

小特集 材料プロセッシングを支える熱プラズマの新展開

3. 熱プラズマにおける非平衡性

田中康規, 渡辺隆行¹⁾

金沢大学, ¹⁾東京工業大学

(原稿提出日: 2006年5月15日)

本稿では、熱プラズマにおける「非平衡性」についての最近の研究について述べる。熱プラズマは一般に大気圧程度の高気圧で成立し、そこでは中性粒子やイオンなどの重粒子温度が 10,000 K 程度にまで高くなっているという特徴がある。ここでは大電力高気圧熱プラズマにおいてどのような非平衡性が存在しているかについて言及し、特に熱的非平衡性と化学反応論的非平衡性についての最新研究結果について述べる。

Keywords:

thermal plasma, chemical non-equilibrium, thermal non-equilibrium

3.1 まえがき

近年、熱プラズマが特に材料プロセス分野において盛んに利用されてきている。熱プラズマは、一般的には大気圧程度の高気圧雰囲気中でプラズマを発生させた際に、プラズマに流れる電流密度を大きくした場合に現れる。電極を用いてその状態を維持していれば、アーク放電と呼ばれる状態である。熱プラズマの維持には必ずしも電極は必要ではなく、高周波電磁場によって維持する高周波誘導熱プラズマなども盛んに利用されている。この熱プラズマの状態では、中性粒子やイオンなどの重粒子温度が数千から数万ケルビンと高くなっており、高温となっている箇所では電子温度と重粒子温度とがほぼ等しくなっていると考えられる。高温高気圧プラズマとよび、熱プラズマの“熱”とは、熱平衡プラズマの熱であるという解釈が一般的である。熱プラズマは従来まで、おもにその高い重粒子温度を利用して、アーク溶接やセラミックなどの高融点材料の熱プラズマコーティング（溶射）などの熱源として利用されてきた。また、その高い導電性と急激な非導通状態への遷移を利用するものとしてはアーク放電を介した大電流スイッチング技術がある。最近では、単にその高温を利用するだけでなく、熱プラズマの持つ高密度・高反応性を利用した機能性材料生成、機能性薄膜・厚膜生成やナノ粒子、ナノチューブなど材料の高速生成技術、環境分野では産業廃棄物・難処理物の分解などにも応用され、それらの技術に対する論文が多数発表されている。このような産業応用のニーズの下、熱プラズマ物理の詳細な把握が非常に重要になってきている。

従来まで、熱プラズマは電子温度と重粒子温度が同じである局所熱平衡状態 (Local Thermodynamic Equilibrium; LTE) にあると仮定されて、様々な検討がなされている。しかし、実際の熱プラズマにおいては完全に局所熱平

衡状態が成立していることはなく、非平衡性を促す要因がいくつもある。さらに一方では、熱プラズマに意図的に非平衡性を導入して材料プロセス等に適用しようとすることも行われてきている。

以上の背景の下、本稿では熱プラズマの非平衡性について述べる。まず、熱プラズマにおいて問題となる非平衡性とその要因について簡単に整理する。次に、おもに反応論的非平衡モデルおよび熱的非平衡モデルについて、最新の研究を例示する。これらを通じて熱プラズマ分野の非平衡性に関する取り組みについて言及する。

3.2 高温高気圧プラズマ分野で問題となる非平衡状態

低圧の非熱平衡プラズマや大気圧グローに対して、熱プラズマは熱平衡プラズマともいい、高温部分においてはある条件ではほぼLTEが成り立つという特徴を有している。しかし、一般にその周辺部位や時間的に急激な状態変化を伴う場合などには、非平衡性が問題となってくる。むしろ、非平衡性を有した空間の方がほとんどであり、最近の熱プラズマ物理分野ではこのような非平衡性の取り扱いがキーポイントの一つとなってきている。

高温高気圧プラズマ内の非平衡状態・非平衡性は、いくつかの段階に分けて考えることができる[1,2]。本稿では、高温高気圧プラズマとその周辺の分野に関係する非平衡状態を次のように分類した。

