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

Development of Ceramic Coatings for Electrostatic Adsorption Force
using Atmospheric Plasma Spraying

竹内 純一*・山崎 良*・谷 和美*

Jun-ichi TAKEUCHI, Ryo YAMASAKI and Kazumi TANI

(Received September 22, 2008)

In state-of-the art semiconductor equipment such as dry etchers, CVD and PVD chambers as well as in the liquid crystal manufacturing industry, it is very important to consistently keep silicon wafers or glass on the susceptor. The main objectives are to improve the accuracy of both positioning and temperature control.

Generally electrostatic adsorption force is used for holding silicon wafers or glass inside of a treatment chamber. The sintered ceramics, the polymer resin, and the thermal sprayed ceramic coatings are used as the dielectric substance to isolate and protect the surface of the electrostatic chuck and limit contamination and particle generation. However, investigations of the electrostatic adsorption force through thermal sprayed ceramic coatings have been limited. In this study, a ceramic coating having the electrostatic adsorption force was developed and its basic mechanical and electrical characteristics were investigated, and compared with those of sintered ceramics.

Key Words: Atmospheric Plasma Spraying, Ceramic Coatings, Dielectric Substance, Electrostatic Adsorption

1. 緒言

半導体加工製品及び液晶の製造プロセスにおいて使用されるドライエッチャー、CVD、PVDなどの加工装置類では回路の高集積化に伴う微細加工の必要性から、シリコンウエハやガラス基板のパターニング時の位置決め精度の向上に加え、加工時の温度制御にも優れた静電吸着装置が重要な役割を果たしている^{1),2)}。また、静電吸着装置は、半導体加工容器内における環境汚染物として忌避される微細な加工粉体類の発生を抑制する効果を有することから半導体加工製品の品質向上及び生産コストの低減にも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^{3),4)}。

静電吸着装置の原理は、Fig. 1に示すようにベース基板（例えばアルミニウム合金）の表面に誘電膜を配し、そのベース基板と被吸着体（シリコンウエハやガラス）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生させて吸着させるものである⁵⁾。

静電吸着装置において重要な役割を果たす誘電（膜）体としては、従来からポリイミドに代表される高分子系樹脂、アルミナ、窒化アルミなどの焼結セラミックなどが報告されているが^{1),6)}、前者は加工温度の影響を受けやすく、後者

Fig. 1 Schematic description of electrostatic chuck.

は粉体の加圧成形工程と高温の焼結処理を必要とすることから、生産性に劣り、また、大型化は困難である。

本研究では、はじめに静電吸着の原理を紹介した後、大気プラズマ溶射法によるジョンソン・ラーベック力⁷⁾を有する誘電皮膜の開発を目的とし、溶射材料の化学成分と体積抵抗率の関係を明らかにする。次いで形成した溶射皮膜の機械的及び電気特性などの静電吸着皮膜の設計に必要な物性値を実験により求めた結果について報告する。

2. 静電吸着発生の原理

静電吸着力は Fig. 2、Fig. 3に示すようにクーロン力と

* トーカロ株式会社溶射技術開発研究所 (〒674-0093 兵庫県明石市二見町南二見 14 番地の 3)

Thermal Spraying Technology R&D Laboratories, TOCALO Co., Ltd. (14-3 Mnam-Futami, Futami-Cho, Akashi, Hyogo 674-0093 Japan)

Fig. 2 Schematic of principle Coulomb's force.

Fig. 3 Schematic of principle Johnson-Rahbeck's force.

ジョンソン・ラーベック力の2種類に分類される⁴⁾。

- ① 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たクーロン力
- ② 上記クーロン力に加え、被吸着体と誘電体の界面の小さなギャップに微小電流を流し、帯電分極して誘起されるジョンソン・ラーベック力⁸⁾

この場合、静電吸着力はクーロン力とジョンソン・ラーベック力により下記の式で表される⁹⁾。

$$F = \alpha F_C + \beta F_{JR} = 1/2 \alpha \epsilon_0 \epsilon (V/d)^2 + 1/2 \beta \epsilon_0 (V/g)^2 \quad (\text{式})$$

ここで

F_C : クーロン力、

F_{JR} : ジョンソン・ラーベック力、

α, β : 係数、 ϵ_0 : 真空中の誘電率、

ϵ : 比誘電率、 V : 印加電圧、

d : 誘電体の膜厚、 g : 界面間の距離

この2つの力は、誘電体の体積抵抗率により発現され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、ジョンソン・ラーベック力は低抵抗の領域では支配的で、中抵抗では両方の力が発生する¹⁰⁾。

Fig. 4 Surface morphology (a) and cross-sectional micro structure (b) of Al_2O_3 -7.5mass% TiO_2 powder.

