

卒業研究報告

題 目

一酸化炭素放電管の電流・電圧測定と分光測定

指 導 教 員

八田 章光

報 告 者

平尾 智将

平成 14 年 2 月 5 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次	ページ
第一章序論	2
1.1 研究の背景	2
1.1.1 紫外光源の用途	2
1.1.2 紫外光源の課題	3
1.2 研究の目的	3
第二章原理	4
2.1 気体放電	4
2.2 一酸化炭素の放電	5
第三章実験方法	7
3.1 放電回路	7
3.2 一酸化炭素放電	7
3.3 電流・電圧測定回路	8
3.4 発光分光測定法	8
第四章 一酸化炭素ガスの圧力依存性	10
4.1 圧力の違いによる放電の特徴	10
4.2 200Pa 500Pa の放電電流の時間変化	11
4.3 発光分光測定	13
4.4 放電管の汚れ	15
第五章放電の経時変化	16
5.1 電流・電圧の経時変化	16
5.2 発光分布の経時変化	20
5.3 発光スペクトルの経時変化	24
5.4 放電後の汚れ	24
第六章結論	25
謝辞	26

第一章序論

1.1 研究の背景

一酸化炭素(CO)ガスを用いたマイクロ波プラズマ CVD をすると、オゾン臭が発生し多量の紫外線が放射することが報告されている^[1]。酸素がオゾンに変化するプロセスは 240 nm以下での紫外線領域で起こることが知られている^[1]。そこでこの一酸化炭素ガスを用いた新たな紫外光源への期待が膨らんでいる^[1]。

1.1.1 紫外光源の用途

紫外光は可視光よりも波長が短く大きな電磁波エネルギーを持つという特徴^[2](図 1)を持っている。そして多くの工業用光源として利用されている。

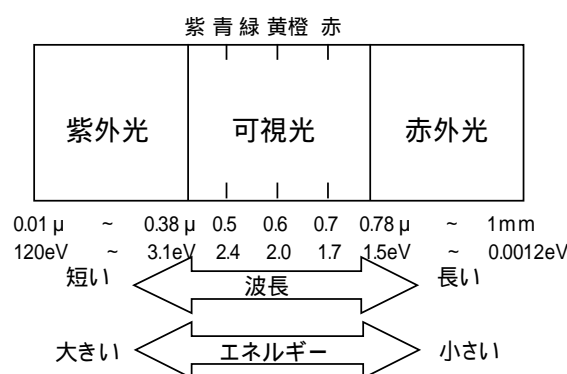


図1 波長領域

近年の半導体チップの高速化・大容量化の進展には目覚ましいものがある。これは、焼き付けパターンの微細化がリソグラフィ技術の進歩により進んだことによる^[1]。焼き付けパターン微細化は主として露光光源の短波長化により達成される^[1]。つまりより半導体チップの集積化が進むと短波長の紫外光が必要となる^[1]。現在では水銀灯の輝線からはじまりエキシマレーザー光へと実用化されている^[1]。一方で紫外光を利用しているのは身近なもので蛍光灯があげられる。蛍光灯は水銀からの紫外光を蛍光体に照射することにより蛍光体にエネルギーを与えて励起し可視光を放射する^[3]ことにより発光する。このように紫外光源をいかしたものは他にもたくさんあげられ今日我々の日常生活にも密着している。以下にその利用例をあげる。

殺菌灯 水銀からの波長 253.7 nm の強い輝線を利用して細胞内のDNAを破壊し殺菌効果を生み出す^[1]。

エキシマランプ 希ガス-希ガス (Xe₂,Ar₂,等) 希ガス-酸素 (ArO XeO 等) 水銀-ハロゲン (HgCl HgBr 等) 多原子 (Kr₂F Xe₂Cl 等) と多数あり、紫外域において最も強力な発光が得られる。主に光化学プロセスに用いられている^[3]。

UVオゾン洗浄 酸素は紫外線を吸収してオゾンを生成しさらに紫外線を吸収すると活性酸素を生成する^[1]。どちらも強力な酸化剤であり紫外線の結合破壊力を利用している^[1]。

その他に、波長が 200 nm 以下の真空紫外光もあるが、主に原子や分子の発光スペクトル吸収スペクトル測定用連続光源として利用されている^[1]。

1.1.2 紫外光源の課題

前述のように用途に応じた紫外光源は今後もますます発展していき活躍する。しかしそのプロセスの低コスト化、付加価値化を目指すために長寿命で低電力でたくさの紫外線がでる発光効率の高い理想的な紫外光源を開発することが課題であり、そしてそれを開発することは非常に意義がある^[1]。

1.2 研究目的

一酸化炭素放電管を用いて一酸化炭素から放つ紫外光を評価し、紫外光源として利用できるかどうか検討する。また一酸化炭素が放電することにより分解され、電極や放電管内壁に炭素皮膜が生じると予想され、その影響についても評価することを目的とする。

参考文献

- [1] 博士論文 住友 卓
- [2] 親切な物理① 正林書院
- [3] はじめてのプラズマ技術 工業調査会

第二章 原理

2.1 気体放電

気体中に電流が流れるためにはイオン・自由電子といった荷電粒子が出現する必要がある。大気中に電極を設置した場合、紫外光による光電子や宇宙線による電離によって生じる電子・イオン対などが荷電粒子となるがその量は非常に少ないので、電極間に少々電圧をかけた程度ではほとんど電流は流れない^[1]。この時流れるのが暗電流である。

電圧を印加された電圧間に存在する荷電粒子は、気体の圧力が低くなると大きな運動エネルギーを持つようになる^[1]。そのような荷電粒子が気体分子に衝突した場合、運動エネルギー分子の励起エネルギーよりも大きい場合、気体分子は励起される^[1]。さらに運動エネルギーが電離エネルギーより大きい場合、気体分子は電離されてイオンと自由電子を生じる^[1]。この時、新たな荷電粒子が生じたことにより暗電流が増加する^[1]。この他にも正イオンが陰極に衝突して2次電子をたたき出したり、励起された分子が基底状態に戻る時に出す光が電極にあたって光電子が生じることによって暗電流は増加する^[1]。

このとき、1個の荷電粒子が発生してから電極に到達して吸収されるまでには平均何個の新たな荷電粒子が生じるかが問題となる^[1]。もし平均個数が1個以下なら常に外部から荷電粒子供給されることが放電を持続させるための条件となる^[1]。このような状態を非自続放電と呼び一般的には放電と呼ばない。平均個数が1個以上になると、外部から荷電粒子を供給されなくとも放電を続けるようになる^[1]。このような状態を自続放電と呼んでいる。

以上のことをふまえて気体放電^[3]は図2のように分類できる^[2]。実験ではグロー放電(glow discharge)とアーク放電(arc discharge)が観測できるので、以下でグロー放電とアーク放電について説明と移行分布^[1]を図3に示す。

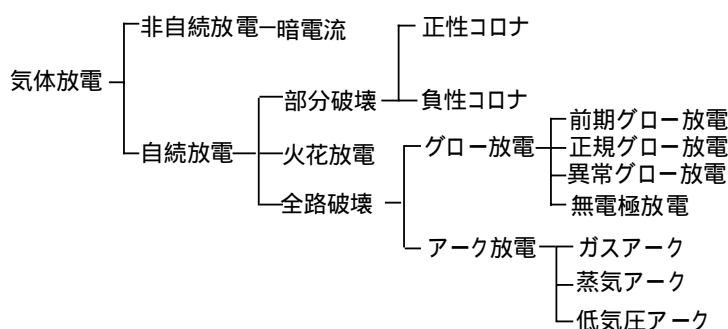


図2 気体放電の種類

グロー放電 身近な例をあげると蛍光灯やネオンサインにみられる。容器内の気体の圧力が $0.1\text{Pa}\sim 1000\text{Pa}$ 、陰極の電流密度が $1\sim 50[\text{mA cm}^{-2}]$ 程度の範囲内で観測される^[1]。

