

高速固体粒子堆積技術によるセラミックスコーティング

High-Velocity Solid Particulate Deposition Technology for Ceramic Coatings

日野 高志

■ HINO Takashi

電子デバイスの製造工程では、ドライエッチングを中心としたプラズマプロセスが多く使われている。プラズマ装置のチャンバ内壁がプラズマによりダメージを受けると、パーティクルが発生しウェーハ上に付着することがあるため、チャンバ内壁部材には、耐プラズマ性及び耐食性を向上させるためにセラミックス膜のコーティングが検討されてきた。近年、セラミックス粉末を溶融して吹き付け、急冷凝固させて皮膜を形成する溶射法によるセラミックス膜が使用されているが、皮膜にボイド（微小空隙）やクラックなどの欠陥が発生するという問題があった。このため、欠陥の少ない膜を形成するための新たなコーティング技術が求められている。

東芝マテリアル(株)は、セラミックス粉末を溶融させずに連続堆積させて緻密で欠陥の少ないセラミックス膜を形成できる高速固体粒子堆積技術を開発した。これにより、従来の酸化物セラミックス皮膜の膜質向上だけでなく、これまで形成が難しいとされてきた窒化物セラミックスの成膜も可能になった。今後、プラズマプロセスに使用する装置部材の長寿命化や製造プロセスの安定化が期待できる。

Plasma processing, such as the dry etching process, is used in various processes during the manufacturing of electronic devices. Attention has therefore been focused on the application of ceramic coatings to the inner walls of manufacturing equipment in order to improve plasma resistance and corrosion resistance. Although the thermal spraying method, which has been widely used in recent years, can form a ceramic film by melting and quench-solidifying ceramic powder, the occurrence of defects including cracks and voids in the film is a critical issue.

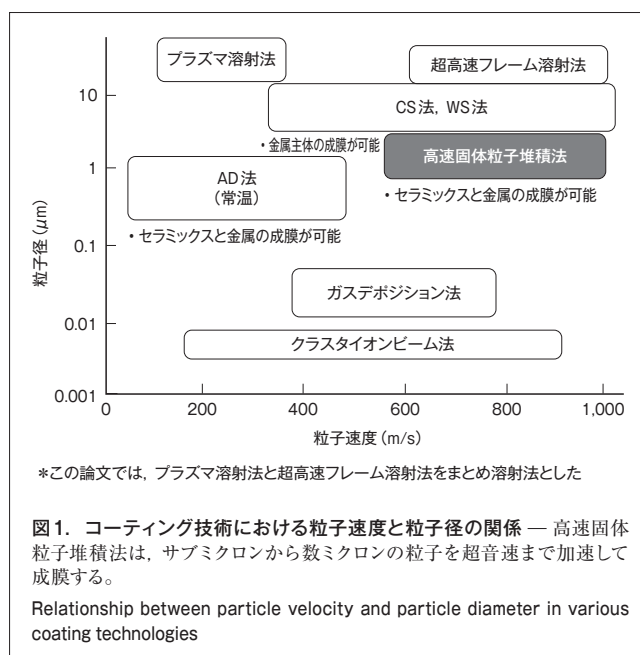
To address this issue, Toshiba Materials Co., Ltd. has now developed a high-velocity solid particulate deposition technology capable of creating a fine ceramic film almost free from defects through the continuous deposition of ceramic powder without melting it. This technology is expected to contribute to lengthening of the lifetime of manufacturing equipment and stabilization of manufacturing processes by realizing improvements in both the quality of oxide ceramic films and the deposition of nitride ceramic films, which have been difficult to form using conventional methods.

1 まえがき

近年、厚膜形成のための基幹技術として溶射法が用いられ、中型・大型構造物の表面に耐食性や、耐摩耗性、熱遮蔽などの特性を持たせるために、エネルギー機器や、航空機、自動車などの各種産業分野において不可欠な存在になっている。最近では、材料固有の機能性を持たせる成膜技術が多く開発されており、半導体や、電気、電子、光学などの様々な産業分野に溶射法の適用が拡大しつつある⁽¹⁾。

しかし、現行の溶射法では粒子を溶融するため、雰囲気との反応により材質が劣化したり、基材付着後の急冷凝固によりクラックやボイドなどの欠陥が発生したりするという問題があった。この問題を回避するには、粒子を固相状態のまま成膜することが有効である。

