

熱プラズマを用いた材料プロセスの新しい展開

福政 修

高温・高速・高活性な熱プラズマ流であるプラズマジェットを取り上げ、その材料プロセスへの応用について述べる。まず広い圧力範囲にわたって安定なプラズマジェットの生成・制御法を紹介する。次にプラズマジェットを減圧下で用いた材料プロセスとしてダイヤモンド膜の高速合成、ニューセラミックス合成、傾斜構造膜の作製を紹介し、その基本的な考え方を述べる。

Keywords :

Plasma jet, thermal plasma processing, computer tomography, low-pressure plasma spraying, diamond synthesis, thermo-electric materials, β "-alumina, functionally graded materials

山口大学工学部電気電子工学科 〒755 宇部市常盤台2557

Recent progress in thermal plasma processing for materials, Osamu FUKUMASA.

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University
(Tokiwadai, Ube 755)

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¹⁾。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 (10^{-2} Torr 以下) で用いられる低温プラズマ (一部の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度以上と高く、重いイオンの温度や大部分を占める中性の原子・分子のガス温度は室温程度と低く非平衡プラズマとも呼ばれる) と大気圧近傍で用いられる熱プラズマ (粒子間の運動エネルギー交換の衝突頻度が圧力と共に高くなるため、イオン・中性粒子の温度が高い電子温度に近づき局所的にほぼ等しくなり平衡プラズマとも呼ばれる) 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の材料処理が可能となる利点を持つが大面積・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²⁾。著者もプラズマジェットを用いた材料プロセスに関

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、ニューセラミックス合成について研究している³⁾。その狙いは、数 Torr 程度の中間圧力下でプラズマジェットを動作させ、プロセス媒体として新しいプラズマ状態を利用した高品質プロセスを行うこと、熱プラズマ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。

本稿では、安定な大容量熱プラズマ源の開発およびその材料プロセスへの応用に関して、私共の研究室で得られた成果を示しつつ、全体として、高品質熱プラズマ材料プロセスの一端を紹介したい。

2. 安定な熱プラズマの生成と制御

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、私共は強制伸長拘束型プラズマジェット発生器の前段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⁴⁾、その基礎特性を含め検討を進めてきた^{5,6)}。図1に装置の概略を示す。強制伸長拘束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）を持つ点が通常型（陰極とノズル陽極とで構成される）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。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、安定で熱出力の高いプラズマジェットを発生できる^{5,6)}。

プロセスを行う場合のプラズマ流への粉末(ガス)材料の供給にはアーク放電領域に直接供給する方法とノズル陽極から吹き出したプラズマジェットの領域に供給する方法の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る。また後者の場合は、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を陽極と電氣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送給する方法を採用した。

これまでの調査・検討により、本装置は、

- 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、大気圧から低圧(排気装置の制約で確認したのは0.1 Torr)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、

等の材料プロセスにとって大変好都合な特性を発揮することがわかってきた^{5,6)}。

2.2 プラズマジェット形状のガス圧依存性

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、図2にジェット出力 $W_j = 3 \text{ kW}$ 、プラズマガス流量 $Q(\text{Ar}) = 20 \text{ l/min}$ 一定で、容器圧力 $P_r = 760, 100, 3 \text{ Torr}$ でのプラズマジェット形状を示す。ダイヤモンド合成時のものであり H_2 と少量の CH_4 とが混合されたジェットである(H_2 と CH_4 の流量はそれぞれ 5 l/min 、 0.15 l/min)。ここでジェット出力とは、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。特に 10 Torr 前後での変化が著しい。またジェットの温度分布、流速分布の測定結果から、これらプラズマジェットの重要なパラメータがジェット形状の変化に対応して拡大してい

ることを確認し、 P_1 が熱プラズマの制御ひいてはプロセス制御の重要なパラメータであることが分かった⁵⁾。

ところで、材料プロセスの高品質化を図るにはプロセス進行中のジェット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。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とは限らず、測定対象の形状に制約されない計測法の確立が望まれる。このような場合にも適用可能な計測法の1つにコンピュータトモグラフィ(CT: computer tomography)法がある。私共も、このCT法が全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検討し、ほぼ実用化の目処を得た⁷⁾。

3. 熱プラズマを用いた高品質材料プロセス

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用いることにより、高い成膜速度を維持したまま膜の大面積化、均一化を実現することを目的に、プロセス条件がダイヤモンド合成に与える影響を検討した^{8,9)}。

作動ガス（プラズマガスで図1の作動ガス入口より送給する）にはアルゴン（Ar）、材料ガス（図1のフィードリングに設けた材料注入口より送給する）にはメタン（CH₄）と水素（H₂）の混合ガス、基板にはモリブデン（Mo）またはシリコン（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_4 流量 $Q_f(\text{CH}_4) = 0.15 \text{ l/min}$ 、 H_2 流量 $Q_f(\text{H}_2) = 5 \text{ l/min}$ で一定とし、成膜実験を行った。図3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、減圧するほど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。

図4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ことがわかる。さらに、膜厚の径方向分布測定から、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していることが