アーク放電 主に金属の溶融や溶接などに利用されている^[1]。また輝度が高く光源にも利用されている。アーク放電は電圧降下、電流密度が増加していき陰極加熱が激しくなり、陰

極からの熱電子放出が頻繁に起こり電流密度が急激に上がり電流も陰極に集まり温度を高める。その結果、放電自身の電流により陰極が加熱され陰極から熱電子放出をおこしアーク放電がおこる^[1]。

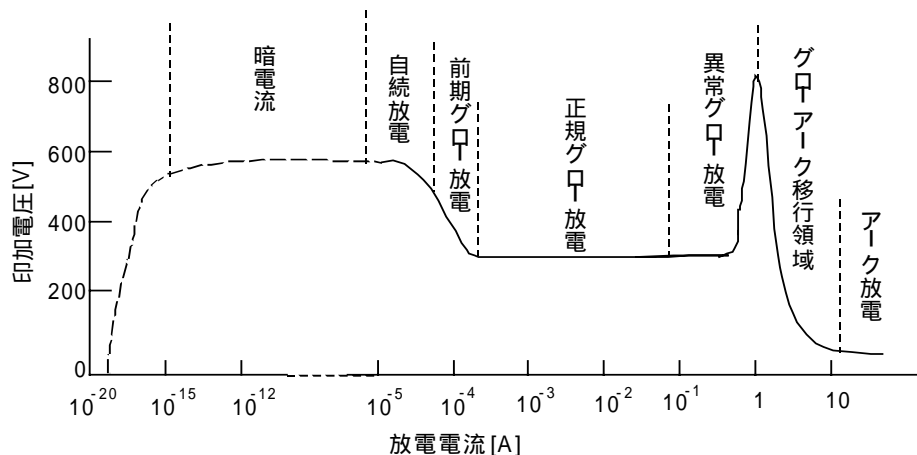


図3 グロー放電からアーク放電の移行分布

2.2 一酸化炭素の放電

一酸化炭素の特徴としては、燃料や物が不完全燃焼するときが発生する物質で人が多量に吸引すると血液中のヘモグロビンと結合し酸素の運搬を妨げ酸欠による頭痛やめまいなどの中毒症状に陥る無色・無臭の気体である。製法としては、ぎ酸に濃硫酸を加え加熱する。 $(\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} \uparrow)$ また還元性がある。

こういった特徴を持つ一酸化炭素は分子性のガスであり放電させると一酸化炭素がプラズマ中で炭素や酸素や二酸化炭素に分解される。それにともない電極や電極付近には炭素膜が堆積し、放電特性が変化する。しかし酸素が発生するため炭素がエッチングされ、炭素膜の生成とエッチングが平衡になる。(図4)

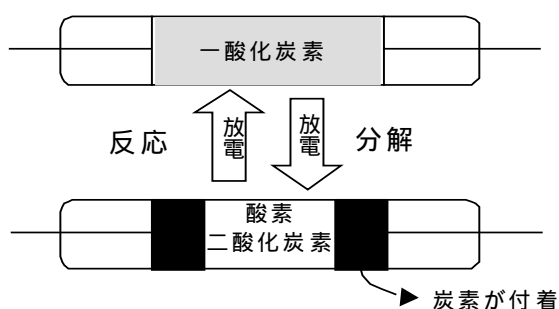


図4 放電管内の分解 結合

参考文献

- [1] はじめてのプラズマ技術 工業調査会
- [2] 真空紫外域のレーザ分光 日本分光学会
- [3] 電離気体論 電気学会

第三章 実験方法

3.1 放電回路

放電に関してスライダック(Max130V 3A) ネオントランス(容量 15kV 20mA) 放電管を固定するクリップ 電流検出抵抗(100Ω)を使用した。

スライダックはINPUT側に電源 100V がつながれており、OUTPUTからネオントランスのINPUT側に接続されている。クリップで固定した放電管にはネオントランスから給電し、ネオントランス出力の片側は接地し電流検出抵抗を介して放電電極に接続されている。もう片側のネオントランス出力高圧側はもう一方の放電管電極に接続されている。(図5)

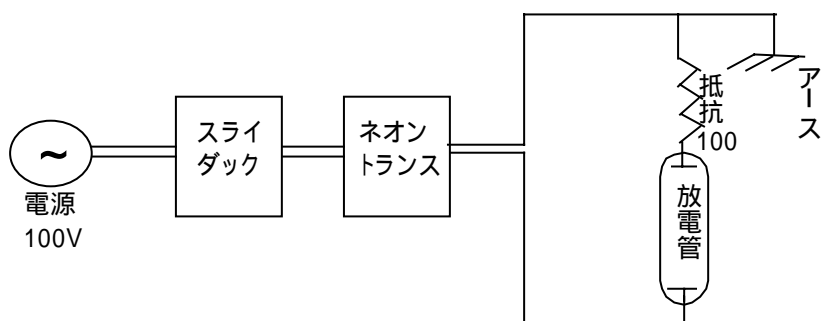


図5 放電回路

3.2 一酸化炭素放電管

一酸化炭素放電管は長さ 180mm 太さ直径 33mm 素材が石英で電極はタングステンでつくられている(ウシオ電機株式会社製)一酸化炭素の封入圧力(100Pa 200Pa 500Pa 1600Pa)の異なる放電管 4 本を使用した。(図6)

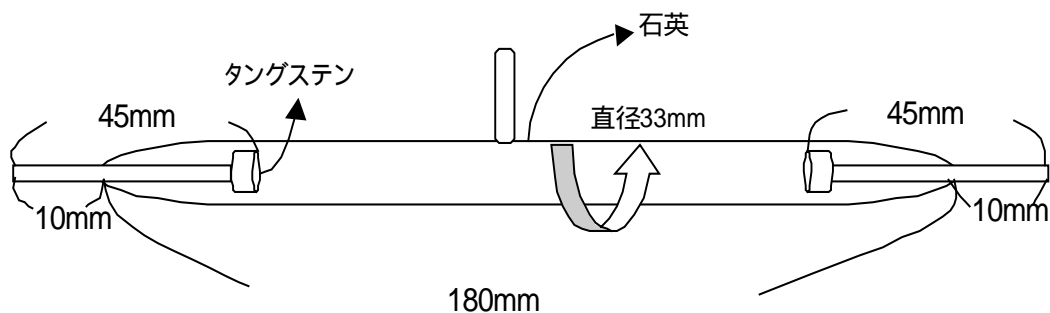


図6 放電管の大きさ・太さ・素材

3.3 電流・電圧測定回路

電流・電圧測定に関しては放電回路(図 6)に岩崎通信株式会社製のオシロスコープ(wave runner)を接続し ch1 には 6kV の高圧プローブにて放電管の出力電圧を、ch2 には電流検出抵抗(100Ω)抗両端電圧をプローブにて測定し、放電電流を測定した。しかし 100Pa の放電管を用いて回路がうまく接続されているかどうか試験的に放電をしているうちに高圧プローブが破損してしまい放電管の出力電圧を測定することができなくなってしまった。くわしくは四章で述べる。

改善後オシロスコープと同社製の高圧分圧器(15kV400:1)を用いて ch1 に電圧を ch2 には電流検出抵抗抗両端電圧をプローブにて測定し、放電電流を測定した。(図 7)詳しくは第五章で述べる。

