大気圧スタブ付きマイクロ波放電による炭素棒の蒸発

学生員 早瀬 清史 正員 江藤 昭弘 正員 神藤 正士
(静岡大学)

Evaporation of Carbon Rod by Microwave Discharge at the Atmospheric Pressure

Kiyoshi HAYASE, Student Member, Akihiro ETOH, Member, Masashi KANDO, Member
(Shizuoka University)

The carbon rod placed on the axis of two stub pipes was heated by microwave discharge in helium gas at the atmospheric pressure. When the length of carbon rod inside the stub pipe was adjusted to $1/4$ of wavelength of microwaves, the matching condition for microwave power input was satisfied well. The high density plasma was produced around the open ends of stub pipes and the carbon rod was heated to the temperature higher than 3000K. As a result, a part of carbon rod was completely evaporated within a few minutes after the application of microwave power of 1.2kW.

キーワード：スタブ付マイクロ波放電、整合、同軸導波管、プラズマ加熱、ジュール加熱

1.はじめに

炭素の同素体として C_{60} が発見¹⁾されて以来、その生成方法や生成機構に関する様々な研究が報告されている。中でもアーク放電法²⁾はフラーレンの収率や生成速度の面で優れており、広く用いられている。

これまでの研究により、フラーレンは超伝導、強磁性、相転移、非線型光学特性、超薄膜形成などの興味深い物性を示すことが明らかにされ、今日ではその物性の工業的応用を指向する研究が活性化している。

フラーレンには C_{60} 以外にも C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} などの高次フラーレンあるいはナノカプセルやナノチューブ³⁾と呼ばれる網目状のチューブなども含まれており、これらの研究は今後一層の拡がりを見せるものと思われる。

フラーレンの生成収率及び生成速度には、封入ガス圧並びに炭素棒蒸発時の温度が重要である。我々はこれまで大気圧下でも安定な放電を維持できるスタブ付きマイクロ波放電装置を製作し、そこで生成されるプラズマの性質を調べてきた⁴⁾。スタブとしてタングステンパイプを使用すると、このパイプを通して炭素棒をプラズマに曝すことが可能となり、プラズマ並びにマイクロ波電力による炭素棒加熱が期待される。炭素棒温度の制御はプラズマ電位に対する炭素棒へのバイアス電位を制御することにより、炭素棒からの熱電子放出に伴う冷却効果(電子冷却)を調節することにより可能となる。これを有効に行うには炭素棒を電子冷却効果が顕著となる 3500K 以上に加熱する必要がある。このため、ここではフラーレン生成の前段階の研究として、当マイクロ波放電装置で生成されるプラズマの安定性、封入ガスの種類と圧力との関係、スタブ内への炭素棒の取り付け方法と加熱の関係調べ、炭素棒の蒸発が可能となる温度まで加熱で

きる条件と方法を確認するための実験を行った。

マイクロ波放電による炭素棒加熱の研究はこれまでに前例がない。マイクロ波放電は炭素棒の温度制御の可能性があることに加えてパルス放電と定常放電とでプラズマの性質が変わることが予想され、フラーレン生成機構の基礎研究に有効な方法と考えられる。

2.スタブ付きマイクロ波放電装置

実験装置の概略図を Fig.1 に、放電室断面図を Fig.2 に示す。放電室は高さ 54mm、幅 108mm、長さ 130mm の矩形導波管の両端を厚さ 5mm のパイレックスガラスで真空封じして構成される。放電室の 2 枚の H 面のそれぞれの中央に、面に垂直に 2 本のスタブを先端部を 5mm 離して対向して取り付けた。スタブとして内径 4mm、外径 6mm、長さ 50mm のタングステンパイプを使用した。炭素棒はスタブ孔に沿って挿入し、スタブ

