The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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　緒論・・1
１．１　本研究の背景と課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
１．２　本研究の目的と方針・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
１．３　プラズマ溶射法の特徴と皮膜特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
１．４　本論文の構成　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22
参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25

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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
２．１　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
２．２　大気プラズマ溶射法による Al_2O_3-TiO_2-系皮膜の体積抵抗率評価・・・・・30
２．２．１　Al_2O_3-TiO_2-系溶射皮膜の体積抵抗率評価方法・・・・・・・・・・・30
（１）溶射材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
（２）溶射条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
（３）供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
（４）体積抵抗率評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
２．２．２　Al_2O_3-TiO_2系溶射皮膜の体積抵抗率　・・・・・・・・・・・・・・・34
２．３　大気プラズマ溶射法による Al_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜の静電吸着力・・・・36
２．３．１　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力評価方法　・・・・・・・36
２．３．２　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力・・・・・・・・・・・・38
２．４　大気プラズマ溶射法による
Al_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜の静電吸着力変動・・・・・・・・・・・・・・・・・40
２．４．１　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力変動評価方法・・・・・40
２．４．２　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力変動・・・・・・・・・・40
２．４．３　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力と体積抵抗率の関係・・42
２．５　大気プラズマ溶射法による Al_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜の構造および特性・・44
２．５．１　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の組織構造・・・・・・・・・・・・・44
２．５．２　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の結晶構造・・・・・・・・・・・・・46
２．５．３　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の特性・・・・・・・・・・・・・・・48
（１）特性測定用供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
（２）機械的特性測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・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 Al_2O_3-TiO_2-系皮膜の体積抵抗率評価・・・・・58
３．２．１　Al_2O_3-TiO_2-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 Al_2O_3-TiO_2 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_2O_3-7.5mass%TiO_2 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_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜の断面構造評価・・・・・・・・・・・・・70
（１）Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 溶射皮膜の断面構造評価方法・・・・・・・・・・・70
（２）Al_2O_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 Al_2O_3-TiO_2 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
Al_2O_3-7.5mass%TiO_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・・・・・・・・85
４．１　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・85
４．２　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の電気特性評価・・・・・・・・・・・・ 86
４．２．１　Al_2O_3 溶射皮膜の電気的特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・86
（１）溶射材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
（２）溶射条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・88
（３）電気的特性評価用供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・89
（４）体積抵抗率の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・89
（５）比誘電率の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・89
（６）絶縁破壊電圧の測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
４．２．２　Al_2O_3 溶射皮膜の電気的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
（１）体積抵抗率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
（２）比誘電率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・92
（３）絶縁破壊電圧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・93
４．３　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の諸特性評価 ・・・・・・・・・・・・・95
４．３．１　Al_2O_3 溶射皮膜の諸特性評価方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・96
（１）特性評価用供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・96
（２）機械的特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98
（３）熱的特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・99
４．３．２　Al_2O_3 溶射皮膜の特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・100
（１）機械的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・100
（２）熱的特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・103
４．４　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の摩耗特性評価・・・・・・・・・・・109
４．４．１　Al_2O_3 溶射皮膜の摩耗特性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・109
（１）供試片・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・109
（２）摺動摩耗試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・110
（３）ブラスト・エロージョン試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・111
（４）プラズマ・エロージョン試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・112
４．４．２　Al_2O_3 溶射皮膜の摩耗特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・114
（１）摺動摩耗特性およびブラスト・エロージョン特性・・・・・・・・・・114
（２）プラズマ・エロージョン特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・116
４．５　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の静電吸着特性評価・・・・・・・・・117
４．５．１　静電吸着力測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・117
（１） 供試材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・117
（２） 静電吸着力測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・119
４．５．２　静電吸着力・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・120

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_2O_3 皮膜の断面マクロ組織・・・・・・・・・・・132
５．２．１　Al_2O_3 溶射膜の断面マクロ組織観察方法・・・・・・・・・・・・・132
５．２．２　Al_2O_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 Al_2O_3 皮膜の断面ミクロ組織・・・・・・・・・・・139
５．３．１　Al_2O_3 溶射膜の断面ミクロ組織観察方法・・・・・・・・・・・・・139
５．３．２　Al_2O_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_2O_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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・167

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 $1m^2$ 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)].

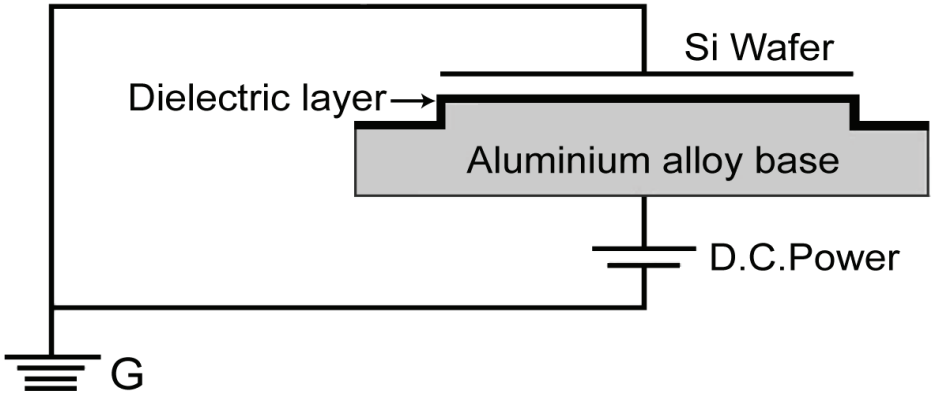


Fig.1-1　Schematic illustration of electrostatic chuck.

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Al_2O_3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)],α－Al_2O_3材料の溶射によるγ－Al_2O_3への相変化[25)]，Y_2O_3安定化ZrO_2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.

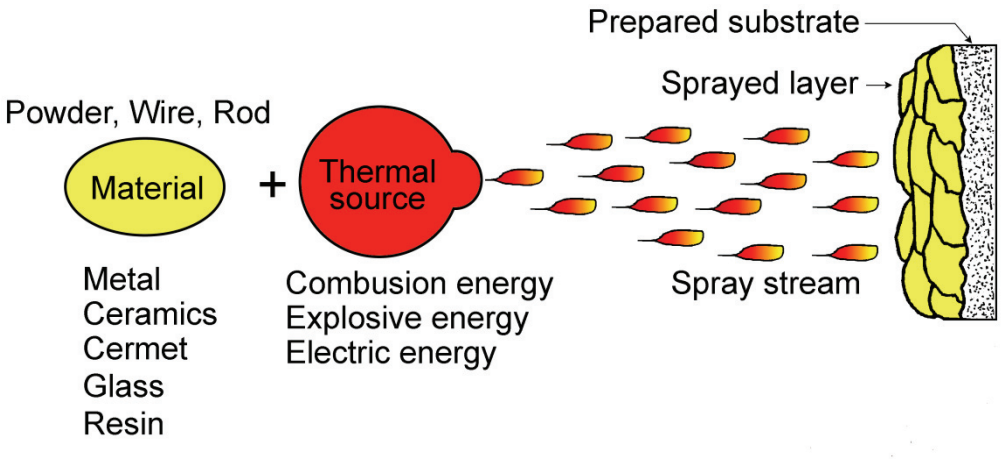


Fig.1-2 Schematic diagram of thermal spraying process[20].

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,H_2 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（100～1500μm）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（Atmospheric Plasma Spraying 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（Low pressure Plasma Spraying 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.

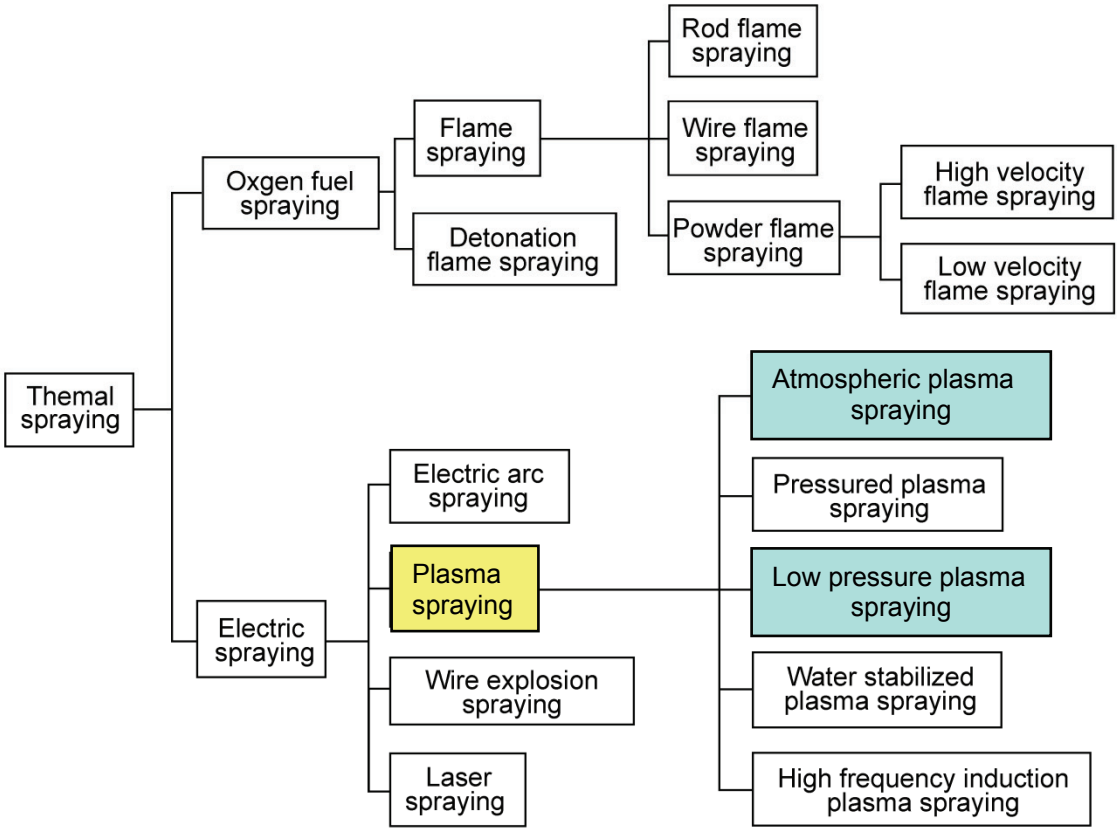


Fig.1-3 Classification of thermal spraying process[36].

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,Al_2O_3-TiO_2 系を選定する.材料成分比を可変できるため,実用できる TiO_2 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 [3]. **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.

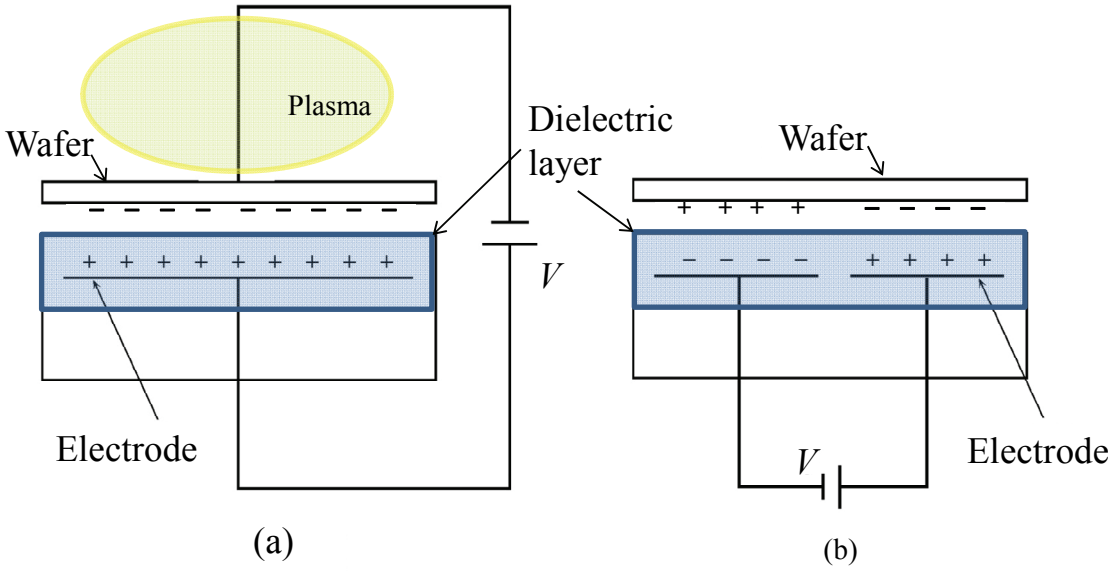


Fig.1-4 Basic construction of mono-pole type (a) and bi-pole type (b) electrostatic chucks[3].

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 $10^{13}\,\Omega\,\mathrm{cm}$ 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_r 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)].

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

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, α, β は係数, ε 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 10^{10}～10^{12} Ω cm 領域の半導体膜が好適とされている [39),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 ε の把握が重要となる.

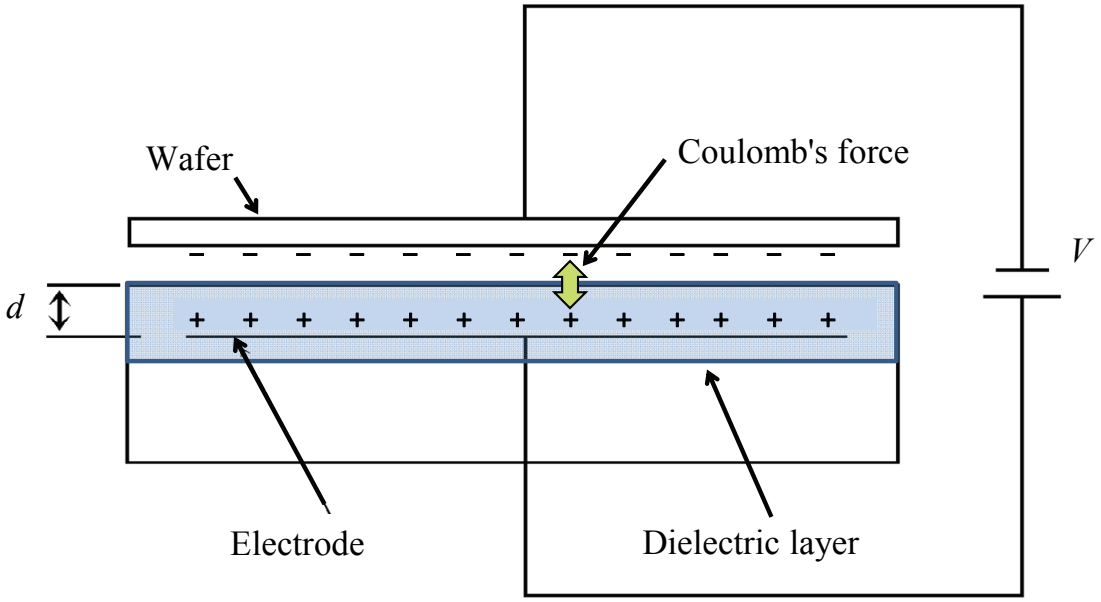


Fig.1-5 Schematic illustration of principle Coulomb's force.

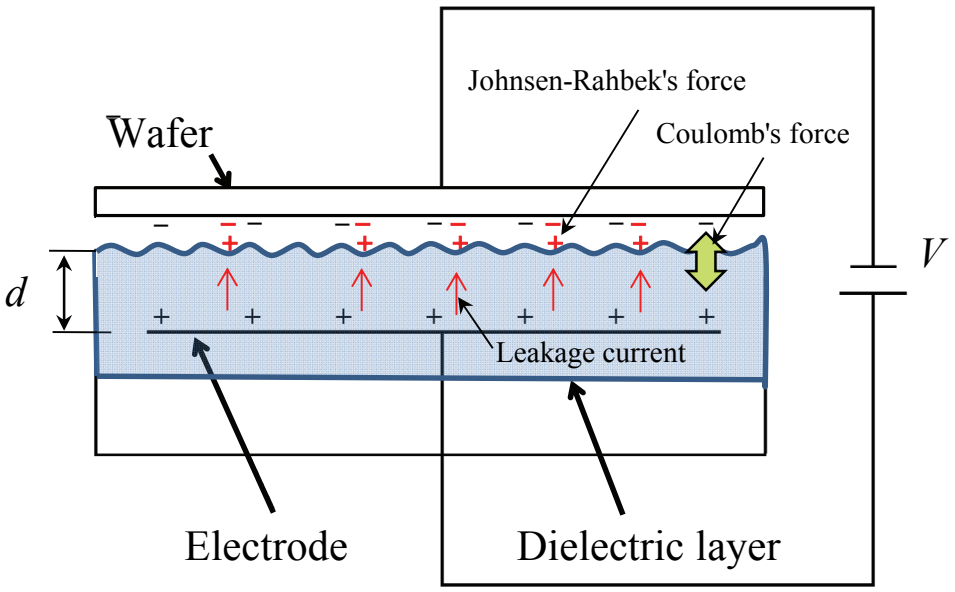


Fig.1-6 Schematic illustration of principle Johnsen-Rahbek's force.

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ρが10^{10}～10^{12}Ωcm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Al_2O_3-TiO_2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Al_2O_3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.

Table 1-1　A kind of thermal spraying processes and those characteristics[45].

Item / Spraying method	Heat source		Velocity	Spraying materials	Thermal sprayed coatings	
	Type	Temperature (K)	$m \cdot s^{-1}$		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

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.

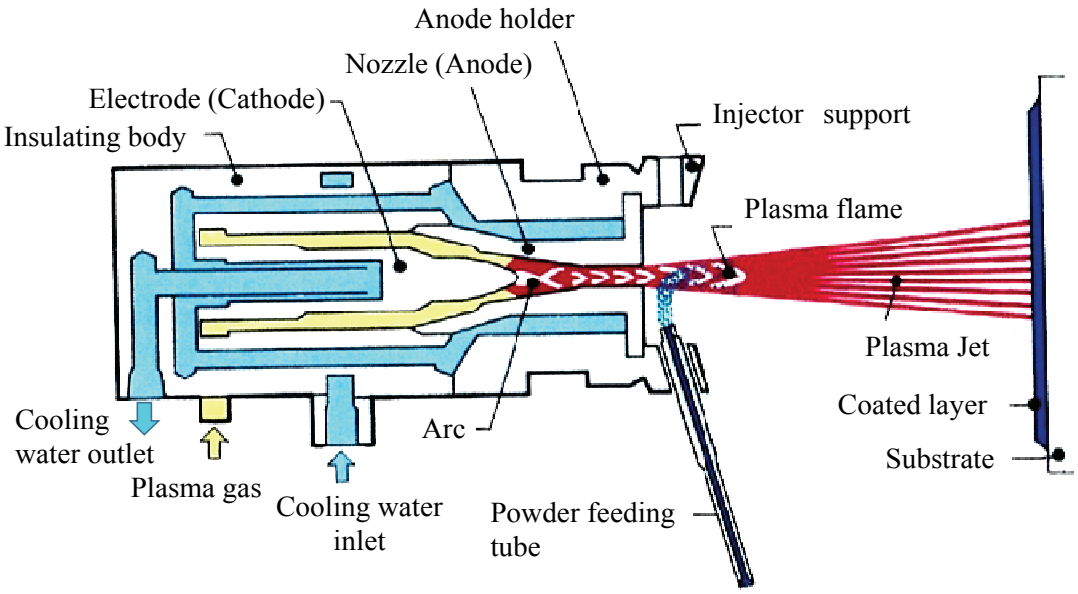


Fig.1-7 Cross-sectional illustration of atmospheric plasma spraying gun used in this study [29].

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.

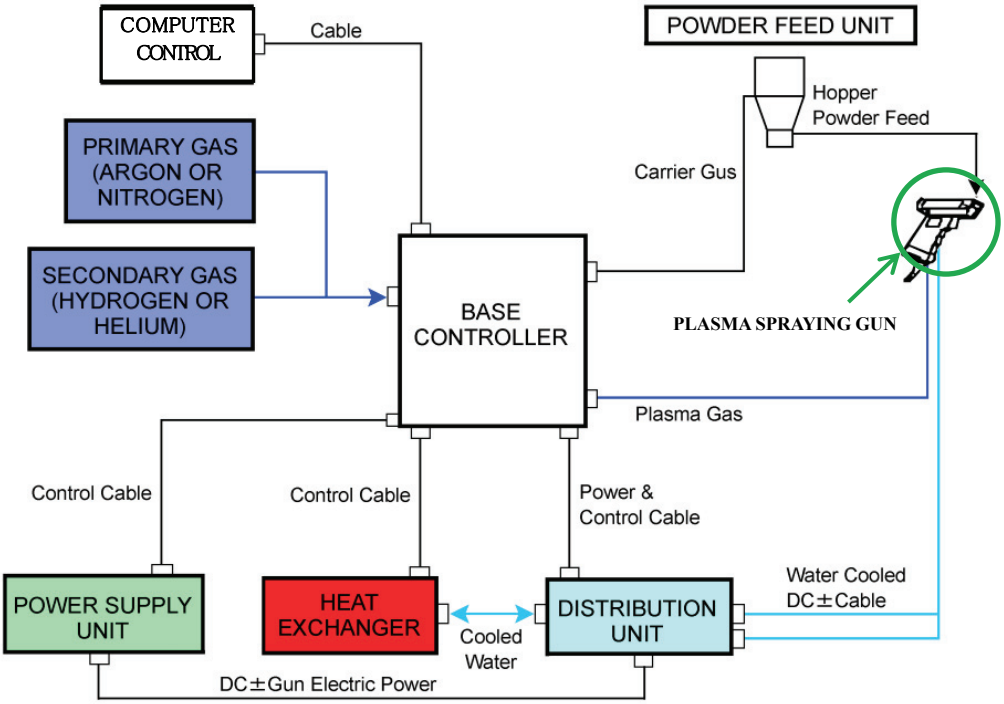


Fig.1-8 Schematic illustration of plasma spraying system used in this study[29].

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^{-3}hPa 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.

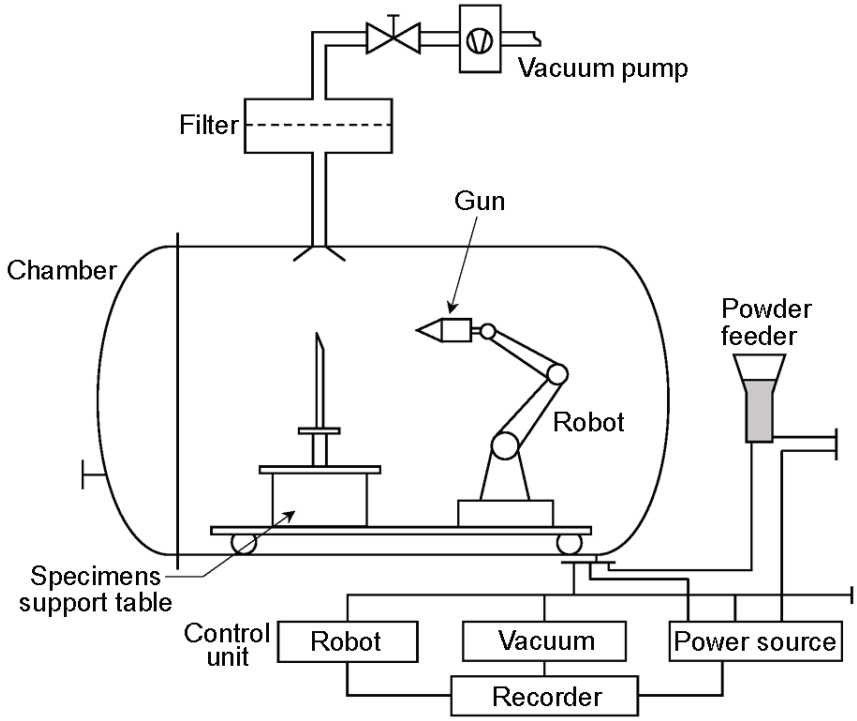


Fig.1-9 Schematic illustration of low pressure plasma spraying equipment[29].

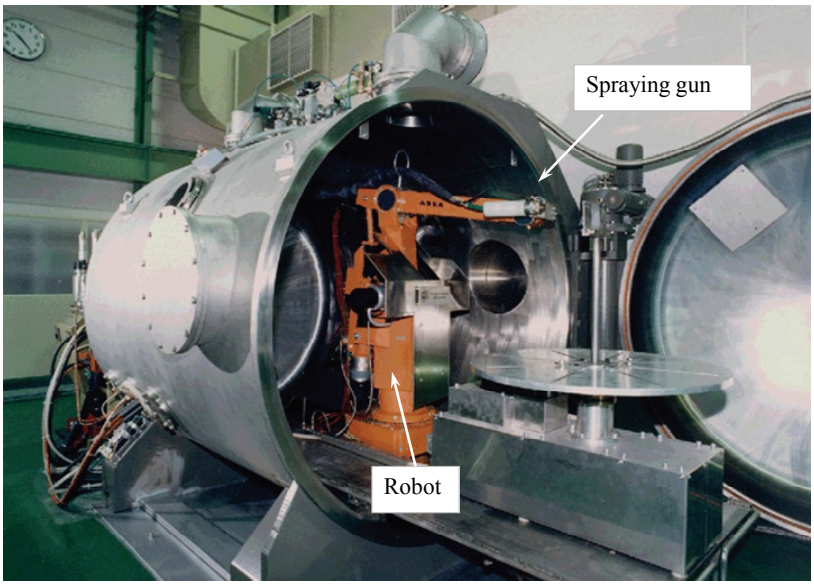


Fig.1-10 View of low pressure plasma spraying equipment (LPS).

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.

