma Technik Symposium, Luzern, Switzerland, June 5-7th,(1991),pp.141-151.
- 12) 日本規格協会, "熱硬化性プラスチック一般試験法," JIS K6911-1995, pp.31-35.
- 13) 例えば,小西幹郎, "SiC ナノ粒子による半導体プロセス材料の技術と特徴," Japan Energy & Technology Intelligence (JETI), Vol.56, No.4, (2008), pp.81-88.
- 14) S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandia, D.Juve, D.Treheux, A.Robisson and R.Saenger, "Influence of Defect Orientation on Electrical Insulating Properties of Plasma-Sprayed Alumina Coatings," Journal of Electroceramics, Vol.15, (2005), pp.65-74.
- 15) 片岡泰弘,天野和男,"アルミナ溶射皮膜の電気絶縁性,"愛知県工業技術センター報告,No.29,(1993),pp.31-36.

- Material properties, "Thick Film Substrates Technical Specifications," Coors TeK catalog, No.37-3-0897, (1997), p.8.
- 17) 天野和男,片岡泰弘,"プラズマ溶射法によるアルミナ溶射皮膜の機械的諸特性,"愛知県工業技術センター報告,No.26,(1990),pp.49-58.
- 18) R.Gadow, C.Friendrich, A.Killinger, M.Floristán, "Development of Atmospheric Plasma Sprayed Dielectric Ceramic Coatings for High Efficiency Tubular Ozone Generators," Journal of Water Resource and Protection, Vol.2, No.9, (2010), pp.799-808.
- H-J.Kim,S.Odoul,C-H Lee,Y-G Kweon, "The electrical insulation behavior and sealing effects of plasma-sprayed alumina-titania coatings," Surface and Coatings Technology, Vol.140, No.3, (2001), pp.293-301.
- 今野勝廣,小滝賢司,村井隆司,岡田裕司,三宅康夫,岡田克己, "電蝕防止用絶縁転がり軸 受,"特許公報,特許第 5025190 号,(2012/09/12).
- 21) 原田良夫,谷和美,小林和也, "高分子フィルム等シート材のコロナ放電処理用ロールおよびその製造方法,"特許公報,特許第 2981177 号,(1999/11/22).
- 22) 井口忠士,立川俊洋,茅本隆司,"静電吸着装置の材料と方式,"真空,Vol.45,No.8, (2002),pp.633-636.
- 23) 池田真義,佐藤康実, "絶縁膜ドライエッチング装置における静電チャックステージ," 真空,Vol.45,No.8,(2002),pp.653-660.
- 24) 清水孝, "静電チャックのスパッタリングプロセスへの応用,"真空, Vol.45, No.8, (2002), pp. 643-646.
- 25) 荒井正嗣,有働竜二郎,古瀬宗雄, "アルミニウム表面に形成したアルミナ溶射膜の強度 評価,"日本機械学会論文集 A 編,Vol.72,No.717,(2006),pp.691-696.
- 26) 日本規格協会, "金属材料の高温ヤング率測定方法," JIS Z2280-1993.
- 27) 日本規格協会, "ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法," JIS R1601-2008.
- 28) 日本規格協会, "ビッカース硬さ試験-試験方法," JIS Z2244-2009.
- 29) Y. Arata, A.Ohmori and C.-J.Li, "Fracture Behavior of Plasma Sprayed Ceramic Coatings in Scratch Test," Transactions of JWRI, Vol.17,No.2,(1988),pp.311-315.
- 30) H.Carrerot, J.Rieu," Microstructure and mechanical properties of porous alumina sprayed coatings on metallic substrates," Proceedings of the 11th Risoe International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Reskilde, Denmark, Sept. 3-7th, (1990),pp.231-236.
- R.J.Damani, A.Wanner, "Microstructure and elastic properties of Plasma-Sprayed Alumina," Journal of Materials Science, Vol.35, No.17, (2000), pp.4307-4318.
- 32) A.A.Abdel-Samad, A.M.M.El-Bahloul, E.Lugscheider and S.A.Rassoul, "A comparative study on thermally sprayed alumina based ceramic coatings," Journal of Materials Science, Vol.35, No.12,(2000),pp.3127-3130.
- 33) 沖幸男, "プラズマ溶射法の最新技術," 表面技術, Vol.49, No.6(1998), pp.578-585.

- 34) 荒田吉明,大森明,李長久, "アルミナ溶射皮膜の構造と物性,"高温学会誌,14-5, (1988),pp.220-233.
- 35)前田賢治,小林浩之,伊澤勝,田村智行,安藤陽二,金清任光, "絶縁膜エッチャにおけるウ エハレスプラズマクリーニングでの電極劣化の抑制,"応用物理学関係連合講演会講 演予稿集,Vol.54,No.1,(2007),p.213.
- 36) T.Moriya,H.Nakayama,H.Nagaike,Y.Kobayashi,M.Shimada and K.Okuyama, "Particle Reduction and Control in Plasma Etching Equipment," I.E.E.E. Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol.18, No.4, (2005/11), pp.477-486.
- 37) M.R.Sogard, A.R.Mikkelson, V.Ramaswamy and R.L.Engelstad, "Analysis of Coulomb and Johnsen-Rahbek Electrostatic Chuck Performance in the Presence of Particles for EUV Lithography," Proceedings of SPIE, Vol.7271, No.Pt.1, March 17th, (2009), pp.H1-H14.
- 38) S. Matsushita, S. Yajima and Y.Togawa, "往復運動摩耗試験の再現性," Journal of Metal Finishing Society Japan, Vol.37, (1986), p.415-424.
- 39) Y. Arata,A.Ohmori and C.-J.Li, "Fundamental Properties of the ACT-JP (Arata Coating test with Jet Particle)," Proceedings of 1st National Thermal Spray Conference, ASM International, Orlando, FL, May 14-17th, (1987), pp.79-83.
- 40) Y. Arata, A.Ohmori and C.-J.Li, "Basic Studies on Plasma Sprayed Ceramics Coatings (Report 1)," Transactions of JWRI, Vol. 15, No.2, (1986), pp. 339-348.
- 41) 林俊雄,森川泰宏,加賀広持,陳魏, "NLD プラズマによる各種材料のエッチング," ULVAC Technical Journal,No.56,(2002),pp.10-17.
- 42) 國岡達也,島津信生, "静電チャックの吸着・剥離時間測定方法,"計測自動制御学会論 文集,Vol.30,No.5,(1994),pp.729-731.
- 43) 竹内純一,山崎良,谷和美,高橋康夫,"溶射法によるセラミック皮膜の静電吸着力評価,"
 Proceedings of Mate 2012,18th Symposium on "Micro joining and Assembly Technology in Electronics," Vol.18, Yokohama, Jan. 31th-Feb.1st, (2012), pp.421-424.

第5章 プラズマ溶射法によるクーロン力を発現する誘電体膜の組織構造

5.1 緒言

第4章では,大気プラズマ溶射法(以下, APSと記す)と減圧プラズマ溶射法(以下, LPS と記す)により形成した,高純度 Al₂0₃皮膜の電気的特性と機械的特性,熱的特性,摩耗特性, 静電吸着特性を評価した.その結果,両溶射法により形成した, Al₂0₃ 皮膜の電気的特性と 熱的特性,静電吸着特性には有意差は認められなかった.反面,機械的特性については断面 硬さ,破壊応力や摩耗特性に差が認められた.本章では,その要因を明らかにする目的で, 両溶射法により形成された Al₂0₃ 皮膜構造をマクロ的,ミクロ的な観点から観察し,それら の組織構造を比較検討する.さらに,ナノインデンテーション法を用いて,微小な機械的特 性を評価する.

