

高次制御熱プラズマの材料 プロセスへの応用



福政 修



熱プラズマプロセス, プラズマジェット, プラズマ溶射
フェライト微粒子, MgO

1. はじめに

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。大気圧前後の高圧力で放電すると、電子、イオン、中性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、軽い電子と重いイオンや中性粒子の温度がほぼ等しい熱平衡状態となる。このようなプラズマを熱プラズマと呼ぶ（大部分を占める中性粒子の温度が、電子とほぼ等しい高温となるため熱容量が大きい）。1万°C以上の超高温のため、化学的な活性種を持ち、対象を選ぶことなくプラズマ化・加熱が可能であり、難解物質の処理や高速プロセスが実現できる。

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^{(1)~(3)}。

筆者は、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⁾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⁽⁶⁾。

本稿では、筆者が進める直流熱プラズマを利用した材料プロセスを中心に述べる。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、高次制御が不可欠なプラズ

マ溶射の例を示し、最後にナノ構造制御の例を紹介する。

2. 高次制御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^{(1)~(3)(6)(7)}。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。

筆者は、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⁾。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、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。このため、アーク電圧の変動が小さく、発生ジェットのゆらぎも少なく、極めて安定である⁽⁷⁾。さらに、アークはノズル壁とガス流とでノ

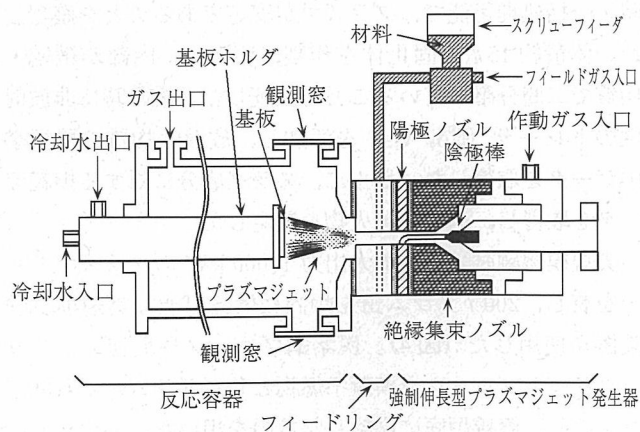


図1 制御性の高い熱プラズマプロセス装置の概略図

ふくま・おさむ（正員） 1973年京都大学大学院工学研究科博士課程学修。同年4月京都大学助手、1982年4月山口大学講師、1983年4月同助教授、1988年11月山口大学教授、現在に至る。熱プラズマプロセスによる材料開発、炉心プラズマ加熱に用いる水素負イオン源開発に関する研究に従事。工学博士。

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を持つ熱量，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（FR：Feed Ring）を陽極と電気的に絶縁して設置し，このFR内の熱プラズマ流へ粉末材料を送給する方法を採用した。

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（0.1 Torr 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及ぼすことなく，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. 混合粉末材料からセラミックスの瞬時合成

3.1 フェライト微粒子合成

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⁽⁹⁾，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工程（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。

ジェット熱出力 $W_j=3$ kW，回収位置 $L=120$ mm，プロセス時間 $t_p=10$ min として，大気圧下で合成した微粒子のX線回折（XRD）パターンを図2(c)に示す。参考として，原材料（混合粉末）のXRDパターンを(a)，従来の焼結法で生成したフェライト粉末のXRDパターンを(b)に示す。合成微粒子(c)は，フェライト粉末のパターン(b)とよく一致しており， Fe_2O_3 （融点1,550°C）， ZnO （1,800°C）， NiO （1,998°C）， CuO （1,148°C）の混合粉末から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⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。フェライトキャリアとして60～80 emu/g程度の磁化が要求されるが，合成された微粒子は

