

次世代プラズマコーティング技術

神 原 淳 ・ 吉 田 豊 信

プラズマスプレーコーティング技術は、超高速堆積の特徴に加え、各種機能材料のコーティング、コーティング界面の制御によって、環境、エネルギーからバイオに至る多彩な産業分野からの要求を満たすコーティング技術として展開しつつある。しかし、さらなる展開を図るためには、技術先行型の本分野を科学的観点から見直し、新たなプロセス原理を導入することが必須であるとの認識がここ数年高まっている。事実、制御性が近年飛躍的に向上し、優れた成果が出始めており、近い将来、超高速でありながら電子デバイス分野など従来対象外であった分野への適用を視野に入れた高品質薄膜や厚膜の作製を可能とする次世代コーティング技術として展開することが確信される。

Keywords : Thermal plasma spraying, hybrid plasma, plasma powder spraying, plasma physical vapor deposition, thermal barrier coating, yttria stabilized zirconia, mesoplasma, epitaxy

1. ま え が き

20 世紀後半の材料関連分野の発展においては、常に新たなコーティングあるいはコーティング技術の出現が必須であったばかりではなく、新規コーティングは常に材料の画期的イノベーションをもたらしてきた。技術社会の目を見張る最近の進展をみれば、この流れがさらに加速することは間違いなく、21 世紀の材料戦略・関連プロセス技術にかかわる最重要課題が、コーティング技術の発展として帰着されることは明白である。特に、環境、エネルギー、バイオ、情報から宇宙開拓に至る未来技術のあらゆる分野において飛躍的な材料展開を打ち出すためには、個々分野に特化・蓄積されてきたコーティングに関する「知」の統合、および新たな「知」の創造による新規コーティング開発が必須であると世界に共通して認識される。

一方で、材料開発の基本は「affordability (求めやすさ)、viability (実現可能性)」であり、潜在的にその概念を有するプラズマスプレーによる材料開発が注目を浴びるのは当然のことと思われる。特に、基礎研究による新たな視点または原理の導出が、これまで適用対象外であった領域あるいは新たな観点からの高度化の要請にこたえうるとの再認識に基づいた、ここ数年の基礎研究の発展もこの背景にある。そこで本稿では、コーティングにかかわるプラズマスプレー技術の現況を、その発展の経過、プロセス素過程より概観し、「知」の統合、すなわち、プロセス・機能の統合の代表例として耐環境技術応用を意図した次世代熱遮へいコーティング研究を紹介する。さらに「知」の創造に基づく新規技術開発を意図したメゾプラズマプロセスを例にあ

げ、次世代技術としての必要性・方向性を再考する。

2. プラズマスプレー技術概観

一般に plasma spray はプラズマ溶射と訳される。しかし厳密には、プラズマ溶射は plasma powder spray あるいは plasma wire spray に対応する。もともと spray は「噴霧」の意であり、元来加工の意味を含んでおり、工学的には「物質の状態あるいは形体を変化させ、連続的な方向性を有した流れとして噴霧あるいは散布する一連のプロセスの総称」と定義すべきものであろう。その意味で、「プラズマスプレー」が、「気相、液相、あるいは固相状態の物質をプラズマ中に連続的に注入し、物理的あるいは化学的に形体あるいは状態を変化させ、噴霧することを基本とする製造プロセスの総称」と見なせば、学術基礎の側面からも関連分野が拡大され、新規技術と呼ばれるに相応しい展開が期待される。また plasma spray は暗黙のうちに熱プラズマを想定している。確かに歴史的背景からすれば、燃焼炎利用に端を発する技術であるものの、プラズマ流を最大限利用するプロセスと見なせば、熱プラズマに限定する必要もなく、プラズマスプレーを広義にとらえることにより、新たなプラズマ利用の展開も期待される。

さて、「熱プラズマスプレー」の起源は 1900 年代初頭に、スイスの研究者 Schoop が、息子のおもちゃの砲身から飛び出す鉛玉がほとんどの表面にくっつく様子を見て、金属を溶融し飛び出させる砲をデザインしたのが始まりと考えられている¹⁾。このアイデアは、その後、粉体を原料として燃焼炎中へ噴霧するコーティング手法として応用され、約 50 年後の直流プラズマトーチの開発によりプラズマスプ

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1.
e-mail : mkambara@plasma.t.u-tokyo.ac.jp

分類番号 10.2, 2.6

Next-generation plasma spray coating technologies. Makoto KAMBARA and Toyonobu YOSHIDA. Department of Materials Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)

レー技術として展開し始めることになる²⁾。熱プラズマを簡便に用いることを可能としたトーチの発明は、燃焼炎環境では困難であった高融点材料のプロセッシングを可能にし、対象とする材料種の幅を格段に広げた点において、きわめて重要な転機である。1960年代になると、研究は飛躍的に進み、粉体の「スプレー」による球状化や、微細な粉体や液体を「スプレー」し完全に蒸発・気化させる研究、あるいは気体を利用した微粒子合成に代表されるように、「スプレー」技術は種々の特徴ある技術へと派生・発展していった。