Beauvais ら¹⁾や Swindeman ら²⁾, Gadow ら³⁾は Al₂0₃ 溶射皮膜の電気的特性と皮膜構造の 関連性について報告している, また, Al₂0₃ 溶射皮膜の機械的特性と皮膜構造の関連性につ いて, 天野ら⁴⁾と Damani ら⁵⁾が報告している. しかしながら, 今回検討する溶射材料と溶 射方法は異なる. そのため, これらの研究報告を参考にして評価を進める. マクロ的な組織 評価は, 低倍率での走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察に加え, 足立ら⁶⁾や原田ら⁷⁾が報告して いる皮膜中に銅めっきを施し, 溶射皮膜中の気孔や空隙を明瞭に観察できる手法により評 価する. また, ミクロ的な組織評価は, 電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により高倍 率での観察を行う⁸⁾. また, それに加え, Gehre ら⁹⁾ や Sakoda ら¹⁰⁾ が報告している電子線 後方散乱解析法 (EBSD) で結晶方位観察し, ミクロ的な結晶構造を明らかにする.

131

5.2 プラズマ溶射法による Al₂0₃皮膜の断面マクロ組織

5.2.1 Al₂0₃溶射膜の断面マクロ組織観察方法

50x50x5mmのアルミニウム合金板 (JIS A5052) にホワイトアルミナ研削材 (WA#60) でブ ラストを施した. APS と LPS により, **第4章4. 2. 1**項で説明した高純度の Al₂O₃粉末と 溶射条件で皮膜形成し,供試片を作製した.断面組織観察用供試片へは,およそ 250μm 厚 さの溶射皮膜を形成した.銅めっきをしやすくするため,めっき観察用供試片へは,およそ 50 μm 厚さの溶射皮膜を形成した. その後, **Table 5-1** に示す硫酸-硫酸銅水溶液の電気めっ き液を A1.0。粒子の未結合粒界の隙間に侵入させ、電気的に皮膜中の未結合粒界に銅めっ きを析出させた. 銅めっきの条件は足立ら ⁶⁾の試験条件を用いた. 基本条件は, 電流密度を 0.05mA/cm²に固定し,浴温度は 300K とした.供試片は溶射のみのものと,溶射膜に銅めっ きを施したものいずれもアルミ合金基材と溶射膜を同時に切断し、常温硬化型エポキシ樹 脂にマウントし, SiC エメリー紙で研磨後, アルミナ砥粒(0.03μm)でラッピングし, 走査 型電子顕微鏡 (SEM) 観察用試料とした. 走査型電子顕微鏡 (SEM) は日本電子製 JSM-5600LV を用い,加速電圧 15kV,作動距離 20mm の条件で反射電子像(BEI)を撮影した.また,その SEM 画像を画像処理ソフト (Win ROOF Ver.5.02) を用い,溶射皮膜中の隙間の画像解析を 行った. めっき部分を緑色に着色し,気孔を除いたエリアを未結合粒界と定義する. 画像解 析により所定の測定総面積に占める緑色範囲の面積比を算出し,比較した.また,電気絶縁 特性は基材と皮膜表層とのリークパス(皮膜に対して垂直方向の隙間)が支配的であるた め, SEM 画像上で皮膜に対して水平方向に仮想の基準線を引き,この線を横切る隙間をリー クパスとみなし,その数を比較する手法で評価した.両方の溶射法による皮膜に対してリ ークパスの数を読み取り,組織構造の違いを比較した.

CuSO4•5H2O	100 (g/l)	
H2SO4	150 (g/l)	
CuCl2	50 (mg/l)	
Plating brightener Kuppelight	2 (ml/l)	
NSA-A (Nihon Kagaku Sangyo Co.,Ltd.)		
Plating brightener Kuppelight	4 (ml/l)	
NSA-AB (Nihon Kagaku Sangyo Co.,Ltd.)		

Table 5-1Concentration of copper plating solution used for Al_2O_3 sprayed coatings.

5.2.2 Al₂0₃溶射膜の断面マクロ組織

走査型電子顕微鏡(SEM)による A1₂0, 溶射皮膜の断面組織を Fig.5-1 (a), (b)に示す. SEM 画像上で皮膜中の黒色の点に見える箇所が気孔であり, それぞれ均一に分散して存在して いる. APS 皮膜の方が見かけ上, 気孔が多いことが判る. この画像を用い, 皮膜全体の面積に 占める黒色箇所の面積比を求め気孔率とした. その結果, APS 皮膜の気孔率は 10%, LPS 皮膜 の気孔率は 4%と定量的に LPS 皮膜の方が緻密であることが認められる. これは天野ら⁴⁾の 試験結果とも一致が見られ, 溶射現象での溶射粒子の飛行速度に起因して, LPS は高い衝突 エネルギーが得られ緻密になっていると考察できる. 気孔率は, 溶射装置^{110,12)}や溶射材料 粒度¹³⁾, 溶射距離やプラズマガス流量などの溶射条件¹⁴⁾により変化し, 様々な報告例があ るが, LPS 皮膜が APS 皮膜より緻密になる傾向は同じである. これらの気孔は独立して存在 しているため, 電気的特性や熱的特性には直接影響しないと推察されるが, Carrerot 6¹⁵⁾ は, 縦弾性係数は気孔率が低いほど高くなる関係を報告しており, **第4章**の Table 4-3 で述 べた, LPS 皮膜は APS 皮膜より縦弾性係数が高い結果を説明できる.





spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

両溶射法による Al₂0₃皮膜に, 銅めっきを施した断面 SEM 像を Fig.5-2 (a), (b)に示す. 図に 見るように, Al₂0₃溶射皮膜中の白く見えている部分が銅めっきの部分で, 気孔(空隙)の 部分と Al₂0₃溶射粒子と粒子の間の隙間に存在している. Fig.5-1 で議論した気孔率は前者 の気孔を比較したものである.ここでは後者の隙間を未結合粒界(Interlamellar gap)と 定義する.また, Al₂0₃溶射皮膜の表層側に確認されるめっきの固まっている部分は皮膜表 層に析出しためっき層であり, ここでは議論しない.この未結合粒界は電気絶縁性を検討 する場合, 電流のリークパスとなる.その観点で皮膜断面のリークパスの様子を観察した ところ, APS 皮膜と LPS 皮膜の間には大きな差異は見られない.また, いずれの皮膜も, 皮膜 表層部から基材へ直接繋がるようなリークパスは認められない.皮膜に電圧を印加した 際は, これらの未結合粒界を起点として破壊に至るものと推察されるため, マクロ組織構 造に差異がないため, 絶縁破壊電圧に有意差がなかったものと考察した.



Fig.5-2 SEM image of copper plated Al₂O₃ coatings sprayed by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

次いで,定量的に両溶射法による,皮膜中の Al₂0₃粒子間の未結合粒界の面積率を比較す る. APS 皮膜の Al₂0₃粒子間の銅めっき部分(粒子間の未結合粒界)を画像解析ソフト(Win ROOF Ver. 5. 02)により緑色で着色した一例を Fig.5-3 に示す.この図は,銅めっき部分の気 孔の部分を除いている.図中,黄色の破線で囲んだ範囲を測定エリアの総面積と定義して, それに占める緑色に着色した部分の面積率を画像解析で求めた.それぞれの溶射手法で各 3 視野の面積率を求めその平均を算出した.その結果を Table 5-2 にまとめた. APS 皮膜の 未結合粒界の平均面積率は9.02%, LPS 皮膜の未結合粒界の平均面積率は10.2%と, LPS 皮 膜は1%程度しか未結合粒界に違いはない.この結果は,皮膜中の欠陥に依存する電気的特 性,熱的特性に差がないことを示唆している.



Fig.5-3 Examination sample for SEM image of copper plated Al₂O₃ coating sprayed by APS.
 Green line shows interlamellar gap as leakage path except pores.
 Yellow dashed line shows total measuring area for calculation base.

