

GENNKO

講座「熱プラズマの物理・化学過程とその応用」

3. 直流熱プラズマと  
その材料プロセスへの応用

福政 修

(山口大学 工学部)

(1996年 1月 日 受理)

DC Thermal Plasmas and Their Application to Plasma Processing for Materials

FUKUMASA Osamu

Department of Electrical and Electronic Engineering,  
Yamaguchi University, Ube 755, Japan

(Received January 1996)

Abstract

Thermal plasma jet operated under reduced pressure has a great potential for synthesizing new materials, because of its high speed, high gas temperature and large plasma volume. Therefore, we have newly designed the plasma reactor composed of the forced constricted type plasma jet generator and the feed ring. In order to clarify the application feasibility of this plasma jet reactor to fine plasma processing for materials, the behavior of a typical plasma jet will be discussed, including the effects of pressure on the jet, the problems of measuring temperature and velocity fields, syntheses of diamonds and thermoelectric materials, and spray coatings.

Keywords:

DC thermal plasma, plasma jet, thermal plasma processing, low-pressure plasma spraying, diamond synthesis, thermoelectric materials,  $\beta$ "-alumina, functionally graded materials

3. 1 はじめに

プラズマ中の電子、イオンやラジカルの持つ豊かな反応性を精密に制御して、材料創製や表面処理などへ応用するプラズマプロセスは近年重要な先端技術の一つとなってきた。このようなプラズマプロセスに利用されるプラズマは、主に低圧力下で用いられる低温プラズマと大気圧下で用いられる熱プラズマに大別される。それぞれのプラズマの特長に対応して、低温プラズマは大面積にわたって均一にプロセスを行いうる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材料処理が可能であるという利点を持つが大容量化は簡単ではない。

プラズマジェットは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熱プラズマであり、新素材開発、高融点材料処理、高速成膜等の材料プロセス用のプラズマ源として注目されている。著者もプラズマジェットを用いた熱プラズマプロセスに関心を持ち、高融点材料の超微粒子生成やプラズマ溶射、ダイヤモンド膜の高速合成、熱電変換材料の生成について研究している。その狙いは、数Torr-数10Torr程度の減圧下でプラズマジェットを用いて不純物混入を押さえた高品質プロセスを行うと同時に、熱プラズマとしての利点である高い反応速度を維持したまま、低温プラズマの特長であるプロセスの大容量化および均一化を図ることにある。

今日、大学や企業の研究所レベルでは、それぞれ独自に開発した熱プラズマプロセス装置の大型化・実用化を目指した基礎研究が進められている。具体的には、これらの装置をプラズマ溶射法によるセラミックス皮膜形成、熱電変換材料や耐熱材料開発への応用を目指して、主として以下の3項目を中心に実験的検討が行われている：

- (1) 減圧下での大容量熱プラズマの生成・制御技術確立する。
  - (2) 減圧熱プラズマプロセスによる高品質セラミックス材料形成技術を開発する。
  - (3) 傾斜構造皮膜形成による耐熱性、耐摩耗性の向上を目的とした表面改質の有効性を明らかにする。さらに、機能性皮膜形成も試みる。
- 以上より、本講座においては、これらの項目に沿って著者の研究室で得られた成果を紹介しつつ、全体として、直流熱プラズマを用いた高品質プロセス技術の確立について議論したい。

### 3. 2 安定な熱プラズマの生成と制御

#### 3. 2. 1 強制伸長拘束型プラズマジェット発生装置

プラズマジェットの材料プロセスへの応用に関して、第一の目標とするところは、前述のごとく、減圧下でプラズマジェットを用いてプロセスを行うことにより、熱プラズマとしての利点である高い反応速度を維持したままで、低温プラズマの特長であるプロセスの大容量化および均一化を図ることにある。このような目標を達成するには：

- (a) 広い圧力範囲にわたって所用のプラズマを安定に供給するプラズマ源と処理材料を高温のプラズマ流内に注入して効果的なプロセスを行う反応器の開発、
  - (b) プロセス制御の立場からプラズマ流の粒子密度、温度、速度等の精密測定、更にプラズマ流とプロセス材料（特に粉末材料）間の熱移動などの相互作用の解明、
- が重要な課題となる。

課題(a)に関しては、例えば、著者らは強制伸長拘束型プラズマジェット発生器の前に材料送給用のフィードリング（以下FRと略記）を接続したプロセッシング装置を既に提案し、その基礎特性を含め検討を進めてきた。この新しく開発したプラズマジェットの概略をFig. 1に示す[1, 2]。強制伸長拘束型プラズマジェット発生器は、陰極と陽極間にノズル状の絶縁集束部を有している点が通常型のプラズマジェット発生器とは異なっている。この絶縁集束部により陽極点がノズル先端に固定されるため、アーク電流、ガス流量などの実験条件に殆ど依存せずに、アーク長は一定に保持される。更に、アークはノズル壁およびガス流によってノズル軸線上に集束され強い熱ピンチ効果を受けるため、低電流域からアーク電流-電圧特性は正特性を示し、安定で高い熱出力のプラズマジェットを得ることが出来る。一方、プラズマ流への処理材料（粉末材料を用いる場合が多い）の供給方法にはアークに直接供給する方法とプラズマジェットに供給する方法の2種類がある。前者は注入された粉末材料粒子の加熱効率が高い反面、不純物混入（プラズマガス以外の混入物の意味）によるアーク放電の不安定性や電極の腐食等の問題があり、後者は陽極ノズル噴出後のプラズマジェットは拡散・膨張しているため温度が低く粒子の加熱効率が悪いという欠点がある。そこで、本装置では陽極ノズルの下流側に陽極と同じ内径のFRを陽極と電気的に絶縁して設置し、このFR内のプラズマ流へ処理材料を供給する方法が採られている。

これまでに、各種条件下での基礎特性の調査・検討を行うことにより、本装置は、  
 ①絶縁収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固定されるため、大気圧から低圧（～数Torr）まで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・ジェットの発生に悪影響を及ぼすことなく粉末材料ならびに反応性材料ガスの送給が可能である、  
 等の特長を有することが分かってきている。