図1 実験装置の概略

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

図2 放電室断面図

Fig.2 Side Cross section of the discharge chamber

の中心軸上に同軸状に設置した。E面中央には直径16mmの観測窓を取り付け、放電室内の様子を観測できる構造とした。

このような放電室を 10^{-3} Pa 以下に排気した後、ガスを封入し、周波数 60Hz の全波で発振するマグネトロンからの 2.45GHz のマイクロ波を印加した。スタブ間には強い電界集中が生じるが、可動短絡板、EH チューナー、3 スタブチューナーを調節することにより整合をとると、スタブ間に安定したプラズマが生成される。なお、ここで EH および 3 スタブの 2 つのチューナーを用いたのは、整合をとる操作を容易にするためである。

整合状態を知るために放電室の前後に設置したパワーモニターによりマイクロ波パルスの入反射および透過電力波形を検出し、デジタルオシロスコープで記録した。放電室内の炭素棒加熱の様子は観測窓より写真撮影した。放電室内からの放射光強度の波形は紫外から近赤外までの感度特性を有する光電子増倍管（浜松ホトニクス：R456）で、また炭素棒温度は、放射率を 0.8 に設定した放射温度計を用いて測定した。

3. 実験方法および結果

炭素棒が装填されたスタブは同軸導波管を形成するため、マイクロ波はスタブ内を伝搬する。従って放電はスタブ間空間に加えて同軸管内でも形成される。この様な同軸管の特性インピーダンスはスタブ内への炭素棒の取り付け位置によって変化するため、整合条件もその影響

を受けることになる。炭素棒加熱は、その表面を流れる高周波電流によるジュール加熱とスタブ間及びスタブ内の高密度プラズマによる加熱で進行するものと考えられる。以上のことに配慮し、スタブと炭素棒の位置関係を意識した炭素棒加熱実験を行った。さらに、高密度プラズマの有無の相違による加熱状況の違いを比較し、ジュール加熱の効果を調べた。

<3.1> 放電の安定性

炭素棒加熱のためにはスタブ間に形成される放電が安定であることが必要である。一般に大気圧近く的气体での放電はフィラメント状アーク放電になりやすく、放電の発生する位置が動き廻って安定しないことが多い。そこで始めに図2の装置で炭素棒を取りはずした状態で、Ar ガスと He ガスにおける高気圧下での放電の安定性を調べる実験を行った。Fig.3 はそれぞれの気体における圧力 40kPa、66.7kPa および 93.3kPa の時の放電の様子である。マイクロ波の平均電力は約 1500W である。He ガス封入時にはいずれの圧力においてもスタブ間全体に揺れ動くことの無い安定したグロー状の放電を点灯することができたが、Ar ガスではいずれの圧力においても

図3 封入ガス及びガス圧力の相違による放電の安定性

Fig.3 The stability of discharge at the different pressures of argon and helium.

スタブ間を中心としてその前後左右に移動するフィラメント状の放電が形成された。このため以下の炭素棒加熱実験では、He ガスを用いることとした。なお、これに類似した現象は大気圧 He ガス中の RF 放電でも観測されている⁵⁾。

<3・2> プラズマ中における炭素棒加熱実験

A) 炭素棒の一端がスタブ外にある場合

炭素棒の一端がスタブの中間にある場合と、対向するスタブ内にある場合の 2 つの場合について、放電の様子と炭素棒の到達温度を調べた。Fig.4 に炭素棒の取り付け方法を示す。炭素棒の外側のアルミナパイプはスタブとの絶縁を維持するために用いている。なお、炭素棒の直径は 2 mm、純度は 99.999% である。

Fig.4(a) では炭素棒の先端が対向するスタブと間隔 0.5mm になるように挿入した。この場合、整合条件を調節することにより、1)炭素棒先端とそれと対向するスタブの間に、あるいは 2)炭素棒を包むような形で 2 本のスタブ先端の間に、安定なグロー放電を形成することができた。He ガス 93.3kPa、マイクロ波電力約 1200W

(a)

(b)

