

高周波誘導熱プラズマ装置による粒子生成と成膜プロセス

横山 卓司, 三澤 啓一, 石井 海人夢, 小牧 久

The Particle Creation and the Deposition Process with the RF Inductively Coupled Thermal Plasma System.

Takashi YOKOYAMA, Keiichi MISAWA, Mitomu ISHII, Hisashi KOMAKI

溶 射 第 60 卷 第 3 号 2023 年 7 月発行別刷

高周波誘導熱プラズマ装置による粒子生成と成膜プロセス*

横山 卓司^{*,†}, 三澤 啓一^{*}, 石井 海人夢^{*}, 小牧 久^{*}

The Particle Creation and the Deposition Process with the RF Inductively Coupled Thermal Plasma System. [※]

Takashi YOKOYAMA ^{*,†}, Keiichi MISAWA ^{*}, Mitomu ISHII ^{*}, Hisashi KOMAKI ^{*}

1. はじめに

高周波誘導熱プラズマ (RF Induction Thermal Plasma) に関する技術は、1961年にT.B. Reedが初めて実用レベルのプラズマ安定維持に成功した頃から様々な改良が行われてきた。この技術は高純度・超高温化学反応場という特異な特徴を保持するため、発光分光分析から材料科学まで幅広い応用の重要性が注目されている。

そのため、高周波誘導熱プラズマに関しては、数値解析を含む現象の解明とともに、分解、減容、粒子製造あるいは成

膜などへの応用を目的とする開発がなされている。また、関連する高周波発振器やプラズマトーチ、粉末供給装置などの開発も進んでいる (Fig.1)。本稿は、高周波誘導熱プラズマに関して基礎理論と応用、および関連する装置の開発について紹介する。

2. 高周波誘導熱プラズマ

2.1 原理

高周波誘導熱プラズマは、誘導結合熱プラズマ (Inductively

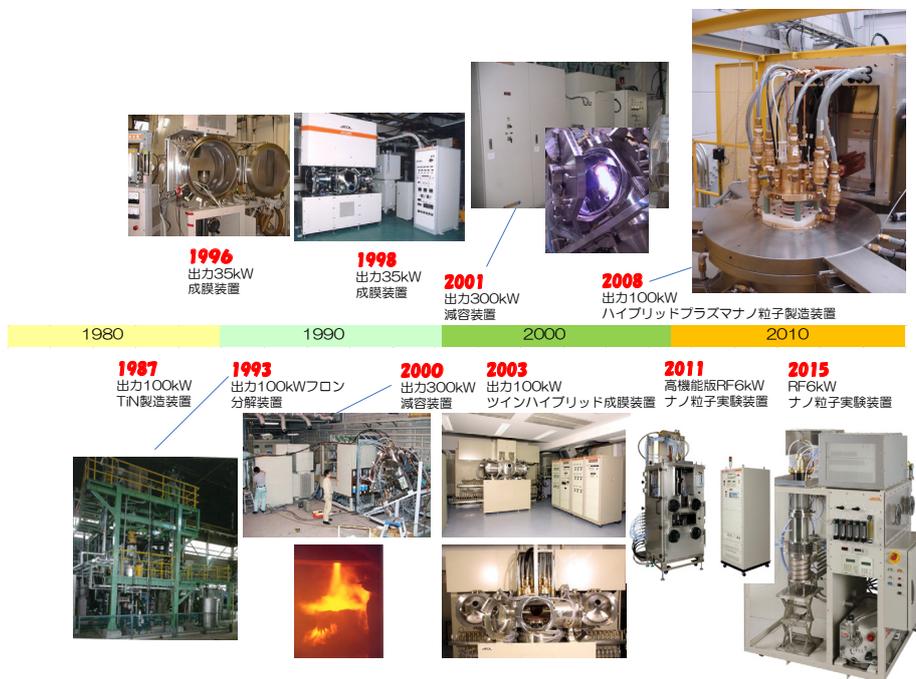


Fig.1 高周波誘導熱プラズマ装置開発の歴史 (日本電子の例)

※原稿受付日 2023年5月9日

※原稿受理日 2023年6月30日

* 日本電子株式会社 IE事業ユニット IE技術開発部 第2グループ (〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2)

* JEOL Ltd., IE Research and Development Department IE Business Unit, Group 2 (3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558, JAPAN)

