

小特集

大気圧グロー放電の発生と応用

2. 大気圧グロー放電の発生

高木 浩一, 藤原 民也, 枳久保 文嘉¹⁾
(岩手大学工学部, ¹⁾東京都立大学大学院工学研究科)

Production of Atmospheric-Pressure Glow Discharge

TAKAKI Koichi, FUJIWARA Tamiya and TOCHIKUBO Fumiyoshi¹⁾

Department of Electrical and Electronics Engineering, Iwate University, Iwate 020-8551, Japan

¹⁾*Department of Electrical Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397, Japan*

(Received 18 August 2003)

Abstract

Atmospheric-pressure glow (APG) discharge is one of the more interesting fields of recent study owing to its possible applications in plasma processing, surface treatment, sterilization, etc. This field was developed by Okazaki and Kogoma *et al.* of the Sophia University group in 1988, and has spread world wide. Usually, a glow discharge is difficult to keep stable at atmospheric gas pressure because glow-to-arc transition occurs due to thermalization of the plasma. However, some methods have been presented to produce stable glow plasma at atmospheric gas pressure; 1) inserting a dielectric plate between electrodes, 2) applying pulsed voltage having a pulse width shorter than the thermalization time, 3) use of a micro-hollow cathode configuration, etc. This article describes the generation of APG mainly using the dielectric plate. Numerical analysis based on continuity equations of charged species and Poisson's equation is also described.

Keywords:

atmospheric pressure, glow discharge, numerical simulation, dielectric barrier, transient glow discharge

2.1 はじめに

大気圧グロー放電 (APG; Atmospheric-Pressure Glow Discharge) は, プラズマプロセスのシステムを単純で安価なものにできること, プロセス速度が上がること [1], また新しい表面処理, 例えば有機材料の親水性・疎水性のコントロール [2, 3] や, 物質合成 [4], 耐菌性処理, 殺菌や滅菌 [5, 6] など医用・食品関係や農業分野などへ応用可能なことから, 世界規模で急速に広がっている, 日本発の技術である. 大気圧グローに関する最初の報告として, 1988年に上智大学の岡崎らのグループにより, 1) 電極間に誘電体バリアを挿入する, 2) 周波数数 kHz

から数十 kHz の交流電圧を印加, 3) ヘリウムやヘリウムで希釈したガスを用いることで, パルスのなグロー放電を安定に起こせることなどが報告された [7]. その後, 電極形状の工夫や誘電体の選択などを経て [8, 9], 現在は空気, 窒素, アルゴンなど, さまざまなガスで大気圧グロー放電が起こせるまでに至っている [8]. 物理に関しても, 実験や数値解析を通じた研究が進められ [10-13], グロー放電が大気圧中で維持される機構について, 励起種によるペニング効果を用いた解釈 [10], 低電界における高い電離レートをを用いた解釈 [11] などが報告されている.

authors' e-mail: takaki@iwate-u.ac.jp, fujiwara@dragon.elc.iwate-u.ac.jp, tochi@eei.metro-u.ac.jp

バリアを用いない大気圧グロー放電の発生方式として、1) パルス電源を用いるもの[14], 2) ホロー陰極を用いた方式[15-18], 3) 短ギャップで高周波やマイクロ波を印加するもの[19,20], がある。1)はプラズマが熱化する前に電圧を切ることで熱化を防ぐ。2), 3)は電極間距離を短くすることで電子の衝突回数を少なくし、空間的な不均一性を防ぐものであるが、現状でもっとも産業应用到近いのはバリア方式である。ここでは、大気圧グロー放電について、過渡グロー放電、バリア方式大気圧グローの発生、その数値解析について述べる。

2.2 過渡グロー放電

グロー放電の典型的な構造を Fig. 1 に示す。発光部は陰極近傍の負グロー (negative glow) と陽光柱 (positive column) にわかれる。グロー放電の特徴の一つが、負グローと陰極の間の電位差である陰極降下電圧が数百 V と、アーク電圧の数十 V に比べて大きいことである。この陰極降下領域の厚さは気圧によって変化し、大気圧の下では数 μm となる[21]。陽光柱や負グローのプラズマは、径方向へほぼ均一に広がる (Fig. 2 ①~③)。この均一性もグロー放電の特徴の一つである。