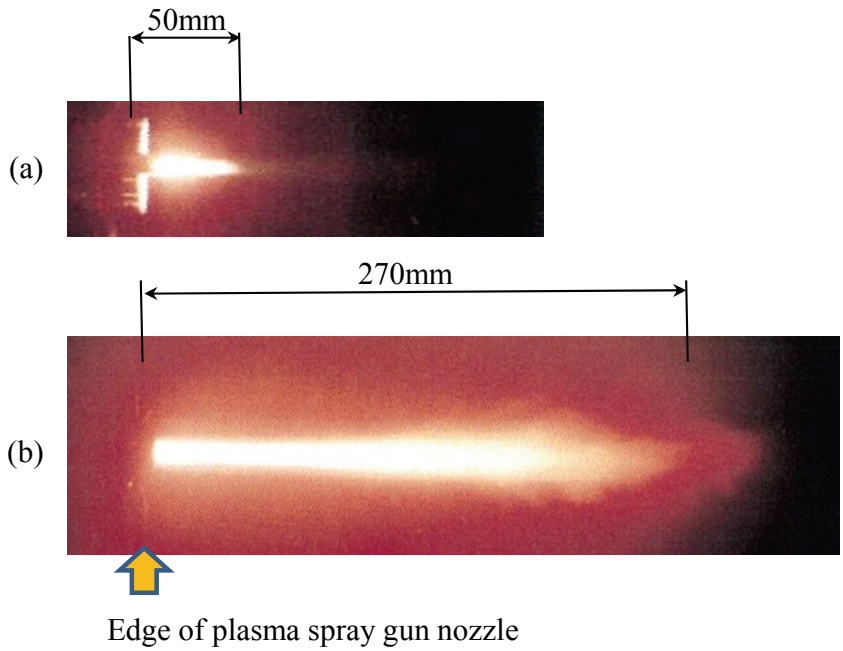


Fig.1-11 Comparison of plasma jet flame between atmospheric plasma spraying (a) and low pressure plasma spraying (b) [51].

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，Al_2O_3・TiO_2系の粉末を検討し,その TiO_2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,Al_2O_3（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，Al_2O_3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．

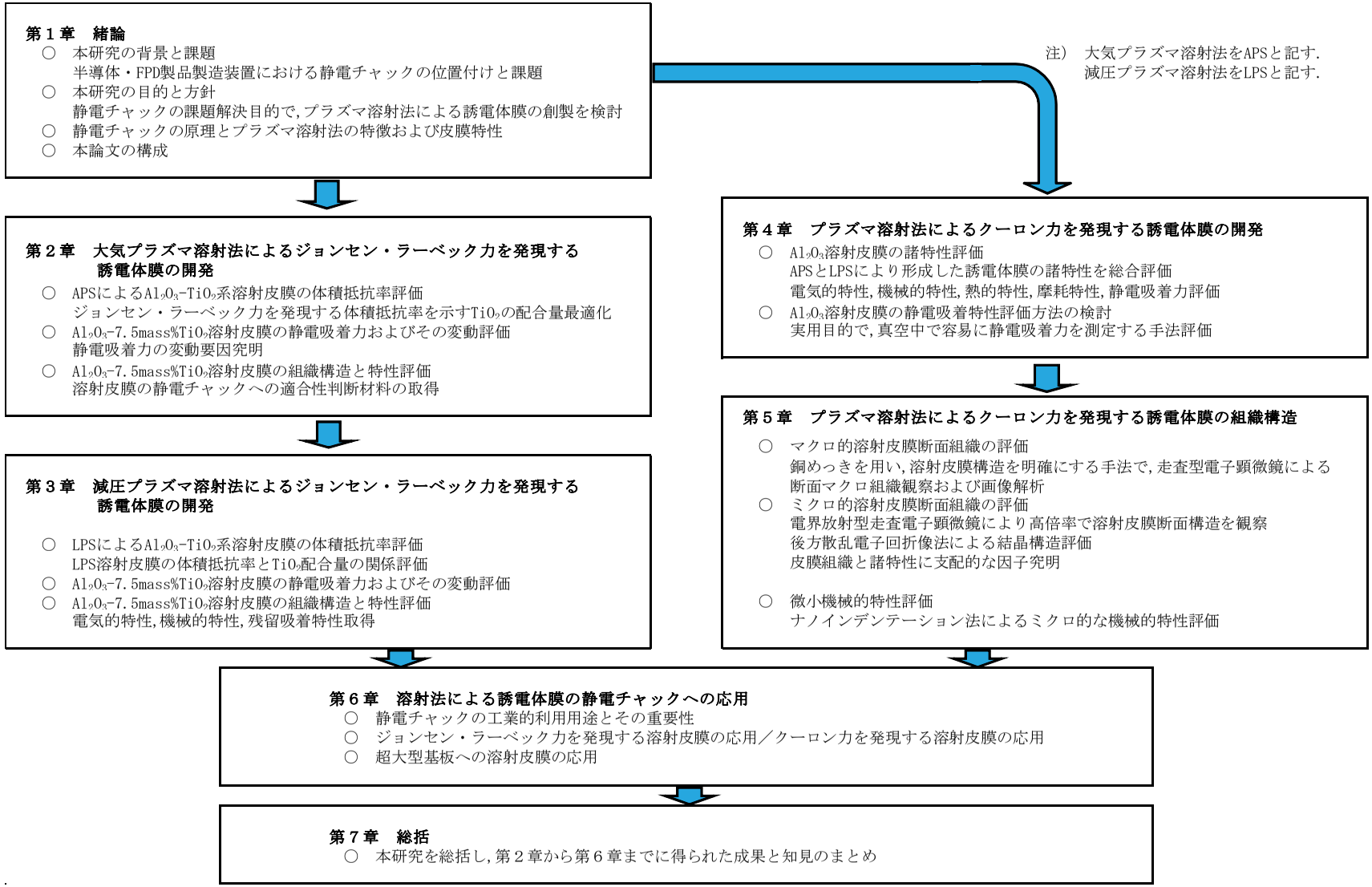


Fig.1-12　Block diagrams illustrating the flow of this study.

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.

8） 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.

13）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.

14）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.
22）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,“ZrO_2 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.
40）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.
44）D.Matejka,B.Benko,E.Javorsky,J.Gorler,“Dielektrische Eigenschaffen von plasmagespritzten Keramikschichten der Werkstoffe Al_2O_3 + TiO_2 und $ZrSiO_4$”, 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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・ラーベック力 [7)] 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 [8)].渡部らは静電チャックの開発に於いて, Al_2O_3 に TiO_2 を添加した焼結セラミックスを実用化している [9)]. この材料系は TiO_2 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 [10)].それを基に,溶射材料は, Al_2O_3 に TiO_2 を添加した材料系を検討する.ここでは, Al_2O_3 粉末に TiO_2 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 TiO_2 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 Al_2O_3-TiO_2-系皮膜の体積抵抗率評価

２．２．１　Al_2O_3-TiO_2-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 10^{10}～10^{12}Ωcm 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,Al_2O_3-TiO_2-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 Al_2O_3[14]に導電体で高誘電体である TiO_2[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 10^{10}～10^{12}Ωcm の領域に入る Al_2O_3-TiO_2-系材料の TiO_2 粉末の配合量を決定するため,Al_2O_3 粉末を主成分とし,これに TiO_2 粉末を 2.5mass%,5mass%,7.5mass%の割合で添加した 3 種類の Al_2O_3-TiO_2 系材料を,試験に供した.この Al_2O_3 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_2 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 TiO_2（ルチル）であり,部分的に Al_2O_3 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 Al_2O_3 の断面であり，白く明るく見える TiO_2 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，Al_2O_3粒子にTiO_2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．

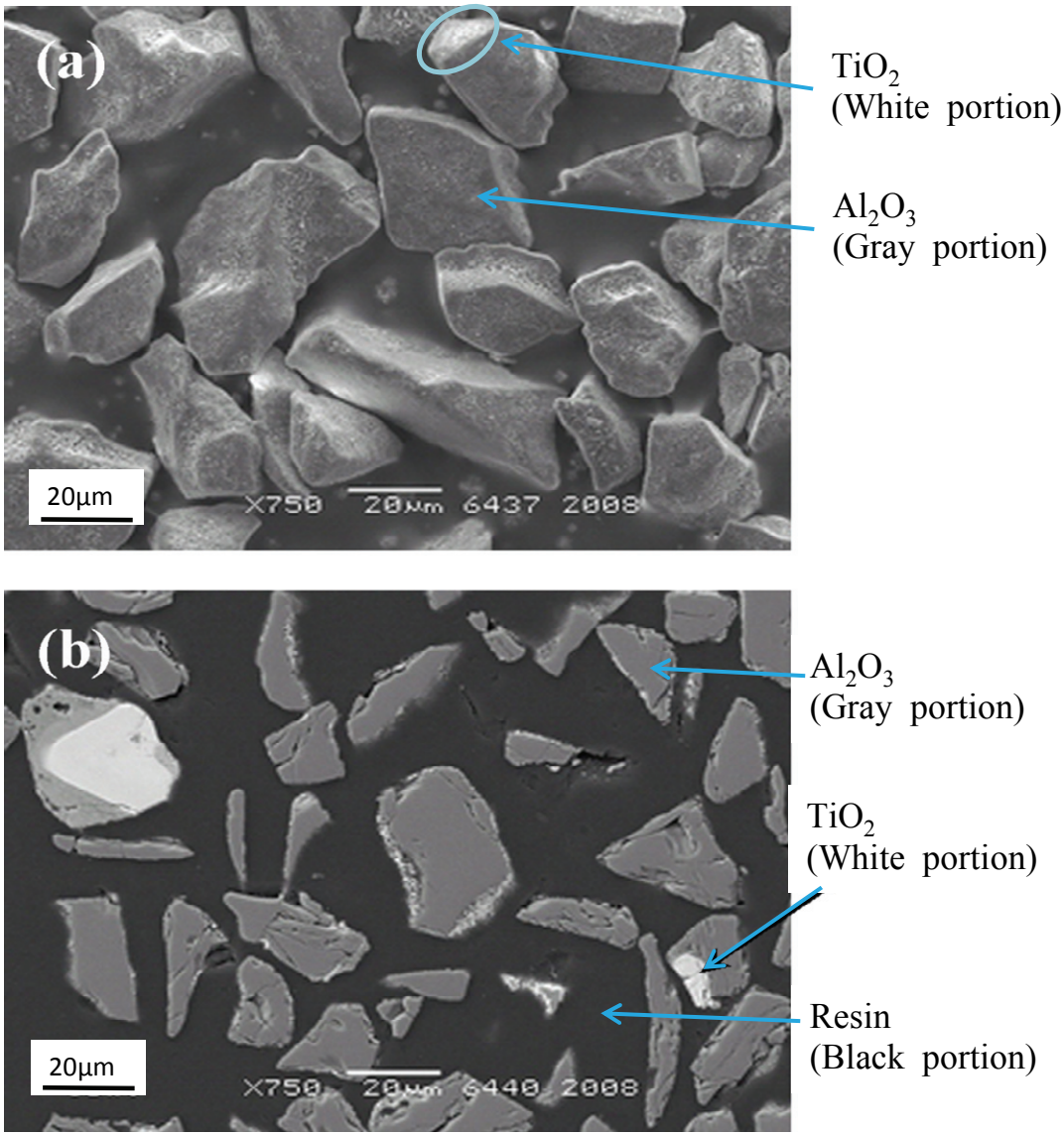


Fig.2-1 Example for surface morphology (a) and cross-sectional micro structure (b) of Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 powder.

（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 42ｋW 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 300μm 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±10μm 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 = 0.2μm 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 300μm 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（cm^2）, d は溶射皮膜厚さ（cm）, R は電気抵抗（Ω）である.

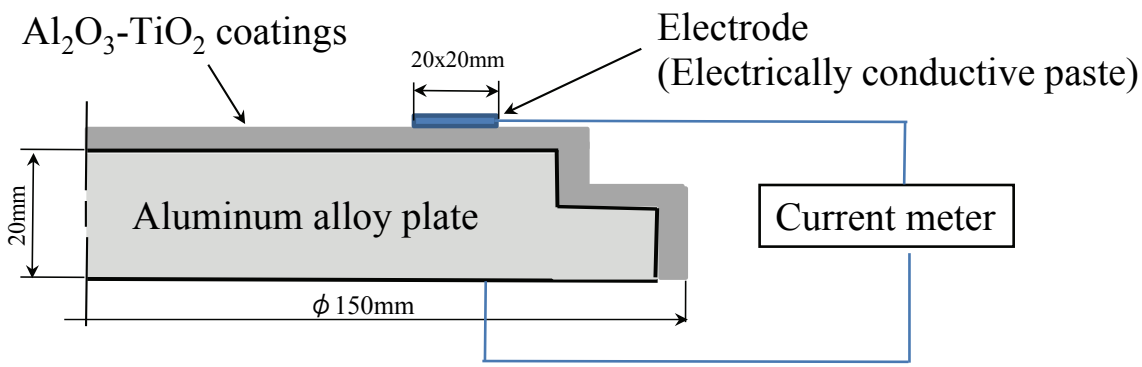


Fig.2-2 Schematic diagram of test specimen and current meter wiring for measuring electric resistance *R*. Applied voltage was DC 500V.

２．２．２　Al_2O_3-TiO_2系溶射皮膜の体積抵抗率

APSにより形成した,Al_2O_3-TiO_2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 TiO_2 の配合量と体積抵抗率に着目する.Al_2O_3 単独の皮膜 (a)（**Fig.2-3** 参照）の体積抵抗率は $1.5\times10^{14}\Omega$cm であり,また,Al_2O_3-2.5mass%TiO_2 皮膜 (b) では $1.1\times10^{14}\Omega$cm で,高抵抗で近似していることが認められた.これはTiO_2を1.3mass%添加した焼結Al_2O_3セラミックス[9] (e) とも同等である．これは，溶射皮膜では2.5mass%のTiO_2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.この体積抵抗率はクーロン力のみが発生する領域である.一方,Al_2O_3-5mass%TiO_2 皮膜(c)の体積抵抗率は $4.6\times10^{12}\Omega$cm, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜 (d) では$7.9\times10^{11}\Omega$cmとなり,導電材のTiO_2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%TiO_2を混合したAl_2O_3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．Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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,Al_2O_3-5mass%TiO_2皮膜 (c) も同様に,常温での体積抵抗率は$4.6\times10^{12}\Omega$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．TiO_2-5mass%皮膜 (c) と TiO_2-7.5mass%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

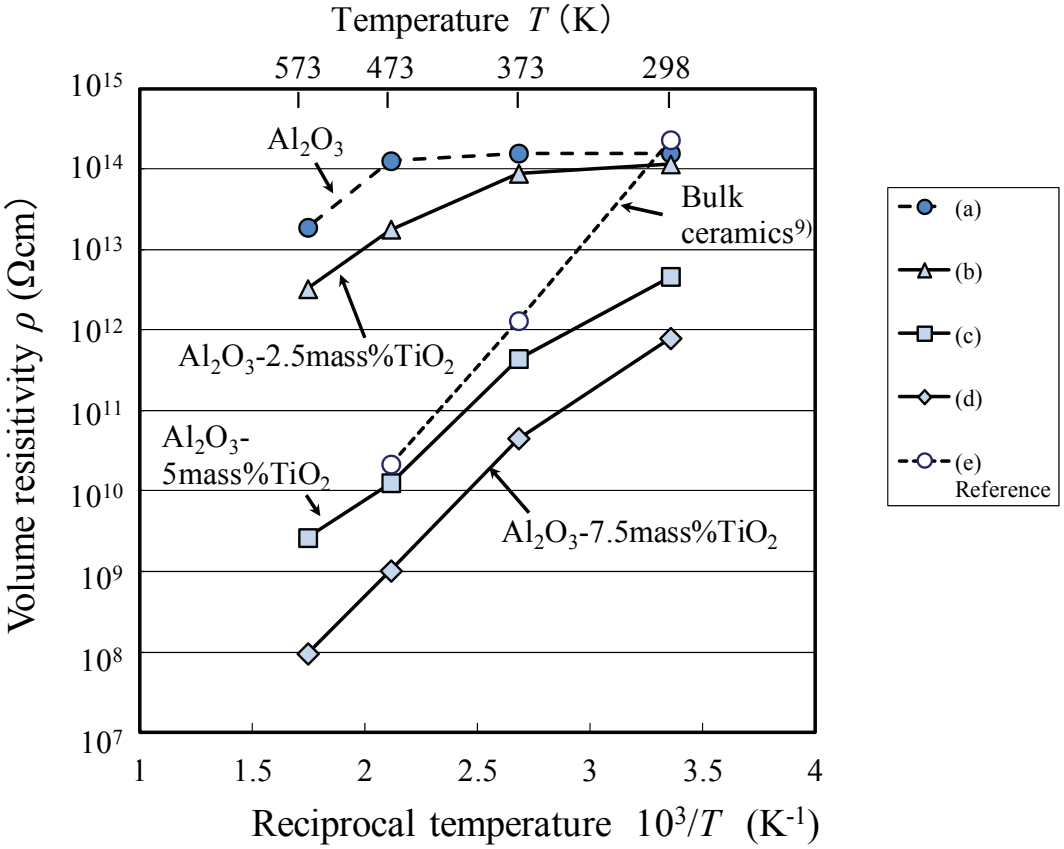


Fig.2-3 Relationship between volume resistivity ρ and reciprocal temperature (1/T) for each atmospheric plasma sprayed coatings, compare with bulk ceramics [9].

(a) Al_2O_3 coating

(b) Al_2O_3-2.5mass%TiO_2 coating

(c) Al_2O_3-5mass%TiO_2 coating

(d) Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating

(e) Bulk ceramics[9] (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 Al_2O_3 皮膜 (a) と Al_2O_3-2.5mass%TiO_2 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,TiO_2 の配合量が 2.5mass%では Al_2O_3 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 Al_2O_3 と変わらない特性であると考察した.温度上昇に伴い TiO_2 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. Al_2O_3 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 溶射皮膜の静電吸着力

前節では, APS により形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜は,常温でジョンセン・ラーベック力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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2粉末を用い, ２．２．１項で説明した溶射条件でおよそ300μm厚さに皮膜形成した. その後, 膜厚が250±10μm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 = 0.2μm 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 = 0.1μm 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.

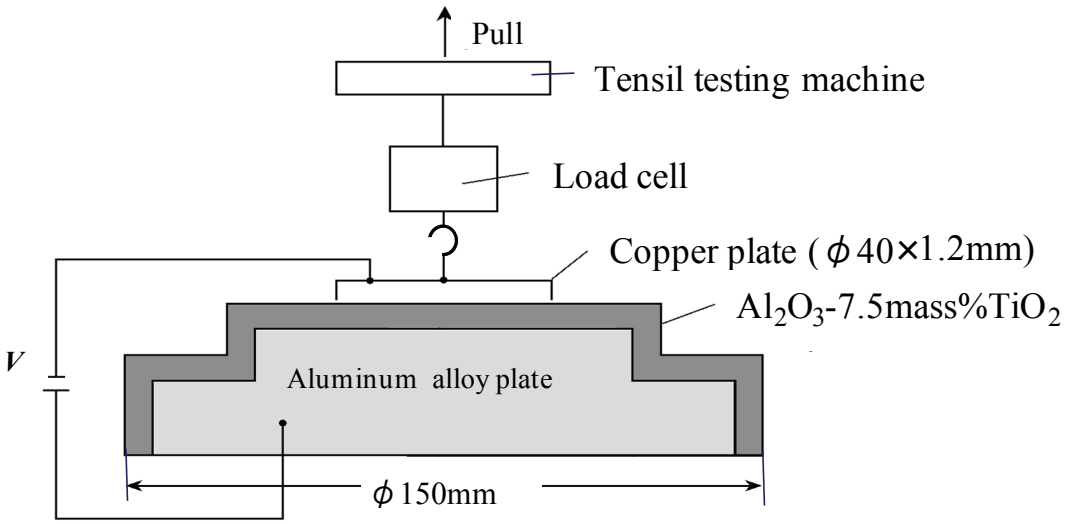


Fig.2-4 Schematic diagram of test specimen and measuring apparatus for electrostatic adsorption force.

２．３．２　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力

APSにより形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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Al_2O_3にTiO_2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50μm厚い300μmである.Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の体積抵抗率は常温で10^{11}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,10^{14}Ωcm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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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.

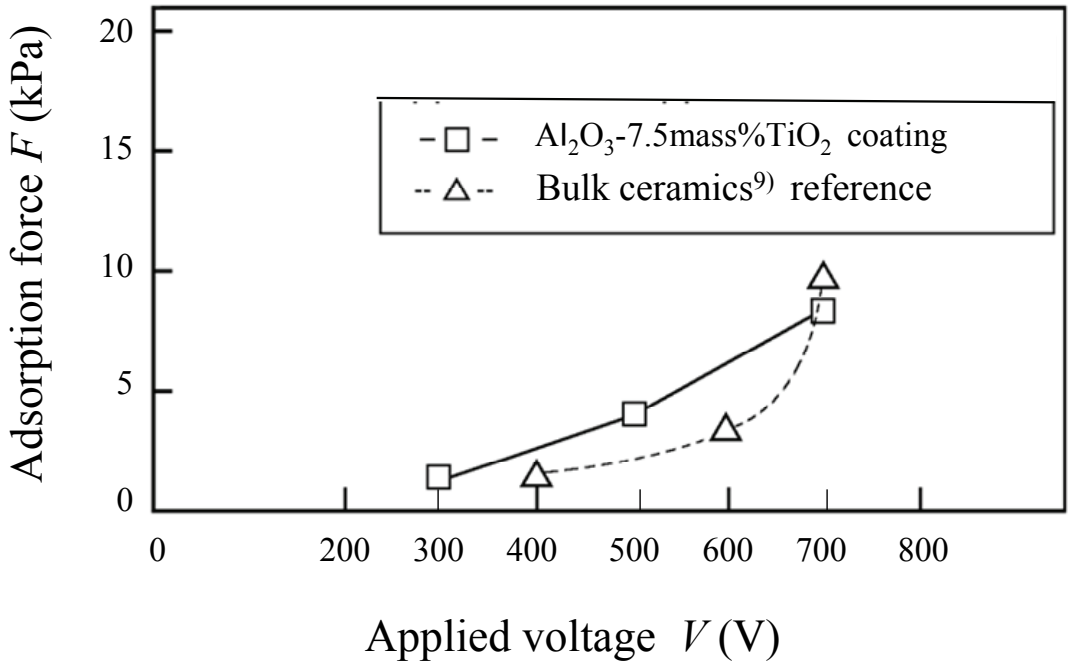


Fig.2-5 Relationship between electrostatic adsorption force F and applied voltage V under room temperature.

２．４．　大気プラズマ溶射法による Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜の静電吸着力変動

２．４．１　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 溶射皮膜の静電吸着力変動評価方法

APS により形成した, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 溶射皮膜の静電吸着力変動

APS により形成した, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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（$\pm\sigma$）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 [9]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.

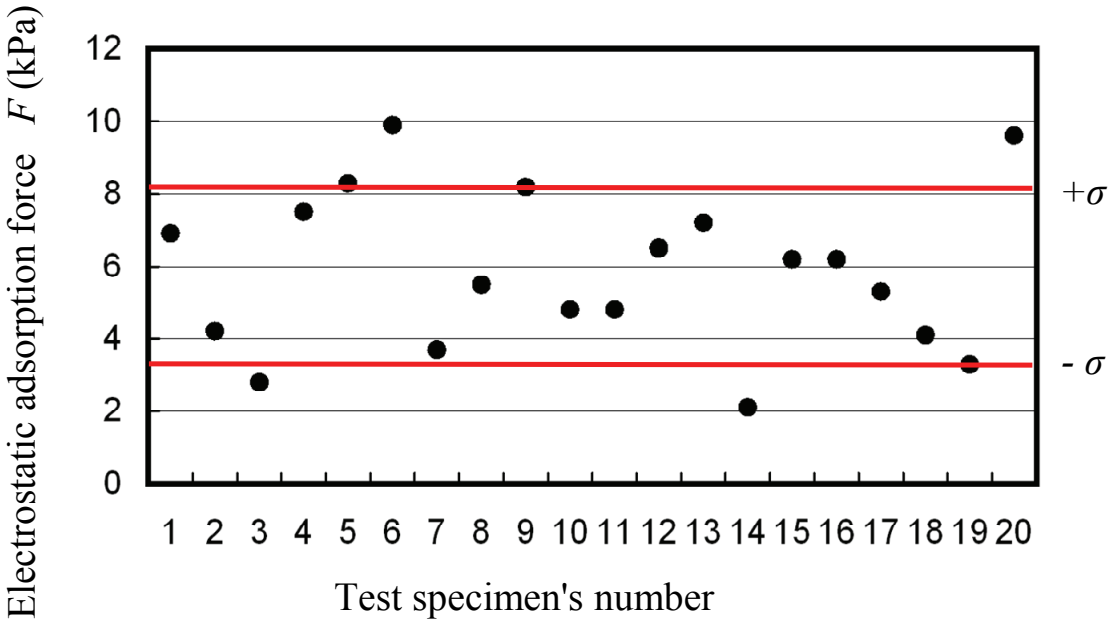


Fig.2-6 Deviation of electrostatic adsorption force at 20 sprayed test specimens. Applied voltage was DC 700V under atmosphere room temperature. Red lines show standard deviation ±σ.

２．４．３　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の静電吸着力と体積抵抗率の関係

APSによりAl_2O_3-7.5mass%TiO_2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 $\times 10^{11}$Ωcmで最大は1.02 $\times 10^{12}$Ωcmでおよそ一桁の抵抗差が認められる.平均値は3.98$\times 10^{11}$Ωcmで,標準偏差σは2.35$\times 10^{11}$Ωcm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,Al_2O_3-TiO_2溶射粒子中のTiO_2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TiO_2皮膜はルチル構造のTiO_2以外に脱酸素によりTi_3O_5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.

