酸素プラズマ中における白金プローブの赤熱現象

正員 小野 茂 (武蔵工大)

正員 堤井信力 (武蔵工大)

Red heat phenomenon of platinum made electrostatic probe in oxygen plasma

Shigeru Ono, Member, Shinriki Teii, Member (Musashi Institute of Technology)

キーワード: 酸素プラズマ、白金、触媒、静電プローブ

低気圧グロー放電により生成された酸素プラズマは、半導体製造プロセスやオゾンの製造に関連して盛んに研究が行われている⁽¹⁾。また、酸素と窒素の混合ガスプラズマもこれらが大気の主成分であることから高層大気の大気現象や環境問題などで興味ある研究対象となっている。プラズマ中で起こっている諸現象は基本的には電子温度 T_e や電子密度 N_e に関係するので、これらの値を知ることは極めて重要である。比較的簡便に T_e と N_e を測定するにはしばしば静電プローブが用いられる。この論文では酸素-窒素混合ガスプラズマの静電プローブ測定の際に生じた白金製プローブの異常な温度上昇現象について報告する。

実験に用いたパイレックスガラス製放電管は、内直径2 cm, 長さ40 cm, 両端にはステンレス製の円筒型電極が設けてあり、酸素及び窒素の混合ガスが数Torr程度の気圧で導入されるようになっている。使用した直径0.4 mmの白金製球形プローブは直径0.1 mm長さ約2 mmの白金線支柱で支えられ、さらにガラスで覆われたリード線によって電気的な接続ができるようになっている。

実験には酸素、または酸素-窒素混合ガスを用い、100 ml/min程度の流量で徐々に流しながら直流放電によってプラズマを生成した。白金製プローブは放電管中心軸に設置し、電気的な接続はいっさい行わず、従って電位的には浮動状態になっている。このような状態で放電を開始すると次のような現象が観察された。すなわち、放電開始直後からプローブは徐々に赤みを帯び約15分ほど経過すると赤熱状態になってくる。一旦、放電を遮断し2~3分後に再び放電した場合は開始直後すぐに赤熱状態となった。

光学高温計でプローブ先端温度の測定をした典型的な結果を図1に示す。図は放電電流30 mA, 窒素-酸素混合ガス気圧1.6 Torrの場合の例であるが、プローブ先端の温度は約900~1200 Kに達し、窒素割合が増すと温度は上昇する。プローブに何らかの電気的接続があれば過大な電流による赤熱が考えられるが、この場合電位的には浮動状態にあるのでそのようなことはあり得ない。従って可能性としては、プラズマ中で生成された放電解離生成物が白金表面で何らかの反応を起こしているためであると考えられる。

図1 プローブ温度と窒素混合割合の関係

Fig.1. Relationship between probe temperature and nitrogen content.

この考えを検証するため酸素-窒素プラズマの構成粒子組成を計算機シミュレーション⁽²⁾によって検討した。計算には正負のイオン、準安定粒子、中性の解離生成物などプラズマ中で生成されるであろうところの主な17種の粒子を考慮し、反応プロセスとしては電離、準安定状態への励起、負イオン生成、解離、種々の再結合などを考慮した。

図2には電子密度が $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ の場合についてプラズマ中の中性粒子種に関する計算結果の一例を示す。電子温度は電気的準中性条件から決定され、約1.1 eVである。この場合最も高密度の解離生成物は酸素原子であり、数桁下がりオゾンや準安定粒子が存在する。酸素原子密度は窒素の割合が増すと急激に増加している。これまでの研究で、この増加は窒素の準安定粒子と酸素分子の衝突によって酸素分子が解離するためであることが知られている。⁽³⁾

このような状況の下で白金が加熱される機構として何が考えられるであろうか。白金は従来触媒作用があることで知られている。例えば、封じきり炭酸ガスレーザでは CO_2 の解離が大きな問題であったが、プラズマ中に電流加熱した白金線を入れると白金線表面で解離生成物であるCO分子が CO_2 へ戻され、かなりの再結合効果があったとの報告がある⁽⁴⁾。本実験についても同上のことが考えられる。すなわち、図3のモデル図で示されるように、酸素ガス中に