- (1) 電子の非 Maxwellian エネルギー分布関数: 電子間で十分な衝突が行われず、電子-電子間のエネルギー緩和時間が電磁場による加速時間に比較して長い場合には、電子のエネルギー分布関数 (Electron Energy Distribution Function; EEDF) は Maxwellian 分布からずれる。また、電子が他の分子ガスと衝突する場合、特

3. Non-Equilibria in Thermal Plasmas

TANAKA Yasunori and WATANABE Takayuki

corresponding author's e-mail: tanaka@ec.t.kanazawa-u.ac.jp

に電子の振動励起・回転励起衝突断面積が運動量変換断面積と同程度の場合にも、EEDFはMaxwell分布からはずれ、各種反応レートなどに影響を与える。この場合、電子-粒子間衝突を考慮して Boltzmann 方程式を解く必要がある。減衰したプラズマに急激に電界印加した場合の熱プラズマへの復帰（例えば、遮断器アークの再点弧）の際には問題となりうる[2]。

- (2) **励起粒子密度間に対する非 Boltzmann 分布**：粒子内の光学的に薄い励起準位に対して、放射脱励起によって励起粒子が下準位に遷移する特性時間が、衝突励起-衝突脱励起によって、その準位が平衡状態に達するまでの特性時間に対して無視できなければ、励起粒子群の分布は光学的な遷移に左右され、非 Boltzmann 分布になりうる。熱プラズマ分野においては、この非平衡性が直接熱プラズマの温度分布や挙動に及ぼす影響は大きくないとしているが、おもに分光観測結果の解釈においては極めて重要となる。
- (3) **熱的非平衡状態**：電子が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行けば、電子から重粒子に運動エネルギーがわたり、電子温度 T_e と重粒子温度 T_h とは近い値をとる。しかし、そうでない場合には $T_e \neq T_h$ となり、いわゆる熱的非平衡性が現れる。よく知られるように、電子温度 T_e と重粒子温度 T_h との相違を与える関係式は、強い対流・ドリフトや高い電子温度勾配、強い放射などがなければ、定常0次元の電子のエネルギー保存式、すなわち電子が電界から得るエネルギーが重粒子との弾性衝突によって失われるエネルギーと等しいとする式から導くことができる[3]：

$$\frac{T_e - T_h}{T_e} = \frac{3\pi}{32} \left(\frac{eE\lambda_e}{\frac{3}{2}kT_e} \right)^2 \frac{m_h}{m_e} \quad (1)$$

ここで、 e は素電荷、 m_e は電子の質量、 m_h は重粒子の質量、 λ_e は電子の平均自由行程、 k は Boltzmann 定数、 E は電界の大きさである。この式の左辺 $(T_e - T_h)/T_e$ は、熱的平衡性の指標である。同式から、 T_e と T_h とが同程度になるためには、電子が重粒子との衝突間に電界から得るエネルギー $eE\lambda_e$ が、電子のランダム運動（熱運動）のエネルギー $(= \frac{3}{2}kT_e)$ よりも十分小さいことが必要条件である。そのためには、 T_e が大きいこと、 E が小さいこと、 λ_e が小さいことなどが必要である。一般に非平衡プラズマといった場合には、この電子温度 T_e と重粒子温度 T_h の相違を想定していることが多い。熱プラズマの周辺などで電界が印加された部位でこの熱的非平衡状態が出現する。

- (4) **反応非平衡状態**：熱プラズマ内においては、粒子の解離、再結合、電離などの反応が生じている。最近のプラズマプロセスにおいては、反応性の高いガスを導入する場合があります。熱プラズマ内で種々の化学反応が生じている。一般に反応の速度は有限であり、瞬時には反応平衡状態にならない。反応非平衡性が問題となる

かどうかは、対象としている時間スケールと、粒子の対流・拡散による輸送速度、反応速度との関係で決まる。定常状態であっても、粒子の対流・拡散による輸送速度、反応速度との関係から反応非平衡性を考慮すべき場合がある。

