小特集

大気圧グロー放電の発生と応用

4. 非平衡大気圧プラズマ(NTAPP)の課題と展望

板 谷 良 平
(京都大学名誉教授)

Technical Issues and Future Prospects of Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma

ITATANI Ryohei

Emeritus of Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-Ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 10 August 2003)

Keywords:

atmospheric pressure, glow discharge, dielectric barrier discharge, non-thermal, plasma

4.1 はしがき

大気圧の非平衡プラズマは金属電極の定常的な放電の場合、不平等電界下では容易に発生し得てコロナ放電として知られているが、平等電界の下ではコロナ放電は存在せず、タウンゼント放電から直ちに火花放電もしくはアーク放電に進展し、熱平衡プラズマになるとされている。しかし、非定常放電や誘電体バリアを電極表面において DBD (Dielectric Barrier Discharge) では、アーク放電に移行する前に電圧が除かれたり、電流密度の増加が抑えられたりして、非平衡プラズマが得られることは知られていた。事実、炭酸ガスレーザーやエキシマレーザーのように、He を多量に含む混合ガスのパルス放電では、金属の平等電界でも一様で均一な高密度グロー放電が実現されている。

非平衡大気圧プラズマ (Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma 以下 NTAPP) は DBD では容易に実現され、古くから無声放電としてオゾン発生に実用されているが、通常はフィラメント状の多くの放電路からなるので、表面処理や CVD などの応用に用いられることはなかった。しかし、He や Ar を主とする混合ガスでは DBD で一様均一な (フィラメント状でない) 放電が得られて表面改質や CVD への応用が実証されて (小駒[1]),
author's e-mail: itatani@kuee.kyoto-u.ac.jp

NTAPP の応用研究が急速に展開されることになった。

NTAPP そのものは古くから知られており、多くの研究があるが、その対象は絶縁破壊や現象解明あるいは在るがままのプラズマの応用が殆どであった。最近は応用研究が先行しているので、反応性プラズマとしての基礎固めが急がれている。本稿ではプロセス用の NTAPP を発生し活用するために考慮すべき課題とこれからの展望をこれまでの理論を基礎にして述べる。

4.2 非平衡大気圧プラズマの課題

NTAPP を応用するには、低気圧プラズマの時と同じく、在るがままのプラズマを使うことから思うがままのプラズマに制御することが望まれる。そのためには、相似則の制約とそれからの脱却、および熱の除去の基本的問題を避けては通れない。

相似則は、支配する基礎方程式が不変となるための条件から導出され、方程式の近似の仕方でも相似則は変わってくる。弱电離プラズマでは、非弾性衝突の影響が大きいために、それに最も強い影響を与える電子温度が不変であることを入れて従来からよく知られている相似不変量が得られる。すなわち、 pd , E/p , j/p^2 , p/ω などである。ただし p はガス圧、 d は電極間距離、 E は電界、 j

は電流密度, ω は角周波数である. ここで, 電極間隔 d と平均自由行程 λ との比を考えると, この比 d/λ が同じであれば気体運動論的には同じ現象を示すであろうことが推察され, λ^{-1} は気圧 p に比例することから pd が相似不変量であることが理解できる. しかし, 相似則に従わない過程, 特に高気圧で顕著になる過程としては, 多段非弾性衝突励起 (励起粒子, 準安定粒子) が関与する現象, ならびにフォトンが関与する現象 (フォントラッピング) などがある [2].

相似不変量から大気圧プラズマ (760 Torr) を低気圧プラズマ (1 Torr, 1 cm^3 , 1 mA , 10 mW) と比較すると,

寸法は $13\text{ }\mu\text{m}^3$ (pd)

電流密度 (j) は 580 A/cm^2 (j/p^2)

エネルギー密度は $4,400\text{ kW/cm}^3$ (4.4×10^8 倍) (Ej/p^3) となり, 低気圧のグロー放電と同じ放電状態を大気圧グロー放電として実現しようとすれば, 途方もない強烈な放電となるので, とても定常状態では実現不可能で, パルスの非定常放電でのみ実現が可能となる.

一方, 非平衡プラズマを実現するには作動ガスが放電で加熱されないことが必要である. 電子との衝突によって中性粒子にエネルギーが伝達されるから, 電子とガスの温度比は

$$T_g/T_e = \sigma v n (m/M) \tau,$$

ただし σ は衝突断面積, v は電子速度, n は電子密度, m は電子の質量, M は中性粒子の質量, τ は作動時間である. 定常放電では τ は拡散時間 (Λ^2/D ; Λ は放電空間の寸法, D は拡散係数), 非定常放電では τ は放電時間である.

