



## 解説

# 時間変化する高気圧熱プラズマの基礎と応用

松村年郎, 田中康規<sup>1)</sup>, 石垣隆正<sup>2)</sup>, 新海 健<sup>3)</sup>, 鈴木克巳<sup>3)</sup>

名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻, <sup>1)</sup>金沢大学理工研究域電子情報学系,

<sup>2)</sup>法政大学生命科学部環境応用化学科, <sup>3)</sup>株式会社東芝 電力システム社

(原稿受付: 2009年6月25日)

本解説では、「時間変化する高気圧熱プラズマの基礎と応用」について解説・紹介する。ここで高気圧とは数 10 kPa 程度から数 MPa 程度を指し、数 kW~数 GW 級のアーク・熱プラズマを対象とする。高気圧熱プラズマ内では、電子-分子間衝突による電離・解離反応とともに、原子-分子、分子-分子、原子-原子など重粒子同士衝突による反応が優位に生じる。それとともにプラズマの温度および電子密度などを決定する時間スケールが、これらの反応と拡散・対流などの現象により決定される。時間変化する高気圧熱プラズマを応用する例はいくつかあり、例えば、大電流を遮断するスイッチングアークがある。そこでは室温程度の分子ガスとアークとを相互作用させながら、電子電流に対する導電性を数マイクロ秒程度で失わせる制御技術である。最近では高気圧熱プラズマの材料プロセス応用として、熱プラズマに意図的に過渡変動を生じさせ、温度・ラジカル密度の時間コントロールさせて、熱的・反応論的非平衡効果を熱プラズマにも導入する手法も考案されている。本解説では、これらの時間変化する高気圧熱プラズマ・アークについて、主に特性時間の観点から簡単にまとめている。

### Keywords:

thermal plasmas, reactions, time scale, chemical non-equilibrium, thermal non-equilibrium

## 1. はじめに

高気圧熱プラズマは、ガス温度が 10,000 K 程度と非常に高く、ガス密度・電子密度も高く高反応性を有し、また高輝度という特長を持っている。このため熱プラズマは、古くからその熱を利用して溶接、溶射、廃棄物処理などに、高輝度を利用して高気圧ランプに応用されている。最近では、これらの分野でさらに精緻な応用展開を見せるとともに、熱プラズマの高反応性を利用したナノ材料合成、高速表面改質などの材料プロセスも行われている[1-10]。このような熱プラズマの中で、熱プラズマの時間変化を応用するものがある。例えば、大電流を遮断するスイッチングアークはその一つである。現在、技術発達に伴い、電力用遮断器は500 kV 系統において63 kA の大電流を切る能力を有する。電力用遮断器とは電力系統に生じる故障電流を高速に切る電気機器である。電力用遮断器の電流遮断技術は、電極間空間の状態を、導電性を有する熱プラズマから、いわゆる絶縁性を有する中性ガスへと、高速に遷移させる技術といえることができる。その根底にある現象は、室温程度の分子ガスとアークとを強く相互作用させながら、電子電流に対する導電性を主に電子-イオン間の再結合・電子附着・電子の拡散により数マイクロ秒程度で失わせる現象である。これらの現象を生じさせる空間を決定するのがアーク周囲の遷音速・超音速流である。また電極からの蒸発現象が生じ、さらに高分子ノズルがアークの放射・接触

によりアブレーション現象を引き起こし、アークと固体材料との間で質量・運動量・エネルギーの変換を行うため、アークの時間変化をさらに複雑にさせる。このような複雑な相互作用を経て、電流遮断の成否は最終段階の数から数十マイクロ秒で決まると考えられている。

一方、高気圧熱プラズマに意図的に過渡変動を生じさせ、温度・ラジカル密度を時間コントロールさせて、熱的・反応論的非平衡効果を熱プラズマに導入し、材料プロセスに応用することも考案されてきている[11-19]。これは最近、高性能の高周波大電力パワー半導体デバイスが比較的安価で入手できることに伴い、応用が広がってきたのである。パワー半導体デバイスは大きく分けて、サイリスタ、GTO (Gate Turn-Off thyristor), LTT (Light Triggered Thyristor) に代表されるバイポーラ系、MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Emission Transistor) に代表されるユニポーラ系、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) に代表される MOS・バイポーラ複合系などがある。これらパワー半導体デバイスは1950年代から開発がなされ、その後の進歩は目覚ましいものがある。例えば MOSFET のオン抵抗は15年間でほぼ1/20 に低減している。IGBT も大容量化と低損失化が進み、10 MW 級の装置も実現している[20]。図1は、これらパワー半導体デバイスの適用される周波数・パワー範囲を示したものである[20]。一般的に、数100 V 以下のものではパワー MOSFET

*Fundamentals and Applications of Time-Dependent High-Pressure Thermal Plasmas*

MATSUMURA Toshiro, TANAKA Yasunori, ISHIGAKI Takamasa, SHINKAI Takeshi and SUZUKI Katsumi

corresponding author's e-mail: matumura@nuee.nagoya-u.ac.jp

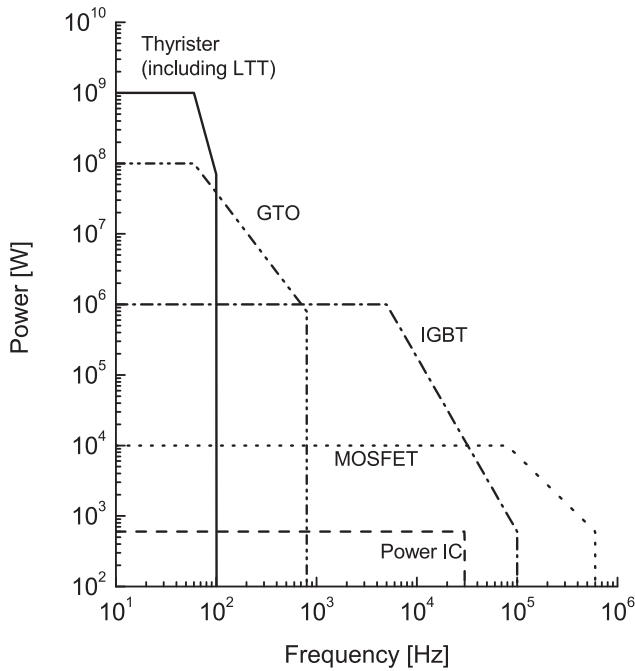


図1 パワー半導体デバイスの周波数・パワー範囲.

が、数 100 V から数 kV までの応用では IGBT が、また数 kV 以上の領域では GTO, LTT が用いられる。RF 周波数範囲の数十 kW から数百 kW の産業応用としては、パワー MOSFET, IGBT を直並列接続して用いられる。これらのパワー半導体デバイスにより、数十 kW から数百 kW のパワーの時間制御を非常に容易にすることができるようになり、時間変化する数十 kW 級高周波熱プラズマの応用も広がってきている。

本解説では、時間変化する高気圧熱プラズマについて、これらの現象の基礎的な特性時間と、応用技術を簡単にまとめる。ここで高気圧とは数 10 kPa 程度から数 MPa 程度を指し、数 kW~数 GW 級のアーク・熱プラズマを対象とする。第 2 章では、高気圧熱プラズマ中での様々な特性時間についてまとめている [21, 22]。高気圧熱プラズマ内では、電子-分子間衝突による電離・解離反応とともに、原子-分子、分子-分子、原子-原子など重粒子同士衝突による反応が優位に生じる。それとともにプラズマの温度および電子密度などを決定する時間スケールが、これらの様々な反応と拡散・対流などの現象により決定される。すなわち高気圧熱プラズマのコントロールは、電子-重粒子衝突だけでなく重粒子-重粒子衝突の両者のコントロールによることになる。その時間レンジは ms から  $\mu$ s 程度である。第 3 章では、時間変化する高気圧熱プラズマを利用した材料プロセスについてまとめている。第 2 章で示したように、熱プラズマの電子系の時間スケールが  $\mu$ s 程度で重粒子系の時間スケールが ms 程度であることから、変調周期が ms の矩形波変調を加えることにより、矩形波の変化直後に電子系場を制御することで、その後の重粒子温度場・流れ場・重粒子-重粒子間の反応を制御し、ラジカル生成・輸送と重粒子熱流束をコントロールする手法である。この第 3 章では特に変調熱プラズマを利用した ZnO への H ドーピ

