

気体放電パラメータ測定 (20)

—— $N_2 + H_2$ 混合ガスの電離係数および暗電流中の発光スペクトル測定 ——

長谷川 博 一*・佐 藤 義 則**
村 井 国 昭***・下 妻 光 夫****

Measurement of the Gas Discharge Parameter (20)

—— Measurement of the Ionization Coefficient and Spectrum intensity in dark current for N_2 and H_2 mixtures. ——

Hirokazu HASEGAWA and Yosinori SATO
Kuniaki MURAI and Mitsuo SHIMOZUMA

要 旨

N_2 と H_2 混合ガスについて $50 \leq E/p_0 \leq 300 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ の範囲で混合率 k をパラメータにして SST 法により電離係数 α/p_0 を測定した。また $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ A}$ の暗電流中の発光スペクトルを測定した。その結果、 $E/p_0 \geq 150 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 以上では α/p_0 が最大値を持つ傾向を示した。また、高 E/p_0 においては電離係数の算出にはギャップ長 d に対する依存性を考慮しなければならないことが明らかになった。

Abstract

The ionization coefficients for N_2 and H_2 mixtures have been measured experimentally with parameter in N_2 partial pressure by the steady-state Townsend method for $50 \leq E/p_0 \leq 300 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. Intensity of spectrum in those mixtures gas have been measured still more experimentally in dark current for $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ A}$. The results show that the α/p_0 value in mixtures of N_2 and H_2 have a maximum for $E/p_0 \geq 150 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$. It is found that computation of α/p_0 values must be considered dependence on gap length d in higher E/p_0 .

1. 緒 言

現在、放電を利用したプラズマプロセスは、その利点である熱化学反応では容易に得られない活性物質が放電励起状態中では容易にイオン化され作られることで電気材料を始めとして各種材料合成の研究に盛んに使用されつつある。 N_2 と H_2 混合ガスは、アンモニアの合成に用いられている。しかし、従来から行われている工業的な合成法は、高温（400℃）高圧（200 気圧）で反応速度を早め

るため鉄触媒を用いる方法で大きな設備を必要とし、連続操業をしないとコスト高となり容易に減産が行えず赤字操業をやむなくされている。近年アンモニア合成にプラズマプロセスを利用したプラズマ CVD 法が高温高圧法に替わろうとしている。本報告はこのプラズマプロセスを行う上で必要となる基礎データである N_2 と H_2 混合ガスの放電パラメータ（SST 法で電離係数、発光分析法で発光スペクトル強度）を混合率を変化させて測定し、検討したのでここに報告する。