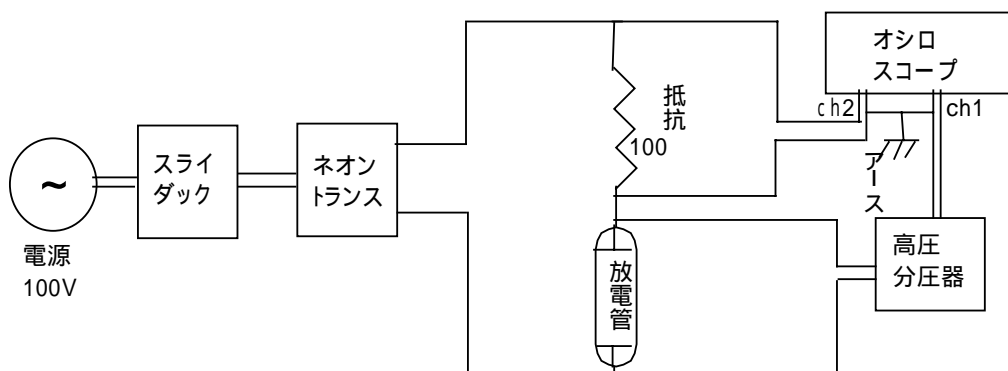


図 7 電流・電圧測定回路

3.4 発光分光測定法

モノクロメータには島津製作所製 SPG-100G を使用した。これにフォトマル(PMT:photomultiplier)として同社製 AT-100PM を、波長駆動装置に同社製 AT-100MD を組み合わせて使用した。フォトマルには電源(PH-7A)から-0.95kV 程度の電圧を供給し出力信号電圧をデジタルマルチメータ(sanwa PC500)にてデジタル化し、RS232 を経由してパソコンにデータを取り込んだ。分光を測定する際には室内の蛍光灯などの雑音を遮断するために一酸化炭素放電管と分光器に箱をかぶせた。また焦点距離を合わせ放電管と分光器を固定し測定を行った。(図 8)

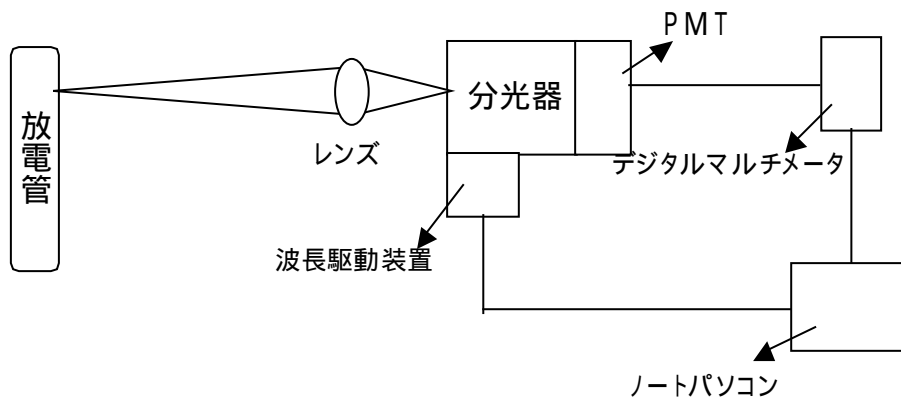


図 8 発光分光測定法の構成図

第四章 一酸化炭素ガスの圧力依存性

第四章では、100Pa 200Pa 500Pa 1600Pa の放電の様子と放電後の放電管の汚れを調べた。第三章の 3.3 電流・電圧測定回路で述べたように 100Pa の放電管を試験的に放電させたときに高圧プローブが破損してしまい放電電圧が測れなくなったため放電電流のみの測定になった。

4.1 圧力の違いによる放電の特徴

低ガス圧の場合 100Pa 200Pa の放電プラズマの発光は電極近傍に形成され放電管中央部にはうすく発光が観測された。また電圧を上げてても放電は電極近傍に濃く形成されるだけで中央部はほとんどかわらなかつた。また 500Pa も同様なことがいえるが放電管中央部には 100Pa 200Pa の時よりも明るい発光が観測された。次に 1600Pa と高ガス圧になってくると放電は細いアーク状になりゆらゆらと揺れていた。以下に 100Pa 200Pa 500Pa 1600Pa の放電写真を図 9, 図 10, 図 11, 図 12 に示す。



図 9 100Pa

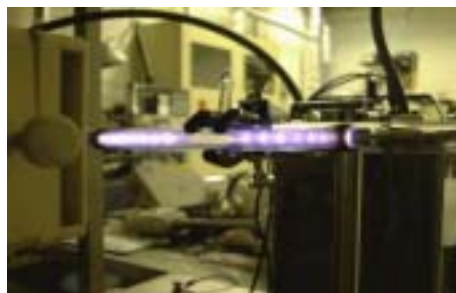


図 11 200Pa

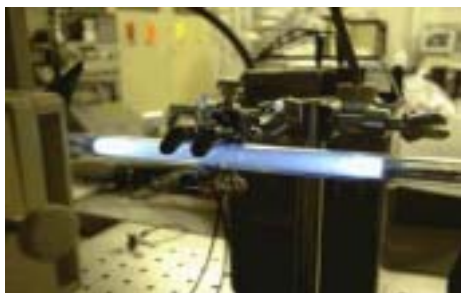


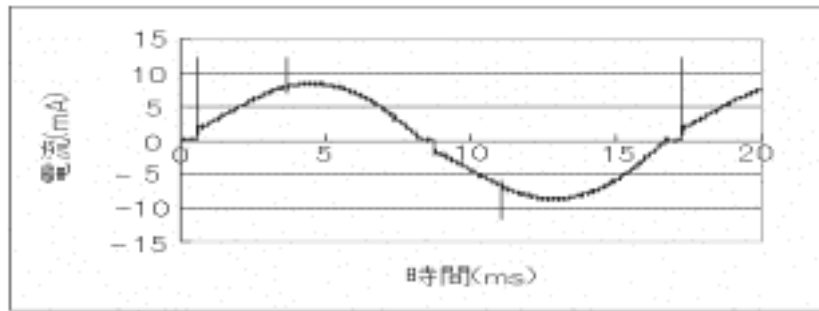
図 10 500Pa



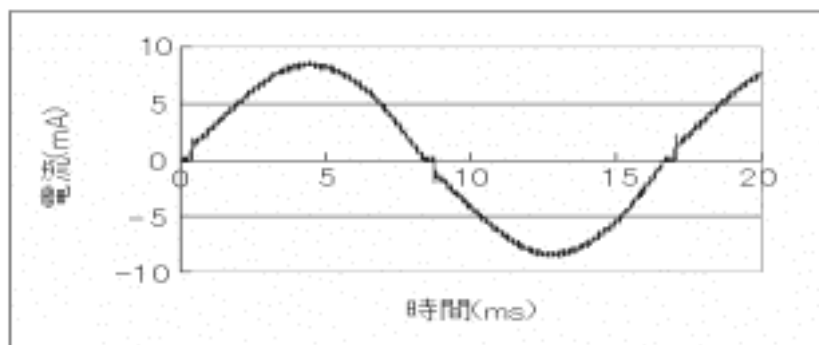
図 12 1600Pa

4.2 放電電流の測定

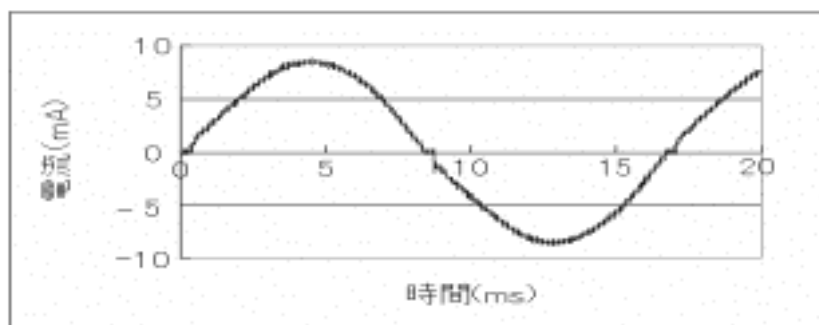
スライダックの OUTPUT にデジタルマルチメータを接続しネオントランスの 1 次側電圧を 30V で一定とし 200Pa、500Pa の放電管を放電させた。この時の放電電流の時間変化(10 分後 30 分後 60 分後)を図 13, 図 14 に示す。