ングによるフォトルミネッセンス改善や低ダメージ表面改質への応用研究について記述する。第 4 章では、高気圧熱プラズマと絶縁ガスとの高速遷移を利用したアークスイッチング現象について、時間スケールや各種材料との相互作用の影響について概説する。

## 2. 高温高気圧プラズマ内における素過程と密度変化に対する時間スケール

大気圧程度の高気圧熱プラズマにおいては、電子、原子、分子、イオンが存在する。これらは互いに衝突し、エネルギーと運動量とを交換する。非弾性衝突過程においては、化学反応、励起、電離、会合、再結合反応を生じる。高気圧熱プラズマの理解においても、これらの素過程が集団として生じる際の時間スケールを把握することが、高気圧プラズマの熱的・反応論的非平衡性、密度変化・温度変化スケールを考察する上できわめて重要である。以下では、高気圧熱プラズマ内に限定し、それぞれの過程における密度変化や温度変化に対する時間スケールの概略を示す [21, 22]。ここで、電子以外の粒子（原子、分子、イオン）を重粒子（Heavy particles）と表現している。時間スケール値は、温度、密度など条件に大きく依存するため参考値として挙げている。一般に熱プラズマの温度は中心付近では 10,000 K 程度で、その周辺は室温 300 K 程度のガスと接触しており、非常に広い温度範囲を有している。したがって、どの位置での時間スケールに着目するのかを判断して計算する必要がある。

### 2.1 電子の速度分布が Maxwellian となる時間スケール

電子間で十分な衝突が行われず、例えば電子-電子間のエネルギー緩和時間が電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）が、平衡条件で与えられる Maxwellian 分布からずれる可能性がある。

電子-電子の衝突による電子エネルギー緩和時間  $\tau_{ee}$  は Spitzer により与えられている。

$$\tau_{ee} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{4\pi\epsilon_0 m_e}{e^2} \right)^2 \frac{v_{et}^3}{n_e \ln \Lambda} \quad (1)$$

$\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $e$  は素電荷、 $m_e$  は電子の質量、 $v_{et}$  は電子の熱速度、 $n_e$  は電子密度、 $\ln \Lambda$  はクーロン対数である。典型的な大気圧 Ar 熱プラズマの高温部分においては  $T_e \sim 10^4$  K、 $n_e \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$  程度であり、この場合  $\tau_{ee} \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  s オーダである。熱プラズマ周辺部の部分で  $T_e \sim 5,000$  K 程度になると、 $n_e \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$  程度であり、このとき  $\tau_{ee} \sim 10^{-8}$  s と見積もられる。この時間スケールが以下の節の電子エネルギー緩和に関する時間スケールより十分短ければ、電子速度分布関数はほぼ Maxwellian になると考えられる。一方、電子が他の分子ガスと衝突する場合、特に電子の振動励起・回転励起衝突断面積が比較的大きい場合にも、EEDF はマクスウェル分布からはずれる。また、急激に電界印加した場合、例えば後述の遮断器アークの再発弧の際には EEDF が Maxwellian からずれる [22]。この場合には、電子-粒子間衝突を考慮してボルツマン方程式

を解く必要がある。

## 2.2 電子-重粒子間, 重粒子-重粒子衝突による密度変化の時間スケール

粒子と粒子とが衝突し反応が生じる場合, 生成・消滅により粒子の密度変化が生起する。以下では電子-重粒子間の衝突による密度変化の時間スケールの例を挙げる。

- (1) **電子-重粒子間の衝突反応**: 電子-重粒子間の運動量変換, 励起・電離・反応などの時間スケールは, それぞれの反応速度係数  $\alpha_\ell^{\text{eh}}$  で決定される。

$$\alpha_\ell^{\text{eh}} = \int_0^\infty Q_{\text{ej}}^\ell v_{\text{ej}} F(v_{\text{ej}}) dv_{\text{ej}} = \langle Q_{\text{ej}}^\ell v_{\text{ej}} \rangle \quad (2)$$

ここで  $v_{\text{ej}}$  は電子の重粒子  $j$  に対する相対速度,  $Q_{\text{ej}}^\ell$  は反応  $\ell$  の衝突断面積,  $F(v_{\text{ej}})$  は  $v_{\text{ej}}$  に対する分布関数である。上記は電子と重粒子間の二体衝突によるものを想定している。例えば電離反応など電子密度変化を引き起こす反応の場合, すなわち  $A + e \rightarrow A^+ + e + e$  の場合, この正反応に対する電子密度変化の時間スケール  $\tau_\ell$  は次のように見積もれる。

$$\tau_\ell = \frac{1}{\alpha_\ell^{\text{eA}} n_A} = \frac{1}{\langle Q_{\text{eA}}^\ell v_{\text{eA}} \rangle n_A} \quad (3)$$

ここで,  $n_A$  は重粒子 A の数密度である。例として Ar 原子との衝突による電子ガスの運動量変換の時間スケールは, 温度 10,000 K の熱平衡状態の場合,  $\tau_m^{\text{eh}} \sim 10^{-11}$  s 程度である。一方, 熱化された電子ガス衝突による Ar の電離に伴う電子密度変化の時間スケールは,  $\tau_i \sim 10^{-2}$  s である。このように非常に遅く見積もられるのは, 温度 10,000 K の電子ガスの中で Ar の電離電圧を超える粒子の数が少ない (分布関数の高エネルギー側のテール部分) ためである。

同様に, 電子との衝突励起反応  $A(i) + e \rightarrow A(j) + e$  などの場合, この正反応に対する  $A(i)$  の密度変化の時間スケールは,

$$\tau_\ell = \frac{1}{\alpha_\ell^{\text{eA}(i)} n_e} = \frac{1}{\langle Q_{\text{eA}(i)}^\ell v_{\text{eA}(i)} \rangle n_e} \quad (4)$$

と見積もれる。ここで  $A(i)$  とは励起状態  $i$  の粒子を表している。例として, 熱運動する電子の衝突による基底状態の Ar 原子の密度変化の時間スケールは温度 10,000 K の熱平衡状態の場合,  $\tau \sim 10^{-2}$  s である。以上においては, 電界による電子加速の影響については考慮していない。

- (2) **重粒子-重粒子間の衝突反応**: 重粒子-重粒子間の運動量変換, 励起・電離・反応などの時間スケールも, それぞれの反応速度係数  $\alpha_\ell^{\text{f}}$  で決定される。化学反応については様々な次数をもつものが存在するため, ここでは二次の次数をもつ二体衝突反応, すなわち  $A + B \rightarrow C + D$  の「正反応」について記述すると, 粒子 B の密度  $n_B$  の変化に対する時間スケールは

$$\tau_\ell = \frac{1}{\alpha_\ell^{\text{f}} n_A} \quad (5)$$

で概算できる。例えば, 大気圧空気熱プラズマにおいて解離反応  $O_2 + O \rightarrow O + O + O$  を考える場合, 温度 3,000 K においては,  $n_{O_2} \sim n_O \sim 2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  程度であり, この反応の正反応に対する  $n_{O_2}, n_O$  変化の時間スケールは  $10^{-3}$  s オーダである。一方,  $N + N_2 \rightarrow N + N + N$  の解離反応の反応速度係数は, 同温度において格段に小さい。これはおもに  $N_2$  の解離エネルギーが  $O_2$  のものより大きいことによる。そのため, この時間スケールは非常に大きなものになる。

