

[共同研究成果]

Ar 熱プラズマジェットを用いたSi ナノ粒子大量創製プロセス における軸方向磁場の効果

茂田 正哉
大阪大学 接合科学研究所

アルゴン熱プラズマジェットを用いたシリコンナノ粒子の大量創製プロセスを対象として、外部から印加された軸方向の磁場がプラズマ流の渦構造やナノ粒子群の空間分布等に及ぼす効果を非定常3次元シミュレーションによって明らかにする。

1. はじめに

直径がナノメートルスケールの超微粒子（ナノ粒子）はバルクの材料とは大きく異なる物質機能を示すことが知られており、磁気記録材料や環境浄化用触媒など様々な工業製品へ応用が期待されている^[1]。近年、ナノ粒子の大量創製を可能にするツールとして、高いエンタルピーと化学的活性を有し、さらに外部電磁場によって制御可能^[2]な流体である熱プラズマに注目が集まっており、精力的に研究が進められている^[3]。しかし 10,000 K を超える発光体である熱プラズマの流動場について実験によって得られる情報には限りがあるため、プロセスの効率的な制御のために必要な知見は今尚少ない。また流動場だけでなく、ナノ粒子の形成現象はナノ秒～ミリ秒の時間的にマルチスケールな過程であり、その集団的形成のメカニズムや輸送現象を直接計測することも困難である。そのため、熱プラズマプロセッシングは依然として現場の技術者や研究者の経験に依っていると多く、また莫大な時間とコストを要しているのが現状である。そこで本研究では、特にアルゴン熱プラズマジェットを用いたシリコンナノ粒子の大量創製プロセスを対象として、非定常3次元シミュレーションによってプラズマ流の渦構造やナノ粒子群の空間分布等を可視化予測する。さらに外部から印加された軸方向の磁場がそれらに与える効果を明らかにする。

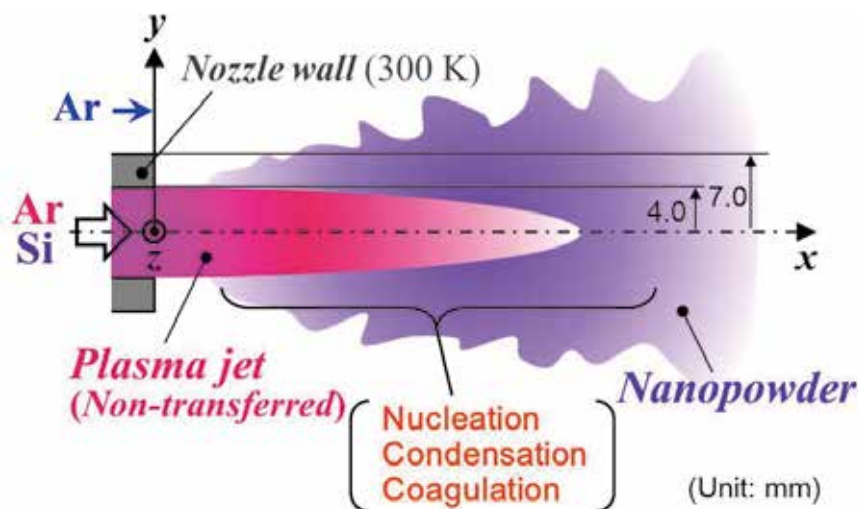


Fig. 1 Schematic illustration of Si nanopowder mass-production using Ar thermal plasma jet.

2. 仮定および支配方程式

2.1 熱プラズマ流

熱プラズマ流の通常の生成条件では、圧力は大気圧と同程度で、プラズマを含む流体全域にわたって局所熱平衡が成り立ち、また光学的に薄いと仮定できる。このとき支配方程式は以下のような質量・運動量・エネルギーに関する保存式となる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left\{ \eta \left[(\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^{tr} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{U} \right] \right\} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (2)$$

$$\frac{\partial (\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{C} \nabla h \right) + \frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p - q_{rad} + q_{con} + \Phi + \frac{|\mathbf{J}|^2}{\sigma} \quad (3)$$

