ペニング放電セルによる黒鉛水素排気実験*

浅野 正裕**・渡辺 伸二**久保田 雄輔**・赤石 憲也**

(受付1988年12月1日, 掲載決定1989年2月4日)

Hydrogen Pumping Experiments by Penning Discharge
Cell with Graphite CathodesMasahiro ASANO**, Shinji WATANABE**
Yusuke KUBOTA** and Kenya AKAISHI**

(Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya)

(Received December 1, 1988, Accepted February 4, 1989)

1. はじめに

現在の核融合プラズマ実験装置では, プラズマ対向材料として黒鉛が内装されている. それはプラズマ中の不純物を減らす目的(低原子番号材料)と, 高温のプラズマに対向する(高融点)ためである. またJET¹⁾やTFTR²⁾などこのような目的で黒鉛を内装している装置では, 次の現象が観察されている. それは, 放電中に黒鉛の壁が水素を吸収・排気しはじめる「Wall pumping」現象である. これは長いパルス運転を目指した準定常プラズマ実験装置で, プラズマの密度が真空排気系に頼らずに行なえる可能性があるとして注目されている. また, このメカニズム解明の必要性が指摘されている³⁾.

そこで本研究は, 実験的に黒鉛が水素を排気するメカニズムを解明することを目的とした.

すでに Wall pumping に関して様々なメカニズムが示されている³⁾. 簡単にまとめてみると以下のような分類ができる.

- ① 壁に入る粒子数が出る粒子数を上回り, 瞬間的には粒子が壁に排気される.
- ② 空の捕獲サイトに粒子が排気される.
- ③ co-deposition によって連続的な排気が起こる⁴⁾.
- ④ プラズマによって活性化された多孔質な表面に排気される⁵⁾.

ここで①②は一般に, イオンビームの打込みとそこへの捕獲として知られている過程と同じである. 特に注目されるのは W. L. Hsu らが示した③の co-deposition による水素の連続的な排気である⁴⁾. 水素の排気が連続的に起こり飽和的でないことは, 先に述べたプラズマ密度制御に関して非常に有望な現象であると言える.

また加えて, 昭和64年度に発足する核融合科学研究所で計画されている大型ヘリカル装置に関連して, そのダイバータ室での水素排気のデータベースの取得を本研究の目的とした.

一方 Hsu らの示した co-deposition による水素排気実験の内容がその論文中⁴⁾からは明らかではなかったため, 少なくとも本研究では提示されているパラメータを参考にして同様なペニング放電方式を取り追試を行なってみた.

以下に得られた結果について報告する.

2. 実験

2.1 ペニング放電セル

Fig. 1 に実験装置の概要を示す. 本研究でも Hsu らと同様に, ペニング放電セルを用いて実験を行なっている⁴⁾. 黒鉛タイルヤリミターに対応して陰極に黒鉛(イビデン社 ETP-10, 大きさ $4\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$)を用いている. 水素プラズマが入射する実効的表面積は2枚の陰極について合算すると約 60 cm^2 である. 陽極はステンレス鋼製で, 陰極よりひとまわり小さくなっている. このセルには陽極を接地し陰極にマイナス電圧を加

* 昭和63年11月11日 第29回真空に関する連合講演会で講演(11Bp-5)

** 名古屋大学プラズマ研究所(名古屋市千種区不老町)

Fig. 1 Schematic of the experimental set up. Vacuum chamber and Penning discharge cell with graphite cathodes.