2. 測定装置および実験方法

実験測定装置系を Fig. 1 に示す。電離電流測定装置は今までに報告¹⁾して来たものと同じであ

* 電気工学科 助 手

** 電気工学科 助教授

*** 電気工学科 教 授

**** 北海道大学技医短大学部 助教授

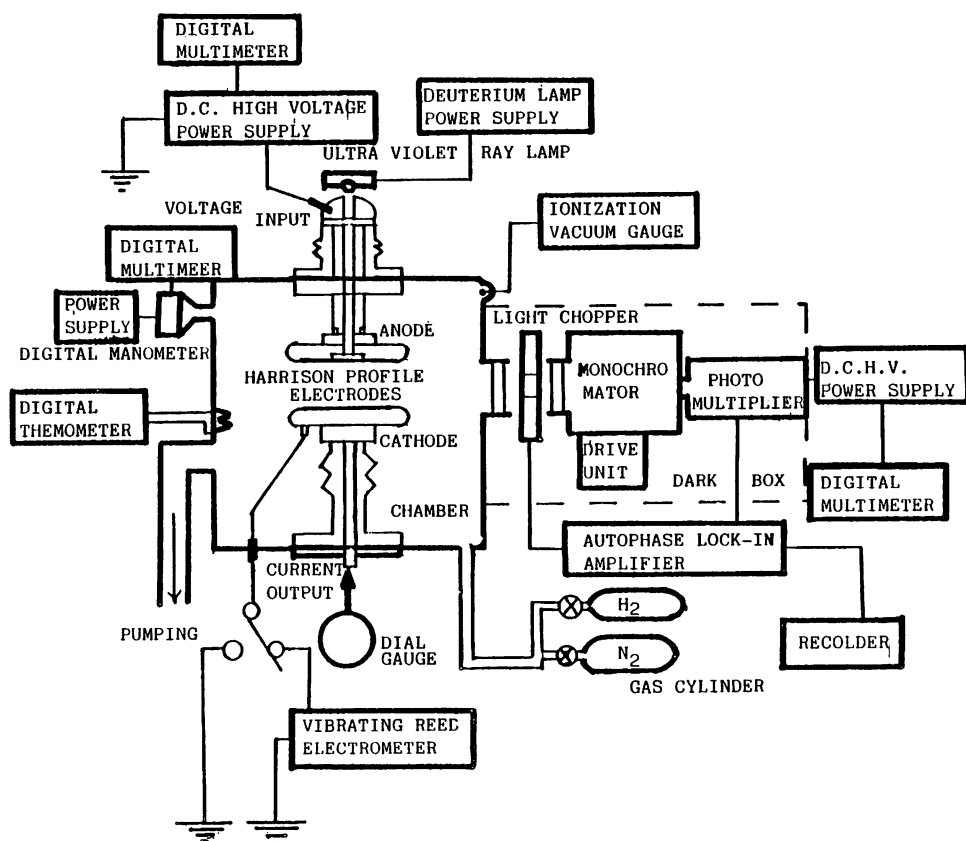


Figure 1 実験の測定系

る。さらに、発光スペクトル測定装置は、 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ のグロー放電発光スペクトルの測定²⁾に使用したものに測定系の微弱信号感度をあげるためにライトチョッパ(NF 社 CH-353)、ロックインアンプ(NF 社 LI-575)を加えた。

実験方法は、混合率をパラメータとして SST 法により電離電流を測定した。暗電流中の発光スペクトルの強度測定は、測定電流値が $10^{-8} \sim 10^{-7}$ A (10^{-6} A に設定しようとするとう電流は急激に増加し breakdown 状態になる)に達したとき可能となった。実験に使用した試料ガスは、 N_2 ガス純度 99.999% (日本酸素 K. K.) H_2 ガス純度 99.99999% (日本酸素 K. K.) である。

3. 実験結果と考察

3-1 N_2 と H_2 単ガスの電離係数 α/p_0

Fig. 2 は、 N_2 と H_2 単ガスにおける電離係数 α/p_0 測定結果である。低 E/p_0 では、 H_2 の方が N_2 のそれより大きく、 E/p_0 が高くなるにつれその差

は接近してくる。 $E/p_0 = 215 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ で交差しておりそれ以上では N_2 が大きくなっている。 N_2 は、Folkard and Haydon の値³⁾とよく一致しており $50 \leq E/p_0 \leq 300 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ で 3% 程度本測定値が小さくなっている。 H_2 は、Rose の値⁴⁾と低 E/p_0 ではよく一致しているが高 E/p_0 になるにつれ Rose の値が大きくなっている。

3-2 N_2 と H_2 混合ガスの電離係数 α/p_0

Fig. 3 は、 $50 \leq E/p_0 \leq 150 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ における混合率 k をパラメータにした α/p_0 の測定値である。低 E/p_0 では、下に凸の傾向を示している。 E/p_0 が高くなるにつれその傾向は小さくなり、 $E/p_0 = 150 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ では $k = 10\%$ 程度で上に凸の傾向になる。この下に凸の傾向はフロン系ガスの混合ガスの電離係数で報告⁵⁾されており、筆者らも $\text{He} + \text{N}_2$, $\text{He} + \text{CO}_2$ の混合ガス測定で報告⁶⁾している。今回、 N_2 と H_2 のような二原子分子間でもこのような傾向が表れることが確認された。田頭らの N_2 と H_2 混合ガスのボルツマン方