ここで、 ρ は密度、 t は時間、 \mathbf{u} は速度ベクトル、 p は圧力、 η は粘性係数、 \mathbf{I} は単位行列、 σ は導電率、 h はエンタルピー、 λ は熱伝導率、 C は定圧比熱、 q_{rad} は放射損失、 q_{con} はナノ粒子の凝縮熱、 Φ は粘性散逸である。また tr は転置を意味する。 \mathbf{B} は磁束密度ベクトルであり、式(2)の $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ および式(3)の $|\mathbf{J}|^2/\sigma$ はそれぞれ Lorentz 力および Joule 熱である。電流密度ベクトル \mathbf{J} は、電場ベクトル \mathbf{E} を用いて次式により記述される。

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (4)$$

2.2 ナノ粒子群の集団的形成

熱プラズマプロセスにおけるナノ粒子形成過程の概要は次の通りである。

- ① 熱プラズマの高温場において原料が蒸発する
- ② その原料蒸気は温度低下に伴い過飽和状態となる
- ③ 多数の臨界核が生成する（均一核生成）
- ④ その臨界核に原料蒸気が凝縮することでナノ粒子が成長する（不均一凝縮）
- ⑤ 同時にナノ粒子同士も衝突・合体してより大きなナノ粒子となる（粒子間凝集）

ナノ粒子は、時間スケールの異なる均一核生成や不均一凝縮を経るのみならず、2～3桁に及ぶ直径差を持つ多数の粒子同士が衝突し凝集しながら集団として成長していく。これまで分子動力学に基づいた数値計算も行われてはいるものの、現在のコンピュータ性能の限界から、数十個の核の生成過程を数ナノ秒間分ほど追跡することしかできていないため⁴⁾、ナノ粒子群全体の成長を取り扱うことは実質的に不可能である。そこでエアロゾル学に基づく理論的および数値的なアプローチが有効とされている。

本稿では、簡潔なモデルによりナノ粒子の集団的形成過程を表現するために、ナノ粒子は局所的には同じ粒径を持つ球体であるとする。また帯電の効果は無視し、粒子温度は周囲の流体の温度と等しいとする。このとき支配方程式は以下のように記述できる。

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{n_p}{\rho} \right) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \left(\frac{n_p}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[\rho D_p \nabla \left(\frac{n_p}{\rho} \right) \right] + J - 2\sqrt{2} \beta_0 n_p^{11/6} f^{1/6} - \nabla \cdot \left(K_{th} \eta \frac{n_p}{\rho} \nabla \ln T \right) \quad (5)$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{f}{\rho} \right) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \left(\frac{f}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[\rho D_p \nabla \left(\frac{f}{\rho} \right) \right] + J g_c + \beta_0 (n_v - n_s) n_p^{1/3} f^{2/3} - \nabla \cdot \left(K_{th} \eta \frac{f}{\rho} \nabla \ln T \right) \quad (6)$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{n_v}{\rho} \right) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \left(\frac{n_v}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[\rho D_v \nabla \left(\frac{n_v}{\rho} \right) \right] - J g_c - \beta_0 (n_v - n_s) n_p^{1/3} f^{2/3} \quad (7)$$

ここで、 n は数密度、 D は拡散係数、 J は均一核生成率^[5]、 K_{th} は熱泳動係数^[6]、 T は温度、 g は1つのナノ粒子に含まれるモノマー数の平均である。添え字 p , v , c および s はそれぞれ粒子、蒸気、臨界状態および飽和状態を表している。また f は次のように定義される変数である。

$$f = n_p g \quad (8)$$

β_0 は衝突頻度に関するパラメーターであり、以下のように表される。

$$\beta_0 = \left(\frac{3v_v}{4\pi} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_B T v_v}{m_v}} \quad (9)$$

v は体積、 k_B はボルツマン定数、 m は質量である。式(5)および式(6)の右辺第4項は熱泳動を表している。式(5)~(7)の右辺に含まれる粒子成長に関わる項の詳しい導出については文献^[7]を参照されたい。