一方、コーティングの歴史は古く、メソポタミアの時代にまでさかのぼるとされる。その役割は、近年に至るまで主として金属の錆止めペイントのような「被覆物」であり、基材の長寿命化や保護が主たる目的であった。要するに、被覆がなくても基材の使用は可能なものが対象とされてきた。しかし、近年では、より特殊な環境下での材料使用の要請とともに、機能性材料のスプレー、コーティング組織制御によって、被膜に環境との絶縁以外の役割を積極的に付加するものとして「機能化」されてきた。セラミックスコーティングだけに限定しても、タービンブレード用の熱遮へいコーティングや人工骨などの生体親和コーティングがその代表例としてあげられる。さらに最近のコーティング発展の流れは、種々の機能をコーティングに負わせたコーティングの「多機能化」にある。すなわち、基材長寿命化・機能化を根底にもちながら、基材とコーティングが一体となり初めて発現する機能を統合した「マテリアルシステム」としての方向性が追求されてきている。そのためコーティングの新たな要素として界面の役割がいっそう重要性を増し、コーティング開発においては「インターフェイシング (interfacing)」とも呼ばれる界面を介した機能化あるいは界面自体の機能化の付与が重要な課題となり始めている。このコーティング多機能化は、コーティング価値の統合であり、プロセスの統合化とも目することができる。

改めて多岐にわたる薄膜化技術を、各プロセスが実現する作製 (堆積) 速度と付加価値をもとに整理すると、概念的には図1のようにまとめられる³⁾。経済性、発展性、展開性を考慮すれば、いずれのプロセス技術も高付加的機能を有する薄膜の超高速堆積技術が次世代技術展開の方向性といえる。熱プラズマにより実現される技術形態をみると、プラズマ溶射は超高速、経済性技術として先導する位置にある。一方、熱プラズマの他技術支援の側面もあり、例えば化学気相蒸着および蒸着技術はその作製速度は遅いものの、熱プラズマの導入により高機能性薄膜作製を実現する可能性を有する。これらを踏まえれば、図中矢印で示される方向が現実的に要求される次世代技術であり、かつおのおの技術が向かうべき研究開発の方向性も示唆するものである。したがって、後述する各スプレー技術の高度化による高品位コーティングの創製だけでなく、おのおののスプレー技術の高度化に加え、横断的な錬成によって初めて適応技術の単なる延長上にはない真のブレイクスルー技

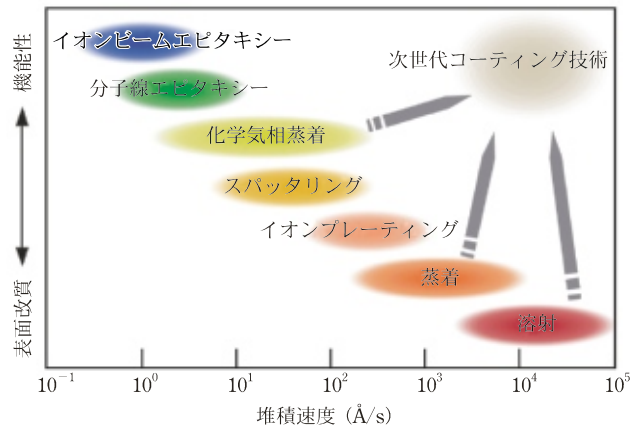


図1 各種薄膜・コーティング技術の将来方向性³⁾。

術の起点になるものと考えられる。

3. プラズマスプレー基本プロセス

「プラズマスプレー」技術の主眼は、燃焼炎では得られない超高温ガス流の有効利用にあり、単なる加熱媒体としてのみならず、加熱・冷却過程での特異な物理現象あるいは化学反応を利用したプロセッシングが意図される。プラズマには原料として、粉体、液霧あるいは気体が噴霧され、特に、プラズマとの相互作用からプロセス素過程も異なり、図2に示す基本プロセスに大別される³⁻⁵⁾。すなわち、

- (1) 熔融状態にある液滴粒子を前駆体を利用するプラズマ溶射 (thermal plasma powder spraying: TP-PS)
- (2) 原子・分子を前駆体として化学反応を利用する熱プラズマ CVD (thermal plasma chemical vapor deposition: TP-CVD)
- (3) 原子あるいはクラスターを前駆体として利用する熱プラズマ PVD (thermal plasma physical vapor deposition: TP-PVD)

である。いずれの基本プロセスにおいても、プラズマの役割は、超高温場形成とその流れ (フロー) が基本であり、熱プラズマの応用は「プラズマフローの応用」と考える必要がある。放電部そのものを利用する場合もあるものの、熱プラズマの特長を効果的に応用するには常に「流れ」を考慮する必要があり、低圧プラズマの応用とは本質的に考

