

Rep.Fac.Sci.Engrg
Saga Univ.
31-2(2002)

Report of the Faculty of Science and Engineering
Saga University, Vol.31, No.2, 2002

低圧グロープラズマによるガス処理

井口 直樹・甲斐 智之・林 信哉・猪原 哲・山部 長兵衛

Gas Treatment Using Low Pressure Glow Plasma.

By

Naoki INOKUCHI, Tomoyuki KAI, Nobuya HAYASHI, Satoshi IHARA
and Chobei YAMABE

Abstract: DC low pressure glow discharge plasma was adopted for the treatment of greenhouse gases. Decomposition rate of CF_4 as the greenhouse gas was achieved to be 74.5 %. Decomposition characteristics of CO_2 and CF_4 plasma was investigated using light emission spectra. By-products generated by the CO_2 and CF_4 decomposition was controlled by the discharge parameters.

Key words : Low pressure plasma, CO_2 , CF_4 , Light emission spectra, FTIR, Byproducts

1. はじめに

近年、二酸化炭素やフルオロカーボンなどの温室効果ガスによる地球温暖化が急速に進んでいる。特に、半導体製造過程においてエッチングやクリーニングに使用されている CF_4 は地球温暖化係数が二酸化炭素を 1 とした場合 6500 と非常に高く、また、大気中での寿命も 50000 年と長いために少量でも大きな地球温暖化効果がある。従来の処理技術には、「燃焼・熱分解法」「触媒分解法」「化学分解法」などが用いられているが、これらの化学的処理法よりも高効率な処理が必要とされている。本実験では低圧下におけるグロー放電を用いた CO_2 と CF_4 の分解を試みた。

2. 実験装置および実験方法

実験装置の概略図を図 1 に、また、放電チャンバーの外観図を図 2 に示す。まず放電チャンバー内の圧力を真空ポンプを使い低圧 ($\sim 0.1\text{Pa}$) にする。放電チャンバー内の圧力は圧力計 (Pirani gauge) を用い測る。圧力を低下させた後にガスを封入し 3Pa で実験を行った。今回の実験では対象ガスに CO_2 と CF_4 を用い分解を試みた。また、希釈ガスには Ar を用いた。チャンバー内のフィラメントに電流を流し加熱すると、熱電子が放出される。

熱電子と中性粒子との衝突によりグロープラズマ

が発生する。放電の様子を図 3 に示す。本装置では電子温度を高く保つため、閉じ込め用磁場は設置していない。本実験では、フォトマルチチャンネルアナライザー (PMA) による発光スペクトルとフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) による吸光度を測定し、分解率、副生成物の解明を行った。

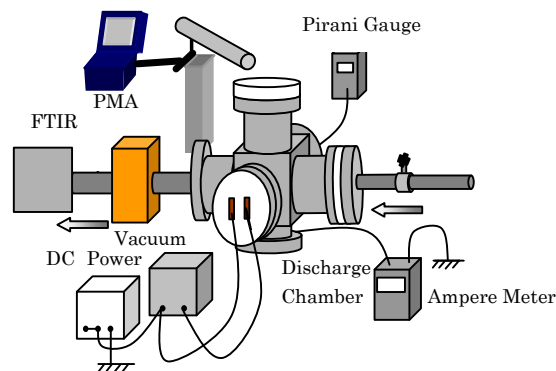


Fig1. Schematic diagram of experimental apparatus

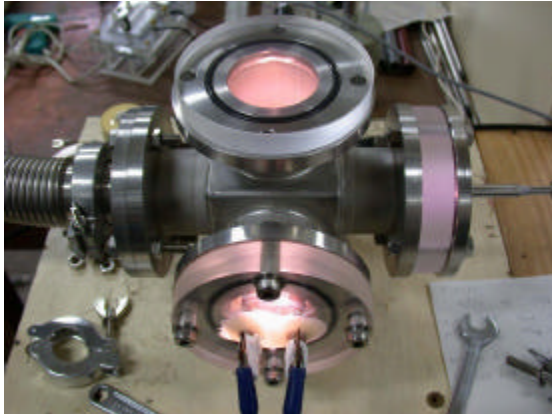


Fig.2 Photograph of discharge chamber

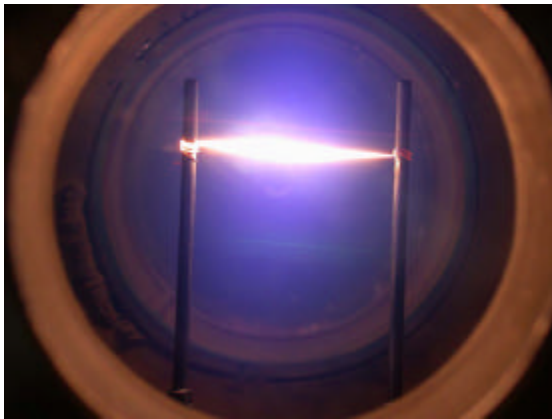


Fig. 3 Photograph of glow plasma

放電用のフィラメントとしてトリエテッドタングステンワイヤ(トリウム 2% : 線径 0.23mm)を用いた。PMA による発光分光測定は図 2 の放電チャンパー上部の石英ガラスを通して行った。PMA の特性上フィラメントの発光の波形も測定してしまうために、実験ではフィラメント光のみの波形も計測し、実験結果との差をとり、それぞれのプラズマによる発光のみの値になるよう補正した。