東芝マテリアル(株)は、今回、粒子を固相状態のまま連続堆積させる独自の高速固体粒子堆積技術を開発した。ここでは、開発した高速固体粒子堆積技術の概要と、厚膜形成した窒化アルミニウム (AlN) や、酸化イットリウム (Y₂O₃)、酸化チタン (TiO₂) などの特性評価結果について述べる。



2 粒子堆積技術

2.1 従来技術

溶射法を含む様々なコーティング技術の粒子速度と粒子径の関係を図1に示す。

これまでに開発されている非溶融粒子の堆積技術としては、コールドスプレー (CS) 法や、ウォームスプレー (WS) 法、エアロゾルデポジション (AD) 法などがある。CS法及びWS法は一般にセラミックス皮膜の形成が難しいことが報告されており、またAD法は平面への成膜しかできないことが最大の問題となっている。

2.2 高速固体粒子堆積法

今回開発した高速固体粒子堆積法は、図1に示すようにサブミクロンから数ミクロンの粒子を超音速まで加速して基材に吹き付け、成膜することを特長としている。

高速固体粒子堆積装置の構成を図2に示す。燃焼室に酸素ガス及び燃料ガスを導入し、燃焼させた炎 (フレイム) を高速に加速する。そして、この高速フレイム中に、攪拌 (かくはん) 機により溶媒に分散させたセラミックス粉末を供給し、固体粒子のまま超音速で基材に衝突させる。衝突時の破壊熱を用いて原料粉末を焼結結合させて固体粒子を堆積させることにより、基材の表面に皮膜を形成する。

このように高速固体粒子堆積法は、破壊熱を用いて固体粒子を堆積させるので、溶射法のように原料粉末を溶融させる必要がない。

高速固体粒子堆積法と溶射法の違いを図3に示す。高速固体粒子堆積法により、溶射法で問題となっていた基材付着時の溶融粒子の急冷凝固によるクラックの発生及びボイドを、大幅に減少させることができた。

3 高速固体粒子堆積法による成膜例

ここでは、高速固体粒子堆積法を用いた様々なセラミックス材料の成膜例について述べる。

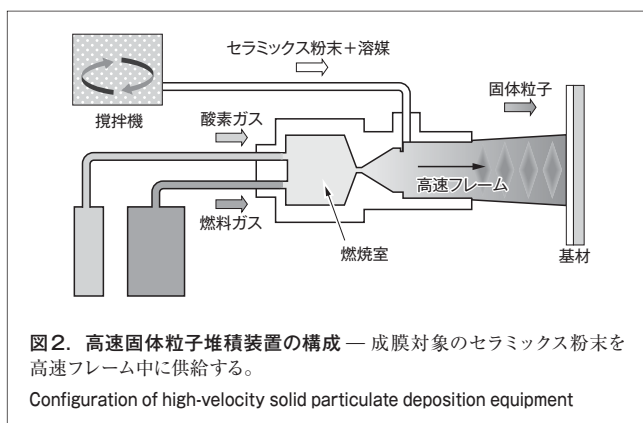


図2. 高速固体粒子堆積装置の構成 — 成膜対象のセラミックス粉末を高速フレイム中に供給する。

Configuration of high-velocity solid particulate deposition equipment

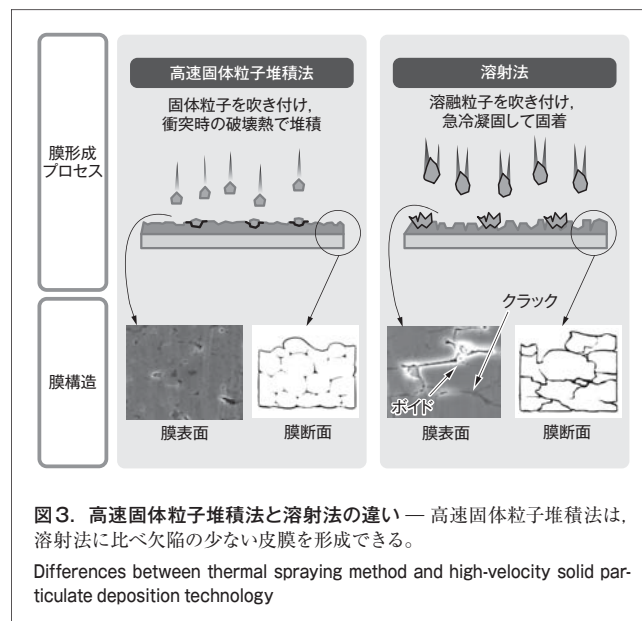


図3. 高速固体粒子堆積法と溶射法の違い — 高速固体粒子堆積法は、溶射法に比べ欠陥の少ない皮膜を形成できる。

Differences between thermal spraying method and high-velocity solid particulate deposition technology