図 4 炭素棒の取り付け方法及び加熱の様子

(a)炭素棒の一端がスタブ間の中間にある場合

(b)炭素棒の一端が対向するスタブ内に挿入された場合

He : 66.7kPa、マイクロ波電力 : 1200W

Fig.4 The carbon rod setting and the photos of the carbon rod heating. (a) a tip of the carbon rod is placed between stub gap, (b) a tip of the carbon rod is placed inside the opposite stub, He: 66.7kPa, microwave power: 1200W

の場合に放射温度計で測定した炭素棒温度は最高で約 2200K であり、上記 1)および 2)のいずれの放電でも炭素棒温度に大きな違いは見られなかった。また、Fig.4(b)のように炭素棒の先端を対向するスタブ内に置いた場合には、グロー状の安定な放電が、3)スタブ間または 4)スタブの内部に形成された。3)および 4)の場合もスタブ間の炭素棒の温度は約 2200K であった。しかし He ガス圧力を 40kPa に下げると、炭素棒温度は最高で 1300K にとどまった。これは圧力が高いほどプラズマ密度が高く、プラズマ粒子による衝撃加熱が効いているからであると考えられる。

Fig.4 の 2 枚の写真は、それぞれの炭素棒取り付け方において炭素棒が最もよく加熱された時のスタブ間の放電の様子である。Fig.4(a)の場合には炭素棒を挿入した側のスタブが、Fig.4(b)の場合には対向するスタブまでもが加熱されているのがわかる。これは、炭素棒を内部導体とする同軸導波管が形成されているためマイクロ波はスタブ内にも伝搬し、スタブ内の炭素棒とスタブ間空間に高密度プラズマが生成され、このプラズマによってスタブまでもが加熱されたと思われる。なお、Fig.4(b)の場合、炭素棒がアルミナパイプで覆われた箇所ではマイクロ波は伝搬できてもプラズマの生成が抑制されるためにスタブ加熱が生じていないことがわかる。

以上の実験より、炭素棒が最もよく加熱される時は同軸管構造を形成する炭素棒とスタブの空間に高密度プラズマが生成される場合であることが推定される。すなわち、スタブ間空間よりはむしろスタブ内に形成されるプラズマによる炭素棒加熱が有効であると考えられる。

B) 両端がスタブ内にある場合

炭素棒を同軸状に配置したスタブ内に放電をつけやすくするには、スタブ内の炭素棒の長さを最適値に設定することが重要となる。ここでは炭素棒のスタブ内にお

図 5 長さ 1/4 波長の炭素棒を
両スタブ内に取り付けた場合

Fig.5 The carbon rod with 1/4 wavelength long is set in both stubs.

る長さを、同軸管内を伝搬するマイクロ波の波長の $1/4$ に選んだ。スタブの内径は 4mm とマイクロ波の波長に比べて小さいためマイクロ波は伝搬できない。このため、スタブ内の炭素棒終端部でマイクロ波が反射され、スタブ内の同軸状配置の部分に $1/2$ 波長の定在波が形成され、スタブ入口付近に高密度プラズマが形成されやすくなると考えられる。Fig.5 に炭素棒の取り付け方を示す。スタブ内の炭素棒の長さ 30mm は同軸管内の 2.45GHz マイクロ波の $1/4$ 波長に相当する。この配置で同軸状スタブ内へマイクロ波を伝播させるために、十分な整合をとった。

Fig.6 は He ガス圧力 66.7kPa を封入し、マイクロ波電力約 1200W の場合に観測した炭素棒蒸発の時間変化の様子である。Fig.7 はマイクロ波電力印加開始後 1 分の放電室内の様子拡大図である。マイクロ波電力印加開始直後から約 2 分後まではスタブ間空間にプラズマは生じていないが、スタブ内に発生したプラズマにより加熱され蒸発した炭素が、スタブ内部からスタブを包み込むようにカーテン状の安定な帯を形成しながら噴出した。その後スタブ間空間にも強い発光のプラズマが安定して形成され、スタブ間空間部の炭素棒の蒸発が進み、約 10 分後にはスタブ間空間の炭素は完全に消滅した。なお、

図6 炭素棒蒸発の時間変化

t: マイクロ波電力印加開始後の経過時間

He初期圧力: 66.7kPa

Fig.6 Development of carbon rod heating and evaporation. Initial helium pressure: 66.7kPa ,

t: the time after the microwave power application.