現実の熱プラズマの解析においては、一般に励起準位間の Boltzmann 分布および速度分布の Maxwellian 分布についてはそのまま成立すると仮定されている。最近の熱プラズマ研究の動向としては、高温高気圧の熱プラズマにも、熱的非平衡性 $T_e > T_h$ 、反応論的非平衡性を強調するなどして、反応場を制御し、新しいプロセス用電源の開発が行われている[4,5]。この場合、扱っている領域はもはや熱プラズマではなくなるため、名称としては、高温高気圧プラズマといったほうがよいかもしれない。

3.3 局所熱平衡 LTE モデル

従来、熱プラズマのモデリングにおいては、空間全体で LTE が成り立つとして解析がなされてきた。通常「LTE を仮定した熱プラズマモデル」では $T_e = T_h$ を想定し、かつ各位置での温度 T および圧力 P から規定された反応平衡状態にあるとする。この場合、ある位置における各種粒子の密度とそのモル分率はその位置の温度 T および圧力 P のみによって決まる。このような反応平衡状態時の各粒子密度あるいはモル分率を記述するのは、質量作用の法則、すなわち Saha の式と Guldberg-Waage の式である。粒子 A の電離平衡に関する Saha の式は、次のように書ける。

$$\frac{n_{A^+} n_e}{n_A} = \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2Z_{A^+}}{Z_A} \exp\left(-\frac{E_A^{\text{ion}}}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 n_A 、 n_{A^+} および n_e は、それぞれ粒子 A、 A^+ および電子 e の数密度、 h はプランク定数、 Z_{A^+} 、 Z_A はそれぞれ粒子 A および A^+ の内部状態和、 E_A^{ion} は粒子 A の電離エネルギーである。同様に、分子 AB と粒子 A、B との解離平衡に関する Guldberg-Waage の式は次のように書ける。

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \left(\frac{2\pi m_A m_B k T}{m_{AB} h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z_A Z_B}{Z_{AB}} \exp\left(-\frac{E_{AB}^{\text{dis}}}{kT}\right) \quad (3)$$

ここで、 n_B および n_{AB} はそれぞれ粒子 B および AB の数密度、 Z_B および Z_{AB} はそれぞれ粒子 A および AB の内部状態和、 E_{AB}^{dis} は分子 AB の解離エネルギーである。

以上の LTE の考え方は極めて便利であり、熱プラズマの導電率・熱伝導率・比熱などの熱力学・輸送特性を別途、温度と圧力との関数として計算することが可能である。この熱力学・輸送特性データを温度と圧力に関するテーブルデータとして用いることで、実際の熱プラズマシミュレーションにおける計算量を劇的に低減できる。これにより流体モデルにより、温度場・圧力場を比較的容易に求めることができ、さらにその得られた温度と圧力と、あらかじめ得られている粒子組成データから各粒子の密度分布を求めることができる。しかし、電流が過渡的に変化している場合や、温度が低下し温度勾配・密度勾配が大きい箇所では、上記の式(2)および(3)をそのまま適用できなくなる

ため、反応論的非平衡性を導入したモデリングがなされてきている。

3.4 反応論的非平衡を考慮するモデル

3.4.1 反応論的非平衡を扱う式

例えば、パルスアークのように数マイクロ秒の波頭長で電流が流れ、その内部で分子の解離、原子の電離が生じるような場合や、それに伴って衝撃波が生み出されるような場合、あるいは流速、密度勾配が非常に大きい場合には、すべての反応をその位置における温度・圧力で規定される反応平衡状態であると仮定して解析することは難しくなる。また、過渡的に変化する各種反応ガス混合熱プラズマにおいては、反応非平衡状態の変動反応場の把握が重要となる。この場合、Sahaの式、Guldberg-Waageの式などの平衡計算で各粒子の質量分率を求めるのではなく、反応速度と対流・拡散輸送の影響を考慮して、次の各粒子の質量保存方程式を解く必要がある：

$$\frac{\partial(\rho Y_j)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_j - \rho D_j \nabla Y_j) = S_j \quad (4)$$

$$S_j = m_j \sum_{\ell=1}^L (\beta_{j\ell}^r - \beta_{j\ell}^f) \left(\alpha_{\ell}^f \prod_{i=1}^N n_i^{\beta_{i\ell}^f} - \alpha_{\ell}^r \prod_{i=1}^N n_i^{\beta_{i\ell}^r} \right) \quad (5)$$