Sample	Interlamellar	Total measuring	Ratio of interlamellar gap area	
number	gap area (Pixel)	area (Pixel)	/total measuring area	
APS-1	138		8.28%	
APS-2	169	1671	10.13%	Average
APS-3	145		8.65%	9.0270
LPS-1	134		9.40%	
LPS-2	153	1413	10.80%	Average
LPS-3	146		10.30%	10.2070

Table 5-2Measurement datum of interlamellar gap area ratio by 2D image analysis
software (Win ROOF Version5.02).
また、APS 皮膜と LPS 皮膜間でのリークパスの差を定量的に明らかとする目的で、皮膜に 対して垂直方向に横切る方向のパス経路の差を評価する. Fig.5-4 は APS 皮膜の一例で、SEM 画像中の Al₂0₃皮膜に水平方向に赤色の仮想の基準線を引いた. 画像上の長さは 200 µm に 相当する. それに対して、白く示される銅めっきが縦方向に横切る交点の個所を矢印で示 している. その交点数を 3 視野で数え総数を比較した. その結果を Table 5-3 に示す. LPS 皮 膜の方が、APS 皮膜に比べ 10%程度縦方向の割れが多かった. 平均すると 200 µm の長さあ たり APS 皮膜の交点数が 22、LPS 皮膜の交点数が 24 である. この結果は、絶縁破壊電圧に影 響すると見るよりも大きな差異はないと判断した方が妥当である.



Fig.5-4 Explanation example of counting vertical gap points using by SEM image.Red line is virtual horizontal criterion. Light green arrows show crossing point between red line and vertical gaps..

Table 5-3Test results of counting vertical gap at atmospheric plasma sprayed (APS) and low
pressure plasma sprayed (LPS) Al₂O₃ coatings.

Methods	Vertical gap crossing poit number						Total			
APS	22	21	17	24	20	24	26	23	24	201
LPS	23	20	23	27	25	27	28	29	21	223

5.3 プラズマ溶射法による Al₂0₃皮膜の断面ミクロ組織

5.3.1 Al₂0₃溶射膜の断面ミクロ組織観察方法

供試片は、50mm×50mm×50mmのアルミニウム合金板(JIS A5052)にホワイトアルミナ研 削材(WA#60)でブラストを施した.次いで、APSとLPSにより、第4章4.2.1項で説明した 高純度のA1₂0,粉末と溶射条件で、それぞれおよそ250µ厚さの皮膜形成した.断面ミクロ組 繊観察試料は、その供試片をアルミ合金基材と溶射膜を同時に切断し、常温硬化型エポキ シ樹脂にマウントし、SiCエメリー紙で研磨後、クロスセクションポリッシャー(日本電子 製SM-0910)でラッピングした.ミクロ断面観察は電界放射型走査電子顕微鏡(日立製作所 製S-4000 FE-SEM)で加速電圧を25kVとして観察を行った.また、結晶方位を後方散乱電 子回折像法(EBSD)で観察した.装置は結晶方位解析装置(TSL製OIM)を用い、加速電圧を 20kVとして観察を行った.分析範囲は50µm×26µmとし、ステップは0.2µm(スポット径 1nm)、測定点は4万点の条件で観察した.観察は、結晶性を確認すると共に、電子線を操作し ながら、擬菊池パターン(電子回折パターン)を解析することで結晶の同定を行い、ミク ロな結晶方位分布の評価を行った.

5.3.2 Al₂0₃溶射膜の断面ミクロ組織

電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察結果を Fig.5-5 の上段に示す.図から見るよう に、高倍率(×10,000)で観察すると、マクロ観察では見られなかった、黒色で明瞭に見え る気孔や割れなどの粒子間の隙間(未結合粒界)とは異なる帯状の層が Al₂0。粒子間に確 認できる.この帯状の層は、皮膜の積層方向とほぼ垂直な方向に確認され、厚さ2、3μmの 積層粒子と積層粒子の境界部に存在していることが認められる.溶射中に溶融粒子同士が 接合していると推定できる箇所であり、接合層(Bond layer)と定義し評価を進める.これ らの接合層を FE-SEM 画像上で画像解析(Win ROOF Ver. 5.02)を用い識別した結果を Fig.5-5 下段に示す.図中で赤色に着色した箇所が接合層である.それぞれの図の全体の面積に占 める接合層の面積比を求めた結果、APS 皮膜で 4.4%、LPS 皮膜で 7.0%となり、LPS 皮膜の方 が接合層の割合が多いことが明らかとなった.この結果は、第4章で明らかとなった、断面 硬さ、破壊強さ、耐摩耗性に関与しているものと推察できる.すなわち、マクロ観察上では 気孔や未結合層しか観察できないが、ミクロ観察を行った結果、粒子間での接合状態を確 認出来、LPS 皮膜の方が接合層の割合が多く機械的強度を上げているものと考えた.そのた め、その接合層の結晶性についてさらに評価を進める.



Fig.5-5 FE-SEM images and results of bond layer mapping of Al₂O₃ coatings by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS, using by 2D image analyzer.

Fig.5-6 は後方散乱電子回折像法(EBSD)により APS と LPS の Al₂0₃ 皮膜の後方散乱電子 回折パターンの鮮明さをパラメータ化した IQ マップ(Image Quality Map)である.結晶 性が良い部分が白色,結晶性が悪い場合と結晶粒が小さい場合黒色で示されている.図中 の 10-20 μ m 程度の結晶性の良い白い粒の部分は,未溶融の Al₂0₃ 粉末であると推定される. 大半が結晶性の悪い灰色もしくは黒色部分から成り立っていることが認められる.**Fig.5-6** 図中に白い破線で囲った前述の接合層の部分は,灰色と黒色部分が混在しており,結晶性 の悪い部分との特異性は認められない.両溶射法による皮膜の結晶性に大きな差は認めら れなかった.



Fig.5-6 EBSD Image Quality Map of Al₂O₃ coatings sprayed by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

Fig.5-7に APS の Al₂0₃皮膜断面の結晶相を同定した例を示す.本図は IQ マップをもとに, 結晶性の良い部分,接合層の部分を擬菊池パターン解析により同定した結果である.結晶 性の良い部分 A は三方晶で,接合層の灰色の部分 B は立方晶で指数付けすることが出来, それぞれ A は α 相 (三方晶), B は γ 相 (立方晶) に同定できた.接合層の黒い部分 C は様々 な回折パターンが交差しており,指数付けすることは困難な複雑な結晶相であることが認 められた.その結果,接合層は γ 相と複雑な結晶相から成り立っていることがわかる.引き 続き,これらの同定された結晶相の分布を評価する.



Fig.5-7 EBSD identification results of Al₂O₃ coating sprayed by atmospheric plasma spraying.

Fig.5-8 に示す結晶方位マップ(Inverse Pole Figure Map)は α 相と γ 相を識別し,結 晶方位別にマッピングしたものである. 既に述べたように Image Quality Map の白色の部 分が α 相, 灰色の部分が γ 相と判定できる. 扁平の程度が少ない α 相と同定された部分 は, Fig.5-9 に示すように原材料と同様の相であり, 溶射中に溶融されなかった粉末粒子が そのまま存在していると考えられる. 両方の溶射法による違いはなくいずれの膜にも存在 している.



Fig.5-8 EBSD inverse pole figure map of Al₂O₃ coating by atmospheric plasma spraying(a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.



 $\label{eq:Fig.5-9} Fig.5-9 \quad EBSD \ result \ of \ Al_2O_3 \ powder, \ showing \ only \ trigonal \ phase.$

Fig.5-10 は α 相のみを識別してマッピングした結晶方位マップである.図に見るよう に、APS 皮膜では粉末の末溶融粒子以外に、膜中に α 相が存在しないが、LPS 皮膜では微細 な α 相が分散して存在していることが明らかになった.これは **Table 4-10** の皮膜硬さや破 壊強さ、摩耗特性に差が生じた要因の一つと推察される. 三方晶である α 相は立方晶の γ 相に比して密で硬く強度があるために、分散して α 相が存在する LPS 皮膜は硬度が高く、 破壊強さも上がり、耐摩耗性も上がったものと想定し微小機械的特性を評価する.一方、そ れ以外の箇所は接合層を含め APS 皮膜は微細な γ 相の集合体であるが、LPS 皮膜では一部 が γ 相で殆どが結晶性に乏しい相であった.LPS 皮膜で α 相が残存している現象について は LPS の溶射時の粒子速度が高く、しかもプラズマフレームが長くエネルギー密度が低い ため、材料は未溶融となりやすい、一方、粒子が基材へ到達した時の衝突エネルギーは高い ため、未溶融粒子が衝撃で粉砕され膜中に分散しているものと推察される.この現象は、高 橋ら¹⁶⁾ も、同様に APS でも溶射距離が長くなると α 相が増えると報告している.