分かった。また、最適化しているわけではないが、成膜速度として平均 $1 \mu\text{m}/\text{min}$ が容易に得られる。

ところで、ダイヤモンドの気相成長機構についても多くの研究があり、原子状水素Hの寄与が大きいことが指摘されている¹⁰⁾。私共もプロセス条件ならびにプラズマ中の発光スペクトルと析出ダイヤモンド膜との関係を調べ、ダイヤモンド合成機構の解明も試みている¹¹⁾。

メタンと水素のガス流量比 $Q_R(\text{CH}_4/\text{H}_2)$ をパラメータとして基板中心付近に析出する膜のSEM写真とそのラマンスペクトルを図5に示す。析出膜は3種類に分類できる。 $Q_R(\text{CH}_4/\text{H}_2)$ の値が大きくなるに従って、不純物を殆ど含まないダイヤモンド膜(Type A)、(100)面を多く含むダイヤモンド膜(Type B)、ダイヤモンドでない膜(Type C)が順に析出する^{8, 9)}。

図6は図5の3種類の膜が合成される条件下での発光スペクトル中のCHスペクトル(431.4 nm)と H_α スペクトル(656.3 nm)との線強度比 $I_R(\text{CH}/H_\alpha)$ の径方向分布である。 $Q_R(\text{CH}_4/\text{H}_2)$ が増加するに従って、また基板外周部に向かうに従って $I_R(\text{CH}/H_\alpha)$ が増加する。この時析出するダイヤモンド膜の半径は $Q_R(\text{CH}_4/\text{H}_2) = 3$ および6% に対して、それぞれ約8および4.5 mmとなる。これを $I_R(\text{CH}/H_\alpha)$ の分布の結果と比較すると、 $I_R(\text{CH}/H_\alpha)$ の値がある小さな一定値に保たれている領域でダイヤモン

ド膜が合成され、かつ、 $I_R(\text{CH}/\text{H}\alpha)$ の一定値が（下限があるかどうかの同定はまだできていないが）小さいほど不純物の少ないダイヤモンドとなることが分かる。これらの結果は、Hの関与がダイヤモンド合成に不可欠であることを示すと共に、 $I_R(\text{CH}/\text{H}\alpha)$ がダイヤモンド合成のモニター量となりうることを示している¹¹⁾。

以上の結果を総合すると、ダイヤモンド合成は、 P_t 、FRから基板表面までの距離 L 、基板温度 T_s 、ガス流量比 $Q_R(\text{CH}_4/\text{H}_2)$ などのプロセス条件に強く依存する。減圧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、膜の一様性、膜の緻密さおよび膜の表面粗さなども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³⁾やHの効果が極めて大きいことも判明した。いずれにせよ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5cm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。

3.2 ニューセラミックス合成への応用

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 β および β'' -アルミナ固体電解質を用いた直接熱電変換器である。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、などの特長を持つため、新エネルギー

一技術の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^{1,2)}。高出力化には積層構造にする必要があり、今後は平板状 β'' -アルミナ合成が可能となる優れたプロセス技術の開発が不可欠である。

私共は、減圧熱プラズマプロセスの利点を生かし、高い発電性能が得られる高電気伝導度、低熱伝導度を持つ平板状の β'' -アルミナ合成、更に β'' -アルミナ厚膜—低抵抗率のMo気孔電極の一貫作製を目指している。処理材料には、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、 α -アルミナ、酸化マグネシウム(MgO)の混合粉末を用いた。

β'' -アルミナ合成の第一段階として β -アルミナ合成に最適であった α -アルミナ85%と Na_2CO_3 15%の混合粉末材料を基準とし^{13,14)}、これに MgO を10~15%添加した。いずれの P_1 においても、 β'' -アルミナはジェット上流側の約1700℃以上の高温領域で合成されやすいことが分かった¹⁵⁾。そこで、ジェット温度の効果をみるために W_j を3kWと6kWで成膜を行った(成膜時間5分)。そのX線回折結果を図7(a),(b)に示す(この時の α -アルミナ、 Na_2CO_3 、 MgO の混合比率は77:14:9%)。 W_j を増加すると β および β'' -アルミナを示すピーク数が増加し、膜質が改善されていることが分かる。

高温領域で合成を行う場合、 Na_2CO_3 の融点(852℃)が α -アルミナの融点(2040℃)に比較して低いため、反

応に寄与するNa量が減少していると考えられる。そこで、 Na_2CO_3 の混合比を変化し成膜を行った。 Na_2CO_3 が18%での結果を図7(c)に示す。 Na_2CO_3 の混合比を増加させることで β'' -アルミナを示すピークの強度が増し、膜中で β'' -アルミナが占める割合が増加したことが分かる。今後さらに粉末材料の混合比、プラズマパラメータの最適化を進め、焼結法によるものよりも性能指数の高い β'' -アルミナ実現の可能性を検討する¹⁶⁾。

3.3 制御された傾斜構造膜の作製

傾斜機能材料は、単一の材料では得ることのできなかつた複数の機能を1つの材料に持たせることができるため、種々の分野への応用が考えられる新しい概念の材料である。この傾斜機能材料の作製法の中でもプラズマ溶射法は、他の手法に比べて高融点材料の溶射が可能である、成膜速度が速い、複雑形状の被溶射体にも適用できる等の特長を持っている。その反面、多孔質で不均一な膜が形成されやすいという欠点もある。私共は、減圧熱プラズマプロセスにより、高品質な傾斜構造膜を高速で大面積に作製することを検討している^{17, 18)}。具体的にAl- Al_2O_3 傾斜構造膜の作製とその評価を行い、減圧プラズマ溶射法の傾斜構造膜作製法としての有効性を示す¹⁸⁾。