ここで、 Y_j は粒子 j の質量分率、 ρ はバルクプラズマの質量密度、 D_j は粒子 j の実効拡散係数である。また S_j は粒子 j の単位時間・単位体積あたりの反応による生成質量であり、 α_{ℓ}^f および α_{ℓ}^r は、それぞれ反応 ℓ の正反応および逆反応の反応速度定数、 n_i は粒子 i の数密度、 $\beta_{i\ell}^f$ および $\beta_{i\ell}^r$ は、それぞれ反応 ℓ の正反応および逆反応における粒子 i の化学量論係数、 N は粒子種の数、 L は反応数である。この式を時々刻々解くことにより、反応速度・拡散・対流の影響を考慮して、各粒子の質量分率分布を得ることができる。熱力学・輸送特性は、温度・圧力と組成状態の関数であるため、上記のようにして求めた反応非平衡密度からその位置における熱力学・輸送特性を計算することになり、繰り返し計算が必要になる。

3.4.2 反応非平衡を考慮したモデリング例

このような反応非平衡性を導入したモデリングは、アークに対してはBelhaouariら[6]およびMurphyら[7]が開発している。一方、熱プラズマ内の反応場という立場から、Zhaoら[8]、渡辺ら[9,10]が誘導熱プラズマを対象として行っている。Fig.1は、廃棄物処理装置PLASCONのDCプラズマトーチによるCFCs分解時の温度、流線、および CF_2Cl_2 と CF_3Cl の質量分率分布である[7]。このような反応を考慮したシミュレーションから、分解・生成物分布の予測が行われている。Fig.2は、 Ar-O_2 誘導熱プラズマにおける酸素原子の質量分率分布に関して、反応平衡(CE)を仮定した結果と、仮定しない結果(CNE)を比較したものである[10]。CNEの計算では Ar-O_2 熱プラズマ内の12反応を考慮している。同図から、CNEの結果はCEのものに比較して、酸素原子は上流部に多く存在し、径方向の質量分率勾配も小さくなっている。これはそれぞれ、熱プラズマ上流部における強い渦流と、径方向への密度拡散の影響が大

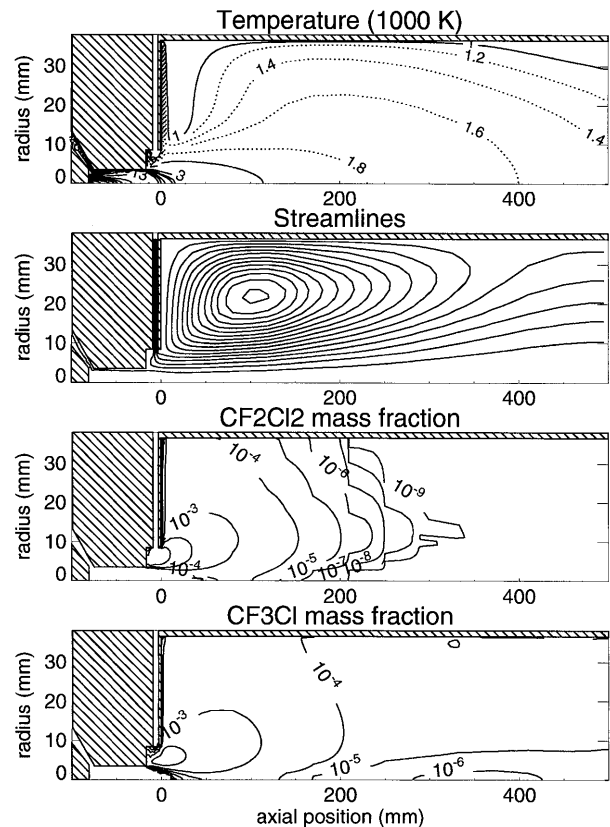


Fig. 1 PLASCONにおける温度、流線および CF_2Cl_2 、 CF_3Cl の質量分率[7].