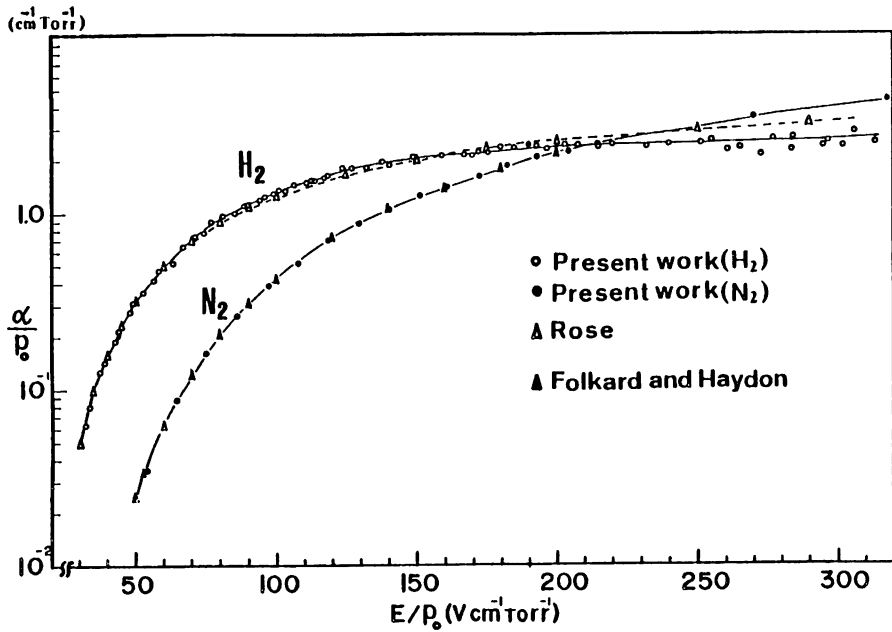


Figure 2 N_2 と H_2 単体ガスの電離係数

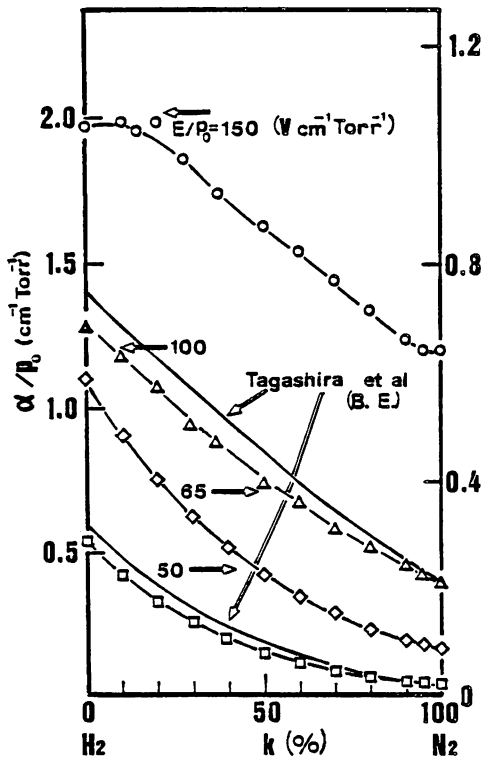


Figure 3 k をパラメータとしたときの電離係数 ($50 \leq E/p_0 \leq 150$)

程式 (B. E.) 解析の結果⁷⁾とも一致し、衝突断面積の形状と大きさに起因するものと考えられる。

Fig. 4 は、 $200 \leq E/p_0 \leq 300 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ における混合率 k をパラメータにした混合ガスの E/p_0 の測定値である。 $E/p_0 = 200 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 以上になると上に凸の傾向は、顕著になっている。また、 N_2 に H_2 をわずか 1 % 混合させても、 α/p_0 の値が N_2 のそれに比べ減少することが測定された。 α/p_0 の減少量を Table 1 に示す。高 E/p_0 になるほど減少量が大きくなっている。 N_2 と H_2 混合ガスにおいてこのような現象の報告は初めてであると思われる。

