方形波パルス無声放電による 非平衡プラズマの形成機構とその特性*

石丸 和博^{*1}, 岡崎 健^{*2}

Formation Mechanism and Characteristics of Nonequilibrium Plasma by Pulsed Silent Discharge

Kazuhiro ISHIMARU and Ken OKAZAKI

A nonequilibrium condition is often used in plasma processing. A silent discharge is one of simplest methods for realizing this condition. In the case that a square pulsed voltage has been applied, this method enables high-energy input into a reaction field. However, the mechanism for this has never been clarified. In this study, an experiment on pulsed silent discharge has been carried out by use of a discharge tube with a corona electrode system and oxygen gas. Then the characteristics of this discharge were investigated, and its mechanism was estimated. As a result, it was clarified that the pulsed silent discharge, especially in the case of a developing positive streamer has highly nonequilibrium characteristics.

Key Words: Nonequilibrium, Plasma, Silent Discharge, Streamer, Square Pulsed Voltage, Corona Electrode System, Discharge Mechanism

1. 緒 言

半導体デバイス内部の薄膜形成やダイヤモンド薄膜合成に用いられるCVD(化学的気相成長)⁽¹⁾⁽²⁾, または燃料改質や排ガス処理における物質変換⁽³⁾⁽⁴⁾の技術分野等において, 非平衡プラズマがよく用いられる。このプラズマ状態は, 熱的にも化学的にもきわめて強い非平衡性を有するために, ガス温度を高くすることなく反応性の高い励起種を多量に生成することができ, 一般的には生じにくい化学反応の促進が可能となる。このような特徴を有する非平衡プラズマは, 無声放電を用いることで比較的容易に実現できる。この放電は, 放電路に誘電体を介在させ, そのギャップに波形が変化する電圧を印加した際に生じ, ギャップ中の微小面積(直径数百 μm)ごとに数nsで発生, 消滅を完了するストリーマ形式の小放電が発生するというものである。このとき, 誘電体層は放電のアーチへの転移および特定場所への放電集中を抑制する。また, これは大気圧下においても非平衡プラズマ状態を実現でき

るため, 大量のガス処理を行う際にはきわめて有効な手法であるといえる。

この無声放電に用いられる印加電圧の形式は, レーザ励起等を十分に行える高い電子密度を得るために高周波交流を用いる場合⁽⁵⁾もあるが, 通常, 誘電体損を小さくすることも含め, 低周波(商用50Hzまたは60Hz)交流である場合が多く, その放電機構は古くから研究されている⁽⁶⁾。しかし, この方法ではその電気エネルギーが, 非平衡プラズマ中での反応場で目的の化学反応を促進するために有効に投入されているとはいえない。そこで, この印加電圧の形式を上り下りの急しゅんな方形波パルスとすることが考えられており, これによれば, 減圧することなく大気圧下でも非平衡プラズマが形成されるうえ, 実際に通常の無声放電よりはるかに高いエネルギーを反応場に注入することが可能であることが知られている⁽⁷⁾。これまでもメタンからメタノールの直接合成⁽³⁾や, オゾンの高効率生成⁽⁸⁾⁽⁹⁾を目的に, この方形波パルス無声放電を行った例もあるが, 詳細にその放電機構等について論じられているものは少ない。そこで本研究では, この方形波パルス無声放電を高効率物質変換プロセスに有効に応用することを目的として, 応用性の高い物質の一つである酸素を導入ガスとし, 適用したコロナ電極系

* 原稿受付 1996年6月20日。

^{*1} 正員, 岐阜工業高等専門学校 (〒501-04 岐阜県本巣郡真正町上真桑2236-2)。

^{*2} 正員, 東京工業大学炭素循環素材研究センター (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

の放電管構造の特徴を生かすことで、この放電機構を一般的な低周波(商用 50 Hz)交流無声放電との相違点から、詳細に検討した。そしてこの結果から、この放電によってより高度な非平衡プラズマが形成されることを示し、その機構を明らかにした。

2. 実験装置および実験方法

本実験で用いた実験装置の概略を図 1 に示す。放電管は、円筒形のパイレックスガラス製(肉厚 2.0 mm)で、中心に放電電極であるステンレススチール棒(直径 1.0 mm)を、外周に背後電極(直径 22 mm)を有しており、不平等電界を生ずるコロナ電極系となっている。さらに、この外周には放電管内部の導入ガスが放電により過度に過熱され、この放電が不安定になるのを防ぐため冷却水が流れており、壁面は 289 K に保たれている。そして、導入ガスとして用いた酸素は、精密流量計により所望の流量に制御されて放電管に導入される。なお、排気ガスは有毒なオゾンを含むためオゾン分解器を通過後、大気に排出する。