処理材料はAl粉末、Alと α - Al_2O_3 の混合粉末（混合比1:1）、 α - Al_2O_3 粉末とし、順次ジェットに送給し、

3層構造の膜を作製した。得られた膜の構造および組成は走査型電子顕微鏡、X線回折装置、機械的特性は微小硬度計、密着力試験器によって評価した。プロセス条件は、 $P_t = 760, 100 \text{ Torr}$ 、 $W_j = 6 \text{ kW}$ 、 $Q(\text{Ar}) = 40 \text{ l/min}$ 、 $L = 60 \sim 160 \text{ mm}$ である。

図8に得られた膜の断面SEM写真を示す。大気圧下および減圧下ともに3層構造の膜が作製されている。各層のX線回折結果から、膜表面から基板に向かって、Alを示すピークの強度と数が増加する事が確認されており、いずれの P_t においても得られた膜が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からAlに変化する傾斜構造であることが分かる。しかし、膜質は圧力によって異なる。大気圧下に比較して減圧下では、気孔が少なく膜を構成する粒子の直径も小さく緻密な膜となっている。従って、表面硬度も $P_t = 100 \text{ Torr}$ での値は 760 Torr の場合の約1.4倍に増加している。

このような特徴は、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熔融されノズル出口より十分離れた下流位置まで熔融状態が維持され、さらに高速で基板に衝突するためと考えられる。今後さらに、プラズマ流の温度・流速、注入粒子の温度とこれら溶射膜とを関連づけた物理的な機構解明を進める必要がある。

4. むすび

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開発、②プロセス進行中のプラズマ基礎量の精密測定、③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 β "-アルミナ合成、高品質傾斜構造皮膜の生成等）、④材料プロセスの最適化と生成物質の性能評価等を行い、高次制御熱プラズマプロセス技術の開発と実用化を目指したい。

本稿執筆にあたり、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。また、本稿で紹介した研究の一部は文部省科学研究費の補助を受けて実施されたものである。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 板谷良平：応用物理 64, 526 (1995).
- 2) (社)日本鉄鋼協会 熱プラズマプロセッシング研究会編,
「熱プラズマ材料プロセッシングの基礎と応用」(信山社サイテック,1996).
- 3) 福政 修：プラズマ・核融合学会誌 72, 236 (1996).
- 4) S.Saeki, O.Fukumasa and K.Osaki : Proc.8th Inter.Symp.Plasma
Chemistry 3, 1657(1987).
- 5) 福政、崎山：電気学会論文誌A 112, 269 (1992).
- 6) S.Sakiyama, T.Hirabaru and O.Fukumasa : Rev.Sci.Instrum. 63, 2408
(1992).
- 7) 崎山、福政、畠中：電気学会プラズマ研究会資料, EP-96-79 (1996).
- 8) S.Sakiyama, O.Fukumasa and K.Aoki: Jpn.J.Appl.Phys. 33, 4409(1994).
- 9) 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.
- 10) 西森、坂本、高桑：日本物理学会誌 52, 591 (1997).
- 11) S.Sakiyama, O.Fukumasa T.Murakami and T.Kobayashi : Jpn.J.Appl.
Phys. 36, 5003 (1997).
- 12) 増田俊久：セラミックス 25, 609 (1990).
- 13) O.Fukumasa, S.Sakiyama, Y.Sakurai and K.Aoki : *Proc.12th Int. Conf. on
Thermoelectrics* (Yokohama 1993), p.256.
- 14) O.Fukumasa, S.Sakiyama and Y.Sakurai : *Proc.Symp.on Plasma Science
for Materials 7*, 169 (1994).

- 15) O. Fukumasa, S. Sakiyama and A. Nishida : *Proc. 12th Symp. on Plasma Processing* (1995), p. 549.
- 16) O. Fukumasa, S. Sakiyama and H. Esaki : in preparation
- 17) S. Sakiyama, O. Fukumasa and Y. Shirai : *Proc. 13th Symp. on Plasma Processing* (1996), p. 263.
- 18) 安納、崎山、福政 : 電気学会プラズマ研究会資料, EP-97-40 (1997).

図の説明

図1. プラズマジェットを用いた熱プラズマプロセス装置の概要

図2. プラズマジェット形状の容器圧力依存性

図3. 合成されたダイヤモンド薄膜の容器圧力依存性：実験条件はジェット

出力 $W_j=3\text{kW}$ 、メタンと水素の混合比 $\text{CH}_4/\text{H}_2=3\%$ 、基板温度 $T_s=1050$

$\pm 50^\circ\text{C}$ 、成膜時間は20分.