えることで電圧を印加し、フェライト磁石で磁場（中央で約800 G）を印加した。またひとつの陰極の裏側には熱電対を取付け、陰極の温度を測定できるようにした。

このセルは実験に先立ち真空中、260°Cで12時間の加熱処理を行なった。また黒鉛中に吸蔵される水素を追出す目的と、水素放電中により炭素のスパッタリングが起こり co-deposition が起こり易くする目的でヘリウム放電前処理を行なった。

2.2 放電実験

水素がどのようなメカニズムで排気されていくか、また排気された水素の量はどれくらいかを知るためにここでは2種類の方法を用いて実験を行なった。

第1にここで「定流量法」と呼ぶ方法である。これはFig. 1においてマスフローコントローラーで水素の導入流量を一定に保ち、オリフィスで排気しながら放電をつける方法である。その時の圧力変化をベニング放電セル側のイオンゲージで、また分圧変化を差動排気系に取付けたガス分析器でそれぞれ測定する。代表的な放電条件は放電開始時の圧力 2×10^{-3} Torr, 放電電流20 mA, 放電電圧500~600 Vで、2時間持続させる。この圧力は実際のプラズマ実験装置の動作圧力を想定して設定した。放電によって水素排気が起こるとガス分析器の水素分圧は減少する。この変化を読みとり、排気された量を計算する。差動排気系の排気速度（オリフィスの場所の排気速度）を C , 放電前の分圧を P_1 , 放電により水素排気が起こり分圧が P_2 に変化したとすると、排気された水素の量 Q は

$$Q = \int_0^t C \Delta P(t) dt \quad (1)$$

ここで $\Delta P(t) = P_1 - P_2(t)$, t は放電時間である。差動排気系の固定コンダクタンスは水素ガスに対して $C = 3.2$

l/s である。

この方法では、放電中の各分圧の変化が動的に観察できるが、2時間にも及ぶ放電のために黒鉛陰極は約140°Cまで加熱される。そのため水素の放電中には炭化水素系ガスの発生が顕著に見られ、Hsu らの示すような co-deposition が確認できなかった。

そこで、彼らと比較するために同じ方法⁴⁾で行なったのがここで「定積法」と呼ぶ方法である。

この方法はFig. 1に示すオリフィスも封鎖し、ベニング放電セルのある側のみ水素ガスを封入して放電を点火する方法である。放電で減少した圧力が、黒鉛によって排気された水素の量である。放電終了後、初期の圧力まで水素ガスを充填し再び放電を開始する。これを繰返すことで水素排気量を測定する。定積法の代表的な放電条件は圧力 2×10^{-2} Torr, 放電電流20 mA, 電圧300~400 V, 1回の放電時間15分を10回以上繰返した。水素の排気量 Q は次の式で求められる。

$$Q = \sum_{i=1}^n \Delta P_i \cdot V \quad (2)$$

ここで ΔP_i は、 i 回目の圧力減少、 V は真空槽の体積(32 l), n は繰返した回数である。

この方法では陰極の温度は約50°C程度までと低く抑えられるが、圧力が高いために放電中の放電真空槽でのガス分析を行なうことができない。

またヘリウム放電処理による吸蔵水素追出しは、定流量法で行なった。その時の放出水素ガス量もあわせて測定した。放電はすべて定電流放電で行ない、陰極表面に入射する水素イオンのフラックスを一定に保った。陰極に入射する水素イオンのフラックス ϕ は、計算により次の式で求めた。

$$\phi = 2 \cdot I / A \cdot e \text{ (H atoms/cm}^2 \cdot \text{s)} \quad (3)$$

ここで I は放電電流、 A は陰極の実効的表面積、 e は素電価である。水素イオンは主に H_2^+ の形で入射すると考えられるため、2倍の補正をしている。フルエンスは、これに放電時間を乗じた値とした。

3. 結 果

3.1 定流量法

Fig. 2に定流量法で得られた放電時間に対する全圧, $M/e=2$ つまり水素分圧, $M/e=15$ つまりメタンの分解した成分、陰極温度の各変化を示す。この実験は、ヘリウム放電処理の後に行なった水素ガス定流量法実験の結果である。時刻0で放電を開始する。開始直後、全圧・水素分圧は急激に減少する。この変化は、前処理としてヘリウム放電処理を行なわなかった場合には見られなかった。その後水素分圧は減少しつづけることから、水素

Fig. 2 Time evolution of total pressure, partial pressures of $M/e=2$ (H_2) and $M/e=15$ (CH_3), and cathode temperature during constant H_2 gas flow discharge.