図 2 に、方形波パルス無声放電を発生させる際の電源回路を示す。図 2 中の R. S. G. は、方形波パルスを得るためのスイッチング装置である。方形波パルスの周波数は R. S. G. の回転数を変化させることにより制御できるが、今回の実験では 250 Hz で一定とした。また、パルスの極性はダイオード D_1 , D_2 の方向を逆

にすることで容易に変更が可能である。低周波交流(商用 50 Hz)の場合については、直接変圧器から電圧を取り出し、印加した。

方形波パルスの場合、放電電流は印加電圧の立上り、立下り時の短時間のみにしか流れない。したがって、印加電圧は、高電圧プローブにより、また放電電流は電流プローブにより高速デジタルオシロスコープを用いて測定し、放電電力はこれらの積から求めた。また低周波交流の場合、つねに電圧が変化しているため、ストリーマによる放電電流は、周期的なある一定の時間範囲内においてパルス状に発生する。したがって、印加電圧は方形波パルスの場合と同様な測定方法によったが、放電電流についてはその個々の瞬間値ではなく、放電期間における電流の積分値に着目し、そのときの印加電圧と関連づけることで放電電力として測定した。これには、アナログオシロスコープを用いて、高電圧プローブにより測定される印加電圧と、背後電極に挿入したコンデンサ(0.1 μF)に蓄積される電荷量の値からリサージュ図形⁶⁾を描き、これより得られる情報から、その他の放電特性を決める諸量も含めて計算した。

3. 実験結果および考察

3・1 低周波交流無声放電の放電特性 本実験に用いた放電管の特徴の一つとして、コロナ電極系を有することがある。この電極系では、電極間で著しい不平等電界が生じ、中心電極近傍では特に高い電界強度を示すため、初期電子などはこの部分に発生し、ここからストリーマは進展することが予測される。一般的にこのストリーマには、陽極から陰極へ進展する正ストリーマと陰極から陽極へ進展する負ストリーマが存在し、それぞれ、Meek および Raether のストリーマ理論¹⁰⁾によって、それらの放電進展機構が異なることが知られている。したがって、中心電極の極性が周期的に変化することを考慮すれば、発生するストリーマの極性の種類も周期的に変化している状態が形成されていると考えられる。しかし、通常、オゾン生成を目的で使用する無声放電の放電管は、熱によるオゾンの分解を抑制するため、ガスの冷却効率をよくする必要があり、電極ギャップ距離が極力短くとられる。そのため、コロナ電極系の放電管がこれに用いられることはほとんどなく、一般的な低周波交流無声放電の場合でさえその放電特性が調べられている例は少ない。そこで本研究では、この目的も含め、同条件における方形波パルス無声放電との比較を行うために、まずこのコロナ電極系放電管を用いた低周波交流無声

Fig. 1 Experimental system

Fig. 2 High voltage power source circuit

放電の放電特性を調べた。このとき観察されるリサージュ図形は、一般に平行平板や同軸円筒電極系で知られている平行四辺形⁽⁶⁾となっており、その形状に大きなひずみ等は見られない。さらに、すべての結果はガスの滞留時間にかかわらず、ほぼ同じ値を示した。これは、放電の発生、消滅の時間スケールに比較し、ガスの滞留時間の時間スケールが十分に長いことを表す。また、放電状態が観測可能となるのは最大電圧値(波高値)として取扱った印加電圧が11 kV からであり、測定もここから行った。

図3に印加電圧と平均的維持電圧の関係を示す。この平均的維持電圧は、電極間に加わる印加電圧から、誘電体層に放電により生成した電荷が蓄積されることによって生じる逆電圧を差引いた電圧、すなわち実質的に電極ギャップに印加される電圧であり、放電開始電圧 V_s と滅火電圧 V_e の平均値 $(V_s + V_e)/2$ として表される。また、この値は、リサージュ図形を横切る印加電圧軸の値から求めることができる⁽⁶⁾。図3によると、印加電圧が上昇しても平均的維持電圧はほぼ一定を示しており、本実験範囲内におけるその平均値は10.5 kV である。これは、印加電圧が上昇しても、その分、新たに発生した放電により生成する電荷が、誘