Fig.5-10 EBSD inverse pole figure map of Al₂O₃ coating by atmospheric plasma spraying(a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

5. 4 ナノインデンテーション法による Al₂0₃ 溶射膜の微小機械的特性評価

5.4.1 縦弾性係数,微小硬さ評価方法

前節で作成した FE-SEM 用の組織観察試料を用い, ナノインデンテーション法で Al₂0₃ 溶射膜の縦弾性係数と微小硬さの測定を行った. 装置は MTS システムズ社製ナノインデン ター XP/DCM を使用した.この装置の測定原理は, Berkovich 型の正三角錐のダイヤモンド 圧子を, 試料に荷重 P で押し込み, 最大押し込み深さを計測し, 除荷した時の除荷曲線の接 線から接触剛性を算出し, Sneddon の式¹⁷⁾を用い自動演算し, 縦弾性係数 E と微小硬さ H を測定するものである.測定は連続剛性測定法で, 荷重 DC 信号に微小 AC 信号を加え, イ ンデンテーション時に力を微小振動させ, 荷重振幅, 変位応答振幅, 位相を時間に対し測定 し, 各深さでの接触剛性を連続的に計測する.このことにより, 従来では単一インデンテー ションの除荷曲線の1 点でしか得られなかった縦弾性係数 E と微小硬さ Hが, 一度の押込 み試験によって連続的にしかも深さの関数として決定可能である. ダイヤモンド圧子の 圧痕は 1~2µm 程度, 押し込み深さは 200nm 程度と微小なため, 外部の影響を受けずに粒子 個々の微小機械的特性が評価可能である¹⁸⁾.測定は APS と LPS で形成した Al₂0₃皮膜の α 相, γ 相, 接合層の各箇所それぞれで 5 回測定し平均値を求めた.

5.4.2 縦弾性係数,微小硬さ

ナノインデンテーション法でそれぞれの溶射膜のα相,γ相及び接合層の縦弾性係数 *E* と微小硬さ *H* とを測定した. Fig.5-11 に APS による Al₂0₃皮膜の測定例を示す. 図中の赤丸 で囲った部分は,それぞれα相,γ相,粒子接合層の,ナノインデンテータによる圧子押し 込み後の圧痕の様子を示す. それぞれの位置に呼応した圧痕を付けることが出来ており適 正な位置の測定が出来ていることが認められる.



Fig.5-11 Examples of diamond pyramid indentation each area alpha-phase (a), gamma-phase and bond layer (b) on cross sectional Al₂O₃ coating by atmospheric plasma spraying (APS).

Fig.5-12はAPSによるA1₂0₃皮膜のα相の位置での押し込み除去深さと縦弾性係数の関係 例を示す.およそ200nm押し込まれたダイヤモンド圧子の除去深さと縦弾性係数の関係 を見ている.5回の測定データを同じチャートに記した.この場合,約40nm除荷で変形が収 束し平均値は約380GPaの縦弾性係数であることがわかる.一方,**Fig.5-13**はAPSによるA1₂0₃ 皮膜のα相の位置での押し込み除去深さと微小硬さの関係例を示す.5回の測定データを 同じチャートに記した.この場合,およそ60 μ m除去すれば,硬さ変化は収束し,微小硬さ の平均値は約30GPaであることがわかる.これらの図はAPS皮膜の測定例であり,LPS皮膜 も同様に測定した.



Fig.5-12 Relationship between displacement into surface and Young's modulus of Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (APS) at α -phase point.



Fig.5-13 Relationship between displacement into surface and micro-hardness of Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (APS) at α -phase point.

各溶射法による Al₂03 皮膜中の,各相での縦弾性係数 E と微小硬さ H を比較した結果を Fig.5-14 と Fig.5-15 に示す. APS 皮膜と LPS 皮膜ともに,縦弾性係数 E と微小硬さ H の値は, α 相が最も高く,次いでγ相,そして接合層が最も低い.接合層の縦弾性係数はα 相に比べ ると 2 分の 1 で,微小硬さは 3 分の 1 程度である. APS 皮膜と LPS 皮膜において,各測定箇 所で微小硬さと縦弾性係数を比較した結果を Table 5-4 にまとめた.溶射手法間での大きな 有意差は確認できない. すなわち溶射皮膜を構成する個々の粒子の微小機械的特性は同じ であるということがわかる. α 相の硬さが高いことが明らかとなったことと, Fig.5-10 で LPS 皮膜には α 相が分散しているという結果と合わせると,第4章の Table 4-10 の試験結 果の, LPS 皮膜は耐摩耗性に優れているという結果の要因と推察できる.一方, Fig. 5-5 で明 らかにした皮膜中に分布している接合層の割合が, LPS 皮膜の方が多い結果と,接合層の縦 弾性係数が低く変形しやすい結果を合わせると,接合層が Al₂03 皮膜内での応力緩和の役 割を果たし, 耐摩耗性に寄与している可能性があると推察した.この推察を実証するのは 今後の課題である。



Fig.5-14 Test results of young's modulus each parts of Al₂O₃ sprayed coatings by two type of plasma spraying methods.



Fig.5-15 Test results of micro-hardness each parts of Al₂O₃ sprayed coatings by two type of plasma spraying methods.

Table	5-4 Young	's modulus	s and micro-	hardness	test resu	lts of Al ₂	O_3 coating	sprayed	l by
	atmospher	ric plasma	spraying (A	PS) and	by low p	ressure p	lasma spra	ying (Ll	PS).

Spraying	Measuring point	Young's modulus E	Micro-hardness H		
methods	Measuring point	(GPa)	(GPa)		
APS	α phase	382.35	29.36		
	γ phase	294.49	23.69		
	Bond layer	224.99	11.32		
LPS	α phase	414.15	33.22		
	γ phase	318.95	25.51		
	Bond layer	210.86	9.23		

5.5. 結言

APS と LPS により形成した, 高純度 Al₂0₃ 皮膜のマクロ組織構造, ミクロ組織構造と微小 機械的特性を比較検討した. 絶縁破壊電圧や熱伝導物性, 縦弾性係数, 曲げ強度などは溶 射皮膜の気孔や粒子間の隙間 (未結合粒界) に関与するため, マクロ組織が支配している. 一方, 皮膜硬さや破壊応力, 摩耗特性の支配要因はマクロ組織観察では説明がつかなかっ たが, ミクロ組織観察をすることにより, Al₂0₃粒子間での接合層の存在が確認された. ま た, α 相の分散程度に差がみられるなどミクロ組織が特性に関与している可能性が明ら かになった.

得られた結果を要約すると以下のようになる.