3. 計算手法

本研究では、12,000 K に及ぶ超高温のプラズマと常温の非電離気体が相互作用しながら同時に存在する熱流動場を取り扱わなければならない。両者の間には粘性係数・熱伝導率・定圧比熱・導電率といった物性値だけでなく密度にも大きな差がある^[8]。その一方で、流れ場におけるマッハ数は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ のオーダーにあり、工学的に有意な時間スケールでの流体運動を捉えるためには熱プラズマ流を「大きな密度変化を伴う非圧縮性流れ」として取り扱うべきである。すなわち、熱プラズマと周囲の低温気体との間に生じる速度、温度、密度、ナノ粒子濃度の急激な空間勾配を捉えながら、さらに時間ステップ幅を大きく取っても数値計算を安定的に進められるような計算手法が必要となる。そこで対流項をハイブリッド型 K-K スキーム^[9]により、時間微分項を3次精度 Adams-Moulton-Bashforth 法により差分化し、改良型 PISO 法^[10]と組み合わせることによって、上述の数値計算を実現することとする。熱プラズマ流動のシミュレーションに対するこれらの手法の有効性については文献^[11]を参照されたい。なお、拡散項、圧力勾配項、熱泳動項には2次精度中心差分を用いる。

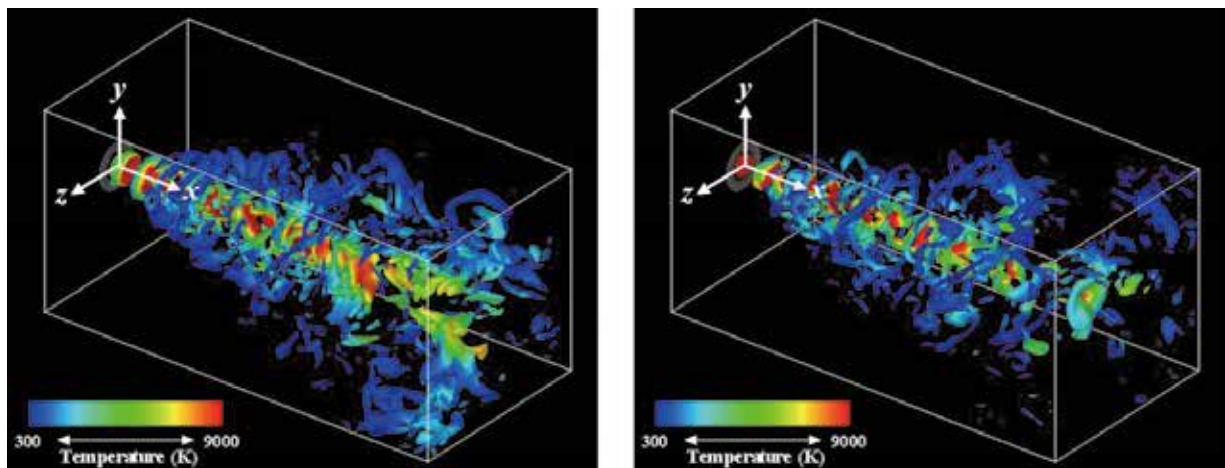
4. 計算条件

図1に計算領域を示す。内径 8.0 mm、外径 14.0 mm の円型の噴出孔から最高温度 12,000 K、最大速度 400 m/s の非移行式アルゴン熱プラズマジェットが、大気圧かつ 300 K の非電離アルゴン雰囲気中の計算領域へ、半径方向の分布を持って噴出する^[12]。ナノ粒子の原料であるシリコンは既にプラズマ生成部で蒸気になっているものとしてプラズマジェットと共に 0.1 g/min で供給される。これらの条件に加えて、プラズマジェットと同軸方向に 1.0 T の一様磁場を印加する。

3次元の計算領域 $(x, y, z) = (0.0 \sim 255.8 \text{ mm}, -51.2 \sim 51.1 \text{ mm}, -51.2 \sim 51.1 \text{ mm})$ を設け、座標系の原点をプラズマジェット噴出孔の中心に取り、各軸方向にそれぞれ 0.1 mm の幅を持つスタガード格子を用いて、時間ステップ幅を 0.1 ms として計算を進めた。本数値計算は東北大学サイバーサイエンスセンターの SX-ACE を用いて実行された。

5. 計算結果

図2にプラズマジェット内部および周囲に形成された渦構造の瞬間像を示す。渦は速度勾配テンソルの第二不変量の等値面 ($Q = 0.25$) によって表現されており、色は温度を表している。ここで描画されている領域は計算領域全体ではなく、プラズマジェット近傍の領域 $(x, y, z) = (0.0 \sim 125.0 \text{ mm}, -31.5 \sim 31.5 \text{ mm}, -31.5 \sim 31.5 \text{ mm})$ であることに留意されたい。多くの渦が高温のプラズマジェットから離れた領域にも生じていることがわかる。これは Pfender ら^[13]によって撮影された Schlieren 写真と類似している。また大きな渦は高温であり、一方で小さな渦は低温である。このことは Kolmogorov 理論を基にした予測^[11, 14]とも一致する。磁場を印加した場合には Lorentz 力が発生し、速度変動が抑制されるために渦の数が減ることが示されている。



(a) Without magnetic field (0.0 T)

(b) With magnetic field (1.0 T)

Fig. 2 Snapshots of vortex structures with colors indicating temperatures.