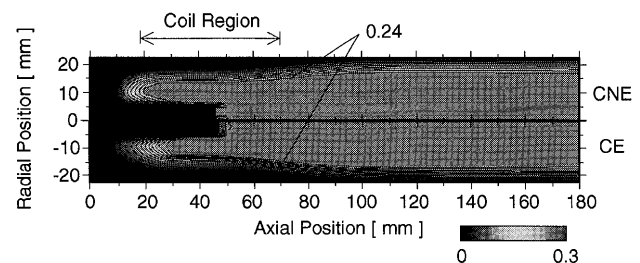


Fig. 2 大気圧 Ar-O_2 誘導熱プラズマにおけるO原子の質量分率[10].

きいためである。Fig.3は、空気パルスアーク中の粒子密度変化のシミュレーション結果である[11]。この例は電流の波頭長が $1.0 \mu\text{s}$ の場合であり、衝撃波が現れる高速現象である。この計算においては、電子温度と重粒子温度とが等しい温度モデルを採用しているが、84種の反応を考慮し、密度分布に対する対流・拡散・反応速度の影響を考慮している。さらに、反応非平衡がアークの熱力学・輸送特性に与える影響についても考慮している。同図から衝撃波の伝播、アーク内部の粒子組成の変化をみることができる。これらの動的特性は、実験値ともほぼ一致することが確認できている。このように反応・対流拡散輸送と、反応論的非平衡組成が熱力学・輸送特性に与える影響を加味した熱プラズマシミュレーションを行っている例は多くなく、今後はこのようなより現実化したモデルが増えると思われる。

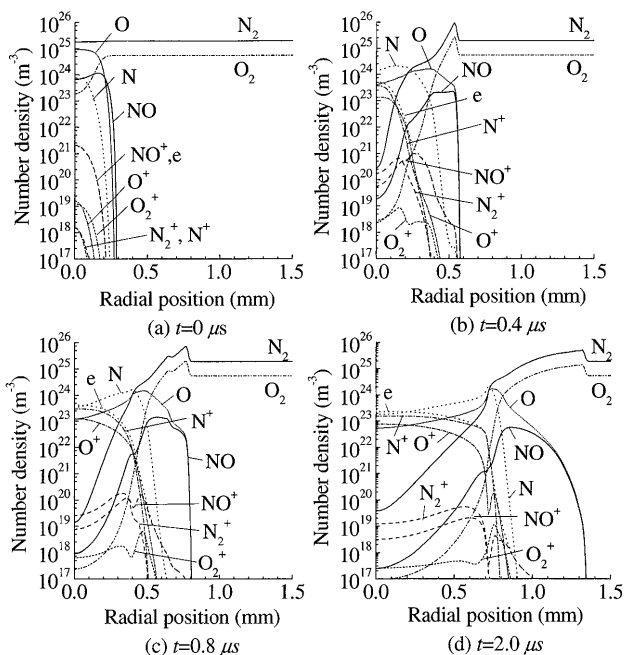


Fig. 3 大気圧空気パルスアーク内の粒子組成の時間変化[11].