10 分後

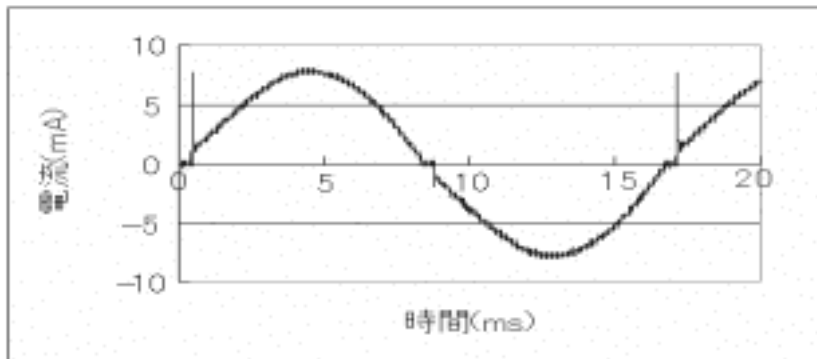


30 分後

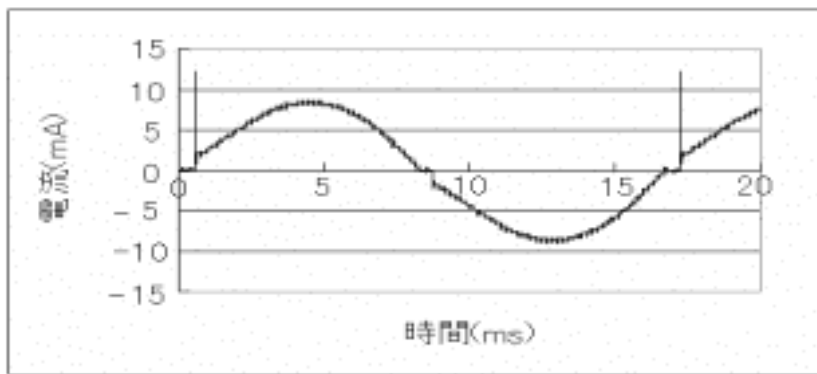


60 分後

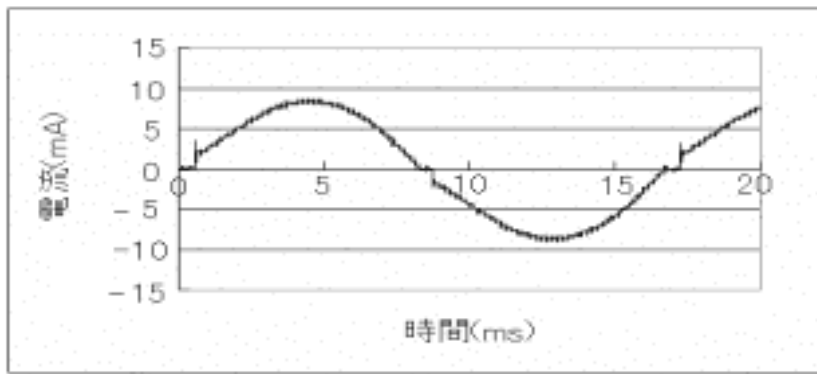
図 13 200Pa の放電電流の時間変化



10分後



30分後



60分後

図 14 500Pa の放電電流の時間変化

2つのグラフを見比べてみると、両方の10分後のグラフにはやや高いピークが観測されている。また30分後60分後にはそのピークは次第になくなり安定してきているのがわかる。この10分後のグラフで観測されたピークの原因を考えた。その結果、回路内のどこかでコンデンサー的な役割をしている箇所があり周期的に電気を流しているか、放電管内の炭素の挙動が安定していないかということが考えられた。またこのピークにより高圧プローブが破損したと思われる。

4.3 発光分光測定

放電開始後、約 10 分後の 200Pa 500Pa の放電管の分光測定結果を図 15, 図 18 に示す。またその時、観測された一酸化炭素の発光の波長表^[1]とその他の発光の波長^[1]を図 16, 図 17, 図 19, 図 20 に示す。

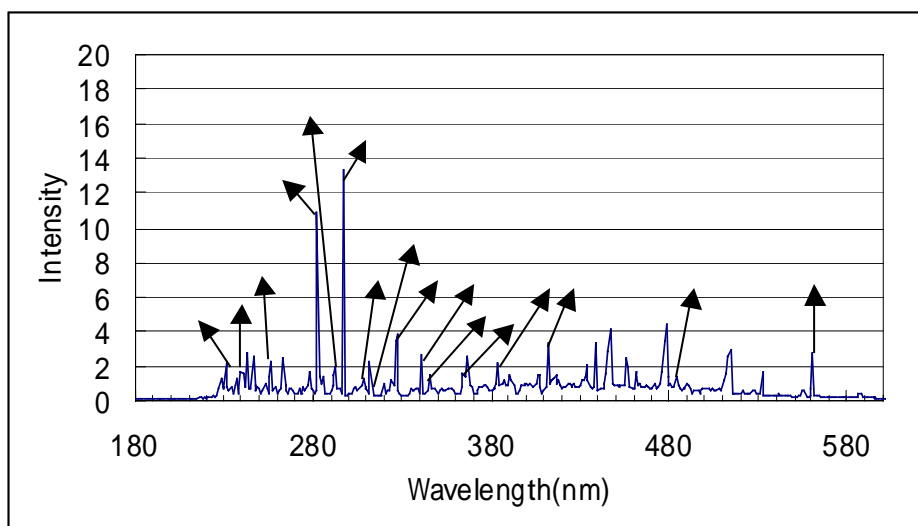


図 15 200Pa分光測定

No	Wavelength(nm)	Remark	No	Wavelength(nm)	Remark
1	232.00	$C^2\Delta - A^2\Pi$	9	330.57	3rd Pos.
2	240.00	$C^2\Delta - A^2\Pi$	10	341.92	5B
3	256.95	$B^1\Sigma - A^1\Sigma$	11	349.33	3rd Pos.
4	283.31	3rd Pos.	12	361.27	5B
5	293.00	5B	13	382.51	5B
6	297.74	3rd Pos.	14	412.36	$B^1\Sigma - A^1\Pi$
7	307.99	5B	15	483.53	$B^1\Sigma - A^1\Pi$
8	313.44	3rd Pos.	16	561.02	$B^1\Sigma - A^1\Pi$

図 16 200Pa の一酸化炭素分子の発光波長

Wavelength(nm)	Remark	Wavelength(nm)	Remark
242.9	O ₂ A ³ Σ _u -X ³ Σ _g	479.8	CO ₂ B ₂ -X ³ Σ ⁺
246.32	O ₂ A ³ Σ _u -X ³ Σ _g	512.9	CO ₂ B ₂ -X ³ Σ ⁺
277.21	C ₂ B ³ Π _g -X ³ Π _u	559.75	O ₂ b ⁴ Σ _g -a ⁴ Π _u
363.3	O ₂ A ³ Σ _u -X ³ Σ _g		
413.5	O ₂ C ³ Δ _u -a ¹ Δ _g		

図 17 200Pa のその他の発光分子

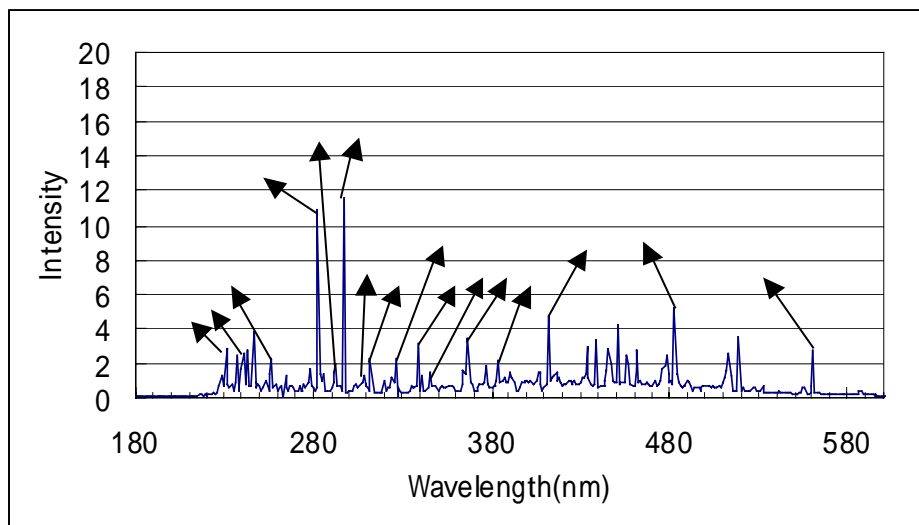


図 18 500Pa分光測定

No	Wavelength(nm)	Remark	No	Wavelength(nm)	Remark
1	232.00	C ² Δ-A ² Π	9	330.57	3rd Pos.
2	240.00	C ² Δ-A ² Π	10	341.92	5B
3	256.95	B ¹ Σ-A ¹ Σ	11	349.33	3rd Pos.
4	283.31	3rd Pos.	12	361.27	5B
5	293.00	5B	13	382.51	5B
6	297.74	3rd Pos.	14	412.36	B ¹ Σ-A ¹ Π
7	307.99	5B	15	483.53	B ¹ Σ-A ¹ Π
8	313.44	3rd Pos.	16	561.02	B ¹ Σ-A ¹ Π