3-3 二次電離係数 γ_T

Fig. 5 は、混合率 k をパラメータにした N_2 と H_2 混合ガスの γ_T の測定値である。 k が増加しても γ_T はほぼ一定の値を維持し $k = 80 \sim 90\%$ まで H_2 形の γ_T (特に光子やイオンによる二次作用) が維持されていると思われる。これは、Tachibana らが N_2 に H_2 を 5 % 混合することでカソードからの電子放出が増加することを報告⁸⁾ しており、本測定の γ_T の結果とも合うものと考えられる。

Fig. 6 は、圧力 $p_0 = 6.25, 12.5, 25, 50 \text{ Torr}$ と変化させて測定したときの γ_T の測定値である。 p_0 の上昇による γ_T の減少傾向が N_2 90% において

Table 1 電離係数 α/p_0 の減少量

E/p_0	α/p_0		減少量 (%)
	$N_2(100\%)$	$N_2(99\%) + H_2(1\%)$	
200	2.11	1.91	9.5
250	3.05	2.63	13.8
300	3.90	3.28	15.9

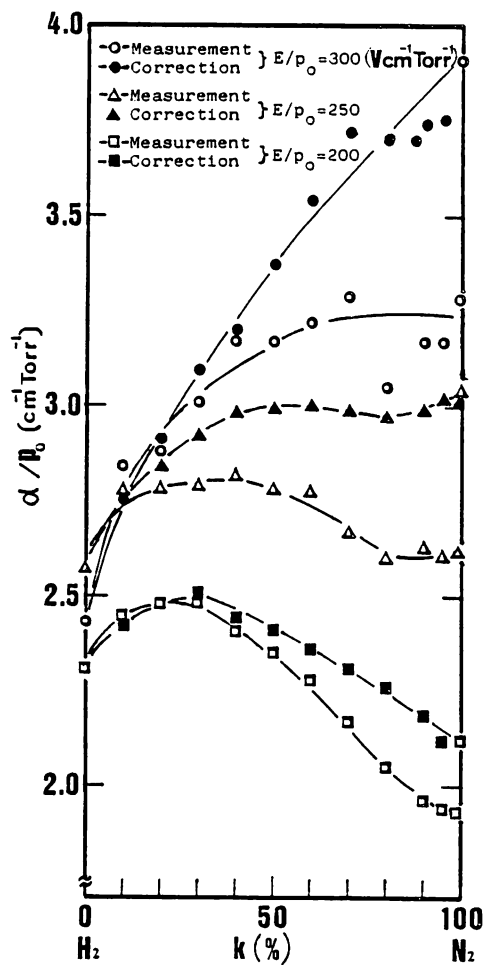


Figure 4 k をパラメータとしたときの電離係数 ($200 \leq E/p_0 \leq 300$)

も表れている。この気圧依存性は、光子による二次作用である γ_r が支配的に作用しているものと考えられる。これは H_2 の γ_r は低 E/p_0 で γ_r が支配的であるという報告⁹⁾とも合っている。

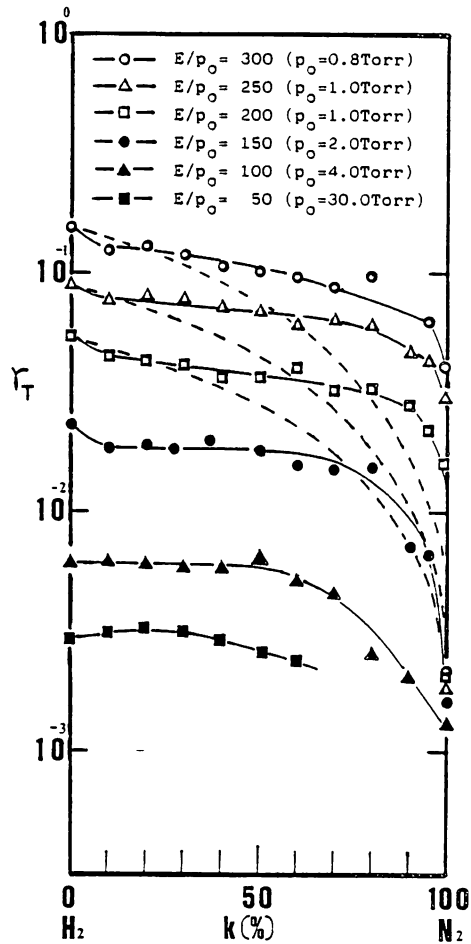


Figure 5 k をパラメータとしたときの二次電離係数

3-4 暗電流中の発光スペクトル

Fig. 7 は、暗電流中の N_2 の 2nd positive band (0, 0) 3371 Å の発光スペクトル強度の測定値である。発光は、 10^{-8} A 以上で測定可能となった。