† Corresponding author, E-mail : takyokoy@jeol.co.jp

Coupled Thermal Plasmas: ICTP) と呼ばれ, トランスの如く誘導結合方式の原理により維持される。

Fig.2にその原理を示す。一般的に熱プラズマトーチは, 絶縁円筒管に銅製のコイルを巻いた構造になっている。コイルは高周波発振器に接続され, このコイルに高周波電流を流すと円筒管内空間へ円筒管の軸方向の交番磁界が発生する。ファラデー・レンツの法則より, これを打ち消すが如く管内空間に周回方向の誘導電界が発生する。この誘導電界によって管内空間に電子が存在すれば加速され, その電子は他の気体分子に衝突する。この時に, 衝突エネルギーが気体分子の電離エネルギーよりも高ければ, 気体分子は電離する。加えてプラズマ中の表皮深さ (Skin depth) の範囲内で渦電流が主に流れており, プラズマを横割にするとプラズマの中心に薄いドーナツ状のプラズマが発生していることが確認できる。プラズマの中心近傍は渦電流が打ち消し合うため, 外部からのエネルギーが入り難くなっているが, 周りからのプラズマなだれ現象により表皮深さの範囲内よりも薄い (温度の低い) プラズマとなっている。このドーナツ状のプラズマは, 気体の圧力が大気に近く投入電力密度が高ければ, 電子からガス粒子に十分エネルギー交換がなされ, 熱プラズマが生成される。このように無電極で熱プラズマ空間を形成できるのが, 高周波誘導熱プラズマの特長である。

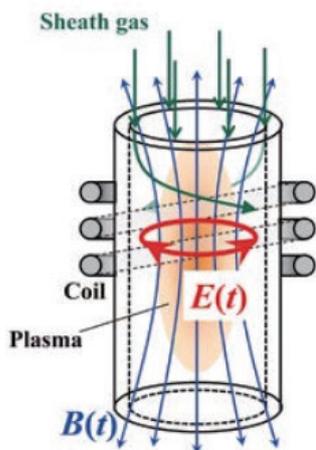


Fig.2 高周波誘導熱プラズマの発生原理^{1,2)}。

2.2 数値解析

高周波誘導熱プラズマを実際に発生させた際にプラズマ流がどのような温度分布になるのかを知るのは, プラズマトーチの設計を行う上で重要な要素となる。東北大学 茂田正哉教授は数MHzの電磁場と相互作用によって生成・維持される高周波誘導結合型プラズマ流の数値解析を報告されており, 許可を得てFig.3にその結果の一例を示す。このモデルでは, プラズマ周囲から常温のアルゴンガスを供給し, 絶縁管の外周に巻いた3ターンの誘導コイルからプラズマ負荷へ高周波エネルギーを供給する。渦電流により浸透深さの範囲に生じる高温のプラズマ域には, 大きな渦が発生している。この現象は, 1万Kを超える高温のプラズマ領域と室温程度 of 非電離気体

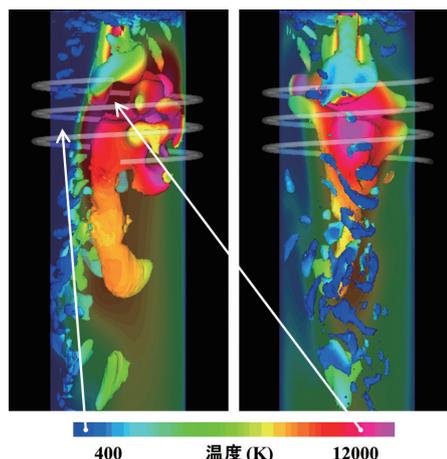


Fig.3 高周波誘導熱プラズマ流の渦構造と断面温度分布³⁾。

が相互作用しながら共存する流動場となっている。この数値解析結果から, プラズマトーチの空間内において生成されたプラズマは, 多数の渦群と数百Kから1万Kもの温度高低差を有していることがわかる。高周波誘導熱プラズマを用いて, 化学反応を安定かつ連続に行うためには, プラズマトーチ構造がキーテクノロジーとなる。

3. 応用例

高周波誘導熱プラズマが無電極かつ1万K以上の熱プラズマを発生できることを利用して, 高温かつ高純度な環境下での実験装置として利用することができる。具体的には高周波誘導熱プラズマの直上から粉末や液体等の原料を供給することで, ナノ粒子化や球状化, 多元系物質や機能性材料の合成等が行える。ここではナノ粒子化と球状化について述べる。