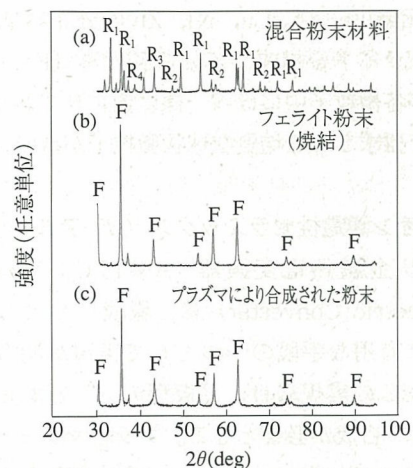


図2 X線回折パターン

(a)原材料粉末，(b)市販のフェライト粉末，(c)合成された粉末。シンボルはFがフェライト， R_1 が Fe_2O_3 ， R_2 が ZnO ， R_3 が NiO ， R_4 が CuO

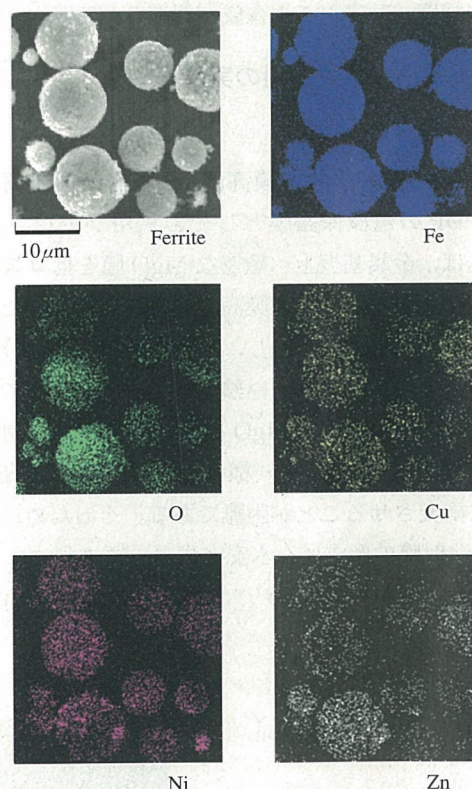


図3 合成されたフェライト微粒子のEPMAによる組成分析結果

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，特に雰囲気圧力の依存性が強い⁽¹⁰⁾。

合成された微粒子の均質性を評価するために，電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA：Electron Probe Micro Analyzer）により組成分析を行った結果を図3に示す。上段左側がフェライト微粒子の走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）像であり，その

ほか各元素 Fe, O, Cu, Ni, Zn の分布状態を示している。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ふ⁽¹⁰⁾。

3.2 イオン導電性セラミックス (β'' -アルミナ) 合成

アルカリ金属熱電変換器 (AMTEC: Alkali-Metal Thermoelectric Converter) は、環境にやさしく、省エネルギーに有用な手段の一つとして実現が期待されている。AMTEC の実現には、平板型の β'' -アルミナの高純度・高効率な合成が必要となる。プラズマジェットを用いた熱プラズマプロセスによる α - Al_2O_3 (融点 $2,040^\circ\text{C}$), Na_2CO_3 (852°C), MgO ($2,800^\circ\text{C}$) の混合粉末からの β'' -アルミナの瞬時合成・成膜に成功した⁽¹¹⁾。 β'' -アルミナ合成は W_j , 材料送給量, ガス流量, などの諸条件に依存するが, 材料粒子の加熱が良好な条件下および酸素添加により高純度 β'' -アルミナ合成が促進される⁽²⁾。

4. 高品質プラズマ溶射の実現

4.1 MgO 溶射の試み

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伝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 ($2,800^\circ\text{C}$), 高い溶融潜熱 ($1,920 \text{ J/g}$), 高い熱膨張係数 ($14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 融点と沸点に近いなど, 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⁽¹³⁾, 未説明の点が多い。筆者

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であることを示した⁽¹⁴⁾。

図4に $W_j=3 \text{ kW}$, 容器内圧力 $P_t=760 \text{ Torr}$, 基板位置 $L=60$ と 40 mm にて Mo 基板上に作製した溶射膜の XRD パターン, 断面の SEM 像を示す。XRD パターンを見るとそれぞれ MgO 原材料の XRD パターンと同一のピークが見られ, MgO 溶射膜が形成されていることが確認できる。次に断面の SEM 像を比較すると, L が近い方が緻密な膜が作製されている。これは基板が離れすぎると加熱, 溶融した MgO 粒子がプラズマジェットから射出後に冷却, 凝固してしまい, 緻密な膜の生成が困難になるためと考えられる。なお, 気孔率は, $L=60 \text{ mm}$ で 11% , 40 mm で 4.6% であり, 高出力の水安定化アークの例⁽¹³⁾ とほぼ同程度の膜となっている。

