



## 2. CVD, 粒子合成への応用

### 2.1 熱プラズマの非平衡性を利用するプロセスと高温を利用するプロセス

渡辺 隆行

東京工業大学大学院総合理工学研究科

(原稿受付：2008年12月23日)

熱プラズマ中で起こる化学反応には熱平衡が成立すると考えられてきたが、パルス変調熱プラズマのように、熱プラズマの反応非平衡性や熱的非平衡性に注目した新しい材料プロセッシングの研究が行われている。また、熱プラズマの高温を利用する材料プロセッシングにおいても、インフライト溶融によるガラス製造に代表されるような新しい展開が見られる。本稿では、熱プラズマの非平衡効果と高温効果を利用した材料プロセッシングを紹介する。

#### Keywords:

in-flight melting, innovative glass production, pulse-modulated induction thermal plasma, chemical non-equilibrium, thermal non-equilibrium

#### 2.1.1 はじめに

大気圧プラズマというと、最近ではバリア放電のような非平衡プラズマを指すこと多くなっており、従来から広く利用されている熱プラズマが主役ではなくなっているように思われる。しかし大気圧近傍で発生する熱プラズマには、非平衡プラズマにはない「熱流」という特徴があり、熱プラズマを反応性熱流体として捉えることによって、新たな材料プロセッシングの展開を拓くことができる。本稿が熱プラズマの重要性の再認識と今後の展開のための端緒になることを期待して、熱プラズマが有する非平衡効果と高温効果を利用した新しい材料プロセッシングを紹介する。

#### 2.1.2 大気圧熱プラズマの特徴

熱プラズマの最大の特徴は高温を有することであり、この高温を利用するという観点から、プラズマ溶射やプラズマ溶解、製錬等の産業的応用が広く展開されてきた。現在の熱プラズマを用いたプロセッシングは、従来のアーク技術の延長として研究が行われているものがほとんどである。一方で、熱プラズマの熱的非平衡性や反応非平衡性に注目して、反応場を制御することによる新しいプロセッシングの開発も行われている。このような熱プラズマの非平衡性を活用した研究はまだ多くはないが、熱プラズマに関する研究の今後の発展は、プラズマの化学的活性という特徴を生かして、他のプロセッシングに対して熱プラズマの優位性を示すことにかかっている。

大気圧で発生する熱プラズマが本質的に非平衡プラズマと異なる点は、高温から一挙に常温までの冷却過程をプロ

セスとして活用できることである。熱プラズマを反応場として材料合成に用いる場合には、プラズマが有する1万度以上の高温を利用して原料を蒸発させ、目的物質を得るための各種の反応を起こさせるが、このときにプラズマの流れの状態による加熱や冷却過程が重要な役割を果たしている。熱プラズマを用いるプロセッシングでは、蒸気の冷却速度を $10^5 \sim 10^6$  K/s程度にすることができると、このような高速クエンチングを利用することによって、熱プラズマ中の非平衡状態を生み出し、通常では合成しにくい非平衡相や準安定相を得ることができる。

#### 2.1.3 熱プラズマの非平衡性

熱プラズマは大気圧下でのほぼ熱平衡状態にあると考えられているプラズマであるが、プラズマから熱放射によって逃げるエネルギーを同じ機構で補うことが難しいので、厳密な意味での熱平衡状態は実現しにくい。ただし各粒子の温度がほぼ等しく、組成も平衡状態に近いプラズマを作ることは比較的容易であり、これをLTE (Local Thermodynamic Equilibrium, 局所熱平衡) と呼んでいる。

LTE状態であるためには、急激な温度または密度勾配がないこと、粒子衝突による励起が支配的であることなどが条件である。アーク周辺や時間的に急激な状態変化を伴う場合などにおいて非平衡性が問題となってくるが、熱プラズマの非平衡性に関する物理現象については、本誌の小特集[1]が参考になる。また、次の2.2節で紹介するメゾプラズマのように、圧力を減じることによって現れる非平衡性以外にも、パルス変調という方法で時間的なパラメータを

2. Application to Chemical Vapor Deposition and Particle Synthesis

2.1 Material Processing with Chemical Reactivity and High Temperature of Thermal Plasmas

WATANABE Takayuki

author's e-mail: watanabe@chemenv.titech.ac.jp

ダイナミックに制御することによって非平衡性を現すこともできる。これらの方法はいずれも熱プラズマの高温効果を抑制し、非平衡性を顕在化させることによって、熱プラズマの化学的効果を期待するものである。