グロー放電は大気圧に近い高気圧や、1 A を超えるような大電流の状況下では、熱的不安定性などにより、アーク放電へ転移する。このような条件下では、グロー放電は過渡的なものになりやすい。この様子を Fig. 2 に示す。約 300 A のグロー放電が $1.5 \mu\text{s}$ 維持されているが、その後、陰極表面に輝点が生じ、プラズマは収縮していく。それに伴って、電流は急激に増加、放電電圧は約 1

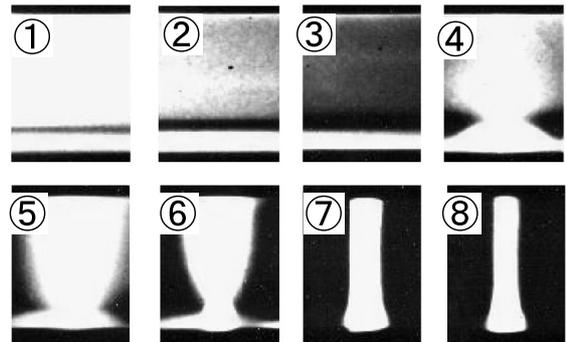
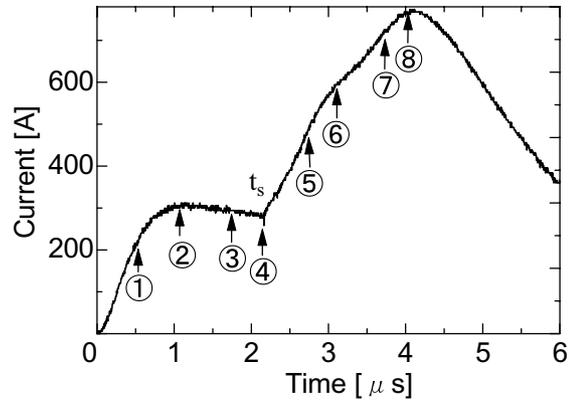


Fig. 2 Shutter photographs of a discharge at 7.3×10^2 Pa air and 2 cm gap. Shutter opening time for each frame is indicated under the trace of the discharge current. Lower is cathode side and upper is anode side [21].

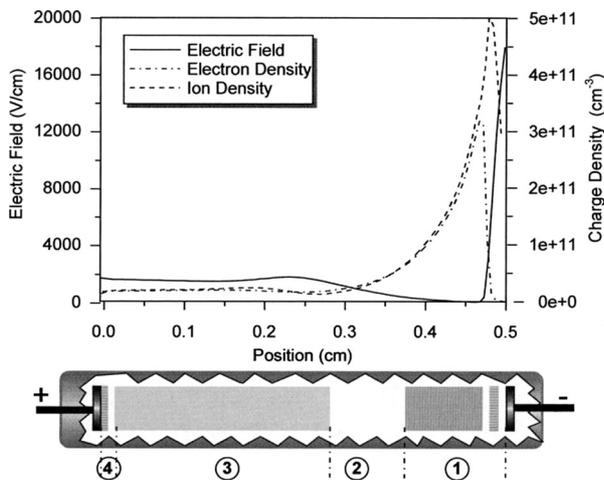


Fig. 1 Glow discharge structure [5]. (①: Negative glow, ②: Faraday dark, ③: Positive column, ④: Anode region).

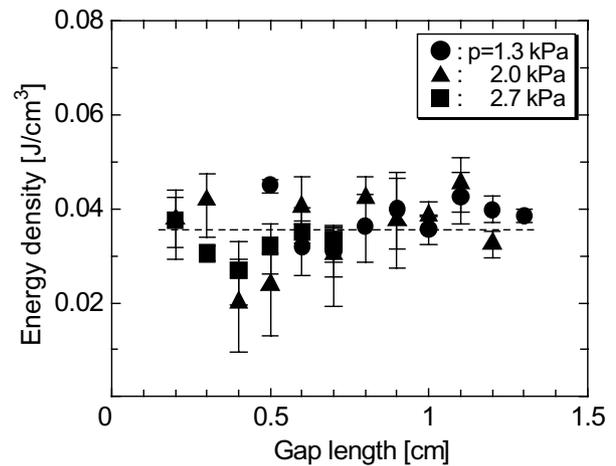


Fig. 3 Dependence of density of energy dissipated in the dark space during glow phase on electrode separation d at different gas pressures [21].