電体層に蓄積されることによってさらに高い逆電圧を生じさせ、結果的に実質的な電極ギャップ電圧が上昇しなかったことを意味する。すなわちこの結果は、本実験系では、放電時においてつねにこの電圧値で電極ギャップが維持されていたことを表す。また、この平均的維持電圧は電極ギャップ内の気体の種類、状態(圧力、温度等)、放電管各部定数によって決定される。ここで、平行平板電極系において、本実験と同様の条件である大気圧、常温下で、酸素を用いた場合、平均的維持電圧の2倍をギャップ距離 d_g で除した臨界破壊電界強度 $V_{cr} = (V_s + V_e)/d_g$ は53 kV/cmと求められている⁽¹¹⁾。本実験系におけるこの値は、ストリーマが細い円柱状に進展するため放射線上の電界を考慮し、先に得られた平均的維持電圧10.5 kV の2倍を、本実験装置の電極ギャップ距離8.5 mmで除すことにより求めることができ、24.7 kV/cmとなる。これは、平行平板電極系と比較して半分以下の値となっている。すなわち、コロナ電極系とすることで中心電極近傍で高い電界強度が得られるため、低い印加電圧でも放電が開始したことを意味し、コロナ電極系の特徴として表れている。図4は、印加電圧と放電電力の関係を示す。印加電圧の上昇とともに、放電電力はほぼ

Fig. 3 Average keeping voltage

Fig. 5 Dielectric capacitance

Fig. 4 Relation between discharge power and applied voltage

Fig. 6 Gap capacitance

線形的に上昇している。これは、印加電圧を上昇しても、実質的な電極ギャップ電圧は上昇せず、ストリーマ放電が発生する期間が長くなることによりその発生回数が増加することで、放電期間に流れた全電流のみが、単純に増加したためであると考えられる。また、図5および図6はそれぞれ、電極ギャップおよび誘電体の静電容量の印加電圧依存性を示す。この静電容量は、リサージュ図形における放電期間部分および非放電期間部分の直線のこう配から求めることができる。これらは、印加電圧によらずほぼ一定の値を示した。また、誘電体の静電容量から計算される比誘電率は5.46となり、パイレックスガラスに関する既知の値と比較して、約12%の誤差となっている。装置全体に生じている浮遊静電容量等を考慮すれば、きわめて良好な値を示しており、これらの結果は、安定した放電が生じていることを意味する。

これらの結果の傾向は、前述した一部を除き、一般的な平行平板や同軸円筒電極系による低周波交流無声放電とほとんど変わらないものとなっている。この低周波交流では電圧の時間に対する変化の割合が小さいため、ストリーマ放電が発生するのに必要な電位差を得るための時間は、この放電の発生、消滅およびこれにより生成された電荷、特に移動度の小さいイオンの電極への移動までも含めた過程に要する時間と比較しても、十分に長い。したがって、ストリーマ放電が連続する放電期間において、その極性の種類によらず、あるときに発生したこのストリーマ放電における一連の過程が、次のストリーマ放電が生じるまでの時間内に完了する。このため、コロナ電極系においては、放電機構の異なる2種類のストリーマ放電の発生する期

間が、それぞれ印加電圧の周期に合せ明確に分離されているにもかかわらず、その特徴が、リサージュ図形にはその測定原理により表れない。これが、このような結果になった原因と考えられる。

3・2 方形波パルス無声放電の放電機構と特性

3・2・1 放電状態および印加電圧-放電電流特性

方形波パルス無声放電において、無声放電の特徴であるストリーマ放電の状態が観測可能となるのは、最大電圧値(波高値)として取扱った印加電圧値が18 kVからであり、測定もここから行った。また、すべての結果は、低周波交流無声放電の場合と同様に、ガスの滞留時間にかかわらず、ほぼ同じ値を示した。図7は、このときの代表的な正極性方形波パルスの場合における印加電圧、放電電流波形、そしてこれより計算される放電電力の例を示す。図7(a)はこの方形波パルス電圧の外観を、図7(b)は時間スケールを10 000 倍にして、方形波パルス前部(立上り部)の詳細を表したものである。印加電圧の最大電圧値までの立上り時間は、約250 nsときわめて急しゅんである。さらにストリーマは急速に進展するため、電流波形の立上りは電圧波形のそれよりさらに急しゅんとなっており、放電期間も約150 nsときわめて短い。この傾向は、正極性パルスの立下り部、負極性パルスの立上りおよび立下り部でも同様であるが、同条件下におけるその電流値および放電開始電圧等には違いが見られ、これについては後述する。また、図8に本実験条件に合せ、文献(12)を参照して求めた、常温、大気圧下におけるイオンおよび電子の電極ギャップ移動時間を、特性期間として示す。ここで、印加電圧の最大電圧値までの立上り時間は正イオンの移動時間の約1/100である。したがって、約150 ns間流れている電流は、そのほとんどがその間に生成、消滅を繰返したストリーマによる電子電流であり、その後流れるイオン電流は十分に小さいといえる。これより、この無声放電は、低周波交流