(a) $t=0.1\text{min}$, (b) $t=2\text{min}$, (c) $t=6\text{min}$, (d) $t=10\text{min}$

図7 マイクロ波電力印加開始 1 分後の放電室内の様子、He初期圧力: 66.7kPa 、炭素棒温度: 2562K 放射温度計の放射率: $\epsilon=0.8$

Fig.7 The carbon rod evaporation at 1min after the microwave power application. Initial helium pressure: 66.7kPa , carbon rod temperature: 2562K . The emissivity of radiation thermometer: 0.8

スタブ間にはその後も強い発光を伴った安定したプラズマが存在した。放電室内の圧力はスタブから炭素蒸気が噴出を始めた頃に急激に上昇し、約 93.3kPa に達した後ほぼ一定となった。スタブ間の炭素が完全に蒸発するのに要した時間は He ガス圧力 66.7kPa のときに約 10 分 93.3kPa のときには約 8 分であった。なお炭素棒赤熱時には 2 本のスタブは同じように赤熱した。また Fig.7 にみられるように、スタブの先端から約 5mm 離れたスタブ外壁には炭素がスス状に堆積している様子が確認できた。

Fig.8 は約 1200W のマイクロ波電力印加開始後 1 分のマイクロ波入射電力波形と反射電力波形および放射光の波形である。ここで、時間軸の原点は繰返し周波数 120Hz のマイクロ波パルスの開始時刻を意味する。可動短絡版の位置は、透過波とその反射波とで形成される定在波の最大振幅がスタブの取り付け位置に来るように設定されている。整合がとれている場合には、透過電力波は入射電力波の波形に相似し、スタブ内の炭素棒の長さに影響されなかった。これに対して、反射電力波形は顕著な変化を示した。Fig.8 に示されるように、反射電力はマイクロ波パルスの入射から約 1ms まで少ないことがわかる。このとき吸収されたマイクロ波電力が、炭素棒の加熱およびプラズマ生成に消費されていると思われる。放射光に注目すると、放射光強度がマイクロ波電力波形に

関係せずほぼ一定であることがわかる。この理由は次のように考えることができる。放電はパルス幅 4ms、パルス休止時間 4.3ms の繰返し周波数 120Hz のマイクロ波パルスで点灯されている。マイクロ波印加後 1 分ではスタブ間にはプラズマは存在せず、炭素棒だけが赤熱されている。従って放射光強度の時間変化は、プラズマからではなく赤熱された炭素棒からの放射光の変化を示している。また、炭素棒およびスタブからなる系全体の熱容量は大きく、温度変化の時定数はマイクロ波パルス幅に比べて十分に長くなり、結果として炭素棒の温度並びに放射光強度の変化はマイクロ波パルスに追従せず、ほぼ一定となる。

図8 マイクロ波の入反射電力波形と放射光の波形
スタブ内の炭素棒の長さ: 30mm (=1/4 波長)

He: 93.3kPa マイクロ波電力印加後1分の様子

Fig.8 The waveforms of incident and reflected microwave powers and light intensity emitted from the discharge chamber. The carbon rod length in the stubs: 30mm (=1/4 wavelength), helium: 93.3kPa at 1min after the microwave power application.

炭素棒温度は放射温度計を用いて測定しているが、Fig.6 からわかるように、マイクロ波電力印加開始後 2 分の状態ではスタブ間のプラズマからの放射光は無く、スタブ内の高密度プラズマにより加熱され赤熱化した炭素棒からの放射光が支配的であり、炭素棒温度を正確に測定できると考えられる。放射温度計の放射率を 0.8 と設定して測定された炭素棒の最高温度は He ガス 66.7kPa および 93.3kPa の場合、ともに約 2600K であった。