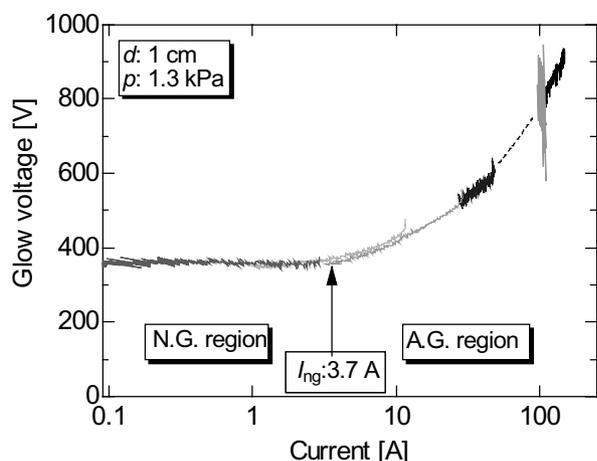


Fig. 4 Voltage-current characteristics of pulse glow discharge. Gas pressure is 1.3 kPa, gap length is 1 cm [22].

kV から数十 V まで急激に減少する。

Fig. 3 に, Fig. 2④に示す輝点が発生するまでにグロー放電の陰極降下 (シース) 部で消費されるエネルギー密度をシース部の体積で割った値を示す[21]. 横軸はギャップ長, パラメータは気圧である. データにばらつきはあるものの, ギャップ長や気圧によらずほぼ一定の値, 35 mJ/cm³ となる. このことより輝点の発生条件は, シース部に入るエネルギーを用いて評価できることがわかる. 印加電圧にパルスを用いる場合, パルス幅や印加電圧を, Fig. 3 で示すエネルギーより低くなるよう設定することで, アーク放電に移行させることなくグロー放電を得ることができる. このようにして得られた乾燥空気の流れ-電圧特性を Fig. 4 に示す[22]. 100 A を超えるような大電流で, 電圧が一定の正規グロー領域から, 正特性を示す異常グロー領域にかけて, グロー放電が得られていることがわかる. この放電で得られたプラズマ密度は約 $3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ である[22]. また同様の手法で大気圧条件下でのグロー放電プラズマの生成も可能になる.

2.3 バリア方式大気圧グロー放電

放電の熱化を防ぐ代表的な技術として, 電極間に誘電体バリアを挿入する方法がある. 気体放電で移動した電荷は誘電体表面に留まり, 電流の流れと逆方向の電界を作る. この逆電界により, 放電は短時間 (10–100 ns) のうちに止る (Fig. 5(a)). この放電時間では電子からイオンや中性粒子へのエネルギー移乗が小さく, その結果, プラズマは熱化せず, 低温プラズマが得られる. 放電の様相は, Fig. 5(b) に示すように, 通常は細線 (フィラメン

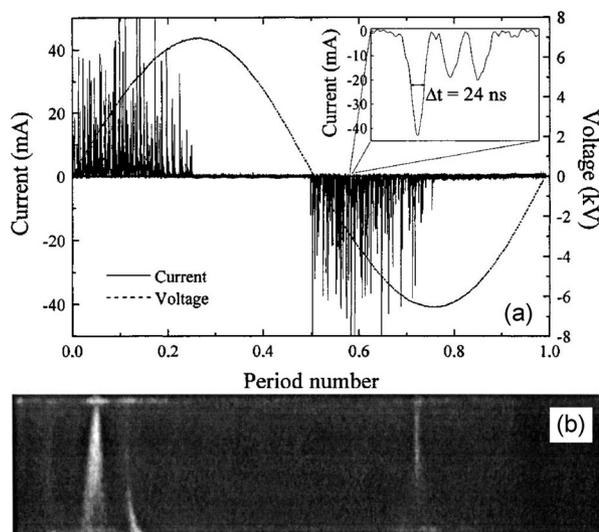


Fig. 5 Typical discharge current waveforms and 10 ns exposure time photograph of a filamentary discharge in nitrogen. (a) 10 kHz frequency of 6.4 kV applied voltage, (b) 4 mm gap length [10].