図 19 500Pa の一酸化炭素分子の発光波長

Wavelength(nm)	Remark	Wavelength(nm)	Remark
248.89	$O_2 A^3 \Sigma_u^- - X^3 \Sigma_g$	479.8	$CO_2 B_2 - X^3 \Sigma^+$
277.21	$C_2 B^3 \Pi_g - X^3 \Pi_u$	503.51	$O_2 A^2 \Pi_u - X^2 \Pi_g$
279.4	$O_2 A^3 \Sigma_u^- - X^3 \Sigma_g$		
363.3	$O_2 A^3 \Sigma_u^- - X^3 \Sigma_g$		
413.5	$O_2 C^3 \Delta_u - a^1 \Delta_g$		

図 20 500Pa のその他の分子発光

200Pa と 500Pa の一酸化炭素分子の発光波長を見ると、約 280nm~380nm の間に 3rd positive と呼ばれるバンド発光と 5B と呼ばれるバンド発光が見られる。また一酸化炭素分子の発光の他に酸素分子や炭素分子、二酸化炭素分子の発光が見られる。これは放電することにより一酸化炭素ガスが分解されているためである。

4.3 放電の汚れ

200Pa 500Pa の一時間放電させた後の放電管の写真を図 21, 図 22 に示す。

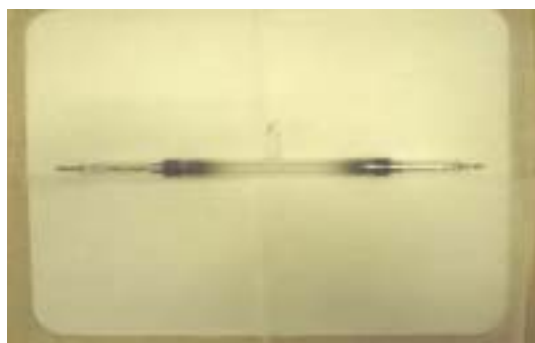


図 21 200Pa 放電後

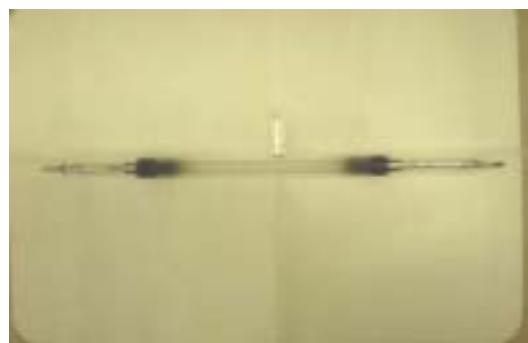


図 22 500Pa 放電後

写真で示すようにどちらの放電管も電極近傍に炭素が付着しているのがわかる。その後また放電させるとおよそ 6 時間発光して放電が消えた。炭素が放電管内に付着することにより発光特性が大きく変化すると思われる。第五章では新たな 200Pa の放電管を用いて電流・電圧測定、発光分光測定を行い放電の移り変わりを観測した。

参考文献

[1] The Identification Of Molecular Spectra

第五章 放電の経時変化

はじめに

新たな 200Pa の放電管を用いて電流・電圧、放電の分布、発光分光^[1]の経時変化を観測した。

5.1 電流・電圧の経時変化

第四章の放電電流の経時変化を基に新たな 200Pa の放電管を使って放電開始直後から放電特性が安定するまでの約 60 分までの時間変化による電流・電圧測定結果を図 23, 図 24, 図 25, 図 26, 図 27, 図 28, 図 29 に示す。