プラズマジェットを用いた減圧下での材料プロセス技術の確立を目指す、参考のため、Fig. 2にジェット熱出力 $W_j = 3 \text{ kW}$ 、プラズマガス（Ar）流量 $Q(Ar) = 20 \text{ l/min}$ 一定で、容器圧力 $P_t = 760, 100, 3 \text{ Torr}$ でのプラズマジェット形状をそれぞれ示す。ここでジェット熱出力とは、アーク電圧 $V_a$ と電流 $I_a$ の積 $V_a \cdot I_a$ で評価した投入電気入力から各電極部分の熱損失を差し引いたもので、陽極下流側にプラズマ流が持ち出す熱エネルギー量に対応する。図から明らかなように、減圧することにより軸方向・径方向ともにジェット形状が著しく拡大されることが分かる。またジェットの温度分布、流速分布の圧力依存性の一例をFig. 3, Fig. 4にそれぞれ示す。Fig. 3に示す温度測定の結果から、ジェット形状の拡大に対応して高温領域も拡大していることが分かる。

#### 3. 2. 2 プロセス進行中のプラズマパラメータの計測

プラズマ特性を把握するには、諸プラズマパラメータを知る必要がある。プラズマジェットを用いる材料プロセスにおいてプロセスの高品質化を図るには、プロセス進行中のプラズマの制御が不可欠でありプラズマ基礎量を精度よく測定する必要がある。熱容量の大きいプラズマジェットの計測には、低温プラズマで広く用いられているプローブ計測法（測定値は局所値である）を適用することは困難である。従って、通常はプラズマからの発光を利用した分光法（測定量は一般に積分量である）が用いられる。そこで、プラズマジェット内のプラズマ基礎量の径方向分布を求めるとは、従来、ジェットを軸対称と仮定して、測定値をアーベル変換することにより求めた。Fig. 3に示した温度分布も、この方法で求めたものである。しかし、プロセス条件や粉末材料の注入方法などによりプロセス進行中のジェットは軸対称になるとは限らず、もはやアーベル変換法を用いることは出来ない。このような場合にも適用可能な計測法として、測定対象の形状に制約を持たないコンピュータトモグラフィ（CT）法がある。そこで、我々の研究室においても、このCT法が一般的なプラズマ基礎量の計測法として実用可能かどうか、温度測定、熱伝達量測定を例にとり検討した結果、ほぼ実用化の目的が得られた。

プラズマ溶射を始めとするプラズマジェットを用いるプロセスでは、プラズマジェット中に入射された粉末材料の加熱・加速過程の把握・解明が是非とも必要である[1]。測定された温度場、速度場を用いて単一粒子の温度・速度を計算によって求め、粒子の加熱・加速過程の粒径依存性や雰囲気圧力依存性を知ることが出来る。従って、これらを実験的、理論的に検討するためにも、精度良くプラズマパラメータを計測することが必要である。なお、熱プラズマ中を飛行する粒子の速度・温度計測法として光パルス解析法[3, 4]が提案され、最近、プラズマ溶射粒子の粒子パラメータと皮膜特性の相関を解明する試みがなされている[5, 6]。

### 3. 3 熱プラズマを用いた高品質材料プロセスを目指して

減圧熱プラズマを用いた材料プロセスの例は多種多様にわたっているが、具体例として、著者らが検討を進めている課題（即ち、ダイヤモンド合成、熱電変換材料開発、高品質皮膜生成）を紹介する。

#### 3. 3. 1 ダイヤモンド膜の高速合成

ダイヤモンドは、熱伝導の良さ、硬度、絶縁性などの優れた特性から、切削工具や半導体などの放熱材などに利用され、現在その合成法が盛んに研究されている。本研究ではプラズマジェットを減圧下で制御することにより、高い成膜速度を維持したまま膜の面積化、均一化を実現することを目的として、反応容器圧力がダイヤモンド膜合成にどのような影響を与えるかについて検討した[7, 8]。

作動ガス（プラズマガスでFig. 1のGas inletより送給する）にはアルゴン（Ar）、材料ガス（Fig. 1のFeed ringに設けたMaterial gas inletより送給する）にはメタン（CH<sub>4</sub>）・水素（H<sub>2</sub>）の混合ガス、基板にはモリブデン（Mo）又はシリコン（Si）を用いた。得られた物質は、SEM（走査型電子顕微鏡）、X線回折装置、ラマン分光装置、表面粗さ計などを用いて解析した。

成膜時間20分、 $W_j = 3 \text{ kW}$ 、 $Q(\text{Ar}) = 20 \text{ l/min}$ 、CH<sub>4</sub>流量 $Q_f(\text{CH}_4) = 0.15 \text{ l/min}$ 、H<sub>2</sub>流量 $Q_f(\text{H}_2) = 5 \text{ l/min}$ で一定とし、成膜実験を行った。Fig. 5にダイヤモンド合成の容器圧力依存性を示す。これは析出膜をSEMで観察したものであるが、左側が表面で右側が断面の様子を表している。膜を形成する粒子の直径は圧力に強く依存し、減圧することにより粒径は小さくなり緻密な膜形成となることがわかる。この傾向は核発生数が圧力に依存する結果と考えられる。この点はダイヤモンド膜の合成機構に深く関わる内容であり、合成に必要な粒子種とされるCH<sub>3</sub>、CH、Hの挙動を示す分光測定の結果と関連づけて今後検討する予定である。

Fig. 6に、シリコン基板上に合成された膜のX線回折図とラマンスペクトルの結果を示す。これらの結果より、電極物質等の混入が無く、またアモルファスカーボンのような不純物を含まない高品質で結晶性の良いダイヤモンド膜が合成されている事がわかる。さらに、Fig. 7に膜厚の径方向分布を示す。減圧により膜厚（成膜速度）はやや減少するものの、成膜面積の拡大、均一性の良い成膜が実現されていることが分かる。この実験を通して、プラズマジェットの形状制御とプロセス制御との相関を議論することも可能となった。

ところで減圧することで、アモルファスカーボン、グラファイトの析出が見られ、ダイヤモンド膜の膜質低下が観測された例もある。そこで、炭素のエッチング効果が大きい酸素を材料ガスに添加することで品質の向上を図った。その結果をFig. 8に示す。酸素を添加することで、アモルファスカーボンやグラファイト等を示すピークが見られなくなる一方で、ダイヤモンド構造を示す $1333\text{ cm}^{-1}$ のみに鋭いピークが観測される。これにより、高品質で大面積の膜の作製が可能になった[9]。