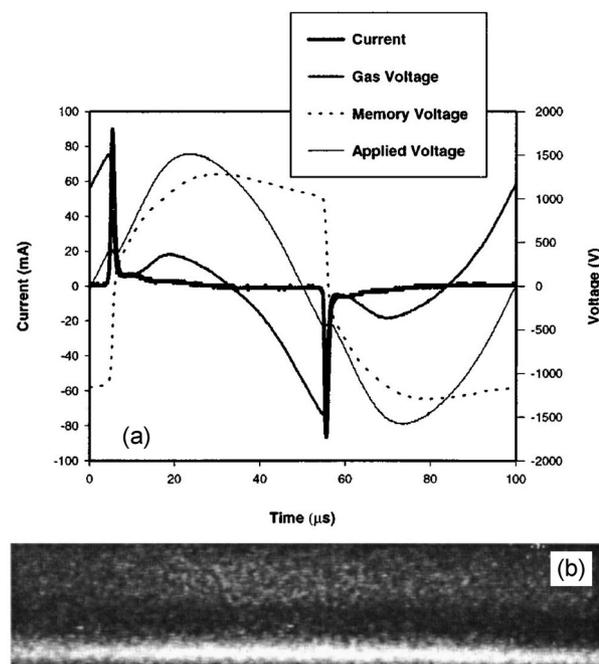


Fig. 6 Typical discharge current waveforms and 10 ns exposure time photograph of atmospheric-glow discharge in helium. (b); 5 mm gap length [24].

ト) 状になる. これらは一般にオズナイザー放電や無声放電, バリア放電と呼ばれ, 古くからオゾン生成などに利用されてきた[23].

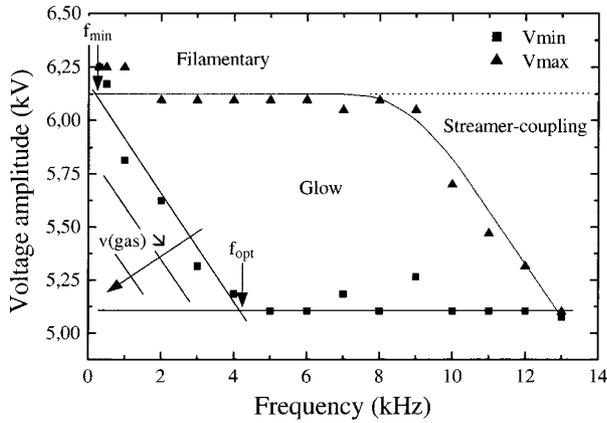


Fig. 7 Minimum (V_{\min}) and maximum (V_{\max}) power supply voltage amplitude permitting the occurrence of APG in nitrogen as a function of the excitation frequency [25].

同じ電極構成でもガス種、印加電圧の周波数、誘電体材料やギャップ長、電極形状によっては細線状の放電にならず、Fig. 6(b)に示すように、空間的に広がったグロー放電状になる[24]。電流波形も、細線状放電時のパルス幅数十 ns のパルス群から、半サイクルで 1 パルスへと変化する (Fig. 6(a))。放電様相を決定する条件の一例として、窒素ガスを用いた際の印加電圧の周波数、電圧値と様相の相関を Fig. 7 に示す[25]。グロー状放電(後述するように、タウンゼント放電に近い形態)を得るための適切な周波数、電圧値が存在する様子がわかる。

2.4 数値解析

放電の生成・維持メカニズムや内部状態(プラズマ密度、電界等)を理解する上で、数値シミュレーションの役割は極めて大きい。ここでは、大気圧ヘリウム中の誘電体バリア放電のシミュレーション結果を中心に紹介する。具体的な計算モデルを Fig. 8 に示す。電極半径方向の均一性が保障された、定常状態での大気圧グロー放電のシミュレーションでは流体近似による一次元解析が行われる。したがって、系の支配方程式は、電子やイオンの密度連続式、および、ポアソン式となる[11, 24]。

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = G - L - \frac{\partial}{\partial z} \left(n_e V_e - D_e \frac{\partial n_e}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = G - L - \frac{\partial}{\partial z} \left(n_p V_p - D_p \frac{\partial n_p}{\partial z} \right) \quad (2)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{q(n_p - n_e)}{\epsilon_0} \quad (3)$$

