

プラズマ応用(2)—材料加工への応用—

Plasma Application(2)—Thermal Plasma Processing for Materials—

◀キーワード：熱プラズマプロセス，プラズマジェット，カーボンナノ構造体，水酸化アパタイト，傾斜構造膜

◀KEYWORDS：thermal plasma processing, plasma jet, carbon nanostructures, hydroxyapatite, functionally graded coatings



1946年生，1973年3月
京都大学大学院工学研究科（博士課程）学修，
同年4月京都大学工学部助手，1982年4月山口大学工学部へ，現在，
山口大学大学院理工学研究科教授，工学博士。

専門会員 福政 修
Osamu Fukumasa

ABSTRACT

Thermal plasma processing using a plasma jet of high speed and high heat capacity is one of the most promising methods for synthesizing new materials. We have newly developed a thermal plasma reactor based on the forced constricted type plasma jet generator. This reactor can produce a plasma jet with high stability and high thermal efficiency for various operating conditions. On application feasibility of the reactor, here, rapid synthesis of ferrite particles from powder mixtures, continuous production of carbon nanostructures, spray coatings of MgO and functionally graded hydroxyapatite coatings are reported.

1. はじめに

プラズマ応用技術は光源，材料創生から核融合までと多岐にわたっている。プラズマを用いた材料創生分野（表面改質，材料合成，微細加工など）はとくにプラズマプロセスと呼ばれ，プラズマ源とその応用技術に関する開発研究が多く研究者により進められている（最近の状況については，たとえば参考文献(1)～(3)を参照）。

一般にプラズマは，電子，正イオン，中性粒子（原子や分子，その励起種など）の3成分で構成される。主に低圧力下（0.13 Pa 以下）での放電で得られる低温プラズマ（一部中性粒子が電離した状態の弱電離プラズマ中では，軽い電子の温度のみが数万℃以上と高く，重いイオンや大部分を占める原子・分子の温度は室温程度と低く非平衡プラズマともよばれる）と大気圧近傍での放電で得られる熱プラズマ（粒子間の衝突が頻繁に起きるので，粒子間の運動エネルギーの交換が十分に行われ，イオン・中性粒子の温度が高い電子温度にほぼ等しくなり平衡プラズマともよばれる）に大別される。低温プラズマは大面積にわたって均一にプロセスを行うのが反応速度が低いという弱点があり，熱プラズマは高い反応率での材料処理が可能となる利点をもつが大面積・大容量化は簡単ではない。以上を反映して，最近では大気圧下での非平衡プラズマ生成や中間圧力でのプラズマ生成など，プロセスプラズマの生成法も幅広く検討されている。

プラズマジェットは，通常大気圧下でのアーク放電をガス流と器壁で強制集束することによって容易に得られる高温・高速・高活性な熱プラズマ流であり，新素材開発，高融点材料処理，高速成膜などの材料プロセス用のプラズマ源として注目されている。

われわれはプラズマジェットを用いた省電力型熱プラズマプロセス装置の開発⁴⁾⁵⁾とその材料プロセスへの応用⁶⁾⁷⁾を検討してきた。その狙いは，雰囲気圧力を重要な制御パラメータとしてとらえ，減圧下でプラズマジェットを動作させ，プラズマ・化学種生成域では熱プラズマの利点である高い反応速度を維持したまま，成膜・合成反応域ではプロセスの大容量化および均一化を図ることにある。

本稿では，直流熱プラズマを利用した材料プロセスに関して，われわれが最近進めている具体例を中心に述べる。最初に，高品質プロセスを保障する熱プラズマプロセス装置について説明する。続いて混合粉末材料からの微粒子合成，ナノ構造制御の例を示し，最後に高次制御が不可欠なプラズマ溶射の例を紹介する。

2. 高品質プロセスが可能な熱プラズマプロセス装置

材料プロセス用のプラズマ源として熱プラズマは高いポテンシャルを持っている^{6)~8)}。しかしその一方で，プラズマ生成に対して大量のガスを使用する，消費電力が大きい，DCプラズマであれば電極物質の混入がどこまで抑えられるか，などの問題点も抱えている。このため，制御性がよく，できるだけ熱プラズマ発生効率の高い省電力型のプラズマジェット発生器の開発が必要である。

