熱プラズマを用いる材料プロセッシング ～非平衡プラズマとの違い～

渡 辺 隆 行^a

^a 東京工業大学 大学院総合理工学研究科(〒 226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田 4259-G1-22)

Material Processing by Thermal Plasmas ～ Difference between Thermal and Non-Thermal Plasmas ～

Takayuki WATANABE^a

^a Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (G1-22, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8502)

Keywords : Thermal Plasma, DC Arc, RF Plasma, Multi-Phase Arc

1. 材料プロセッシングにおける熱プラズマの特徴

大気圧プラズマの最近の応用技術に関する研究は多方面に亘っており、たとえば今回の特集でも取り上げているように、大気圧非平衡プラズマは表面処理を中心に各方面で重要な役割を担っている。一方、大気圧で発生するプラズマには、他にも高温の熱プラズマがあり、産業的には非平衡プラズマよりも熱プラズマのほうが従来から広く活用されている。

1 万度以上の高温を有する熱流体であることが熱プラズマの最も重要な特徴であり、この高温を利用するという観点から、プラズマ溶射は表面処理として産業利用が広く展開されている。他にもプラズマ溶解や製錬、さらに最近はごみ処理で発生する焼却灰を溶融固化するプロセスにおいて活用されている。現在の熱プラズマを用いたプロセッシングは、このような従来のアーク技術の延長として、熱プラズマの高温を利用した研究がほとんどである。

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プロセッシングに用いる場合には、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すことができるが、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ので、この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。

大気圧非平衡プラズマと異なる点は、熱プラズマは大気圧下においてほぼ熱平衡状態にあることである。熱プラズマでは輻射によって散逸するエネルギーを同じ機構で補うことは難しいので、厳密な意味での熱平衡状態は実現しにくい。た

だし、中性粒子、イオン、電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、これを局所熱平衡 (LTE, Local Thermodynamic Equilibrium) と呼んでいる。

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、熱プラズマでも実際は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ッシング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。熱プラズマは材料プロセッシングにおいて非常に高いポテンシャルを有しており、多くのプロセッシング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、逆に材料プロセッシング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、そこに非平衡性を導入して、材料プロセッシングで重要な役割を果たすラジカルなど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。

プラズマの非平衡性を引き起こす要因のうち、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^{1,2)}。熱プラズマの研究では、プラズマの熱流動現象は詳細に検討されてきたが、プラズマの反応非平衡性と熱的非平衡性を材料プロセッシングとして検討した例は必ずしも多くない。

反応非平衡性とは、反応性ガスをを用いたプロセスにおける解離、再結合、電離など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³⁾。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、これは低温の基板上の境界層内では、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。たとえばダイヤモンドの合成では、境界層内に存在する 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、このような熱プラズマにおける境界層での活性種の役割が大きい。

また、熱的非平衡性は大気圧非平衡プラズマでは普遍的な現象であるが、熱プラズマでも熱的非平衡性が顕著に現れる場合がある⁴⁾。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いれば、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。

熱プラズマでも実際は非平衡性を有しているとなると、従来のように熱プラズマ、大気圧非平衡プラズマ、低圧非平衡プラズマを区別する意味が次第になくなりつつある。しかし、現状では熱プラズマは依然として熱流体として扱われている一方で、大気圧非平衡プラズマの熱・物質移動現象を検討している研究はほとんどない。本稿では大気圧非平衡プラズマの特徴と対比しつつ、熱プラズマを熱流体として扱った場合の材料プロセッシングに着目し、熱プラズマの特徴を活かした材料プロセッシングの現状と今後の課題を、熱プラズマの発生方法と特徴と併せて紹介する。

2. 直流放電プラズマによる材料プロセッシング

直流アーク放電を利用したプラズマジェットおよびプラズマアークは高出力化や高密度化が可能な実用的かつ工業的な超高温熱源であり、発生方法が手軽であることから、各種のプロセッシングに広く用いられている。他の熱源と比較すると、直流放電アーク(以下、DC アークと呼ぶ)は出力の増大が容易であること、設備費が比較的廉価であること、DC アークを発生する装置や技術は確立しており簡単であること、安定な放電を長時間持続できること、被加熱物質の加熱が効率よくできることなどの利点がある。

しかし DC アークには、数 kHz でアークが変動しているという本質的な欠点がある。この変動は電極上の陰極点や陽

極点の周期的な変動に起因しており、DC アークでは避けることができないものである⁵⁾。この変動によって、DC アーク中に供給した原料はその飛行中に DC アークの高温領域だけではなく、低温領域も通過することになる。これは処理物質の加熱履歴が均一にならないことを意味している。