は排気されていることになる。一方全圧は初期圧力までもどり、かえってガス放出傾向になる。この時にガス分析を行なうと、 $M/e=12\sim16$, $24\sim30$, $36\sim44$ が主に放出されていたことから、これらは炭素数 1~3 の炭化水素系ガスであると考えられる。そこで $M/e=15$ の時間変化を測定したのが Fig. 2 の 3 段目のグラフである。放電開始直後より放出増加している。全圧のガス放出傾向は、これらの炭化水素系ガスの放出によると考えられる。

このような放電を何度も行なった結果、放電電流 20 mA, 2 時間の放電で排気された水素の代表的な量は 8.5×10^{18} H atoms/cm² であった。また引続き行なったヘリウム放電処理で放出された水素の量は、 1.1×10^{17} H atoms/cm² であった。

以上より定流量法で見られた水素の排気現象は次の理由で起きたと考えられる。まず放電開始直後の変化については、水素イオンが陰極に打込まれそこへ捕獲されたために起こったと考えられる。それは放電開始より 3 分間でイオンフルエンスが 7.5×10^{17} H atoms/cm² になり、ここですでに黒鉛の表面は水素で飽和に達していると考えられるからである。またヘリウム放電処理による吸蔵

水素追出しがこの変化の有無を決めることから理由づけられる。次に引続き起こる水素の排気がメタンなどの炭化水素系ガスに形を変えて系の外へ排気されたと考えられる。このように定流量法では Hsu らの示す co-deposition が確認できなかった。

3.2 定積法

Fig. 3 に定積法で見られる 1 回の放電の放電時間に対する全圧と陰極温度の各変化を示す。放電開始前のある圧力まで水素ガスを充填し、時刻 0 で放電を開始する。この場合は 900 秒間放電を継続し、その間の圧力の変化を測定する。図に見られる圧力の変化が、黒鉛が排気した水素の量ということになる。先に述べた 2.2 の方法で行なった水素ガス定積法の結果を Fig. 4 の黒丸で示す。この図は横軸に水素イオンフルエンス、縦軸に排気された水素の量を示している。この 1 点 1 点が、1 回の放電で得られた結果に相当している。

この結果から、排気された水素の量はフルエンスに依存して増加しているように見える。しかし放電回数を追うごとに、その放電 1 回で排気される水素の量は減少していく。それを Fig. 4 中の白丸で示す。これはここで

$$\Delta P_i \cdot V / \Delta t_i \quad (\text{Torr} \cdot \text{l/s}) \quad (4)$$

と定義した値で、1 回の排気流量に相当する値である。ここで ΔP_i は i 回目の放電における圧力減少、 V は真空槽の体積、 Δt_i は i 回目の放電時間である。図のとおりこの値は、単調に減少していく。これより排気できる水素の量は有限であるということである。今回は、放電電流 20 mA, 1 回の放電時間 15 分の放電を 10 回繰返した結果、水素は 5.3×10^{17} H atoms/cm² 排気された。Hsu らは同様な実験を重水素ガスを用いて行なっている。図中

Fig. 3 Hydrogen pressure decrease and temperature increase during constant H_2 gas volume discharge.

Fig. 4 Total removed hydrogen (●) and removed hydrogen gas amount per one discharge (○) vs hydrogen ion fluence. And data of W. L. Hsu et al.⁴⁾ (□), they used deuterium gas.