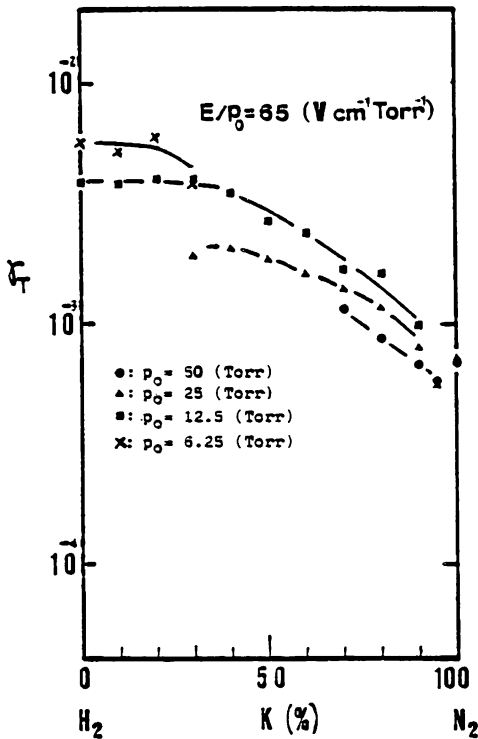


Figure 6 圧力 P を変化させたときの二次電離係数

N_2 に H_2 を 5, 10% と混ぜることで、発光強度は急激に減少すること (10% で 1 桁以上減少) が明らかになった。このことにより、 N_2 の γ_T は少量の H_2 の混合により H_2 形の γ_T に変換されるものと考えられる。また図には示さないが電極をステンレス製グロー放電用電極に換えて交流グロー放電を行って 2000~4000 Å の発光スペクトルを測定すると k の増加に対して N_2 の 2nd positive band からの発光は、ほぼ分圧比に比例して増加している。

3-5 実験結果の検討と考察

Fig. 8 は、 N_2 と H_2 混合ガスの $E/p_0 = 250 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ での電離電流増倍曲線である。この図からも明らかのように N_2 に H_2 を 1% 混ぜることで電離係数 α に関する一次増倍はほとんど変わらないのに対して γ_T に関する電子の二次増倍作用が大きくなっている。しかし、測定値からの電算機の算出値は、Table 1 のように α/p_0 は大きく減少している。また γ_T は H_2 を 1% 混ぜても N_2 単体の γ_T の約 20 倍の大きさに算出される。これらの原因を検討するために、Townsend 電離