Fig. 7 Voltage and current wave forms

Fig. 8 Specific time of ion and electron

 Fig. 9 V - I characteristics of pulsed silent discharges

 Fig. 11 V - I characteristics of pulsed silent discharges

Fig. 10 Relation between discharge power and applied voltage

無声放電とは明らかに異なる放電機構で生ずることが予測される。

図9および図10にそれぞれ、正極性方形波パルスの場合におけるパルス前部(立上り部)、すなわち電源から直接、電力供給を受ける部分における印加電圧 V -放電電流 I 特性、および放電電力の印加電圧依存性を示す。なお、放電電流については、測定された電流波形が、複数回の数 ns で発生、消滅を完了したストリーマによって構成されていることを考慮し、放電電流が流れている時間でその時間積分値を平均化した値により評価した。また放電電力については、消費された値が重要となることを考慮し、非放電期間も含めた全時間でこの電力の時間積分値を平均化した値により評価し、以下すべてこれによった。ここで電子電流を示すこの電流値は、印加電圧の上昇に伴って指数関数的に上昇しており、電離が進むことによって、放電路の抵抗値が減少していることを表している。これは、低周波交流無声放電の電流の増加現象とは大きく異なる。また、この電流で求められる放電電力は、電流の増加に印加電圧分の増加が相乗され、電流の増加よりもさらに高い割合で増加している。この結果から、低

周波交流無声放電とは異なり、印加電圧の上昇が実質的な電極ギャップ電圧の上昇になっており、高い非平衡性が得られていることが示唆される。

3・2・2 中心電極極性の影響 低周波交流無声放電の放電特性でも述べたように、コロナ電極系ではストリーマは中心電極から進展すると考えられる。したがって、方形波パルス無声放電の場合、正極性パルス前部(立上り)では正ストリーマ、後部(立下り)では負ストリーマが、逆に負極性パルス前部(立下り)では負ストリーマ、後部(立上り)では正ストリーマが進展し、ストリーマの種類を明確に区別することが可能となる。図11は、正極性パルスおよび負極性パルスとした場合のパルス前部における印加電圧 V -放電電流 I 特性を示し、これは、同条件下における正ストリーマおよび負ストリーマの電圧-電流特性を表す。ここで、印加電圧の上昇に伴う電流の増加傾向はほぼ同じであるが、その値は正ストリーマが負ストリーマの約3倍となっており、これは、ストリーマ放電機構の違いが表れた結果であると考えられる。負ストリーマの場合は、その進展により、ほとんどが電子である電荷が誘電体層に蓄積され、これによって電極ギャップの電界強度が弱められ、放電は消滅する。このため、低周波交流の場合と同様の原理により、印加電圧変化中における複数回のそれぞれのストリーマ放電時において、電極ギャップには前回の放電消滅時の印加電圧からの変化分しか印加されない。ただし、電圧変化速度が大きいことで、後述の結果からも明らかなように放電開始電圧が上昇することと、放電進展中の電圧上昇があるため、ここでは低周波交流の場合とは異なった指数関数的な上昇傾向が見られたと考えられる。しかし、正ストリーマの場合は、その進展により、電子の約 $1/1000$ の移動度である正イオンが誘電体層に蓄積される。したがって、このストリーマが誘電体層に到達することで、正コロナ放電の消滅の原理と同様、陽極(中

Fig. 12 Ratio between I_{front} and I_{rear}

心金属電極)へ移動する電子が減少し、その近傍の電界強度が弱められる効果により、この放電は消滅する。ここで、放電が消滅した後、残留正イオンは、拡散しながら結果的に誘電体層に蓄積されて電極ギャップ電圧を低下させる働きをすることになるが、この過程は、負ストリーマの場合の誘電体層への電子電荷蓄積時間に比較して、その移動度に対応した長い時間を要する。したがって、印加電圧変化中における複数回のそれぞれのストリーマ放電時において、電極ギャップに印加電圧に対応した電圧を印加することが可能となり、これによって多量の電子が生成されることで、負ストリーマの場合と比較して大きな電流が流れたと考えられる。そしてこのとき、より高い非平衡性が得られていることが示唆される。さらに、図12にそれぞれの極性のパルスのパルス前部における電流 I_{front} と後部における電流 I_{rear} の比を示す。この比は印加電圧が上昇しても、つねに正極性パルスのほうが大きな値を示している。無声放電では、誘電体層には中心電極への印加電圧より低い電圧に対応した電荷のみしか蓄積されないため、方形波パルス無声放電では、パルス前部のほうが高い電圧が印加されていることになる。したがって、正極性パルスの場合はこの効果に加え、パルス後部では負ストリーマとなるためこの電流比は大きくなる。また、負極性パルスの場合はパルス後部で正ストリーマとなるため、このときの印加電圧の低下による電流の減少が補われてこの電流比が小さくなり、このような結果が得られたと考えられる。