($Q = 0.25$ (-) is the value normalized by the mean velocity of 160 m/s and the diameter of 8.0 mm at the nozzle exit.)

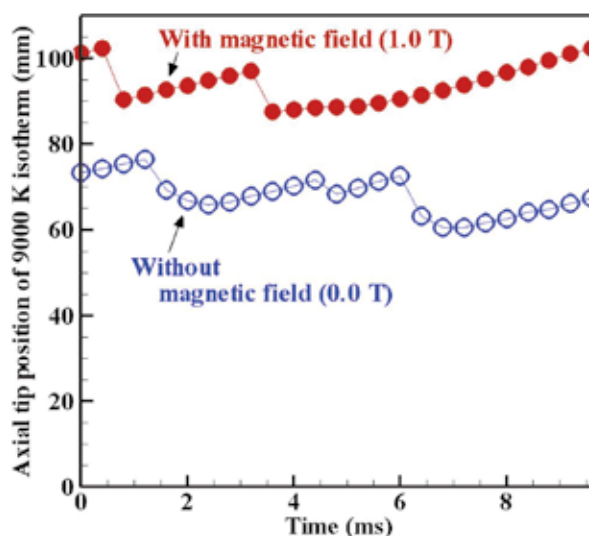
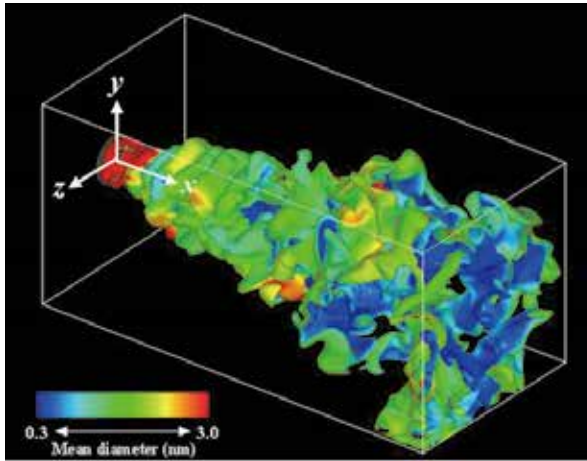
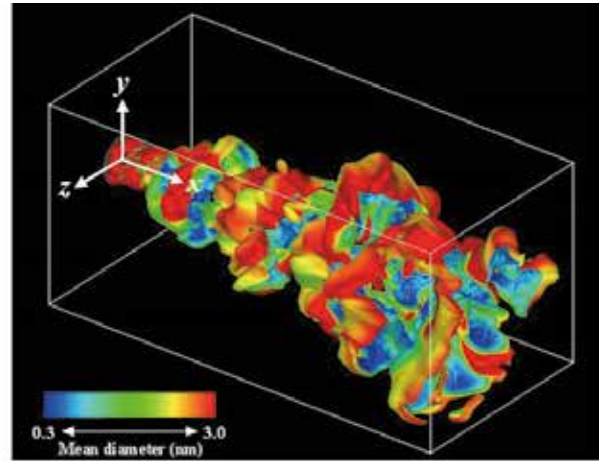


Fig. 3 Time evolutions of axial tip positions of thermal plasma jets.