図4. シリコン基板上に合成されたダイヤモンド薄膜の(a)X線回折図と(b)ラマンスペクトル

図5. ダイヤモンド合成に及ぼすメタンと水素の混合比率の影響：析出膜の

SEM写真とそのラマンスペクトル

図6. 図5に対応したプラズマジェットからの発光スペクトル強度比 $\text{CH}/\text{H}\alpha$ の

径方向分布

図7. 混合粉末材料からの β "-アルミナ合成に及ぼす W_j および混合比率の影響

図8. プラズマ溶射により生成された傾斜構造膜の断面SEM写真 (A: Al_2O_3 層

B: 混合層 C: Al層 D: 基板)

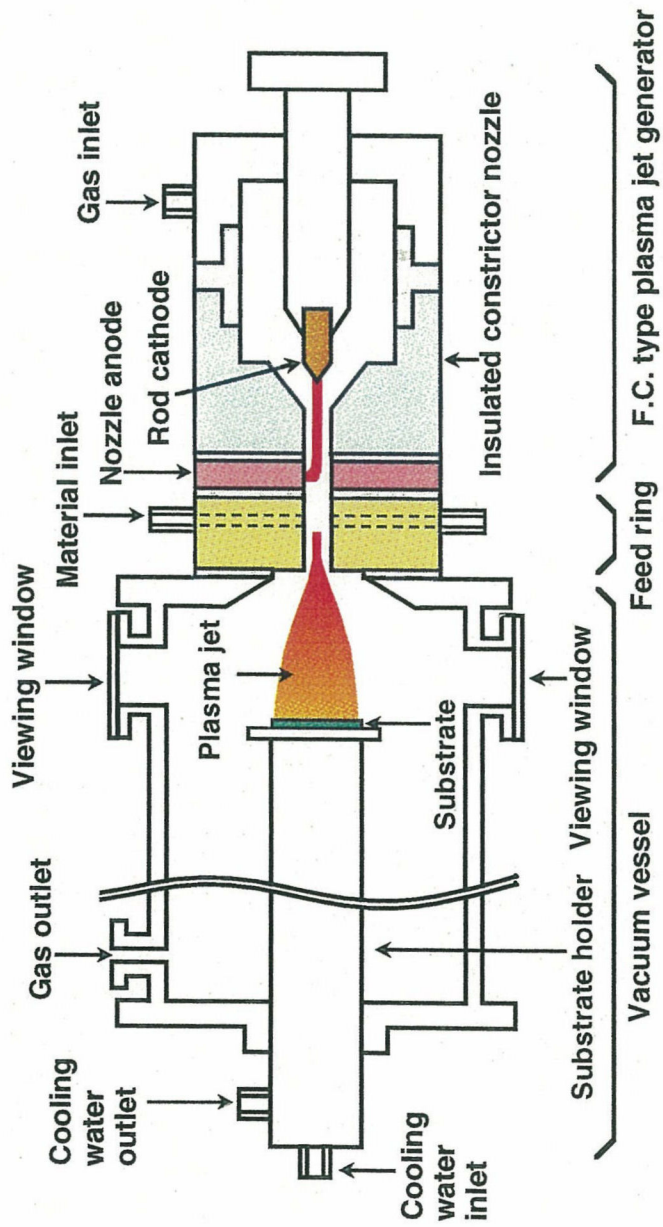
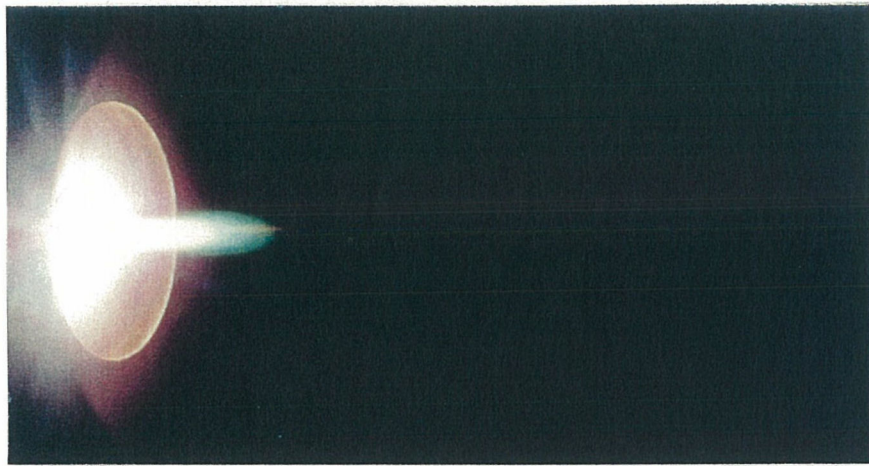
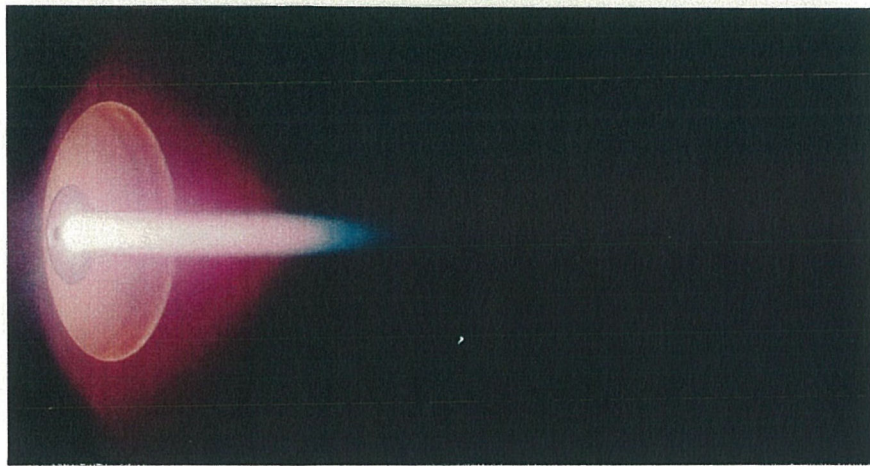