以上の結果を含め本研究を総合すると、ダイヤモンド合成においては、容器圧力、FRから基板表面までの距離、基板温度、材料ガスの混合比、などのプロセス条件により析出物質は大きく変化することが分かった。減圧することにより成膜速度は多少低下するが、成膜面積は大幅に拡大し、膜の均一性、膜の緻密さ、膜の表面粗さなどは、減圧下での成膜が優れている。また、酸素添加による品質改善の効果が極めて大きいことも判明した。従って、減圧下ではプラズマジェットが膨張し高温領域が広がるため、高い反応速度を維持したまま、プロセスの大容量化が可能であることが分かった。現在直径 $5\text{ cm}$ の基板全面にダイヤモンド膜を合成させることに成功している。

### 3. 3. 2 高温熱電変換材料用のニューセラミックス合成

アルカリ金属熱電変換器 (Alkali Metal Thermo-Electric Converter : AMTEC) はNaイオン導電性の $\beta$ および $\beta''$ -アルミナ固体電解質を使用した直接熱電変換器である。Fig. 9にAMTECの概念図を示す。高効率、高出力密度、外熱式のためさまざまな熱源の利用が可能、などの特長を有しており、新エネルギー技術の1つとして昨今のエネルギー問題・環境問題の観点から注目されている[10]。この方式で発電性能を高めるためには、高品質の $\beta$ および $\beta''$ -アルミナ合成とその形状制御ならびにMo多孔性薄膜電極の作製が鍵で、特に高出力化を目指す積層化する必要があり、今後は平板状 $\beta''$ -アルミナ合成が可能となる優れたプロセス技術の確立が必要である。これまでに実施した $\beta$ -アルミナ合成の結果を参考に[11, 12]、現在AMTEC用としてより優れている $\beta''$ -アルミナ合成について検討している[13, 14]。

処理材料には $\beta$ -アルミナ合成に最適であった $\alpha$ -アルミナ (平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ) 85%と $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ) 15%の混合粉末材料をベースとし、これに $\text{MgO}$ を添加する方式をとった。基板を水冷した銅製基板ホルダー上に置き、ジェットに対して垂直になるようにした。生成物質はSEM、X線回折装置などにより解析した。

$\alpha$ -アルミナと $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の混合粉末に対して、 $\text{MgO}$ の添加量を0-15%と変化して成膜 (合成) を行った合成膜のX線回折結果をFig. 10に示す。 $\text{MgO}$ の割合が10%の場合、 $\beta''$ -アルミナを示すピークの数が増え、その値も最大となる。ここで、 $\text{MgO}$ の割合を10%に固定して基板位置の最適化を行うと、 $\beta''$ -アルミナを示すピークが更に顕著となり、 $\beta''$ -アルミナ合成が大幅に改善されたことを示している (Fig. 11)。

更に粉末材料の粒径の影響、容器圧力の影響、ジェット熱出力の影響等について検討した結果、大気圧下だけでなく減圧下においても、 $\alpha$ -アルミナ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{MgO}$ の混合粉末材料を用いたプラズマジェット処理により、 $\beta''$ -アルミナの合成が可能であることを確認した。

### 3. 3. 3 減圧熱プラズマ溶射による高品質皮膜生成

プラズマ溶射法は有効な材料開発技術・表面改質技術として注目されている。著者らはその一環として、耐熱性、耐摩耗性に優れた傾斜機能材料の合成を目的に基礎研究を進めており、減圧下での高温・高速・大容量のプラズマジェットを利用して、緻密で均一な皮膜の形成について検討中である[15]。

粉末処理材料として $\text{Al}_2\text{O}_3$  (平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径分布 $10-44\text{ }\mu\text{m}$ 、融点 $2040^\circ\text{C}$ ) を用い、 $W_j=4\text{ kW}$ 、 $P_t=760\text{ Torr}$ 、 $100\text{ Torr}$ にて成膜実験 (成膜時間は3分) を行った。得られた皮膜断面のSEM写真から、減圧下でのプラズマジェット溶射皮膜は大気圧下の場合と比較して気孔率の低い緻密な膜であることが判明した。また、ピッカー硬度も減圧下での膜のほうが高く、硬い膜であることが予想される。

現在までに得られている結果を総合すると、減圧下での成膜が優れていることになる。このような特長は、Figs. 2-4に示したように減圧下ではジェットの高温領域が著しく拡大し (下流域まで高温領域がのびている)、流速も高速となるため、注入された粉末材料はノズル内の高温領域で溶融されノズル出口より十分離れた下流位置まで溶融状態が維持され、更に高速で基板に衝突するためと考えられる。今後は、これら溶射膜とプラズマ流の

パラメータ測定、粒子温度の測定結果とを関連づけた物理的な機構解明を進める必要がある [5、6]。

### 3. 4 おわりに

減圧熱プラズマを高品質材料プロセスに応用する目的で行っている基礎研究の一端を紹介してきた。これまでの結果を基にして、今後も、①安定で制御性の良い大容量熱プラズマ源の試作とプロセス進行中のプラズマ基礎量の精密測定の実施、②材料プロセスの実施（大面積ダイヤモンド膜の高速合成、AMTEC用の $\beta$ ”-アルミナ合成、高品質傾斜構造皮膜の生成等）、③前項に掲げた材料プロセスの最適化と生成物質の性能評価、等を目標とした研究を進めることが重要である。

本稿執筆にあたり、図面の整理・作成に関して共同研究者である崎山智司氏に御援助いただいた。ここに感謝の意を表す。

### 参考文献

- [1] 福政 修、崎山智司：電気学会論文誌A 112, 269(1992).
- [2] S. Sakiyama, T. Hirabaru and O. Fukumasa : Rev. Sci. Instrum. 63, 2408(1992).
- [3] T. Sakuta and M. I. Boulos : Rev. Sci. Instrum. 59, 290(1988).
- [4] 作田忠裕、M. I. Boulos : 電気学会論文誌A 108, 389(1988).
- [5] 吉田豊信：プラズマ材料科学第153委員会、第29回研究会資料(1995), p. 1.
- [6] 作田忠裕：同上、p. 6.
- [7] S. Sakiyama, O. Fukumasa and K. Aoki : Jpn. J. Appl. Phys. 33, 4409(1994).
- [8] S. Sakiyama, O. Fukumasa, K. Aoki, T. Murakami and H. Arashi : Proc. 4th Int. Conf. on New Diamond Science and Technology (MYU, Tokyo 1994), p. 81.
- [9] O. Fukumasa, S. Sakiyama and T. Murakami : in preparation
- [10] 増田俊久：セラミックス 25, 609(1990).
- [11] O. Fukumasa, S. Sakiyama, Y. Sakurai and K. Aoki : Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics (Yokohama 1993), p. 256.
- [12] O. Fukumasa, S. Sakiyama and Y. Sakurai : Symp. Proc. on Plasma Science for Materials 7, 169(1994).
- [13] O. Fukumasa, S. Sakiyama and A. Nishida : Proc. 12th Symp. on Plasma Processing (Sendai 1995), p. 549.
- [14] O. Fukumasa, S. Sakiyama, Y. Shirai and K. Hatano : in preparation
- [15] 崎山智司、福政 修、白井義孝：日本物理学会1995年秋の分科会、29pYC11.