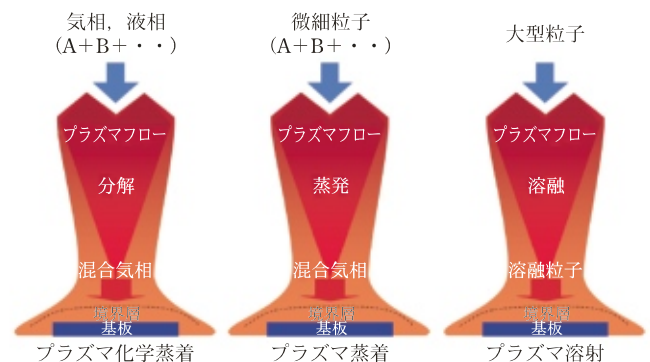


図2 熱プラズマスプレーの素過程による基本プロセス分類⁵⁾。

え方を変える必要がある。以下に、おのおののプロセスの特徴を概説する。

3.1 プラズマ(粉末)溶射

プラズマ溶射技術は、その簡便に得られる超高温場と経済性により、affordable 技術の代表と位置づけられる。しかし、スプレー過程には、大別して「プラズマトーチ領域」、「粉末粒子の加熱溶融加速領域」、「堆積領域」に分布形成の要因が存在し、コーティング層はそれらのたたき込みの結果の集合体である。したがって、本技術のさらなる高度化・高品質被膜形成には、投入原料粒子サイズ分布、粒子導入速度分布、プラズマの不均一に起因する熱履歴や軌跡、加速度の分布などをいかに狭く、均質化できるかにある。具体的には、「プラズマトーチ領域」では、一般に使用される直流プラズマジェットに現れる ms オーダーの陽極点変動や、プラズマ中への粉末供給法、およびプラズマに内在する温度および速度場の急激な半径方向の勾配に起因した粒子温度や速度にかかわる分布が発生する。粒子のプラズマへの入射速度分布およびその結果として生じる異なる熱履歴の制御に最も有効な手法は、粉末を軸方向に供給することであるが、現在に至るも完成された技術とはなっていない。また「加熱溶融加速領域」では、上記 ms オーダーの変動および雰囲気ガスの巻き込みに起因するプラズマ流内の温度・流速・組成の分布が生じ、そのことが粒子の加熱・加速特性に直接に影響を与える。特に乱流状態のプラズマ流では、低温ガスが泡のようにプラズマ中に多数点存在することも分布形成の要因である。上述のように、プラズマ溶射技術の高度化、高品質皮膜形成のためには、プラズマの空間的・時間的変動、および原料粉体の形状やサイズ分布、さらには粉体供給法や基板の材質や形状に起因する分布形成の理解が第一義である。しかし、多様な溶射用プラズマ装置を使用した場合の粒子のプラズマ内滞留時間と衝突速度の変位領域は、図3に示すように個々の装置に強く依存するため、プラズマフロー特性の理解も重要である。上述のとおり直流プラズマトーチでは放電特性により ms オーダーの周期的変動が生じ、いわば 1 kHz のパルス放電とみなされ、特に、この時間スケールが注入粒子の加熱・溶融に要する時間と同程度であるため、たとえ粉末注入にかかわる分布を制御できたとしても加熱履歴を制御することはなんらかの緩和過程を付加しない限り本質的に困難である。この点、減圧下での直流プラズマ溶射は、粒子の高速化だけでなく、上記パルス変動が緩和され、また加熱領域の拡大による分布の均一化が期待できる。また、高周波プラズマトーチでは、数十 mm というかなり大きな径のプラズマ中に粉体を軸方向にフィードできるため、加熱履歴の分布を狭くし、さらに滞留時間が 5~10 ms と長い大粒径粒子の溶射を可能にする。しかし、逆に粒子速度が遅いため、高融点材料の溶射では溶融粒子が基板到達以前に凝固する欠点あげられる。これに対して、ハイブリッドプラズマ溶射では、直流プラズマジェットへの入力調整により高周波プラズマ溶射の低粒子速度の欠点を補い、超

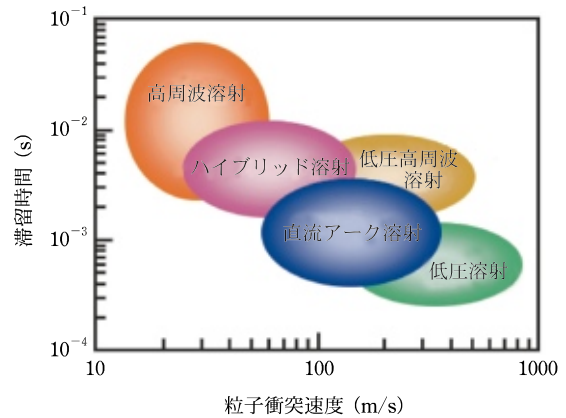


図3 各種プラズマ発生技術における溶射粒子状態。

高融点セラミックスなどの溶射を大気圧下で実現できる。以上をふまえ、種々溶射処理される粉末のプラズマ内での速度・サイズの観点から、これら溶射技術を分類すれば、低速大粒径粒子溶射・高速小粒径粒子溶射はそれぞれ新・旧プラズマ溶射プロセスと特徴づけられる。

一方、「堆積領域」では、溶融粒子の変形凝固に及ぼす基板表面状態や熱物性すべてが分布発現に関与すると考えられるが、研究としては初期段階にある。溶融粒子の衝突速度・サイズ・温度が変形・凝固過程に及ぼす影響に関して、スプラッシュ状変形とディスク状変形挙動遷移には、一般に基板温度にしきい値が存在すると考えられている⁶⁾。ただし、ディスク状の変形凝固に限れば、形状的には相似的であるという意味で速度は変形にはあまり影響しない。しかし、粒子/基板間の接触熱抵抗が律速する場合には、速度・温度・サイズが複雑に関連し影響することが考えられ、特に数千°Cの温度差を有する液体-固体間の熱移動はナノ伝熱の領域にあることから、シミュレーションにおいても接触熱抵抗をパラメータとして導入せざるを得ない。さらに表面張力や粒子表面からの放射冷却も考慮する必要がある。これらの重要性を反映して、近年では、単一溶射粒子の変形・凝固過程に関するシミュレーションおよびその場計測の研究が急増している。しかし、計測・熱工学・材料工学分野に横断的・統合的なアプローチの研究報告例はきわめて少ない。ごく最近の注目すべき研究成果として、単一粒子のその場計測の結果、500°C程度の大過冷状態で衝突するジルコニア粒子の存在が確認された(図4)⁷⁾ことをあげておきたい。溶射プロセスにおいて、凝固組織形成の点で当然考慮されるべき過冷現象に関し、今後研究が進展するものと思われる。また、ジルコニアの融点付近での低粘性が明らかになり、これまで往々にしてアルミナとジルコニア溶射間で安易な類推的議論が展開されてきたことへの警鐘として、モデリング・応用面でも有意である。