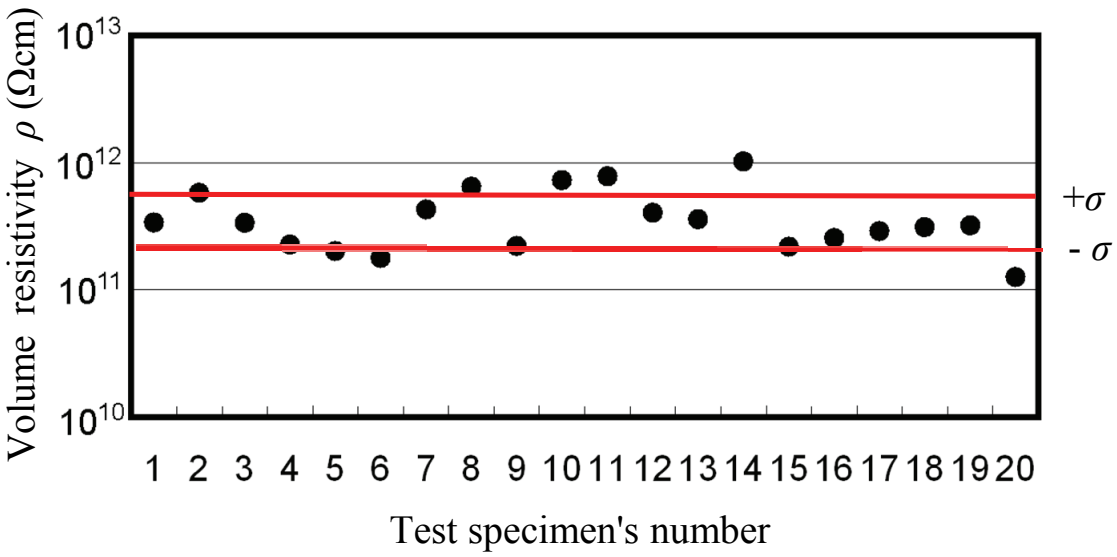


Fig.2-7 Deviation of volume resistivity at sprayed 20 test specimen.
Applied voltage was DC 700V at room temperature.
Red line show standard deviation ±σ.

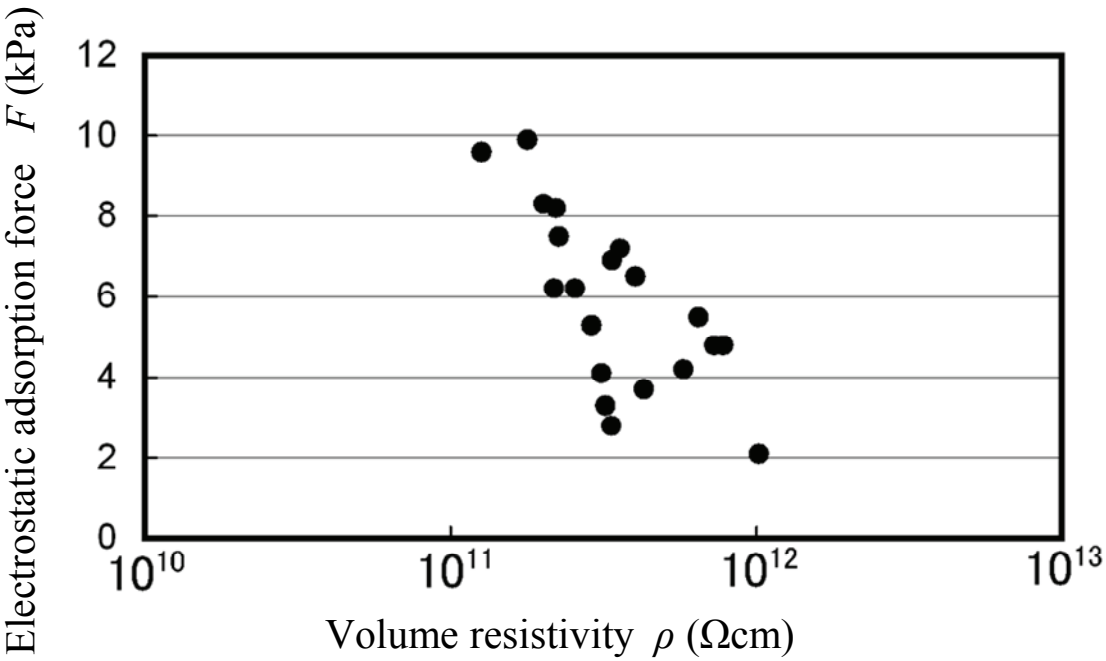


Fig.2-8 Relationship between volume resistivity ρ and electrostatic adsorption force F.

２．５　大気プラズマ溶射法による Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜の構造および特性

２．５．１　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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(0.03μm)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-TSM5200)で反射電子像(BEI)を撮影した.APS により形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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_2 成分の箇所であり,それが灰色に見えるマトリクスの Al_2O_3 皮膜中に層状（ラメラ状）に分散している様子がわかる. Al_2O_3 中に導電体である TiO_2 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,Al_2O_3-TiO_2 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.

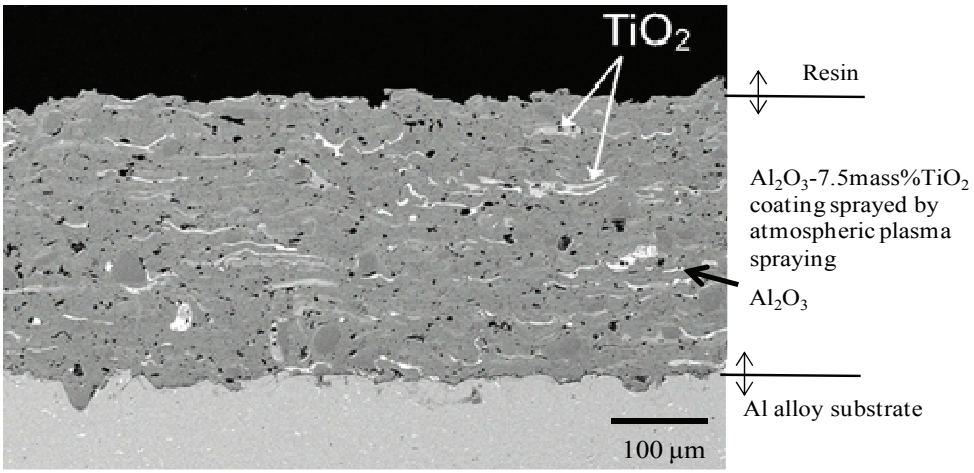


Fig.2-9 Cross-sectional SEM back scattered electron image of Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 atmospheric plasma sprayed coating.

２．５．２　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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.Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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-Al_2O_3 と TiO_2 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 TiO_2 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 Ti_3O_5 のピークが認められ,TiO_2 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- Al_2O_3 相のピークが減衰しγ-Al_2O_3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 Al_2O_3 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 TiO_2 と絶縁を支配する Al_2O_3 の両方ともに変化が認められた.

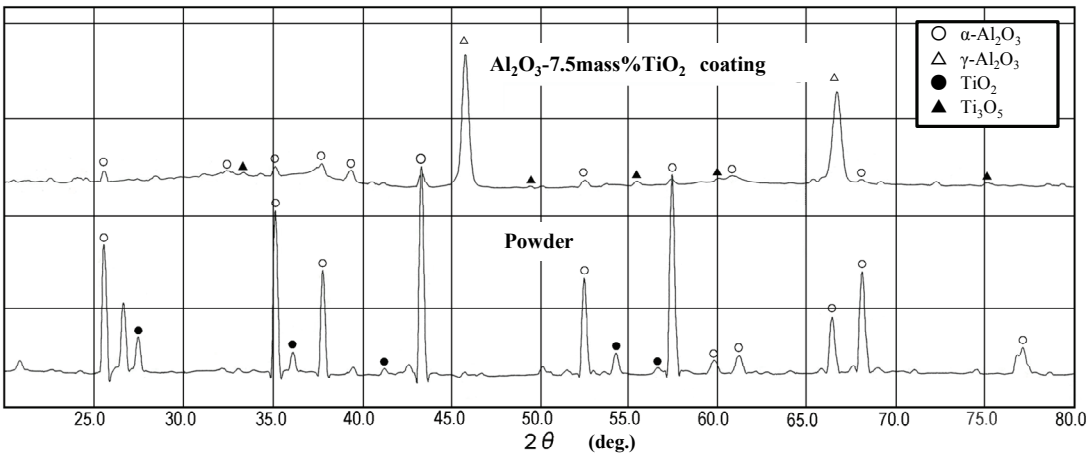


Fig.2-10　X-ray diffraction patterns of Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating and powder.

Fig.2-11 は荒田ら[20]が減圧プラズマ溶射法で形成した TiO_2 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, Al_2O_3-TiO_2 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.

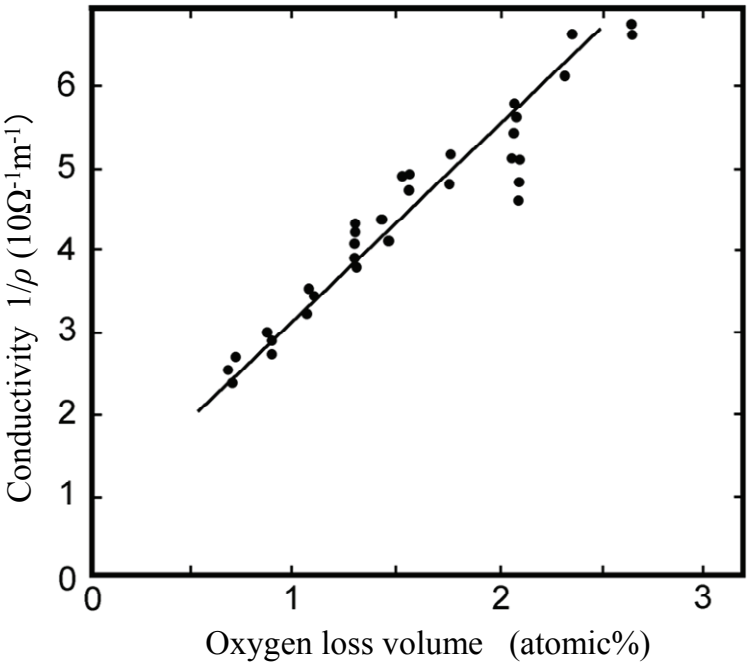


Fig.2-11 Relationship between oxygen loss volume of TiO_2 sprayed coating and electrical conductivity[20].

２．５．３　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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:$4.5\times10^{-6}K^{-1}$）の片端面に２．２．１項で説明した溶射条件で APS により,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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.

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

Test method	Dimension of specimens (mm)
4 point bending	10×60×1.5
Young's modulus measurement	10×60×1.5
Density	30×30×1
Thermal diffusivity	φ10×1
Coefficient of thermal expansion	5×12×1
Specific heat	Powder (Crushed)

（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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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_{fM}を (2-4)式で求めた.

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

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

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

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_{fM}（N/mm^2）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.

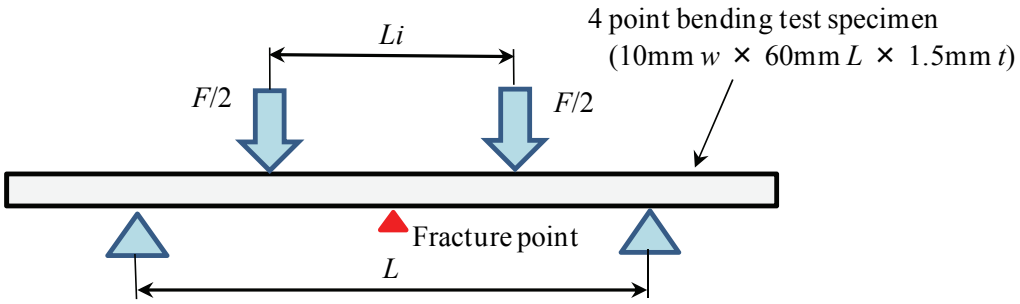


Fig.2-12　Schematic diagram of 4 point bending test.

（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 $6.04 \times 10^{-6}K^{-1}$ 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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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/TCM FA8510B）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（$W \cdot m^{-1}K^{-1}$）, ρ は密度（$Kg \cdot m^{-3}$）, C_p は比熱（$J \cdot Kg^{-1}K^{-1}$）, α は熱拡散率（m^2s^{-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 $\Delta L/L$ を求めたうえで,温度変化 ΔT で除し,線膨張係数 k を (2-6)式で求めた.

$$k = \frac{\Delta L}{L \cdot \Delta T} \tag{2-6}$$

（５）熱的特性

見かけ密度 ρ は 3,380kgcm^{-3}, 比熱 C_p は 0.769 Jg^{-1}K^{-1} そして, 拡散率 α は 0.0130 cm^{2}s^{-1} である. そこから求めた熱伝導率 λ は 3.76Wm^{-1}K^{-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.

Table 2-2 Test results of several physical properties of Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating.

Physical properties	Test results	Sintered ceramic data[25] (TOTO Al_2O_3・TiO_2)
Bending strength	102 MPa	290 MPa
Young's Modulus	60 GPa	240 GPa
Density	3,380 kg・m^{-3}	3,600 kg・m^{-3}
Thermal conductivity	3 W・m^{-1}・K^{-1}	13 W・m^{-1}・K^{-1}
Coefficient of thermal expansion	6.04 ×10^{-6} K^{-1}	8.2 ×10^{-6} K^{-1}

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 Al_2O_3-TiO_2 系粉末を検討した.その TiO_2 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 TiO_2 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,Al_2O_3皮膜及びAl_2O_3-2.5mass%TiO_2皮膜の常温での体積抵抗率はおよそ 1.1×10^{14}Ωcm 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜は,常温から 373K の温度領域で体積抵抗率は 10^{10}～10^{12}Ωcm 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 10^{10}Ωcm以下の抵抗となり，373K から 473K の領域では Al_2O_3-5mass%TiO_2溶射皮膜が適正である.

（３）　APSにより形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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）　Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 TiO_2の酸素量の変化が原因している.

（６） Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 3.76$Wm^{-1}K^{-1}$ 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.

3) 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.

9) 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.

11) 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.
19) M.Nittymäki,K.Lahti,T.Suhonen,U.Kanerva,“Influence of humidity and temperature on the dielectric properties of thermally sprayed ceramic $MgAl_2O_4$ 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,“TiO_2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.
21) 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.
23) 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 Al_2O_3-TiO_2 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 TiO_2 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，Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 TiO_2 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 Al_2O_3-TiO_2-系皮膜の体積抵抗率評価

３．２．１　Al_2O_3-TiO_2-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 10^{10}～10^{12} Ωcm であるとされている[8),9)]. 第２章では,化学成分が Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 10^{11}～10^{12} Ωcm 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 TiO_2 の配合量を検討する. Al_2O_3-TiO_2-系材料は,第２章で使った Al_2O_3 に 2.5mass%,5mass%,7.5mass%の割合で TiO_2 を添加した３種類の Al_2O_3-TiO_2 系溶射材料と,比較用として出発原料の Al_2O_3,さらに, Al_2O_3-10mass% TiO_2 を加えた５種類の材料を評価した. Al_2O_3 は純度が 99.8mass%の電融粉砕法で製造され,中心粒径は 30μm の粉末を用いた.粒径 2-3μm の TiO_2 を機械的粒子複合化法で Al_2O_3 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（Ωcm）, R は電気抵抗値（Ω）, A は電極面積（cm^2）, 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.

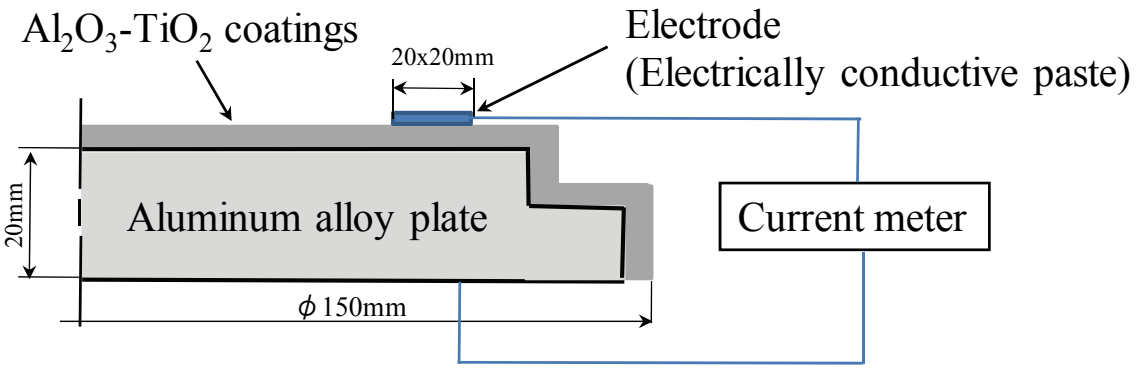


Fig.3-1 Schematic diagram of test specimen and current meter wiring for measuring electric resistance *R*. Applied voltage was DC 500V.

３．２．２　減圧プラズマ溶射法による Al_2O_3-TiO_2 系皮膜の体積抵抗率

LPS により形成した，４種類の Al_2O_3-TiO_2 系皮膜と Al_2O_3 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 TiO_2 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，TiO_2 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 Al_2O_3 単体膜に導電体である TiO_2 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，Al_2O_3 単体膜の体積抵抗率は $5.5\times10^{13}\,\Omega$cm で，Al_2O_3-2.5mass% TiO_2 膜の体積抵抗率は $9.2\times10^{13}\,\Omega$cm と近似した値を示した．これは，TiO_2 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 Al_2O_3 に TiO_2 が少量入ると融点降下し，Al_2O_3 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 TiO_2 の配合率は 7.5mass%であり，その皮膜の体積抵抗率は $7.85\times10^{10}\,\Omega$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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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，Al_2O_3-5mass%TiO_2 溶射皮膜では，常温での体積抵抗率は $3.6\times10^{12}\,\Omega$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 TiO_2 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．

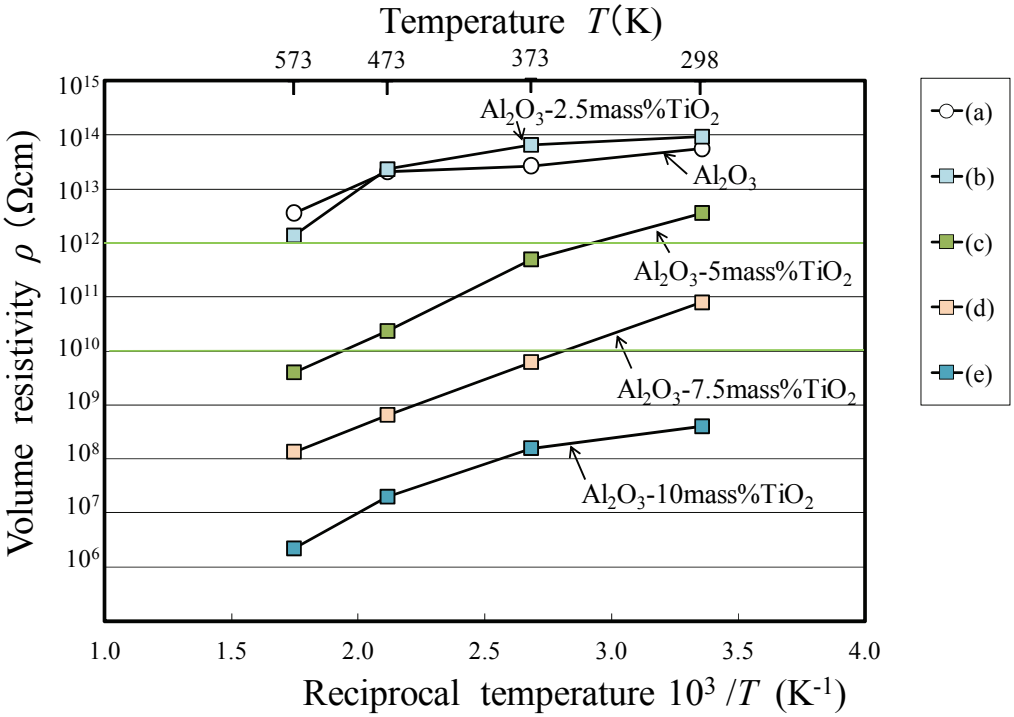


Fig.3-2 Relationships between volume resistivity and reciprocal temperature for each low pressure plasma sprayed ceramic coatings.

(a) Al_2O_3 coating

(b) Al_2O_3-2.5mass%TiO_2 coating

(c) Al_2O_3-5mass%TiO_2 coating

(d) Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating

(e) Al_2O_3-10mass%TiO_2 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Al_2O_3-TiO_2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Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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$7.9\times10^{11}\Omega$cmと比較すると,LPSにより形成した皮膜の体積抵抗率は$3.01\times10^{10}\Omega$cmでほぼ10分の１である.この要因として,大森ら[11)]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 TiO_2 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 Al_2O_3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,Al_2O_3-5mass%TiO_2 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%TiO_2 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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.

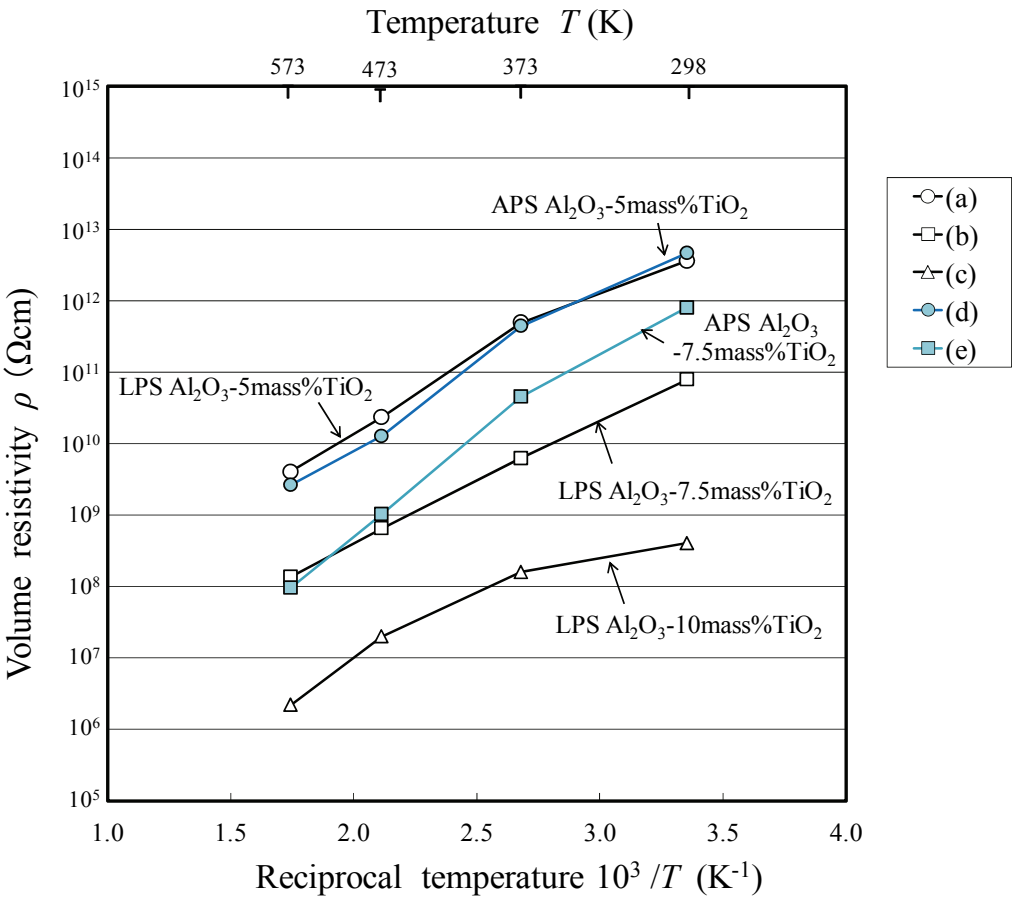


Fig.3-3 Comparison electrical resistivity of ceramic coatings by low pressure plasma spraying (LPS) and by atmospheric plasma spraying (APS) at each temperature.

(a) Al_2O_3-5mass%TiO_2 coating by LPS

(b) Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating by LPS

(c) Al_2O_3-10mass%TiO_2 coating by LPS

(d) Al_2O_3-5mass%TiO_2 coating by APS

(e) Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating by APS

また,クーロン力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.Al_2O_3-2.5mass%TiO_2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, Al_2O_3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[12]. この中で,APS によるAl_2O_3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.