ここで、 n 、 V 、 D は粒子数密度、ドリフト速度、拡散係

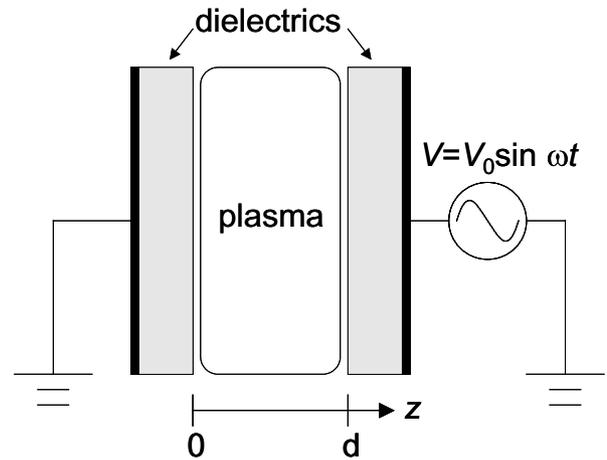


Fig. 8 Calculation model for atmospheric pressure dielectric barrier discharge.

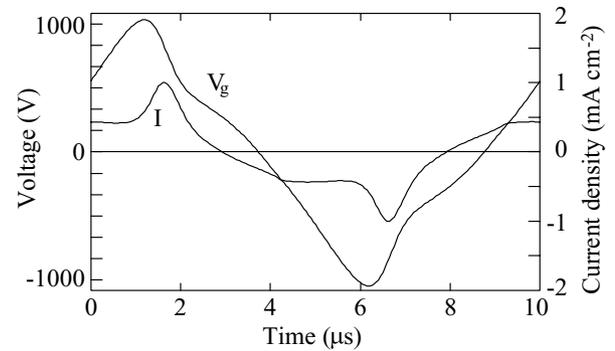


Fig. 9 Calculated current and gas-gap voltage in helium atmospheric-pressure glow discharge. The applied voltage has a form of $2.2 \sin(\omega t)$ kV.

数を、 G と L は電荷の発生と消滅項を、 ϕ 、 q 、 ϵ_0 は電位、電荷素量、真空の誘電率をそれぞれ表す。また、添字 e 、 p は電子、イオンをそれぞれ示す。放電への準安定原子の寄与を評価したい場合は、準安定原子に対する密度連続式を加えればよい[11]。誘電体バリア放電では、蓄積電荷による誘電体部での電圧降下、および、これにコントロールされたギャップ電圧の評価が重要となる。誘電体上への電子・イオンのフラックスから蓄積電荷量を評価し、ポアソン式に組み込むことで、各部電位を計算する。

誘電体(比誘電率 3.8)の厚みを 3 mm、ギャップを 5 mm とし、電極間に 100 kHz の正弦波、 $V = 2.2 \sin(\omega t)$ kV を印加したときの、ヘリウム大気圧グロー放電の電圧電流波形を Fig. 9 に示す。また、この時に得られた電子密度、電界、電離レートの時空間分布を Fig. 10 に示す。計算で得られた電圧電流波形は実験値と良く一致

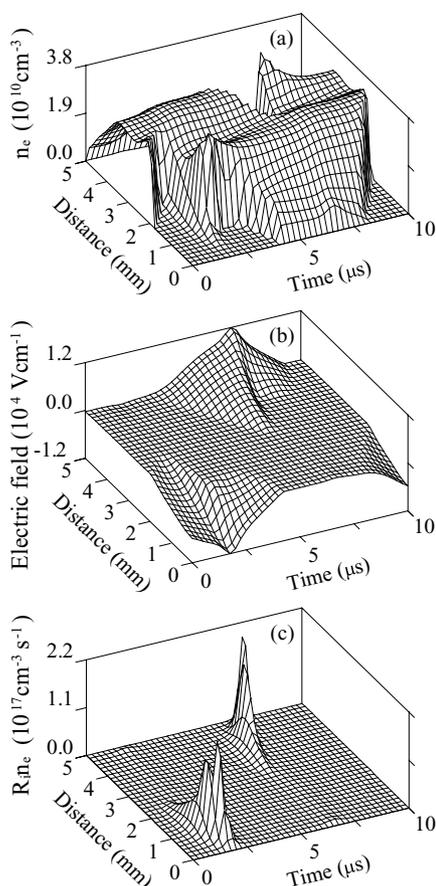


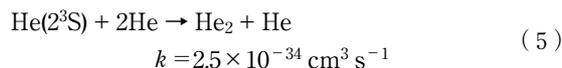
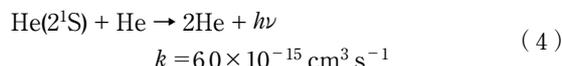
Fig. 10 Calculated spatiotemporal profile of (a) electron density, (b) electric field and (c) net-ionization rate in helium atmospheric-pressure glow discharge. The discharge condition is the same as that in Fig. 9.