3.2 熱プラズマ CVD

熱プラズマ CVD によるコーティングは、成膜素過程の違いからダイヤモンド合成に端を発した流れと、微粒子合成から派生した流れに分類される。前者では、ダイヤモンド

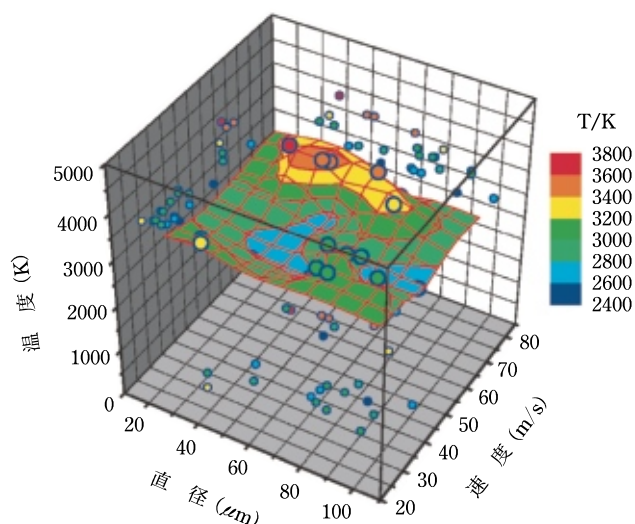


図4 その場計測による単一溶射粒子の速度・温度・サイズ分布⁷⁾。

ド合成の前駆体に関し議論はあるものの、堆積過程は水素の引き抜き反応を伴う表面反応が律速過程であると考えられる。そのため、堆積効率はたかだか数%程度であるが、熱プラズマからの水素原子の流速が高いため数十 $\mu\text{m}/\text{h}$ は容易に達成可能であり、すでに 300 kW の直流プラズマジェットにより、直径 6 インチ程度で 1~2 mm 厚の自立膜が生産されている。さらに、通常数 mmTorr の圧力で 1 μm 以下の膜厚しか得られていない立方晶窒化ホウ素 (cBN : cubic boron nitride) において、 $\text{BF}_3\text{-Ar-N}_2\text{-H}_2$ 系ガスを用い、本手法を適用することによって 50 Torr で 20 μm 以上の厚膜が得られたとの報告もあり⁸⁾、今後の展開が非常に期待される。

一方、後者は、微粒子合成における均一核生成領域でのホットクラスター堆積を意図した流れであり⁹⁾、非平衡境界層で凍結あるいは再結合により生成するラジカルを効率よく併用した超高速コーティング法である。例えば、 $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$ 系からの SiC 堆積では、すでに堆積速度は 1 mm/h、堆積効率は 70% を超えており、境界層にて CH_x ラジカルが有効利用され、かつ熱泳動を利用して 0.7 以上のクラスター附着確率を達成している¹⁰⁾。ハイブリッドプラズマを使用した Si の熱プラズマ CVD では、 SiH_4 系原料ガスから欠陥密度を ppm 以下に抑制された微結晶 Si 厚膜が mm/h オーダーの堆積速度で堆積しうることが報告された¹¹⁾。プラズマ/基板境界層での数 nm オーダーのクラスター流束が拡散・熱泳動により高められることが、この超高速堆積を可能にしている主たる要因であるとのシミュレーション結果もホットクラスター堆積機構を支持している¹²⁾。また、 $\text{Li}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ オプトエレクトロニクス用材料としての複合酸化物コーティングにおいては、エピタキシャルなコーティングが得られる条件も見いだされており^{13,14)}、ホットクラスター堆積あるいはホットクラスターエピタキシーとして今後発展する可能性がある。なお、後述の、メゾプラズマ CVD によるシリコン薄膜の超高速エ

ピタキシャル薄膜はこの流れにある。

3.3 熱プラズマ PVD

熱プラズマ PVD をコーティングに応用する場合、真空蒸着分野の flash evaporation との類似性から、特に熱プラズマフラッシュ蒸発 (thermal plasma flash evaporation) と呼ばれる。真空フラッシュ蒸発法は蒸気圧が異なる系の化合物薄膜を堆積する目的で開発されたもので、主として III-V 族化合物半導体薄膜堆積に適用された。一方、熱プラズマフラッシュ蒸発法においては 123 系酸化物超伝導体の堆積に関連する報告例が多い。これは、その開発時期がちょうど酸化物高温超伝導体発見と重なったためだけではなく、溶射では凝固制御困難な非調和融液から晶出する包晶超伝導相を、酸素プラズマによる高流速酸素ラジカル雰囲気下でホットクラスター堆積を実現することで、エピタキシャル成長させ、良好な超伝導特性を示す厚膜が容易に得られたためであると考えられる¹⁵⁾。原理的に他の系への適用も可能であり、例えば、0.1 μm の SiC 微粉末を原料とした場合 300 nm/s 以上の超高速で SiC 厚膜が堆積され、さらにプロセス中での効果的な N ドーピングにより当該試料は高温熱電特性が向上したとの報告もある¹⁶⁾。本手法はレーザーアブレーションとしばしば対比される。しかし、欧州のメーカーが両技術を比較し結論づけるように、微粉末およびその供給システムを含めたトータルシステムが完備されれば、「大面積・超高速」コーティング法として優位であると考えられる。