われわれは，広い動作領域にわたって安定に動作する制御性の高い熱プラズマプロセス装置を提案し⁴⁾，その基礎特性も含めプロセス開発を進めてきた⁶⁾⁷⁾。図1に装置の概略を示す。強制伸長型プラズマジェット発生器は，陰極と陽極の間にノズル状の中間電極（絶縁集束部）を持つ点が（陰極とノズル陽極とで構成される）通常型

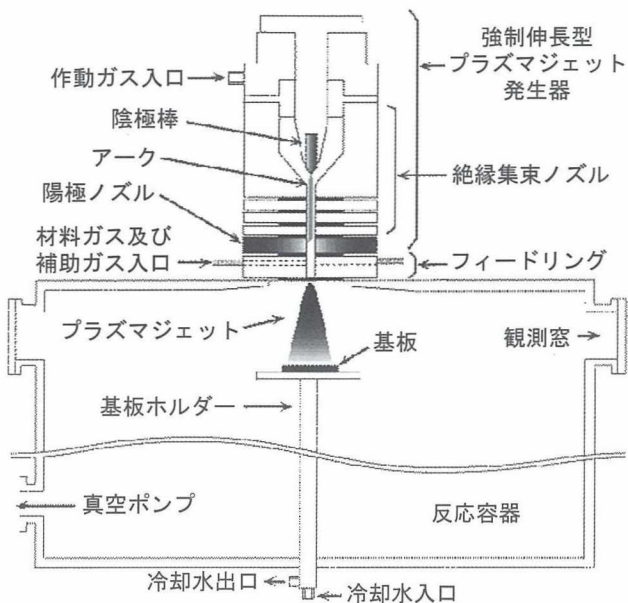


図1 強制伸長型プラズマジェット発生器を用いた熱プラズマプロセス装置
Fig.1 Schematic diagram of the thermal plasma reactor with the forced constricted type plasma jet.

のプラズマジェット発生器とは異なる。この絶縁集束部により陽極点が陽極ノズル先端に固定されるため、反応容器内の圧力、アーク電流、ガス流量などの動作条件を大きく変化させても放電は安定でアーク長は一定である。このため、アーク電圧の変動が小さく（リング状の絶縁集束部を多段にして長くすればアーク電圧を高くすることが可能で、電圧変動率はさらに低く維持できる）、発生ジェットのゆらぎも少なく、極めて安定である⁶⁾⁷⁾。さらに、アークはノズル壁とガス流とでノズル軸線上に集束されて強い熱ピンチ効果を受け、低電流域からアーク電流-電圧特性は正特性を示し、安定かつ高い熱効率（放電電力に対するジェットの持つ熱量、ジェット熱出力、の比）でプラズマジェットを発生できる。熱効率は60~65%で、通常型のジェット発生器と比較して10%以上改善されている。

熱プラズマ流への粉末材料の供給には、陽極ノズルの下流側に陽極と同じ内径の材料送給用のフィードリング（feed ring：FR）を陽極と電氣的に絶縁して設置し、このFR内の熱プラズマ流へ材料（粉末、ガス）を送給する方法を採用した。

ノズル陽極を軸方向に2分割し、陽極点を複数化することにより、陰極・陽極の損傷もなく、高効率で安定な高出力ジェットが生成されるデュアルノズル陽極型ジェット発生器も開発している⁹⁾。