ところで、炭素棒はスタブ入り口付近の高密度プラズマで加熱されると考えられる。炭素棒は間隔 5mm おいた 2 個所のスタブ入り口で加熱されるため、熱伝導を考慮するとスタブ間部分の炭素棒が最も高温になり、蒸発が進むものと考えられる。

Fig.9 は炭素棒加熱実験終了後の観測窓及び炭素棒とそれを支えていたアルミナパイプである。観測窓として用いたパイレックスガラス面上には灰色の炭素薄膜が形成され、光の透過度は劣化したと思われる。このような

パイレックスガラス越しに測定を行ったため、放電室内からの放射光強度は減じ、放射温度計により測定した炭素棒温度は実際の温度より低い値を表示しているものと思われる。このようなことを考慮すると、測定対象であるスタブ間の炭素棒温度は昇華温度の 3640K 以上に達していると考えられる。この実験では炭素棒をスタブ内で同軸状に支えるために、融点が約 1900K のアルミナパイプを使用した。実験後取り出したアルミナパイプは炭素棒を支えていた部分が溶融していた。これより炭素棒の終端部の温度はそれ以上の温度に達していたことがわかる。

(a)パイレックスガラス

(b)炭素棒とアルミナパイプ

図9 実験終了後の観測窓パイレックスガラスとアルミナパイプ。

Fig.9 (a) The pyrex glass plate used as a window. (b) The carbon rod with alumina pipes. These pictures were taken after the experiment of the carbon evaporation.

次にスタブ内の炭素棒の長さや炭素棒加熱の関係を調べるために、スタブ内の炭素棒の長さを 47.5mm として同様の加熱実験を行った。この長さは同軸管内のマイクロ波の波長の 3/8 波長に相当する。Fig.10 はこの時のマイクロ波パルスの入反射電力並びに放射光の測定波形である。Fig.8 と比較するとマイクロ波パルス印加直後の反射電力は炭素棒の長さによらず少ないが、その後は Fig.10 の方がマイクロ波反射電力が大きく、放電等にマイクロ波電力が十分に吸収されていないことがわかる。この実験でも炭素棒は加熱されスタブ間の炭素は全て蒸発したが、30mm 挿入時に比べ倍以上の時間を必要とした。また、炭素棒を支えていたアルミナパイプが溶けることはなかった。

図 10 マイクロ波の入射電力波形と放射光の波形
スタブ内の炭素棒の長さ: 47.5mm ($=3/8$ 波長)、He :
93.3kPa マイクロ波電力印加後 1 分の様子

Fig.10 The waveforms of incident and reflected microwave powers and light intensity emitted from the discharge chamber. The carbon rod length in the stubs: 47.5mm ($=3/8$ wavelength), helium: 93.3kPa at 1min after the microwave power application.

<3・3> 真空中における炭素棒加熱実験

炭素棒表面を流れる高周波電流は、炭素棒の抵抗により熱化する。上記の実験における炭素棒配置ではこのようなジュール加熱が生じて不思議ではない。このため

図 11 真空中での炭素棒の加熱。

スタブ内の炭素棒の長さ: 30mm ($=1/4$ 波長)、
圧力: 10^{-3} Pa、炭素棒温度: 1023K

Fig.11 The carbon rod heating at the pressure of 10^{-3} Pa. Carbon rod length in the stubs: 30mm ($=1/4$ wavelength), Carbon rod temperature measured by radiation thermometer: 1023K.