本研究ではこの低抵抗の誘電体で吸着特性を示すジョンソン・ラーベック力を発生する皮膜の開発を行なった。

3. セラミック溶射皮膜の体積抵抗率の測定

3.1 溶射材料の選定

ジョンソン・ラーベックタイプの静電吸着力を発現する誘電膜は、体積抵抗率 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ が適切であるといわれている⁹⁾。この体積抵抗率を得る材料として、既に焼結セラミックスでは実用化の研究がなされており、 Al_2O_3 - TiO_2 系材料が有効と報告されている¹¹⁾。本研究においてもこれらを参考として、高電気抵抗率を有する Al_2O_3 を主成分とし、これに導電材料として TiO_2 を 2.5mass%、5mass%、7.5mass% の割合でそれぞれ混合添加した3種類の Al_2O_3 - TiO_2 系溶射材料を用いた。 Al_2O_3 は電融粉碎法で製造され、純度 99.8mass%、平均粒径 $30 \mu\text{m}$ の粉末を用いた。上記3種類の溶射材料と、比較用として出発原料の Al_2O_3 材の4種類の溶射皮膜に関して体積抵抗率を測定した。その結果、室温で体積抵抗率が $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に入る材料を選定した。

Fig. 4 は、一例として Al_2O_3 -7.5mass% TiO_2 溶射材料の表面と断面写真を示した。

3.2 溶射条件

大気プラズマ溶射法 (スルザーメテコ社製 UNICOAT-

Fig. 5 Schematic diagram of measuring method for electro resistivity.

F4MB プラズマ溶射ガン）を用いて、作動ガスに Ar と水素を用い、42KW の出力で溶射距離を 120mm に設定し、試験片を作製した。なお、溶射ガンは 6 軸ロボットに搭載し、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 の移動で成膜を行った。

3.3 Al₂O₃-TiO₂ 系溶射皮膜の体積抵抗率の測定方法

直径 150mm、厚さ 20mm のアルミニウム合金板（JIS A5052）表面をブラスト処理後、3.2 項の溶射条件で 300 μm 厚さの皮膜を形成した後、膜厚が 250 μm となるように研磨仕上げした。その表面粗さは算術平均粗さ Ra = 0.2 μm である。

体積抵抗率の測定は、Fig. 5 に示すように誘電膜表面の 20mm x 20mm の部位に導電ペースト（藤倉化成製ドータイト XA-910）を塗布して電極とし、図に示すように結線した。誘電層を介し基盤との間に直流電圧 500V を印加して、微少電流計（アドバンテスト社製 R8340A）を用いて 298K、373K、473K、573K の各温度で漏れ電流を測定し、その時の電気抵抗値 (R) から、体積抵抗率 (ρ) を次式により求めた。

$$\rho = RA / d$$

ρ : 体積抵抗率 (Ω · cm)、A : 電極面積 (cm²)、
d : 溶射皮膜厚さ (cm)、R : 電気抵抗値 (Ω)

3.4 Al₂O₃-TiO₂ 系溶射皮膜の体積抵抗率の測定結果

大気プラズマ溶射法により作製した Al₂O₃-TiO₂ 系溶射皮膜の体積低効率の測定結果を Fig. 6 に示す。室温において、Al₂O₃ 単体の皮膜では $1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、Al₂O₃-2.5mass%TiO₂ 皮膜では $1.1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、Al₂O₃-5mass%TiO₂ 皮膜では $4.6 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 皮膜では $7.9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。

ジョンソン・ラーベックタイプの静電吸着用の溶射材料としては、7.5mass%TiO₂ を配合した Al₂O₃ が適用可能な体積抵抗率を有することが判った。しかし、これらの皮膜は温度依存性が認められ、温度上昇と共に抵抗率が減少し、373K 以上になると $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低い測定値が得られた。一方、Al₂O₃-5mass%TiO₂ 皮膜では、室温での体積抵抗

Fig. 6 Relationship between electro resistivity and temperature for each ceramic coatings, compare with sintered ceramics¹³⁾.

Fig. 7 Cross-sectional SEM back scattered electron image of Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ coating.