3.1 AlN

半導体製造工程で使用しているセラミックスヒータや静電チャックのセラミックス基材がプラズマアタックを受けて劣化し、ウェーハ上にパーティクルが付着するという問題を解決するためには、耐プラズマ性に優れ、かつ高熱伝導で放熱性も良いAlN皮膜を形成することが有効である。

窒化物セラミックスの多くが難溶融性、難分解性、及び昇華性を持つため、加熱溶融を前提とする溶射法で皮膜を形成するのは難しい。また、AD法や超音速フリーゼットPVD (物理気相成長) 法といった、一部に真空プロセスを用いた粒子堆積技術による成膜が報告されているが、まだ実用化には至っていない。

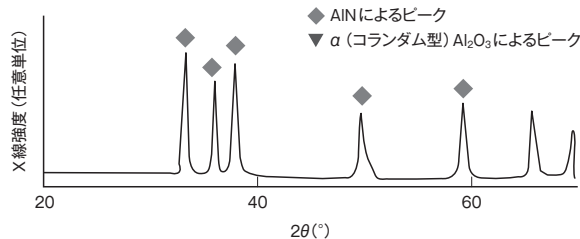
そこで当社は、高速固体粒子堆積法を適用した。形成した皮膜のX線回折 (XRD) 試験結果を図4に示す。一部に酸化アルミニウム (Al_2O_3) の小さなピークが見られるが、大部分はAlNのピークである。熱伝導率は、基材上での測定のため参考値ではあるが、 $130 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ というバルク並みの数値が得られた。今回形成した皮膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図5に示す。大気中プロセスとしては、これまでに例のない緻密なAlN皮膜の形成に成功した。

具体的な応用として、静電チャックなどの半導体製造装置用の耐プラズマコーティングや、高い熱伝導特性を生かしたパワーモジュール用放熱基板などを検討している。

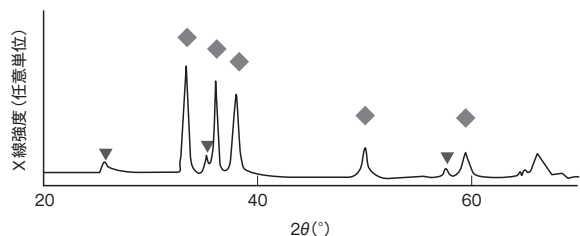
3.2 Y_2O_3

半導体製造工程におけるドライエッチングやプラズマCVD (化学気相成長) プロセスでは、シリコンの異方性エッチングやチャンバのクリーニングに腐食性の強いハロゲンガスを使用するため、チャンバ内部の部材に耐食性が要求される。

Y_2O_3 はハロゲン系プラズマに対して耐性があり、注目されて



(a) AlN粉末原料



(b) 高速固体粒子堆積法による皮膜

θ: 皮膜試料面に対するX線の入射角

図4. AlN皮膜のXRDプロファイル — 高速固体粒子堆積法によりAlNを主成分とする皮膜を形成できた。

X-ray diffraction profile of aluminum nitride (AlN) film

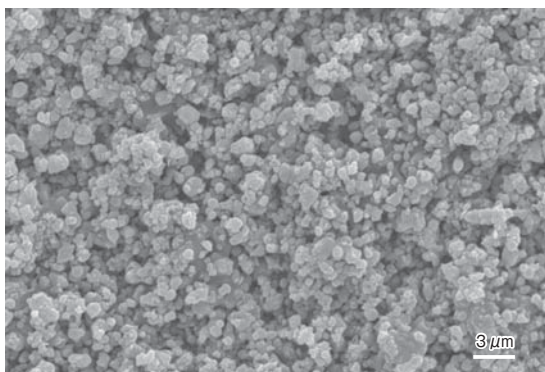


図5. AlN皮膜の表面SEM写真 — 緻密なAlN皮膜を形成できた。

Scanning electron microscope (SEM) image of AlN film

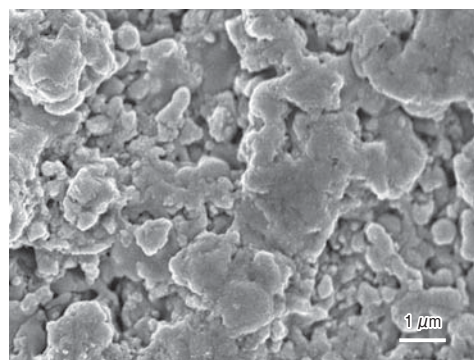
いる。例えばフッ素プラズマに対しては、石英ガラスの100倍以上、サファイアの10倍程度の耐性を持っている。しかし良質な Y_2O_3 は、数百nmの厚膜を堆積させるのも難しいため、密着力が高く、かつ高純度で緻密な膜をコーティングする手法がほとんどない。