電極での変動が顕著に現れるプロセッシングとして、ワイヤアーク溶射がある。ワイヤアーク溶射は電極そのものを高温のアークで溶融させ、高速のガスでそれらを吹き飛ばすことによって溶射皮膜を形成する。このアークの変動は溶融液滴の生成に大きな影響を与え、その結果、溶射皮膜の特性に影響を与える。ワイヤアーク溶射のアルミニウム電極、および電極から生成した液滴を、レーザーストロボと同期して撮影した高速度カメラの像(上部：陰極；下部：陽極)を図 1⁶⁾に示す。この図から、陰極と陽極からの液滴の生成現象が異なっていることがわかる。陽極では溶融したアルミニウムがアーク中に伸びて、比較的大きな液滴を生成している。一方、陰極では細かい液滴が局所的に生成されている。これは陰極では電流密度が比較的高いために局所的に過熱されるためである。

これらの電極の溶融現象は周期的に変動しており、これに応じてアーク電圧と電流は数 kHz での特徴的な変動を示す。測定結果の一例として、電圧と電流の変動を図 2 に、また、この測定値に対してフーリエ解析を行って得られた周波数分布を図 3 に示す⁶⁾。電圧は 890 Hz にピークを示しており、この特徴的な周波数はアークの物理的な挙動を現している。このような数 kHz 程度のアークの変動は材料プロセッシングでは避けられず、得られた材料への影響を無視できないが、逆にアーク電圧や電流の変動現象を測定して、電極変動を解析することにより、溶射皮膜の特性を推測する研究も試みられている⁶⁾。

2.1 非移行式アーク

DC アークの発生方式には非移行式と移行式がある。非移行式アークは、陽極部と陰極部の間でアークを発生させ、ノズル部分での熱的ピンチ効果を利用して高温の熱プラズマ流を得る。プラズマジェットのような非移行式で得られる熱効率は 30% 程度と低いが、移行式アークのようにトーチ外部

図 1 ワイヤアーク溶射におけるアルミニウム電極からの液滴生成

図 2 ワイヤアーク溶射における電圧と電流の変動

に陽極が存在しないので、処理する物質の制限がないことから、多くの材料プロセッシングで利用されている。

プラズマ溶射は非移行式アークを用いる材料プロセッシングの代表である。プラズマ溶射中のプロセスを定量的に捉えるためのモデリングが行われているが、実際のプラズマ溶射では、周囲の空気がプラズマジェットに取り込まれることから、理想的な温度分布とは異なる場合が多い。特にプラズマジェットが周囲の空気を巻き込むような乱流現象は、溶射液滴への伝熱に大きな影響を与える。プラズマジェットの乱流構造は図4⁷⁾に示すように特有の構造を有し、ノズル出口において、プラズマジェットが周囲からの低温の空気を渦状に巻き込む。この渦はリング状の渦を形成し、それぞれが合体しさらに大きな渦を形成する。これらの渦は変動しているので、不安定になった渦が別の渦を巻き込むようになり、徐々に渦が崩壊していく。巻き込まれた低温の空気の渦は、下流で小さい渦へと崩壊し、その周囲での混合や拡散が起こるようになる。このような混合現象がプラズマジェットの中心部分で起きると、プラズマジェットのポテンシャル

コア領域が消滅して、完全に混合した乱流領域を形成する。

安定に見えるプラズマジェットも高速度カメラで観察すると、図5に示すように波を打つような不安定挙動を示している⁷⁾。この現象は、陽極におけるアークの付着点が軸方向や周方向に運動していることに起因する。ガスの流れによる下流に向いた抗力と、上流に向いたローレンツ力とのバランスによって陽極点は変動している。このアークの陽極点の運動により、放電電圧が大きな変動を生じる。このようなプラズマジェットの不安定現象が原因となって、プラズマの中心に供給した溶射粒子でさえ、常にプラズマから安定に加熱されているとは限らない。プラズマから溶射粒子への伝熱量を推算しても、大きな誤差を含む可能性があることに注意しておくてはいけない。

プラズマジェットの不安定な変動現象の原因は、プラズマジェットで発生した渦などの流れの構造を反映していることから、プラズマジェットの音や圧力の変動、あるいはプラズマフレームの発光強度変動を周波数解析することによって、プラズマジェットの変動現象が調べられている^{8,9)}。プラズ

図3 ワイヤアーク溶射における電圧と電流変動のFFT解析

図5 プラズマジェットの変動の様子

図4 プラズマジェットの乱流構造

マジェットで発生する音を周波数解析すると、2つの顕著なピークが測定されているが、このうち4～8 kHzにおいて見られる周波数ピークはアーク長の変化や放電電力の変動を示しており、同様のピークはアーク電圧変動の周波数解析においても見ることができる。また、8～12 kHzには、プラズマジェットの乱流構造に起因すると考えられる周波数ピークが存在している⁹⁾。