## 図の説明

Fig. 1. Schematic diagram of the plasma jet reactor system.

Fig. 2. Variations of the plasma jet form for three different vessel pressures Pt. Experimental conditions are as follows : Jet power  $W_j = 3$  kW and plasma gas (Ar) flow rate  $Q(\text{Ar}) = 20$  l/min.

Fig. 3. Two-dimensional temperature fields of the plasma jet for two different pressures : (a)  $P_t = 760$ Torr and (b) 100Torr.

Fig. 4. Two-dimensional velocity fields of the plasma jet for two different pressures : (a)  $P_t = 760$ Torr and (b) 100Torr.

Fig. 5. SEM photographs of the diamond films prepared at three different pressures. Experimental conditions are as follows :  $W_j = 3$  kW,  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 3$  %, substrate temperature  $T_s = 1050 \pm 50$  °C and deposition time is 20 min.

Fig. 6. Characterization of the diamond film prepared on the silicon substrate : (a) X-ray diffraction pattern and (b) Raman spectrum.

Fig. 7. Thickness of the films as a function of vessel pressure.

Fig. 8. Effects of oxygen injection on preparation of diamond films.

Fig. 9. Schematic diagram of AMTEC operation.

Fig. 10. Effect of adding MgO on preparation of  $\beta''$ -alumina

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the films synthesized with MgO as a function of the distance L from the feed ring exit.

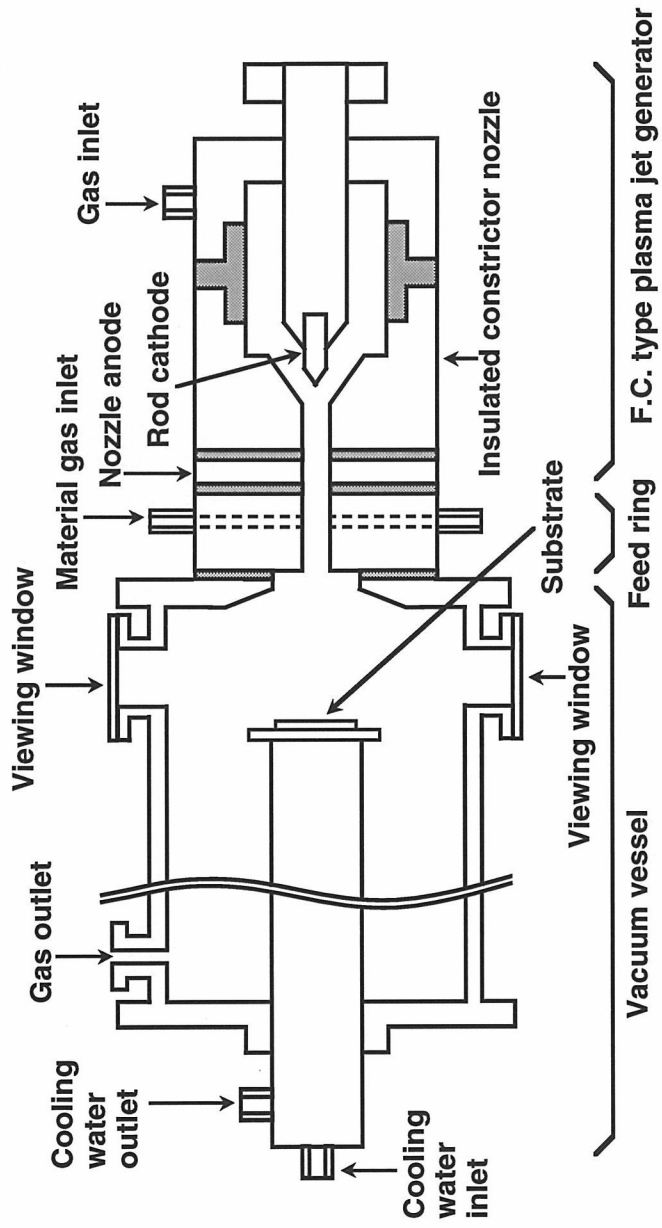
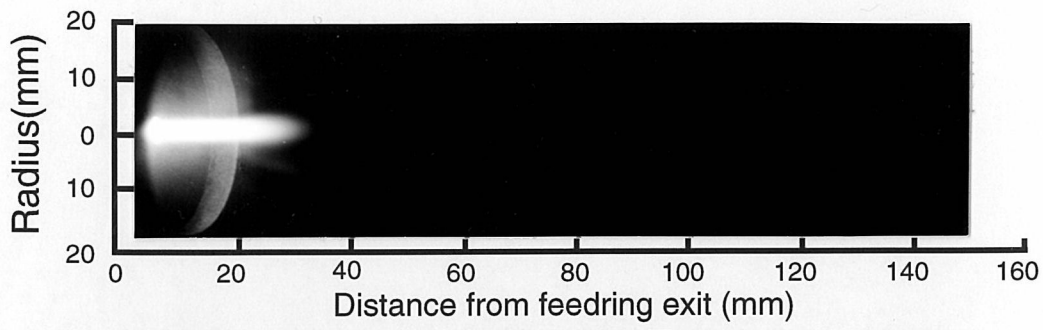