3.1 ナノ粒子化

高周波誘導熱プラズマを用いて, 粉末原料を蒸発させ, 急冷過程における過飽和の再凝固により原料粉末をナノ粒子にさせることが可能である。Fig.4は中間粒径 $3\mu\text{m}$ 程度の四元系セラミックス粉末を $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマ中に供給し, 約 $3.5 \sim 6\text{nm}$ 程度のナノ粒子にさせた例であり, 原料粉末と生成したナノ粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) による二次電子像を示す。ナノ粒子化させた特徴として安価なセラミックスの比表面積を桁違いに拡大化したことで, 触媒効果が増加し, 高価な希少素材と同等の性能を引き出すことを可能にした。

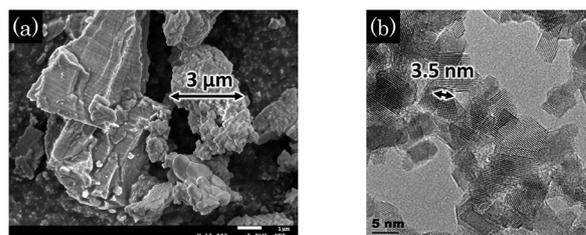


Fig.4 四元系セラミックスの粉末原料 (a) と $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマ処理によって生成したナノ粒子 (b) のSEM二次電子像¹⁾。

3.2 球状化

Mo (モリブデン) 粉末は、合金材料や着色剤などに使用されるが、近年3Dプリンター用材料としても注目されている。

3Dプリンター用途で使用する場合、高い流動性やシャープな粒度分布が求められる。Fig.5は高周波誘導熱プラズマを利用しAr+H₂プラズマの直上から粉末原料を供給した結果であるが、真球に近い球状化粒子を得ることに成功した。

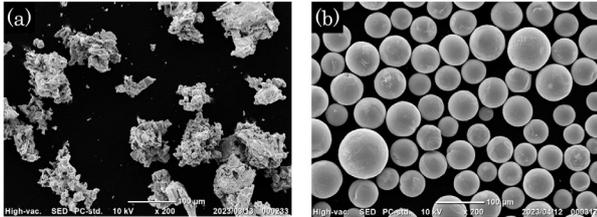


Fig.5 Moの粉末原料(a)とAr+H₂プラズマ処理によって生成したMo球状化粉末(b)のSEM二次電子像。

4. 新領域メゾプラズマの世界

4.1 メゾプラズマの基礎

2.1項の原理で説明した通り、大気圧付近で発生させる熱プラズマは、電子や中性粒子、分子間の衝突頻度が高いことから、ガス自体の温度は1万K以上にまで達する局所熱平衡(Local Thermodynamic Equilibrium, LTE)にあり、反応種は原子状態まで解離される。また、この領域ではプラズマの流れがバーナーのように揺らぎや複雑な乱流が生じるため、プラズマ/基板間の温度・速度境界層に斑が生じ易く、再現性のある安定な成膜を実現するには基板自身の高速な移動や回転などの機構が必要とされる。これに対し低圧プラズマは、ガスの流れはほとんど影響せず電離が支配的であり、中性粒子や分子と比較して相対的に高いエネルギーを持つ多種多様なラジカルが生成する特徴があり、プラズマCVDのように高真空下で再現のある安定な成膜が得られる。一方、中間の圧力領域にあるプラズマは、その低・高圧プラズマの様々な特徴的要因が相互に関連し合う中間のプラズマ状態と位置付けることができる。この真空圧力範囲(約13~1316 Pa)のプラズマを、神原教授/吉田名誉教授らは、mesosphereから由来して「メゾプラズマ」と命名している(Fig.6)⁴⁾。この比較的低い

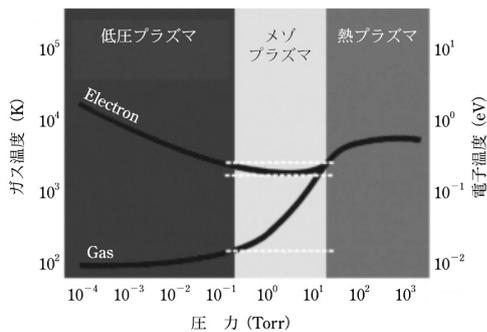


Fig.6 代表的なプラズマの圧力による電子温度・ガス温度変化を示す概念図⁴⁾。

電子・ガス温度によって低圧プラズマより高密度のプラズマ流を創り出し、基板の耐熱温度を余り限定せず、低圧プロセスに匹敵する高品質薄膜を超高速にて堆積しうる技術として発展が期待される。メゾプラズマ環境下での成膜領域における特徴を実証した例として、高速成膜速度と膜組織の高品質化を狙いとする単結晶化を両立させた高速エピタキシーも実現されている⁵⁾。