3.5 熱的非平衡+反応論的非平衡性を組み込んだモデリング例

3.5.1 熱的非平衡性を扱う方程式

電界が高く、電子のエネルギーが重粒子のエネルギーに変換されるレートが小さい場合には $T_e > T_h$ となり、熱的非平衡性が現れる。アークプラズマ中心から少しはずれた箇所や誘導熱プラズマの管壁付近などでは、熱プラズマといえども熱的非平衡性となっている可能性が高い。この熱的非平衡性は、たとえば電子衝突による電離・解離などの反応が盛んに行われている場合、反応場の把握に影響を与える。これまでにも熱的非平衡性を考慮し、すなわち $T_e \neq T_h$ とし、重粒子と電子のエネルギー保存式を別々に立ててそれぞれの温度を計算するモデルが構築されている。定常 Ar アークに対しては進藤ら[12]、Hsu ら[13]、超音速定常 Ar プラズマジェットに対しては Bartosiewicz ら[14]、過渡 SF₆ アークに対しては Gonzalez ら[15]、定常 Ar 誘導熱プラズマに対しては Paik ら[16]、Mostaghimi ら[17]によってそれぞれモデリングされている。いずれも電界が高く、重粒子温度が低下する箇所では $T_e > T_h$ であることが見いだされている。筆者ら等の最新の誘導熱プラズマのモデリングにおいては、熱的非平衡性 ($T_e \neq T_h$) と同時に前節の粒子間の反応論的非平衡性をも導入して解析を行っている。重粒子と電子のエネルギー保存式は次のように書ける。

重粒子の運動エネルギーの方程式：

$$\frac{\partial(\rho h')}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u h' - \kappa_h^{\text{tr}} \nabla T_h) = \sum_{j(j \neq e)}^N [\nabla \cdot (\rho D_j h'_j \nabla Y_j)] - \sum_{\ell, (\beta_{e\ell}^{\text{tr}}, \beta_{e\ell}^{\text{tr}} \neq 0)}^L \Delta Q_\ell + E_{\text{ch}} \quad (6)$$

電子の運動エネルギー保存式：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n_e \frac{5}{2} k T_e \right) + \nabla \cdot \left(u n_e \frac{5}{2} k T_e - \kappa_e^{\text{tr}} \nabla T_e \right) = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{m_e} \frac{5}{2} k T_e \Gamma_e \right) - \sum_{\ell, (\beta_{e\ell}^{\text{tr}}, \beta_{e\ell}^{\text{tr}} \neq 0)}^L \Delta Q_\ell + \sigma |E|^2 - P_{\text{rad}} - E_{\text{eh}} \quad (7)$$

ここで、 h' は重粒子の並進運動エンタルピー、 h'_j は重粒子 j の並進運動エンタルピー、 κ_h^{tr} は重粒子の並進運動熱伝導率、 κ_e^{tr} は電子の並進運動熱伝導率、 ΔQ_ℓ は単位時間・単位体積あたりの反応 ℓ による反応熱、 E_{eh} は電子-重粒子間弾性衝突によるエネルギー変換量、 Γ_e は電子の拡散流束、 σ は電子電流に対する導電率、 P_{rad} は放射損失である。最近はこのようなモデリングが、Ar-N₂に対して田中[18]、Ar-O₂に対して渡辺ら[19]、Arに対してYeら[20]によってなされてきている。

3.5.2 熱的非平衡性+反応論的非平衡性を考慮した高温プラズマの計算例

Fig. 4 は、二温度反応非平衡モデルによるパルス変調 Ar-N₂ 誘導熱プラズマの温度場解析結果である[21]。パルス変調誘導熱プラズマ (Pulse-Modulated Induction Thermal Plasmas; PMITP) は、誘導熱プラズマを維持するコイル電流に意図的に振幅変調を加え、熱プラズマに過渡擾乱を与えることで非平衡性を導入させるものであり、これを新規材料プロセッシング用熱源として利用することが検討されている[4, 5]。同図は、電界が最も高いコイル付近における電子温度・重粒子温度の径方向分布を表している。コイル電流を急激に上昇させた場合の時間変化である。同図から、管壁に近い径方向位置 20 mm 以上の空間において、 $T_e > T_h$ となっており、熱的非平衡性が現れていることがわかる。さらに PMITP においては、急激なコイル電流の上昇による電界の急印加が生じるため、さらに熱的非平衡性が生み出される。また、熱プラズマ内に過渡擾乱が生じ、