图1 福政

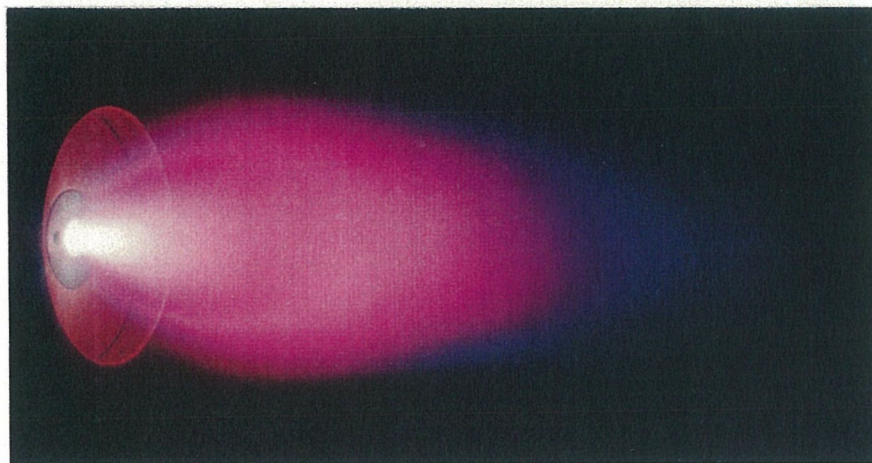
0 50 100 (mm)



(a) $P_t=760\text{Torr}$

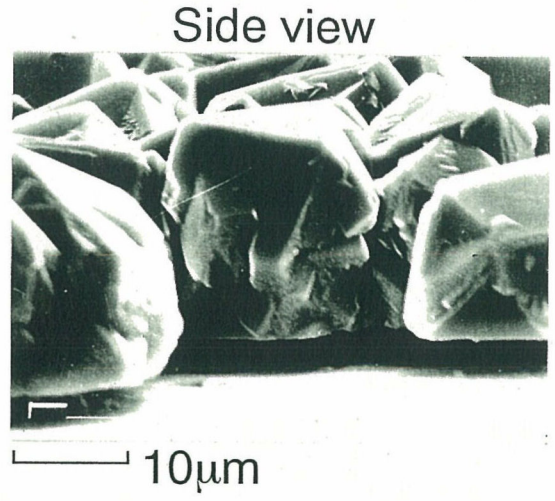
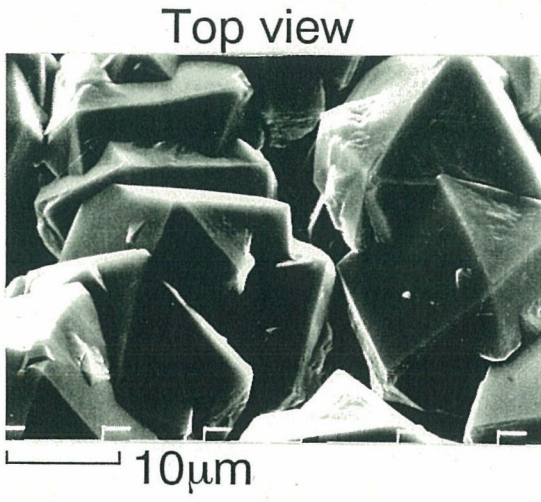


(b) $P_t=100\text{Torr}$

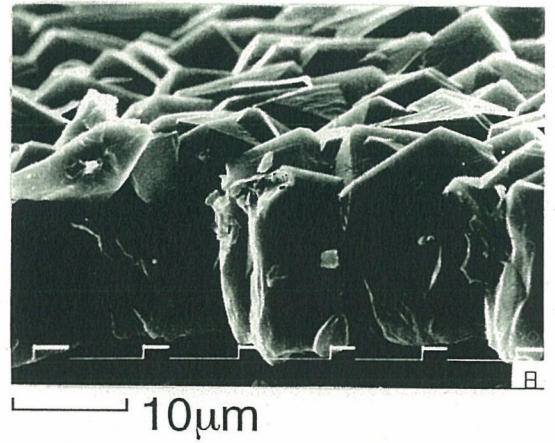
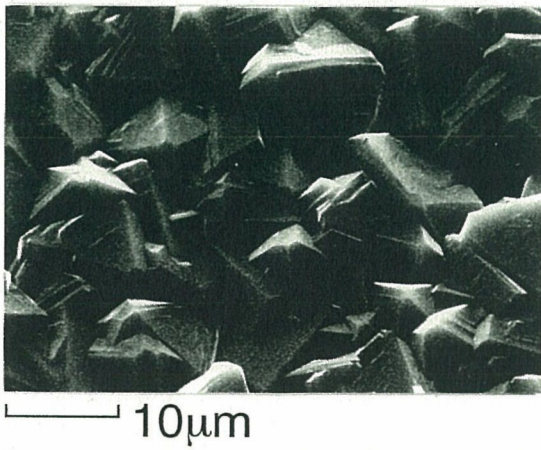