4.2 数値解析

メゾプラズマの数値解析結果の一例をFig.7に示す。メゾプラズマの領域では、電子温度と粒子温度が乖離しており、二温度モデルによって近似することができる。局所熱平衡モデルを仮定した際に比べ、プラズマのガス温度が低くなっており、軸方向の温度勾配が小さくなっていることが判る。また、プラズマのガス流速も1200m/sと非常に高速である。但し、ガス密度が小さいことから、このプラズマ中に投入される実際の粒子の速度や温度場は、必ずしもプラズマのガス速度・温度と同じ分布を示す訳ではないことに注意されたい。

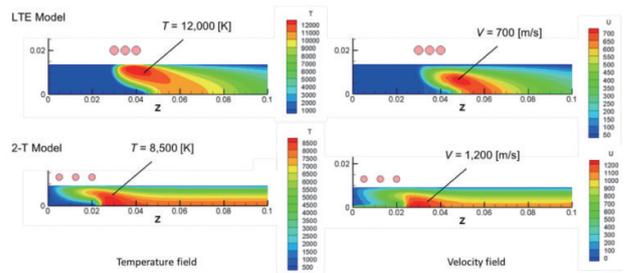


Fig.7 メゾプラズマの数値解析結果。

Fig.8に各プラズマ状態でのフレームを示す。同じRF出力2kWでもメゾプラズマは熱プラズマに比べ数倍フレームが長く、体積も大きいことがわかる。

4.3 Hybrid-AD法を用いた成膜例

このメゾプラズマ流中にセラミック微粒子を供給することで、エアロゾルデポジション(Aerosol Deposition: AD)法に

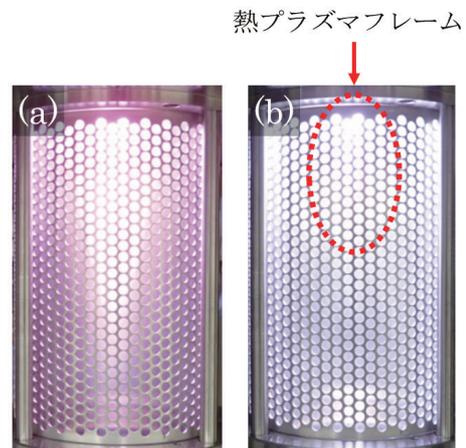


Fig.8 メゾプラズマ(a)および熱プラズマ(b)フレームの比較写真。

比べて一桁大きい数十 μm オーダーへと膜厚を増大させることが確認されている。Fig.9にHybrid-AD (HAD) 法⁶⁾で堆積した Al_2O_3 被膜の断面二次電子像を示す。

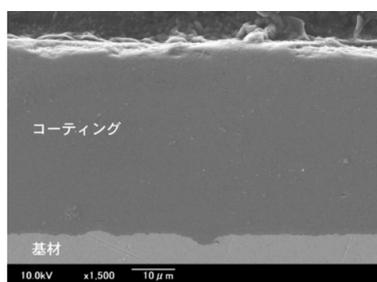


Fig.9 Hybrid-AD 法で得られた Al_2O_3 被膜の断面 SEM 二次電子像^{6,7)}。

5. 微粒子供給可能な粉末供給装置

以前に本学会誌 (Vol.57 No.2 2020) で紹介された粉末供給装置 TP-99140FDR (日本電子, Fig.10) は、装置本体に微粒子を安定供給させる特殊な機構を備えている。微粒子の種類や特性にもよるが、通常30分程度の連続供給の場合は粉末供給レートに大きな変化は見られない。一方で凝集性が高く塊になり易いセラミックス微粒子や、粒度分布が広く破碎粉のような流動性が悪い微粒子では、粉末供給装置内の粉末の物理的な特性が大きく変化する為、粉末供給レートが大きく変化してしまうことが課題となっていた。