図13に正および負極性方形波パルス前部での印加電圧と、その電圧(最大電圧)に達するまでの遅れ時間、そして放電開始電圧およびその遅れ時間との関係を示す。ここで正極性パルスのほうが放電開始電圧はやや高くなっており、これは初期電子なだれの放電機構が、正ストリーマでは α 機構、負ストリーマでは γ 機構によるためと考えられる。さらに、正・負ストリーマ

Fig. 13 Breakdown voltage and its lag time

ともこの放電開始電圧は、低周波交流における平均的維持電圧から予測される値より5 kVから8 kV程度高くなっている。これは、電圧変化速度が大きくなることで放電開始点が遅れたためと考えられ、ここからも高い非平衡性が得られている一因が示唆される。また、印加電圧の上昇とともに、最大電圧に達するまでの遅れ時間が短くなることで、放電開始の遅れ時間も短くなっているが、電圧変化速度が大きくなることで放電開始電圧が上昇しており、ここでもこの傾向が表れている。

このように方形波パルス無声放電時、特に正ストリーマ進展時に、印加電圧にほぼ対応した電圧が電極ギャップに加わっていることは、同様な放電方式を用いている文献(3)において、メタノールの収率が電界強度でうまく整理されている結果からも確認される。

4. 結 言

方形波パルス無声放電の放電機構とその特性を、コロナ電極系を有する放電管を用いて検討した。これより、この放電形式が、減圧することなく大気圧下でも非平衡プラズマが形成されるうえ、通常の低周波(商用)交流無声放電より高い電子エネルギーを反応場に注入するのに有効な、高度非平衡プラズマを形成できることが明らかにされた。そして、以下の知見を得た。

(1) コロナ電極系放電管を用いることで、中心電極近傍に高い電界強度を得ることができ、平行平板電極系放電管よりも平均的な臨界破壊電界強度としては低くなるとともに、発生するストリーマの種類が正、あるいは負であるかを明確に区別することが可能となる。

(2) 方形波パルス無声放電では、印加電圧の立上り、立下りの時間が短く、このときの電圧変化速度が大きいため、低周波無声放電の場合より放電開始電圧

が上昇して、高い電圧を電極ギャップに印加することができる。このため、高い電界強度が得られ、高エネルギー電子の生成が可能となるとともに、高い非平衡性が得られる。

(3) 方形波パルス無声放電における負ストリーマ放電の場合には、誘電体層に蓄積される電荷のほとんどが移動度の大きい電子であるのに対し、正ストリーマ放電の場合には、これが小さい正イオンであるため、この間に印加電圧に対応した高い電圧を電極ギャップに印加することができる。このため、高い電界強度を得られ、さらに高エネルギーの電子の生成を多量に促すことが可能となるとともに、より高い非平衡性が得られる。

文 献

- (1) Nguyen, S., Dobuzinsky, D., Harmon, D., Gleason, R.

- and Friedmann, S., *J. Electrochem. Soc.*, **137**-7(1990), 2209-2215.
 (2) 安田真一・岡崎健, 機論, **62**-593, B(1996), 304-311.
 (3) 岡崎健・野崎智洋・上満陽太郎・安田真一・土方邦夫, 機論, **61**-592, B(1995), 4471-4476.
 (4) 水野彰, プラズマ・核融合学会誌, **70**-4(1994), 342-349.
 (5) 田中正明・八木重典・田畑則一, 電気学会放電研究会資料, ED-82-27(1982), 101-110.
 (6) 藤幸生・竹村直, 電気試験所研究報告, 698(1969).
 (7) Okazaki, K., Mizuno, A. and Yasuda, S., *Thermal Sci. Eng.*, **2**-1(1994), 21-27.
 (8) Shimizu, M., Nagahama, T., Yamamoto, K., Kamase, Y., Yamaguchi, F., Benibayashi, T. and Mizuno, A., *Proc. 10th Ozone World Congr.*, (1991), 90-101.
 (9) Salge, J. and Braumann, P., *Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.*, (1979), 735-741.
 (10) 大木正路, 高電圧工学, (1982), 61-65, 棋書店.
 (11) 電気学会, 放電ハンドブック, (1974), 268, オーム社.
 (12) Morrow, R., *Phys. Rev.*, A, **32**-3(1985), 1799-1809.