置かれた白金プローブ表面に酸素分子が解離吸着する(5)。そこへプラズマ中で解離した他の酸素原子が突入、白金表面の酸素原子と簡単に再結合し、酸素分子となって白金表面を離れる(6)。この際一分子あたり約5.12eV(7)の再結合エネルギーを白金に与えるので、このエネルギーが白金プローブの加熱源となるものと考えられる。

この考えに基づき、再結合エネルギーによるプローブ温度上昇を以下のように計算した。エネルギーの供給源である酸素原子の数密度は、気圧1.6Torr、電子密度 $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ としてシミュレーション(2)から得られた値を用いた。すなわち、窒素割合0%で $9.27 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ から窒素割合30%で $6.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ まで変化する酸素原子数密度を用いた。なおこの場合、電子温度は1.05eV程度である。これらの解離酸素原子がランダムな熱速度でプローブ表面に到達し、再結合して再結合エネルギーをプローブに与える。この際ガス温度は300Kと仮定した。

図2 酸素-窒素プラズマ中の主な構成粒子種

Fig. 2 Major constituent species in the oxygen - nitrogen mixture gas plasma.

一方、プローブからの熱損失は輻射損、支柱を通る伝導損、周囲の気体中で起こる対流損などが考えられる(8)。輻射損失はシュテファン法則により計算でき、白金の支柱を通っての熱伝導損の計算では簡単のため支柱内の温度勾配は一定であると仮定し計算し、対流損については球表面からの自然対流熱伝達に関する諸式(9)により見積もった。本実験の場合には計算の結果から、支柱を通しての熱伝導損失が約90%で最も大きい。適当なプローブ温度を与えると前述のプローブからの3つの熱損失が計算でき、供給エネルギーと見合う熱損失を与える温度を見つけることでプローブ温度が決定される。計算結果の1例を図1に実線で併せて示してある。図から窒素割合5%、10%の場合には概ね一致しているが、最も低い温度である窒素割合2%の場合には理論値とのずれが大きい。これは低温の場合ほどプローブからの発光が弱く、一方ではプラズマの発光が無視できず、測定誤差が増大するためであると思われる。

以上のことより電気的な接続を全くしていないにも拘らず生ずる白金製プローブの特異な加熱現象は、白金表面で

図3 白金表面での反応

Fig. 3. Catalytic reaction on Pt surface.

の酸素原子の再結合に依るものであることが結論される。この現象は金属表面での再結合が主因であると思われるので、他の金属でも起りうるが、特に触媒作用が強い白金では顕著である。実際の問題として、プローブ測定の際にこの現象によって熱せられたプローブ表面からの熱電子放出により、見かけ上イオン電流の異常増大が生じ、密度決定に誤差をもたらす可能性があるので注意が必要である(10)。また酸素を含むプラズマ中で宙に浮いた物体の加熱や、酸素原子密度の測定などに応用できるものと期待される。

(平成8年1月9日受付)

文献

- (1) S. Gourrier and M. Bacal: Plasma Chem. Plasma Process., 1, 217 (1981)
- (2) S. Ono, A. Suzuki, S. Teii and J. S. Chang: Proc. of 9th Inter. Symp. on Plasma Chem., I, 174 (1989)
- (3) 電気学会技術報告、酸素・窒素プラズマ反応とその応用、(II部)第340号、(1990)
- (4) F. M. Taylor, A. Lombardo and W. C. Eppers: Appl. Phys. Lett., 11 (6), 180 (1967)
- (5) 小間篤 他編、表面物性工学ハンドブック、第8章 (昭62) 丸善
- (6) 宮原孝四郎、田中虔一、触媒とは何か、第5章 (昭54) 講談社
- (7) ア・ア・ラドチグ、ベ・エム・スミルノフ、原子物理と分子物理定数便覧、7章 (昭58) 日ソ通信社
- (8) 石塚賢治、神藤正士、電気学会研究会資料EP-95-54, (1995)
- (9) 日本流体力学会編：流体力学ハンドブック、第21章 (昭62) 丸善
- (10) Sin-Li Chen and J. M. Goodings, J. Chem. Phys., 50, 4335 (1996)

小野 茂 (正員)

(電学論 A, 114巻9号, p584参照)

堤井信力 (正員)

(電学論 A, 114巻9号, p584参照)