Fig.10 微粉末供給装置 TP-99140FDR [手動制御式] (左), TP-99260FDR [自動制御式] (右)。

5.1 自動制御式粉末供給装置の開発

そこで、粉末供給レートの目標値へ近似できるような自動制御機構を持つ粉末供給装置が開発された (日本電子; TP-99260FDR)。具体的には粉末供給レートの変動に応じて粉末供給装置からの粉末供給量を検知し自動制御させる。自動制御は基本的に目標値に対して一定になるような動作をするが、単に目標値に対して供給レート値が超えれば粉末供給量を下げ、逆に低下すれば上げるということだけでは短時間に於ける粉末供給レートが大きくハンチングしてしまう。そこで以下の項目を最適化する必要が生じる。

<粉末供給レートを安定化させるポイントとノウハウ>

①短時間な手動制御で粉末供給レートの目標値になるような

最適アイテム (供給板形状や回転数割合) の選定。

②粉末供給スタート時、電子天秤の初期振動、粉末供給装置自身の初期振動、粉末供給レート増加時の振動などの影響を考慮する。

③レート制御時、目標値を大きくオーバーシュート (または逆動作) しても、安易に粉末供給量を変更させない制御を与える。

その他、更に様々な要素があるが、まずは上記①~③をフォーカス及び設定させることが重要である。

5.2 粉末供給レートの手動制御と自動制御の比較

手動制御と自動制御の動作例を比較するため、イットリア安定化ジルコニア (Yttria-stabilized Zirconia: YSZ) 微粒子を用いた粉末供給試験を行った。YSZはFig.11に示すように $1\mu\text{m}$ 前後の不均一かつ複雑な形状を有しており、粉末供給が困難な微粒子である。実施した粉末供給試験の結果として、手動制御および自動制御の粉末供給レートの経時変化をFig.12に示す。手動制御および自動制御いずれの場合においても $5.0\text{g}/\text{min}$ を目標レートとし、概ね $\pm 10\%$ 以下に収まっている。しかし手動制御では、YSZが粉末供給装置内で時間経過とともに凝集して固まる為、供給レートが一部大きく変動しているのが確認された。自動制御においても時間経過による微粒子の凝集が起きているが、供給レートの変化に伴い自動制御を行うことで目標レートに近付けることが可能である。よって供給レートの変動が抑えられ手動制御と比較して $\pm 4\%$ の改善が確認できた。同様にFig.13に示すような粒度分布の広い金属粉末においても、粉末供給試験を行った結果として、自動制御が供給レートの変動抑制に大きく寄与していることが実証された (Fig.14)。以上の実験結果から、数分~数十分

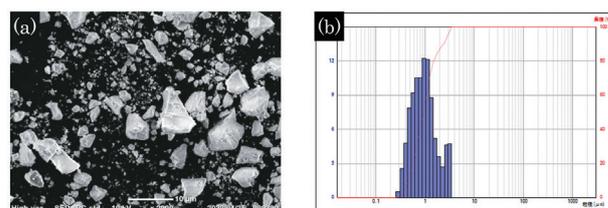


Fig.11 イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 微粒子の SEM 画像 (a) と粒子径分布 (b)。

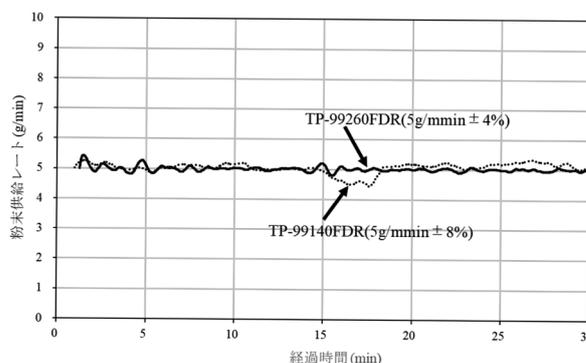


Fig.12 TP-99140FDR (手動制御式) と TP-99260FDR (自動制御式) の比較。

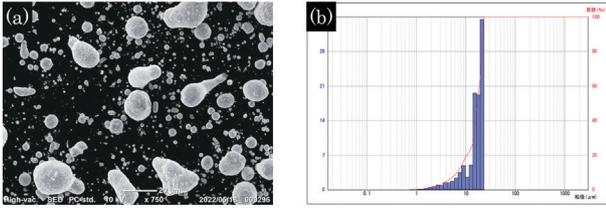


Fig.13 粒径が均一でない金属粒子のSEM画像(a)と粒子径分布(b).