(c) $P_t=3\text{Torr}$

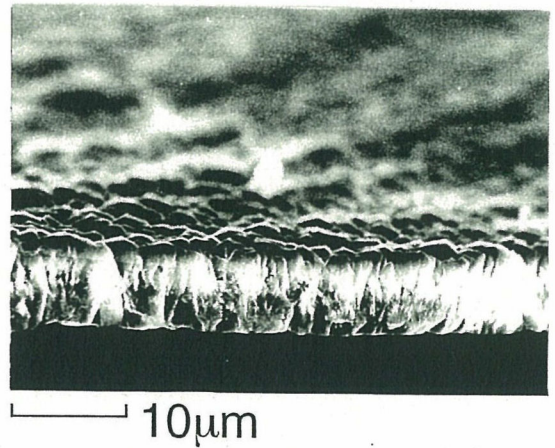
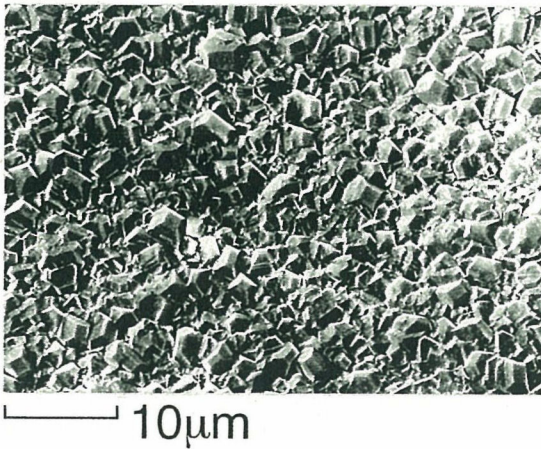
图2 福政



(a) Pt = 760 Torr



(b) Pt = 100 Torr



(c) Pt = 3 Torr

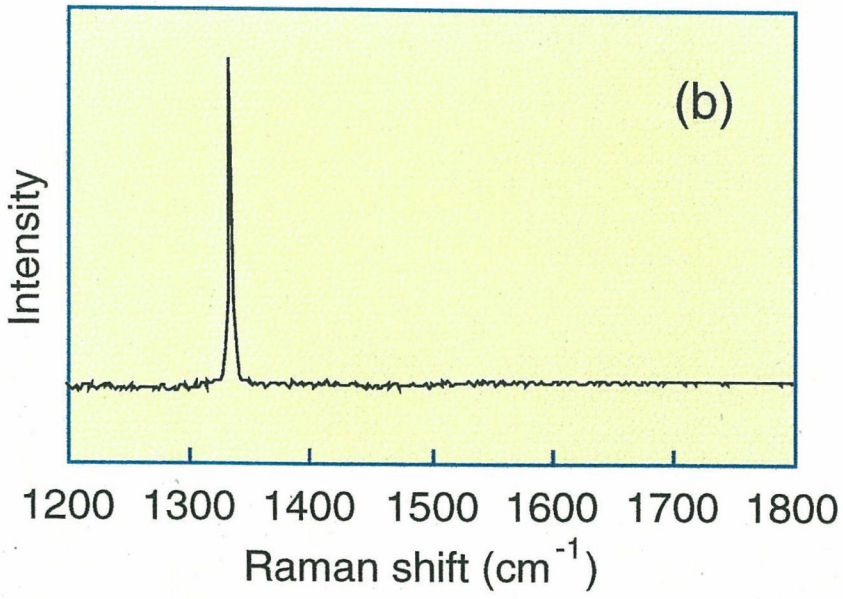
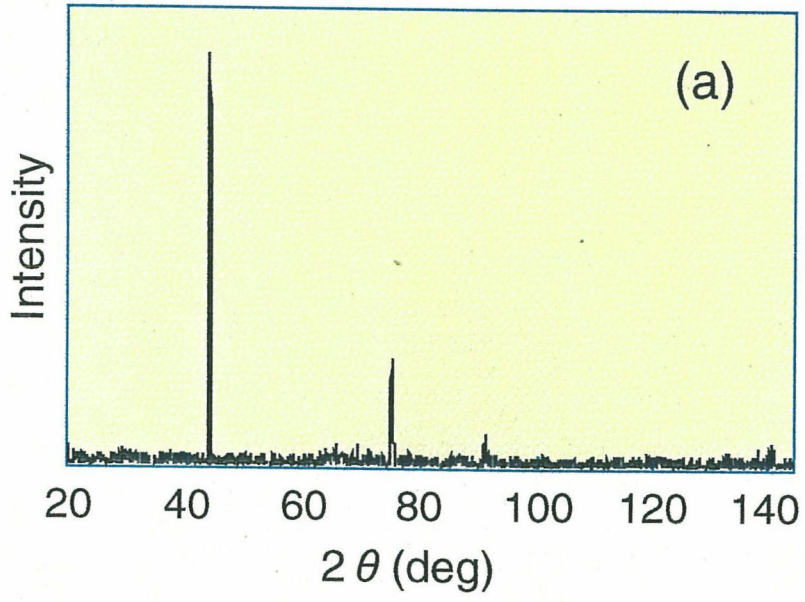
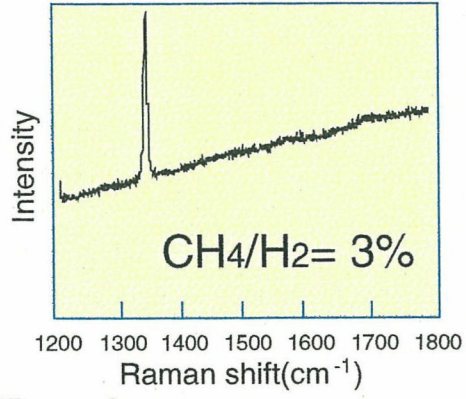
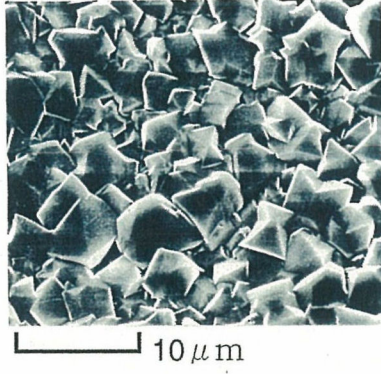
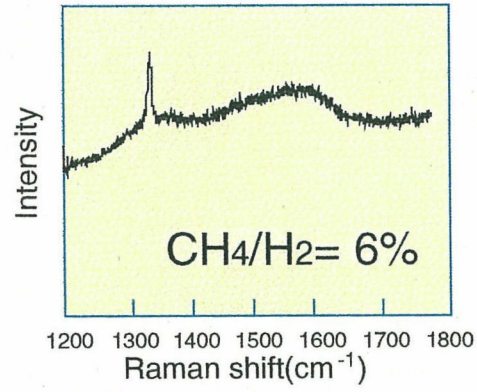
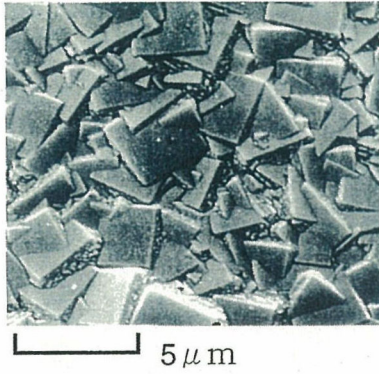