- マクロ組織観察では、APS 皮膜の気孔率は 10%、LPS 皮膜の気孔率は 4%と LPS 皮膜の方が緻密である.これは LPS 皮膜の縦弾性係数が高いことを示唆している.
- (2) 未結合粒界の割合は APS 皮膜が 9.02%, LPS 皮膜が 10.2% と有意差は見られない. また,皮膜に対して垂直方向に存在する未結合粒界の数も有意差は見られない.この ことは絶縁破壊電圧に有意差が見られなかったことを示唆している.
- (3) ミクロ組織観察では、A1₂0₃粒子とA1₂0₃粒子間には接合層と思われるマクロ観察 では見えなかった組織が観察された. APS 皮膜の接合層の面積比が 4.4%, LPS 皮膜の 面積比が 7.0%と LPS 皮膜の接合層面積が広い. これは粒子間結合力に関与し, 電気絶 縁特性には影響しないが, 皮膜硬さや破壊応力, 摩耗特性に寄与している可能性を見 出した.
- (4) 両溶射法で形成した Al₂O₃溶射皮膜の結晶性は、α相とγ相とそれ以外の結晶性に 乏しい相の集合体であり、粉末の未溶融粒子であるα相以外は接合層も含め APS 皮膜 は、殆ど微細なγ相の集合体であるのに対し、LPS 皮膜では、微小なα相が皮膜中に分 散している特徴が認められ、それが機械的強さに寄与している可能性を見出した.
- (5) 微小機械特性は、A1203 皮膜中の α 相は縦弾性係数と微小硬さ共に最も高く, 次い

でγ相であり,接合層の縦弾性係数はα相の約半分,微小硬さは3分の1であった.両 溶射法間では大きな有意差は認められない.これらの特性が皮膜特性に関連してい る実証は今後の課題である.

参考文献

- S.Beauvais, V.Guipont, M.Jeandia, D.Juve, D. Treheux, A.Robisson and R.Saenger, "Influence of Defect Orientation on Electrical Insulating Properties of Plasma-Sprayed Alumina Coatings," Journal of Electroceramics, Vol. 15, (2005), pp. 65-74.
- C.J. Swindeman,R.D. Seals,R.L. White,W.P. Murray, M.H. Cooper, "An Investigation of the Electrical Behavior of Thermally-Sprayed Aluminum Oxide," Proceedings of 9th National Thermal Spray Conference, ASM International, Cincinnati, OH,Oct. 7-11th ,(1996), pp.793-797.
- R.Gadow,C.Friendrich,A.Killinger,M. Floristán, "Development of Atmospheric Plasma Sprayed Dielectric Ceramic Coatings for High Efficiency Tubular Ozone Generators," Journal of Water Resource and Protection, Vol.2, No.9, (2010), pp. 799-808.
- (1) 天野和男,片岡泰弘, "プラズマ溶射法によるアルミナ溶射皮膜の機械的諸特性,"愛知県工業技術センター報告,No.26,(1990),pp.49-58.
- R.J.Damani, A.Wanner, "Microstructure and elastic properties of Plasma-Sprayed Alumina," Journal of Materials Science, Vol.35, No.17, (2000), pp.4307-4318.
- M.Adachi, T.Takabatake, A.Ohmori. M.Kremer, "New structure of APS sprayed Al₂O₃ coatings investigated by Cu-plating," Proceedings of International Thermal Spray Conference 2008, Maastricht, Netherlands, June 2nd-4th, (2008),pp.1021-1024.
- 7) 原田良夫,谷和美,高谷泰之, "電気めっき金属の析出反応を利用したセラミック溶射皮 膜の有孔度試験方法の提案,"溶射学会誌,Vol.49,No.1,(2012),pp.5-9.
- J.Takeuchi, R.Yamasaki, K.Taguchi, Y.Takahashi, "Macroscopic and Microscopic Structure Evaluation of Al₂O₃ Plasma Sprayed Coatings," 溶接学会論文集, Vol.33, No.2, (2015), pp.30s-33s.
- P.Gehre, C.g. Aneziris, "EBSD-and CT-analysis for phase evolution and crack investigations of thermal shocked flame sprayed alumina and alumina-rich structures," Journal of Ceramics International, Vol.37, No.6, (2011), pp.1731-1737.
- T.Sakoda, M.Inaba and K.Taguchi, "Microscopic characteristics and mechanical properties of plasma sprayed Al₂O₃ coatings," Proceedings of International Thermal Spray Conference 2013, Busan, Republic of Korea, May 13th-15th, (2013),pp.406-411.
- A.A.Abdel-Samad, A.M.M.El-Bahloul, E.Lugscheider and S.A.Rassoul, "A comparative study on thermally sprayed alumina based ceramic coatings," Journal of Materials Science, Vol.35,No.12,(2000),pp.3127-3130.
- 12) 小林和昌,小板橋竜雄, "プラズマ溶射による表面性能向上(減圧プラズマ溶射法と粉 末式フレーム溶射法によるアルミナ溶射被膜の生成),"長野県工試研究報告,No.10, (1990),pp.55-59.

- B-H.Kim,D-S.Suhr, "Characteristics of Plasma-Sprayed Coatings Using Fine Al₂O₃ Powder," Materials Transactions, JIM, Vol.41, No.10, (2000), pp1303-1306.
- 14) 笹崎謙一,宮本欽生,小泉光恵, "アルミナ皮膜の機械的性質に及ぼす減圧溶射の効果と 最適溶射条件の検討," 窯業協会誌, Vo.95, No.12, (1987), pp.1175-1180.
- 15) H.Carrerot, J.Rieu," Microstructure and mechanical properties of porous alumina sprayed coatings on metallic substrates," Proceedings of the 11th Risoe International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Reskilde, Denmark, Sept. 3-7th, (1990),pp.231-236.
- 16) 高橋千織,植松進,千田哲也,矢野不二夫,"アルミナ溶射皮膜の結晶構造分析,"日本溶射 協会全国講演大会講演論文集,Vol.68,(1998),pp.39-40.
- I.N.Snedden, M.Lowengrub, "The distribution of stress in the vicinity of an external crack in an infirite elastic solid,"International Journal of Engineering Science, Vol.3, Issue 4,(1965), pp.451-460.
- 18) 三宅晃司,佐々木信也,"ナノインデンテーション法による薄膜材料の機械的特性評価," 応用物理,Vol.79,No.4,(2010),pp.341-345.

第6章 溶射法による誘電体膜の静電チャックへの応用

6.1 緒言

本研究の成果を利用して,溶射法による誘電体膜のジョンセン・ラーベック力型の静電 チャックとクーロン力型の静電チャックへの応用を検討した.プラズマ溶射法により形成 した誘電体膜を使い静電チャックを試作し,実用化実験を繰り返した.その結果,半導体製 造装置,FPD 製造装置のエッチャー用静電チャックへの適用が幅広く展開されるに至った.

半導体製造プロセスでは \$ 300mm ウエハサイズのプラズマ・エッチャーで既に数千個以上, FPD 製造プロセスでは大型で 3m×3m に近いプラズマ・エッチャーのガラス基板用静電 チャックとして幅広く応用された. その実用化の一端について述べる.

6.2 静電チャックの工業的利用用途と背景

初めに,静電チャックの工業的利用用途と背景について述べる.半導体製品や FPD の製造工程には基板となるシリコンウエハやガラス上への電気回路の形成を目的として,エッチングや CVD, PVD 等の成膜プロセスがある¹⁾. これらの製造工程は真空中での加工処理が必要であり,これらの基板を真空中で把持するために静電チャックが 1990 年初頭から利用されて来た²⁾. その過程において,2000 年になりウエハ基板の寸法が 8 インチ径から 12 インチ径へサイズアップした. 一方, FPD 用ガラス基板の寸法も 6 世代から 7.5 世代へサイズアップした³⁾. このように大型の静電チャックの加工技術要求が広まった. この契機において,本研究成果の静電吸着機能を有する溶射皮膜が,373K 以下の温度域で使用されるエッチング・プロセスでの静電チャックとして応用されるに至った.

エッチング・プロセスとは,例えば **Fig.6-1** に模式的に示すように上部電極と下部電極 を並行に真空チャンバー内に配し,反応性のガス(SF₆や B₄C1 など)を流し,その電極間に 高周波電圧を印加することで反応性ガスをプラズマ化し,ウエハやガラス上の対象膜を物 理的,化学的にエッチング(壊食)するものである⁴⁾.その環境下で,下部電極に重畳して 静電吸着機能を有するサセプターが静電チャックである.そのため,静電チャックに要求 される機能は,第一に真空中での被加工物の固定(把持),反応性プラズマガス中での耐食 性,耐プラズマエロージョン性などである.また,下部電極としての役目も果たすために絶 縁性能も必要となる.これらの要求を全て満たす機能を有する誘電体膜を,溶射法で形成 し,高性能の静電チャックを創製することに成功した.