し、また、電離の時空間分布 (Fig. 10(c)) も実験で得られる発光の時空間分布と良く一致することから、この計算結果の妥当性が確認される。電子は電界の変化に追従してギャップを移動し (Fig. 10(a)), この動きが瞬時陰極前面にシースを形成する (Fig. 10(b))。また、イオン衝撃によって陰極から放出された2次電子が電離増倍することで放電を維持している (Fig. 10(c))。このような意味では、ヘリウム大気圧グロー放電の放電維持機構は、低気圧グロー放電のそれに類似したものと結論づけられる。Fig. 9で2 μ sと7 μ sに現れる電流ピークは電離増倍に対応したものである。この電流は誘電体上の電荷蓄積、ならびに、誘電体部にかかる電圧の上昇を招き、結果としてギャップ電圧 V_g が減少して放電が消去される。これは、AC型プラズマディスプレイパネルの放電などでも利用される、バリア放電の一般的な性質である。

なぜ、ヘリウムが大気圧グロー放電を発生させやすい

のかを計算結果より考えてみたい。コロナ放電などのストリーマを伴う大気圧放電において、ストリーマ頭部では1,000 Tdもの高い換算電界となっている[26, 27]。このような高換算電界下で、電子は大きな電離レートを有し、かつ、大気圧という高ガス密度環境下であるために、急激な電離増殖や不均一な放電を招きやすい。これに対し、Fig. 10のヘリウム大気圧グロー放電では、電離が起きている領域の換算電界は僅かに30 Td程度である。この時、電離増殖は適度にゆっくりと進み、放電の不均一性を生じさせない。すなわち、大気圧グロー放電の生成はいかに低い電界下で放電を維持するかであり、低換算電界領域で他のガスに比べて大きな電離レートを有することがヘリウムの利点となる。同様の現象をマクロな視点より、横山らはヘリウムが有する低い破壊電圧が重要であると指摘している[28]。

ヘリウム大気圧グロー放電では、しばしば、準安定原子 $\text{He}(2^1\text{S})$, $\text{He}(2^3\text{S})$ の存在がグロー形成に中心的役割を果たしているのではないかと示唆されている。文献[29]によれば、 $\text{He}(2^1\text{S})$, $\text{He}(2^3\text{S})$ の失活過程とその反応レート係数は



である。この反応レートが正しいならば、大気圧ヘリウム中の $\text{He}(2^1\text{S})$, $\text{He}(2^3\text{S})$ の寿命はそれぞれ、6.8 μ s, 6.7 μ sと推定される。すなわち、両準安定原子共にあまり高い密度とならず、累積電離などの準安定状態を介した電離過程は支配的とはならない[11]。

Fig. 9やFig. 10は周期定常状態におけるヘリウム大気圧グロー放電のシミュレーション結果であるが、ここへ至るまでに偶存電子からスタートした過渡的な状態を経ていると考えられる。また、この過渡的な状態においても、先に述べたヘリウムの電離レートの特性が利点として寄与すると考えられる。そこで、大気圧ヘリウム中の誘電体バリア放電において、偶存電子からスタートした放電の進展過程がシミュレーションによって調べられた[30]。円筒座標系を用い、Fig. 8の計算モデルに対して2次元の計算を行う。この時、初期電子は電極中心軸上の中点に配置した。電極間に1MHzの正弦波、 $V = 2.0 \cos(\omega t)$ kVを印加したときの電圧電流波形をFig. 11に示す。放電の進展は図中に記した2つのフェーズに分けられる。放電電流の小さなphase Iでは、外部か

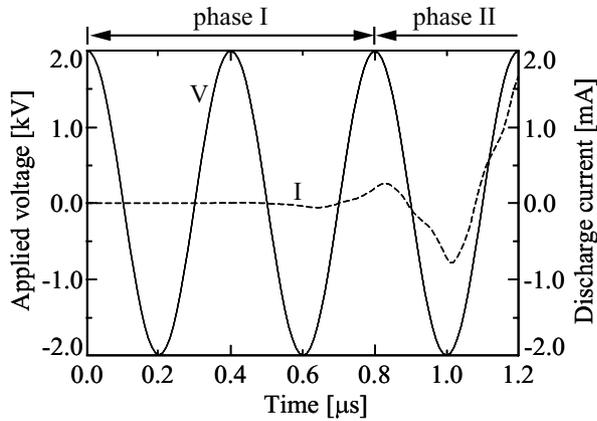


Fig. 11 Temporal evolution of discharge current. The applied voltage has a form of $2.0 \cos(\omega t)$ kV.