最近、 Y_2O_3 バルク材やサファイアバルク材がそのまま部材として用いられ始めているが、部品寿命は延びるものの高価であることや、脆性（ぜいせい）破壊しやすいなどの問題がある。また、溶射法が使われることもあるが、成膜プロセス中に一部が剥がれるという不具合がある。いずれの方法も一長一短があり、ユーザーの不満は解消されていない。そこで、高速固体粒子堆積法による Y_2O_3 コーティングを試みた。

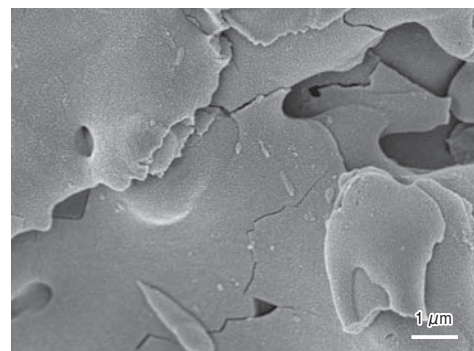
表1. Y_2O_3 皮膜の特性比較

Comparison of characteristics of yttrium oxide (Y_2O_3) films formed by thermal spraying method and high-velocity solid particulate deposition technology

項 目	高速固体粒子堆積法	溶射法
膜密度 (%)	97.7	95.1
表面粗さ (μm)	1.6	4.2
膜密着強度 (MPa)	83	28
耐プラズマ性 (膜減量) ($\mu g/mm^2$)	12.4	18.8
絶縁破壊強度 (kV/ μm)	30	15



(a) 高速固体粒子堆積法



(b) 溶射法

図6. Y_2O_3 皮膜の表面SEM写真 — 高速固体粒子堆積法により、溶射法に比べて欠陥の少ない皮膜を形成できた。

Comparison of Y_2O_3 films formed by thermal spraying method and high-velocity solid particulate deposition technology

高速固体粒子堆積法と溶射法による皮膜の特性比較を表1に示す。耐プラズマ性については、溶射法による皮膜と比べて大幅に向上している。また、膜断面充填率測定による膜密度及びセバスチャン引張試験による膜密着強度は、ともに溶射法より良好な結果が得られた。

今回成膜した皮膜のSEM写真を図6に示す。欠陥の少ない緻密な皮膜を形成できている。

ドライエッチング装置やプラズマCVD装置用の耐プラズマコーティングとして実用化が始まっており、部品の長寿命化や製品の品質向上に貢献している。

3.3 TiO₂

TiO₂は光触媒用途で多く使用されているが、TiO₂結晶系の中で光触媒活性が高いアナターゼ型は、TiO₂の融点よりも低い温度で光触媒活性の低いルチル型へ相変態を起こす。そのため、プラズマや燃焼フレイムを用いて原材料を溶融又は半溶融状態まで加熱することが前提となる溶射法では、原料粉末にアナターゼ型TiO₂を用いても入熱に伴うルチル型への相変態が避けられない。したがって、光触媒活性の高いアナターゼ型TiO₂の皮膜形成は原理的に極めて難しい⁽²⁾。

高速固体粒子堆積法と溶射法で作成したそれぞれの皮膜のXRD試験結果を図7に示す。溶射法による皮膜で見られるルチル型のピークは高速固体粒子堆積法ではほとんどなく、主にアナターゼ型のピークであり、高い光触媒活性を持つ皮膜が形成されていると考えられる。また図8に示すように、表面形態を制御することで接触面積の大きい皮膜も形成できることから、光触媒性能の更なる向上が期待できる。