4. プラズマスプレー技術統合(新規熱遮へいコーティング)

プラズマスプレーの多機能コーティング創製技術としての展開例として、上述の基本プロセス全般に適用可能であり、おのおのの長所をナノレベルで制御・統合することを可能とするよう設計・開発された 300 kW 級 Twin-Hybrid-Plasma-Spray-System (図 5) を用いた新規熱遮へいコーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) 研究を簡単に紹介する^{17,18)}。

次世代ナノコーティングとして TBC を想定して、熱伝導の遮熱機能や熱膨張差の克服のみならず、熱放射の遮熱機能をもたせるためには、コーティング内部構造をナノ組織内に周期的マイクロ構造を複合化させたナノコンポジット化する必要がある。さらに、より将来的には、金属-セラミックス、セラミックス-セラミックス界面に電子的機能あるいはイオン選択移動に伴う電気化学的自己修復機能を積極的に付与する概念も導入すべきであろう。TBC に要求される技術的観点からすると、溶射では、即実用可能な超高速堆積を実現するものの、円盤状スプラットの積層構造となるため、熱伝導度の低減と高温強度増強の両立は一般には困難である。一方、近年開発された気相成膜技術を基本とした電子ビーム蒸着 (EB-PVD) 法では、真空プロセスであるため、堆積速度は実用レベルに達しないものの、空げきを多く含む羽毛状のナノ柱状組織が形成され、この特徴的

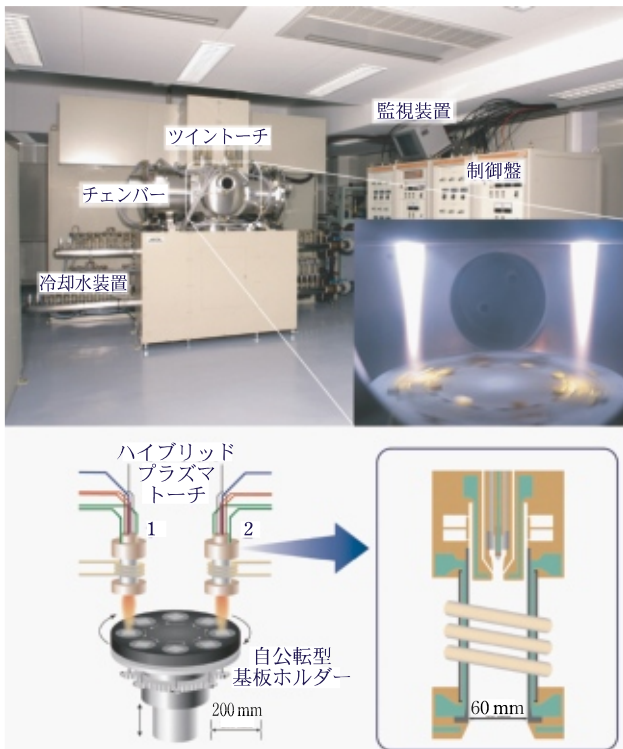


図5 ツインハイブリッドプラズマプレーシステム外観およびプラズマ発生の様子。

な組織が総括熱伝導率を大きく低下させる特長を有する¹⁹⁻²³。これに対し上述の熱プラズマ PVD プロセスでは、1 mm 厚程度のプラズマ/基板間境界層における高温蒸気の冷却過程を利用する、いわば二次元空間で通常の気相堆積過程を生じさせる技術であることから、原理的に EB-PVD と類似の柱状組織を形成させるポテンシャルを有する²⁴⁻²⁶。したがって TBC の基本要件を満たす作製技術として、汎用溶射技術に気相堆積技術を同時に兼ね備える熱プラズマプレー技術が望まれるのは明白である。

投入粉体原料の溶融・蒸発過程は、そのサイズあるいはプラズマ条件により大きく影響を受けることから、原理的に溶射と PVD 堆積機構を同一プラズマ内に実現することは可能である。図 6 には、一定プラズマ入力のもとで種々の速度にて粉体を供給させたときの YSZ 膜断面組織変化を示す¹⁷。投入量により各粉体粒子に与えられる熱エネルギーが変化し、溶融・蒸発が制御された結果として、供給率が 4 g/分での典型的な溶射スプラット組織から、1 g/分では PVD 特有のナノ構造粒子の集合組織へと変化し、中間的速度 2 g/分では両組織が混在する複合組織が確認される。同様の組織変化は異なる基板/トーチ間距離でも確認され、粉体供給速度により堆積速度も大きく変化することがわかる。興味深い点は、いずれの基板高さにおいても、4 g/分の供給速度により実現する溶射組織の堆積速度のおよそ 1/4 の速度にて、1 g/分の供給速度で PVD 的組織が堆積されている点である。すなわち、本 TP-PVD 法では堆積がプラズマ流による高密度供給であり、かつ温度等境界層でのクラスターを前駆体とした堆積が期待される特長を