プラズマの非平衡性を引き起こす要因はいくつもあるが、熱プラズマで重要なのは反応非平衡性と熱的非平衡性である。反応非平衡性は、反応性ガスを用いたプロセスにおける解離、再結合、電離等の反応が熱平衡状態にならないことである。反応非平衡性が問題となるかどうかは、対流・拡散による輸送速度と反応速度との関係で決まる。高温のプラズマ流が直接触れる基板や成長中の薄膜表面上の反応非平衡性は重要な研究課題であるが、これは低温の基板の境界層内では、高温のプラズマ中で生成した化学種の滞留時間が短すぎるために、組成が平衡状態になることはないからである。この境界層に存在する非平衡相が最終生成物を支配することが熱プラズマの特徴である。例えばダイヤモンドの合成では、境界層内に存在する  $\text{CH}_3$  などが重要な前駆体となっている。高温高圧下のみで安定なダイヤモンドを大気圧近傍で合成できるのは、このような境界層での活性種の役割が大きい。

図1は、反応非平衡モデルの数値解析によって求めた  $\text{Ar-O}_2$  高周波熱プラズマの高温領域における活性種の半径方向の分布である [2]。反応平衡 (CE) を仮定した分布は細い線で、反応非平衡 (CNE) の結果は太い線で示している。平衡状態ならば酸素ラジカル  $\text{O}$  や酸素イオン  $\text{O}^+$  はトーチ壁近傍の低温領域ではほとんど存在できないが、反応非平衡モデルでは十分な濃度で存在していることが示されている。これは酸素ラジカルや酸素イオンが安定な酸素分子に再結合するときの反応速度が、酸素ラジカルや酸素イオン

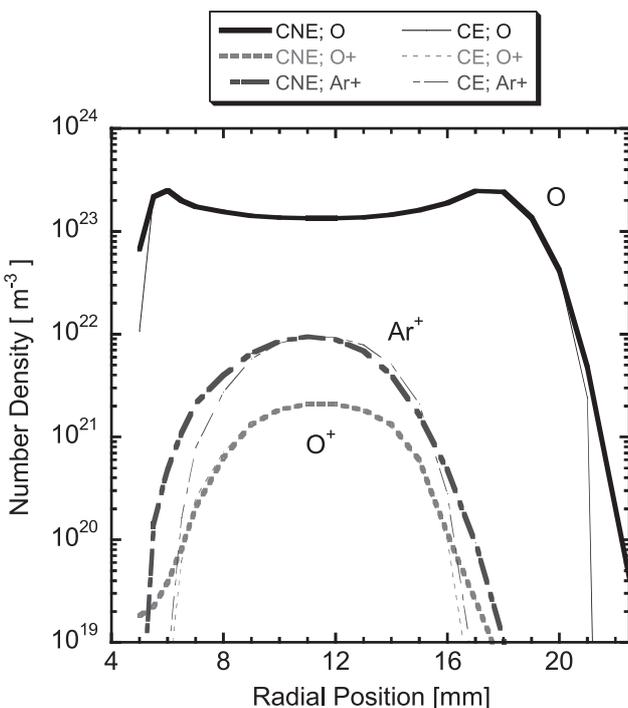


図1 反応非平衡モデルの数値解析によって求めた  $\text{Ar-O}_2$  高周波熱プラズマの高温領域における  $\text{O}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  の半径方向の分布。

の拡散速度よりも遅く、反応平衡に達しないままに壁近傍に拡散するためである。つまり反応非平衡は高温のプラズマがトーチ壁近傍などで急冷される領域で顕著に現れる。

熱的非平衡性も熱プラズマでは無視できない現象である。電磁場から受ける加速時間内において、電子と重粒子とが弾性衝突により十分なエネルギー変換を行ってれば、電子温度と重粒子温度はほぼ等しくなる。しかし、電子から重粒子の運動エネルギーの移動が十分ではない場合には熱的非平衡性が現れる。熱プラズマの場合には、プラズマの周辺などで電界が印加された部位で、電子温度と重粒子温度が異なる熱的非平衡状態が出現する。