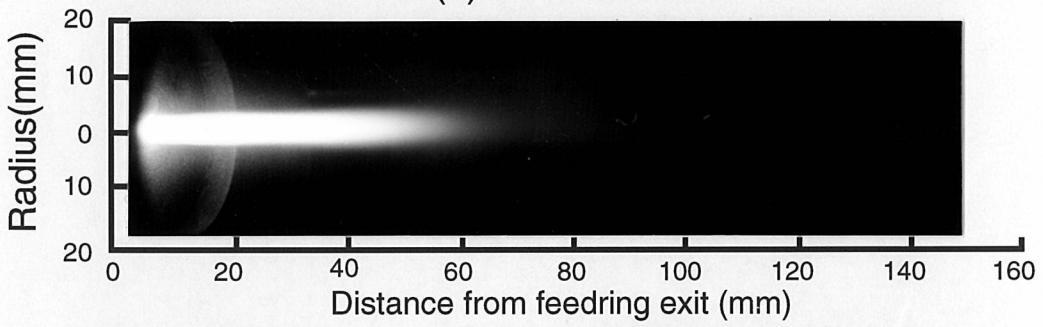
Fig.1 福政

8

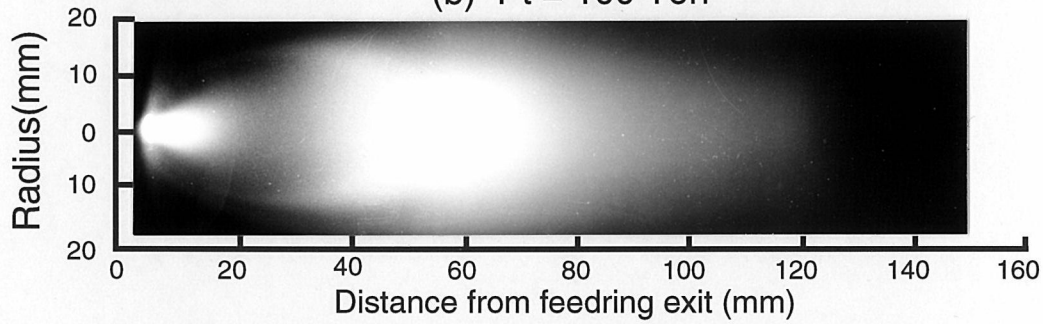
47%



(a) Pt = 760 Torr



(b) Pt = 100 Torr



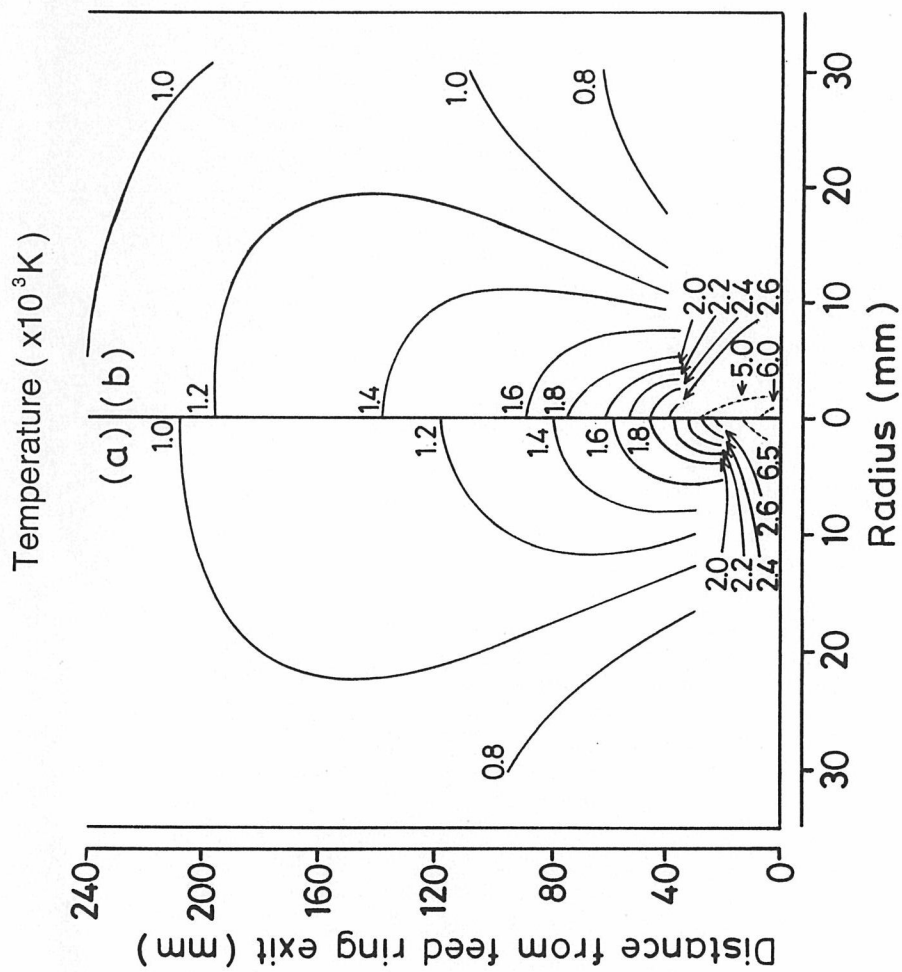
(c) Pt = 3 Torr

Fig. 2 福政