He ガスを封入しない場合の炭素棒加熱の実験を行った。この実験結果からジュール加熱による炭素棒加熱の程度が推定できる。整合が最も取りやすい $1/4$ 波長の長さの炭素棒を Fig.5 のようにスタブ内に同軸状に設置し、放電室内の圧力を約 10^{-3} Pa に維持して、平均電力約 1200W のマイクロ波を印加した。可動短絡板、EH チューナー、3 スタブチューナーを調節し整合をとると、スタブ間の炭素棒は放電室全体にうっすらと白色の放電が均一につく場合に約 1000K まで加熱された。この時の放電室内の様子を Fig.11 に、またマイクロ波及び発光強度の波形を Fig.12 に示す。He ガス 93.3kPa 封入時の Fig.8 の波形と比較すると、マイクロ波電力の反射が大きくなっていることがわかる。マイクロ波パルスの入射開始から約 0.5ms 付近で反射電力がやや減少しているが、その後反射電力が強まるにもかかわらず、放射光強度が急激に増加している。これはマイクロ波電力は、マイクロ波パルス入射直後には主としてスタブ内で、0.5ms 以後では放電室全体に生成されたプラズマにより消費されたと考えられる。 10^{-3} Pa の低気圧でも密度の低いプラズマが形成されるが著しい炭素棒加熱は起こらないことから、1500W 程度のマイクロ波電力ではマイクロ波によるジュール加熱のみで炭素棒の昇華温度にまで加熱することは困難であると思われる。

図 12 マイクロ波の入射電力波形と放射光の波形、スタブ内の炭素棒の長さ: 30mm ($=1/4$ 波長)、放電室内の圧力: 10^{-3} Pa

Fig.12 The waveforms of incident and reflected microwave powers and light intensity from the discharge chamber. Carbon rod length in the stubs: 30mm ($=1/4$ wavelength), pressure: 10^{-3} Pa

4.まとめ

炭素棒を内部導体とする同軸状スタブ内にマイクロ波を伝播させることにより、スタブ内の炭素棒—スタブ間空間に高密度のプラズマを生成することができた。このとき炭素棒の長さをマイクロ波の同軸管内波長の $1/4$ とすると整合が取りやすくなり、マイクロ波反射電力を低

くすることができた。炭素棒はスタブ間空間のプラズマよりはむしろスタブ内の炭素棒—スタブ間のプラズマにより加熱されたと考えられる。スタブ間の炭素棒の長さをマイクロ波の $1/4$ 波長にすると、スタブの入り口付近に高密度プラズマが生成されやすくなり炭素棒が加熱すると思われる。また放電室内を真空中に排気した状態での加熱実験の結果より判断すると、炭素棒加熱にはマイクロ波高周波電流によるジュール加熱の影響は少ないと考えられる。なお、生成されたススを分析したところ、フラーレンの生成を確認することができたが、詳細については別報に譲る。

(平成 10 年 1 月 5 日 受付, 同 10 年 5 月 22 日 再受付)

参 考 文 献

- 1) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'brien & R.E.Smalley; "C60:Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, (1985), 162
- 2) 榊原 建樹, 松尾廣伸; 「カーボンアーク法によるフラーレンの生成」、*プラズマ・核融合学会誌*, **72**, (1996), 426
- 3) S.Iijima; "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, **354**, (1991), 56
- 4) M.Kando and M.Kajihara; "Onset of Microwave gas Discharges with Stubs at Moderate Pressures", *Proc. of 21st Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gas*, **2**, (1993), 65
- 5) F.Tochikubo, T. Chiba and T. Watanabe; "Study of the Structure of Helium Glow Discharge at Atmospheric Pressure between the Parallel Plate Dielectric Electrodes", *Proc. of 5th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry*, (1996), 225

早瀬 清史

(学生員) 1974 年 1 月 13 日生。1996

年 3 月、静岡大学工学部電気工学科卒業。現在、同大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程在学。大気圧スタブ付きマイクロ波放電による炭素棒の加熱の研究に従事。

江藤 昭弘

(正員) 1957 年 6 月 4 日生。1984

年 3 月、静岡大学工業短期大学部電子工学科卒業。現在、同大学電気電子工学科勤務。プラズマ CVD の研究に従事。

神藤 正士

(正員) 1942 年 9 月 1 日生。1971

年 3 月名古屋大学大学院工学研究科電気及び電子工学専攻博士課程修了。1971 年 4 月名古屋大学工学部助手。1975 年 4 月静岡大学工学部講師。1976 年 4 月同助教授を経て 1987 年 4 月よ

り同教授。工学博士。日本物理学会、応用物理学会、プラズマ・核融合学会会員。マイクロ波放電とその応用、熱電子発電等の研究に従事。