図2は、 $\text{Ar-O}_2$  高周波熱プラズマの半径方向の温度分布を、熱的非平衡モデルに基づいて数値解析によって求めた結果である [3]。図中で 1T-CE は LTE モデル、1T-CNE は反応非平衡-1温度モデル (電子と重粒子の温度が等しいモデル)、2T-CNE は反応非平衡-熱的非平衡モデル (電子と重粒子の温度が異なるモデル) を示している。LTE モデルと反応非平衡-1温度モデルでは温度分布はほとんど同じであるが、熱的非平衡を考慮した 2T-CNE モデルによって求めた電子温度はトーチ壁近傍で高い値を示している。これは、電子とイオンの再結合反応速度が、イオンの拡散速度よりも遅く、電離平衡に達しないままに壁近傍に拡散するために、熱的非平衡性が強く現れるためである。

### 2.1.4 熱プラズマの非平衡性を考慮したモデリング

さて、ここまで示してきた熱プラズマ中の気相成分や温度の分布は数値解析で求めたものであるが、反応非平衡や熱的非平衡を考慮すると、従来の LTE モデルよりも格段に難しいモデルを解くことが必要となる。熱プラズマの温度や速度を求めるには、熱プラズマを電磁場の影響を受け

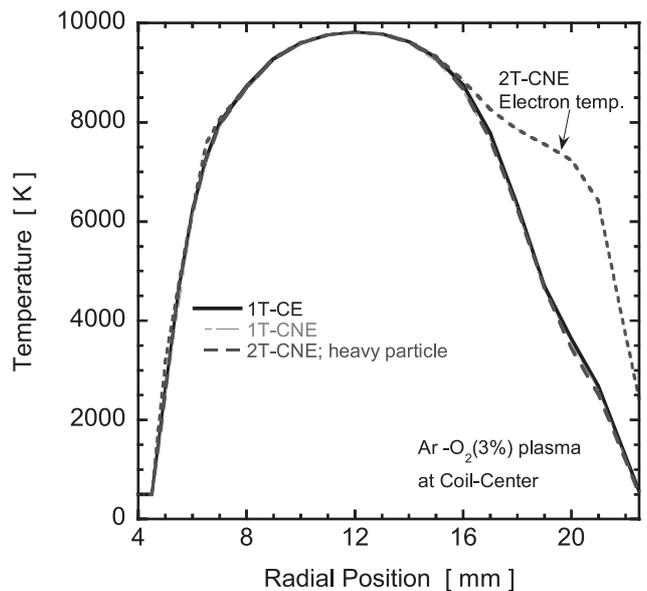


図2 熱的非平衡モデルの数値解析によって求めた  $\text{Ar-O}_2$  高周波熱プラズマの半径方向の温度分布。1T-CE: LTE モデル, 1T-CNE: 反応非平衡-1温度モデル, 2T-CNE: 反応非平衡-熱的非平衡モデル。

る熱流体として扱い、基礎方程式として流体力学の保存方程式（連続の式、運動量保存式、エネルギー保存式、成分保存式）を立て、それらを連立させて解くことによって求めることができる。LTEモデルでは電子と重粒子の温度が等しいので、1つのエネルギー保存式を解けばよいし、成分保存式を解く必要がない。また、プラズマの組成は温度のみの関数なので、温度が決まればSahaの式などで組成を決めることができ、さらに熱力学・輸送特性の物性値も簡単に決まってしまう。つまり、LTEモデルに基づく熱プラズマの数値解析は単なる高温流体の数値解析と同じであり、それほど難しいものではない。

それに対して、反応非平衡-1温度モデル（電子と重粒子の温度が等しいモデル）では、反応速度と対流・拡散輸送の影響を考慮して、各粒子の成分保存方程式を解くことが必要になる。この式を解くことにより、各粒子の質量分率分布を反応速度・拡散・対流の影響を考慮して得ることができる。また、輸送係数や熱力学特性の物性値は温度と組成の関数であるため、繰り返し計算が必要になる。さらに、反応非平衡-熱的非平衡モデル（電子と重粒子の温度が異なるモデル）では、格段にエネルギー保存式の取り扱いが難しくなる。電子に対するエネルギー保存式と重粒子に対するエネルギー保存式を、それぞれのエネルギー交換量を計算しながら解くことが必要になる。