Fig.6-1 Schematic of plasma etching equipment.

6.3 ジョンセン・ラーベック力を発現する溶射皮膜の応用

第2章,第3章で得られた研究成果を元に,LPS により A1₂0₃-7.5mass%Ti0₂をアルミニウム基板表面に直接被覆し,ジョンセン・ラーベック力型静電チャックの創製に着手した. その応用研究の結果,種々の問題解決を行い実用化に成功した⁵⁾.

第3章で課題となった残留吸着特性については, 逆バイアス電荷を印加することで問題 を解消し, すでに数千台を超える装置に利用されている. Fig.6-2 はその一例の外観である. 外周の白っぽい部分はアルミニウム合金である. 表面の黒色の部分が LPS で形成したセラ ミック溶射面であり, ウエハを吸着する面である. 灰色の部分は特殊な加工により溶射皮 膜を削ることで吸着部より段差を設け, 静電チャックとウエハ基板との熱伝達のためのへ リウムガス流路を形成している.



Fig.6-2 Outside of view of Johnsen-Rahbek type electrostatic chuck ⁶⁾.

6.4 クーロン力を発現する溶射皮膜の応用

第4章,第5章で得られた研究成果を基に, APS による A1₂0₃ 溶射皮膜を用いたクーロン 力型の静電チャックの創製に着手した.この静電チャックは Fig.6-3 に断面組織を示すよう に,電極層を A1₂0₃の絶縁層を介して形成する設計とし,電極材料としては A1₂0₃に熱膨張 係数が近いタングステンを用いた.すなわち,絶縁のため APS により A1₂0₃をアルミ合金製 の基板へ直接溶射し,その上からタングステンで APS により電極層を形成し,その上に誘 電体膜として A1₂0₃を溶射する構造の静電チャックを検討し実用化実験を繰り返した.



Fig.6-3 Cross-sectional micro structure of Al₂O₃/W/Al₂O₃ coatings using by atmospheric plasma spraying for Coulomb's type electrostatic chuck.

本技術で製作された静電チャックの外観例を Fig6-4 に示す.この図は、 \$\phi 300mm ウエハサ イズのエッチング・プロセス用静電チャックの一例である.表層には容量式測定方法で見 かけの静電吸着力を測定した様なヘリウムガスを供給するガスラインの穴が無数に開け られた構造となっている.外周の穴は装置へ取付用のボルト穴である.応用研究の結果, 実用化に成功するに至った⁷⁾.



Fig.6-4 Example of outside view of Coulomb's type electrostatic chuck ⁸⁾.

6.5 クーロン力を発現する溶射皮膜の大型基板への応用

6. 4項で紹介した技術は緒論で説明した APS の特徴の一つである, 被加工物のサイズ に限定されないという利点がある. その手法を用い, 昨今の大型化に伴う FPD 製造プロセ ス用静電チャックへの応用に着手した. Fig.6-5 にその加工中の一例を示す. 図中左の白い 板が FPD 用の 6 世代ガラス向け静電チャックである. それに対して溶射ガンをロボットで 操作し, セラミックスを APS により皮膜形成している状況である.

応用研究の結果,実用化に成功し,さらに超大型の 10 世代型の FPD 製造用静電チャック へも適用できた.



Fig.6-5 View of plasma spraying process for electrostatic chuck at etching equipment for flat panel display fabrication ⁸⁾.

6.6 結言

LPS による Al₂0₃-TiO₂系溶射膜を利用した,ジョンセン・ラーベック力型の静電チャック と APS による Al₂0₃溶射膜を利用した,クーロン力型静電チャックの応用研究の成果を説明 した.

得られた成果を要約すると以下のようになる.

- (1) **第3章**で開発した, LPS により形成したジョンセン・ラーベック力を発現できるセ ラミック誘電体膜を利用し, 半導体製造装置用の静電チャックを実現した.
- (2) 第4章で開発した, APS により形成したクーロン力を発現できるセラミック誘電 体膜を利用し, 半導体製造装置用の静電チャックを実現した.
- (3) 第4章で開発した, APS により形成したクーロン力を発現できるセラミック誘電
 体膜を利用し, 3m×3m に近い超大型の FPD 製造装置用(10 世代)の静電チャックを実現した.

参考文献

- 1) 和田木哲哉,横山貴子,奥村勝弥,徹底解析半導体装置産業,工業調査会発行,(2008/11), pp.12-13.
- 2) "静電チャック(1990年~現在),"セラミックス,Vol.43,No.7,(2008),pp.585-587.
- 3) 古賀直樹,"フラットパネルディスプレイとセラミックス 液晶パネル製造装置用大型 セラミック部材について," セラミックス,Vol.43,No.6,(2008/06/01),pp.468-472.
- M.A.Lieberman, A.J.Lichtenberg, "Principal of plasma discharges and materials processing," Wiley Inter science 2nd edition, John Wiley & Sons Inc. ,(2005).
- 5) 日本国特許 2,971,369, "静電チャック部材およびその製造方法".
- 6) 竹内純一,山崎良,原田良夫, "減圧プラズマ溶射による静電チャック用セラミックス皮膜の開発," 日本材料学会腐食防食部門委員会資料,Vol.39,No.215,Kyoto,(2000), pp.8-15.
- 7) 日本国特許 4, 272, 786, "静電チャック部材およびその製造方法".
- 8) 谷和美, "表面改質とその応用~溶射法を中心として~,"第13回岡山リサーチパー ク研究・展示発表会資料,テクノサポート岡山, (2009/2/6).

第7章 総括

静電チャックの課題を解決する目的で, 低電圧でジョンセン・ラーベック力型の静電吸 着力を得ることのできる,誘電体膜の形成を溶射法で試みた.大気プラズマ溶射法(以 下, APS と記す)を選定し, ジョンセン・ラーベック力を発現する溶射皮膜の候補材料とし て Ti0。(酸化チタン)を導電体とし, 絶縁体である A1。0。(酸化アルミニウム)を複合した Al₂0₃・TiO₂系材料で誘電体膜の創製を検討した.しかしながら,この APS により形成し た, Al₂0₃・TiO₂系誘電体膜は静電吸着力の変動が大きいことが明らかになった. その要因と して,体積抵抗率変動の関与が認められた.そのため,この課題を克服するため,環境制御 して溶射することを発想し,外部環境を制御した減圧プラズマ溶射法(以下, LPSと記す) で形成した A1203・TiO2系溶射皮膜の電気的特性を評価し,安定した体積抵抗率が得られる ことを見出し,静電吸着力の変動が少ない誘電体膜の形成が可能であることを明らかとし た.そこで,静電チャックへの適合性の判断材料を取得するため,その溶射皮膜の残留吸着 力除去応答性(以下,残留吸着特性と記す)を評価した.ジョンセン・ラーベック力型の誘 電体膜には低電圧で高い吸着力を発現できるという長所はあるが,反面,残留吸着特性が 悪いという短所がある.これは誘電体膜として半導体膜を利用するために漏れ電流量が多 く,残留電荷が蓄積されやすいという理由である.そのために,瞬時にウエハが離脱できな い欠点が見つかり,残留吸着特性に優れたクーロン力型の誘電体膜開発の研究を進めた.

クーロン力を発現する誘電体膜は体積抵抗率の高い膜が要求されるため,溶射皮膜の候 補材料として高純度のAl₂O₃(酸化アルミニウム)を選定した.その皮膜形成に適正な溶射 法を選定する目的で, APS と LPS により形成した皮膜の電気的特性や機械的特性,熱的特性 を比較評価し,検討した.また,実用化のために簡易的に静電吸着力を評価する方法を検討 し,ウエハを静電吸着させたウエハ裏側からヘリウムガスを流し,ウエハが離脱する最大 圧力を計測する手法を評価し,実用性を見出した.