率は $4.6 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、373K において $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 域に低下した。5mass% と 7.5mass% の皮膜では温度依存性の傾きは同じ傾向を示した。このように体積抵抗率の温度依存性に関しては異なる傾きとなったが TiO₂ を配合した焼結セラミックのそれと同じ挙動であった¹²⁾。また、高抵抗の Al₂O₃ 単体膜と Al₂O₃-2.5mass%TiO₂ 膜は、室温から 373K 付近まではほぼ一定の測定値が、それを超えると温度上昇に伴って抵抗値が減少した。

これらの結果に基づき、室温でジョンソン・ラーベック力を発現する可能性のある溶射材料として Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 粉末を選定し、その溶射皮膜の基本特性を検討した。

4. Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜の基本特性

4.1 Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜の構造

Fig. 7 に溶射皮膜の断面組織を示す。白色部の導電体である TiO₂ がラメラ状に分散している。Al₂O₃ 中に導電体である TiO₂ が張り巡らされて存在する形態となっている。

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Al_2O_3 -7.5mass% TiO_2 coating and powder.

Fig. 9 Relationship between oxygen loss of TiO_2 sprayed coating and electro-conductive ratio¹⁴⁾.

Fig. 8はX線回折結果であり、原料粉末と比べると溶射皮膜の回折図形はブロードになっている。また、原料粉末では TiO_2 のピークが認められたが、溶射皮膜ではそれが減衰して、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確認された。この現象は既に大森ら¹³⁾により、減圧プラズマ溶射法で TiO_2 は酸素の脱離が起こり、 TiO_2 の酸素脱離割合と電気伝導率に相互関係があることが報告されている。

Fig. 9は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を測定した結果である¹⁴⁾。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、今回の実験条件である酸素の存在する大気中でも起きることが確認された。これはプラズマの作動ガスである水素による還元作用であると推定される。

Table 1 Dimension of test specimens for several evaluations.

Test method	Dimension of specimens (mm)
Specific heat	Powder
Density	ϕ 10x1
Thermal diffusivity	ϕ 10x1
Coefficient of thermal expansion	5x12x1
4 point bending	10x60x1.5

4.2 Al_2O_3 -7.5mass% TiO_2 溶射皮膜の物理的特性の測定結果

前述した皮膜構造を有する溶射皮膜の各種物理的特性を以下に示す方法で測定した。

100mm x 100mm x 5mmの大きさのグラファイト材に2.5mmの厚さで3.2項に示す条件で溶射を行い、そのブロック形状の溶射皮膜をTable 1に示す寸法に加工し、各評価試験に供した。

皮膜密度は、水中置換法 (JIS K7112A) によって、298Kで3回測定し、その平均値をとった。

比熱は、DSC法によって、Arガス気流中で室温と、373Kから100K毎に873Kまでの温度で測定した。測定装置は、TAインスツルメンツ社製 型式DSC6 示差走査熱量計である。レーザフラッシュ法によって、真空中 (1.3Pa) で室温と、373Kから100K毎に873Kまでの温度で熱拡散率を測定した。装置はリガク製 型式LF/TCM FA8510Bレーザフラッシュ法熱定数測定装置を用いた。熱伝導率 (λ) を上記の密度 (ρ)、比熱 (C_p)、熱拡散率 (α) を用い次式により算出した。

$$\lambda = \rho \times C_p \times \alpha$$

曲げ強度は4点曲げ法で行ない破断荷重から算出した。ヤング率は共振法で測定した。

Table 2はそれぞれの試験結果を示した。

Table 2 Test results of several physical properties.

Test methods	Test result	Sintered ceramic data ¹⁵⁾ (TOTO Al ₂ O ₃ ・TiO ₂)
Density	3380 kg/m ³	3600kg/ m ³
Thermal conductivity	2.99 W/m・K	13 W/m・K
Coefficient of thermal expansion	6.04 x 10 ⁻⁶ /K	8.2 x 10 ⁻⁶ /K
Bending strength	102.6 MPa	290MPa
Young's Modulus	60.4 GPa	240GPa

Table 2 に示す溶射皮膜の機械的な特性は焼結セラミックと比較すると低い値を示した。溶射皮膜の熱伝導率は焼結セラミックと比較して4分の1程度であることが判った。線膨張係数は $6.04 \times 10^{-6}/K$ で焼結セラミックより若干小さくなった。

4.3 Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜の比誘電率の測定結果

直径150mm、厚さ20mmのアルミニウム合金板（JIS A5052）上へ、Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 粉末により3.2項の条件で300 μ m厚さの皮膜を形成した後、膜厚が250 μ mとなるように研磨仕上げし供試材とした。試験は **Fig. 10** に示すように誘電膜表面に直径18mmの範囲で導電ペースト（ドータイト）を塗布して電極とし、ブリッジ法により、大気中、室温において、周波数100KHzで静電容量を測定した。測定装置はインピーダンスアナライザー（アジレント・テクノロジー社製 型式HP- 4284A）を用いた。その結果、皮膜の比誘電率は11.4であり、誘電正接は0.048であった。