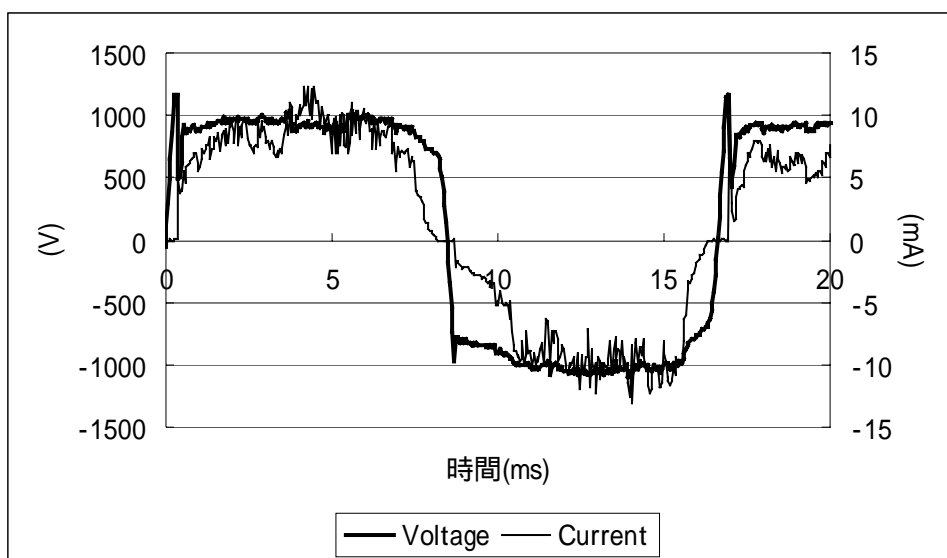


図 23 放電直後

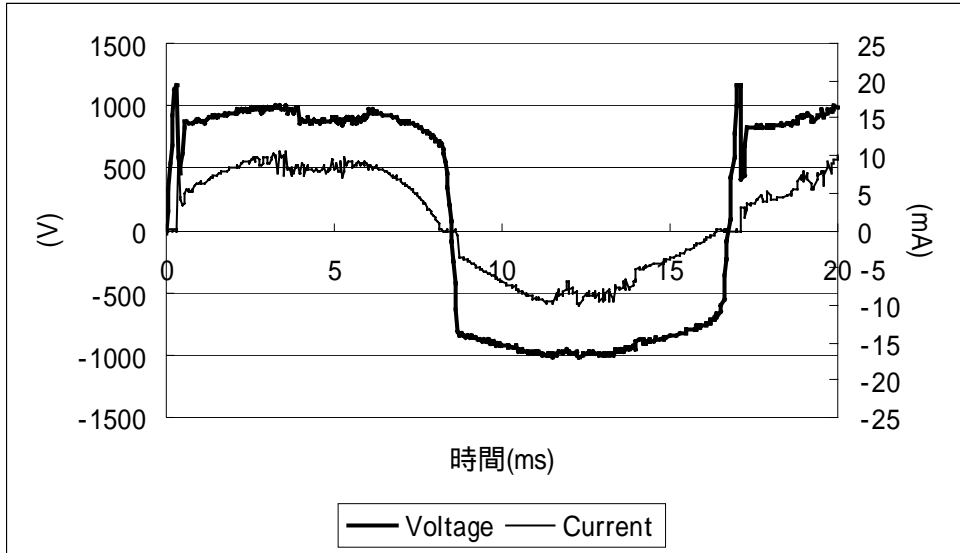


図 24 放電 5分後

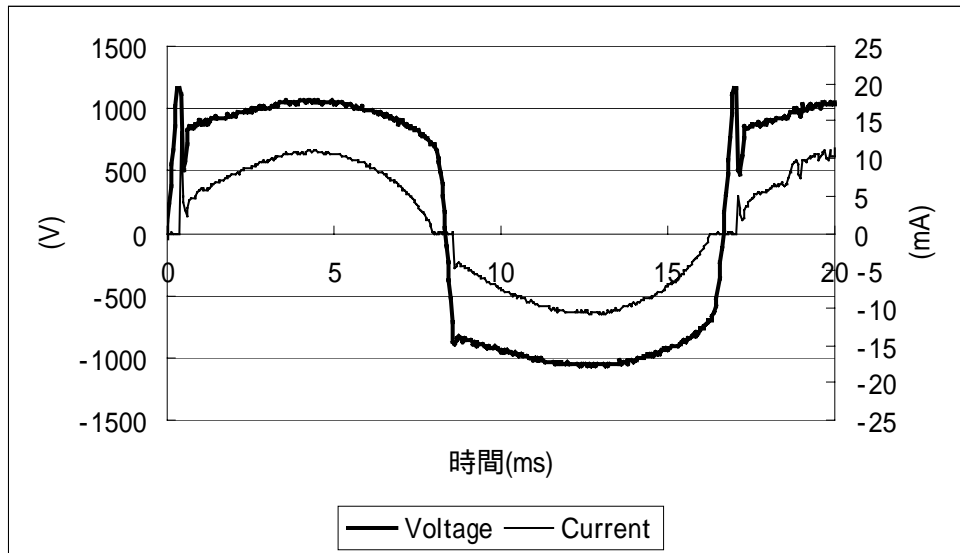


図 25 放電 10分後

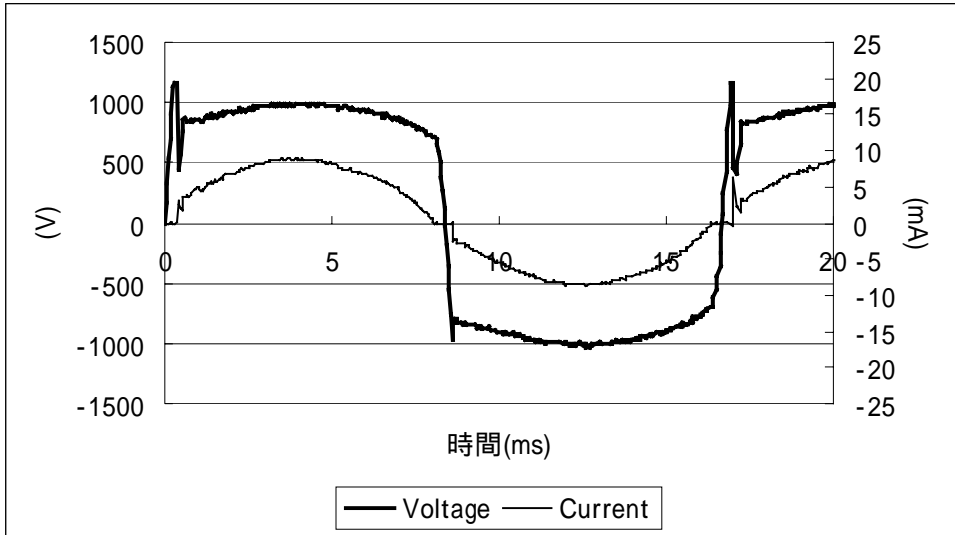


図 26 放電20分後

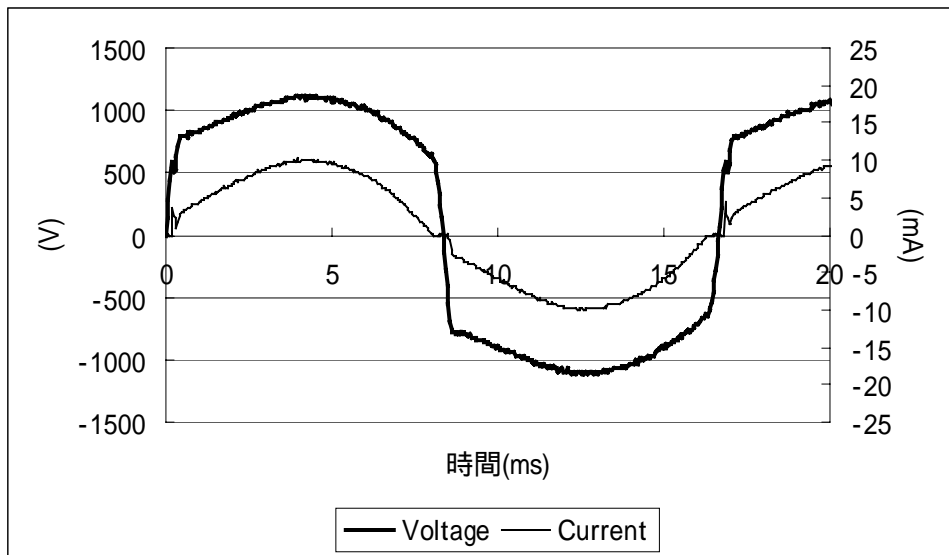


図 27 放電 30分後

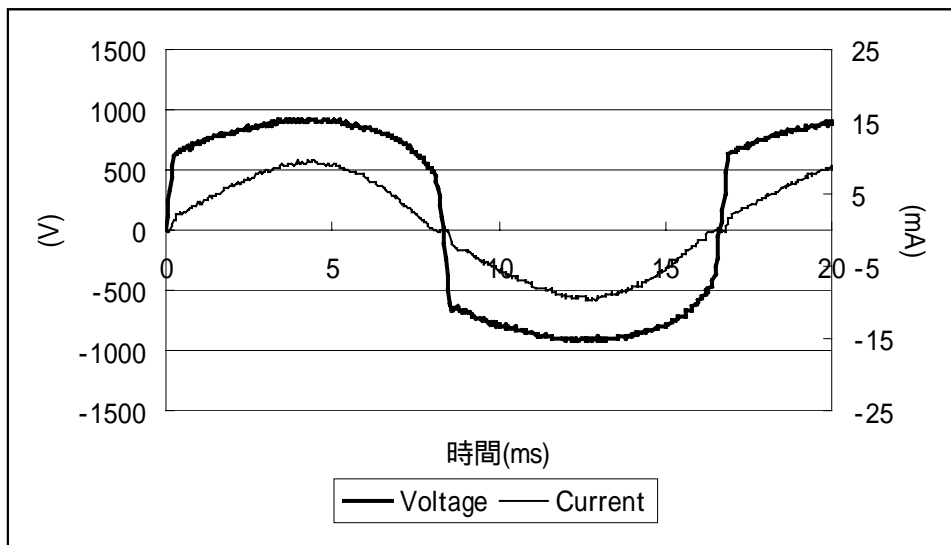


図 28 40分後

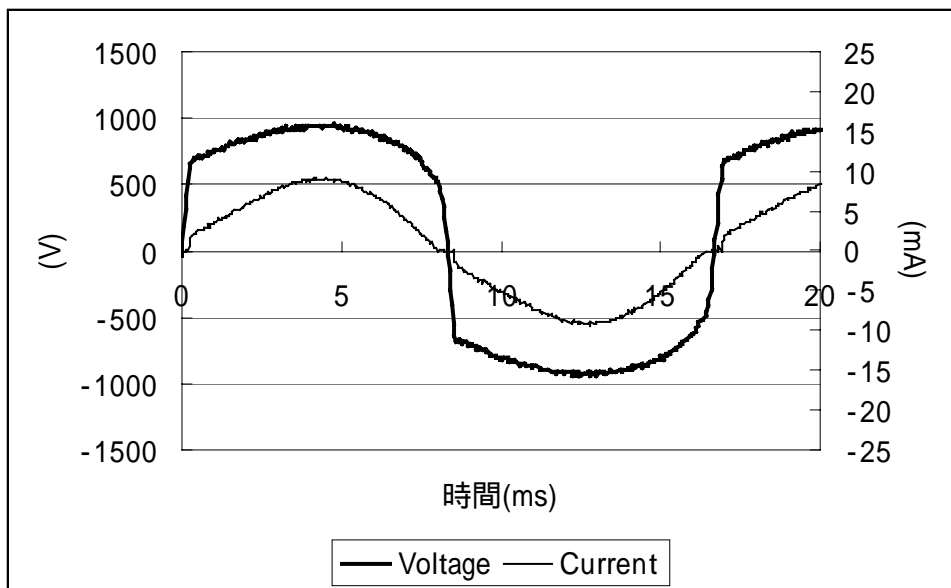


図 29 50分後

グラフを見ると放電開始後から 30 分後までの放電特性は大きく異なっていることがわかる。また 30 分後 40 分後 50 分後の放電特性はほとんど変化していないことが確認できる。第四章でも述べたがこれは放電管内の炭素挙動が安定したと考えられる。