本プロセス装置の特長を以下にまとめる。

① 絶縁集束ノズルによってアーク柱が拘束されると同時にその長さが一定に保たれるため、放電電力および

ガス流量の変化に対して動作が安定であり、かつ大気圧から低圧(13.3 Pa 以下)までの広い圧力範囲にわたって安定で高熱出力のプラズマジェットが生成される。

② 陽極の下流側にFRを設けたことにより、アーク放電・ジェット発生に悪影響をおよぼすことなく、粉末ならびに反応性ガスの送給が可能である。

以上を総合して、熱プラズマの生成・制御が高度化され（高次制御熱プラズマ）、その高品質材料プロセスへの応用が可能となる。

3. 熱プラズマプロセスによる材料合成

3.1 混合粉末材料からフェライト微粒子の瞬時合成

フェライトは電子写真用のキャリア（粒径50-100 μm ）として使用されているが¹⁰⁾、高精細フルカラー電子写真用のキャリアとしては粒径10 μm 程度の均質なフェライト粉末が要求されている。従来の製法は複雑な長い行程（約10時間）であり、かつ20-30 μm の粒径で磁氣的電氣的に均質な粉末を得ることが極めて困難なため、新しいプロセスの開発が望まれている。

Fe_2O_3 （融点1550 $^\circ\text{C}$ ）、 ZnO （1800 $^\circ\text{C}$ ）、 NiO （1998 $^\circ\text{C}$ ）、 CuO （1148 $^\circ\text{C}$ ）の混合粉末を用いた熱プラズマ処理による瞬時合成を試みた。図2にこの時のジェットの外形写真を示す。雰囲気圧力に依存して明らかにジェット形状は変化し、流速分布や温度分布などのジェットパラメータも変化する。それに対応して注入粉末と熱プラズマ流との相互作用も異なる。一般的に、合成、溶射プロセスなどはいずれも注入粉末材料の加熱・溶融・蒸発状態、加速状態が生成物の特性を決める。したがって、注入材料と熱プラズマ流との相互作用の精密制御がプロセスの優劣を決めることとなる。

さて、合成微粒子のX線回折パターンは、従来の焼

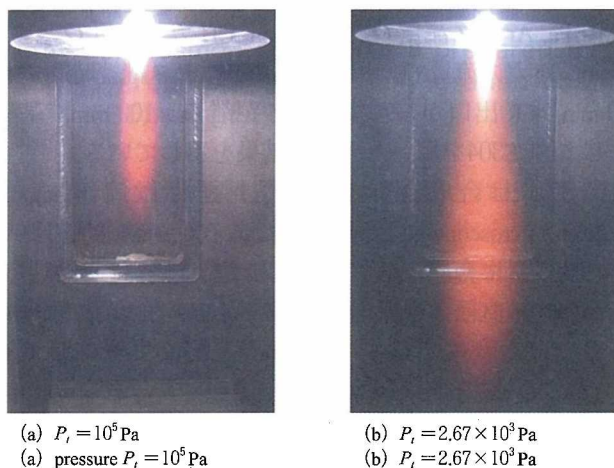


図2 フェライト微粒子合成中のプラズマジェット：パラメータは雰囲気圧力 P_t
Fig.2 Photographs of the plasma jet for two different pressures during ferrite particles synthesis.

結法で生成したフェライト粉末のパターンとよく一致しており、スピネル構造のフェライト微粒子を瞬時に合成できることが示された¹¹⁾¹²⁾。フェライトキャリアとして60~80emu/g程度の磁化が要求されるが、合成された微粒子はこの条件を満たしていることも確認された。粒径分布は実験条件によるが、とくに雰囲気圧力の依存性が強い¹²⁾。

また、電子線プローブマイクロアナライザ (electron probe micro analyzer : EPMA) により組成分析を行ったが、フェライトを構成している各元素 (Fe, Zn, Ni, Cu, O) が各微粒子中にほぼ一様に含まれており、キャリア材として要求される均質な球状微粒子が合成されたと思う¹²⁾。

3.2 カーボンナノクラスタの連続合成

一般的なカーボンナノチューブ (carbon nanotube : CNT) の簡便な合成法としてアーク放電法があるが、連続合成や大規模化による大量生産が困難である。このほかの合成法においても、高効率で大量かつ簡便に高純度のCNTを生成することが可能なプロセスの実現は重要な課題である。