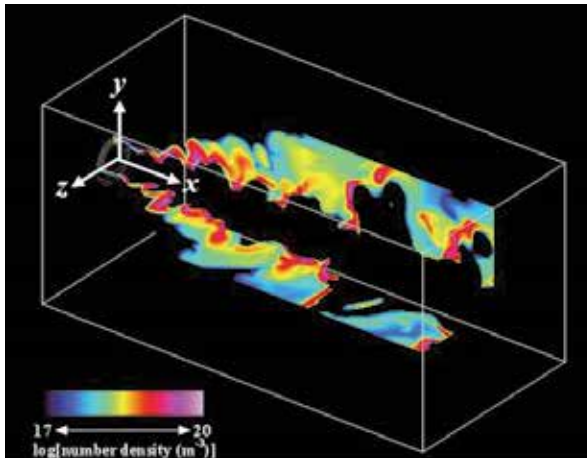


(a) Without magnetic field (0.0 T)

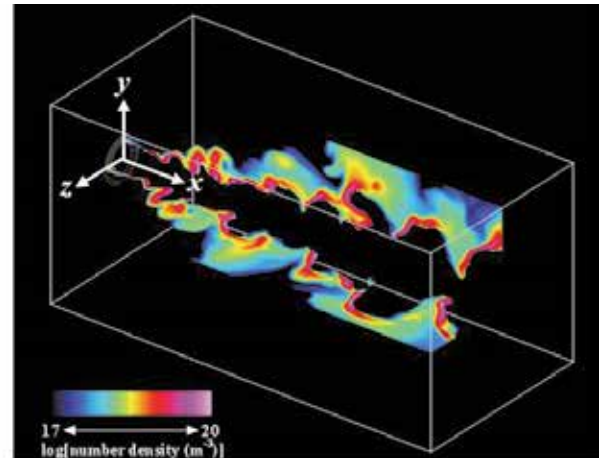


(b) With magnetic field (1.0 T)

Fig. 4 Snapshots of mean diameter distributions of nanopowder on isosurface of particle number density of $3.2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$.

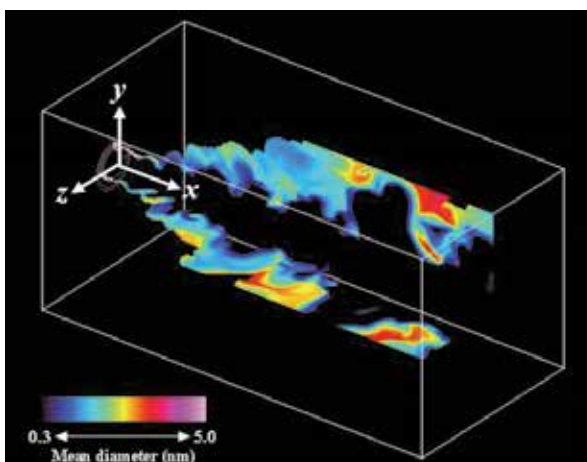


(a) Without magnetic field (0.0 T)

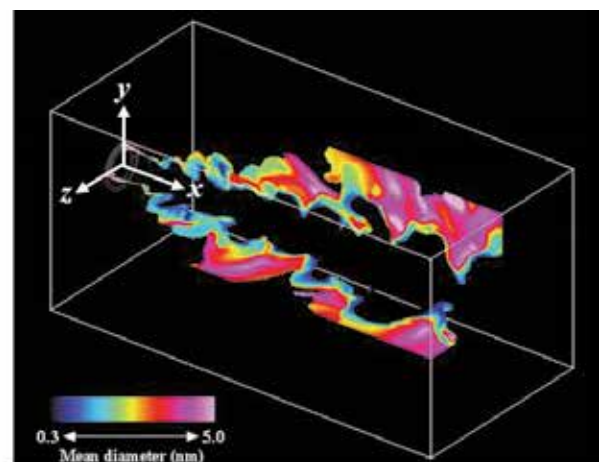


(b) With magnetic field (1.0 T)

Fig. 5 Snapshots of number density distributions of nanopowder on cross-sections of $y = 0$ ($z > 0$) and $z = 0$ ($y > 0$).



(a) Without magnetic field (0.0 T)



(b) With magnetic field (1.0 T)

Fig. 6 Snapshots of mean diameter distributions of nanopowder on cross-sections of $y = 0$ ($z > 0$) and $z = 0$ ($y > 0$).