にその結果⁴⁾をあわせて示してある。同じフルエンスにおいて彼らと比較すると今回の結果は、彼らよりも1桁以上低い値となっている。

以上のことから今回見られた水素排気は、その性質と量からみてHsuらの示したco-depositionによる排気ではないと考えられる。つまりここでは水素イオンが黒鉛に打ち込まれ、そこへ捕獲されたために起こったと考えられる。このことは、この結果を出した定積法実験の後にヘリウム放電処理を実施し黒鉛中の水素を追出した後で先と同様の条件で水素ガス定積法実験を行なったところ、1回目とはほぼ同様の排気量と傾向を示す排気を得られたことでも説明できる。

4. 考 察

4.1 定流量法

定流量法では水素の排気が、炭化水素系ガスに形を変えて排気されるというモデルを示した。この現象は、一般に知られた化学スパッタリングと同じ過程と言える。先に示したFig. 2の $M/e=15$ の測定結果より、水素イオンのフルエンスに対する $M/e=15$ の生成の比、つまり化学スパッタリングによる $M/e=15$ 生成率(メタン生成率)は $1.2 \times 10^{-3} \text{ CH}_3 \text{ formation/H}^+ \text{ ion}$ となる。化学スパッタリングは一般に試料の温度が高いと支配的に起こる現象とされているが、R. Yamadaらのデータ^{6,7)}によれば低温(今回の実験での最高値140°C程度)でもメタ

ンやアセチレン等の炭化水素系ガスが生成されていることが確認されており、また今回の結果から求められた生成率はその結果とほぼ一致していると考えられる。以上からも定流量法で見られた水素排気は、水素が化学スパッタリングによって生成された炭化水素ガスに形を変えて系の外へ排気されたと考えられる。

4.2 定積法

定積法では水素排気が有限であるように見られることと、排気された量が 10^{17} のオーダーであることから水素イオンが黒鉛に打ち込まれそこへ、捕獲されると考えられた。Hsuらの結果⁴⁾と比較しても、排気量の傾向で大きく違いがでた。このことかなも今回の実験ではco-depositionは起きていないのではないかと考えられる。

4.3 co-deposition

今回の実験ではHsuらの示すco-depositionによる水素排気は確認できなかった。彼らの言うとおりプラズマによって炭素がスパッタリングされるとすると、これは一種の物理スパッタリングとも考えられる。一般に物理スパッタリングは低温において支配的な反応であるとされており、その反応率(物理スパッタリングイールド)は水素において高くても 10^{-2} のオーダーである⁸⁾。このことから今回の実験装置での実験条件で起こり得る物理スパッタリングによる水素排気量は、次のように概算できる。

まずスパッタリングイールド Y を $10^{-2} \text{ C atoms/H}^+ \text{ ion}$ と仮定する。今回の実験条件では放電電圧から入射水素イオンのエネルギーは、電圧の約1/3つまり200~300 eVと考えられる。しかし最大の排気量を算定するために、ここではイールドの最大値を使うことにする。水素イオンのフラックス ϕ は(3)式により、典型的な放電電流20 mAと放電面積約60 cm²において $\phi = 4.2 \times 10^{15} \text{ H atoms/cm}^2 \cdot \text{s}$ となる。これより単位時間あたり水素イオンによってスパッタリングされる炭素の量は

$$Y \cdot \phi = 4.2 \times 10^3 \text{ C atoms/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (5)$$

である。スパッタリングされた炭素が壁に堆積できるのは陰極と陽極の幾何学的配置からこの実験装置では1/2となることから、実質的に壁にむかい堆積可能な炭素量 N_c は

$$N_c = 2.1 \times 10^{13} \text{ C atoms/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (6)$$

である。堆積している炭素が排気できる水素の量は、次のようにして求める。一般に炭素膜中には、最大 $H/C=0.4$ までの水素が入り得ることが知られている。この割合を使うことによって、この過程で排気される水素の量 N_H は

$$N_H = 8.4 \times 10^{12} \text{ H atoms/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (7)$$

である。定積法では放電時間が合計で150分であったこ

とからこの過程で排気された水素の量 N_{total} は

$$N_{\text{total}} = 7.6 \times 10^{16} H \text{ atoms/cm}^2 \quad (8)$$

となる。この値は小さいことから、この過程の水素排気における寄与は少なく、また co-deposition もこの過程とは全く違う過程による排気であると考えられる。