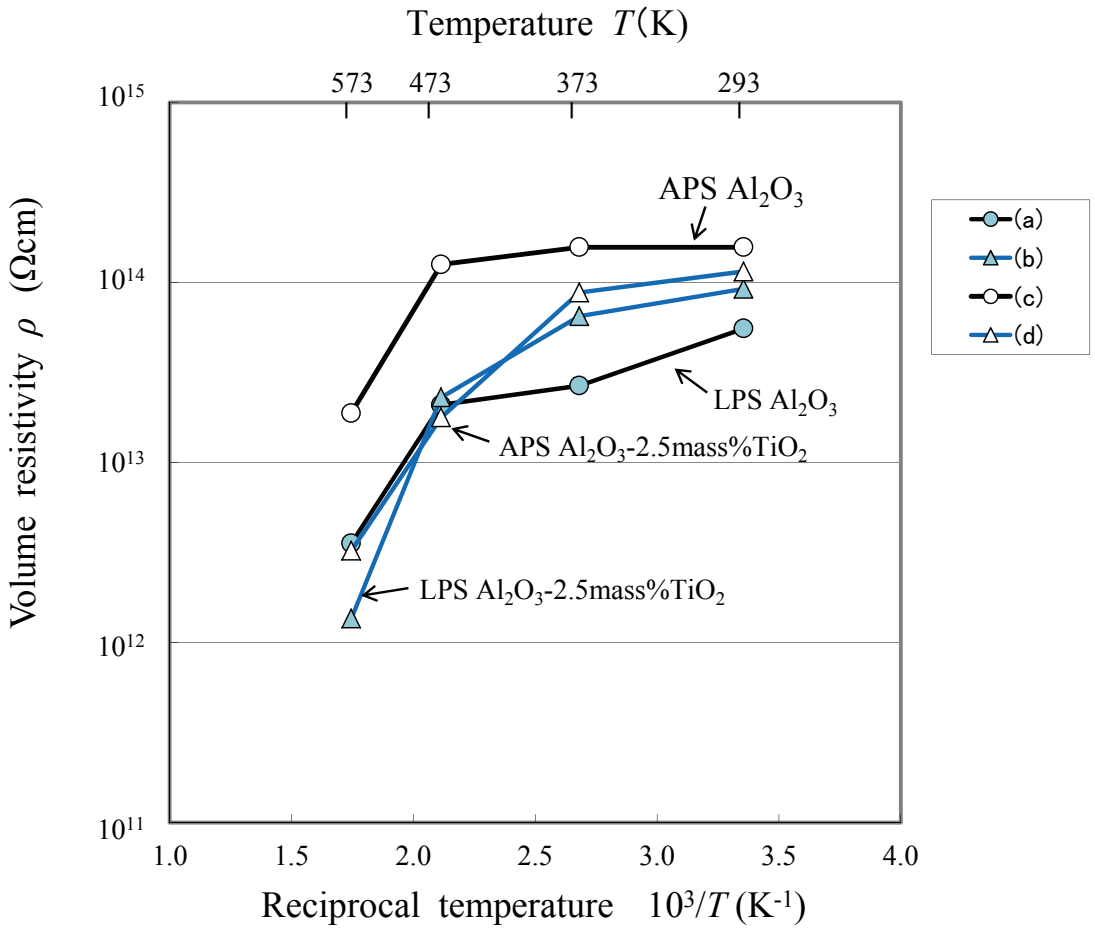


Fig.3-4 Relationship between temperature and volume resistivity each ceramic coatings.

(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%TiO_2 coating by APS

３．３　減圧プラズマ溶射法による Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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

Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 $3.83\times10^9\,\Omega$cm で最小は $1.70\times10^9\,\Omega$cm, その差は $2.13\times10^9\,\Omega$cm で APS 皮膜の変動幅 $9.94\times10^{11}\,\Omega$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 $28.8\times10^9\,\Omega$cm で, その標準偏差値 σ は $4.77\times10^9\,\Omega$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, TiO_2 の酸素量の変化が低減できたためと考察した.

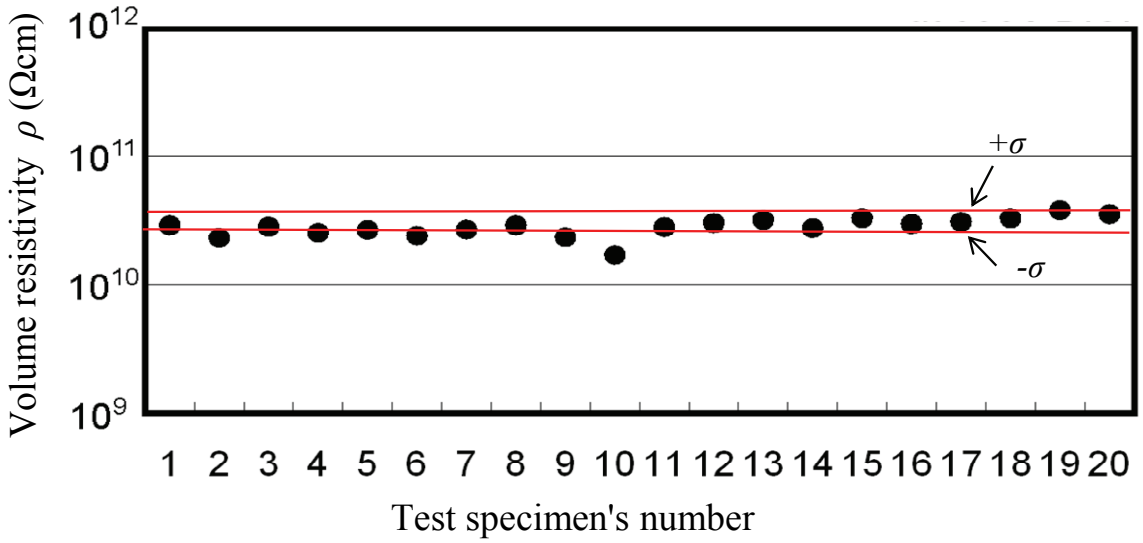


Fig.3-5 Deviation of volume resistivity at each low pressure plasma sprayed Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating. The resistivity data were measured by DC 500V under room temperature.

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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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．

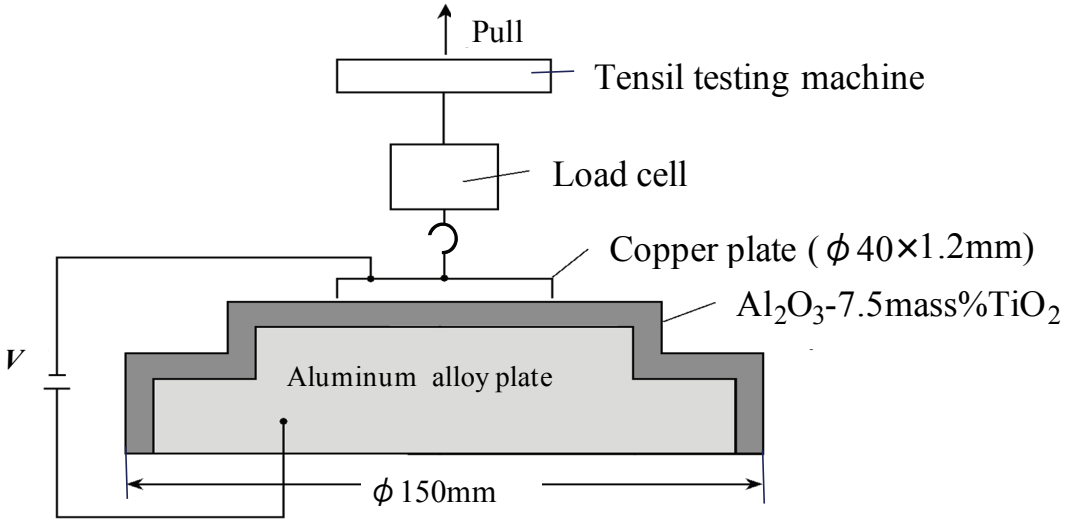


Fig.3-6　Schematic diagram of measuring apparatus for electrostatic adsorption force.

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 に比べ変動幅は 24 分の 1 となり,大幅な改善が認められる.

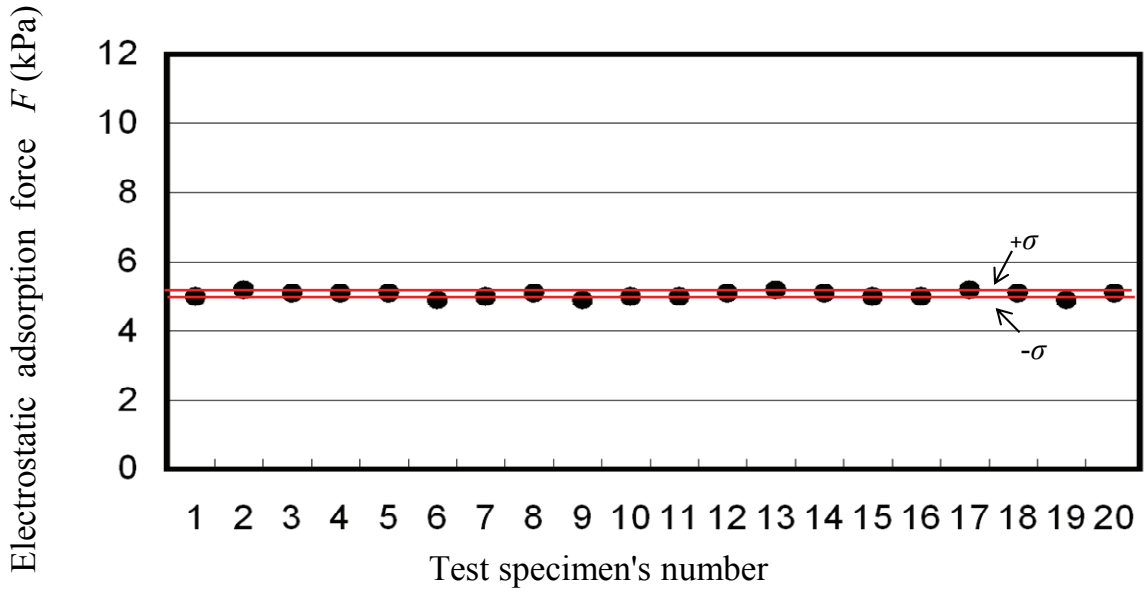


Fig.3-7 Deviation of electrostatic adsorption force at each low pressure plasma sprayed Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coatings. The electrostatic adsorption force data were measured at DC 500V under room temperature.

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MCrAlY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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜の断面構造評価

（１）Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 粉末を３．２．１（２）項で説明した溶射条件で 250μm 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（0.03μm）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）Al_2O_3-7.5mass%TiO_2溶射皮膜の断面構造

LPS により形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜の断面 SEM 像を **Fig.3-8** に示す．エネルギー分散型 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 Al_2O_3 であり、白色に見える部分が TiO_2 成分の箇所である．TiO_2 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 Al_2O_3 粒子と TiO_2 粒子が分離して基材表面に到達し,Al_2O_3 中に TiO_2 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 Al_2O_3 皮膜層中に導電体として TiO_2 皮膜層が独立して１μm 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.TiO_2 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 TiO_2 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 Ti_2O_3 相の生成が起きるとされており,この TiO_2 成分の箇所は TiO_{2-X} であると推定される.

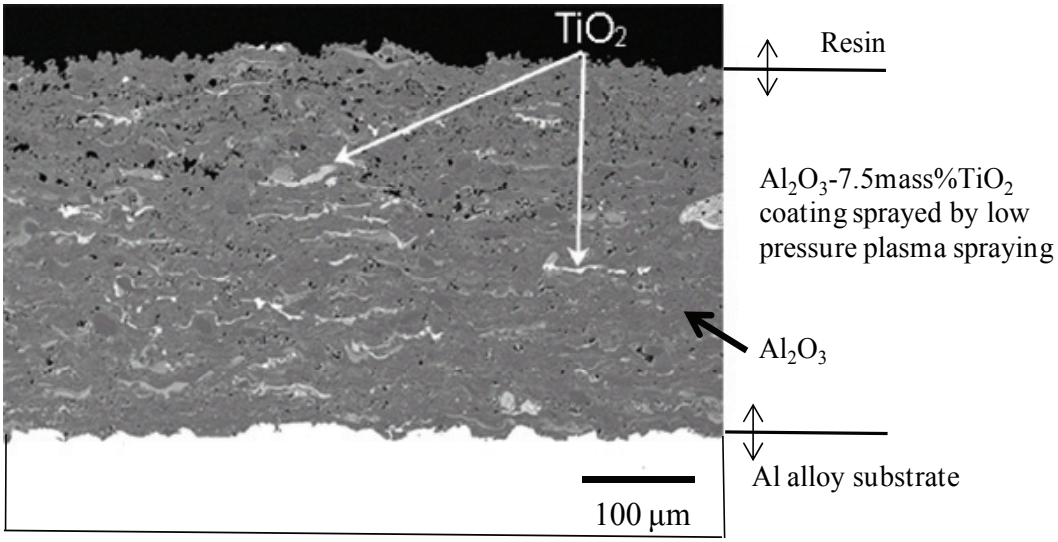


Fig.3-8 Cross-sectional SEM back scattered electron image of Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating.

３．４．２　減圧プラズマ溶射法による Al_2O_3-TiO_2 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, Al_2O_3-TiO_2 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, TiO_2 の配合量が 7.5mass%, 8.5mass%, 10mass%の３種類の Al_2O_3-TiO_2 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 300μm 厚さ皮膜形成後, 膜厚が 250±10μm 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 Al_2O_3-TiO_2 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, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 10^{10}～10^{11} Ωcm 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, TiO_2 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, TiO_2 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 TiO_2 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.

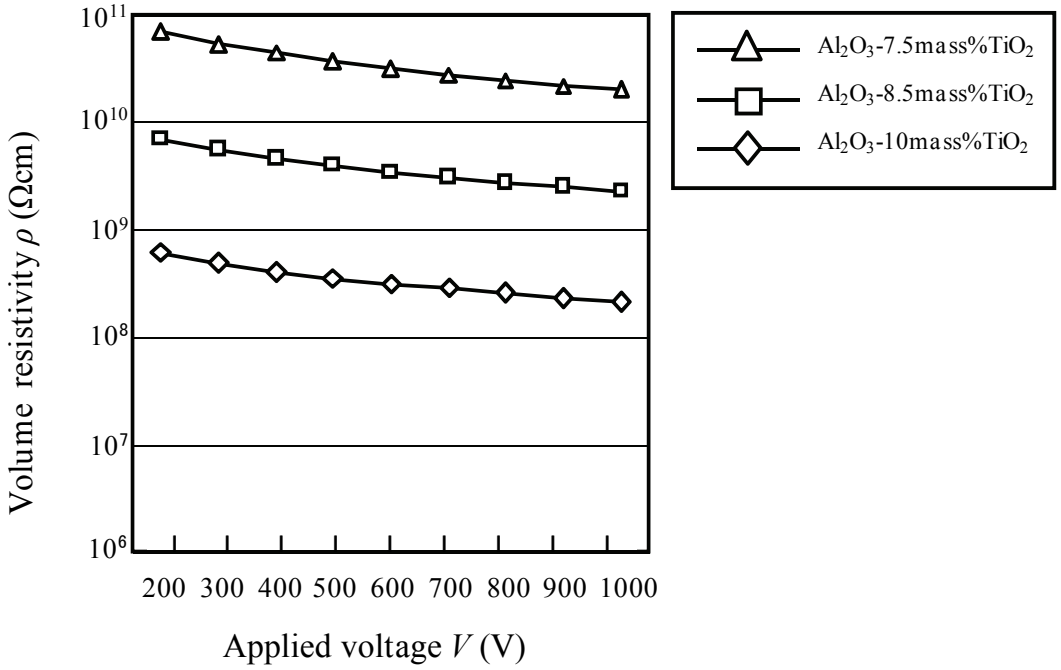


Fig.3-9 Relationships between applied voltage and volume resistivity of Al_2O_3-TiO_2 coatings. The volume resistivity data were measured under room temperature.

（３）比誘電率の測定方法

LPS により形成した,Al_2O_3-TiO_2 系皮膜の比誘電率 ε_r 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 Al_2O_3-TiO_2 系溶射材料 3 種類を用い,前述の溶射条件を使い LPS で 300μm 厚さ皮膜形成後,膜厚が 250±10μm 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 K6911[22]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_r を (3-2)式により求めた.

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

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 2MHz-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.

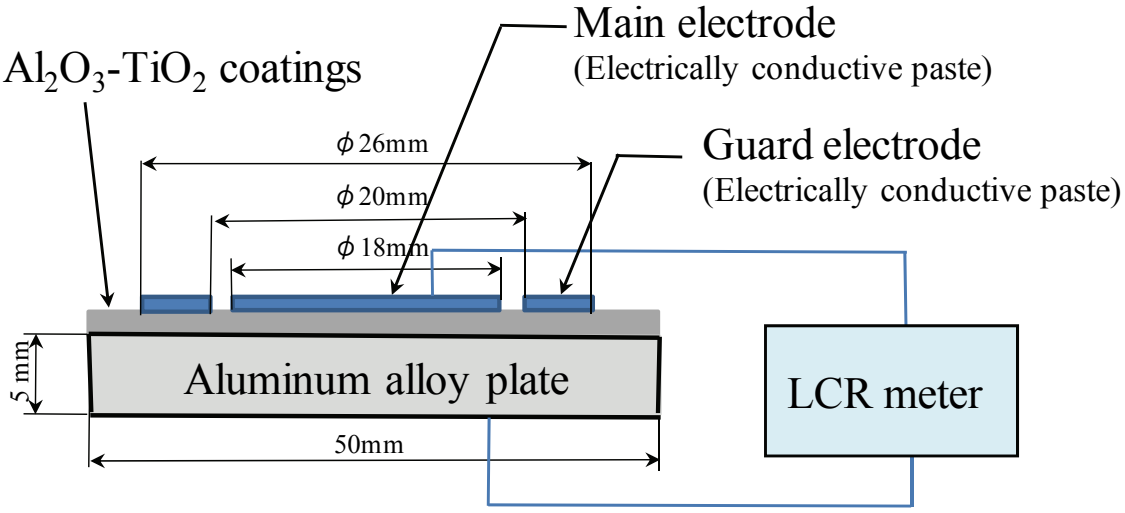


Fig.3-10 Schematic diagram of test specimen and LCR meter wiring for measuring electrostatic capacity. The measurements were done at 295K.

（4）比誘電率

Al_2O_3-TiO_2系溶射皮膜の，比誘電率ε_rの測定結果を **Fig.3-11** に示す．まず，TiO_2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TiO_2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TiO_2配合量の膜の変化が著しかった．溶射皮膜の主成分のAl_2O_3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[24]TiO_2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TiO_2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とAl_2O_3-7.5mass%TiO_2皮膜の比誘電率ε_rの関係に着目する．Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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 Al_2O_3-TiO_2 系焼結セラミックス [26]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.

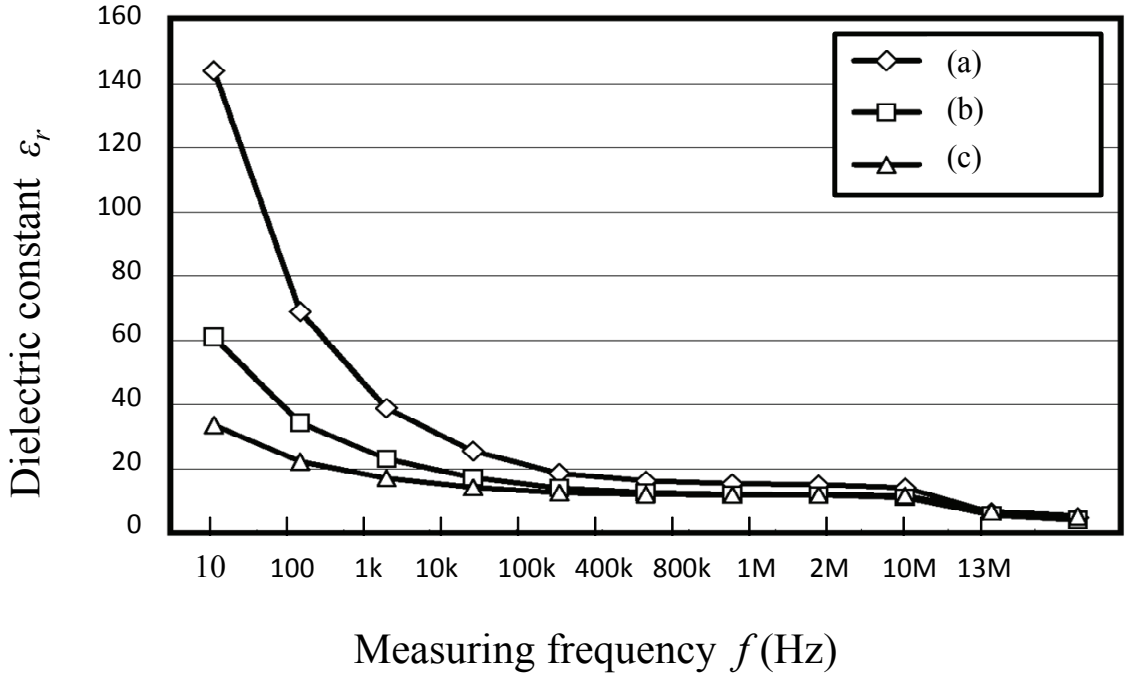


Fig.3-11 Relationships between frequency and permissibility each Al_2O_3-TiO_2 coatings by low pressure plasma spraying. The measurements were done at 295K.

(a) Al_2O_3-10mass%TiO_2 coating

(b) Al_2O_3-8.5mass%TiO_2 coating

(c) Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating

３．４．３　減圧プラズマ溶射による Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 粉末を用い,前述の溶射条件により 300μm 厚さに皮膜形成後, 膜厚が 250±10μm 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 TiO_2 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 $10^{14}\Omega$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 $3\times10^{10}\Omega$cm で設計したうえ,高誘電体の TiO_2 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.

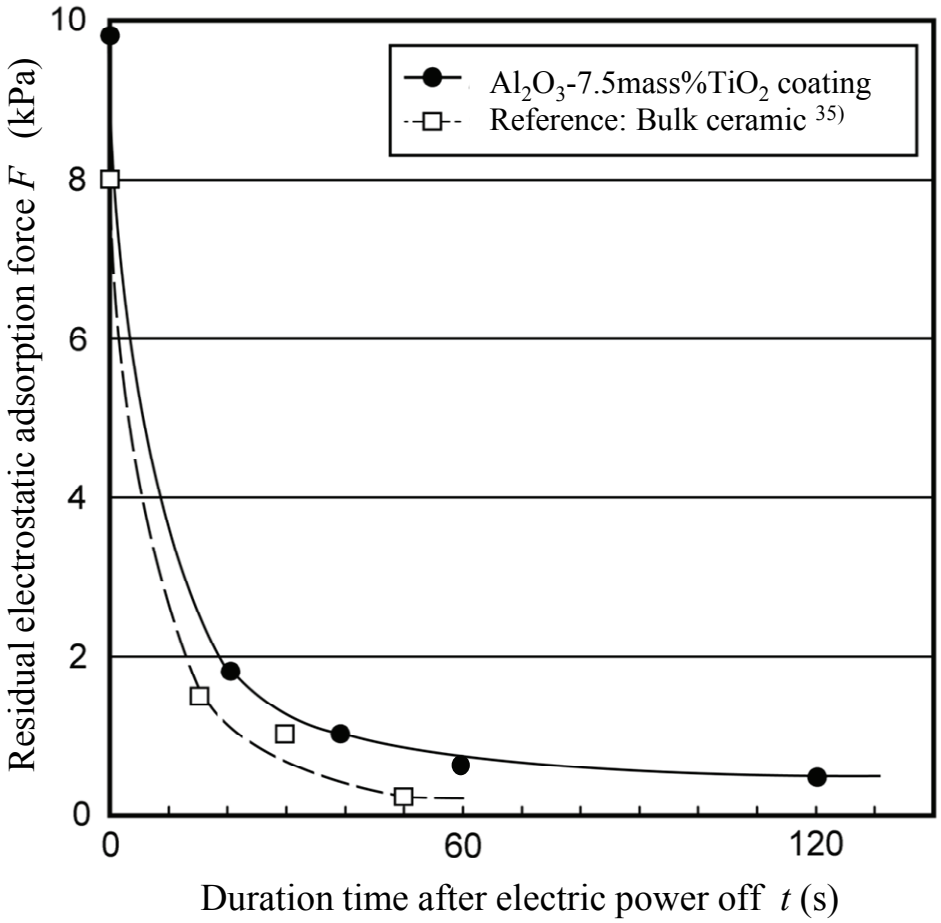


Fig.3-12 Relationships between residual adsorption force and duration time after power off. Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 coating was measured by DC 700V under room temperature in air. Bulk ceramics was measured by DC 1,000V at room temperature in vacuum[35].

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,Al_2O_3-TiO_2 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, Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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, TiO_2 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 10^{10}～10^{12} Ωcm の領域に入る TiO_2 の配合量は,7.5mass%で, その皮膜の体積抵抗率は,常温で 3.01×10^{10} Ωcm 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 5ｋPa で,その標準偏差 σ は 0.09kPa である.

（３）　LPS により形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜の構造は,皮膜断面で Al_2O_3 と TiO_2 が独立して存在しており,絶縁体の Al_2O_3 の隙間に導電体の TiO_2 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 10^{10}～10^{11} Ω・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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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

1) 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.

4) 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.

5) R.Yilmaz, A.O.Kurt, A.Demir and Z.Tatli, “ Effects of TiO_2 on the Mechanical Properties of the Al_2O_3-TiO_2 Plasma Sprayed Coating,” Journal of European Ceramic Society,Vol.27, No.23,(2007),pp.1319-1323.

6) 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 Al_2O_3-3%TiO_2 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.

13) 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,“MCrAlY 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.

17) 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.
18) 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.
21) 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.
23) 例えば,岩波理化学辞典,第５版,岩波書店発行,(2002),p.204.
24) 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.
34) 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Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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 TiO_2 は Al_2O_3 に比べ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 TiO_2 添加物を使わない高純度の Al_2O_3 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,Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 [7]. まず,材料について検討する.前章で評価した純度 99.8mass%の Al_2O_3 電融粉砕粉末では,APS 膜の体積抵抗率は常温で $1.5\times10^{14}\,\Omega$ cm で,LPS 膜の体積抵抗率は $5.5\times10^{13}\,\Omega$ cm であった.そのため,Swindeman ら [8]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　Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 18 μm で粒度が揃っている特徴が認められる.

Table 4-1 Specifications of Al_2O_3 powder.