なお、非平衡性を考慮した熱プラズマの解析において最も注意を払わなければならないのは、輸送係数や熱力学特性の取り扱いである。連立方程式系は物性値を介して相互に影響を及ぼし合うが、物性値はプラズマの温度変化や化学種の組成によって大きな変化を示すので、物性値をより正確に求めて計算に組み込む必要がある。LTEプラズマの数値解析では、例えば化学反応の寄与を含めた「見かけ」の熱伝導率を使うと便利であるが、非平衡モデルではそのような手法を使うことができない。

さらに、熱プラズマの数値解析では、流体の基礎方程式と物性値の意味を吟味することが大切である。基礎方程式の各項の意味を理解しないままモデリングを行うと、化学反応の寄与を二重に含めてしまったり、あるいは見落としてしまったりすることがある。特に非平衡モデルではLTEモデルで使用する物性値とは根本的に異なるので、それぞれのモデルに応じて適切な物性値を用いることが注意すべき点である。具体的な算出法、およびそれを組み込んだ熱プラズマの解析法については、紙面の都合上ここでは割愛するが、反応非平衡性と熱的非平衡を考慮した高周波熱プラズマのモデリングについては、Ar-H<sub>2</sub>、Ar-O<sub>2</sub>プラズマ[3]、Ar-N<sub>2</sub>プラズマ[4]の文献を参考にさせていただきたい。

### 2.1.5 熱プラズマの非平衡性を活用する材料プロセス

大気圧下の熱プラズマは高温部分においてはほぼLTEが成り立つと考えられているが、熱プラズマでも非平衡性を有した空間がほとんどであり、最近の熱プラズマプロセスではこのような非平衡性をいかにうまく使うかが注目されている。熱プラズマは材料合成において非常に

高いポテンシャルを有しており、多くの合成プロセスに利用することが試されてきた。しかし工業生産技術として確立したものが少ないのは、熱プラズマの最大の特徴である高温が、逆に材料合成では負の作用をもたらす場合があることが理由のひとつである。つまり、熱プラズマの高エネルギーという特徴を保持しながら、そこに反応非平衡性や熱的非平衡性を導入して、材料合成で重要な役割を果たすラジカル等の活性化学種濃度を増大させて、新しい材料や特異構造を有する材料の合成技術の開発が期待されている。

パルス変調熱プラズマは、熱プラズマの非平衡性を顕在化させる方法であるが、これは高周波熱プラズマの発生に対して時間的なダイナミック制御を行う方法である[5]。高周波熱プラズマを発生するための基本的な周波数は数MHzであるが、このコイル電流をミリ秒オーダーの周期で振幅変調すると、熱プラズマの特徴である高温反応場と、低温場の遷移過程含んだ新しい反応場を意図的に繰り返すことができる。

熱プラズマの持つ高エネルギー状態を維持しながら、トータルの入力エネルギーを軽減できるだけではなく、高速な状態遷移にともなう非平衡性を実現することが可能となり、高濃度の活性化学種の生成が期待できる。LTE状態の熱プラズマの場合には、高活性の気相種は高温領域でしか存在できないが、熱プラズマに非平衡性を導入することによって、比較的低温が低い領域でも高活性の気相種を発生することが可能となる。つまり、熱プラズマの高温と高活性の特徴を活かして、高エネルギーを有する高濃度の気相種を高速で堆積させつつ、欠点とされてきた基板あるいは成長中の薄膜への熱的なダメージを抑制できる。パルスのオン・オフによる非平衡性導入の効果は、水素や窒素を含有するプラズマに対する数値解析[4,6]で確認されており、材料合成で重要な役割を果たすラジカル等の高活性な気相種濃度の増大が期待できる。

パルス変調熱プラズマを用いた材料プロセッシングの一例として、酸化亜鉛の水素ドーピングがある[7]。室温で発光する紫外レーザー、紫外発光ダイオードとして酸化亜鉛の応用に関する研究が盛んに進められているが、この酸化亜鉛の励起子発光効率の向上、レーザー発振しきい値の低減には、酸化亜鉛に高濃度の水素をドーピングすることが有効である。酸化亜鉛への水素のドーピングには、温度上昇を抑えながら、高活性の水素ラジカルを高濃度で照射する必要があるが、熱平衡状態では水素ラジカルはおよそ3000 K以上の高温領域にしか存在できないので、通常の熱プラズマでは水素ドーピング中の酸化亜鉛の温度上昇を避けることができない。パルス変調熱プラズマの場合は、プラズマ処理時の水素濃度と投入する全熱量をそれぞれ独立に制御できるので、酸化亜鉛の熱的なダメージを抑制しながら、高濃度の水素をドーピングすることが可能となる。