4.4 Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜の静電吸着力の測定結果

Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜の静電吸着力を測定した。測定方法は **Fig. 11** に示すような直径150mm、厚さ20mmのアルミニウム合金（JIS A5052）円盤上へAl₂O₃-7.5mass%TiO₂ 粉末を3.2項の条件で300 μ m厚さで皮膜を形成した後、膜厚が250 μ mとなるように研磨仕上げし供試材とした。この供試材表面に直径40mm、厚さ1.2mmの銅板（無酸素銅）を設置し、電極とした。その銅板の中心から引っ張り試験機に接続した。圧力101Pa、室温で直流電圧700Vを5分間印加し、静電吸着させた直後に電源を切り、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、静電吸着力とした¹¹⁾。

Fig.12 に Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜の静電吸着力試験結果を示す。比較としてTiO₂を含有したAl₂O₃焼結セラミックのデータを示した¹²⁾。

Al₂O₃-7.5mass%TiO₂ 溶射皮膜は700Vを印加した場合に7.2kPaの静電吸着力を示した。今回測定した電圧の範囲内では、静電吸着力は電圧と共に直線的に増加する傾向を示

Fig. 10 Schematic diagram of measuring method for dielectric constant (100kHz)

Fig. 11 Schematic diagram of measuring apparatus for electrostatic adsorption force.

Fig. 12 Relationship between electrostatic adsorption force and applied voltage at room temperature.

した。また、焼結セラミックの吸着データ¹²⁾と比較すると、低電圧の範囲では溶射皮膜の静電吸着力が焼結セラミックより高くなった。また700Vを超えると焼結セラミックが高くなり逆転した。

5. 結言

本研究では、大気プラズマ溶射法を用いた静電吸着機能を有するセラミック皮膜の開発を目的に、溶射材料としてAl₂O₃-TiO₂系を選び、そのセラミック溶射皮膜の体積抵抗

率の測定、各種皮膜特性から検討した。

それらの結果を以下にまとめて示す。

(1) 絶縁材料である Al_2O_3 に対して導電体である TiO_2 を 7.5mass% 混合添加した溶射粉末を用いて、大気プラズマ溶射した皮膜は、室温から 373K の範囲で $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を示し、その温度域でジョンソン・ラーベックタイプの静電吸着が可能な皮膜であることがわかった。

(2) Al_2O_3 -7.5mass% TiO_2 の皮膜の静電吸着力は室温で 700V を印加したとき 7.2kPa であった。

Al_2O_3 -7.5mass% TiO_2 皮膜の機械的特性、および電気的特性を求めた。機械的特性を焼結セラミックスと比較すると、溶射皮膜の熱伝導性は低くなり、曲げ強度、ヤング率は低く線膨張係数は小さいことが得られた。100kHz での比誘電率は室温において焼結セラミックと同等で 11.4 であることがわかった。

引用文献

- 1) 井口忠士、立川俊洋、茅本隆司：Journal of the vacuum society of Japan, Vol. 45, No.8 p633(2002)
- 2) 渡部俊也：静電気学会, 23, 4, p180 (1999)
- 3) P.Singer：Semiconductor International, 18(4), p57(1995)
- 4) J.Field：Solid State Technology, 37(9), p91(1994)
- 5) 清水 孝：Journal of the vacuum society of Japan, Vol. 45, No.8 p643(2002)
- 6) 玉川孝一：Journal of the vacuum society of Japan, Vol. 45, No.8 p647(2002)
- 7) 渡部俊也、北林徹夫、藤本正之：静電気学会講演春季大会講演論文集 p311 - (1988)
- 8) Johnsen and Rahbek：J. Inst. Electr. Eng, 61, p713(1923)
- 9) L.D.Hartsough：Solid Static Technology, No.1, p187 (1986)
- 10) 久保田芳宏：電子材料, 1996 年 7 月号別冊, p2
- 11) T. Watanabe, T. Kitabayashi：J. of the Ceramic Society of Japan 100 (1) p1(1992)
- 12) 渡部俊也：応用機械工学、1989 年 5 月号、p128
- 13) 大森 明、朴 景采：表面技術 41 (1990) 1004
- 14) A. Ohmori, K. C. Park, M. Inuzuka, Y. Arata, K. Inoue, N. Iwamoto：Thin Solid. Films：201 (1991) 1
- 15) 静電ウエハーチャック：TOTO 株式会社カタログ No. 687(1993)