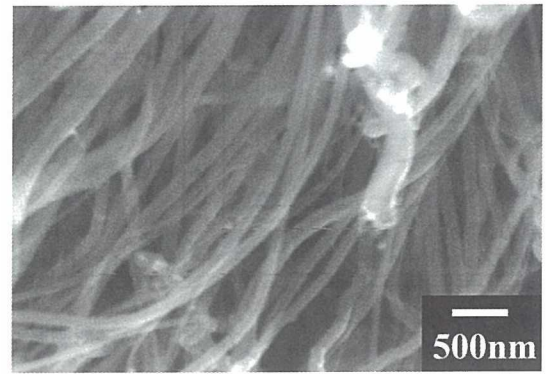
そこで、われわれは図1に示す高次制御熱プラズマプロセス装置を用いたCNTを含むカーボンナノ構造体の合成に取り組んでいる。作動ガスとしてArを用い、フィードリングから補助ガス (H₂) とともに材料ガス (CH₄) を熱プラズマ流中へ直接送給する。触媒効果が期待されるNi粉末も材料ガスとともに供給可能である。

これまでの研究より、CH₄のみで繊維状のカーボンナノクラスタを生成でき、これにH₂を添加することでアモルファスカーボンなどの生成が抑制できることを確認した。また、Ni粉末の添加によってナノ構造体の高速合成がさらに促進されることも判明した¹³⁾。

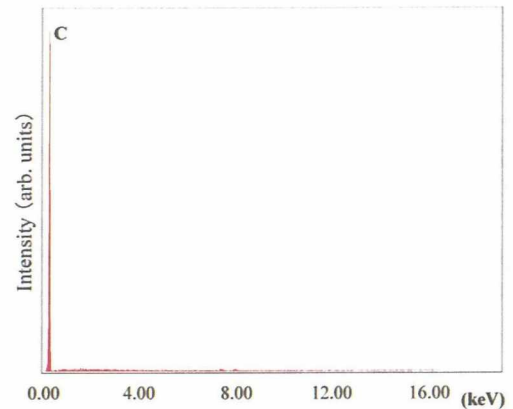
図3は、ジェット熱出力 $W_j = 5 \text{ kW}$ 、雰囲気圧力 $P = 10^5 \text{ Pa}$ 、Arガス流量 $Q_w = 20 \text{ l/min}$ 、CH₄ガス流量 $Q_m = 0.3 \text{ l/min}$ 、H₂ガス流量 $Q_a = 8.0 \text{ l/min}$ 、プロセス継続時間 $T = 10 \text{ min}$ 、FR出口から基板までの距離 $L = 100 \text{ mm}$ 、基板としてSUS304を用いたときの結果を示している。

図3(a)は合成物質の走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope : SEM) 画像であるが、繊維状のクラスタが多量に合成されていることが分かる。写真に見える合成物の直径はほぼ均一にそろっているように見受けられるが、全体として40-200 nmと幅広く分布している。一方、図3(b)は組成分析の結果で炭素Cのみからなる合成物であることを示している。

図4にNi粉末を添加したときの結果を示す。実験条件は図3と同じであるが、唯一違う点は最初の30秒間だけNi粉末を注入したことである。図3の結果と比較して、直径の小さなファイバーが合成されている。触媒効果が期待されるNi, Fe粉末などの添加効果は基板とこ



(a) SEM イメージ
(a) SEM image



(b) EPMA による組成分析結果
(b) EPMA analysis

図3 合成されたカーボンナノ構造体
Fig.3 Characterization of carbon nanostructures prepared on substrate (SUS304).

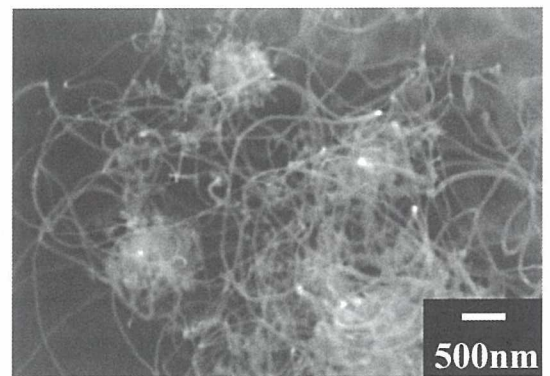


図4 カーボンナノ構造体合成とNi粉末添加効果
Fig.4 SEM image of carbon nanostructures with Ni powder injection.