Al_2O_3	>99.99%
Impurity	Si<90 ppm , Fe<50 ppm , Na<20 ppm

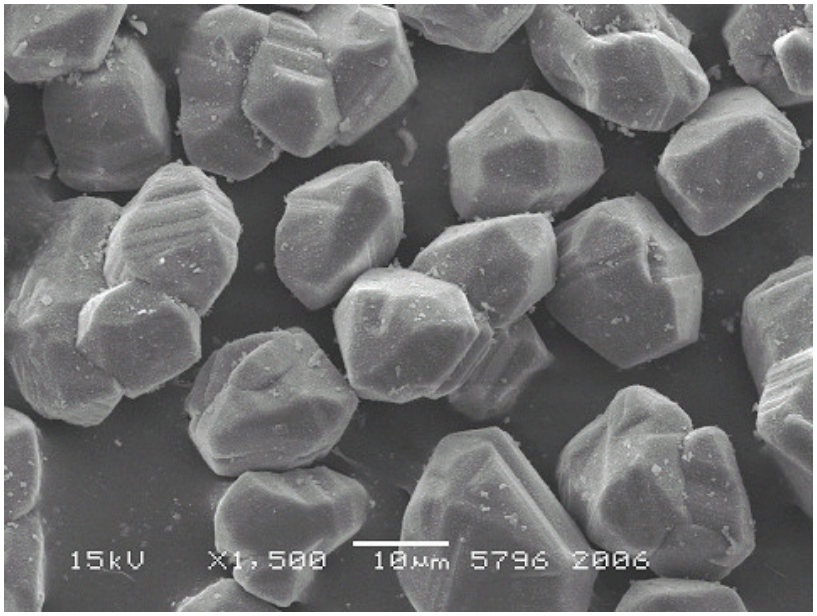


Fig.4-1 SEM image of Al_2O_3 powder morphology.

（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 4-2 Plasma 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φ60mm 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 Al_2O_3 粉末を用い 300μm 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±10μm になるように仕上げた.表面粗さは中心線平均粗さ Ra=0.2μm 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φ25mm 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.

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

ここで,ρ は体積抵抗率（Ωcm）, R は抵抗値（Ω）, A は電極面積（cm^2）, 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 ε_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 ε_r 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　Al_2O_3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 Al_2O_3 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 $10^{14}\Omega$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 Al_2O_3-TiO_2 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 $10^{10}\Omega$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 $10^{14}\Omega$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 [14]は Al_2O_3 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 Al_2O_3 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．

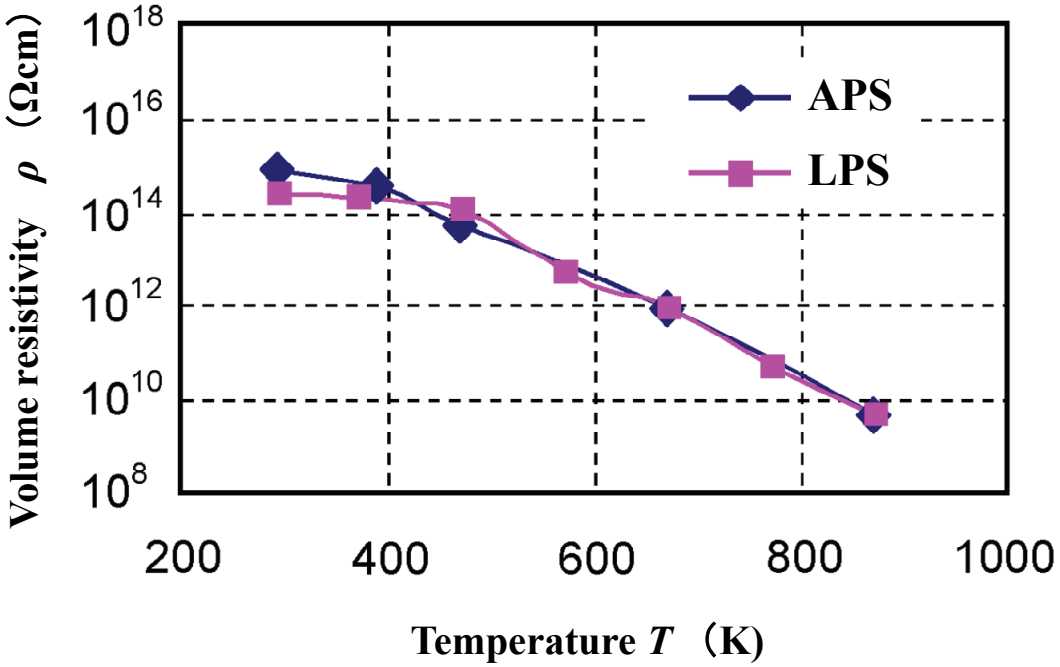


Fig.4-2 Volume resistivity of Al_2O_3 sprayed coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS). The volume resistivity data were measured by applied DC 1kV under room temperature.

（2）比誘電率

2 種類の溶射法による Al_2O_3 皮膜の測定温度 T と比誘電率 ε_r の関係を **Fig.4-3** に示す. 比誘電率 ε_r 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_r が LPS 皮膜の比誘電率 ε_r 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_r が 8.4, LPS 皮膜の比誘電率 ε_r は 7.7 であり, 焼結セラミックスの常温での誘電率 ε_r 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_r 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_r 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.

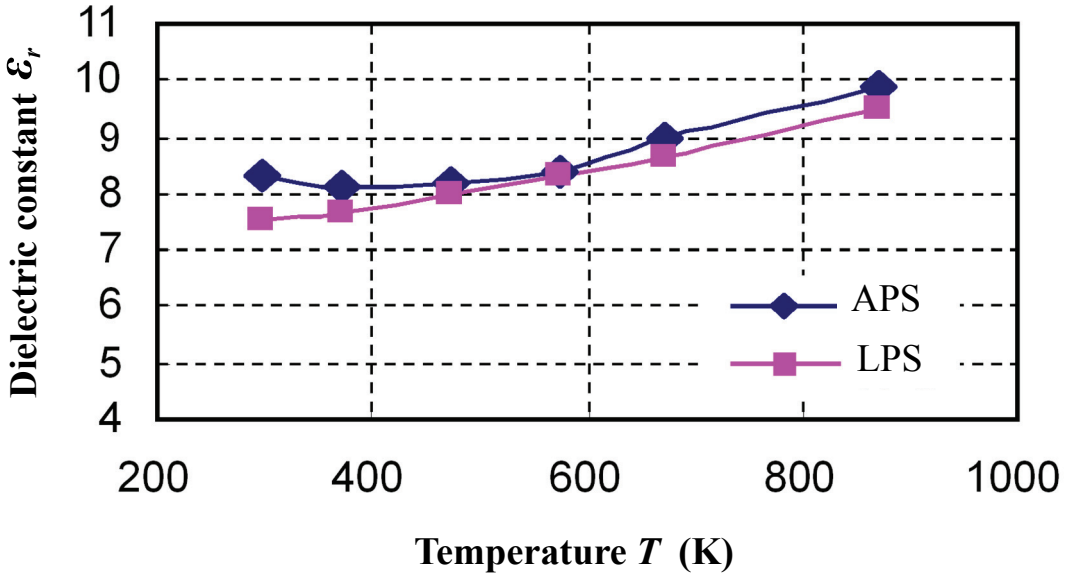


Fig.4-3 Dielectric constant of Al_2O_3 sprayed coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and low pressure plasma spraying (LPS) at each measuring frequency 100kHz.

（３）絶縁破壊電圧

2 種類の溶射法による Al_2O_3 皮膜の測定温度 T と,皮膜厚さは 300μm 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 Al_2O_3 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 8kV 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,Al_2O_3 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 Al_2O_3 溶射皮膜 200μm の膜厚の時に破壊電圧値は 5kV,Gadow ら[18]の報告では 300μm の膜厚の時に 3kV, Kim ら[19]の報告では 200μm 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,300μm 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.

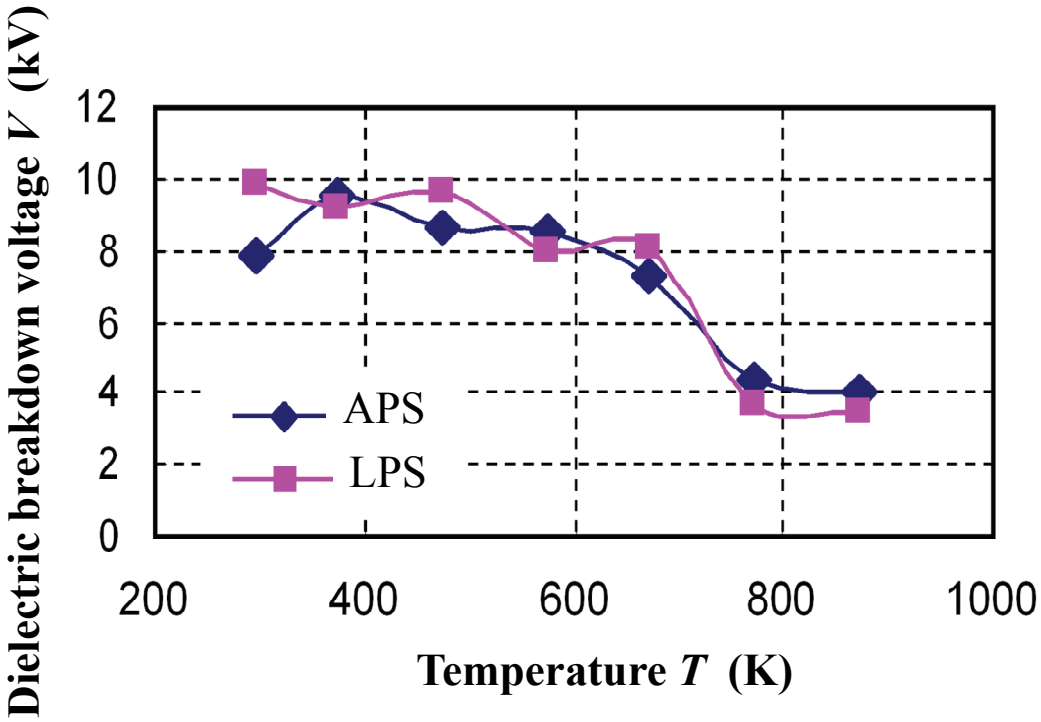


Fig.4-4 Dielectric breakdown voltage of Al_2O_3 sprayed coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and low pressure plasma spraying (LPS).

４．３　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の諸特性評価

前節で,APS と LPS により形成した,高純度 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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.

Al_2O_3 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 Al_2O_3 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　Al_2O_3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 Al_2O_3 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 2.5㎜ 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 10㎜×60㎜×1.5㎜,熱膨張率測定用の供試片 **Fig.4-5**（b）は 5㎜×12㎜×1㎜,そして熱伝導率測定用の供試片 **Fig.4-5**（c）はφ10,板厚 1㎜ とした．また,皮膜断面硬さ試験用供試片は,50㎜×50㎜×5㎜ 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.50㎜×30㎜×5㎜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 *Ra*=0.01μm となるように仕上げ,試験に供した.

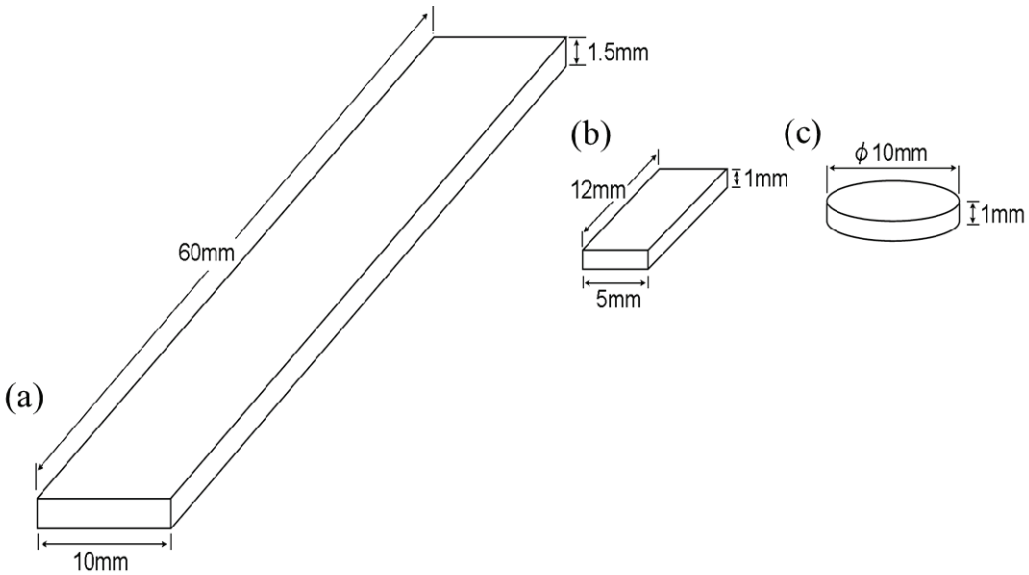


Fig.4-5 Dimension and shape of various test specimens.

(a) Young's modulus and Poisson's ratio measurement
4 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.

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

ここに

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

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

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, ν 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, 破壊応力 σ は (4-2)式より求められるようになる. 破壊応力 σ ≒ 皮膜が破壊される時の破壊強さと見なした.

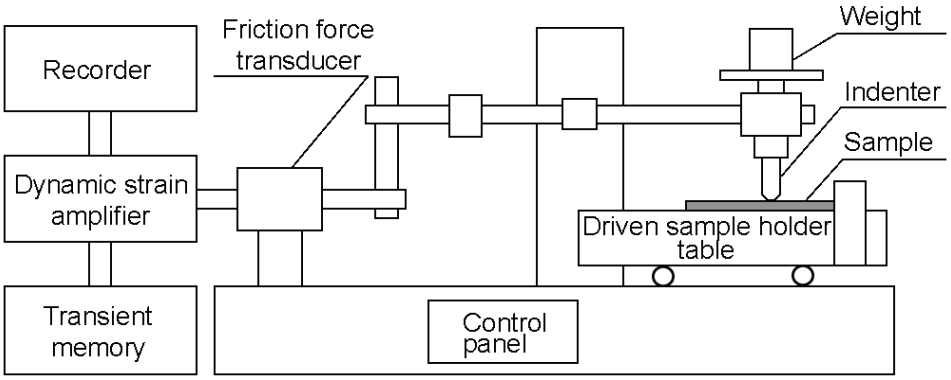


Fig.4-6 Schematic diagram of scratch tester [29].

（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 $\Delta L/L$ 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・$m^{-1}K^{-1}$),ρは密度（kg・m^{-3}）,C_Pは比熱（J・$kg^{-1}K^{-1}$）,αは熱拡散率（m^2S^{-1}）である.

４．３．２　Al_2O_3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,Al_2O_3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 Al_2O_3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[32]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 4-3 Mechanical properties of plasma sprayed Al_2O_3 coatings by atmospheric plasma spraying (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 load[28].

次いで, スクラッチ試験により, Al_2O_3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 4-4 Critical load and fracture stress of Al_2O_3 coatings sprayed by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

Coating	Spraying method	Critical load (N)	Fracture stress (MPa)
Al_2O_3	APS	1.19	4,049
	LPS	2.41	7,140

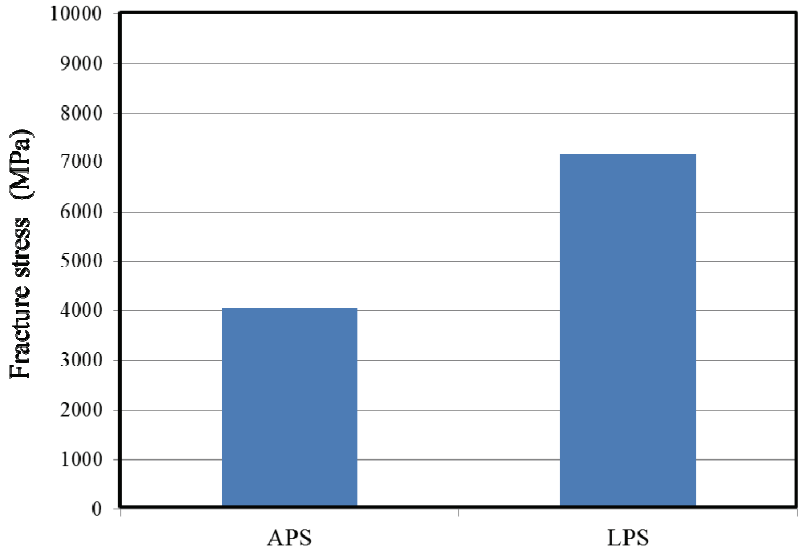


Fig.4-7 Results of fracture stress of Al_2O_3 sprayed coating by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

（２）熱的特性

Fig.4-8 に, 各温度における伸び率 $\Delta L/L$ 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.

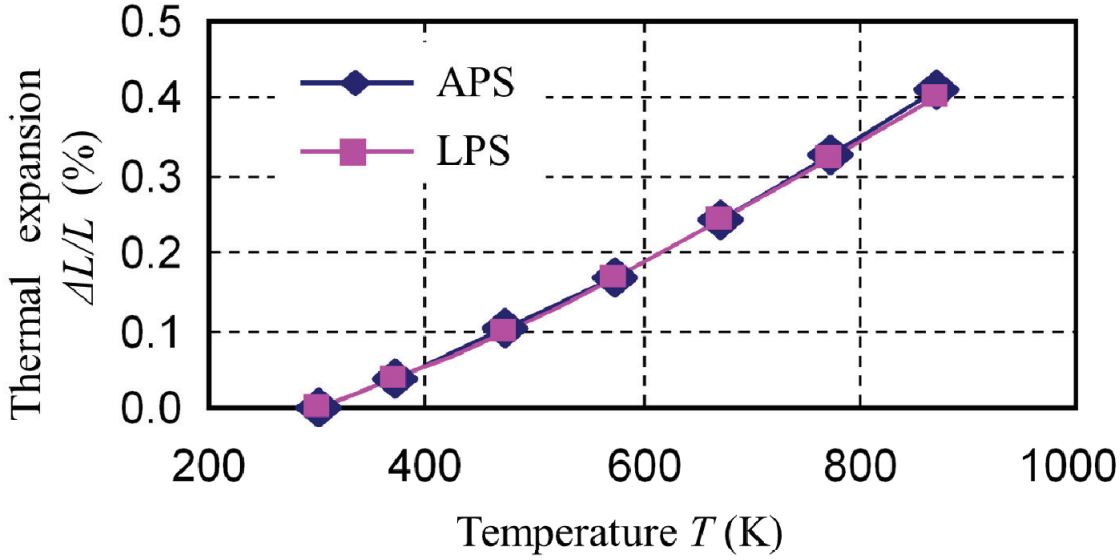


Fig.4-8 Thermal expansion ratio of plasma sprayed Al_2O_3 coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and low pressure plasma spraying (LPS).

Table 4-5 Coefficient of linear thermal expansion of plasma sprayed Al_2O_3 coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

Temperature T (K)	373	573	873
APS ($\times 10^{-6}K^{-1}$)	5.22	6.30	7.21
LPS ($\times 10^{-6}K^{-1}$)	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,Al_2O_3 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 Al_2O_3 を 600μm 成膜した場合に相当する.

Table 4-6 Physical properties data for FEM calculation.

	Young's Modulus (GPa)	Poisson's ratio	Coefficient of liner thermal expansion ($\times 10^{-6}$ K^{-1}) at 373K
Al_2O_3 coating by APS	95	0.1	5.22
Al alloy substrate	70.6	0.33	23.8

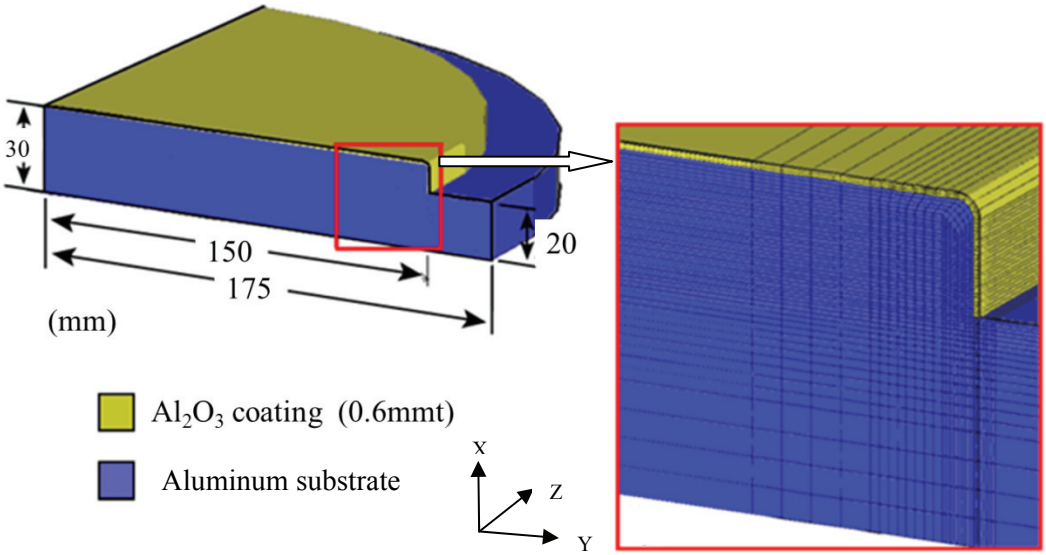


Fig.4-9 A Model for calculation by FEM.

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,Al_2O_3 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 Al_2O_3 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.

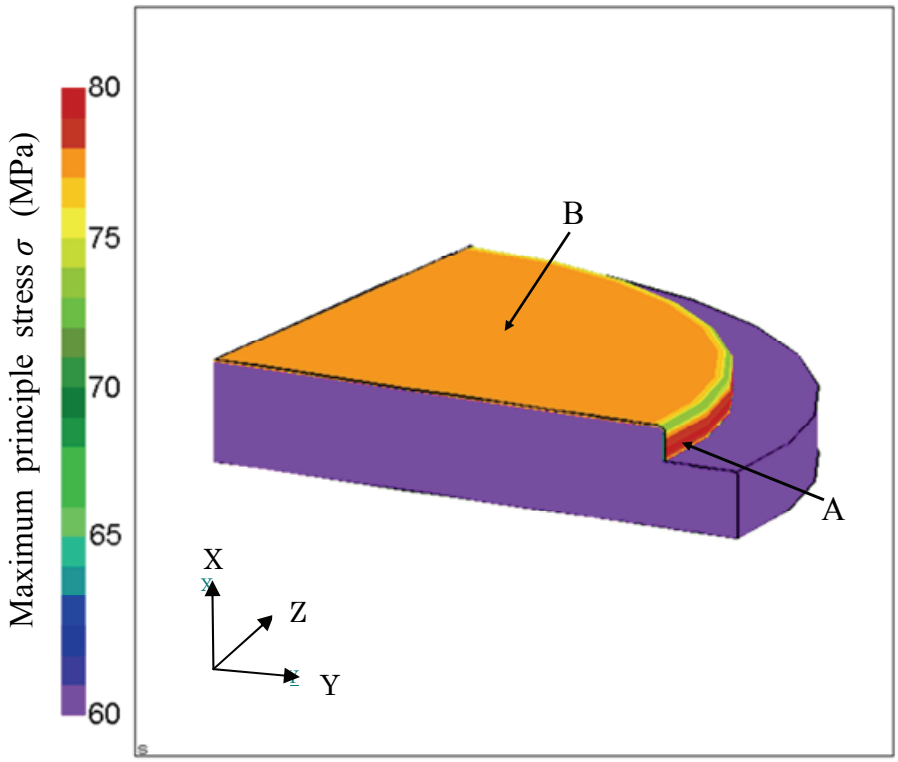


Fig.4-10 Calculated result of maximum principal stress analysis at 377K (in case of spraying temperature at 333K).

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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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. Al_2O_3 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.

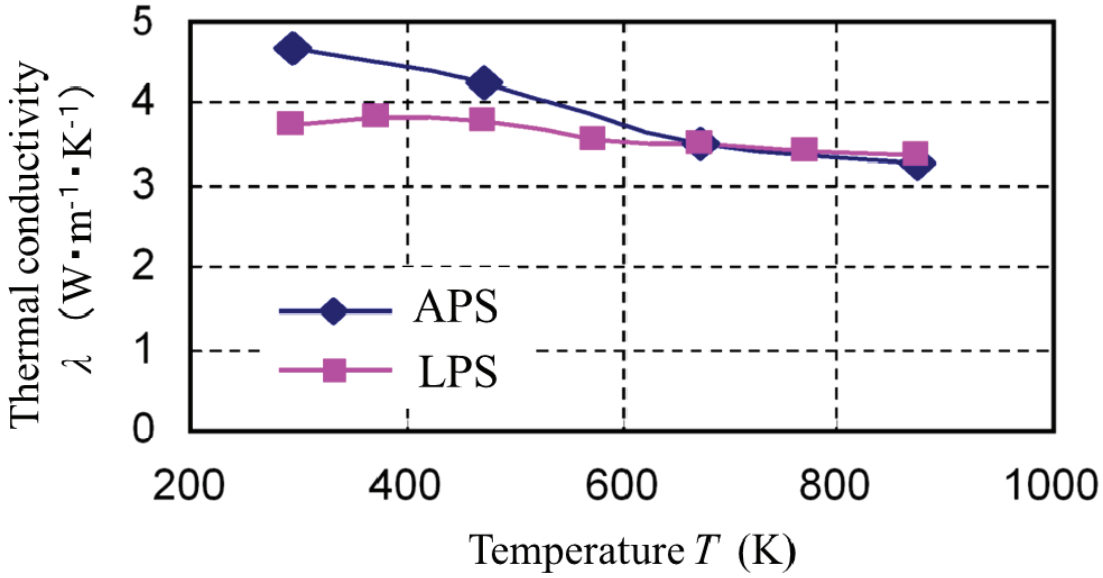


Fig.4-11 Thermal conductivity of plasma sprayed Al_2O_3 coatings by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

４．４　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の摩耗特性評価

静電チャック部材へ高純度 Al_2O_3 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，Al_2O_3 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　Al_2O_3 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 Al_2O_3 粉末を **Table 4-2** の溶射条件を用いて APS と LPS でそれぞれ 250μm 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 250μm 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 *Ra*=0.8μm に仕上げた.膜厚はおよそ 200μm とした.比較材として同形状の,単結晶シリコン,石英, Al_2O_3 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 50μm 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φ30mm 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.