167

一方,溶射法の違いが Al₂O₃溶射皮膜特性に影響を与える要因を,皮膜断面組織構造から 明らかにする目的で,皮膜に電気銅めっきをおこない,皮膜中の未溶融境界の構造をマク ロ的に観察評価した.また,電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)でミクロ的に断面観察 評価するとともに,そのミクロ構造での結晶方位を後方散乱電子回折像法(EBSD)で評価 した.さらに,ナノインデンテーション法で微細組織の微小機械的特性を評価し,ミクロ組 織構造と機械的特性の関係を明らかにした.

最後に、これらの研究成果を利用し、半導体や FPD の製造装置への応用研究を行い、実用 化された事例の一端を説明する.

得られた結果を要約すると以下のようになる.

第1章は緒論であり,本研究の背景と課題について説明し,研究の目的と方針を述べて いる.

第2章では APS により形成した, Al₂O₃・TiO₂系皮膜の電気的特性, 機械的特性, 静電吸着 特性を評価した.以下に第2章で得られた主な成果を列挙する.

- (1) APSにより形成した, A1₂0₃皮膜及びA1₂0₃-2. 5mass%TiO₂皮膜の常温での体積抵抗率 はおよそ 1.1×10¹⁴Ωcm で近似しており,いずれも高抵抗である. その温度依存性は 373K を超えると急速に抵抗が低下する傾向が認められる.
- (2) APS により形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜は, 常温から 373K の温度範囲で 10¹⁰~10¹²Ωcmの体積抵抗率を有し, ジョンセン・ラーベック力型の静電吸着が可能な 皮膜であることを明らかとした. 温度依存性により 373K を超えると 10¹⁰Ωcm以下の体 積抵抗率となり, 373K から 473K の領域では Al₂O₃-5mass%TiO₂溶射皮膜が適正である.
- (3) APSにより形成した, Al₂O₃-7.5mass%TiO₂皮膜は常温で直流電圧を700V印加したときに 7.2kPa の実用レベルのジョンセン・ラーベック力を発現できる.しかしながら, 静電吸着力の変動は大きく,実用には適さない課題がある.
- (4) APS で形成した Al₂0₃-7.5mass%TiO₂皮膜の体積抵抗率と静電吸着力には相関が認

められ、その体積抵抗率の変動に連動して、静電吸着力の変動幅が大きい.

 (5) APS により形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂皮膜は, 焼結セラミックスに比べ, 縦弾性 係数は小さく 6.04×10⁻⁶/K である. 熱伝導率は 3.76Wm⁻¹K⁻¹で焼結セラミックスに比べ 3 分の1程度である.

第3章では、LPS により形成した、A1₂0₃・TiO₂皮膜の電気的特性,静電吸着力とその変動, 残留吸着特性を評価した.以下に第3章で得られた主な成果を列挙する.

- (1) LPS により形成した A1₂0₃・TiO₂皮膜は APS により形成した皮膜同様に,TiO₂の配合比を変えることで体積抵抗率を制御できる.ジョンセン・ラーベック力発現に好適な 10¹⁰~10¹²Ω cm の領域に入る TiO₂ の配合量は,7.5mass%で,その皮膜は常温で 3.01x10¹⁰Ω cm の体積抵抗率である.
- (2) LPS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜の体積抵抗率の変動幅は狭く, 安定している. そのため, 変動の少ない, 安定した静電吸着力が得られる. 静電吸着力は, 常温で直流電圧を 500V 印加時に約 5 k Pa でその標準偏差 σ は 0.09kPa である.
- (3) LPS により形成した, Al₂0₃-7. 5mass%TiO₂皮膜の構造は皮膜断面で Al₂O₃ と TiO₂ が 独立して存在しており, 絶縁体の Al₂O₃の隙間に導電体の TiO₂の層が薄く繋がっており, 微少電流が流れることにより半導体特性を示す.
- (4) LPS により形成した, A1₂0₃-7. 5mass%TiO₂ 皮膜の電気的特性は, 静電チャック機能 として必要な数百ボルトの印加電圧で 10¹⁰~10¹¹Ω・cm の体積抵抗率を維持し, この所 定の印加電圧内では静電チャックとして利用できる.
- (5) LPS により形成した, Al₂O₃-7. 5mass%TiO₂皮膜は, 低電圧からジョンセン・ラーベッ ク力型の静電吸着力を発現する. 反面, 残留吸着特性には劣る課題がある.

第4章では、APS と LPS により高純度 Al₂O₃皮膜を形成し、総合的に電気的特性、機械的特性、熱的特性、摩耗特性、静電吸着特性を評価した.以下に第4章で得られた主な成果を列

挙する.

- (1) APSとLPSにより形成した, Al₂0₃皮膜の体積抵抗率に大きな差異は認められない. 常温で,いずれの皮膜も体積抵抗率は 10¹⁴Ωcm を示し,クーロン力を発現できる.また,温度依存性が認められ,クーロン力を発現できる体積抵抗率を維持できるのは 473Kまでである.また, Al₂0₃溶射皮膜は 250 μmの膜厚で直流電圧 8 kV以上の絶縁性 があり,静電チャックの誘電体膜として適用可能である.
- (2) APS により形成した Al₂O₃皮膜と, LPS により形成した Al₂O₃皮膜間で, 機械的特性 が異なる. APS 皮膜は LPS 皮膜より縦弾性係数は 10%程度低く, 曲げ強さが 10%程度 高い. 一方, LPS 皮膜は, 断面硬さが HV1100 を越え, 破壊応力が焼結セラミックスに近 似した高強度であり, APS 皮膜より摩耗や衝撃などの外的耐性では優位性がある.
- (3) A1₂0₃溶射皮膜の熱膨張係数は、373Kでおよそ5x10⁻⁶K⁻¹であり、溶射法による差異は認められない.一方、熱伝導率も溶射法による差異は認められず、いずれも 3.4~
 4.5W・m⁻¹・K⁻¹であり、焼結セラミックスに比べると一桁低い熱伝導率である.
- (4) 評価した機械的特性,熱的特性を基に,静電チャック構造での有限要素法による 数値計算をおこない,アルミ合金とA1₂0₃溶射皮膜を組み合わせた場合の最大主応力を 求め,加熱限界温度は,APS皮膜では,377Kであることを明らかとした.
- (5) 半導体製造装置のエッチャーの反応容器内で通常良く利用されるアルマイト処 理に比較して, Al₂0₃ 溶射皮膜は倍のエッチング耐性が認められた. 溶射方法による大 きな有意差は認められない.
- (6) 容量式静電吸着力測定による, Al₂O₃ 溶射皮膜の見かけの静電吸着力は, 常温で
 2 k V を印加した時に APS 皮膜の吸着力が 8.3 k Pa であり, LPS 皮膜は 10.7 k Pa であ
 る.

第5章では APS と LPS により高純度 Al₂O₃ 皮膜を形成し, 皮膜の断面組織構造をマクロ的 観点とミクロ的観点から評価し, 新しい知見を得た.また, ナノインデンテーション法で の微小機械的特性を評価した.以下に第5章で得られた主な成果を列挙する.

- (1) マクロ組織観察では, APS 皮膜の気孔率は 9%, LPS 皮膜の気孔率は 4%である.
- (2) 未結合粒界の割合は APS 皮膜が 9.02%, LPS 皮膜が 10.2%と有意差は認められない.また、皮膜に対して垂直方向に存在する未結合粒界の数も有意差はない.
- (3) ミクロ組織観察では、A1₂0₃粒子とA1₂0₃粒子の間には接合層と思われるマクロ観察では見られなかった組織が観察され、APS皮膜の接合層の面積比が4.4%、LPS皮膜の面積比が7.0%とLPS皮膜の方が比率が高い.これは絶縁破壊強さには関与しないが、粒子間結合力に関与し、皮膜硬さや破壊応力、摩耗特性に寄与していると示唆し、今後の課題とした.
- (4) 両溶射法により形成した, Al₂O₃ 溶射皮膜の結晶性は, α相とγ相とそれ以外の結晶性に乏しい相の集合体であり, 粉末の未溶融粒子であるα相以外は接合層も含め APS 皮膜は殆ど微細なγ相の集合体であるのに対し, LPS 皮膜では, 微小なα相が皮膜 中に分散している特徴が認められており, それが機械的強さに寄与していることを示 唆し, 今後の課題とした.
- (5) 両溶射法により形成した, Al₂0₃ 皮膜中の各結晶の微小機械特性には, 大きな有意 差は認められない. 皮膜中の α アルミナ相は縦弾性係数は最も高く, 微小硬さも同様 である. 一方, 粒子間に存在する接合層の縦弾性係数は, LPS 皮膜に比べ 2 分の1 程度 で, 微小硬さは 3 分の 1 であった.