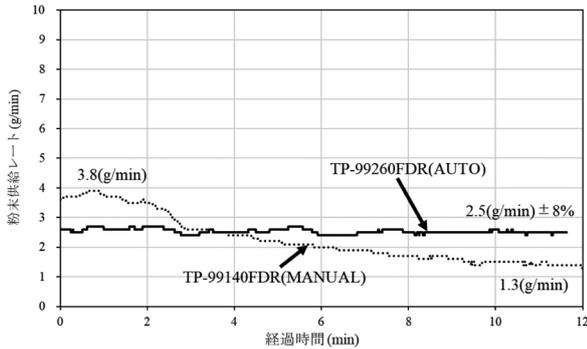


Fig.14 TP-99140FDR (手動制御式) と TP-99260FDR (自動制御式) の比較.

程度の粉末供給を実施するならば手動制御式の粉末供給装置でも概ね問題無いが、今後1g/min未満の超微量供給や長時間連続供給を必要とする生産設備向けに使用する場合、自動制御に利があると考えられる。

5.3 幅広い粉末供給レート

これら粉末供給装置は、供給板や吸引口ユニットなどのオプションを変更することで、幅広い粉末供給レートに対応できる。Fig.15は、粉末粒度分布(45~105 μm)のTi-6Al-4V(64Ti)粉末を用いた供給レートの一例である。非常に凝集性が高く塊になり易い微粒子をターゲットとしながら、粉末によっては幅広い粉末供給レートを実現することが可能となっている。

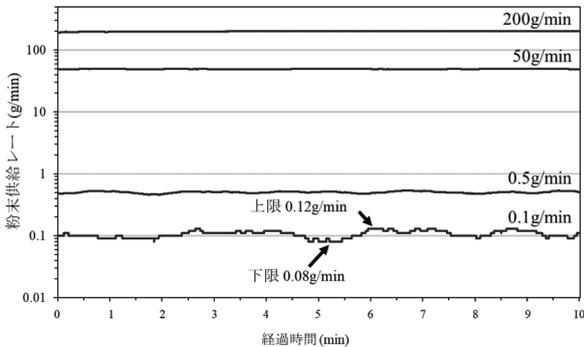


Fig.15 粉末供給レートの一例.

6. まとめ

高周波誘導熱プラズマや微粉末の供給に関して、その原理とナノ粒子化や成膜への応用、さらにそのために必要な微粒子粉末が供給可能な粉末供給装置について一通り述べてきた。これらの技術はすでに半世紀以上が経過するが、基本理論の完全解明には至っていないものの、溶射をはじめ3Dプリンターなど応用範囲は着実に広がっている。日本と海外の開発スピードは目を見張るほど差があり、海外の研究所や企業は新技術に投資する速さが違うと体で感じる。日本においても魅力ある熱プラズマ技術開発のスピードアップを図らなければならない。

これから更に人々の要求は、環境負荷を考慮しながら利便性を追求するだろう。そのとき必要不可欠となるものは、新プロセッシングであり新素材である。本稿で紹介したプラズマや粉末供給技術が、未来に向け人々の社会貢献として役に立つことを心から望む。

謝辞

本解説執筆にあたり、金沢大学 田中康規教授、東北大学 茂田正哉教授、大阪大学 神原淳教授、産業技術総合研究所 製造技術研究部門機能表面研究グループ 篠田健太郎グループ長のご支援とご協力に深く心から感謝し、御礼申し上げます。

文献

- 1) 小牧 久, 高島 徹, 横山 卓司: 高周波誘導熱プラズマ装置と微粒子供給可能な粉末供給装置, 化学装置, **62**, 3 (2022), 44-47.
- 2) 田中 康規: 熱プラズマ発生技術とその応用 (高周波熱プラズマ), 化学工学, **78**, 5 (2014).
- 3) 東北大学 茂田正哉教授よりご提供 (2023.4). [M.Shigeta, J.Phys.D: Appl. **46** (2013) 015401].
- 4) 神原 淳, 吉田 豊信: 次世代プラズマコーティング技術, 応用物理学会誌, **75**, 4 (2006) 417.
- 5) J.Plasma Fusion Res. **85**, 2 (2009) 88-93.
- 6) 篠田 健太郎, 明渡 純, ハイブリッドエアロゾルデポジション法の開発とドライ設計への展開, 溶射, **54**, 3 (2017) p. 112-116.
- 7) 小牧 久: 高周波誘導加熱を用いた熱プラズマ装置およびその応用例, 「静電気学会誌」 **43**, 3 (2019) 120-124.