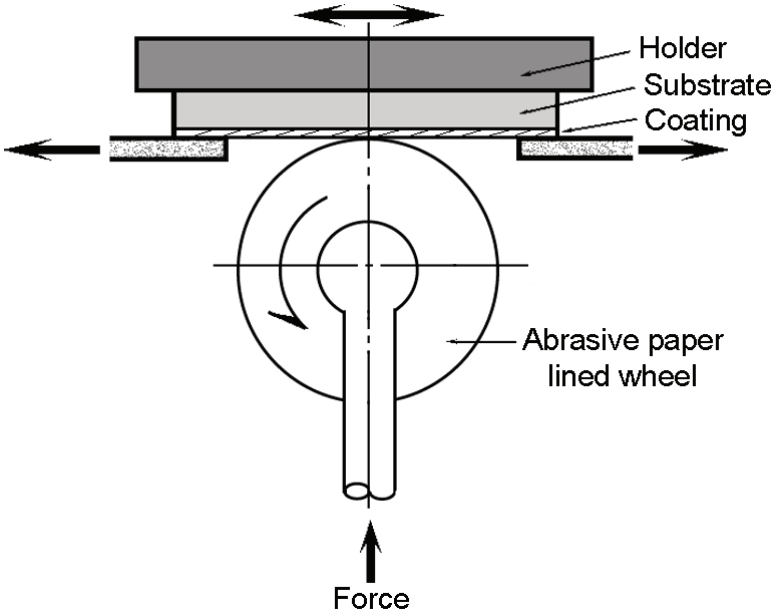


Fig.4-12　Schematic diagram of Suga type wear tester[38].

（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 70 g 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.

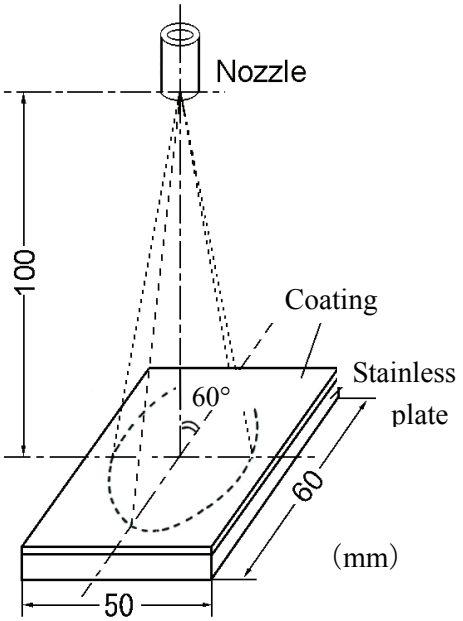


Fig.4-13 Schematic diagram of ACT-JP tester [39].

Table 4-7 Condition of ACT-JP test.

Nozzle Diameter	5.2 (mm)
Abrasive	60 mesh fused Al_2O_3 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φ100mm 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 φ100mm 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３D 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.

Table 4-8 Specification of plasma etching equipment.

Maker	ULVAC
Type	NLD-800
Plasma sourse	Neutral Loop Discharge (NLD)
Vacuum ultimate pressure	6.7×10^{-4} Pa
Driving pressure	7×10^{-2} Pa～6.7×10^{-2} 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)	φ100mm
Unifurmity of eching rate	≦±5% (φ100mm quartz)

Table 4-9 Condition of plasma etching test.

Equipment	Gas flow rate (sccm)			Pressure (Pa)	Power (W)	Bias (W)	Wafer diameter (mm)
	CF_4	Ar	O_2				
Ulvac NLD800	20	80	2	0.8	1500	300	100

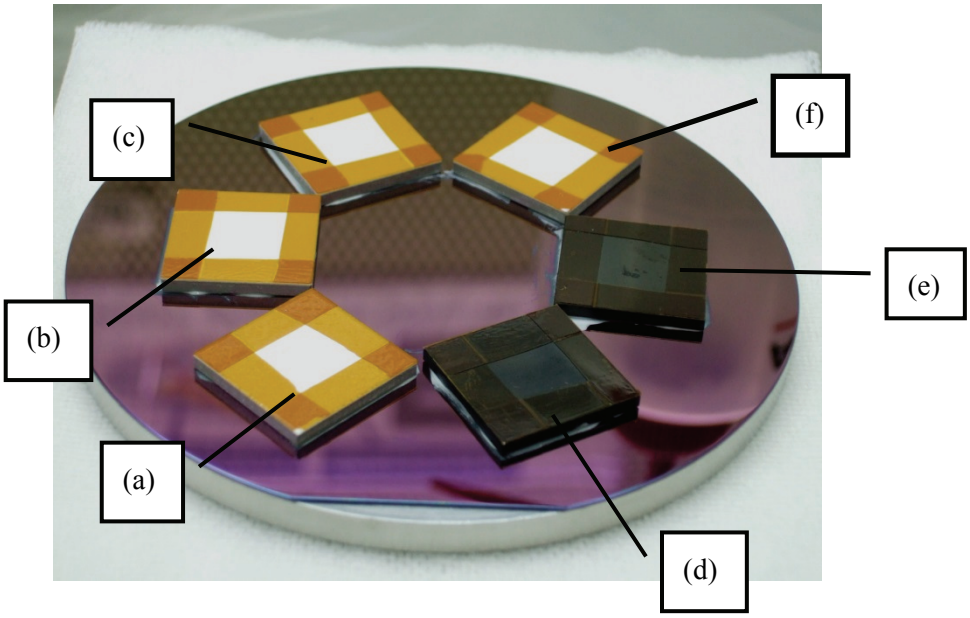


Fig.4-14 View of test specimens onto wafer with aluminum stage.
(a) Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (APS)
(b) Al_2O_3 coating by low pressure plasma spraying (LPS)
(c) Sintered bulk Al_2O_3 (d) Anodize onto aluminum alloy
(e) Silicon bulk (f) Quartz bulk

４．４．２　Al_2O_3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 Al_2O_3 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. Al_2O_3 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.

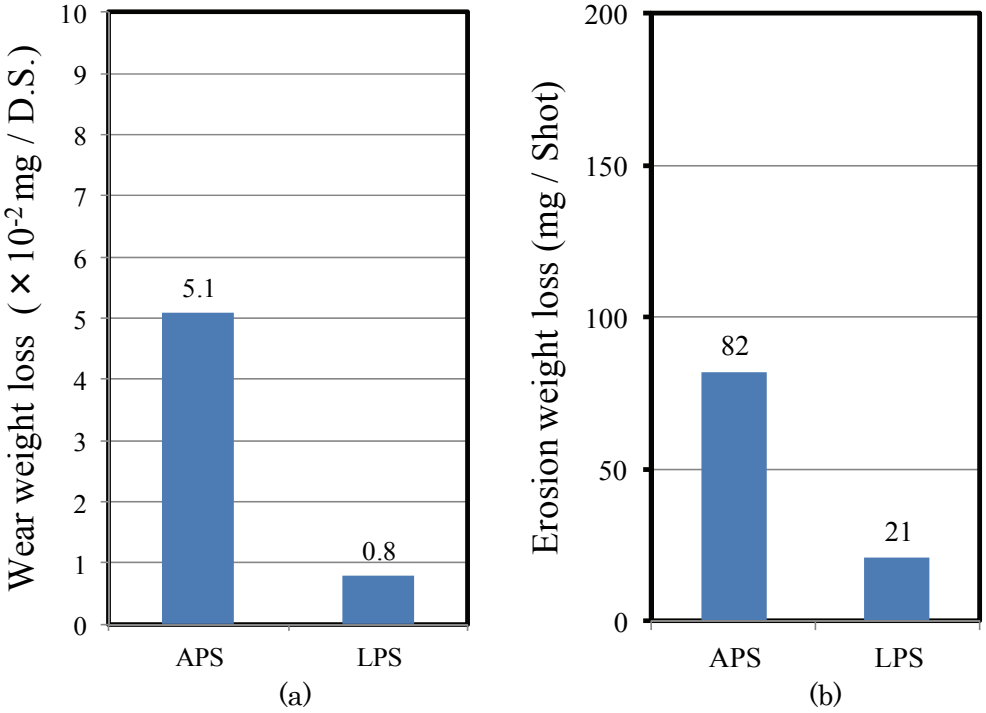


Fig.4-15 Results of abrasive wear test and blast erosion test.

(a) using by Suga type wear tester

(b) using by Arata coating tester - Jet particle

Table 4-10 Comparison between several mechanical properties and wear test results of Al_2O_3 sprayed coatings by APS and LPS. It compared with sintered Al_2O_3 bulk.

Spraying method / Test method	APS	LPS	Sinterd Al_2O_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 20μm/h のエロージョンレートで削れているが, Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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.

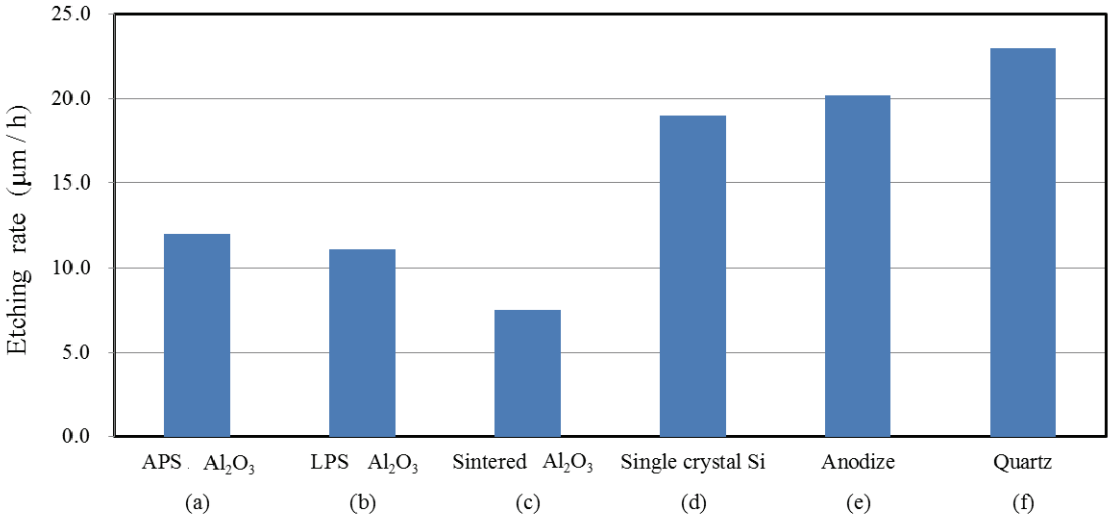


Fig.4-16 Results of plasma erosion test for several materials and Al_2O_3 sprayed coatings.
(a) Atmospheric plasma sprayed (APS) Al_2O_3 coating
(b) Low pressure plasma sprayed (LPS) Al_2O_3 coating
(c) Sintered Al_2O_3 bulk ceramics
(d) Single crystal bulk silicon
(e) Anodize film onto aluminum alloy
(f) Quartz bulk

４．５　プラズマ溶射法による Al_2O_3 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 P_g 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φ200mm 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φ1mm 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φ2mm で 4 箇所配置した.そのため,ウエハの接触面積はφ200mm 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 30,200mm^2 と定めた.まず，ガス穴側の平面に APS で絶縁層として Al_2O_3 を 250μm 成膜した．その絶縁層の上に金属 W を電極層として 50μm 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 29,100mm^2 と定めた.さらに，その表層に Al_2O_3

を誘電層として APS と LPS で 350μm 厚さ皮膜形成した.アルミ基板側面にも絶縁のため APS で Al_2O_3 を 350μm 厚さ皮膜形成した．平面表層はロータリー研磨機で 250μm まで研削し，表面粗さは中心線平均粗さ *Ra*=0.2μm とした.

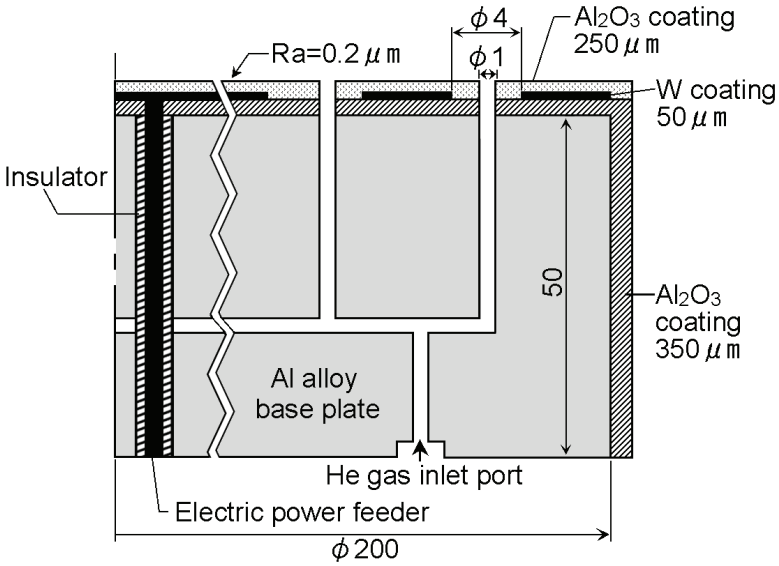


Fig.4-17 Schematic structure of electrostatic chuck fabricated by Al_2O_3 sprayed coating.

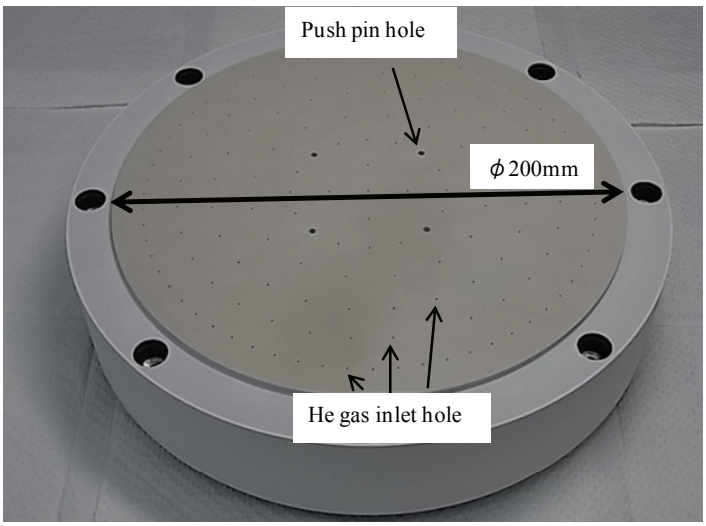


Fig.4-18 View of electrostatic chuck by atmospheric plasma sprayed Al_2O_3 coating for adsorption test apparatus.

（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 $10cm^3 s^{-1}$ 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.

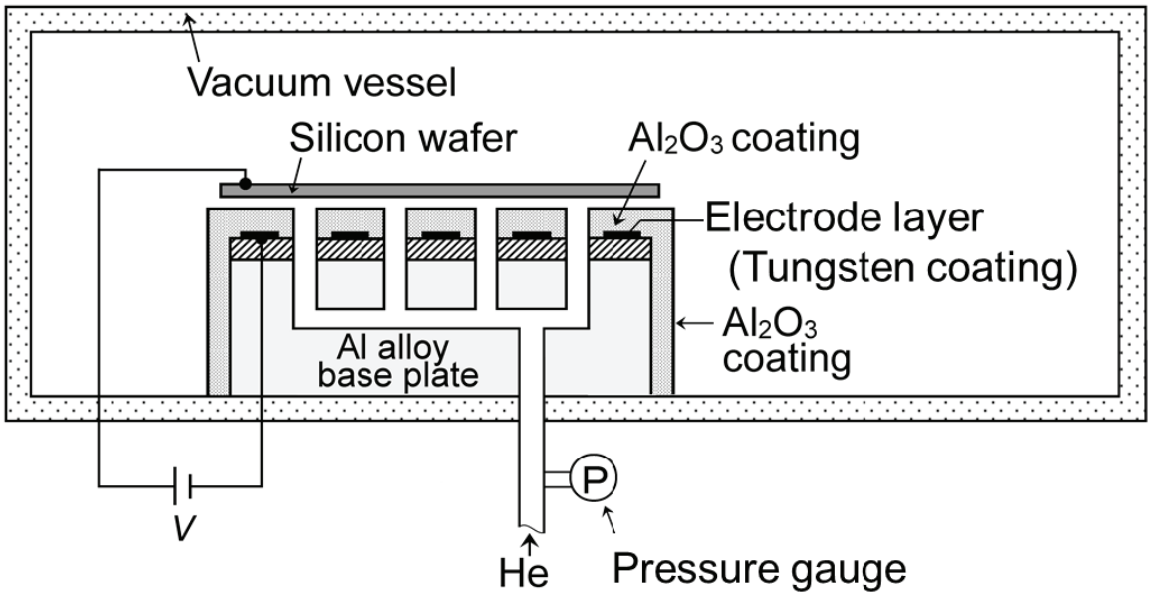


Fig.4-19 Schematic diagram of electrostatic adsorption test apparatus for plasma sprayed Al_2O_3 coating.

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, Al_2O_3 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. 5kV を超えると LPS 皮膜の吸着力が APS 皮膜の吸着力より高くなることが認められた. **Fig.4-3** の結果から, 比誘電率 ε_r 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.

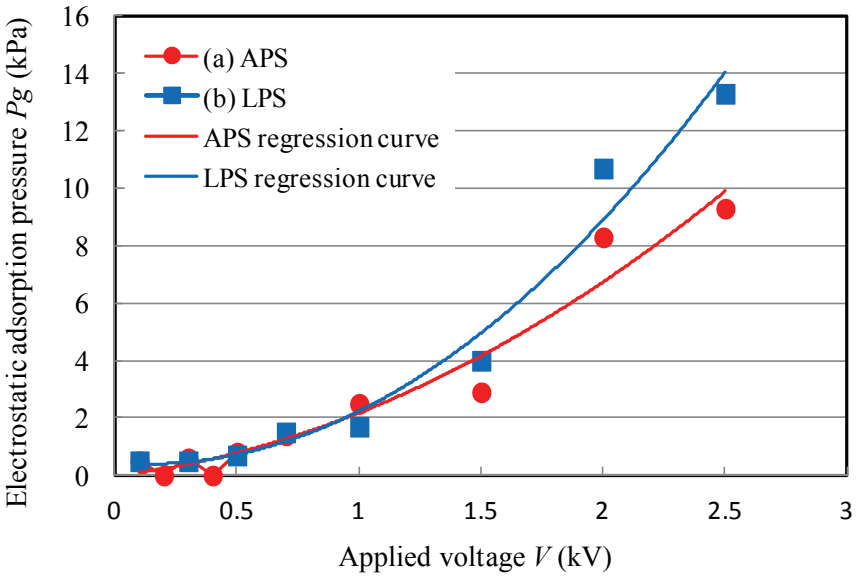


Fig.4-20　Relationship between applied voltage V and electrostatic adsorption pressure P_g of Al_2O_3 coatings sprayed by APS (a) and by LPS (b) at room temperature.

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 Al_2O_3 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．

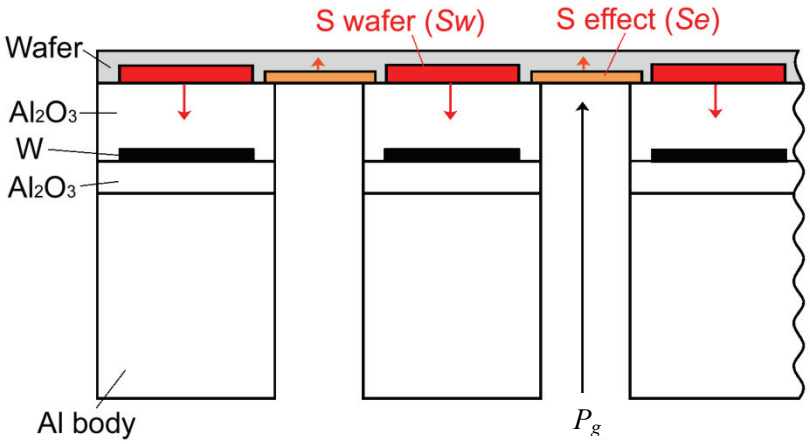


Fig.4-21　Schematic diagram of relation between *Sw* and *Se* area at adsorption force measuring apparatus.

そこで,クーロン力 F_c の理論値は (4-7)式で表される.

$$F_c = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{V}{d}\right)^2 \tag{4-7}$$

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.

$$F_s = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{V}{d}\right)^2 Sw \tag{4-8}$$

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^{-12}F/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(250μm), Sw はタングステン電極総面積 ($2.91\text{x}10^{-2}$ m^2)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.

$$P_g = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{V}{d}\right)^2 \frac{Sw}{Se} \tag{4-11}$$

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.

$$P_g = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2\,Se\,d^2} Sw\,V^2 = m\,V^2 \tag{4-12}$$

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.

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

吸着有効面積率 α を

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

とおくと

$$\alpha = \frac{1}{2\,m\,d^2}\varepsilon_0\,\varepsilon_r \tag{4-15}$$

となり, 吸着有効面積率 α を求めると APS 皮膜の場合 α=0.3094, LPS 皮膜の場合 α=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 Al_2O_3 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.

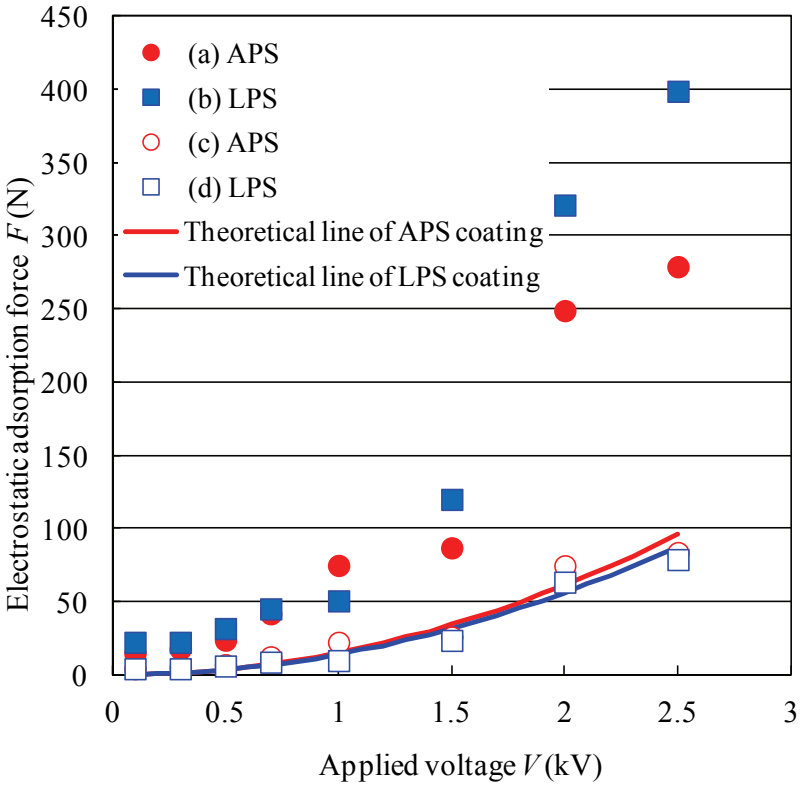


Fig.4-22 Relationship between electrostatic adsorption force F and applied voltage V at room temperature.

(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Al_2O_3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,Al_2O_3／W／Al_2O_3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,Al_2O_3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,Al_2O_3皮膜とLPSにより形成したAl_2O_3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$10^{14}\Omega$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250μmの膜厚で直流電圧8kV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,Al_2O_3皮膜とLPSにより形成したAl_2O_3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）　Al_2O_3溶射皮膜の熱膨張係数は,373Kでおよそ$5 \times 10^{-6} K^{-1}$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Al_2O_3皮膜は,APSにより形成したAl_2O_3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,Al_2O_3 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8.3ｋPaを発現し,LPS皮膜は10.7ｋPa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 Al_2O_3皮膜と,LPS により形成した Al_2O_3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.
3) 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.
4) 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.
8) 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.
10) A. Kanno,J.Takeuchi,H.Sugiura, “ Investigation of relationship between spray parameters and Al_2O_3 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.
11) 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.

16) 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.
19) 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.
20) 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.
31) 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 Al_2O_3 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,Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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, Al_2O_3 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.

５．２　プラズマ溶射法による Al_2O_3 皮膜の断面マクロ組織

５．２．１　Al_2O_3 溶射膜の断面マクロ組織観察方法

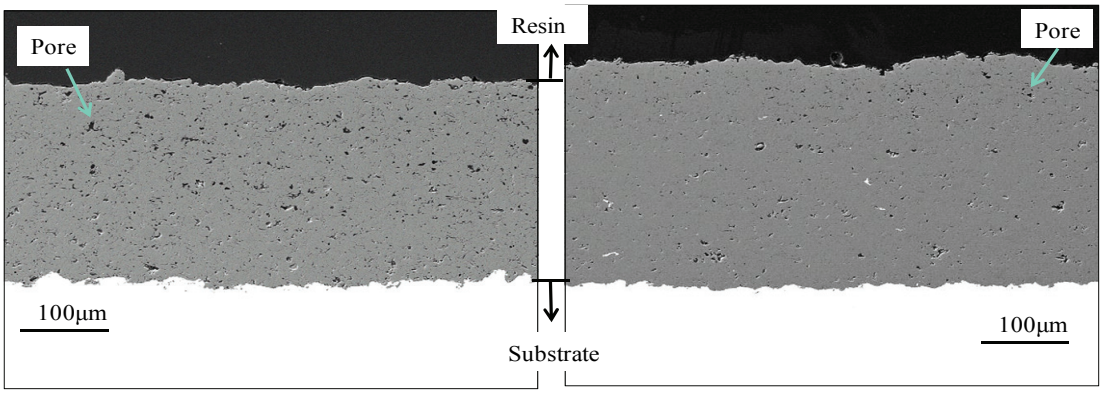
50x50x5mm のアルミニウム合金板（JIS A5052）にホワイトアルミナ研削材(WA#60)でブラストを施した.APS と LPS により,第４章４．２．１項で説明した高純度の Al_2O_3 粉末と溶射条件で皮膜形成し,供試片を作製した.断面組織観察用供試片へは,およそ 250μm 厚さの溶射皮膜を形成した.銅めっきをしやすくするため,めっき観察用供試片へは,およそ 50μm厚さの溶射皮膜を形成した.その後, **Table 5-1** に示す硫酸-硫酸銅水溶液の電気めっき液を Al_2O_3 粒子の未結合粒界の隙間に侵入させ,電気的に皮膜中の未結合粒界に銅めっきを析出させた.銅めっきの条件は足立ら [6)]の試験条件を用いた.基本条件は,電流密度を 0.05mA/cm^2 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.