55%

6

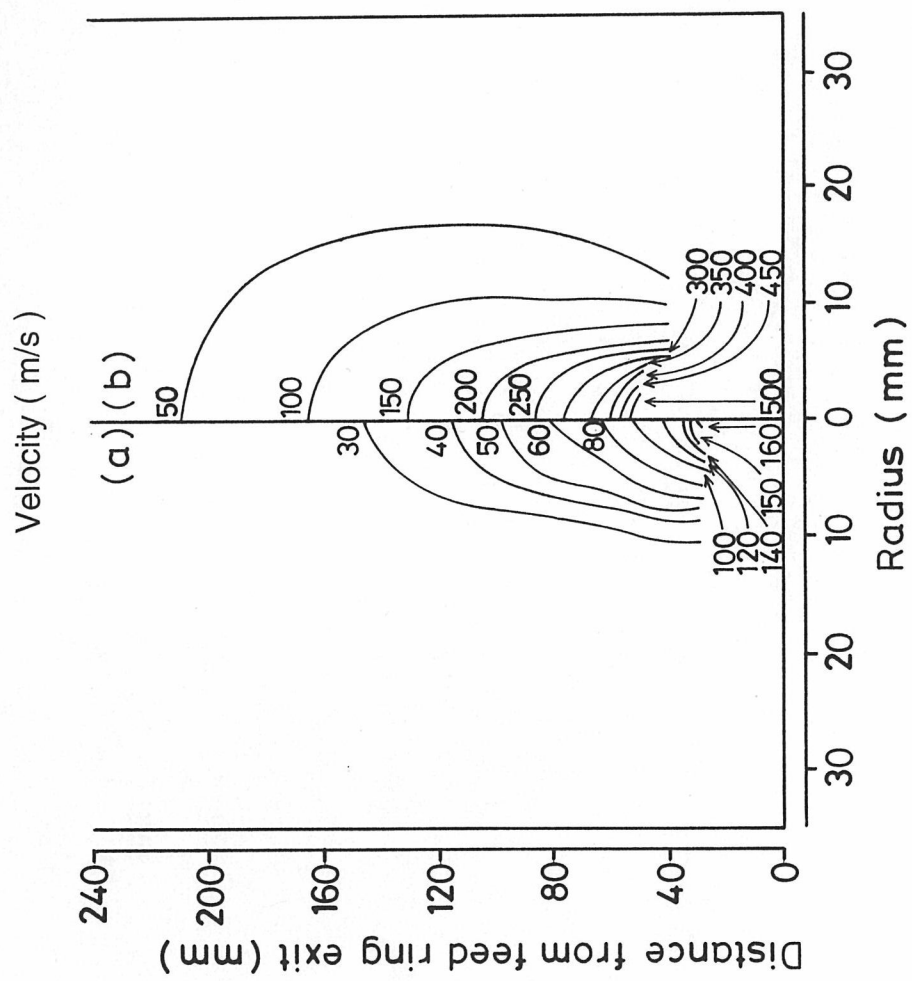




6

60%

Fig.3 福政



⑥ 60%

Fig. 4 福政

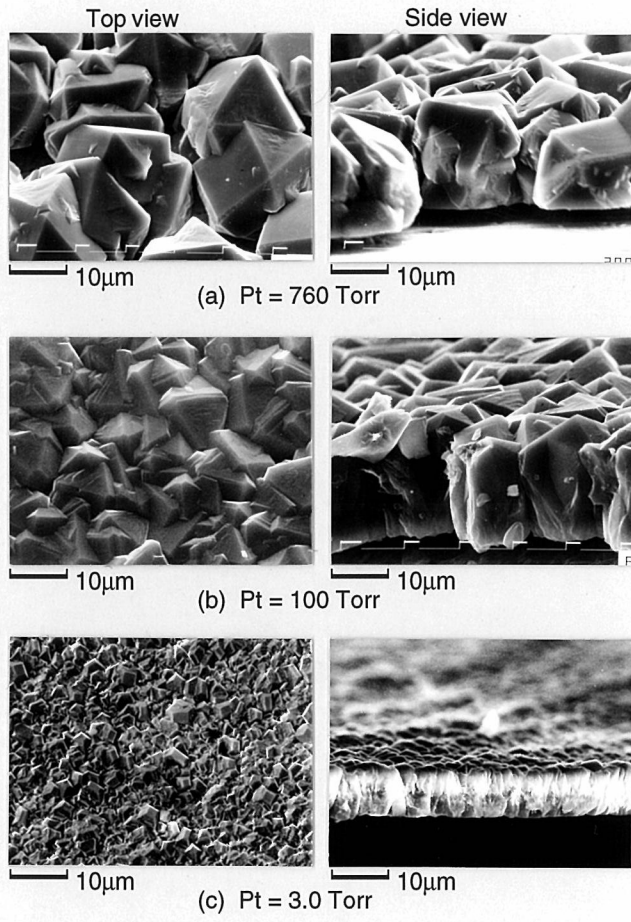
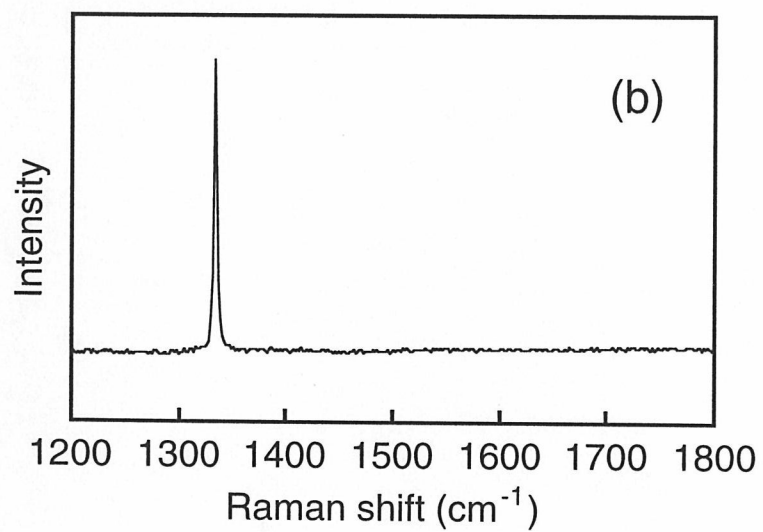
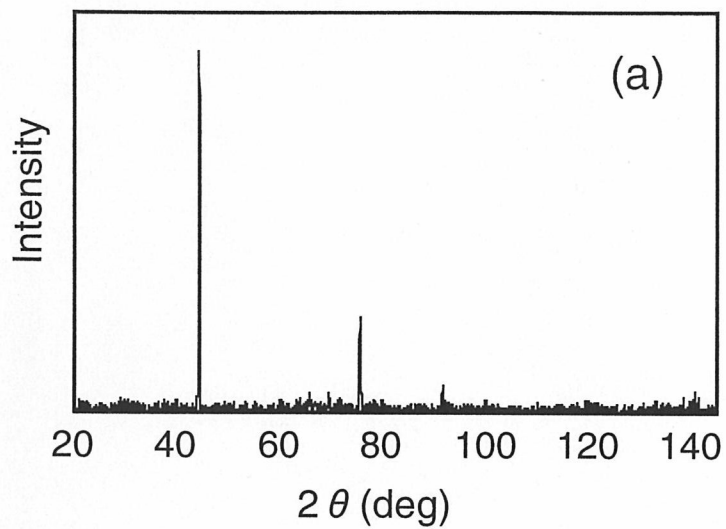