れら粉末の相互作用に強く依存し、かつカーボンナノクラスタの合成機構とも関連しており今後の興味深い検討課題である。

4. 高品質プラズマコーティング技術の実現

4.1 MgO 溶射膜

MgO はビスマス系厚膜高温超伝導体の基板材料ある

いは PDP の電極保護膜としての利用が期待されている。例えば、金属基板上へ緻密な MgO 膜を低コストで作製できれば、限流器など厚膜高温超電導体を用いた機器の実用化に貢献できる。しかし、高い融点 (2800 °C)、高い溶融潜熱 (1920 J/g)、高い熱膨張係数 ($14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)、融点と沸点が近いなど、MgO は溶射に不向きな物性値を持っており、MgO 粉末を一様に加熱し適度な溶融状態で基板に衝突させることが困難である。そのため、高純度の MgO 溶射膜の形成は水安定化アーク方式による例が報告されているのみであり¹⁴⁾、未解明の点が多い。われわれは図 1 の装置を用いて困難とされる MgO 溶射を試み、高純度膜の形成が可能なることを示した¹⁵⁾。

4.2 Ti-Al 傾斜構造膜

ところで、傾斜機能材は、2 種類の材料を配し、内部組成が連続的に変化する構造をもつ材料である。傾斜機能材が最も期待されている分野 (超耐熱構造材、高温耐食材、生体材料、電子材料など) への応用を目指し、研究が活発に行われている。原料粉末の組成比を含めた送給制御が容易なプラズマ溶射は傾斜構造膜作製の有力な手法である。

Ti-Al 傾斜構造膜は、軽量超耐熱材料として注目される材料で、ロケット、航空機の胴体部、自動車のエンジンなどへの応用が期待されている。われわれは、独自に開発した高性能型溶射ガン⁵⁾を用いて、Ti-Al 傾斜構造膜の作製を試みた¹⁶⁾。溶射ガンは図 1 に示すジェット発生器の基本思想を生かした改良型で、ジェットのみならず高温のアーク柱全域がプロセスに活用できる。Ti と Al の混合粉末の組成比を 5 段階に変化させたが、溶射膜は基板から膜表面に向かって組成比が徐々に変化した傾斜構造になっている。

4.3 水酸化アパタイトコーティング

近年の高齢化社会において人工関節、人工歯根など医療器具に対する関心が高まっている。そこで注目されているのが水酸化アパタイト (hydroxyapatite : HAP) で、HAP は骨や歯をはじめとした生体組織の無機成分であり、生体活性物質 (bioactive material) といわれている。これを体内に埋入すると自ら積極的に新生骨の発生を誘導することが明らかになっている。しかし HAP は機械的強度が弱いという欠点があり、金属材料 (例えば Ti) に HAP をコーティングした複合材料が用いられている。しかし金属材料と HAP は物性値が異なるため、両者間の密着強度が低く剥離しやすい。そこで、われわれは高品質 HAP コーティング法の確立を目指して Ti-HAP 傾斜構造膜の作製に取り組んでいる¹⁷⁾。

実験条件として $W_j = 6.0 \text{ kW}$, $L = 60 \text{ mm}$, $P_1 = 10^5 \text{ Pa}$, で作製した膜の SEM イメージと EPMA による解析結果を図 5 に示す。図 5 (a) より、作製された傾斜構造膜は微細な気孔や亀裂が認められたが、Ti 粒子層と HAP 層