4.2 Ti-Al 傾斜構造膜

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持つ材料である。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。ここで取り上げる 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。

筆者らは, 独自に開発した高性能型溶射ガン⁽⁵⁾ を用いて, Ti と Al の物性値が大きく異なるため良質な膜の作製は困難とされる Ti-Al 傾斜構造膜の作製を試みた⁽¹⁵⁾。溶射ガンは, 図1に示すジェット発生器の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。

図5に粒径分布 $63\sim 74 \mu\text{m}$ の粉末を用いて作製した膜断面の SEM 像および EPMA 像を示す。図に示す数値は, Al と Ti 粉末の送給比率で, 第1層として Al $100 \text{ at.}\%$ を溶射後, Ti 送給比率を $25 \text{ at.}\%$ ずつ増加し, 5層の Ti-Al 傾斜構造膜を作製した。気孔率は膜表面に向かうにつれて増加するが, 第5層で 4.7% である。これは粒径に依存し, $5\sim 45 \mu\text{m}$ の粉末で作製した膜の気孔率は最大で 1.6% であった。また, EPMA の分析結果から, 溶射膜中には酸素や窒素が存在するが, これは大気中で成膜された

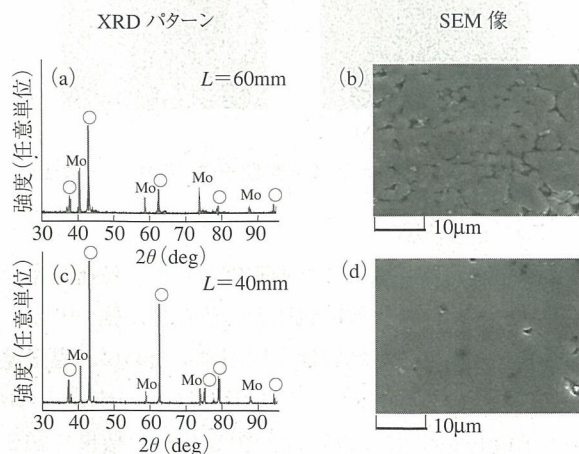


図4 溶射膜の X 線回折パターン (○印が MgO , Mo は基板材料) と膜断面の SEM 像

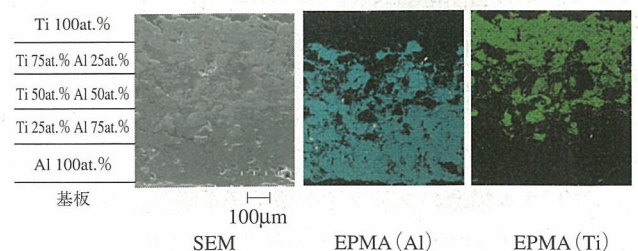


図5 Ti-Al 複合皮膜断面の SEM 像および EPMA 像

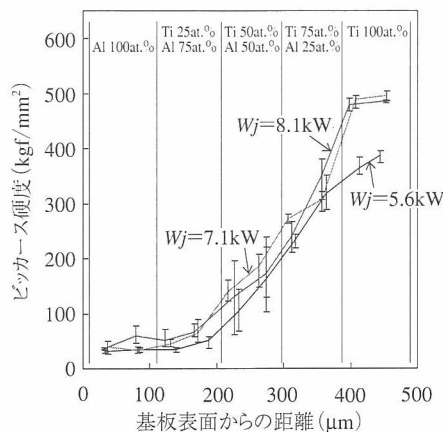


図6 Ti-Al 複合皮膜断面のビッカース硬度

ので、Ti や Al の一部が酸化物や窒化物になったものと思う。なお、電極材料である Cu や W などの不純物は観測されなかった。

図6に粒径分布が5~45 μmの粉末で作製した膜断面のビッカース硬度分布を示す。硬度は、第1層から第2層までは緩やかに増し、その後、急激に増加し、第5層で490 kg f/mm²にも達する。このように、Ti膜である第5層の硬度が、純Tiの硬度約100 kg f/mm²より大となった。これは膜中にわずかに存在するTiの窒化物、酸化物の影響によるものと考えられる。