- (3) **複合反応での時間スケール**: 上記は個別反応についての時間スケールについて述べた。しかし, 実際にはこれらの素反応が同時にかつ複合的に生じる。この場合, これら素反応からの寄与とその逆反応からの寄与を全て考慮する必要がある。この場合, 個別の反応の時間スケールだけで議論することは難しく, 以下のレート方程式すなわち粒子  $j$  の密度変化の式を解く必要がある。

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \sum_{\ell=1}^L (\beta_{j\ell}^{\text{r}} - \beta_{j\ell}^{\text{l}}) \left( \alpha_\ell^{\text{f}} \prod_{i=1}^N n_i^{\beta_{i\ell}^{\text{f}}} - \alpha_\ell^{\text{r}} \prod_{i=1}^N n_i^{\beta_{i\ell}^{\text{r}}} \right). \quad (6)$$

ここで,  $\beta_{j\ell}$ : 反応  $\ell$  に対する粒子  $j$  の化学量論数である。反応により  $10^{-7} - 10^2$  s 程度の時間スケールの現象が通常熱プラズマ応用場面で起こりうる。

## 2.3 電子温度 $T_e$ 変化に対する時間スケール

電子温度  $T_e$  変化は電子ガスに対するエネルギー保存式から検討することができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( n_e \frac{3}{2} k T_e \right) + \nabla \cdot \left( n_e \frac{5}{2} k T_e \mathbf{u} - \kappa_e^{\text{tr}} \nabla T_e \right) \\ = -\nabla \cdot \left( \frac{1}{m_e} \frac{5}{2} k T_e \mathbf{I} \right) - \sum_{\ell}^{\ell(\beta_{\text{e}\ell}^{\text{f}}, \beta_{\text{e}\ell}^{\text{r}} \neq 0)} \Delta Q_\ell \\ + \sigma |\mathbf{E}|^2 - P_{\text{rad}} - E_{\text{eh}}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$E_{\text{eh}} = \sum_j \frac{3}{2} k (T_e - T_h) \frac{2m_e m_j}{(m_e + m_j)^2} n_e n_j \langle Q_{\text{ej}}^{\text{m}} v_{\text{ej}} \rangle \quad (8)$$

ここで,  $\kappa_e^{\text{tr}}$  は電子の並進運動熱伝導率,  $\Delta Q_\ell$  は単位時間単位体積あたりの反応  $\ell$  による反応熱,  $E_{\text{eh}}$  は電子重粒子間弾性衝突によるエネルギー変換量,  $\mathbf{I}$  は電子の拡散流束,  $\sigma$  は電子電流に対する導電率,  $P_{\text{rad}}$  は放射損,  $k$  はボルツマン定数である。これらの各項からの時間スケールを以下に例示していく。

- (1) **電子-重粒子間の弾性衝突による  $T_e$  変化の時間スケール**: 式(7)から電子-重粒子間の弾性衝突による  $T_e$  変化の時間スケールは

$$\tau_{\text{ec}} = \frac{n_e \frac{3}{2} k T_e}{E_{\text{eh}}} \sim \frac{1}{\sum_j \frac{2m_e}{m_j} n_j \langle Q_j^{\text{m}} v_{\text{ej}} \rangle}. \quad (9)$$

例えば大気圧 Ar 熱プラズマにおいて,  $n_{\text{Ar}} \sim 7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $n_e \sim 2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e \sim 10,000 \text{ K}$ ,  $T_h \sim 5,000 - 10,000 \text{ K}$  とすると,  $\tau_{\text{ec}} \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  s 程度である。

(2) ジュール加熱による  $T_e$  変化の時間スケール:

ジュール加熱による  $T_e$  に対する時間スケールは以下の式で見積もれる。

$$\tau_{eE} = \frac{n_e \frac{3}{2} k T_e}{\sigma |E|^2} \quad (10)$$

例えば大気圧 Ar 熱プラズマにおいて,  $n_e \sim 2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e \sim 10,000 \text{ K}$ ,  $E \sim 100 \text{ V/m}$  程度と仮定すると  $\tau_{eE} \sim 10^{-6} \text{ s}$  程度であると考えられる。

(3) 熱伝導による  $T_e$  変化の時間スケール:

電子ガスの熱伝導によっても  $T_e$  が時間変化する。その時間スケールは

$$\tau_{etc} \sim \frac{n_e \frac{3}{2} k L^2}{\kappa_e^{tr}} \quad (11)$$

ここで  $L$  はプラズマの代表長さである。  $L = 1 \text{ cm}$  程度の大気圧 Ar 熱プラズマを考えると  $\tau_{etc} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ s}$  程度である。

(4) その他現象による  $T_e$  変化の時間スケール: その他, 放射による時間スケールは束縛-束縛遷移放射, 制動放射, 再結合放射, 分子解離放射などのスケールが考えられる。これらによる  $T_e$  変化の時間スケールは熱プラズマの場合  $10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$  オーダであると見積もれる。2.4 重粒子温度  $T_h$  変化に対する時間スケール

重粒子温度  $T_h$  変化に対する時間スケールは重粒子のエネルギー保存方程式から計算できる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h')}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u h' - \kappa_h^{tr} \nabla T_h) \\ = \sum_{j(j \neq e)}^N [\nabla \cdot (\rho D_j h'_j \nabla Y_j)] - \sum_{\ell(\beta_{e\ell}^f, \beta_{e\ell}^r = 0)}^L \Delta Q_\ell + E_{eh} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで  $\rho$ : 重粒子の質量密度,  $h'$ : 重粒子のエンタルピー,  $h'_j$ : 粒子  $j$  のエンタルピー,  $\kappa_h^{tr}$  は重粒子の並進運動に伴う熱伝導率,  $D_j$  は粒子  $j$  の実効拡散係数である。これらから主要なものについて列挙する。

(1) 重粒子-電子間の弾性衝突による  $T_h$  変化の時間スケール: 重粒子は電子との弾性衝突によりエネルギーを得る。その時間スケールは下記で概算できる。

$$\tau_{hc} = \frac{\rho h'}{E_{eh}} \quad (13)$$

$\tau_{hc} \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ s}$  程度である。

(2) 対流・熱伝導による  $T_h$  変化の時間スケール:

対流による  $T_h$  変化の時間スケール  $\tau_{hconv}$  は  $L/u$  程度であり,  $L \sim 1 \text{ cm}$ ,  $u \sim 10 \text{ m/s}$  の熱プラズマであれば  $10^{-3} \text{ s}$  程度である。一方, 熱伝導による  $T_h$  変化の時間スケールは以下の式で概算できる。

$$\tau_{hcond} = \frac{\rho h' L^2}{\kappa_h^{tr} T_h} \quad (14)$$

$T_h = 10000 \text{ K}$  の場合,  $\tau_{hcond} \sim 10^{-3} \text{ s}$  オーダである。

(3) 反応熱による  $T_h$  変化の時間スケール: 反応熱からの

寄与は反応速度に大きく影響する。すなわち, 式(6)と同程度の非常に広い時間スケールを有する。このため, エネルギー保存に対する反応熱の寄与が非常に大きければ, 反応熱が  $T_h$  変化の時間スケールを規定することになる。

以上のように電子群と重粒子群の時間スケールは数桁異なり, 電子群のそれが速い。さらに反応には様々な反応があるため, それらの時間スケールの幅は大きい。このことを利用して反応・温度場制御が期待されている。その一例が, 次章以降の「パルス変調熱プラズマによる材料プロセスング」であり, 効率的「大電流遮断技術」である。

## 3. 時間変動高気圧熱プラズマの材料プロセス応用

熱プラズマ利用プロセスは, 他の方法に見られない, 材料プロセスングに重要な特徴を有している。合成プロセスが進行する反応場の制御性を高めることにより, 形態, 結晶構造, 化学組成において従来にない材料創製が可能である[23, 24]。熱プラズマの材料合成反応場としての特徴をあげると, 次のようになる[25]。