2.2 移行式アーク

移行式アークはノズルには電位をほとんどかけず、ノズルから離れた所に置かれた導電性の物質に主たる正電位をかける方式である。フリーバーニングアークは移行型アークのように水冷ノズルがなく、棒状の陰極と平板陽極との間に発生するアークである。この2つの方法とも、陽極上に導電性の処理物質を置き、高温のアークによって原料を溶融させる。フリーバーニングを用いた材料プロセッシングの代表例としてはナノ粒子合成があるが、これについては本誌の解説¹⁰⁾を参考にされたい。

移行式アークの場合には、ノズル下流でもアーク電流が維持されるために熱効率が70%以上と高いことが利点であるが、処理物質は導電性であるという制限があること、対象物の狭い範囲にアークが集中するので、均一な加熱が困難であることが欠点である。

移行式アークによる重要な現象は、陽極上に置かれた材料の蒸発挙動である。特に水素を50%程度まで加えたアークでは、陽極上の溶融金属からのナノ粒子の発生量は飛躍的に増加する。これはプラズマ中で解離した水素原子が溶融金属に溶解し、溶融金属中で水素が再結合するときの発熱がナノ粒子の生成の促進に役立っていると考えられてきた。しかし単に水素の再結合熱だけでは、この現象を説明することができず、水素溶解によって溶融金属の活量が変化すること、蒸気圧が大きい水素化物の生成などの可能性がある¹¹⁾。

3. 高周波熱プラズマによる材料プロセッシング

高周波(RF)熱プラズマは無電極放電の一種であり、電極物質が不純物としてプラズマ中に混入しないことが特徴である。RF熱プラズマトーチの基本構成は、石英管などの絶縁材でできた水冷トーチの一端にガス導入部を設け、トーチ外部の誘導コイルによりトーチ内のガスをプラズマ状態にするものであり、誘導結合型放電によって熱プラズマを発生する。

RF熱プラズマの特色は、大きな直径(5-10 cm程度)のプラズマであること、およびガス流速がDCアークに比べて1桁程度低いことである。そのためにプラズマ内における処理物質の滞留時間を長くすることができる。プラズマジェット内の物質の滞留時間は1ミリ秒程度であるが、RF熱プラズマの滞留時間は10ミリ秒程度である。よってプラズマ中の加熱や分解反応の進行を充分行うことができる。さらに各種の反応性ガスを使用して、酸化雰囲気や還元雰囲気を自由に選択することができる。

しかし無電極放電であるRF熱プラズマは、外的じょう乱には敏感であることが短所となる。RF熱プラズマによる材料プロセッシングでは、トーチに導入する原料によってプラズマが不安定にならないように、処理物質の量を制限しなく

てはいけない。

RF熱プラズマは高融点物質であっても瞬時に蒸発させることができるという特長を利用する成膜プロセッシングとして、立方晶窒化ホウ素(c-BN)の大気圧下の合成がある。c-BNはダイヤモンドに次ぐ硬さと高い熱伝導率を持ち、高温下において鉄系材料との反応性が小さいことから切削工具向けの新たなコーティング材として期待されている。しかし既存のc-BN合成方法では、原料ガスとしてB₂H₆、BF₃などの毒性、腐食性や爆発性を有するものが多く、工業的応用が困難である。Ar-N₂あるいはAr-NH₃プラズマ中に安全な原料であるh-BN粉体を供給することによってc-BNが合成されている。基板へバイアス電圧を印加することによって、図6に示すようなc-BNの形成と窒化反応を促すことが可能となり、大気圧でもc-BNを合成することができる¹²⁾。

RF熱プラズマの新しい展開として、パルス変調RF熱プラズマによる非平衡性の顕在化がある。これはRF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¹³⁾。RF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、比較的温度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。

プラズマによる窒化処理は、高温でしか存在できない活性なラジカルを低温でも存在させることが必要なプロセッシングである。窒素を含有したプラズマを用いて窒化処理を行う

図6 c-BNの形成と窒化反応

ときは、窒化処理で重要な役割を担っている N , N^+ などの高温で安定な活性種の濃度と、プラズマの温度の制御が重要である。これらを独立に制御することは LTE プラズマでは困難であるが、パルス変調 RF 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させることが、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¹⁴⁾。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 RF 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において効果であると考えられる。

処理物質の温度上昇を抑えながら、高活性のラジカルを必要とする材料プロセッシングとして、酸化亜鉛への水素ドーピングがある¹⁵⁾。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、レーザー発振閾値の低減には、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。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 RF 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。