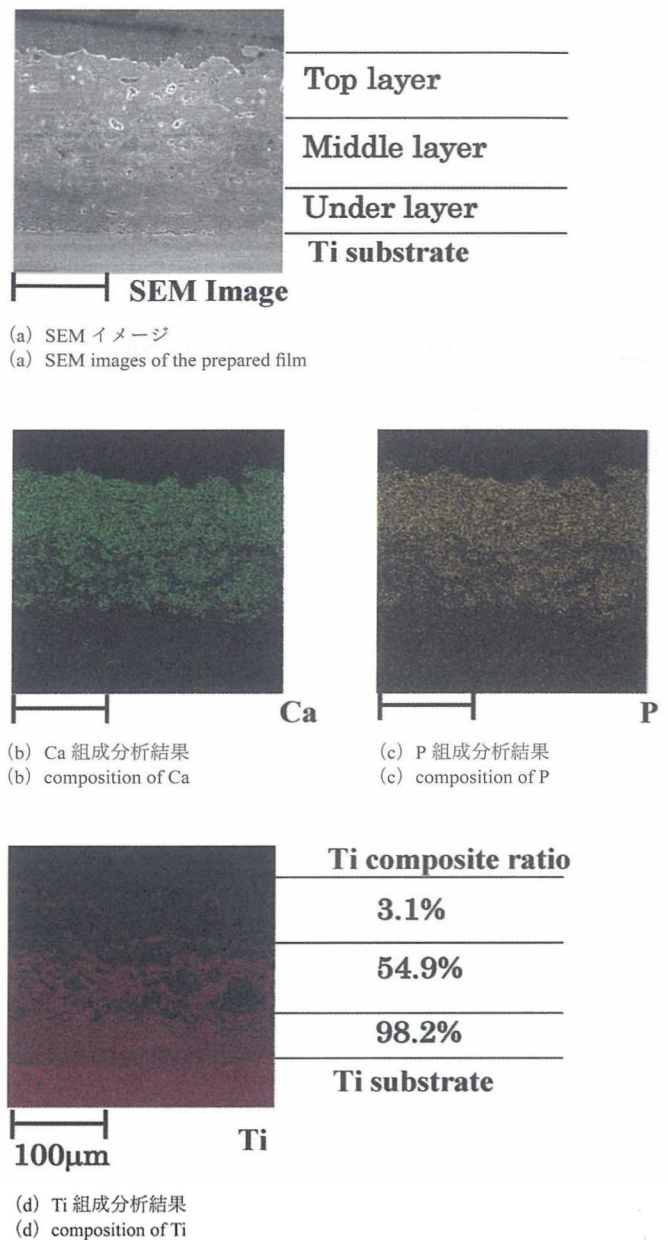
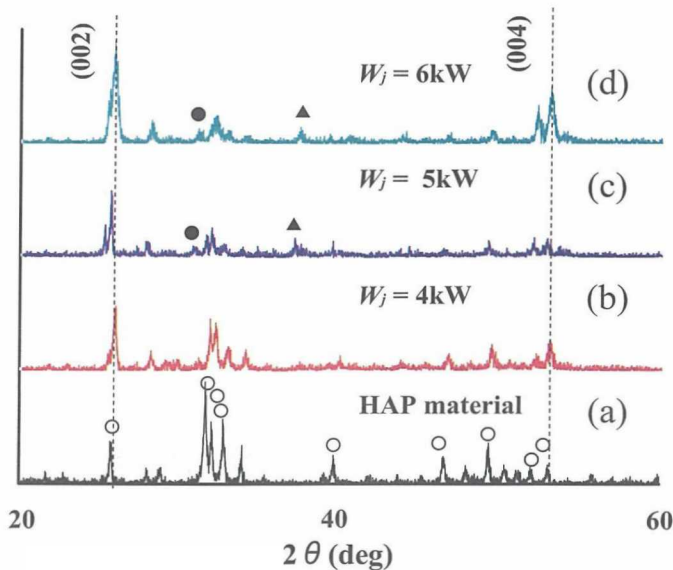


図 5 3層構造の水酸化アパタイト傾斜構造膜
Fig.5 Composition analysis of a prepared three-layered HAP functionally graded coating (FGC) using EPMA.