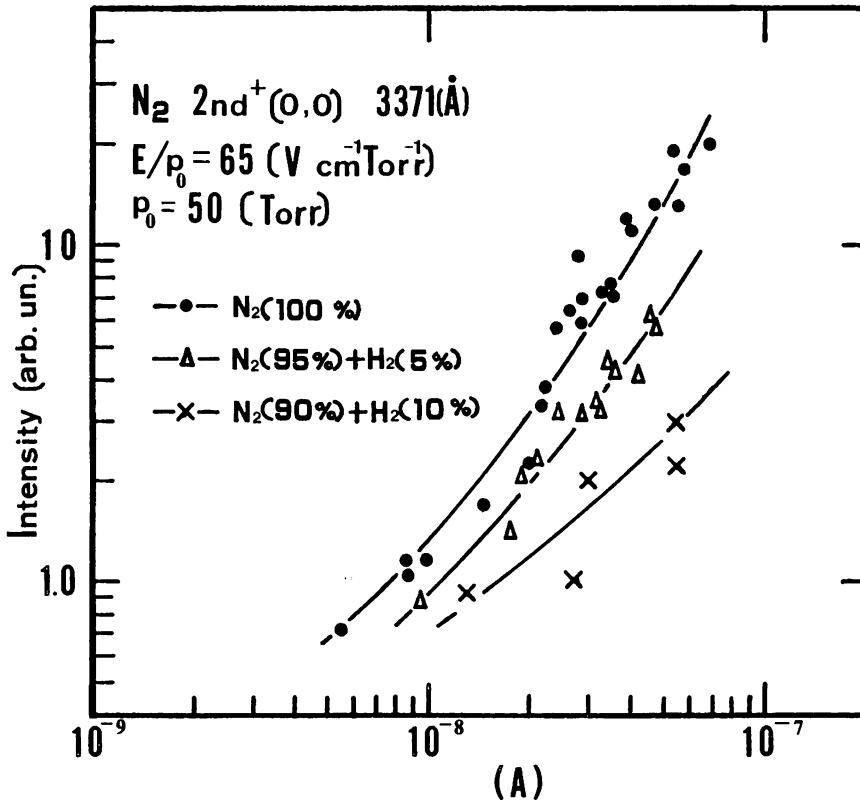


Figure 7 暗電流中の発光スペクトル強度

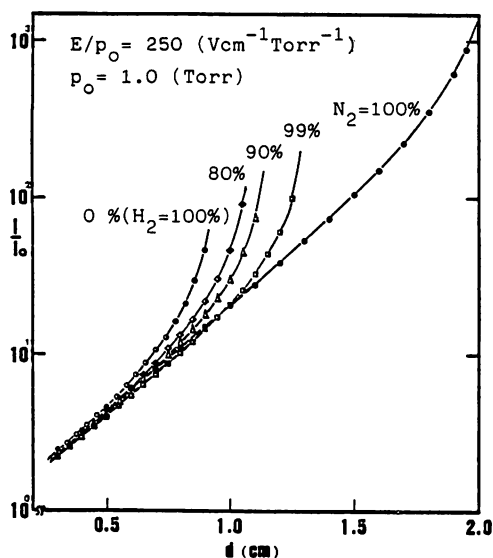


Figure 8 電離電流増倍曲線

電流成長式を次式のように変形し, Fig. 9 に I_{i+1}/I_i 対 I_{i+1} プロットした。

$$I_{i+1} = \exp(\alpha \cdot h) + I_{i+1}/I_0 \times \gamma_T \{ \exp(\alpha \cdot h) - 1 \}$$

ただし I_i : i 番目のギャップ長 d_i における測定電流値

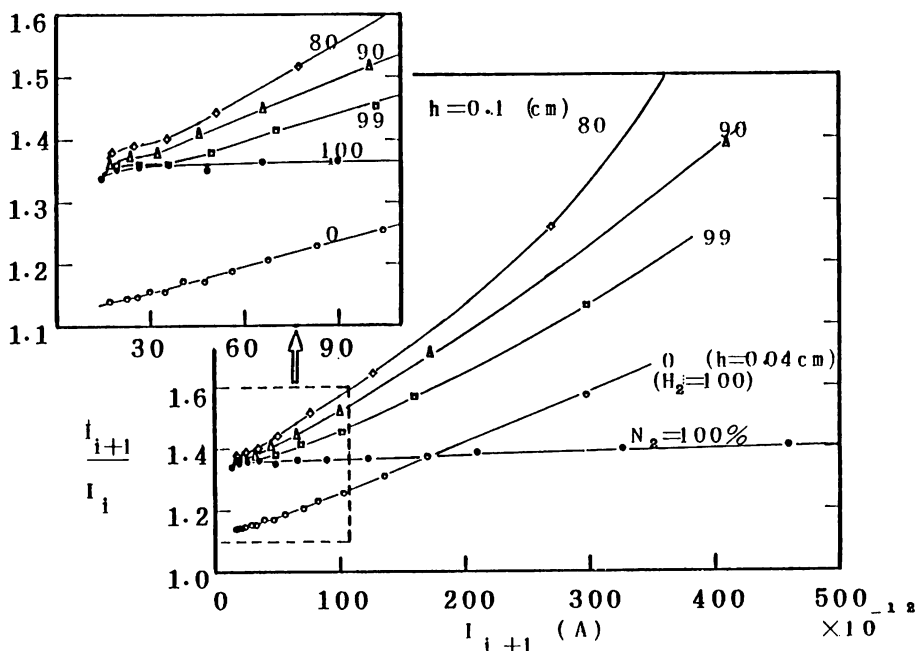
I_{i+1} : $i+1$ 番目の d_{i+1} における測定電流値

h : 一定ギャップ長間隔 ($h = d_{i+1} - d_i$)