4. 多相交流放電による材料プロセッシング

直流放電の代わりに多相交流放電を用いると、複数のトーチ間に容易にアークを発生させることができる。3 相アーク放電は産業的に広く用いられているが、最近では 6 相や 12 相などの多相放電アークを用いた材料プロセッシングの研究が行われている¹⁶⁾。図 7 に示すように 12 本の電極に位相の異なる多相交流を印加することにより、電極先端部に囲まれた領域全体にアーク領域を発生させることができる。このような多相放電アークは根本的に 3 相アークとは異なり、多数の電極

図 7 12 相交流アークの放電の様子

間で均一な放電領域を形成する放電方式である。多相放電アークは直径が 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。多相放電アークは、DC アークよりもプラズマ体積が大きく、RF 熱プラズマよりも低コストで高効率という利点がある。

多相放電アークによる材料プロセッシングとしては、最近開発されたインフライト溶融によるガラス製造がある。インフライト溶融によるガラス製造は、従来のシーメンズ炉の複雑な原料溶融過程を一本の熱プラズマで置き換えてしまう方式であり、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を可能としている。現在の多くのガラス製品が製造されている大型の溶融炉では、未溶融物の解消、気泡の除去、組成の均質化などのために、融液を 1～6 日間程度滞留させて、気泡のない均質なガラス融液に変えている。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。

インフライト溶融によるガラス製造は、特にガラス溶融工程に必要なエネルギーコストを削減することを目的として開発されている¹⁷⁾。これは造粒したガラス原料を多相アークなどの熱プラズマ中で瞬時に溶融する方法である。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。ガラス原料粒子を熱プラズマの高温場を飛翔させて、短時間で溶融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、ガラス反応のように複雑な反応をプラズマ中の数ミリ秒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。

ガラス原料溶融に必要なエネルギーを可能な限り削減するためには、多相放電アークだけではなく、多相放電アークと燃焼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 RF 熱プラズマを用いることも可能であるが、RF 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、多相放電アークを用いるプロセッシングのほうがエネルギー削減には適していると考えられる。

5. 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。

熱プラズマの高温という特長を利用する産業応用としては、溶接や溶射があり、最近では廃棄物処理への応用も広がりつつある。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ッシングがほとんどである。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、高温を利用するだけの技術開発には限界があり、熱プラズマの高温を利用する方法には新たな展開がないと思われていた。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。今後は熱プラズマの高温効果に加えて、非平衡効果を活用することによって、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が拓かれることを期待する。

(Received March 19, 2009)

文 献

- 1) Y. Tanaka and T. Watanabe; *J. Plasma Fusion Res.*, **82**, 479 (2006) (in Japanese).
- 2) T. Watanabe; *J. Plasma Fusion Res.*, **85**, 83 (2009) (in Japanese).
- 3) N. Atsuchi, M. Shigeta and T. Watanabe; *Inter. J. Heat Mass Transfer*, **49**, 1073 (2006).
- 4) T. Watanabe, N. Atsuchi and M. Shigeta; *Inter. J. Heat Mass Transfer*, **49**, 4867 (2006).
- 5) Z. Duan and J. Heberlein; *J. Therm. Spray Tech.*, **11**, 44 (2002).
- 6) T. Watanabe, X.C. Wang, J. Heberlein and E. Pfender; *Thin Solid Films*, **316**, 169 (1998).
- 7) E. Pfender; *Plasma Chem. Plasma Processing*, **19**, 1 (1999).
- 8) Z. Duan, L. Beall, J. Schein, J. Heberlein and M. Stachowicz; *J. Thermal Spray Tech.*, **9**, 225 (2000).
- 9) S. Russ, E. Pfender and P. J. Strykowski; *Plasma Chem. Plasma Processing*, **14**, 425 (1994).
- 10) T. Watanabe; *J. Surface Finishing Soc. Japan*, **59**, 718 (2008) (in Japanese).
- 11) T. Watanabe, H. Itoh and Y. Ishii; *Thin Solid Films*, **390**, 44 (2001).
- 12) T. Watanabe, R. Sataka and K. Yamamoto; *Thin Solid Films*, **516**, 4462 (2008).
- 13) T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3787 (1997).
- 14) T. Tanaka, T. Uesugi and T. Sakuta; *Plasma Sources Sci. Technol.*, **16**, 281 (2007).
- 15) N. Ohnishi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi and H. Haneda; *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2869 (2002).
- 16) T. Matsuura, K. Taniguchi and T. Watanabe; *Thin Solid Films*, **515**, 4240 (2007).
- 17) Y. Yao, T. Watanabe, T. Yano, T. Iseda, O. Sakamoto, M. Iwamoto and S. Inoue; *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **9**, 025013 (2008).