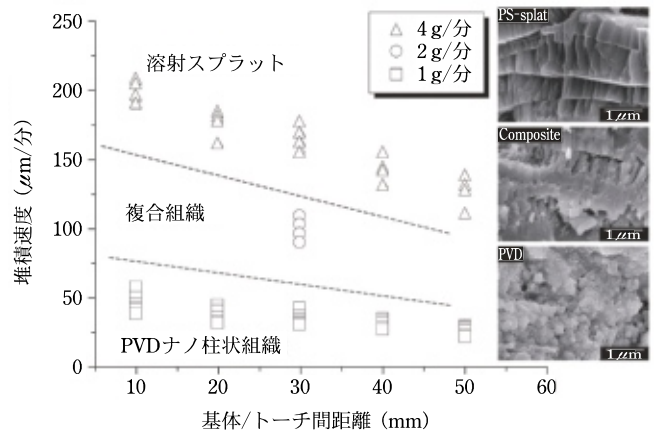


図6 種々の粉体供給速度における被膜断面の SEM 組織写真とコーティング堆積速度変化¹⁷。

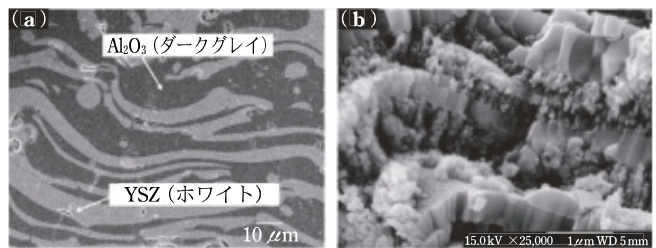


図7 (a)ハイブリッドプラズマトーチ2基による溶射 YSZ 層(白色)と PVD-Al₂O₃ 層(グレー)の複合化組織を呈する SEM 断面¹⁷および (b)ハイブリッドプラズマトーチ2基による YSZ プラズマプレーコーティング断面 SEM 写真。溶射層と PVD 層の複合化が明確に確認される。

反映した高効率 PVD 組織形成過程が達成されている。その結果、TP-PVD 組織は EB-PVD による堆積速度の 10 倍の約 50 μm/分 で実現可能である。

ツイントーチシステム利用の特長は複合化過程を独立に制御することができることである。溶融・蒸発の過程をおのおの 2 本のプラズマフレームに任せ、同時に基板側の相互移動 (サイクリック堆積) を行うことにより、目的とする組織の複合化制御が可能となる。図 7 (a) に示すサイクリック堆積による典型的な複合化被膜の断面写真から、YSZ 溶射層を明確に Al₂O₃ の PVD 層間に確認することができる。また、その堆積速度は 30~60 μm/分 と見積もられ、同様の条件下において行った先の単一トーチを利用した場合の速度とほぼ同程度であり、自明ではあるが、他方の堆積に影響を受けず複合堆積が可能である。また図 7 (b) に、YSZ のみを原料として溶射/PVD の複合化を行った被膜断面 SEM 写真を示すように、プラズマ入力、粒度など条件の最適化によって、PVD によるナノサイズの柱状組織が溶射スプラット間に繰り込まれた特徴的な複合組織が形成される。この組織により、熱伝導率は 0.7 W/mK ときわめて低い値を実現し、さらに注目すべきは、おおよそ 0.5~2 μm の周期で溶射/PVD 層が繰り返されている点である。これは 1200°C 以上の熱放射線波長 (0.3~5 μm)

