

研究成果報告書

研 究 題 目		緻密かつ平坦なセラミック溶射膜形成技術の開発	実 施 年 度
			令和3年度
代 表 研 究 者	所 属	大島商船高等専門学校電子機械工学科	
	氏 名	笹岡 秀紀 印	
1. 研究の目的・背景 溶射は、セラミックス・金属・サーメットなどのコーティング材料を加熱し、溶融ないし半溶融の微粒子の状態で、基材表面に高速度で衝突させることにより、被膜を形成する技術である。特に大気プラズマ溶射は、その成膜速度の速さと、膜形成を基材の大きさに制限を受けない開放空間で行える利便性から、産業界で最も広く普及している。しかし、本手法で成膜された高融点材料、特にセラミックスは内部には5～10%の気孔を含有すると同時に、スプラットと呼ばれる溶着して扁平化した個々の粒子間にも隙間が見られる。このような溶射膜の不均一性、気孔率の高さは、基本的な材料特性を損なう原因となる。実際に、セラミック溶射の応用で最もマーケット大きい半導体製造層内部の絶縁保護膜の分野で、その特性改善が急務となっている。しかし、技術的、学術的知見が足りないため、今のところそれらの要求に対応することはできていない。 本研究の目的は、セラミックスの大気プラズマ溶射技術において、溶射膜中の緻密性・均一性を向上させることにある。そして、とりわけ喫緊の課題となっている半導体製造装置内部の電極保護膜に求められるアルミナ溶射膜に絶縁耐力 60kV/mm をもたせることを目標とする。(現状のアルミナ溶射膜で 30kV/mm 程度) なお、アルミナ溶射膜と気効率の間の関係を表す理論は見られないが、高圧コンデンサー用に開発された誘電体セラミックスについての報告例では、気孔率が低く、気孔径が小さいほど絶縁耐力が高くなることが示されている。(吉村他、電気学会論文誌 A 108-A, 155-61 (1988)) これを実現するため、申請者らは通常使用されているよりも中心粒径が小さいアルミナ粉末材料による成膜を、材料粒径に対して制限をもたないツインカソードプラズマ(TCP)溶射装置を使用して成膜を行ってきた。本手法で緻密化が可能であることは申請者らの実験で既に示すことができていたが、申請時ではアルミナ溶射膜の基板および表面側に、通常の溶射膜と比べても密度の高いクラックが生じていた。この結果から、緻密化にともなって金属基板とアルミナとの熱膨張の差から生じる熱応力の局所集中が増加したことによると考えられ、緻密化とクラック発生の抑制にはトレードオフの関係があることが想定される。 本研究では、溶射時の粒子温度、速度分布の計測と、溶射時の基板温度管理をおこないつつ、アルミナ溶射膜の成膜を行い、溶射膜の断面 SEM 観察、電気絶縁耐力の計測を行うことで、クラック発生の少ない、できるだけ空孔の少なくなる溶射膜、絶縁耐力の大きな溶射膜の形成条件の探索を行った。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

1) 微粉末アルミナ溶射膜の溶射条件における飛行粒子の温度・速度計測

プラズマを最も安定して発生させることのできる条件でプラズマに関する条件（プラズマ電流（ $I_a=I_b=70A$ ）、プラズマガス流量（ $Ar:20SLM$ ））で固定して中間粒径 $10\mu m$ のアルミナ粉末をスプレーし、各溶射距離（トーチから噴射方向に沿った距離）で計測した速度平均と温度平均を図 1 に示す。誤差バーは標準偏差を示している。温度については溶射距離に対して大きな依存性は見られなかつたが、速度についてはほぼ一様に減少していく傾向がみられた。温度がこのような結果となったのはアルミナ粒子が $10,000^{\circ}C$ を超えるアークに触れることで沸点（ $\sim 3250K$ ）近傍まで上昇し、沸点以下の粒子のみを計測しているためと考えられる。この結果と、一般に飛行粒子の速度が高いほうが成膜時の膜の緻密性が高まるという報告例が多いことから、基板の載置位置を溶射距離 $60mm$ として成膜を行った。

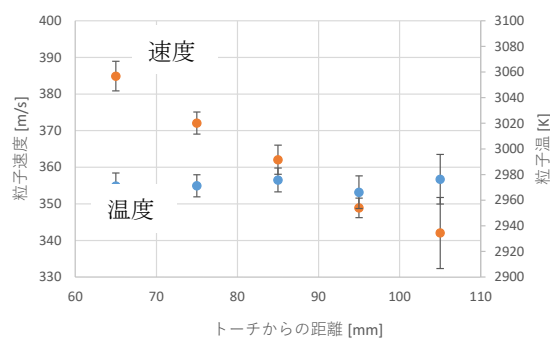


図 1 飛行粒子温度分布・速度分布の溶射距離依存性

2) 溶射距離 $60mm$ での成膜時基板温度と膜特性

通常の大気圧プラズマ溶射装置で中間粒径 $20\mu m$ の材料を溶射したコントロール試験片 (a)、1) の条件で基板温度をコントロールせず（ $30\sim 180^{\circ}C$ ）で成膜した試験片 (b) の溶射膜の断面 SEM、空孔率、絶縁耐力の比較を示す。(b) の条件の (a) の通常試験片の 150% の値まで達成することができた。目標値は 200% の $60kV$ であるので現在の到達度は約 50% である。絶縁耐力が向上した要因としては、(a) と (b) の比較から空孔率よりも材料の微粒子化によって達成した空孔の平均サイズが絶縁耐力の向上にとって重要な要素であることが示唆された。現在、この絶縁耐力をさらに向上させるべく実験条件を調整中である。

(b) の試験片について SEM で詳細に断面観察を行った結果、場所によってクラックの発生が確認されている。基板をトラバースする溶射装置の速度と通過タイミングを調整することで基板温度をコントロールすることで熱応力とくに引張応力を抑制し、この条件を最適化することで目標の $60kV/mm$ の到達が可能であると考えている。

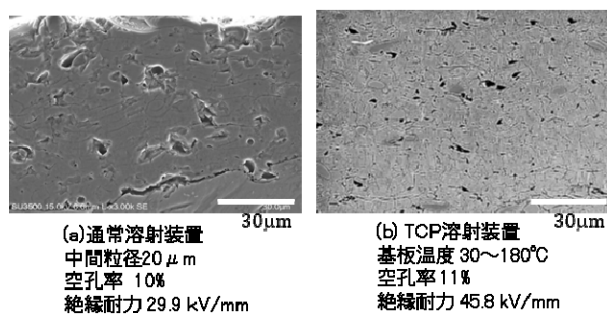


図 2 通常の溶射膜と TCP による微粒子溶射膜との断面 SEM、空孔率、絶縁耐力の比較

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

断面 SEM 観察を効率的に行うための精密切断できる砥石カッター（平和テクニカ セフティ 31 型 汎用タイプ）を購入した。予定通り、頂いた予算の全額を、このカッターの購入に充てている。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

コロナ禍により計画よりも遅れているが、市場からの要求が強くなってきていることから、本年度中に結果をまとめる。既に溶射を事業内容に含む大手企業から本目的について共同研究の申し込みがあり、これを令和 4 年 4 月から実施中である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

コロナ禍もあり、まだ学会の発表は行っていない。**2022** 年中に基板温度条件に対する絶縁耐力やクラックの発生の程度の調査を継続し、そのデータをもとに本年度の日本溶射学会秋季大会に報告する予定である。ただ、発表内容については現在、共同研究を進めている企業との調整が必要である。