(1) 10,000 - 15,000 度の超高温をもつ, 大気圧近くの比較的高い圧力で発生するのでプラズマ密度が高く, 軽い電子だけでなく, 原子や分子など重い粒子温度も高く, 平衡プラズマとみなすことができる(局所熱平衡状態)。

(2) 高濃度のラジカルなど活性化学種が含まれ, 化学的反応性が高い。

(3) プラズマ流が高温領域(電力供給領域)から離れるとき, その尾炎部で  $10^5 - 10^7 \text{ K/s}$  で超急冷される。熱プラズマの代表的な発生法としては直流アーク放電を発生するプラズマトーチと高周波(RF)磁場による誘導熱プラズマがあげられる。RF熱プラズマは, さらに, 次のように材料プロセスに有利な特徴を有する。

- RF コイルを通して周波数・数 MHz, 入力・数十 kW の高周波を供給すると, 直径 30 - 50 mm のプラズマ発生が可能であり, 超高温領域の体積が大きい。

- プラズマ中の軸方向の流速は数十 m/s 以下と流速が低い。したがって, 高温領域の滞留時間は 10 - 20 ms であり, 化学プロセスの進行に十分な長さをもっている。

- RF 熱プラズマ法は無電極放電法であるので, 酸化, 還元, 反応性といった各種雰囲気でのプラズマが発生でき, 特異な化学反応場を提供する。

## 3.1 新しいプラズマ発生法-パルス変調 RF プラズマ法-の開発

熱プラズマの有する熱的側面を押さえて, 化学的効果をさらに顕在化させるために熱プラズマの発生を time domain で制御する新しい発生法, パルス変調 RF プラズマ法が開発された[11]。図 2 に示すように, パルス変調 RF プラズマ法は, ミリ秒単位で RF 電力をハイレベル, ローレベルに変調して繰り返す。

このパルス変調 RF プラズマ法の開発には, 次の 2 つの

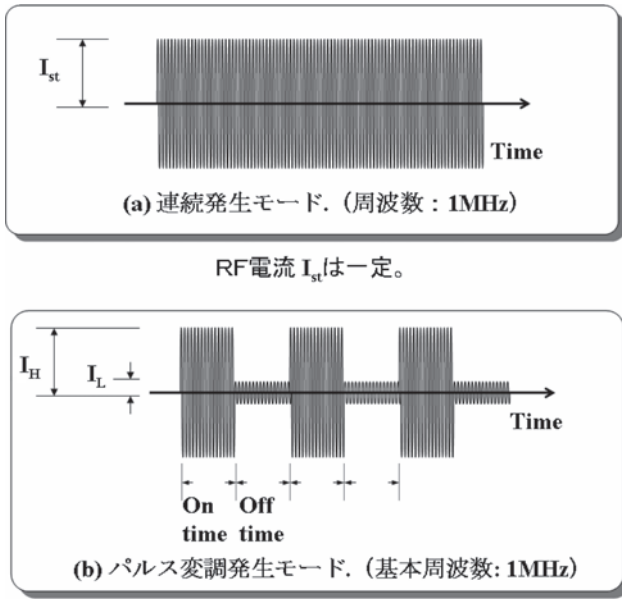


図2 パルス変調高周波熱プラズマ発生の概念図。

条件が利用された。一つは、数値解析法により予想されたプラズマのライフタイムである。作田らは、時間依存するRF熱プラズマの数値解析法を開発して、プラズマに擾乱が与えられたときの安定性回復を解析した[26]。この解析は次に示すように、重要な示唆を与えた。すなわち、RF熱プラズマにミリ〜十ミリ秒オーダーの擾乱をあたえるとプラズマの発生状態が変化すること、プラズマに印加する電磁界を切ったときのライフタイムはミリ秒のオーダーであることである。高周波電力を切った後、プラズマが完全にエネルギーを失わないうちに電力を入れることを繰り返すと、パルス変調発生となる。

二番目の条件としては、第1章でも述べられているように、高出力インバーター電源の発達により、出力変調可能なハイパワーRF電源が入手できたことがあげられる[27]。その優れたスイッチング特性を利用して、高周波の周期であるマイクロ秒より十分に長い時間で、連続発生時の出力レベル（ハイレベル）と連続発生ではプラズマを維持できないほどに低い出力レベル（ローレベル）を繰り返すことにより、プラズマの総エネルギーを低減することが可能になった。

図3にRF電流の時間変化を示す。ローレベルは、ハイレベルの約48%であり、電力レベルでいうと1/4以下に下がっている[28, 29]。繰り返すがローレベルは連続レベルを維持できないほどに小さく、一種の遷移状態になっていることがわかる。ここで、パルス変調発生には、連続発生にはない新たな発生パラメーターが加わったことになる。図4には、ローレベルを変化させて発生したときのアルゴン原子からの発光スペクトルを示した[30]。ローレベルを減少されることにより、パルスオン、オフともなうプラズマ温度の急激な変化はプラズマに擾乱をあたえ、プラズマへの非平衡性を導入する効果があり、高化学活性なラジ

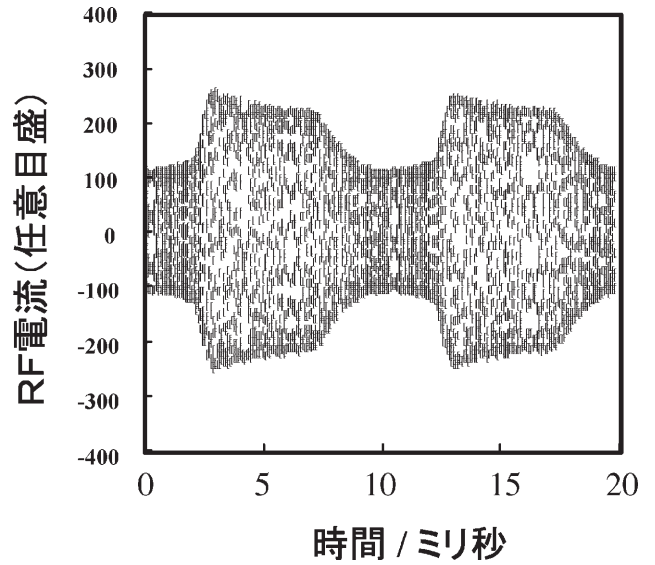


図3 パルス変調発生したアルゴン-水素プラズマのRF電流。オンタイム、オフタイムともに5ms。

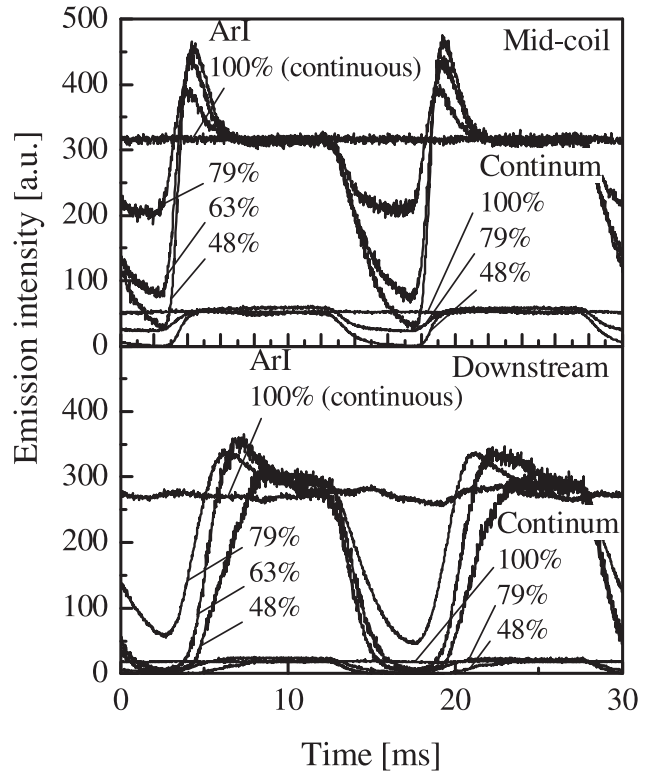


図4 ローレベルを変化させて発生したアルゴン-水素プラズマ中のアルゴン原子からの発光強度の時間変化。

カル濃度の上昇の兆候も認められた[30, 31]。

材料プロセッシングを行うのは、コイル下流部の温度が数千度以下に低下した領域である。この低温領域での温度、ラジカル濃度などプラズマ中の状態を理解するために、温度および化学非平衡を考慮した数値解析モデルが報告された[32, 33]。図5に示したのは、(a)のプラズマ反応装置の中心軸に沿った(b)重粒子温度と(c)水素ラジカル濃度である[34]。連続発生とパルス発生に対する解析結果を比較すると、パルス発生条件では、コイル下流部での温