窒化処理においてもパルス変調熱プラズマを用いることが検討されている[8]。窒素を含有したプラズマを用いて窒化処理を行うときは、窒化処理で重要な役割を担っているN、N<sup>+</sup>などの活性種の濃度と、プラズマの温度の制御が

重要である。LTE プラズマでは、これらを独立に制御することは困難であるが、パルス変調熱プラズマを用いることによって、低温の基板に供給される窒素ラジカルを増大できることが、励起窒素原子からのスペクトル放射強度の計測によって示されている[9]。窒化処理物質の熱的なダメージを低減して、高い反応性を保持したままの活性種の濃度を増大させることができれば、窒化処理の適用範囲を広げることができる。酸素や水素原子は3000 K以下で分子に再結合するが、窒素原子はさらに高温の7000 Kで再結合してしまうことを考えると、パルス変調熱プラズマによる非平衡性の導入は、窒素ラジカルの活用で効果であると考えられる。

### 2.1.6 熱プラズマの高温を利用する材料プロセス

熱プラズマの高温という特長を利用するプロセッシングとしては、従来から溶接や溶射があり、ごみ処理で発生する焼却灰を溶融固化するプロセスもアークを利用している一例である。熱プラズマを用いるナノ粒子製造でも工業生産技術として成功している例があるが、熱プラズマによって処理対象物を単に溶融あるいは蒸発するだけのプロセスがほとんどである。プラズマ溶射がすでに工業的技術として完成しているように、熱プラズマの高温を利用する方法には新たな展開がなく、また高温を利用するだけの技術開発には限界があると思われる。しかし、最近になって開発されたインフライト溶融によるガラス製造のように、熱プラズマが有する高温を使うだけのプロセッシングでも、インフライト処理中の粒子内の物質移動、反応、熱移動を制御することによって、新しい工業的技術への展開が可能であることが示されている[10, 11]。

インフライト溶融によるガラス製造は図3に示すように、熱伝達の高効率化、設備の省スペース化、プロセスの飛躍的な単純化が可能となる。このインフライト溶融は、シーメンス炉の複雑な原料溶解過程を一本の熱プラズマで置き換えてしまう方式である。現在の多くのガラス製品は大型の溶融炉で製造されており、溶融炉に連続的に投入された珪砂、石灰石、ソーダ灰などのガラス原料はガラス片とともに燃烧炎により徐々に溶かされる。未溶解物の解消、気泡の除去、組成の均質化などのために、溶融炉では

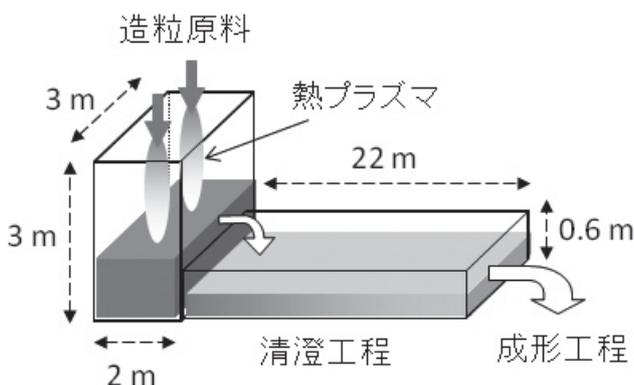


図3 インフライト溶融によるガラス製造の概念図。

融液が対流を繰り返しながら槽内を1～6日間程度滞留し、気泡のない均質なガラス融液に変わっていく。このような長時間の溶融が多量のエネルギー消費の原因となっており、我が国のガラス産業は、全産業の約1%に相当するエネルギーを消費している。

ガラス製造に使用されるエネルギーの大部分が溶融過程で消費されていることから、特にガラス溶融工程に必要なエネルギーコストの削減の必要性が強く認識されている。今までに様々なガラス溶融技術が考案されてきたが、インフライト溶融技術が新規のガラス溶融技術として注目されている。これは造粒したガラス原料を熱プラズマ中で瞬時に溶解する方法である。この技術が成功すれば大半のガラス製造プロセスに適用することが可能となり、溶融炉の大幅な小型化と消費エネルギーの大幅な削減が期待できる。このインフライト溶融によるガラス製造は今までにない新技術であるので、本技術を気中溶解と呼んで革新的新技術として位置づけることができる。