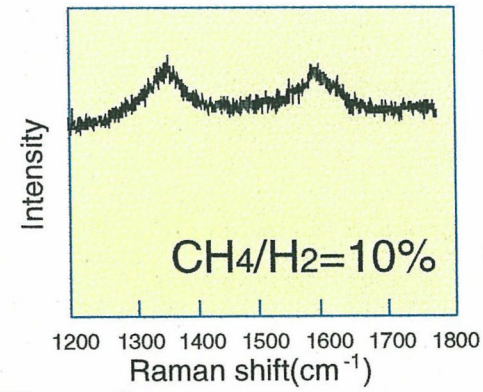
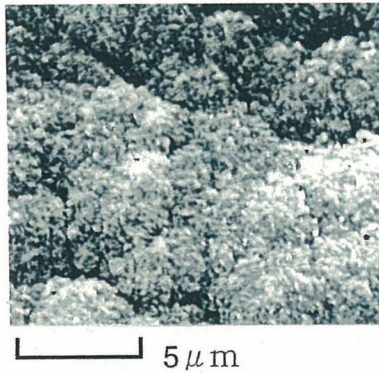
图4 福政



(a) Type A



(b) Type B



(c) Type C

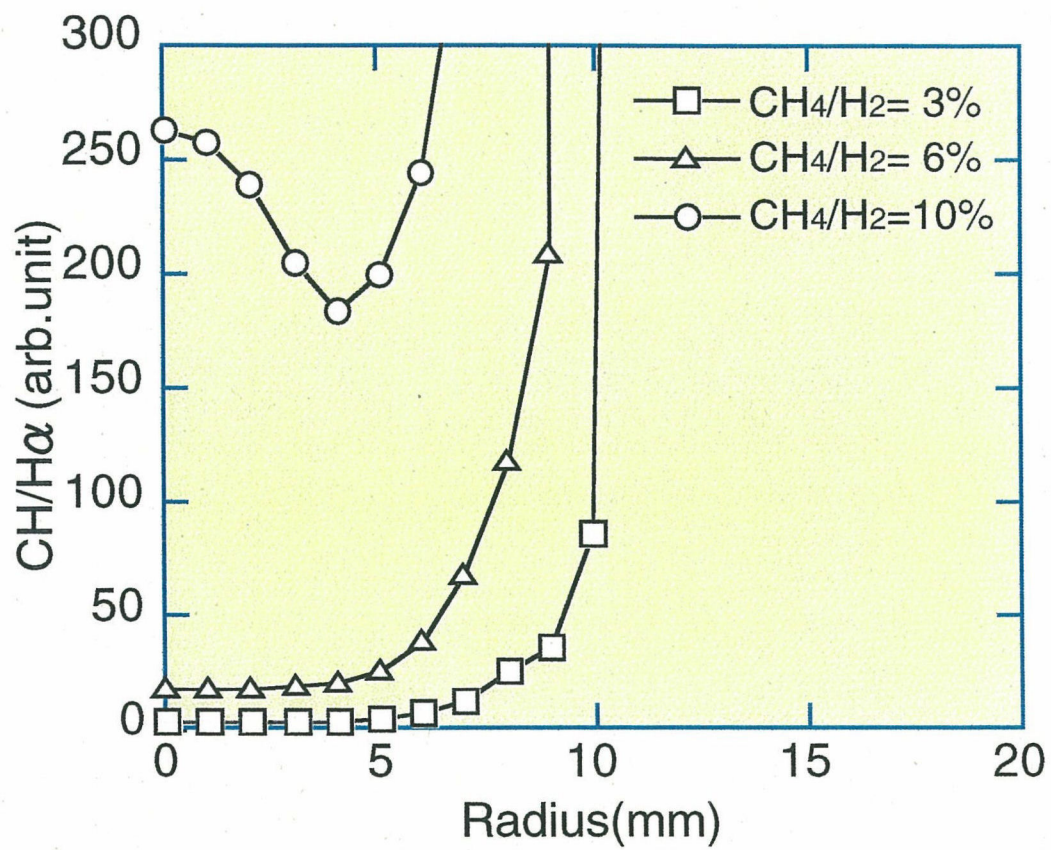


图6 福政

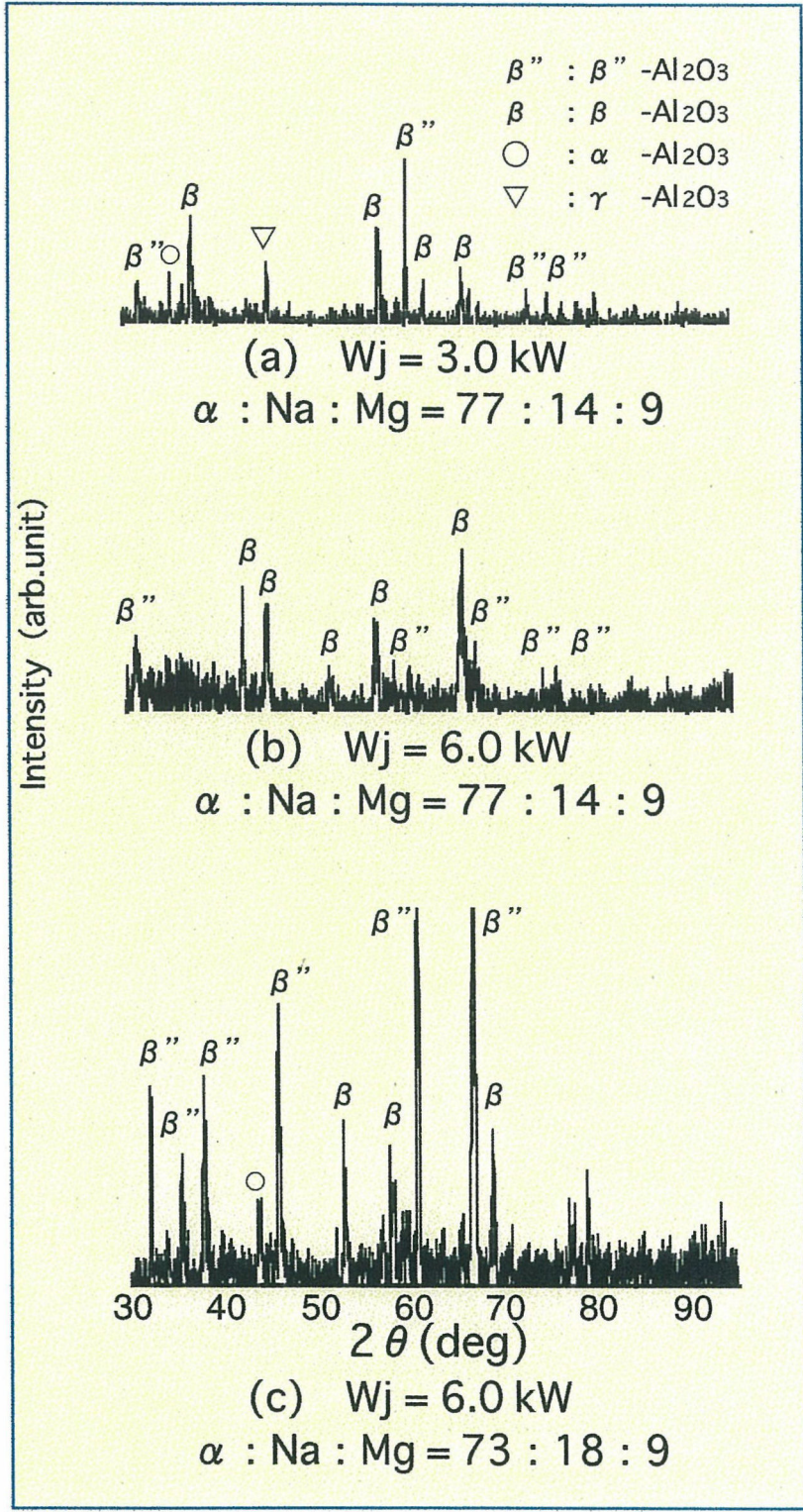


図7 福政