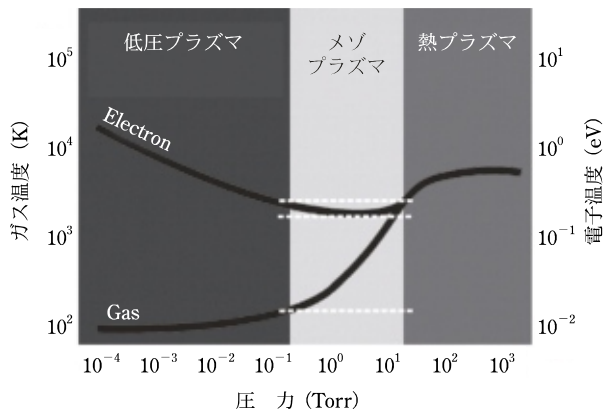


図8 代表的プラズマの圧力による電子温度・ガス温度変化を示す概念図。メゾプラズマ領域では、いずれの温度も低く抑制しうる可能性が確認される。

の1/4~1に対応しており、1/4波長フィルターとして特に異種材料複合被膜の場合には、輻射熱伝導の低減に寄与する機能が付加されることを示している。

5. メゾプラズマスプレー技術の将来展開

一般に、高圧で発生される熱プラズマは原子・分子・電子間の衝突頻度が高いことから、ガス温度は1万度以上にまで達する熱力学的局所平衡状態にあり、反応種は原子状態にまで解離される。また、この領域では流れによる安定化が一般的であることから、プラズマ/基板間の温度・速度境界層が成膜過程を左右する。これに対し、低圧プラズマでは、原子・分子・イオンと非 Maxwellian エネルギー分布をもつ電子との衝突により特徴づけられる電子カインティクスが支配的なプラズマであり、相対的に高い電子エネルギーに応じて多種多様なラジカルが生成する特徴を利用したプラズマプロセスとなる。一方、中間的圧力領域にあるプラズマは、その低・高圧プラズマのさまざまな特徴的変数が相互関連し合う中間的プラズマ状態にあるため、理論的あるいは数値的にもモデル化することが困難で産業応用に関して等閑されてきた。しかし、改めて着目すれば、比較的低い電子・ガス温度によって特定のラジカル・前駆体種を選択的に形成し、比較的高密度のプラズマ流により前駆体を高速輸送しうる既存の堆積技術の枠を脱した堆積過程の可能性があらわとなる(図8)。特に、プラズマ/基板間の境界層の設計・最適化によっては、低圧プロセスと同程度の Knudsen 数を実現する可能性もあることから、比較的低いガス温度から基板の種類を限定せず、低圧プロセスに匹敵する高品質薄膜を超高速度にて堆積しうる技術として展開できるものと期待される。この中間的圧力領域におけるプラズマを(大気の成層圏と熱圏の間の中間圏を mesosphere と呼ぶのならい)メゾプラズマと位置づけ分類すれば、現行プラズマ薄膜プロセスの限界を越えうる将来の重要な基盤技術として、特に経済性が必要とされる大型電子デバイスなど、薄膜関連応用分野での飛躍的な展

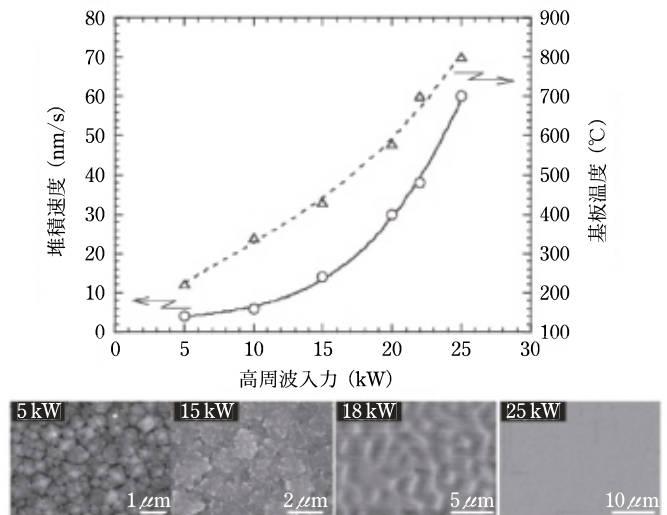


図9 高周波入力に対するシリコン薄膜の堆積速度と基板温度変化と各入力時のシリコン薄膜表面のSEM写真²⁷⁾。

開が期待される。

これまでに、われわれは50~100 Torrの圧力範囲におけるハイブリッドプラズマを使用したプラズマCVDによって、ガラス基板上への1 μm/sを超える超高速度にて欠陥密度 10^{16} cm^{-3} の多結晶シリコンの堆積を実現した¹¹⁾。この成果をもとに、6 TorrでのICPメゾプラズマによるシリコンのCVDを試みた結果、図9に示すように高周波入力の増加に伴う顕著な薄膜組織変化が確認された²⁷⁾。比較的低入力での堆積では、ナノ粒子の集合体により構成される柱状組織が形成される一方、入力の増加とともに数ミクロン幅をもつ多結晶からエピタキシャル成長が可能となる。特に興味深い点は、堆積速度が60 nm/sと速いほど、エピタキシャル薄膜が達成され、いずれも基板温度が~700°C前後の比較的低温度にて良好な単結晶薄膜が可能であることである。また、数 mTorrのシラン分圧で数十nm/sの高速エピタキシャル薄膜作製が可能となることは、高効率原料利用プロセスの観点からも、本手法の意義は大きい。種々堆積条件下でのプラズマより与えられる熱流束計測の結果、基板直上に形成される温度境界層厚みと堆積後の組織および堆積速度とに相関が確認された。このことは、境界層内部での凝縮過程、すなわち前駆体状態変化が明らかにエピタキシャル組織形成に影響することを示唆している。詳細な成長機構についてさらなる調査が必要ではあるが、メゾプラズマスプレーが次世代薄膜技術としての一つの指針を与えるものと考えられる。

6. お す び

現在、プラズマプロセスを利用する多くの産業分野では、経済性を有しつつもさらに1けた高い処理量を期待しており、これにこたえるためには、高出力プラズマを基本とするプラズマシステム開発が必要になると考えられる。当然、時間と多額の資金も要求されることから、種々のプラズマスプレー技術を効果的に援用・併用した付加価値を組み込

むシステム設計がますます重要となる。例えば、基板との相互作用に重点を置けば、プラズマプレー技術の経済性・超高速プロセスの特長を生かしつつ、ミクロン3D形状コーティングあるいは多層薄膜化技術として、付加価値・高機能化の点で、応用分野開拓の新たな流れを生み出す可能性も考えられる。