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

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100 (g/l)
H_2SO_4	150 (g/l)
$CuCl_2$	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.)	

５．２．２　Al_2O_3溶射膜の断面マクロ組織

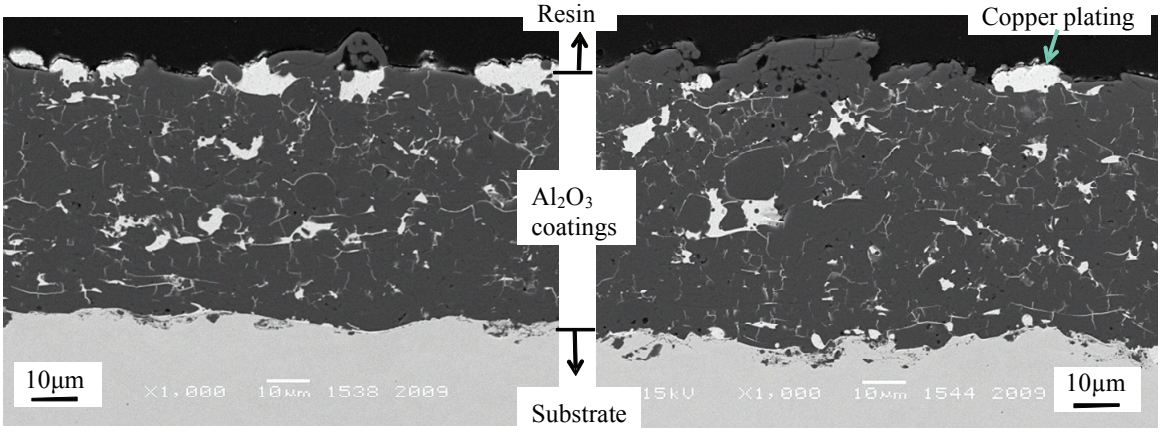
走査型電子顕微鏡（SEM）によるAl_2O_3溶射皮膜の断面組織を **Fig.5-1** (a), (b)に示す. SEM画像上で皮膜中の黒色の点に見える箇所が気孔であり, それぞれ均一に分散して存在している. APS皮膜の方が見かけ上, 気孔が多いことが判る. この画像を用い, 皮膜全体の面積に占める黒色箇所の面積比を求め気孔率とした. その結果, APS皮膜の気孔率は10%, LPS皮膜の気孔率は4%と定量的にLPS皮膜の方が緻密であることが認められる. これは天野ら[4]の試験結果とも一致が見られ, 溶射現象での溶射粒子の飛行速度に起因して, LPSは高い衝突エネルギーが得られ緻密になっていると考察できる. 気孔率は, 溶射装置[11),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ら[15)]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.



(a)　APS　　(b)　LPS

Fig.5-1　Typical macroscopic SEM image of Al_2O_3 coatings sprayed by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

両溶射法による Al_2O_3 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, Al_2O_3 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 Al_2O_3 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, Al_2O_3 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.



(a) APS (b) LPS

Fig.5-2 SEM image of copper plated Al_2O_3 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 Al_2O_3 粒子間の未結合粒界の面積率を比較する．APS 皮膜の Al_2O_3 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．

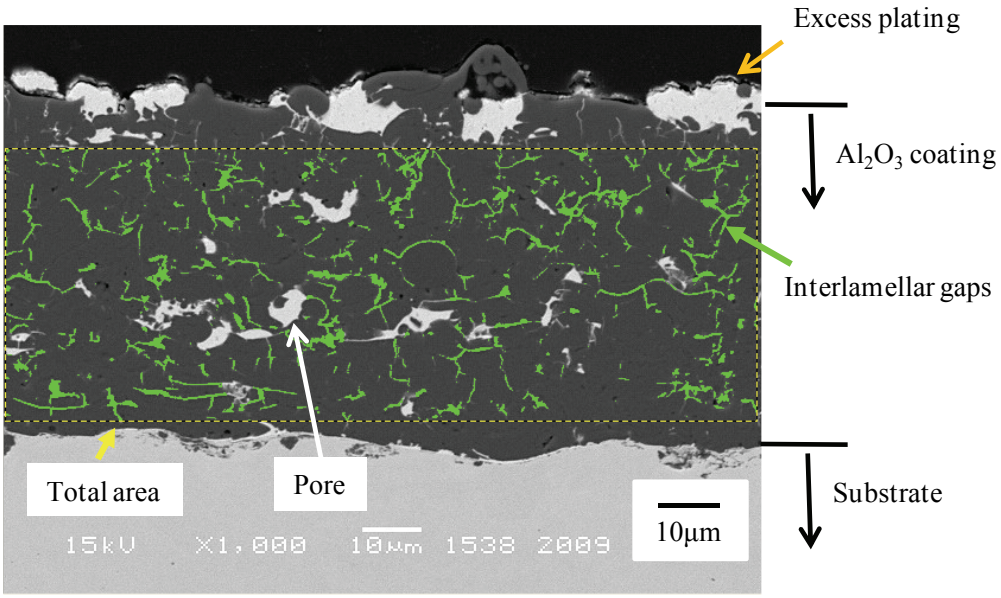


Fig.5-3 Examination sample for SEM image of copper plated Al_2O_3 coating sprayed by APS.
Green line shows interlamellar gap as leakage path except pores.
Yellow dashed line shows total measuring area for calculation base.

Table 5-2 Measurement datum of interlamellar gap area ratio by 2D image analysis software (Win ROOF Version5.02).

Sample number	Interlamellar gap area (Pixel)	Total measuring area (Pixel)	Ratio of interlamellar gap area /total measuring area	
APS-1	138	1671	8.28%	Average 9.02%
APS-2	169		10.13%	
APS-3	145		8.65%	
LPS-1	134	1413	9.40%	Average 10.20%
LPS-2	153		10.80%	
LPS-3	146		10.30%	

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 Al_2O_3 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 200μm 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 200μm 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.

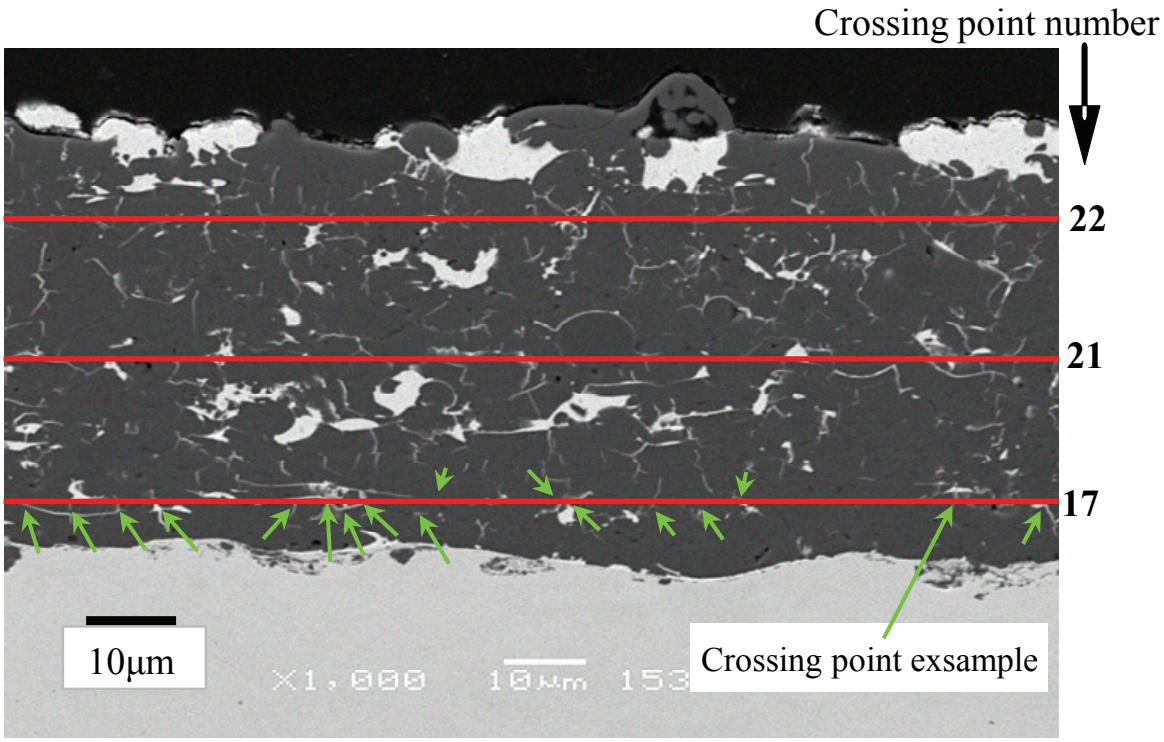


Fig.5-4 Explanation example of counting vertical gap points using by SEM image. Red line is virtual horizontal criterion. Light green arrows show crossing point between red line and vertical gaps..

Table 5-3 Test results of counting vertical gap at atmospheric plasma sprayed (APS) and low pressure plasma sprayed (LPS) Al_2O_3 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 Al_2O_3 皮膜の断面ミクロ組織

５．３．１　Al_2O_3 溶射膜の断面ミクロ組織観察方法

供試片は,50mm×50mm×5mm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Al_2O_3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.断面ミクロ組織観察試料は,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　Al_2O_3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 Al_2O_3 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.

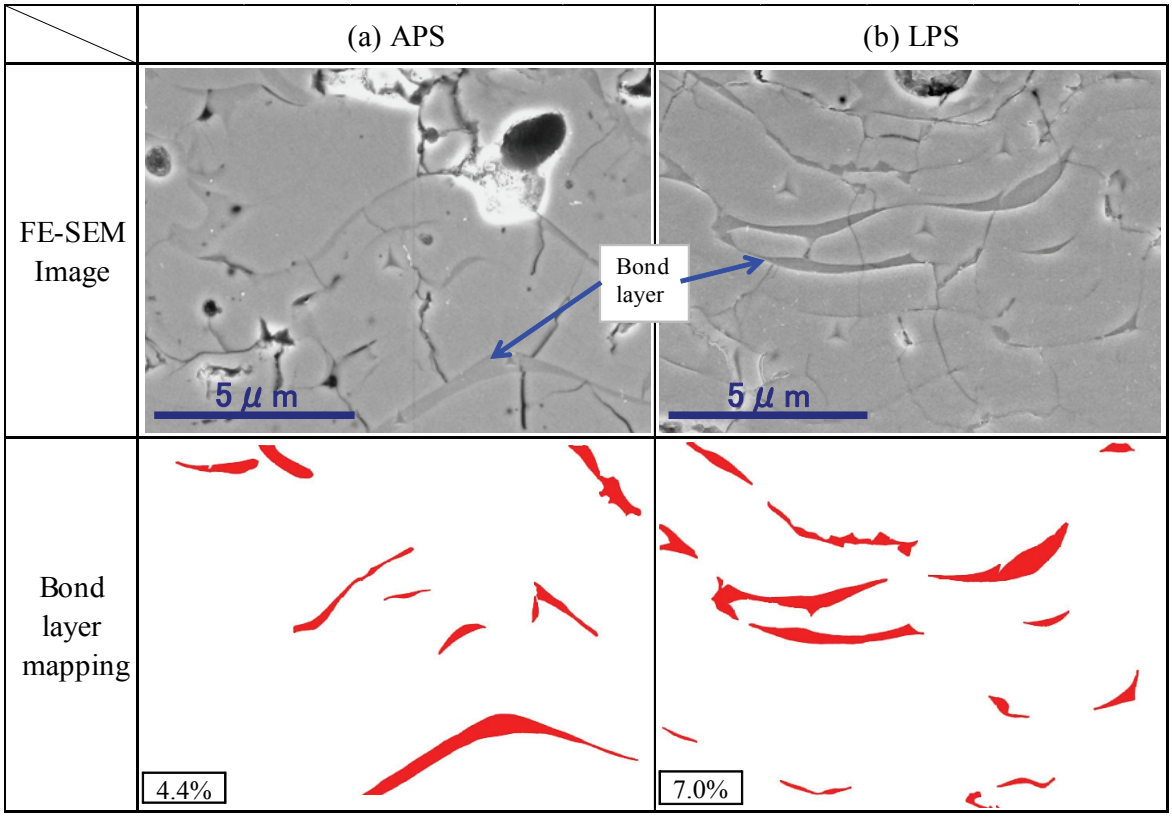


Fig.5-5 FE-SEM images and results of bond layer mapping of Al_2O_3 coatings by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS, using by 2D image analyzer.

Fig.5-6 は後方散乱電子回折像法（EBSD）により APS と LPS の Al_2O_3 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 10-20μm 程度の結晶性の良い白い粒の部分は，未溶融の Al_2O_3 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．

(a) APS

(b) LPS

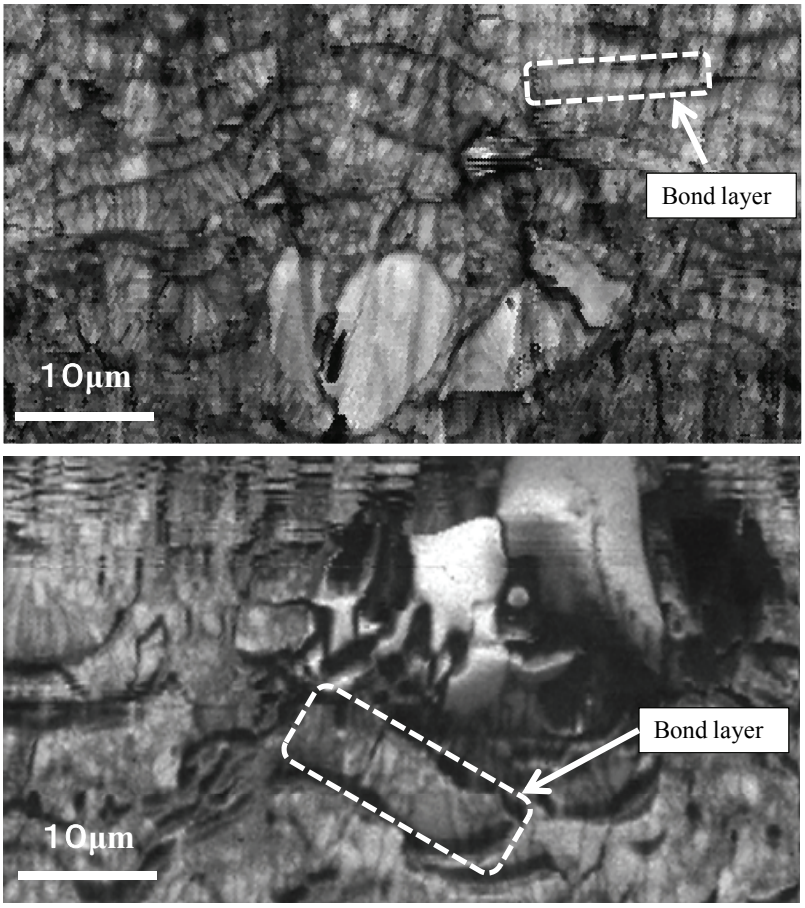


Fig.5-6 EBSD Image Quality Map of Al_2O_3 coatings sprayed by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

Fig.5-7 に APS の Al_2O_3 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.

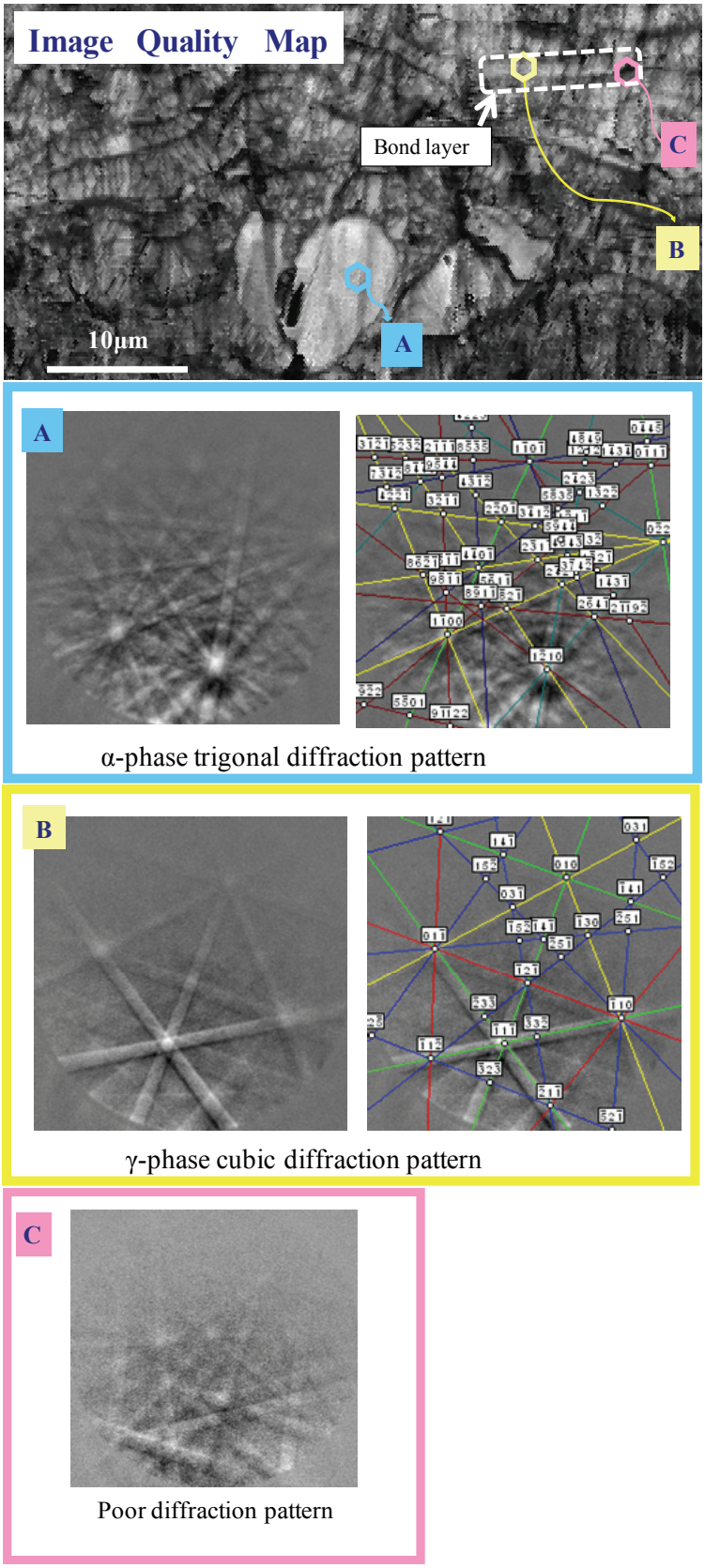
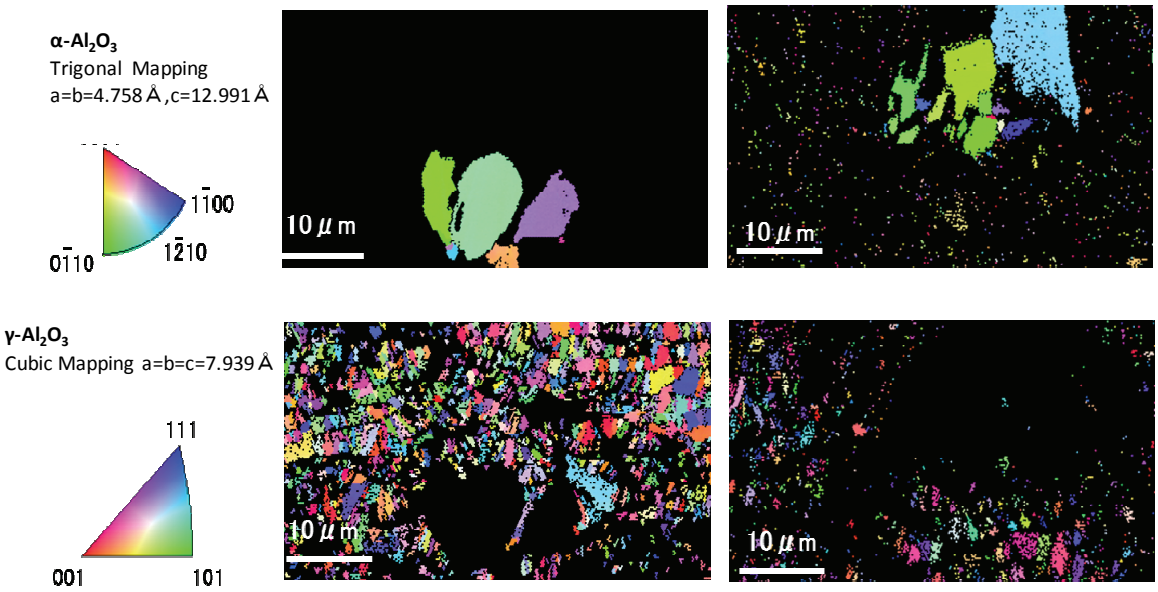


Fig.5-7 EBSD identification results of Al_2O_3 coating sprayed by atmospheric plasma spraying.

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．



(a) APS **(b) LPS**

Fig.5-8 EBSD inverse pole figure map of Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

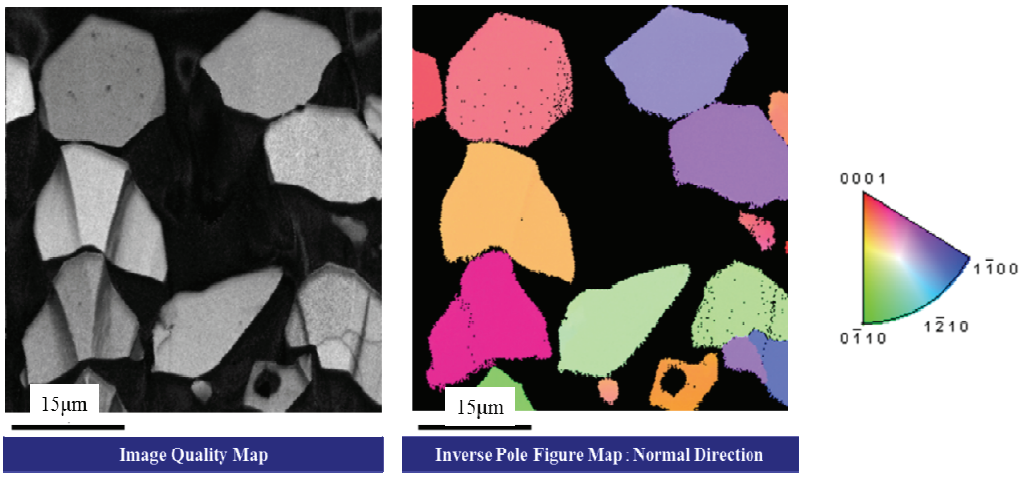


Fig.5-9 EBSD result of Al_2O_3 powder, showing only trigonal phase.

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 皮膜では粉末の未溶融粒子以外に, 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.

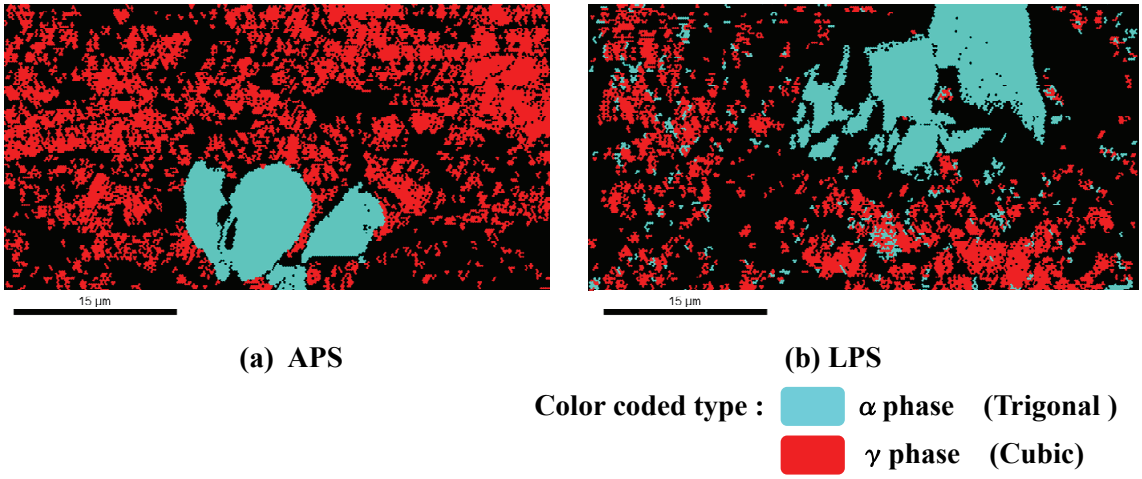


Fig.5-10 EBSD inverse pole figure map of Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (a) APS and by low pressure plasma spraying (b) LPS.