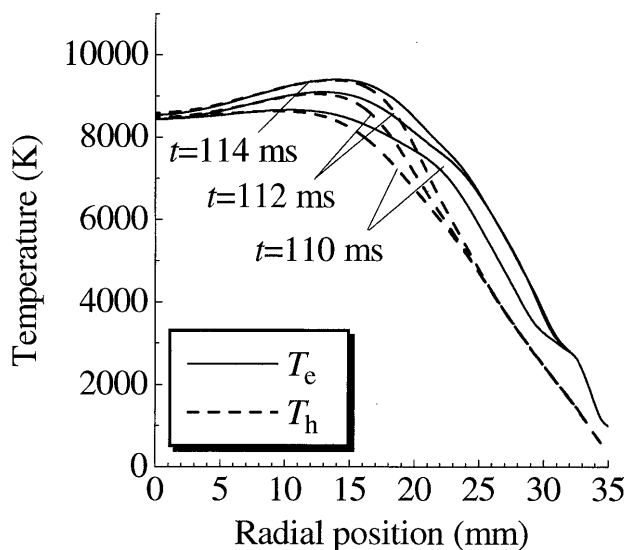


Fig. 4 Ar-N₂ PMITP における電子および重粒子温度の径方向分布変化[21].

反応論的非平衡性も出現する。このようなモデリングにより、特定粒子・ラジカルの協奏増幅効果などの予測が期待できる。

3.6 あとがき

本稿では、最近の非平衡性の導入モデルについてまとめた。熱プラズマ内の現象は極めて複雑であるため、従来まで局所熱平衡状態になっていると仮定され様々な現象が説明されてきた。最近では、熱プラズマ内のさらに詳細な反応場理解が主に材料プロセッシング分野から要求され、その非平衡性とそれを応用することについても検討され始めている。熱プラズマの歴史は非常に古いが、(i)高温で温度勾配が非常に大きい、(ii)有効な観測手段が限られる、(iii)複雑な素過程を含む、などその物理解明は困難であった。近年、特に数値解析技術の飛躍的進歩と実験的事実の比較を得て、熱プラズマの物理の一端がようやく見えつつある。

参考文献

- [1] 山村 学, 村山精一: 「プラズマの分光計測」 chap.6 (学会出版センター, 1995).
- [2] 田中康規: 放電学会誌 48, 70 (2005).
- [3] M.I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender, *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications* (Plenum Publishing Co., 1994) Vol. 1, p.4.
- [4] T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3787 (1997).
- [5] Y. Tanaka and T. Sakuta, *Plasma Sources Sci. Technol.* 12, 69 (2003).
- [6] J.B. Belhaouari, J.J. Gonzalez and A. Gleizes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 1219 (1998).
- [7] A.B. Murphy and T. McAllister, *Phys. Plasmas* 8, 2565 (2001).
- [8] G.Y. Zhao, J. Mostaghimi and M.I. Boulos, *Plasma Chem. Plasma Process.* 10, 151 (1990).
- [9] T. Watanabe, A. Kanzawa, T. Ishigaki and Y. Moriyoshi, *Proc. Symp. Plasma Sci. Mater.* VI, 211 (1993).
- [10] N. Atsuchi, M. Shigeta and T. Watanabe, *Int. J. Heat and Mass Transf.* 49, 1073 (2006).
- [11] Y. Tanaka, T. Michishita and Y. Uesugi, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14, 134 (2005).
- [12] 進藤春雄, 稲葉次紀, 今津信吾: 電気学会論文誌100-A, 113 (1980).
- [13] K.C. Hsu and E. Pfender, *J. Appl. Phys.* 54, 4359 (1983).
- [14] Y. Bartosiewicz, P. Proulx and Y. Mercadier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, 2139 (2002).
- [15] J.J. Gonzalez, R. Girard and A. Gleizes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 2759 (2000).
- [16] S.H. Paik and E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Process.* 10, 167 (1990).
- [17] J. Mostaghimi, P. Proulx and M.I. Boulos, *J. Appl. Phys.* 61, 1753 (1987).
- [18] Y. Tanaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 1190 (2004).
- [19] T. Watanabe, N. Atsuchi and M. Shigeta, *Proc. 17th Int. Symp. Plasma Chem.* (2005) No.398.
- [20] R. Ye and T. Ishigaki, *J. Appl. Phys.* 97, 123306, (2005).
- [21] Y. Tanaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 307 (2006).