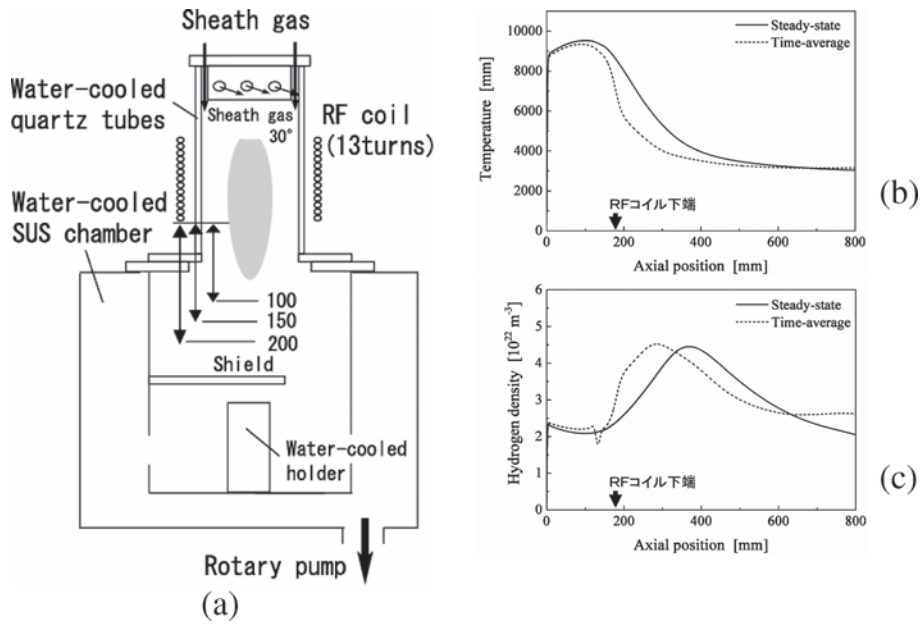


図5 (a) RF 熱プラズマを使った酸化亜鉛への水素ドーピング。試料は上下位置可変の水冷ホルダ上にセットする。中心軸に沿った(b)重粒子温度と(c)水素ラジカル濃度。(b), (c)中にはパルス発生と連続発生と比較が示されている。

度低下が大きく、それにもかかわらず、水素ラジカル濃度が極大となる場所となっている。次節で述べる酸化亜鉛へのラジカル照射はこの付近で行われた。酸化物への熱的ダメージを少なくするように温度を低下させた場所で、比較的高濃度の原子状水素を照射して水素がドーピングされた。

3.2 パルス変調 RF プラズマ法による酸化亜鉛への水素ドーピングと高効率 UV 発光

酸化亜鉛は低圧電子線で発光する高効率蛍光体として知られており、真空蛍光管や電界発光ディスプレイとして使用されてきた。近年、酸化亜鉛には紫外発光素子への応用に対する期待が高まっている。また最近の ZnO に関する理論的な検討から、特に、そのドナー準位の形成において、酸化亜鉛中に不純物として含まれる水素が非常に重要な役割を果たすことが指摘されている[35]。理論的な検討にさきがけ、ZnO の紫外線発光効率の向上に水素ドーピングが極めて有効であることが実際に見いだされた[36]。未処理の ZnO 単結晶では、結晶中の欠陥や不純物によって形成されたドナー準位やアクセプター準位を介した可視発光 (1.5–3.0 eV) が顕著に認められたが、これにマイクロ波で発生した水素プラズマを照射することによって、格子欠陥、あるいは、不純物が不活性化され、3.3 eV の紫外発光効率が改善された。

この ZnO への水素ドーピングに際し、マイクロ波プラズマを利用した方法ではいくつかの問題が生じる。プラズマ自身からの輻射熱やラジカルが再結合する際に反応熱によって、試料に熱的なダメージが加わることである。特に、ZnO は格子欠陥を作りやすい化合物であり、水素を含む雰囲気中で加熱されると、気化蒸発が起こる可能性がある。そこで、パルス変調プラズマ法という新しいプラズマ発生技術を用いて ZnO への水素ドーピング処理に利用した。

図5 (a) に示すように連続モードおよびパルス変調モード

のプラズマ照射により、ZnO 中への水素ドーピングを行った[12]。この反応装置は、RF コイルのターン数をのぞけば通常の真空管タイプの RF 電源を用いる連続モードのプラズマ反応装置と変わらないものである。パルス変調したアルゴン–水素プラズマ照射による酸化亜鉛の発光特性の変化を調べた[13]。図6にはフォトルミネッセンスを示した。水素含有プラズマ照射により可視域での発光が抑えられ、特にパルス変調プラズマ照射では、380 nm にピークをもつ紫外発光が大幅に向上し未処理試料の15倍以上の発光強度が得られた。この試料は、RF コイルの下方 75 mm の位置でパルス変調モード照射した。図5 (a) からわかるように、この位置は目視できるプラズマフレームの最下部にあり、連続発生プラズマを照射すると試料が蒸発する。パルス変調して熱流束を減少させたことにより、高濃度の水素ラジカル照射が熱的ダメージなく行われたことを示している。この紫外発光には、表面から 100 nm 以下の深さにとけ込んだ数十 ppm の水素が影響していると思われる[14]。

さらに、酸化亜鉛への水素ラジカル照射は、酸化亜鉛薄膜からのレーザー発振閾値の低下ももたらした[15]。また、窒化ガリウムにも適用して、市販の窒化ガリウム粉末中にわずかに含まれる酸化物と窒化ガリウム中の酸素を除去することで、窒化ガリウムのバンド端発光付近の発光波長 380 nm が向上した[37]。

パルス変調 RF プラズマは、日本で開発されたプラズマ発生法であり、タイムドメイン制御により熱プラズマのもつ化学的な側面を顕在化させることに成功した極めてユニークなプラズマプロセスである。このパルス変調プラズマを利用すると、熱プラズマの高エンタルピーを制御して、高い化学反応性の利用度を上昇させることにより、熱プラズマを用いた材料プロセスの応用分野をさらに広げることが期待できる。