このような背景のもと、NEDO 技術開発機構の先導研究プロジェクト(2005～2007年度)としてインフライト溶融法を用いた革新的ガラス溶解技術に関する研究が進められてきた。ガラス原料粒子を熱プラズマの高温場を飛翔させて、短時間で溶解を終了させるインフライト溶融技術は、工業的な意味だけでなく、学術的な観点からも非常に興味深いものである。通常のプラズマ溶射では粒子を単に加熱、溶融することが主であり(一部、反応性溶射という方法もあるが)、ガラス反応のように複雑な反応をプラズマ中の数msの滞留時間で完結させるような研究はほとんど行われてこなかった。

ガラス原料には、通常は複数の酸化物、炭酸塩物質、硫酸塩物質などを目的ガラス組成になるように混合した原料を用いる。従来のガラス製造では、混合原料が初期溶解時において融点の低い溶け出しやすい物質と融点の高い難溶解物質とに成分分離を起こすことが、組成的に均質なガラスを作製することに長時間を要する一因と考えられている。インフライト溶融は、造粒ガラス粒子を熱プラズマ中で溶解する方法であり、これにより大幅な溶融炉の小型化が可能となる。ガラス液滴が下部にあるガラス融液表面に堆積する過程では、分解ガスの発生による気泡の大量の生成が抑制でき、後工程でのガラスの均質化、高品質化に必要な時間を短くすることができる。現行のシーメンス炉で行われている長時間の溶融によるエネルギーの消費を低減することが可能となると考えられる。

このプロジェクトでは、ガラス原料溶解に必要なエネルギーを可能な限り削減することを目的としているために、熱プラズマだけではなく、熱プラズマと燃烧炎の複合加熱源を用いる方法も研究されている。熱プラズマとしては、原料粒子の滞留時間を長くすることが可能な高周波熱プラズマを用いているが、これはプラズマ体積が大きく、流速が遅いという特徴があるためである。しかし高周波熱プラズマによるインフライト溶融処理のエネルギー効率は低いことから、このインフライト溶融のために開発された多相放電アークも用いられている[12]。12相アークは図4に示

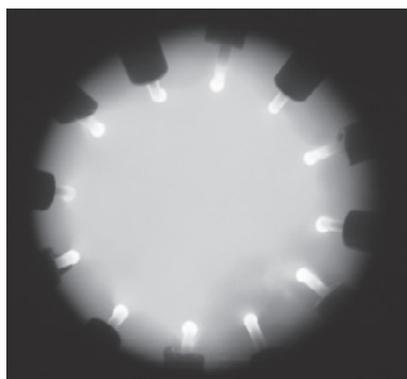


図4 多相放電アークの写真.

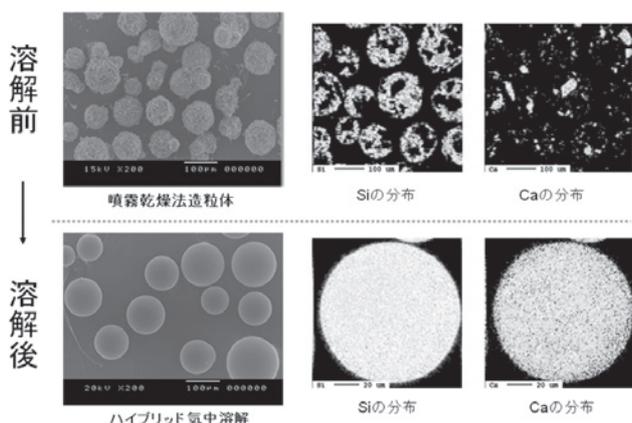


図5 インフライト溶融前後のソーダ石灰ガラス原料造粒体の外観および元素分布.