の界面は良好に結合しているのが確認された。図 5 (b) ~ 図 5 (d) より、Ti と HAP が傾斜的に複合しているのが観測された。基板表面から 20 μm 程度ずつ区切り Ti の分布割合を測定した結果、基板表面から膜表面に向かって徐々に割合が減少していることが確認できる。しかも、注入粉末の組成比とほぼ同等の比率となる膜が形成されている。

HAP コーティングで重要な点は、膜の金属基板との密着強度とともにその配向性にある。図 6 に溶射 HAP 膜の X 線回折パターンを示す。 W_j の上昇による HAP の解離はない状態で、 W_j とともに配向性が良くなっている。しかも、密着強度は必要な値 (10MPa) 以上となっ



(a)は原料粉末、(b)~(d)は W_j をパラメータとした溶射膜
(a) HAP powders, and (b)~(d) prepared HAP FGCs for three different jet powers

図6 HAP溶射膜のX線回折パターン
Fig.6 X-ray diffraction patterns of prepared HAP coatings.

ている。

5. おわりに

以上、われわれの研究室で進めている実験例を中心に熱プラズマを用いた材料プロセス技術を紹介した。すでに、プラズマの材料プロセスへの応用技術に関しては多くの研究があり、実用化も進んでいる¹⁾²⁾。

熱プラズマの材料プロセスへの応用は、熱プラズマCVD (chemical vapor deposition), 熱プラズマPVD (physical vapor deposition), 熱プラズマ溶射, など広範囲にわたっている。その一方で装置コストが高いとの観点から研究所レベルでの検討に終始している面も強い。熱プラズマの高次制御を通して、材料中のナノ構造を制御して、高品質・高機能材料を創製し、材料プロセス分野での熱プラズマの活用が推進されることを期待する。

本稿をまとめるに当たり、本学技術職員の藤本 聡氏、大学院生の大石 剛君、神 昌宏君にご協力いただいたことに謝意を表す。また、ここに紹介した研究成果の一部は、科学研究費補助金の援助を受けて実施された。

参考文献

- (1) 応用物理編集委員会：プラズマ応用技術の新たな展開, 応物, 75-4 (2006).
- (2) 小特集 材料プロセッシングを支える熱プラズマの新展開, プラズマ・核融合学会誌, 82-8, pp.470-505 (2006).
- (3) 特集 大気圧プラズマの生成と応用, 電学誌, 126-12, pp.779-800 (1999).
- (4) 福政 修, 崎山智司：電学誌 A, 112, pp.269-278 (1992).
- (5) K. Osaki, O. Fukumasa, S. Fujimoto and A. Kobayashi: Vacuum, 65, pp.305-309 (2002).
- (6) 福政 修：応物, 67, pp.181-185 (1998).
- (7) 福政 修：電学誌, 123, pp.96-99 (2003).
- (8) E. Pfender：Thin Solid Films, 238, pp.228-241 (1994).
- (9) 大崎 堅, 藤本 聡, 福政 修, 小林 明：プラズマ応用科学, 12, pp.29-34 (2004).
- (10) H. Harada, T. Iimura and K. Eguchi：IEEE Trans. Mag., CHMT-9, p.202 (1986).
- (11) O. Fukumasa and T. Fujiwara: Thin Solid Films, 435, pp.33-38 (2003).
- (12) 福政 修：信学論, J86-C, pp.211-218 (2003).
- (13) Y. Yamatani and O. Fukumasa：Jpn. J. Appl. Phys., 45, pp.8344-8347 (2006).
- (14) K. Neufuss, J. Dubsky, B. Kolman, P. Chraska, V. Brozek and P. Bohac: Proc. ISPC-14, p.2075 (1999).
- (15) O. Fukumasa, R. Tagashira, K. Tachino and H. Mukunoki：Surf. and Coatings Technologies, 169-170, pp.579-582 (2003).
- (16) 大崎 堅, 飯干剛之, 藤本 聡, 福政 修, 小林 明：高温学会誌, ~29 Supplement, pp.235-240 (2003).
- (17) M. Kurita and O. Fukumasa：Jpn. J. Appl. Phys., 45, pp.8348-8351 (2006).

連絡先

山口大学大学院 理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University
E-mail: fukumasa@plasma.eee.yamaguchi-u.ac.jp