らの印加電界 (12 Td 程度) で加速された電子が徐々に電離増殖し、これに伴った拡散が放電を半径方向へと広げる。phase II における電子の空間分布を Fig. 12 に示す。電界で加速された電子集団の先端が瞬時陽極側の誘電体に到達し、一部電子が誘電体電極上に蓄積する (1.0 μ s)。この蓄積電荷は電界を歪ませるのに十分な密度に達しており、後続の電子が誘電体上に到達することを妨げ、結果として放電を半径方向へと押し広げる (1.1 μ s)。この計算から示唆されることをまとめると、1) 低換算電界下において電子は徐々に電離増倍し、かつ、拡散によって半径方向へも広がる、2) 十分な電子密度に達すると、誘電体上の蓄積電荷による空間電荷電界が放電路をさらに半径方向へと押し広げる、ということであるが、いずれも低換算電界下で起きていることがポイントである。

大気圧窒素中で誘電体バリア放電を行うと、通常は多数のフィラメント状放電となる。近年、Massines らのグループは、電源周波数等の条件を選べば、大気圧窒素中でも半径方向に均一なグロー状 (に見える) 誘電体バリア放電が得られることを実験的に示し、さらに、シミュレーションより放電形成メカニズムを説明している [31]。具体的には、2 mm のギャップを有する誘電体バリア放電に、駆動周波数 1 kHz の交流電圧が印加されている。この時、タウンゼント放電と同様に、瞬時陰極前面から瞬時陽極へ向かって電子なだれが発生する。この過程で、瞬時陽極近傍には、窒素分子の準安定状態である $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ や $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が蓄えられる。これら準安定状態の分子同士が衝突・電離して、次の放電に必要な種電子を供給する。すなわち、交流電圧の極性が変わっ

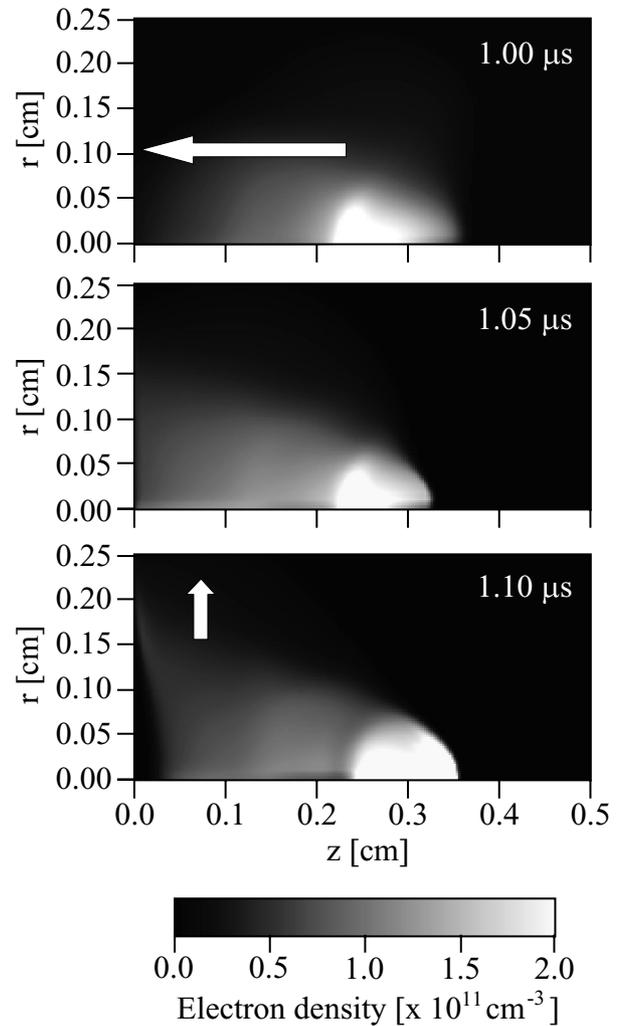


Fig. 12 Spatial distributions of electron density at 1.0 ms, 1.05 ms and 1.1 ms. The left side of each figure corresponds to the instantaneous anode.