具体的な応用としては、光触媒を強固に担持させ剥がれのないコーティング、例えばプラズマ装置内のコーティングを検討している。

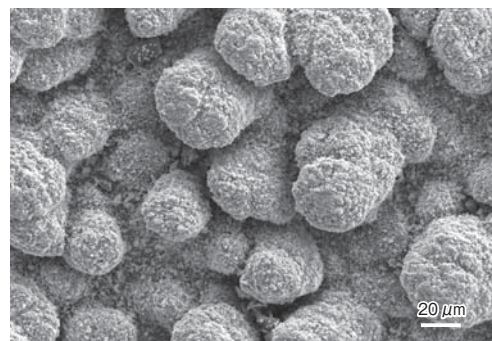
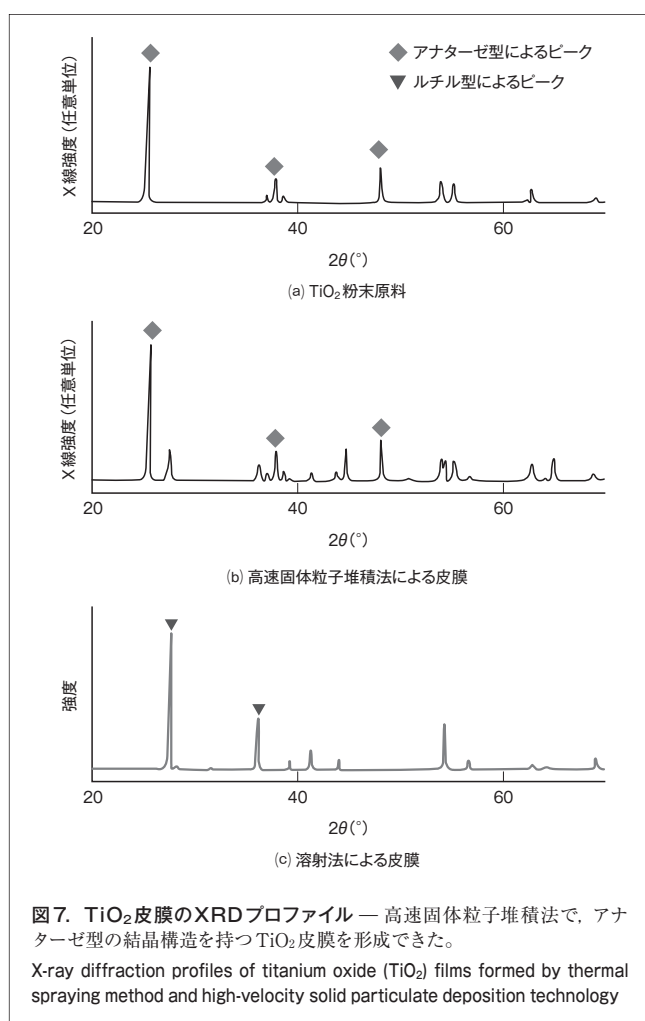


図8. TiO₂皮膜の表面SEM写真 — 表面形態を制御してTiO₂皮膜を形成できるようになった。

SEM image of TiO₂ film

3.4 その他のセラミックス材料

開発した高速固体粒子堆積法は、絶縁性及び耐熱性の高い α -Al₂O₃、光触媒活性が高い三酸化タングステン(WO₃)、その他様々な用途で使用されている二酸化ケイ素(SiO₂)などの成膜が可能である。

この方法は、大気中プロセスではあるが粒子が溶融しないため、様々な酸化物セラミックスの成膜ができる。酸化物以外では、窒化ケイ素(Si₃N₄)などの窒化物及び炭化ケイ素(SiC)などの炭化物セラミックスについても、現在開発中である。

4 あとがき

ドライエッチング装置などのプラズマプロセスを使用する装置では、セラミックスコーティングのニーズが高まっており、耐プラズマ性はもとより、耐熱性や耐久性など様々な機能を持つセラミックス皮膜が要求されている。

当社は、継続してこれらのニーズに適合したセラミックスコーティング技術を開発していく。また、今回開発したプロセスでは実現が難しい、ナノオーダーの粒子を用いた成膜技術も開発中であり、機能性セラミックス膜への展開を図っていく。

文 献

- (1) 福本昌宏 他 監修. 未来を拓く粒子積層新コーティング技術-コールド/ウォームスプレー, エアロゾルデポジションのすべて. 東京, シーエムシー出版, 2013, 325p.
- (2) 福本昌宏. 固体粒子の積層による膜創成-コールドスプレー法によるセラミックス皮膜-. 溶接学会誌. 81, 8, 2012, p.636-640.



日野 高志 HINO Takashi

東芝マテリアル(株) 開発・技術部 生産技術担当参事。
溶射・コーティング製品の開発に従事。
Toshiba Materials Co., Ltd.