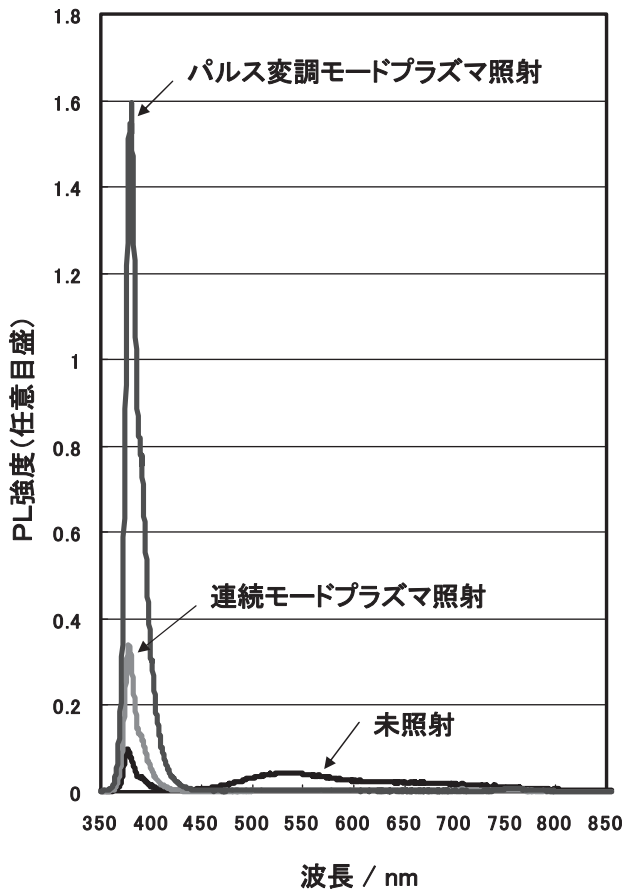


図6 プラズマ照射による酸化亜鉛焼結体のフォトルミネッセンスの変化。

#### 4. 大電力アークプラズマのスイッチング現象

時間変化する高気圧熱プラズマの応用例の一つとして図7に示すような電力用遮断器がある。電力用遮断器は、電力系統で事故が発生したときに生ずる過大な事故電流を速やかに遮断する装置で、国内では500 kV 系統において63 kA、海外ではUHV (1000 kV) 系統において63 kA、245 kV 系統では80 kA を遮断する例もある。電力用遮断器は、現在ガス遮断器が主流であり、SF<sub>6</sub> (六フッ化硫黄) ガスを充填した接地金属タンク内に消弧室と呼ばれるスイッチ部が設けられている。

##### 4.1 スwitchingアーク現象と時間スケール

電力系統で事故が発生し過大な事故電流が検知されると遮断器にトリップ信号が送られ、スイッチング動作が開始する。消弧室では、何らかの方法でSF<sub>6</sub> ガスを昇圧し、電極間に発生したアークプラズマに絶縁ノズルを用いて吹き付けることで、アークプラズマの導電性、さらには電流零点後、再結合の進んだいわゆる熱ガス状態での絶縁性を制御する。昇圧手段として、スイッチング時にシリンダとピストンの圧縮動作を行うタイプが主流であったが、近年では電流が商用周波交流であることを利用し、電流ピーク付近では図8のごとくアークプラズマ自身の熱エネルギーを用いて上流の蓄圧空間を昇圧し、電流零点では、逆に蓄圧空間から再結合モードにあるアークプラズマにSF<sub>6</sub> ガスを吹き付け、瞬時に導電性を失わせるといった高度な制御技

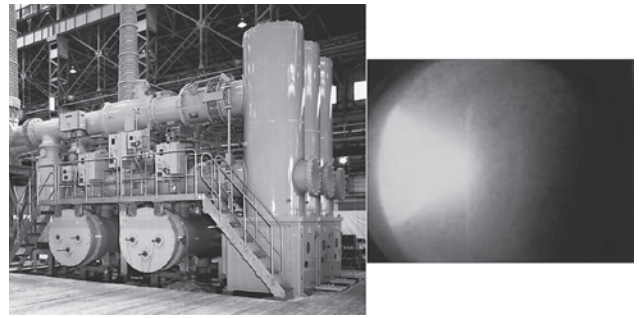


図7 電力用ガス遮断器 (550 kV-63 kA 器) およびスイッチングアーク (20 kA) の映像。

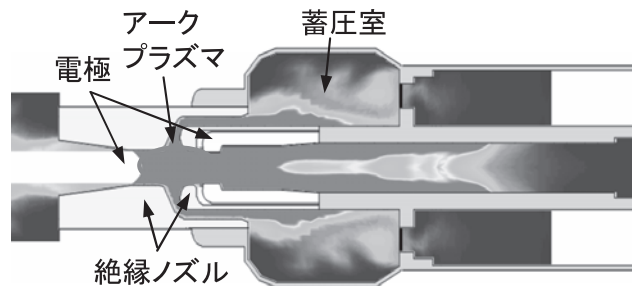


図8 電力用ガス遮断器の消弧室のスイッチング動作 (大電流期間の昇圧モード) の温度分布。

術が用いられている。この方式は非常に小型で操作力の小さい消弧室が実現できる。もの作りの観点からは、その時々々の系統条件で変わる幅広い電流領域と電界変化に対応しなければならないこと、万一の誤動作を排除するため事故電流に対するスイッチングの位相制御を行わないのが一般的で、いかなる位相でスイッチングしても事故電流遮断できること、これらの課題に難しさがありおもしろさがある。スイッチング時の電流零点近傍のプラズマ電流、電極間電圧、アーク抵抗、電子・分子温度挙動の概念代表例を図9に示す。電流零点直前、およそ10 μs程度で、プラズマ電流の減少とともに強力なガス流との相互作用によりプラズマ温度は急激に低下し、アーク抵抗は増加する。このとき、各種の原子・分子過程、化学反応の速度が急激な温度変化に追従できなくなるとLTEから離脱し反応論的な非平衡性が顕著となる。また、電流零点後は、電極間に電力系統から印加される高電界が急峻に立ち上がるため、電子は加速され電子温度は分子温度から離脱し、粒子温度の非平衡性も生ずる。このとき、ガス流による冷却力が十分であれば、再結合が進み、分子温度は低下を続け、アーク抵抗はさらに増加する。また、冷却力が不十分であれば、ポストアーク電流と呼ばれる微小な残留電流が増加に転じ、プラズマは再加熱され分子温度も再び上昇して遮断失敗に至る(熱的失敗モード)。順調に冷却、再結合が進み電子密度が十分下がる ( $\ll 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) と電流零点後数10~100 μs程度でいわゆる熱ガス領域に達し、この段階ではアーク抵抗よりも絶縁強度が電極間状態の指標となる。極間に印加される電界に対し十分な絶縁強度に回復すれば事故電流遮断完了となる。絶縁強度が不足すると、絶縁破壊に至り極間には再びアークプラズマが発生し遮断失敗となる(誘電

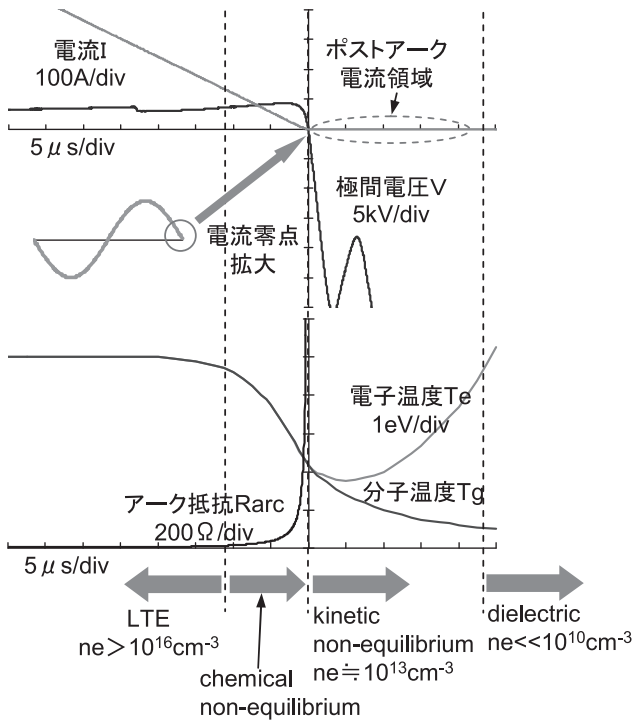


図9 スイッチングアークと時間スケール (電流・電圧・アーク抵抗は実測).