5.2 発光分布の経時変化

時間ごとの放電の発光分布を図 30, 図 31, 図 32, 図 33, 図 34, 図 35 に示す



図 30 放電直後



図 33 放電 30 分後



図 31 放電 10 分後



図 34 放電 40 分後



図 32 放電 20 分後



図 35 放電 50 分後

放電はグロー放電で電極に濃く形成され、目視では放電開始直後の放電色はやや青っぽく見え 10 分以降はだんだんと紫色に変化していった。また時間が立つにつれて電極付近に炭素が堆積していつていることがわかる。

5.3 発光スペクトルの経時変化

発光スペクトル(180nm~600nm)の経時変化^[1]を図 36, 図 37, 図 38, 図 39, 図 40, 図 41 示す。

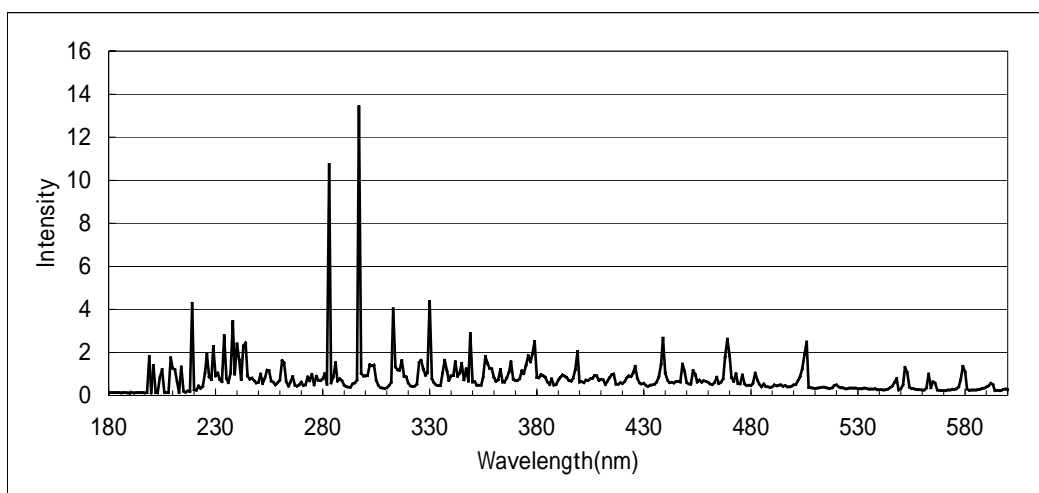


図 36 分光 5 分後

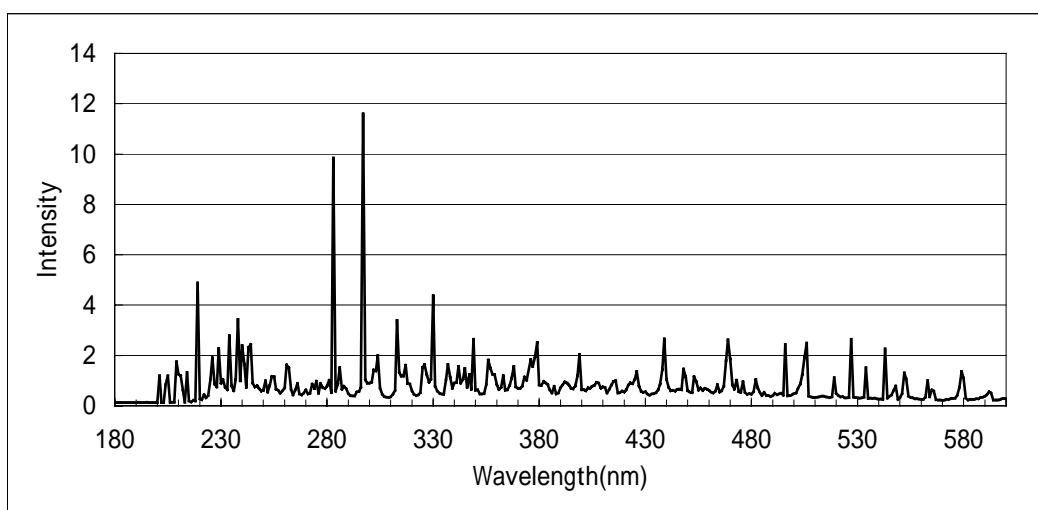


図 37 分光 10 分後

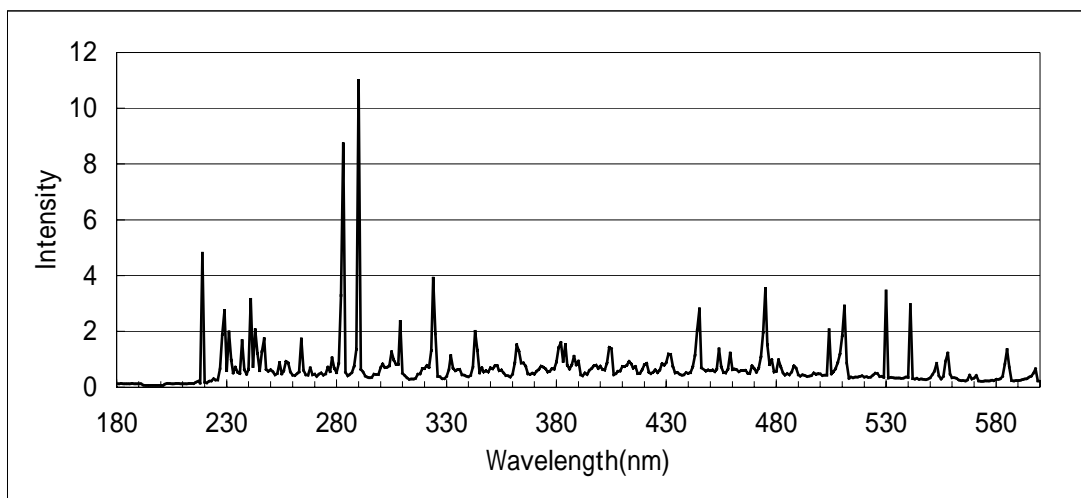


図 38 分光 20 分後

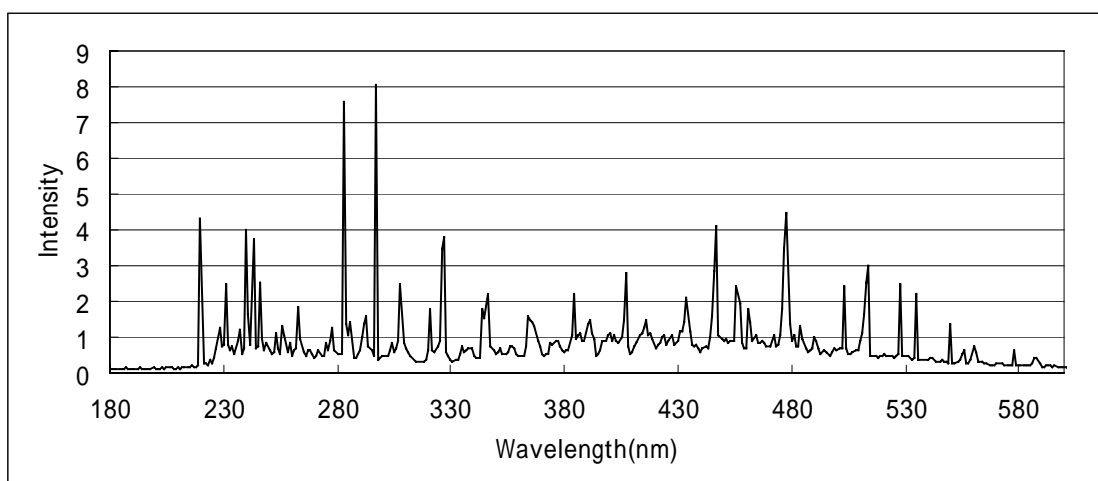


図 39 分光 30 分後

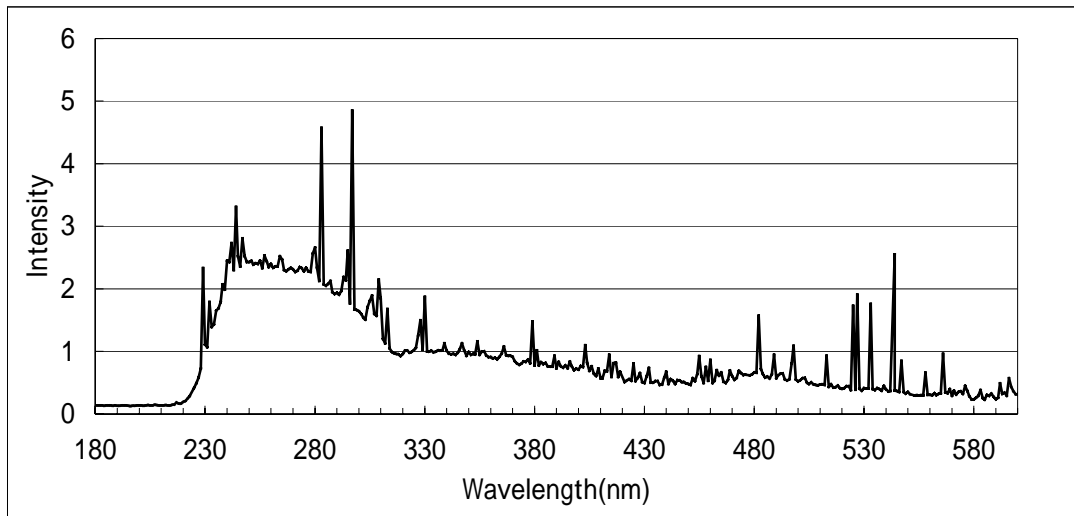


図 40 分光 40 分後

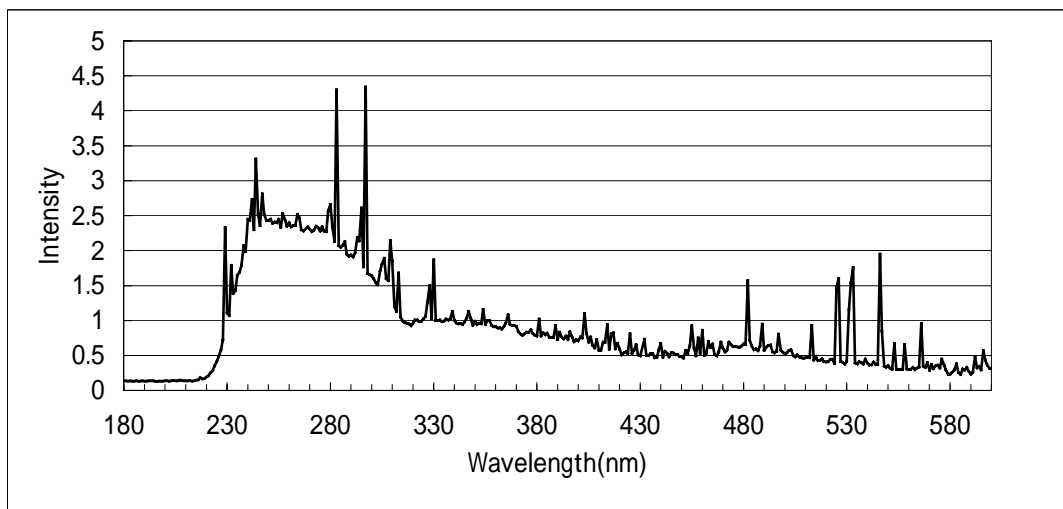


図 41 分光 50 分後

図 36 から図 39 にかけて見ると 200nm から 250nm にかけてたくさんの分子スペクトルが出ているのが確認できる。特に 219nm には CO^+ 分子の First Negative System $\text{B}^2\Sigma-X^2\Sigma$ の発光が確認できた。その他に 202nm から 210nm 付近には O_2 分子の Schumann-Runge System $\text{B}^3\Sigma_u-X^3\Sigma_g$ の発光が見られる。280nm から 350nm の間に 3rd positive、307nm 324nm 341nm には 5B バンドの CO 分子の発光が確認できた。また 283nm 297nm には強い紫外線輝線スペクトルが確認できる。しかしそれらの輝線は時間がたつにつれ次第に弱くなっていることがグラフから確認できる。また時間がたつにつれて特に図 40, 図 41 には 500nm か