た後、これら種電子が新たに対向側電極へ電離増殖する。この放電は、一見、グロー状に観測されるが、放電の維持メカニズムは先に述べたヘリウム大気圧グロー放電とは異なり、どちらかと言えば、タウンゼント放電を繰り返していると言った方が適切であろう。ガス中に不純物を含むような場合、準安定分子の寿命が途端に短くなるため、放電を維持することができなくなる。

2.5 おわりに

グロー放電のアーク転移とその条件、パルス電源を用いた大電流グロー放電の発生、バリアを用いた大気圧グローの発生やその数値解析について述べた。大気圧グロー放電は新しいプロセスを開拓する潜在力を持つ日本

発の技術である。しかしグローの安定な維持に関しても明らかでない点が多い。またグローを起こすことのできるガス種も限られている。これらをさらに使いやすいものに発展させるためには、応用研究以外に、数値解析を含めた基礎研究を通して物理を理解していくことが重要になる。

参考文献

- [1] Y. Kataoka, M. Kanoh, N. Makino, K. Suzuki, S. Saitoh, M. Miyajima and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 294 (2000).
- [2] R. Prat, Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki and M. Kodama, *Polymer* **41**, 7355 (2000).
- [3] 澤田康志, 相馬誠: 静電気学会誌 **26**, 258 (2002).
- [4] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno and K. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3383 (2001).
- [5] R.B. Gadri, J.R. Roth, T.C. Montie, K.K. Wintenberg, P. P. Tsai, D.J. Helfritsch, P. Feldman, D.M. Sherman, F. Karakaya and Z.Chen, *Surf. Coat. Technol.* **131**, 528 (2000).
- [6] M. Laroussi, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **24**, 1188 (1996).
- [7] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 838 (1988).
- [8] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara and Y. Kimura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 889 (1993).
- [9] Y. Sawada, S. Ogawa and M. Kogoma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1661 (1995).
- [10] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard and F. Massines, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 340 (2000).
- [11] F. Tochikubo, T. Chiba and T. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5244 (1999).
- [12] Y. Golubovskii, A. Maiorov, J. Behnke and J. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 39 (2003).
- [13] R. Gadri, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27**, 36 (1999).
- [14] Yu. D. Korolev and G.A. Mesyates, *Physics of Pulsed Breakdown in Gases* (URO-Press, ISBN 5-7691-0779-0, Urals, 1998) p.133.
- [15] K.H. Schoenbach, A.E. Habachi, W. Shi and M. Ciocca, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 468 (1997).
- [16] W. Shi, R.H. Stark and K.H. Schoenbach, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27**, 16 (1999).
- [17] S.J. Park, C.J. Wagner, C.M. Herring and J.G. Eden, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 199 (2000).
- [18] 遠藤康信, 安岡康一, 石井彰三: 電気学会論文誌 **123-A**, 364 (2003).
- [19] J. Park, I. Henins, H.W. Hermann, G.S. Selwyn, J.Y. Jeong, R.F. Hicks, D. Shim and C.S. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 288 (2000).
- [20] A. Koni, T. Sugiyama, T. Goto, H. Furuhashi and Y. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L238 (2001).
- [21] K. Takaki, D. Kitamura and T. Fujiwara, *J. Phys. D* **33**, 1369 (2000).
- [22] K. Takaki, D. Taguchi and T. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2646 (2001).
- [23] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1063 (1991).
- [24] F. Massines, A. Rabehi, Ph Decomps, R.B. Gardi, P. Segur and C. Mayoux, *J. Appl. Phys.* **83**, 2950 (1998).
- [25] N. Gherardi and F. Massines, *IEEE Trans. Plasma Sci. Sources Sci. Technol.* **29**, 536 (2001).
- [26] N. Yu Babaeva and N.V. Naidis, *J. Phys. D* **29**, 2423 (1996).
- [27] F. Tochikubo and H. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 844 (2002).
- [28] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Phys. D* **23**, 1125 (1990).
- [29] A.V. Phelps, *Phys. Rev.* **99**, 1307 (1955).
- [30] Y. Honda, F. Tochikubo and S. Uchida, *Jpn J. Appl. Phys.* **41**, L1256 (2002).
- [31] P. Segur and F. Massines, *Proc. 13th Int. Conf. on Gas Discharge and their Applications*, Glasgow (2000) p.15.