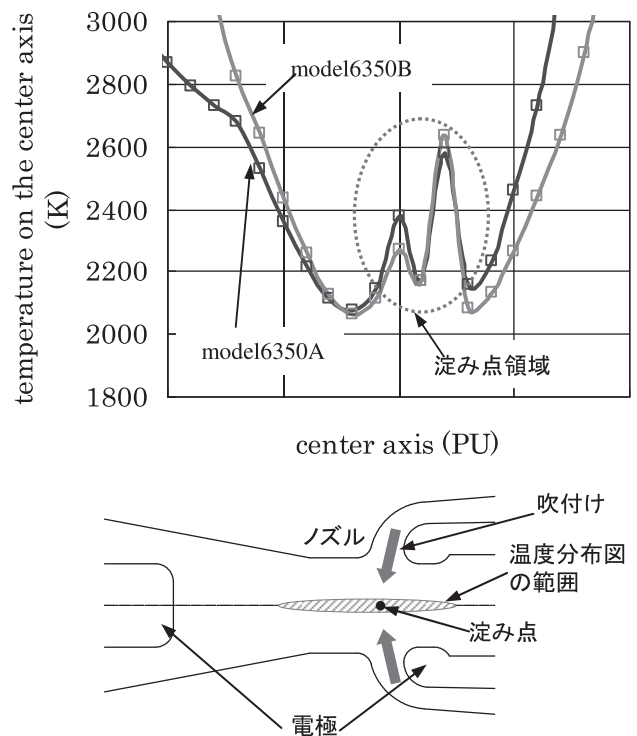


図10 電流零点 8 μs 後の吹き付け淀み点の温度変化の様子.

的失敗モード).

#### 4.2 遷音速流れ内のプラズマの導電性の減衰現象

ガス遮断器の消弧室では、一般に絶縁ノズルが存在し、その内部でスイッチングが行われる。アークプラズマは、絶縁ノズルで安定化されるとともに、上流の蓄圧室からノズルに供給されるガス流によって安定化される。図10下図のように電極間の中心軸上の一点 (吹き付け淀み点) に向かって全周方向からガス流を吹き付ける構造になっている。零点近傍では、吹き付け淀み点近傍で、再結合モードのアークプラズマと吹き付けガス流が相互作用する。境界面領域における解離エネルギーを媒介にした熱伝達が冷却メカニズムの主体となる。これによりまず吹き付け淀み点の温度が大きく低下する。その後、吹き付けよどみ点が冷却トリガとなり、乱流を伴いながら極間全体の冷却へと進展する。極間のガス温度が低下すると、ガス流は超音速流となり、極間に衝撃波などの流体現象も発生する。図10上図は吹きつけ淀み点付近の電流零点後8 μs後の冷却の様子をアークモデルを含む熱流体解析で計算したものである [38]。電流零点近傍のプラズマ温度は、数万度から数百度程度まで急激に変化するため、図11の測定結果が示すようにアークコンダクタンスも急激に変化する。電流零点では、電極間の温度・密度勾配、および時間変化とも急峻であり、また零点後の対象となる 2,000~4,000 K の温度領域では導電率は温度に対して大変感度が高いため、解析で十分な精度のアークコンダクタンス変化を計算するのは難しい。また、電流零点近傍現象のより高精度の計算をめざして、反応論的または粒子温度の非平衡性を取り込んだ解析も行われている。図12は、電流零点後の高電界下の SF<sub>6</sub> プラズマの組成変化を、Rate 方程式、Boltzmann 方程式に

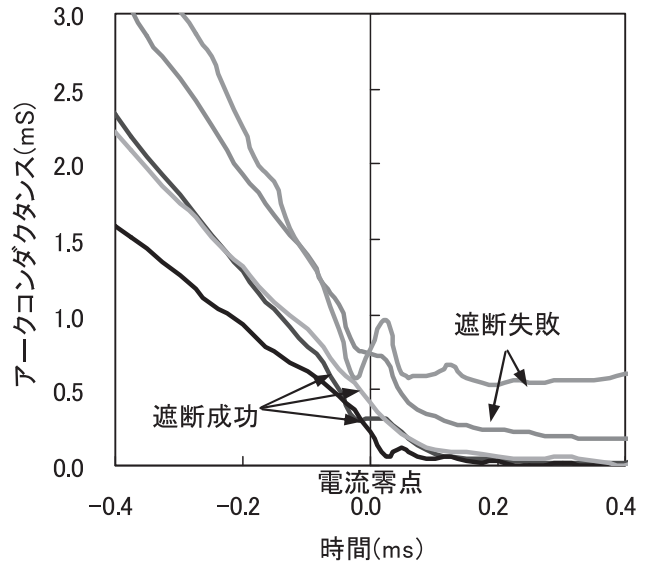


図11 電流零点近傍のアークコンダクタンス時間変化.

より解析した例である [39] (空間無次元).

#### 4.3 電極材料, ノズル材料のアブレーションの影響とその有効利用

アーク抵抗やアークコンダクタンスは、SF<sub>6</sub>をベースに、電極材料である銅や絶縁ノズル材料である PTFE などのアブレーション (溶発) により影響される。アークコンダクタンスに対する銅と PTFE の混入の影響を解析した例を図13に示す [40]。銅蒸気の混入によりアークコンダクタンスは増加するが、時間が経過するにしたがい純粋な SF<sub>6</sub> ガスの特性に近くなる。一方、PTFE 混入率が増加するとアークコンダクタンスは急激に減少する傾向がある。銅の場合



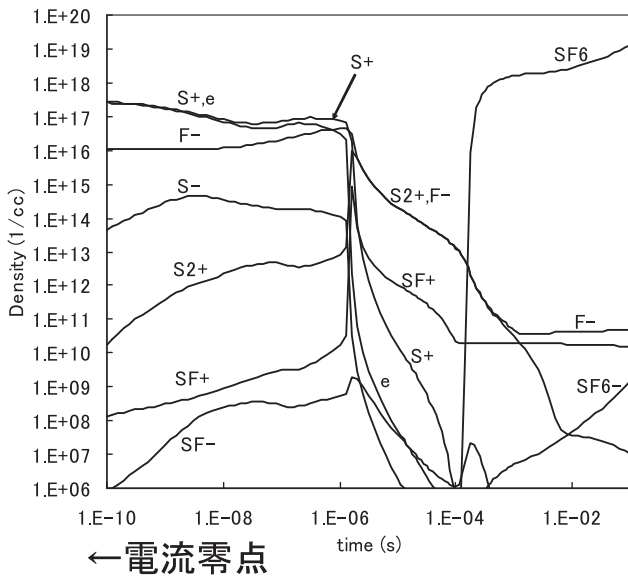


図12 電流零点後の高電界下のSF<sub>6</sub>アークプラズマの組成変化。

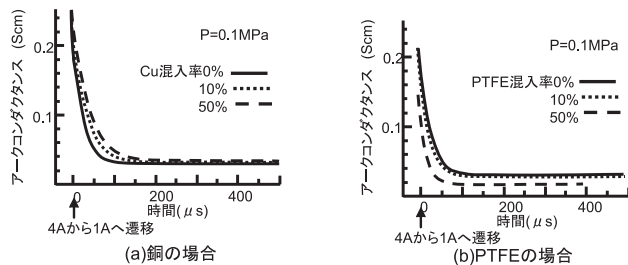


図13 電極・ノズル蒸気混入によるアークコンダクタンスへの影響。

は、イオン化ポテンシャルが7.72 eVと低いためイオン化して、電子密度が増加し導電率を高める傾向があるためである。一方、PTFEの絶縁ノズル材料では、C原子のイオン化ポテンシャルが11.264 eVでS原子(10.35 eV)のそれに似ているので、PTFEの蒸気が増加しても、SF<sub>6</sub>の場合とほとんど導電率に変化がない。また、CF<sub>4</sub>とCFが存在することにより、3000 K~8000 Kの間で熱伝導率がSF<sub>6</sub>より増加する特性となるため、冷却を進めアークコンダクタンスを低下させる効果がある。このことから、ガス遮断器では、絶縁ノズルのアブレーションを積極的に活用している。さらに、ノズル表面におけるアークとの熱伝達およびアブレーションのプロセスは、アークプラズマに対しては冷却作用に他ならない。また、上流蓄圧室の昇圧効果にアブレーションによる分子ガスを積極活用している例もある。なお、流体解析に用いる導電率や熱伝導率などの物性データは、電極材料、ノズル材料のアブレーションを考慮した値が用いられている。