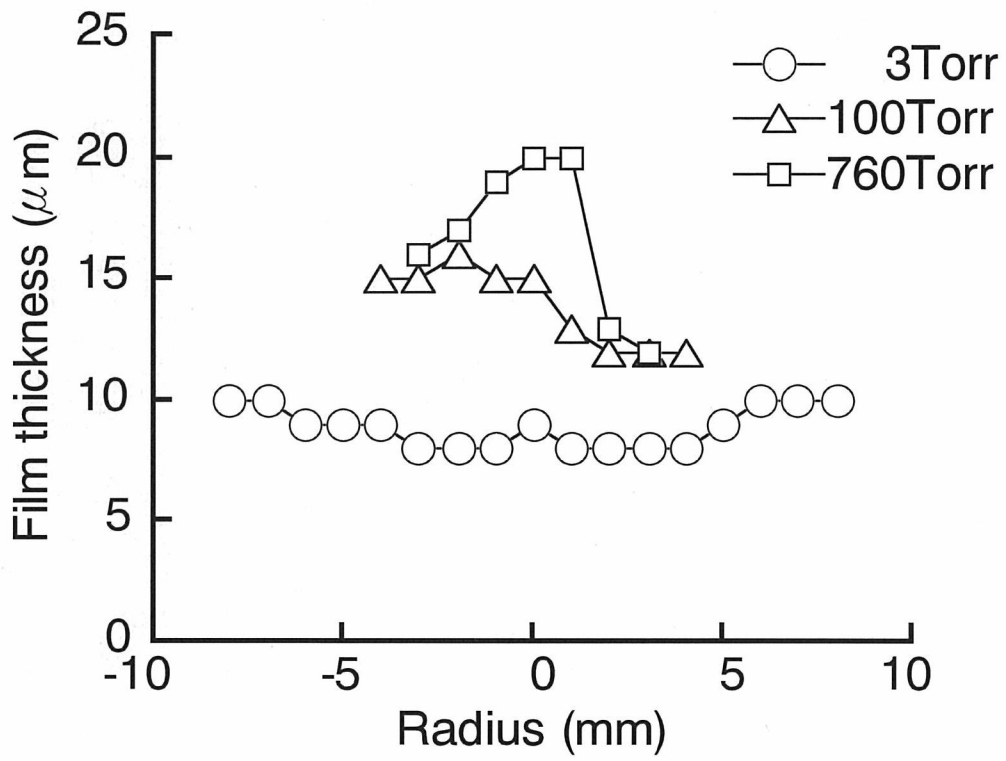
Fig. 5 福政 6

86%



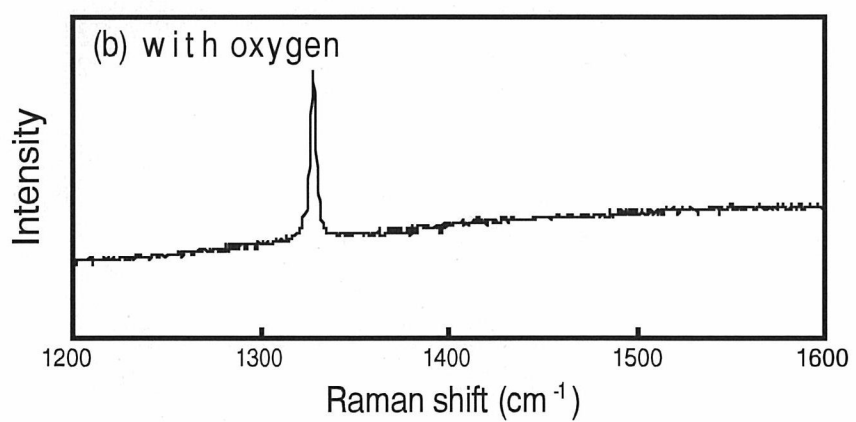
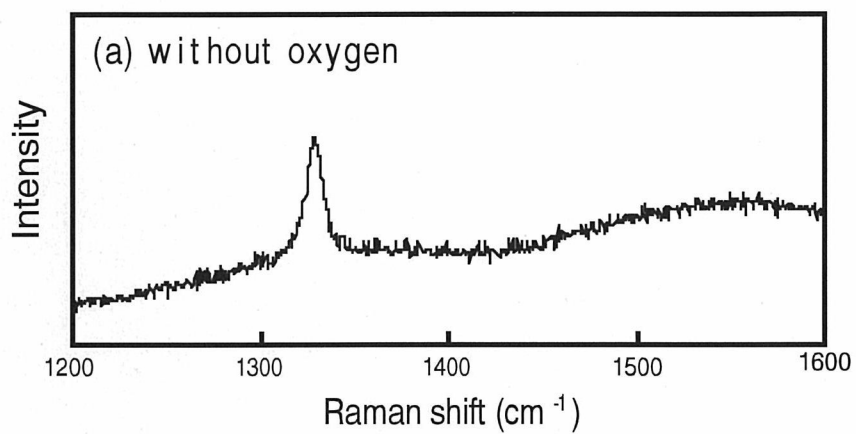
⑥

Fig. 6 福政 75%



6

Fig. 7 福政 58%



6

Fig. 8 福政  
69%

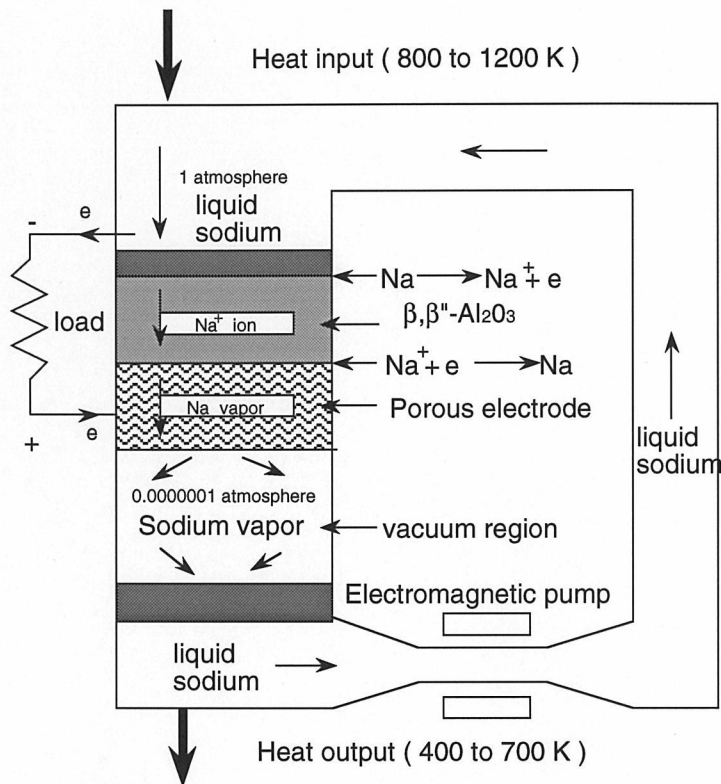


Fig. 9 福政

79%

(6)