すように、電極先端部で囲まれた領域全体がアーク領域となっており、直径が100 mm以上のアークを発生することができ、エネルギー効率が高いことが利点である。

図5にインフライト溶融前後のソーダ石灰ガラス原料造粒体の外観および元素分布を示す[13]。インフライト処理中の数msの時間内に造粒原料粒子中の成分が相互に反応し均質化していることがわかる。加熱された粒子の外観は表面の滑らかな球状となっており、造粒原料にあった表面の構造は消えている。インフライト処理で粒子の内部まで反応して溶解していることがわかる。

熱プラズマによるインフライト溶融プロセスは、従来のプラズマ溶射の延長技術であるが、熱プラズマ中でのガラス反応についてはまだ不明な部分が多く、また、過度の加熱は成分の揮発、減少をもたらすため、検討すべき課題は多い。3年間の先導研究によって、インフライト溶融法の原理的な有効性が実証されたが、ガラス製造プロセスではガラス原料のほかに、市中からリサイクルされたガラス片や工場内の循環ガラス片の利用が不可欠であり、インフライト溶融法を実用化するにはガラス片を併用できるプロセスであることも必要となる。

### 2.1.7 おわりに

熱プラズマの新たな可能性を見出し、産業的応用への展開を目的として、熱プラズマの非平衡性と高温を利用した

材料プロセッシングを紹介した。熱プラズマの非平衡性を用いたプロセッシングに関しては、まだ工業生産技術に至ったものはないが、熱プラズマの高温効果を活用した「革新的ガラス溶融プロセス技術開発」は3年間の先導研究のあと、新たに5ヶ年プロジェクトが2008年度から国家プロジェクトとしてスタートしている。最近では熱プラズマを利用した廃棄物処理の産業応用も進んでいるが、従来の技術と同様に、熱プラズマを単に高温熱源として扱っている例がほとんどである。今後は熱プラズマの高温効果に加えて、非平衡効果をうまく使うことによって、工業生産技術につながる材料プロセッシングの新たな展開を拓くことを期待する。

### 参考文献

- [1] 田中康規, 渡辺隆行: プラズマ・核融合学会誌 82, 479 (2006).
- [2] N. Atsuchi, M. Shigeta and T. Watanabe, Inter. J. Heat Mass Transfer 49, 1073 (2006).
- [3] T. Watanabe, N. Atsuchi and M. Shigeta, Inter. J. Heat Mass Transfer 49, 4867 (2006).
- [4] Y. Tanaka, J. Phys. D: Appl. Phys., 39, 307 (2006).
- [5] T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya, Appl. Phys. Lett. 71, 3787 (1997).
- [6] R. Ye, A. Murphy and T. Ishigaki, Plasma Chem. Plasma Process. 27, 189 (2007).
- [7] N. Ohnishi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi and H. Haneda, Appl. Phys. Lett. 80, 2869 (2002).
- [8] Y. Tanaka, T. Muroya and Y. Uesugi, Proc. 17th Int. Symp. Plasma Chem. (Toronto, Canada), ID-86 on CD-ROM (2005).
- [9] T. Tanaka, T. Uesugi and T. Sakuta, Plasma Sources Sci. Technol. 16, 281 (2007).
- [10] Y. Yao, T. Watanabe, T. Yano, T. Iseda, O. Sakamoto, M. Iwamoto and S. Inoue, Sci. Tech. Adv. Mater. 9, 025013 (2008).
- [11] 井上 悟, 矢野哲司, 渡辺隆行, 伊勢田 徹, 酒本 修, 佐藤敬蔵: 革新的ガラス気中溶解技術, マテリアルインテグレーション 2, 6 (2008).
- [12] Y. Yao, M.M. Hossain, T. Watanabe, F. Funabiki and T. Yano, Chem. Eng. J. 139, 390 (2008).
- [13] NEDO技術開発機構平成17~19年成果報告書「直接ガラス化による革新的省エネルギーガラス溶解技術の研究開発」(2008).

わた なべ たか ゆき  
渡辺 隆行

東京工業大学大学院総合理工学研究科准教授。1986年同大学院理工学研究科化学工学専攻修士課程修了。博士(工学)。ミネソタ大学機械工学科客員研究員(1994年6月-1995年3月)。現在の主な研究分野は熱プラズマプロセッシングの開発(ナノ粒子合成や廃棄物処理)、大気圧プラズマの数値解析、プラズマプロセスのモデリング。他にも月資源利用の開発を行っている。ソウルやブルースなどの黒人音楽鑑賞とレコード収集が趣味。