I_0 : 初期電子電流

なお H_2 の $h = 0.04$ cm 他は $h = 0.1$ cm である。

I_{i+1}/I_i 対 I_{i+1} プロットにおいて α , γ_T , I_0 が d に対して一定値であるならば, プロットは直線となる。Fig. 9 より N_2 と H_2 単体のプロットはほぼ直線となっている。これは, α が放電空間において電子エネルギー平衡領域では d に対して一定値を取るという考えと一致している。また N_2 と H_2 とも高 E/p_0 領域で d に依存しないイオンによる二次作用 γ_i が主体であるという報告にも一致している。しかし, N_2 に H_2 を 1% 混合するとその特性は直線より大きく外れてくる。これは, γ_T の d 依存性によるものと考えられる。すなわち, 二つのガスを混合することで γ_T のうち d 依存性のある二次作用 (γ_p , γ_m) が支配的になり直線以上の増加となると考えられる。そのため Townsend の成長式では α は減少したように算出され, d の依存性を考慮した成長式が必要と思われる。今, $200 \leq E/p_0 \leq 300 \text{ V cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ において Fig. 5 の γ_T の値を分圧比に対応する値 (一点鎖線) に補正し Townsend の成長式に代入し α/p_0 の値を算出して Fig. 3 にプロットする。その結果は, α/p_0 の減少量が無くなりスムーズに N_2 単体の値につながる。

Figure 9 電離電流の I_{i+1}/I_i プロット

4. 結 言

N_2 と H_2 混合ガスの電離係数および暗電流中の発光スペクトル強度を測定した。その結果、低 E/p_0 では電離係数 α/p_0 は、下に凸の傾向を示す。この傾向は、田頭らが N_2 と H_2 混合ガス中の電子スオームのボルツマン方程式の結果と一致した。また高 E/p_0 になるにつれ α/p_0 は最大値を持つ傾向を示す。二次電離係数 γ_T は、 k の大きな値まで H_2 形の γ_T を維持する。暗電流中の発光スペクトル強度は、 N_2 に H_2 が少量混ざることで N_2 の 2nd positive band のスペクトルが急激に減少する。高 E/p_0 では、 γ_T のギャップ長 d 依存性を考慮した解析を行わないと α/p_0 の値は N_2 近傍で 10% 以上減少した値となる。最後に本報告に御指導御助言いただきました北海道大学工学部田頭教授に深く謝意を表すとともに快く数値解析データを頂戴した北海道職業訓練短期大学大森先生、京都工芸繊維大学橘先生に感謝いたします。また、測定に御協力いただいた第 18 期生坂東君、第 19 期生佐々木君に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 長谷川他, 昭和 56 年電気学会全国大会講演論文集, 1981
- (2) 長谷川他, 苫小牧高専紀要, 第 21 号, 1986
- (3) M. A. Folkard and S. C. Haydon, J. Phys. B, 6, 214–230, 1973
- (4) D. J. Rose, Phys. Rev., 104, 273–277, 1956
- (5) Tagashira et al, XVII Int. Conf. on PIG 2, 632–4, 1985
- (6) Hasegawa et al, J. Phys. D : Appl. Phys., 18, 1361–70, 1985
- (7) 田頭他, 昭和 61 年応用物理学会全国大会講演論文集, 1986
- (8) Tachibana and Phelps, J. Chem. Phys., 71, 3544–6, 1979
- (9) Shimozuma et al, J. Phys. D : Appl. Phys., 10, 1671–1682, 1977

(昭和 62 年 11 月 30 日受理)