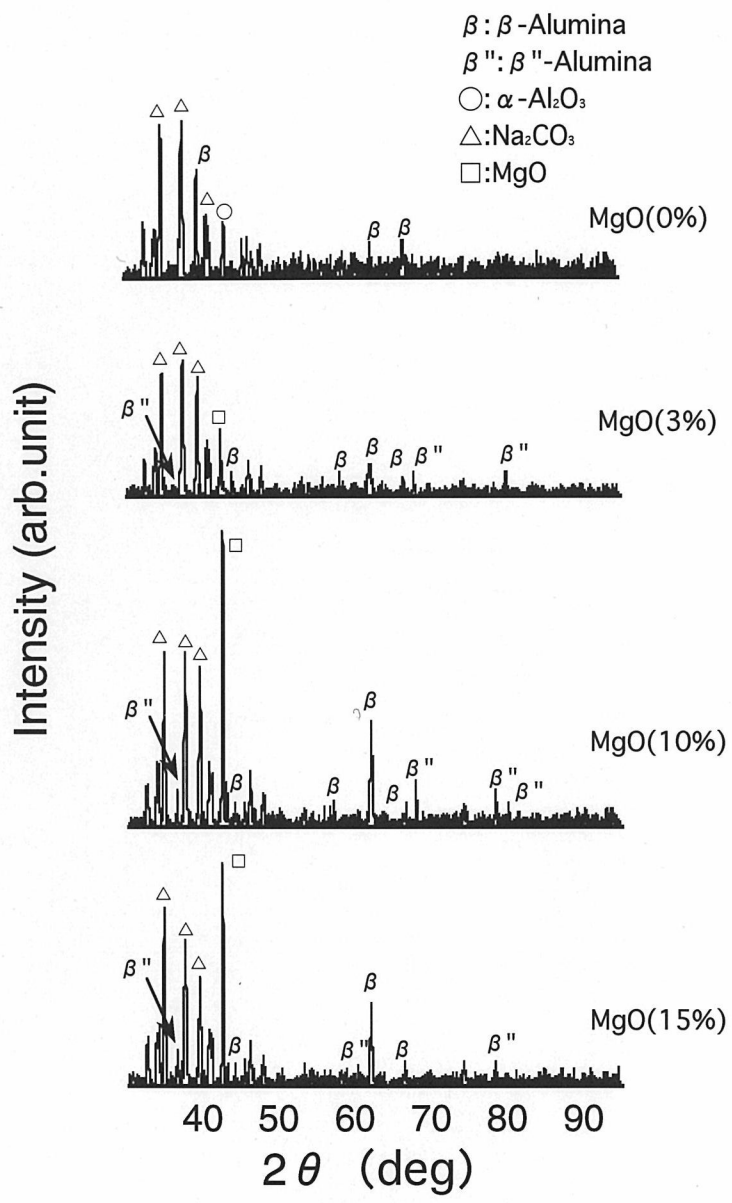


Fig. 10 福政

78%

6

75%



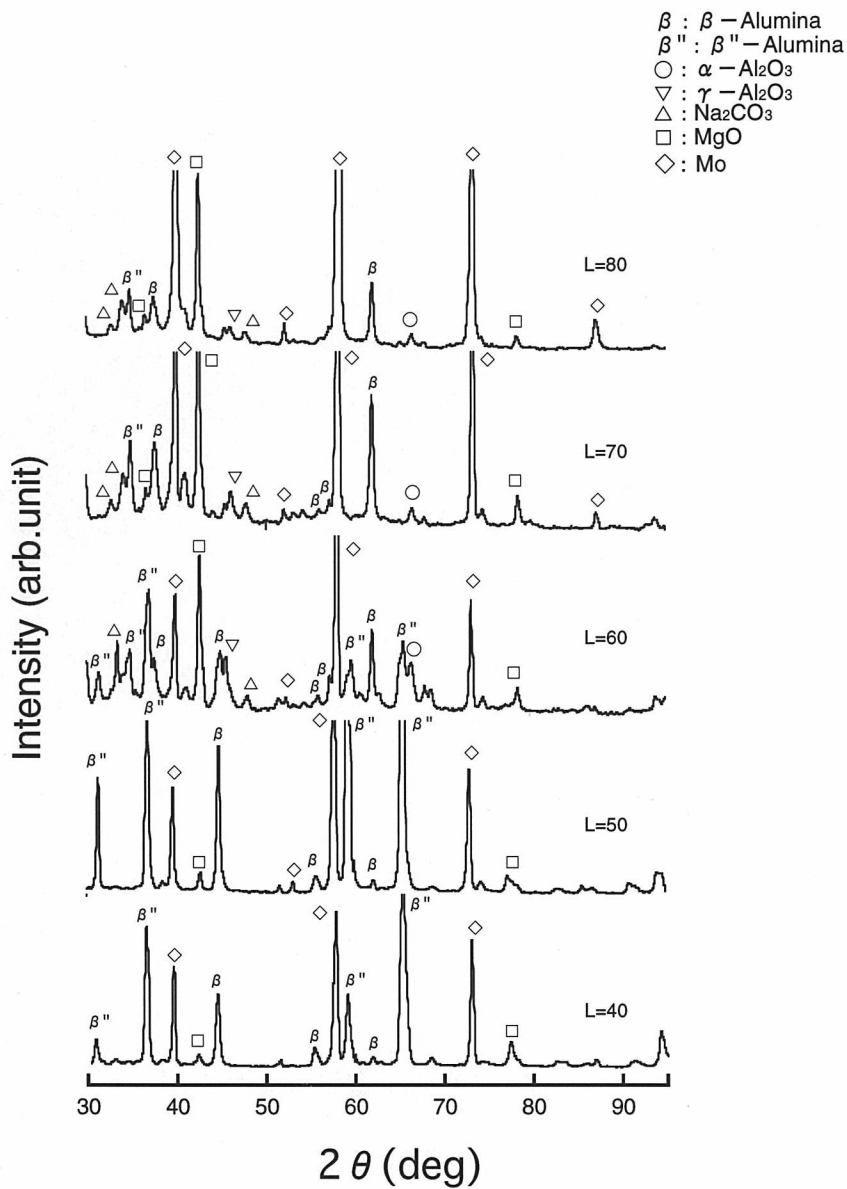


Fig. 11 福政

70%

6