ら 580nm の間には 512nm 531nm に CO₂ 分子の Carbon Monoxide Flame Bands ${}^1B_2 - X^1\Sigma^+$ の発光が 549nm 567nm には O₂⁺ 分子の Hopfield System $c^4\Sigma_u^- - b^4\Sigma_g^-$ の発光が確認できた。その他に 554nm 558nm に C₂ 分子の Swan System など多くの酸素分子 炭素分子 二酸化炭素のスペクトルが時間がたつにつれて出てきている。

5.4 放電後の汚れ

放電後の放電管の写真を図 42 に示す。



図 42 放電管の汚れ

第四章に載せた放電管写真と同様に電極付近に汚れが目立つ。

まとめ

一酸化炭素ガス放電の電流・電圧測定、放電の移行、発光分光測定の経時変化を見てきた。放電管壁や電極に炭素が堆積するなどにより放電特性は時間とともに変化した。約 30 分後には安定になった。また発光分光測定では、時間がたつにつれて放電管壁に炭素が堆積するにしたがい一酸化炭素分子の発光スペクトルが弱くなり酸素分子・炭素分子・二酸化炭素分子の発光スペクトルが確認できた。

参考文献

[1] The Identification Of Molecular Spectra

第六章 結論

- 100Pa 200Pa というような低ガス圧の場合放電は電極付近に濃く形成され中央部にはほとんど見られなかった。500Pa も 100Pa 200Pa と同じような放電が確認された。また放電管の中央部でも少しだが放電が確認できた。1600Pa ではアーク状の放電が確認できた。
- 一酸化炭素の分解により電極、放電管内壁に炭素が堆積するが、放電開始後約 30 分程度で放電特性は安定した。
- 一酸化炭素は放電すると 酸素 二酸化炭素 炭素に分解され時間がたつにつれそのスペクトルが確認されるようになった。
- 放電を開始してから 50 分後には約 380nm までの紫外光領域内の CO 分子による数本の強い紫外線輝線スペクトルは小さくなった。
- この一酸化炭素放電管を紫外光源として使うには効率が悪い。

謝辞

本研究を進めるにたり、終始懇切なるご指導、ご鞭撻いただいた八田章光助教授、住友卓氏(現ウシオ電機株式会社)に心から感謝いたします。

本研究の多くの部分で手伝っていただいた大橋氏、澤田氏、吉村氏、富士氏に心から感謝いたします。