4.4 未解決事項：乱流，放射場，固体-プラズマ相互作用

遮断器のスイッチングアーク現象について多くの解析が試みられているが、解析だけでスイッチング成否を完全に予測するには至っていない。この現象を完全に把握するためには圧縮性ガス流場における乱流現象の高度な取り扱い、アークによる放射、電極材料や絶縁ノズル材料のアブレーション現象のより物理的な取り扱い、電流零点近傍の

非平衡性を含んだプラズマと流体の相互作用について測定面と解析面で更なる研究が進められている。

5. 最後に

本解説では、ガス圧力として数10 kPa から数MPaの範囲で、数kW から数GWのパワーを有するアーク・熱プラズマを対象として、「時間変化する高気圧熱プラズマの基礎と応用」について紹介した。基礎特性として熱プラズマ内の種々の時間スケールについて簡単に述べ、応用として、変調型高気圧誘導熱プラズマの応用、数十kAの大電流を遮断するアーク遮断現象の時間スケールについて紹介した。これらの現象は非常に複雑な物理・化学を含むため、実測と数値計算とから解明が進められており、今後さらなる高効率利用などが期待できる。本解説がその一助になれば幸いである。

参考文献

- [1] T. Ishigaki, S.M. Oh, J.G. Li and D.W. Park, *Sci. Technol. Advanced Mater.* **6**, 111 (2005).
- [2] M. Shigeta, T. Watanabe and H. Nishiyama, *Thin Solid Films* **457**, 192 (2004).
- [3] A. Vorobev, O. Zikanov and P. Mohanty, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 085302 (2008).
- [4] J.O. Berghaus, J.L. Meunier and F. Gitzhofer, *Meas. Sci. Technol.* **15**, 161 (2004).
- [5] T. Okada, S. Higashi, H. Kakua, N. Koba, H. Murakami and S. Miyazaki, *Thin Solid Films*, **516**, 3680 (2008).
- [6] C. Wang, A. Inazaki, T. Shirai, Y. Tanaka, T. Sakuta, H. Takikawa and H. Matsuo, *Thin Solid Films* **425**, 41 (2003).
- [7] H. Huang, K. Eguchi and T. Yoshida, *Sci. Technol. Advanced Mater.* **4**, 617 (2003).
- [8] S. Shimada, T. Furuta, J. Tsujino and I. Yamazaki, *Surface and Coatings Technol.* **202**, 4644 (2008).
- [9] J. Heberlein and A.B. Murphy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 053001 (2008).
- [10] C. Marchand, A. Maitre, A. Grimaud, A. Denoirjean and P. Lefort, *Surface and Coatings Technol.* **201**, 1988 (2006).
- [11] T. Ishigaki, X. Fang, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3787 (1997).
- [12] T. Ishigaki, N. Okada, H. Haneda and S. Ito, *Thin Solid Films* **390**, 20 (2001).
- [13] N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi and H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2869 (2002).
- [14] N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, H. Taguchi, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Sekiguchi and H. Haneda, *J. Appl. Phys.* **93**, 6386 (2003).
- [15] N. Ohashi, Y.-G. Wang, T. Ishigaki, Y. Wada, H. Taguchi, I. Sakaguchi, T. Ohgaki, Y. Adachi and H. Haneda, *J. Crystal Growth*, **306**, 316 (2007).
- [16] Y. Tanaka, T. Muroya, K. Hayashi and Y. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* **89** 031501 (2006).
- [17] Y. Tanaka, Y. Uesugi and T. Sakuta, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 281 (2007).
- [18] Y. Tanaka, T. Muroya, K. Hayashi and Y. Uesugi, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35**, 197 (2007).
- [19] Y. Tanaka, Y. Morishita, K. Okunaga, S. Fushie and Y. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 071502 (2007).

- [20] 今井孝二：パワーエレクトロニクスハンドブック (2002, R&D プランニング)。
- [21] 山村 学, 村山精一：プラズマの分光計測 ch.6 (1995, 学会出版センター)。
- [22] 田中康規, 渡辺隆行：プラズマ・核融合学会誌 **82**, 479 (2006)。
- [23] T. Ishigaki and J.-G. Li, *Pure Appl. Chem.* **80**, 1971 (2008)。
- [24] T. Ishigaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 462 (2008)。
- [25] M.I. Boulos, P. Fauchaus and E. Pfender, *Thermal Plasma Vol. 1* (Plenum Press, New York, 1994)。
- [26] T. Sakuta, S. Oguri, T. Takashima and M.I. Boulos, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 67 (1993)。
- [27] T. Sakuta and T. Ishigaki, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1845 (1999)。
- [28] T. Ishigaki and T. Sakuta, *J. Intel. Mater. Syst. Str.* **10**, 565 (1999)。
- [29] R. Ye, T. Ishigaki and T. Sakuta, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 387 (2005)。
- [30] T. Sakuta, K.C. Paul, M. Katsuki and T. Ishigaki, *J. Appl. Phys.* **85**, 1372 (1999)。
- [31] T. Ishigaki, N. Okada, N. Ohashi, H. Haneda and T. Sakuta, *Pure Appl. Chem.* **74**, 435 (2002)。
- [32] R. Ye, A.B. Murphy and T. Ishigaki, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27**, 189 (2007)。
- [33] R. Ye, T. Ishigaki, H. Taguchi, A.B. Murphy, H. Lange and S. Ito, *J. Appl. Phys.* **100**, 103303 (2006)。
- [34] R. Ye and T. Ishigaki, *Thin Solid Films* **516**, 4407 (2008)。
- [35] C.G. van de Valle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000)。
- [36] T. Sekiguchi, N. Ohashi and Y. Terada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L289 (1996)。
- [37] 小林法夫, R. Ye, 渡辺隆行, 石垣隆正：粉体および粉末冶金 **55**, 211 (2008)。
- [38] 新海 健他：電気学会電力エネルギー部門大会 37-50 (2009)。
- [39] G. Cliteur *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **25**, 996 (1997)。
- [40] K.C. Paul, T. Sakuta, T. Takashima and M. Ishikawa, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 103 (1997)。



まつむら としろう  
松村 年郎

1979年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期過程単位取得退学。同年4月名古屋大学助手, 1987年2月同大学講師。1989年3月京都大学講師。1992年1月名古屋大学助教授, 1995年4月同大学教授。現在に至る。工学博士。主として, 大電流アークプラズマ, 次世代電力システムに関する研究に従事。



たなか やすのり  
田中 康規

金沢大学理工研究域電子情報学系准教授。1998年名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。1998年金沢大学工学部助手, 2002年から同大学助教授 (2007年から同大学准教授)。おもに熱プラズマの基礎と応用に関する研究に従事。



いしがき たかしまさ  
石垣 隆正

法政大学生命科学部環境応用化学科 教授  
本年4月に独立行政法人物質・材料研究機構から移動しました。今まで行ってきた熱プラズマ利用材料プロセスと溶液化学反応, 両方の利点を活かして, レーザー, 超音波等で発生する溶液中の局所的な高エネルギー反応場を利用した材料プロセスの開発に向かって進んでいます。



しんかい たけし  
新海 健

株式会社 東芝 電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 主務。研究分野は, スイッチングプラズマ現象, 電力用ガス遮断器消弧室の開発, 電力システムの過渡現象など。家でも職場でも手のかかる子どもたち (消弧室) と格闘の日々です。



すずき かつみ  
鈴木 克己

株式会社東芝 電力システム社 電力・社会システム技術開発センター, 送変電機器開発部主幹, ガス遮断器の消弧室の開発, SF<sub>6</sub> ガスアークの研究, 真空バルブの開発とアークの研究, 環境低負荷ガス遮断器の消弧室の研究など, 電流遮断に関わる毎日。電流遮断ばかにならないようにいろいろな情報に接して, 頭が固くならないように努めています。