第6章では、本研究の成果を利用して、実用化の検証を行った事例を説明している.以下に**第6章**で得られた主な成果を列挙する.

- (1) **第3章**で開発した,LPS により形成したジョンセン・ラーベック力を発現できるセ ラミック誘電体膜を利用し,半導体製造装置用の静電チャックを実現した.
- (2) 第5章で開発した, APS により形成したクーロン力を発現できるセラミック誘電

体膜を利用し、半導体製造装置用の静電チャックを実現した.

(3) 第5章で開発した, APS により形成したクーロン力を発現できるセラミック誘電 体膜を利用し, 3m×3m に近い大型の FPD ガラス基板用の静電チャックを実現した.

以上のように,本研究の成果は,着々と実用化され,産業界に多大な貢献をもたらし,半 導体製造装置および FPD 製造装置の発展に寄与してきた.さらに,最近では高温や極低温 での環境適合性,温度調整機構の重畳など様々な課題が山積しており,課題解決に対しさ らなる研究を続けるよう努力していく.

謝辞

本論文をまとめるにあたり,大阪大学接合科学研究所加工システム研究部門環境調和 プロセス学分野教授高橋康夫博士には終始懇切丁寧なご指導とご教示を賜りました.こ こに謹んで衷心からお礼申し上げます.またその間には長きにわたり,大阪大学名誉教授 大森明博士に暖かいご助言,励ましの言葉を頂きました.先生から賜りましたご指導とご 鞭撻に対して謹んで厚く感謝の意を表します.本論文作成にあたり,審査委員として大阪 大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授平田好則博士,同研究科教授廣瀬明夫 博士,および同研究科教授才田一幸博士より有益なご指示,ご討論を頂きました.ここに厚 く御礼申し上げます.

本研究は,工業的に有用な溶射皮膜の開発・実用化研究の一環として,主としてトーカロ 株式会社内で実施されたものであり,著者が同社溶射技術開発研究所における研究業務と して関わったものが主要な位置を占めるものです.本研究の成果を学位論文としてまとめ る機会を与えていただくと共に,研究成果の公表のご許可および適切なご指示とご援助を 賜りましたトーカロ株式会社 前会長 中平晃氏,同社社長 三船法行博士および同社取締 役東京工場長 熊川雅也氏,同社取締役 伊藤義康博士に衷心から厚く御礼申し上げます.

また,研究の遂行に対し,長期間にわたり,懇切なご指導とご教示賜ったトーカロ株式会 社技術顧問 溶射技術開発研究所初代所長 原田良夫博士および 元同研究所所長谷和美 博士に多大な感謝の意を表します.更に,本研究の実行,検討を進めるにあたり,共同研究 者として多岐にわたり実験,データの取りまとめにご協力いただいたトーカロ株式会社 溶射技術開発研究所 山崎良氏,神野晃宏氏,田口研良氏,データ解析にご協力いただいた, 戸越健一郎氏,虻川志向氏,山野英明氏をはじめとする,トーカロ株式会社溶射技術開発研 究所所員の方々に心から感謝いたします.

本論文を終えるに当たって,上記の方々をはじめ,いろいろと有益な助言を頂いた方々, 協力いただいた方々に心から厚くお礼申し上げます.

173
本論文に関する業績一覧

査読付き原著論文

- 竹内純一,谷和美,山崎良,"大気プラズマ溶射法を用いた静電吸着能を有するセラミック皮膜の開発,"高温学会誌, Vol.34, No.6, (2008), pp. 287-292.
- 2) <u>竹内純一</u>,山崎良,谷和美,高橋康夫, "減圧プラズマ溶射法を用いた静電吸着能を有する セラミック皮膜の改善," 高温学会誌,Vol.36,No.6, (2010), pp.288-294.
- 3) <u>竹内純一</u>,山崎良,谷和美,高橋康夫,"アルミナ溶射皮膜の電気的・機械的特性評価,"日本機械学会論文集 (C編),Vol.77,No.779, (2011),pp.367-374.
- 4) 竹内純一,山崎良,谷和美,高橋康夫,"溶射法によるセラミック皮膜の静電吸着力評価,"
 第 18 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, Vol.18,(2012),pp.421-424.
- 5) <u>J.Takeuchi</u>, R.Yamasaki, K.Taguchi, Y.Takahashi, "Macroscopic and Microscopic Structure Evaluation of Al₂O₃ Plasma Sprayed Coatings," 溶接学会論文集, Vol.33, No.2, (2015), pp.30s-33s.

査読付き国際会議論文

- J.Takeuchi, R.Yamasaki, Y.Harada, "Development of a low-pressure plasma sprayed ceramic coating on electrostatic chucks for semiconductor manufacturing equipment," Proceedings of DVS International Thermal Spray Conference 2002,Essen,(2002),pp.960-964.
- R.Yamasaki, J.Takeuchi, "Physical Characteristics of Alumina coating using by Atmospheric Plasma Spraying (APS) and by Low Pressure Plasma Spraying (VPS)," Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2004, Osaka, (2004), pp.283-284.
- A.Kanno, <u>J.Takeuchi</u>, H.Sugiura, "Influence on characteristics of Al₂O₃ coating caused by deviated spray conditions and its control," Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2004, Osaka, (2004),pp.243-248.
- A.Kanno, <u>J. Takeuchi</u>, H. Sugiura, "Investigation of relationship between spray parameters and Al₂O₃ coating properties controlled by online monitoring system", Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2005, Basel, (2005), pp.424-430.
- 5) <u>竹内純一</u>,山崎良,谷和美,高橋康夫,"溶射法によるセラミック皮膜の静電吸着力評価," Proceedings of Mate2012,18th Symposium on "Micro joining and Assembly Technology in Electronics," Yokohama, (2012),pp.421-424.
- J.Takeuchi, R. Yamasaki, K. Taguchi, Y. Takahashi, "Macroscopic and Microscopic evaluation of Al₂O₃ plasma sprayed coatings," JWRI, Proceedings of Visual-JW 2014, Osaka, (2014), pp.317-318.

本論文に関する研究発表報告

 竹内純一,山崎良,原田良夫, "減圧プラズマ溶射による静電チャック用セラミックス皮膜の開発," 日本材料学会腐食防食部門委員会資料,Vol.39,No.215,Kyoto,(2000), pp.8-15.

本論文に関する日本国特許

- 1) 特許 2971369, "静電チャック部材およびその製造方法," 1999年11月02日.
- 2) 特許 3949763,"静電チャック部材," 2007 年 07 月 25 日.
- 3) 特許 4272786, "静電チャック部材およびその製造方法," 2009 年 06 月 03 日.

本論文に関する国外特許

- 1) US Patent 5,909,354, "静電チャック部材およびその製造方法".
- 2) EC(英,独,仏) Patent 0762491,"静電チャック部材およびその製造方法".
- 3) 韓国特許 0268052, "静電チャック部材およびその製造方法".
- 4) 中華民国特許 発明第 115259 号,"静電チャック部材およびその製造方法".
- 5) Canadian patent 2,183,709,"静電チャック部材およびその製造方法".
- 6) US patent 6,771,483 B2, "静電チャック部材およびその製造方法".
- 7) 中華民国特許 発明第1 240015号,"静電チャック部材およびその製造方法".