今からちょうど500年前、レオナルド・ダ・ビンチは、彼のさまざまな業績をまとめた「レスター手稿」にて、すでに液体の基板衝突に伴うスプラッシング現象を流体力学の観点から考察を与えている²⁸⁾。溶射の基本となるこの現象が非常に歴史の長い研究テーマであることを思い知らされると同時に、500年たった今現在でも、研究が続けられている現状をかんがみると、粒子一つの変形が、いかに複雑に相互作用し合う難問であるかを暗示していると感じる。最近の溶射粒子の堆積過程シミュレーションでは、単一溶射粒子のみならず複数粒子の基板衝突時における変形・凝固過程をも組み込んだ計算により、驚嘆するほどにグラフィカルな動画として現象が再現される。しかし、計算条件を少し検討してみると、実際のプロセス条件とかけ離れた場合も多い。当然のことながら、シミュレーションと実験は相補的であり、本分野の発展には、まだまだ“美しい実験”が必要であり、プラズマプレー研究はまだ緒に就いたばかりであるといえる。裏を返せば、潜在的に発展する可能性を多く有していると思えることもでき、実際、酸素センサー、燃料電池、あるいは半導体関連装置においてプラズマ溶射がキー技術として認知され始めたのはごく最近のことである。この複雑系の基礎を再考・精査し、巧みに統合かつ、新たなプラズマコンセプトを導入することで、真の次世代革新技術として生まれ、展開されていくものと期待を寄せる。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部はNEDOプロジェクト「ナノコーティング」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) J. R. Davis, ed.: *Handbook of Thermal Spray Technology ASM Int.* (2004).
- 2) C. C. Berndt: *Proc. Thermal Spray 2001*; C. C. Berndt, K. A. Khor and E. F. Lugscheider, ed.: *New Surfaces for a New Millennium, ASM Int.* Ohio, 1351 (2001).
- 3) T. Yoshida: *Mater. Trans. JIM* **31**, 1 (1990).
- 4) 吉田豊信: 超高温利用の新展開, *電熱* **48**, 1 (1989).
- 5) T. Yoshida: *Pure & Appl. Chem.* **66**, 1223 (1994).
- 6) M. Fukumoto, E. Nishioka and T. Nishiyama: *Surf. Coat. Technol.* **161**, 103 (2002).
- 7) K. Shinoda, Y. Kojima, T. Koseki and T. Yoshida: *J. Thermal Spray Technol.* **14**, 511 (2005).
- 8) S. Matsumoto and W. Zhang: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L442

- (2000).
- 9) N. Yamaguchi, Y. Sasajima, Y. Terashima and T. Yoshida: *Thin Solid Films* **345**, 34 (1999).
- 10) H. Murakami, T. Yoshida and K. Akashi: *Adv. Ceram. Mater* **3**, 423 (1988).
- 11) Y. K. Chae, H. Ohono, K. Eguchi and T. Yoshida: *J. Appl. Phys.* **89**, 8311 (2001).
- 12) P. Han and T. Yoshida: *J. Appl. Phys.* **91**, 1814 (2002).
- 13) D. V. Shtansky, S. A. Kulinich, K. Terashima and T. Yoshida: *J. Mater. Res.* **16**, 2271 (2001).
- 14) S. A. Kulinich, J. Shibata, H. Yamamoto, Y. Shimada, K. Terashima and T. Yoshida: *Appl. Surf. Sci.* **182**, 150 (2001).
- 15) K. Terashima, K. Eguchi, T. Yoshida and K. Akashi: *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1274 (1988).
- 16) X. H. Wang, A. Yamamoto, K. Eguchi, H. Obara and T. Yoshida: *Sci. Tec. Adv. Mater.* **4**, 167 (2003).
- 17) K. Eguchi, H. Huang, M. Kambara and T. Yoshida: *J. Jpn. Inst. Metal.* **69**, 17 (2005).
- 18) H. Huang, K. Eguchi, M. Kambara and T. Yoshida: *J. Thermal Spray Technol.* (2006) in press.
- 19) N. P. Padture, M. Gell and E.H. Jordan: *Science* **296**, 280 (2002).
- 20) J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone and D. S. Rickerby: *Surf. Coat. Technol.* **151/152**, 383 (2002).
- 21) B. Preauchat and S. Drawin: *Surf. Coat. Technol.* **146/147**, 94 (2001).
- 22) T. E. Strangman and J. L. Shienle: *J. Eng. Gas Turb. Power* **112**, 531 (1990).
- 23) M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek, W. A. Kaysser and U. Schultz: *Materialwissen. Werkstofftech.* **28**, 357 (1997).
- 24) T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura and K. Akashi: *J. Appl. Phys.* **54**, 640 (1983).
- 25) T. Yoshida, T. Okada, H. Hamatani and H. Kumaoka: *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 195 (1992).
- 26) X. Wang, K. Eguchi and T. Yoshida: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4**, 159 (2003).
- 27) M. Kambara, H. Yagi, M. Sawayanagi and T. Yoshida: *J. Appl. Phys.* (2006) in press.
- 28) レオナルド・ダ・ヴィンチ展実行委員会 2005: レオナルド・ダ・ヴィンチ展一カタログ p. 111 (TBS ビジョン, 毎日新聞社, 2005).

(2005年12月8日 受理)



かんばら じゅん
神原 淳

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻講師。1999年東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻博士課程修了。同年英国ケンブリッジ大学リサーチアソシエート、シニアリサーチアソシエートを経て、02年9月東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻助手。06年1月より現職。博士(工学)。



よしだ とよのぶ
吉田 豊信

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻教授。1977年東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻博士課程修了。同年東京大学大学院工学系研究科助手、82年同講師、84年同助教授、89年同教授。94年4月より現職。工学博士。