図 3 にプラズマジェットのコア領域 (9,000 K 以上の領域) の先端位置の時間変化を示す。コア領域は伸長と分裂を繰り返すが、磁場を印加した場合にはコア領域がより長くなっていることが示されている。この傾向もまた Sato らによる実験観察結果^[2]と一致している。

図 4 にシリコンナノ粒子群の空間数密度 $3.2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ の等値面を示す。色はナノ粒子群の平均粒径を表している。また図 5 および図 6 にそれぞれ対応する空間数密度および平均粒径の 2 次元断面分布 ($y=0 (z>0), z=0 (y>0)$) を示す。ナノ粒子はプラズマジェットと非電離気体の境界領域で均一核生成および不均一凝縮を経て集団的に生成・成長し、さらに拡散しながら凝集成長するため、境界領域では小さなナノ粒子が多く、外側の領域には少数の大きな粒子が分布し、結果として熱流動場を可視化するトレーサーのように複雑な空間分布を形成することがわかる。磁場を印加すると、乱流拡散が抑制されるために分布はやや細く絞られたような形状になり、平均粒径が増大することも明らかとなった。

6. まとめ

アルゴン熱プラズマジェットを用いたシリコンナノ粒子の大量創製プロセスを対象として、簡潔でありながらナノ粒子群の集団的な形成および移流・拡散輸送過程を記述できるモデルを導入し、非定常 3 次元シミュレーションを行った。その際、東北大学サイバーサイエンスセンターの SX-ACE において、メモリ 5,354 GB および MPI 並列による 512 ノードを使用して約 15,300 GFLOPS の数値計算を実現し、条件毎に約 59 時間を要して結果を得た。

本計算により、熱プラズマジェットの内部および周囲の渦構造とナノ粒子群の空間分布が明らかとなった。また外部から軸方向磁場を利用することで、乱流的挙動を抑制し、間接的にナノ粒子群の空間分布および粒子サイズを制御可能であることが示唆された。本研究に関する詳細な記述は文献^[12]にあるため、そちらも参照されたい。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(Grant No. 16K13737)を受け、計算コードの高速化およびデータの可視化にあたり東北大学サイバーサイエンスセンター関係各位よりご協力をいただき、同センターのスーパーコンピュータを利用することで実現することができました。

参考文献

- [1] 細川, 能城, "ナノパーティクルテクノロジー," 日刊工業新聞社, (2003).
- [2] Sato, T., Shigeta, M., Kato, D., Nishiyama, H., "Mixing and magnetic effects on a nonequilibrium argon plasma jet," *Int. J. Thermal Sci.*, 40 (2001), pp. 273-278.
- [3] Shigeta, M. and Murphy, A.B., "Thermal plasmas for nanofabrication," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (2011), pp. 174025-(16 pages).
- [4] Lümmer, N. and Kraska, T., "Homogeneous nucleation and growth in iron-platinum vapour investigated by molecular dynamics simulation," *Euro. Phys. J. D*, 41 (2007), pp. 247-260.
- [5] Girshick, S.L., Chiu, C.P. and McMurry, P.H., "Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates," *Aerosol Sci. Tech.*, 13 (1990), 465-477.
- [6] Talbot, L., Cheng, R.K., Schefer, R.W. and Willis, D.R., "Thermophoresis of particles in a heated boundary layer," *J. Fluid Mech.*, 101 (1980), pp. 737-758.
- [7] Nemchinsky, V.A. and Shigeta, M., "Simple equations to describe aerosol growth," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 20 (2012), pp. 045017-(11 pages).
- [8] Boulos, M.I., Fauchais, P. and Pfender, E., "Thermal plasmas," Springer, (1994).
- [9] Komurasaki, S., "A Hydrothermal Convective Flow at Extremely High Temperature," 7th Int. Conf.

- Comp. Fluid Dynamics, (2012), ICCFD7-3001.
- [10] Oliveira, P.J. and Issa, R.I., “An improved PISO algorithm for the computation of buoyancy-driven flows,” *Numer. Heat Transfer B*, 40 (2001), pp. 473-493.
- [11] Shigeta, M., “Turbulence modelling of thermal plasmas flows,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49 (2016), pp. 493001-(18 pages).
- [12] Shigeta, M., “Numerical Study of Axial Magnetic Effects on a Turbulent Thermal Plasma Jet for Nanopowder Production Using 3D Time-Dependent Simulation,” *J. Flow Control, Measurement & Visualization*, 6 (2018), pp. 107-123.
- [13] Pfender, E., Fincke, J., Spores, R., “Entrainment of cold gas into thermal plasma jets,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 11 (1991), pp. 529-543.
- [14] Shigeta, M., “Time-Dependent 3-D Simulation of an Argon RF Inductively Coupled Thermal Plasma,” *Plasma Sources Science and Technology*, 21 (2012), 055029-(14 pages).