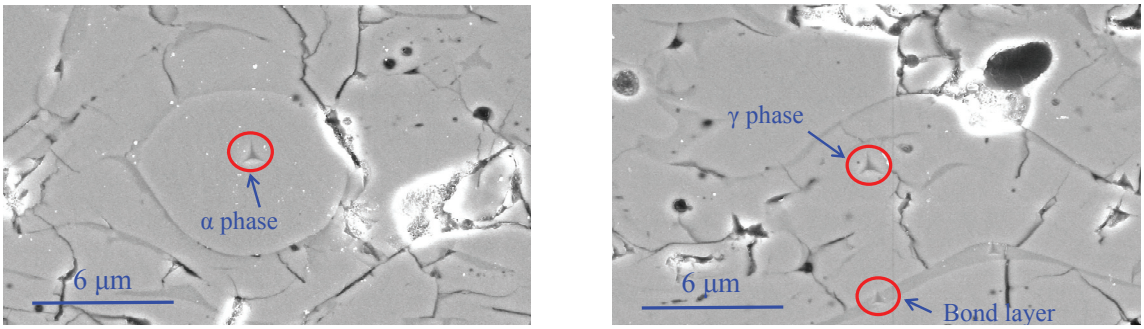
５．４　ナノインデンテーション法による Al_2O_3 溶射膜の微小機械的特性評価

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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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.



(a)　　(b)

Fig.5-11　Examples of diamond pyramid indentation each area alpha-phase (a), gamma-phase and bond layer (b) on cross sectional Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (APS).

Fig.5-12 は APS による Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 60μm 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.

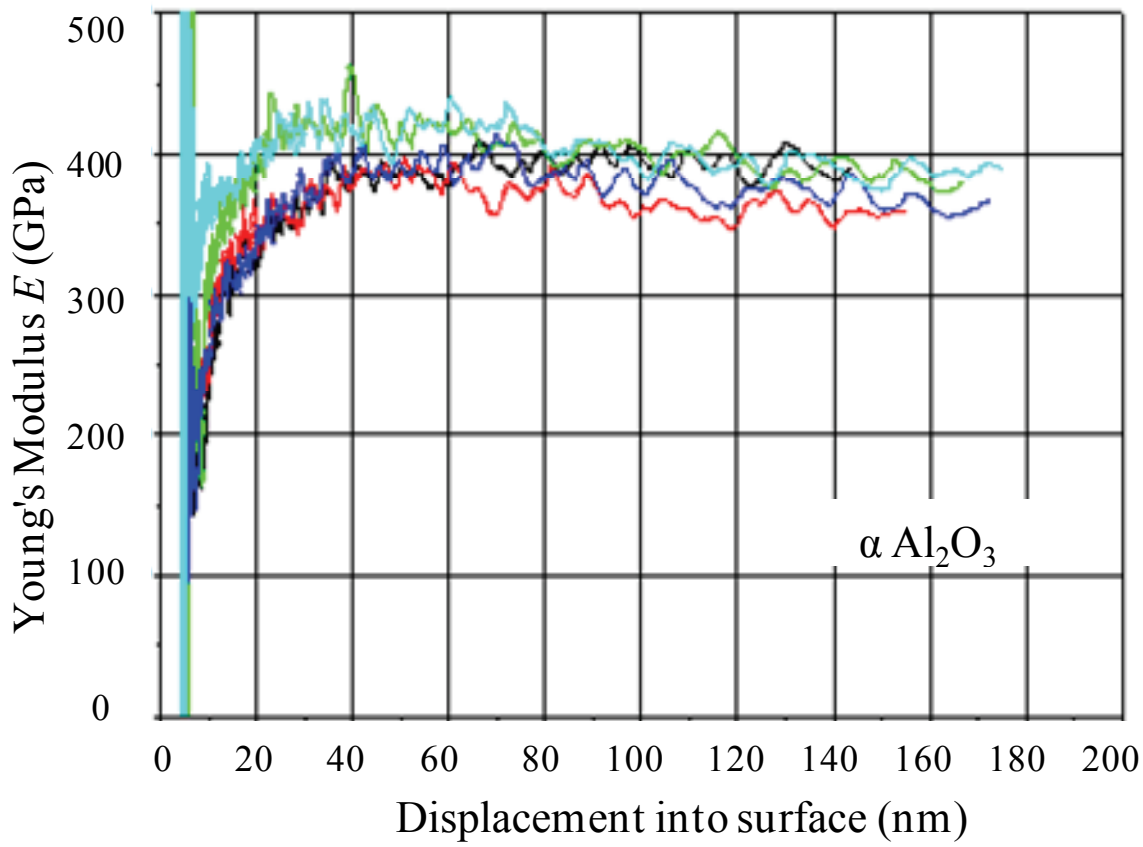


Fig.5-12 Relationship between displacement into surface and Young's modulus of Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (APS) at α -phase point.

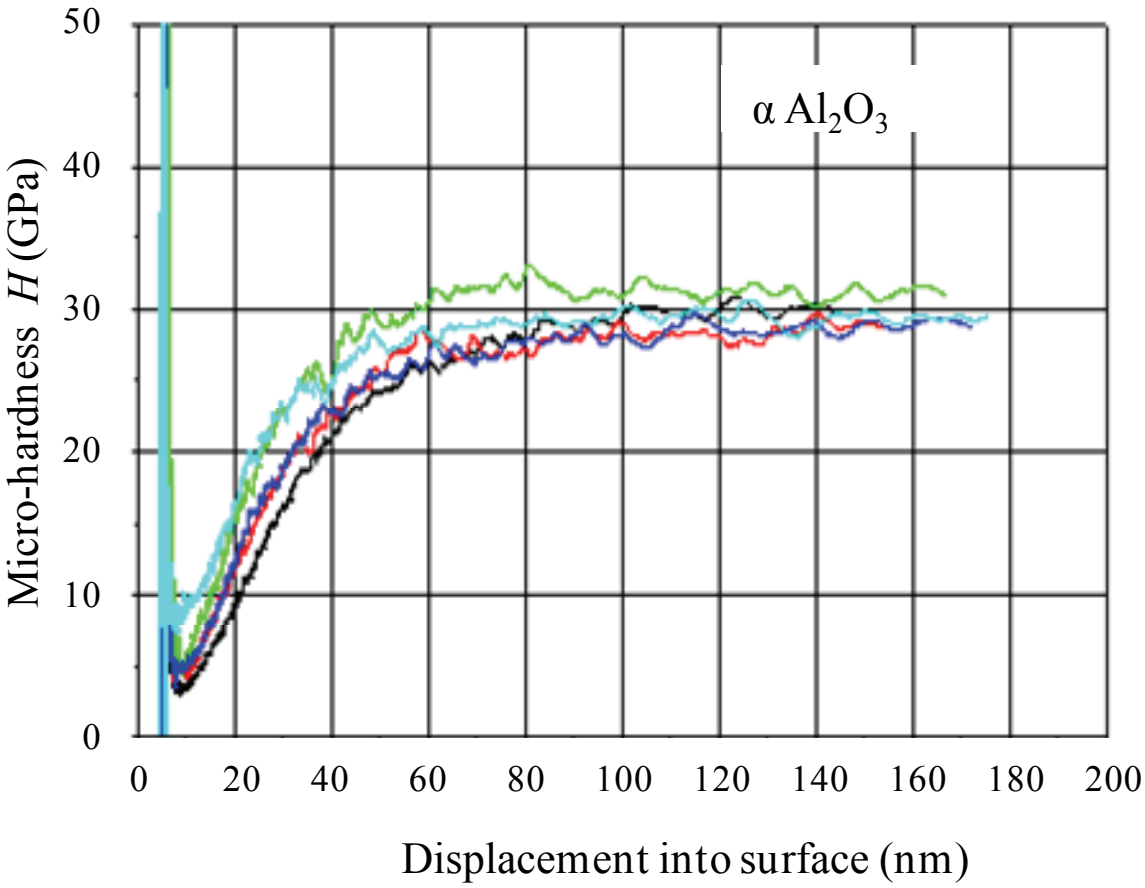


Fig.5-13 Relationship between displacement into surface and micro-hardness of Al_2O_3 coating by atmospheric plasma spraying (APS) at α-phase point.

各溶射法による Al_2O_3 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 Al_2O_3 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。

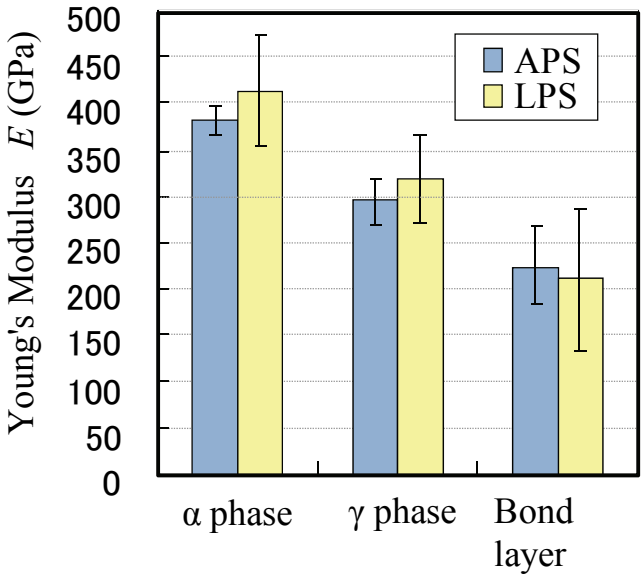


Fig.5-14 Test results of young's modulus each parts of Al_2O_3 sprayed coatings by two type of plasma spraying methods.

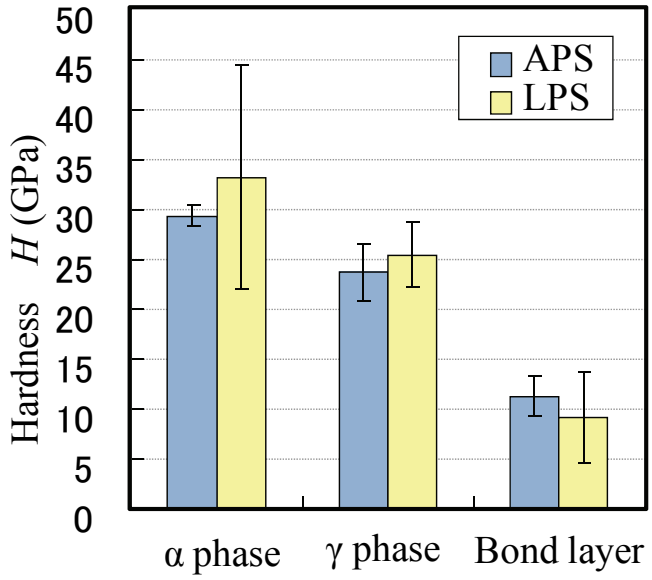


Fig.5-15 Test results of micro-hardness each parts of Al_2O_3 sprayed coatings by two type of plasma spraying methods.

Table 5-4 Young's modulus and micro-hardness test results of Al_2O_3 coating sprayed by atmospheric plasma spraying (APS) and by low pressure plasma spraying (LPS).

Spraying methods	Measuring point	Young's modulus *E* (GPa)	Micro-hardness *H* (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 Al_2O_3 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, Al_2O_3 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.

（１） 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, Al_2O_3 粒子と Al_2O_3 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 Al_2O_3 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, Al_2O_3 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

1) 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.
2) 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.
3) 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.
4) 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.
5) 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.
6) M.Adachi, T.Takabatake, A.Ohmori. M.Kremer,“New structure of APS sprayed Al_2O_3 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.
8) J.Takeuchi, R.Yamasaki, K.Taguchi, Y.Takahashi,“Macroscopic and Microscopic Structure Evaluation of Al_2O_3 Plasma Sprayed Coatings,”溶接学会論文集,Vol.33,No.2,(2015), pp.30s-33s.
9) 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.
10) T.Sakoda, M.Inaba and K.Taguchi,“Microscopic characteristics and mechanical properties of plasma sprayed Al_2O_3 coatings,” Proceedings of International Thermal Spray Conference 2013, Busan, Republic of Korea, May 13th-15th , (2013),pp.406-411.
11) 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.

13) B-H.Kim,D-S.Suhr,“Characteristics of Plasma-Sprayed Coatings Using Fine Al_2O_3 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.
17) 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φ300mm 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（SF_6 や B_4Cl 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.

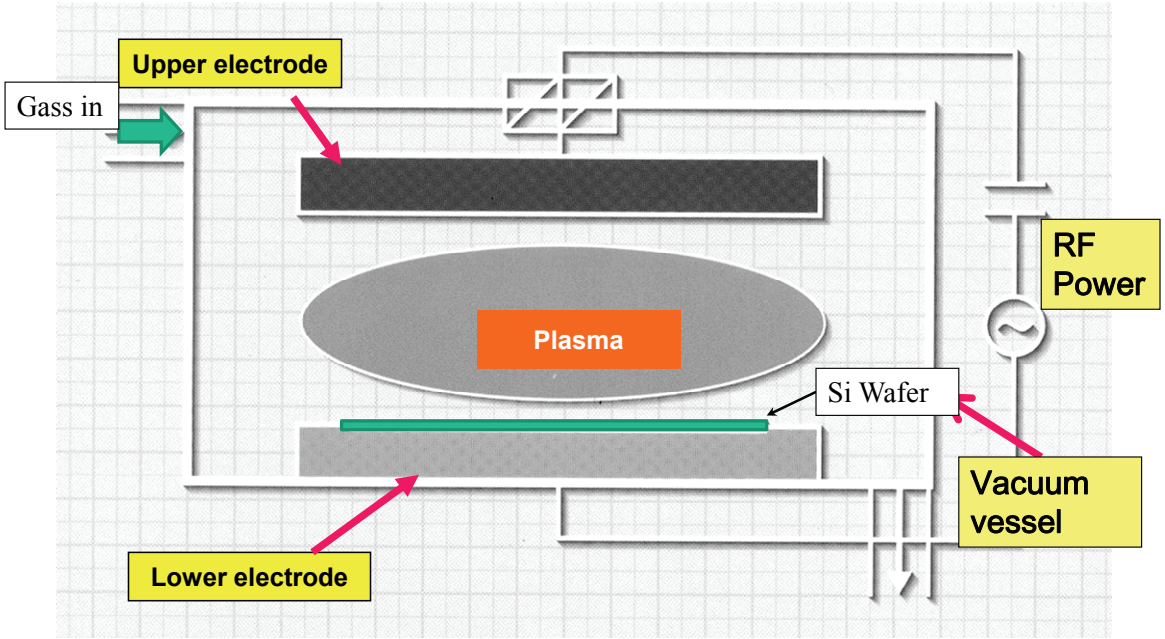


Fig.6-1 Schematic of plasma etching equipment.

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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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ヘリウムガス流路を形成している.

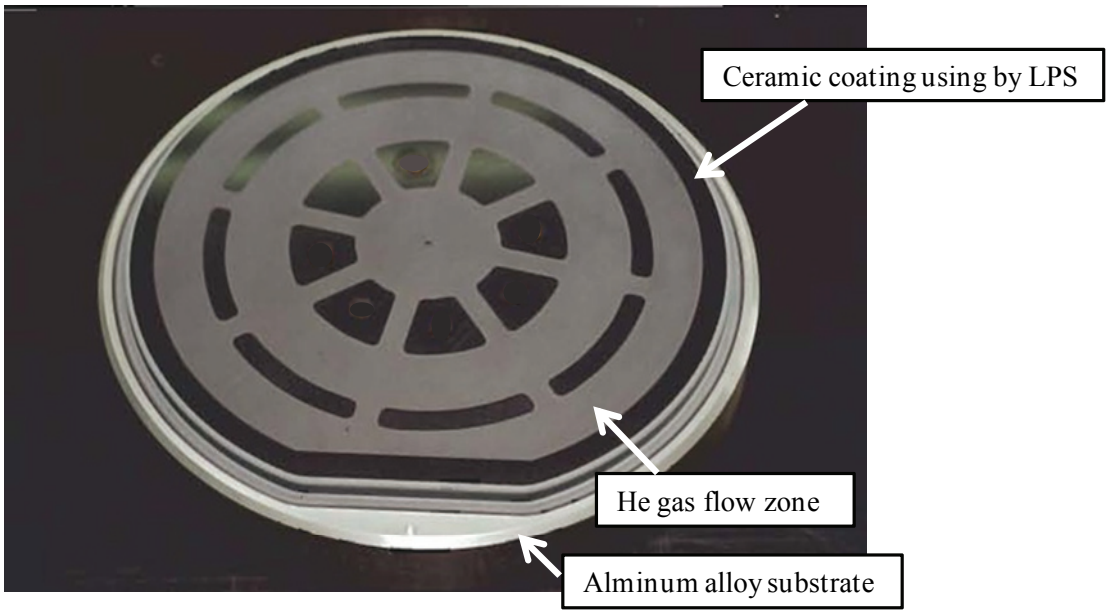


Fig.6-2　Outside of view of Johnsen-Rahbek type electrostatic chuck [6].

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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 の絶縁層を介して形成する設計とし, 電極材料としては Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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.

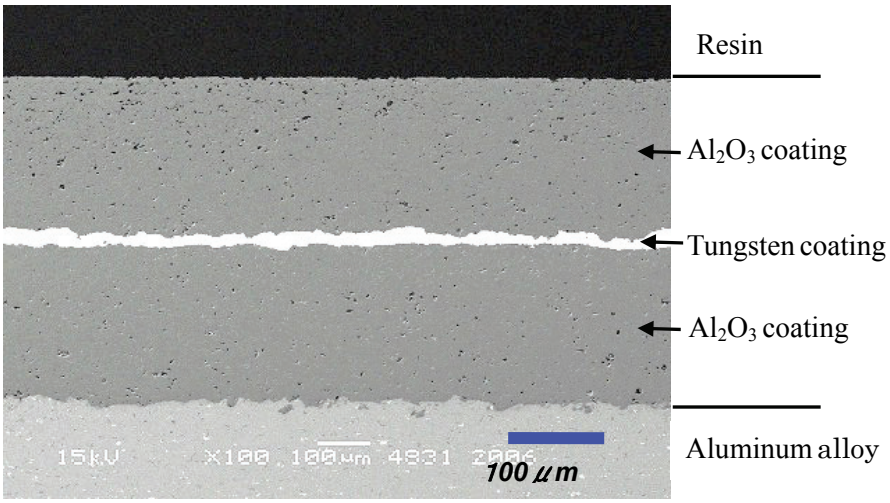


Fig.6-3　Cross-sectional micro structure of $Al_2O_3/W/Al_2O_3$ coatings using by atmospheric plasma spraying for Coulomb's type electrostatic chuck.

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, φ300㎜ 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].

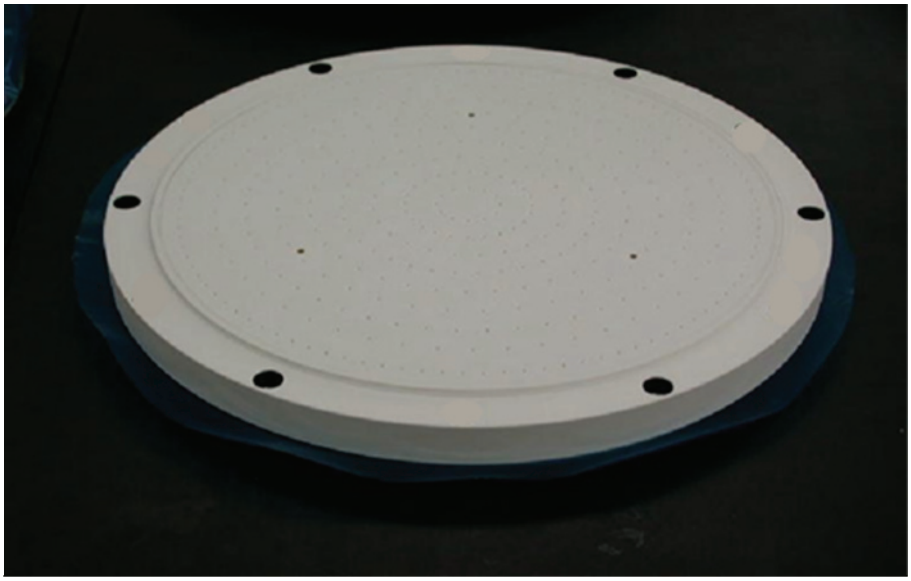


Fig.6-4 Example of outside view of Coulomb's type electrostatic chuck [8].

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.

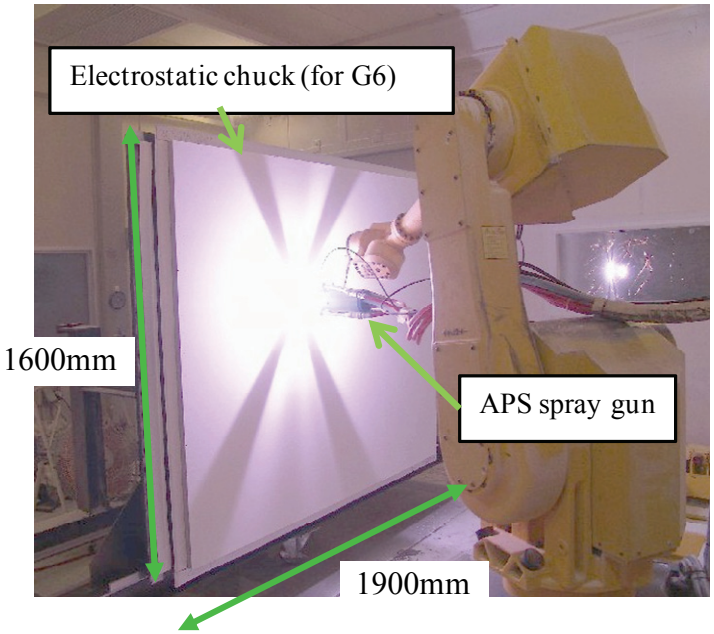


Fig.6-5　View of plasma spraying process for electrostatic chuck at etching equipment for flat panel display fabrication [8].

６．６　結言

LPS による Al_2O_3-TiO_2 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 Al_2O_3 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.
4) 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 TiO_2（酸化チタン）を導電体とし,絶縁体である Al_2O_3（酸化アルミニウム）を複合した Al_2O_3・TiO_2 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,Al_2O_3・TiO_2 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 Al_2O_3・TiO_2 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 Al_2O_3（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.

一方,溶射法の違いが Al_2O_3 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,Al_2O_3・TiO_2 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,Al_2O_3皮膜及びAl_2O_3-2.5mass%TiO_2皮膜の常温での体積抵抗率はおよそ $1.1\times10^{14}\,\Omega$cm 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜は,常温から 373K の温度範囲で 10^{10}～$10^{12}\,\Omega$cm 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 $10^{10}\,\Omega$cm 以下の体積抵抗率となり, 373K から 473K の領域では Al_2O_3-5mass%TiO_2 溶射皮膜が適正である.

（３） APSにより形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2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 Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 3.76$Wm^{-1}K^{-1}$ 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,Al_2O_3・TiO_2 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 Al_2O_3・TiO_2 皮膜は APS により形成した皮膜同様に，TiO_2 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 10^{10}～10^{12}Ωcm の領域に入る TiO_2 の配合量は,7.5mass%で，その皮膜は常温で 3.01x10^{10}Ωcm の体積抵抗率である.

（２） LPS により形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 5ｋPa でその標準偏差 σ は 0.09kPa である.

（３） LPS により形成した,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 皮膜の構造は皮膜断面で Al_2O_3 と TiO_2 が独立して存在しており,絶縁体の Al_2O_3 の隙間に導電体の TiO_2 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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 10^{10}～10^{11}Ω・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,Al_2O_3-7.5mass%TiO_2 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 Al_2O_3 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, Al_2O_3 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 $10^{14}\Omega$cm 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, Al_2O_3 溶射皮膜は 250μm の膜厚で直流電圧８ｋV 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 Al_2O_3 皮膜と, LPS により形成した Al_2O_3 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） Al_2O_3 溶射皮膜の熱膨張係数は, 373K でおよそ $5\times10^{-6}K^{-1}$ 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 Al_2O_3 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, Al_2O_3 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, Al_2O_3 溶射皮膜の見かけの静電吸着力は, 常温で２ｋV を印加した時に APS 皮膜の吸着力が 8.3ｋPa であり, LPS 皮膜は 10.7ｋPa である.

第５章では APS と LPS により高純度 Al_2O_3 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, Al_2O_3 粒子と Al_2O_3 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,Al_2O_3 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,Al_2O_3 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.

本論文に関する業績一覧

査読付き原著論文

1) 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) 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.288-294.
3) 竹内純一,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) J.Takeuchi, R.Yamasaki, K.Taguchi, Y.Takahashi,“Macroscopic and Microscopic Structure Evaluation of Al_2O_3 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

1) 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.
2) 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.
3) A.Kanno, J.Takeuchi, H.Sugiura,“Influence on characteristics of Al_2O_3 coating caused by deviated spray conditions and its control,” Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2004, Osaka, (2004),pp.243-248.
4) A.Kanno, J. Takeuchi, H. Sugiura, “Investigation of relationship between spray parameters and Al_2O_3 coating properties controlled by online monitoring system”, Proceedings of ASM International Thermal Spray Conference 2005,Basel, (2005), pp.424-430.
5) 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 Mate2012,18th Symposium on “Micro joining and Assembly Technology in Electronics,” Yokohama, (2012),pp.421-424.
6) J.Takeuchi,R.Yamasaki,K.Taguchi,Y.Takahashi,“Macroscopic and Microscopic evaluation of Al_2O_3 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

1) 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 I　240015 号,“静電チャック部材およびその製造方法”.