5. 熱プラズマプロセスによるナノ構造制御

熱プラズマは高温発生部の下流で超急冷されるので、気相から生成した結晶核は大きな粒子に成長できず、nmオーダーのクラスタが生成される。このナノクラスタの制御によって、ナノ粒子コーティングが可能となる⁽¹⁶⁾。

直流ジェットとRF (Radio Frequency) 熱プラズマを組み合わせたハイブリッドプラズマを用いて、この熱プラズマ中で生成するナノクラスタを利用して、高温超電導体や誘導体のデバイスグレードの表面ナノ構造を持つ薄膜合成にも応用されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。気相中で生成するナノクラスタが析出膜中のナノ構造に重要な役割を果たすことが指摘されている。さらに、SiH₄対応の熱プラズマプロセス装置を開発し、太陽電池用Si微結晶膜の超高速堆積の研究も進められている⁽¹⁹⁾。

6. おわりに

ナノテクノロジーという言葉が1人歩きしている。2000年1月にアメリカが「国家ナノテクノロジー戦略」を掲げ

て各方面に大きな衝撃を与えた。我が国においても、2001年3月に第二期科学技術基本計画(平成13~17年度)における四つの重点分野の一つに「ナノテクノロジー・材料」が採択されて以来、材料開発研究におけるナノテクノロジーへの関心・重要性が飛躍的に高まった。

材料プロセスへの熱プラズマの応用は、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。

本稿執筆にあたり、大崎堅助教授、崎山智司助教授、藤本聡技官および学生諸君(立野一史、山下雄大、安達秀任)にご協力いただいた。また、本稿で紹介した研究の一部は科学研究費(地域連携推進)の補助を受けて行われた。

(平成14年11月25日受付)

文 献

- (1) (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)
- (2) P. Fauchais and A. Vardelle: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 25, pp. 1258-1280 (1997)
- (3) E. Pfender: *Plasma Chem. and Plasma Processing*, Vol. 19, pp. 1-31 (1999)
- (4) 福政 修・崎山智司: *電学論A*, 112, pp. 269-278 (1992)
- (5) K. Osaki, O. Fukumasa, S. Fujimoto, and A. Kobayashi: *Vacuum*, Vol. 65, pp. 305-309 (2002)
- (6) 福政 修: *応用物理*, 67, pp. 181-185 (1998)
- (7) E. Pfender: *Thin Solid Films*, Vol. 238, pp. 228-241 (1994)
- (8) H. Harada, T. Iimura, and K. Eguchi: *IEEE Trans. Mag.*, CHMT-9, p. 202 (1986)
- (9) O. Fukumasa: *Thin Solid Films*, Vol. 390, pp. 37-43 (2001)
- (10) 福政 修: *信学論C*. (印刷中)
- (11) O. Fukumasa, S. Sakiyama, and H. Esaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 4571-4575 (1999)
- (12) H. Mukunoki, O. Fukumasa, and S. Sakiyama: *Thin Solid Films*, Vol. 407, pp. 92-97 (2002)
- (13) K. Neufuss, J. Dubsy, B. Kolman, P. Chraska, V. Brozek, and P. Bohac: *Proc. ISPC-14*, p. 2075 (1999)
- (14) O. Fukumasa, R. Tagashira, K. Tachino, and H. Mukunoki: *Surf. and Coatings Technologies* (in press)
- (15) O. Fukumasa, S. Sakiyama, and K. Osaki: *Proc. Japan-China Bilateral Symp. on Advanced Materials Engineering*, pp. 58-63 (1999)
- (16) 石垣隆正: *プラズマ・核融合学会誌*, 77, pp. 1088-1093 (2001)
- (17) K. Terashima, K. Eguchi, T. Yoshida, and K. Akashi: *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 52, pp. 1274-1276 (1988)
- (18) Y. Takamura, K. Hayasaki, K. Terashima, and T. Yoshida: *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. B 15, pp. 558-565 (1997)
- (19) Y. K. Chae, H. Ohno, K. Eguchi, and T. Yoshida: *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, pp. 8311-8315 (2001)