以上のことから NTAPP を実現するには, 寸法か放電時間を小さくすればよいことがわかる. 即ち, (1)放電空間を小さくする. (2)ガスのプラズマとの接触時間を短くする. 即ち, 放電路に直行する気流を流すか磁気吹き (ローレンツ力 $f=j \times B$; B は磁束密度) を利用する. (3)プラズマの点いている時間を短くする. 即ち, パルス放電, あるいは自己消弧放電 (直列コンデンサ, または DBD) を用いる.

4.3 今後の発展への展望

NTAPP のこれからの発展の可能性を展望する.

大面積化 一つの放電を微小放電の集合と見ると, 放電路が横に広がることと同じである. それゆえ, (1)放電の電流-電圧特性が正特性を持つ, (2)微小放電は負抵抗特性でもそれぞれが直列インピーダンスを持っていて見

かけ上正特性を示す, (3)正特性まで行かなくても電離結合がある, (4) $pd < (pd)_{\min}$ の微小ギャップである, のいずれかの特性を持つ必要がある.

平等電界中で正特性を持つ (負特性を示さない) 放電形式として知られているものは, (1)タウンゼント放電, (2)異常グロー放電, (3)低電離電圧のガスを微量に含む混合ガス放電などがある. タウンゼント放電 [3] は空間電荷が発達する以前の低電流密度プラズマの状態, DBD もこの範疇に入るかも知れない. また, 大面積金属電極の超微小ギャップ放電として実現し得る可能性も残されている.

負特性からの積極的な脱却を図る方法として早い立ち上がりの非定常放電 (パルス放電) があり高電流密度が可能である. これは, 放電電流の立ち上がり電圧の印加に比べて遅れる慣性的性質によるものであり, 一種の正特性と見做することができるもので, 高気圧ガスレーザーに実例を見ることができる.

DBD の問題 誘電体には導電性がないからアークには進展しない. また, 自己消弧放電であるから非平衡プラズマは容易に得られる. しかし, 誘電体上の電荷は面上を移動しないで蓄積するから, 放電したか否かのメモリー作用を持つことになる. したがって均一なプラズマを得るには不均一な放電のメモリーを消す必要がある. このためには, (1)誘電体に適度な表面電導度を持たせる, (2)荷電粒子や準安定粒子の横方向拡散の早いものを用いる (He や水素), (3)電界に直交する誘電体面に沿うガスを導入するなどの処置が必要になる.

放電の安定化 エキシマーレーザーなどの大出力高気圧ガスレーザーでは平板金属電極のパルス放電で安定なグロー放電を得るために電極表面からの γ 電子放出を確保するために, (1)UV 照射による光電子放出, (2)弱い補助放電の援用, などが用いられている. この方法はプロセスにも適用可能であろう.

解明すべき問題点 一様で均一な DBD プラズマを全くの試行錯誤なしに得る方法は確立されていない. これにはガスの種類と組成, 誘電体の物性ならびにその表面の特性, 電極系の形状, 印加電圧波形, 印加電力密度, 気流の効果などの多くのパラメータが関係していて, これらパラメータとプラズマの状態との定量的関係の解明が待たれている.

NTAPP でなければならないか, それに適した応用生物を含むプロセス, 揮発性物質特に水と共存するプロセス, 表面積/体積が非常に大きい物に対するプロセス (紙, 布, ロール), 大型被処理物などがあげられる.

4.4 結び

NTAPPの内在する問題点と解決の示唆を、既存の理論を基に整理した。現在は応用先導型で、各種の応用が提案され、定性的理解は増えつつあるが、理論と対比した定量的理解は進んでいない。これはまた、物質ベースのデータは多いが物性に基づく議論が少ないことにもなっている。

大気圧放電研究の歴史は古いがプラズマとしての研究はこれからであり、励起粒子、準安定粒子の計測と気流の効果を入れた解析が求められている。

参考文献

- [1] 小駒益弘：本小特集「大気圧グロー放電の発生と応用」プラズマ・核融合学会誌 **79**, 1009 (2003).
- [2] G.Francis, *Similarity Laws in the Glow Discharge at Low Pressure in Gas Discharges II*, Encyclopedia of Physics, Edtd by S.Fluegge (Springer-Verlag, 1956).
- [3] L.B. Loeb, Fig.1 in *Electrical Breakdown of Gases with Steady or Direct Current Impulse Potentials in Gas Discharges II*, Encyclopedia of Physics, Edtd by S. Fluegge (Springer-Verlag, 1956).