次に Hsu らの結果から水素プラズマによってスパッタリングされた炭素の量を計算してみる。彼らは、放電電流を 1 mA/cm^2 に設定している。彼らの結果によれば重水素イオンフルエンス $6.8 \times 10^{19} D \text{ atoms/cm}^2$ で排気された重水素の量は、 $1.1 \times 10^{19} D \text{ atoms/cm}^2$ であったとしている⁴⁾。co-deposition によって堆積した炭素膜中に炭素と水素が飽和値である $H/C=0.4$ で存在しているとすると、重水素放電によってスパッタリングされた炭素の量は

$$1.1 \times 10^{19} / 0.4 \div 2.8 \times 10^{19} (C \text{ atoms/cm}^2) \quad (9)$$

である。このことから、スパッタリングイールドは

$$2.8 \times 10^{19} / 6.8 \times 10^{19} \div 0.41 (C \text{ atoms/ion}) \quad (10)$$

である。彼らの実験の場合には陰極温度は 600 K (約 330°C) 以下で行なったとしている⁴⁾ことから、この値を 4.1 で示した化学スパッタリングイールド^{6,7)}と比較すると彼らの値は、大きな値となっている。

以上のことから、Hsu らの示す co-deposition は物理・化学スパッタリングのいずれでもないと考えられる。彼らの報告⁴⁾には述べられていないが、前処理などを実施し黒鉛の表面状態がよりスパッタリングされやすく改質されているのではないかと考えられる。

5. ま と め

今回黒鉛を用いたベニング放電セルで実験を行なった結果、水素排気は次のメカニズムで起きたと観察された。

第1に、「水素イオンが黒鉛に打込まれてそこへ捕獲された」というモデルである。これは、その量が、 $10^{17} H \text{ atoms/cm}^2$ のオーダーであることから一般に知られた値によく一致している。また定積法で水素の排気が有限

に見えたのもこのためと考えられる。

第2に「水素が黒鉛と反応して炭化水素系ガスに変換され形を変えて系の外へ排気された」というモデルである。定流量法で起きた水素排気現象は、主にこれが支配的であった。しかし炭化水素系ガスに形を変えて再放出・系の外へ排気されていることから、本質的な排気つまり Wall Pumping と言うことはできない。

今回は Hsu らの言う co-deposition による水素排気は確認できなかった。しかし JET などの実験装置では実際に Wall pumping が起こっていることから、今回観察された以外のメカニズムがあって水素排気が起こっていると考えらるべきで、それに対する研究が必要である。例えば発生している炭化水素系ガスを積極的に壁に堆積させることができれば、放電しているその場で処理していることになる。この技術は、Carbonization と同様の手法と言える。

【文 献】

- 1) K. J. Dietz: J. Nuc. Materials, **155-157** (1988) 8-14.
- 2) H. F. Dylla, M. A. Ulrickson, D. K. Owens, D. B. Heifetz, B. E. Mills, A. E. Pontau, W. R. Wampler, D. L. Doyle, S. R. Lee, R. D. Watson and C. D. Croessmann: J. Nuc. Materials, **155-157** (1988) 15-26.
- 3) Proceedings of U.S.-Japan Workshop Q86 on "Plasma-Materials Interaction/High Heat Flux Data Needs for the Next Step and Steady State Devices" March 7-11, 1988 SAND88-1072.
- 4) W. L. Hsu, R. A. Causey: J. Vac. Sci. Technol., **A5**(4), Jul/Aug 1987 2768-2772.
- 5) Y. Hirooka, W. L. Leung, R. W. Conn, D. M. Goebel, B. Labombard and R. Nygren: J. Vac. Sci. Technol., **A6**(5), Sep/Oct 1988 2966-2977.
- 6) R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Siadon: J. Nuc. Materials, **95** (1980) 278-284.
- 7) R. Yamada: J. Nuc. Materials, **145-147** (1987) 359-363.
- 8) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: "Energy Dependence of the Yields of Ion-induced Sputtering of Monoatomic Solids", IPPJ-AM-32.