3. 実験結果

a) 発光分光法

発光分光法により測定した N_2 (100%) プラズマの発光スペクトルを図 4 に、 CO_2 (100%) プラズマの発光スペクトルを図 5 に示す。この 2 つのスペクトルを比較すると、波長が 315nm, 337nm, 357nm, 391nm 付近で同じピークが見られた。おそらく、多少の大気リークのために CO_2 プラズマのスペク

トルにも大気中の N_2 によるスペクトルが現れたと思われる。

次に、 CF_4 (100%) プラズマの発光スペクトルを図 6 に示す。図 5 と図 6 を見ると、波長 282nm, 288nm, 312nm, 328nm, 336nm 付近で同じような離散的なピークが見られた。このピークはカーボンクラスタによる発光によるものと考えられる。219nm, 230nm 付近のピークおよび、矢印で示す 327nm, 370nm のピークは、未だどのような原子による発光スペクトルかは同定できていない。しかし、図 5、図 6 いずれのスペクトルで共通のピークであることから、おそらく、 CO_2 、 CF_4 が分解することにより発生したカーボン関係のピークではないかと思われる。このことより放電領域で対象ガスの CO_2 、 CF_4 が分解されていると推測される。

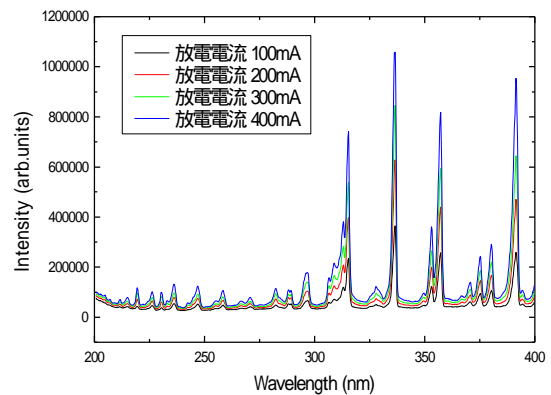


Fig.4 Light emission spectra of N_2 plasma.

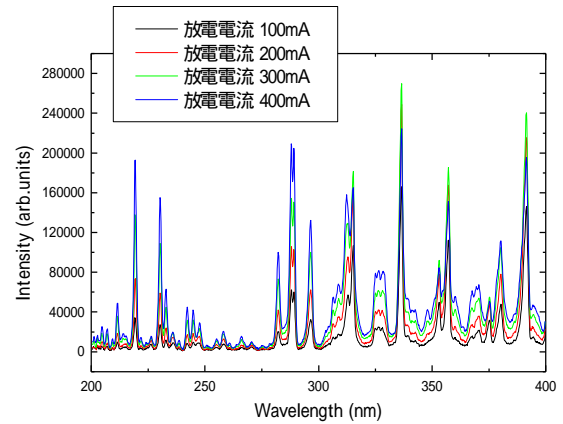


Fig.5 Light emission spectra of CO_2 plasma.

低圧グロープラズマによるガス処理

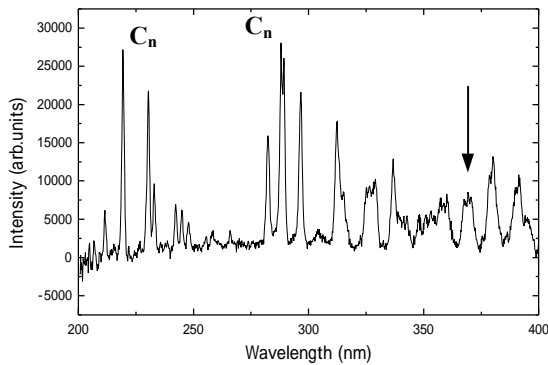


Fig.6 Light emission spectrum of CF₄ plasma.

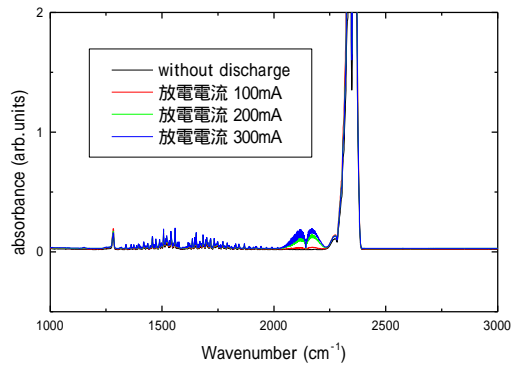


Fig.7 Absorption spectra of CO₂ / Ar plasma

(b) フーリエ変換赤外分光法

FTIR による測定は真空ポンプの排気口から排出される、処理後のガスを封入して行った。Ar 希釈の CO₂ の波形を図 7 に示す。図 7 の波形を見ると、波数 2350cm⁻¹ 付近に CO₂ とと思われるピークが存在することが分かる。この波形からは測定器の特性上、ピークはオーバーレンジとなるために、直接分解率を求めることは難しい。しかし、波数が 2020 ~ 2220cm⁻¹ 付近にもピークが現れていることが分かる。この付近の拡大図を図 8 に示す。このピークは CO によるものである。本実験では、放電パラメータの制御は放電電流を変化させて行った。図 8 を見るとプラズマが発生していない時は何の波形も観測できなかった。しかし、放電電流を 100mA, 200mA, 300mA と増加させるのに伴って CO の吸光度も増加しているところから、放電チャンパー内で対象ガスである CO₂ は分解されていることが分かった。また、CO が増加していることから、放電電流値の増加とともに CO₂ の分解率が増加していると考えられる。従って放電電流を増加させること、つまり電子密度の増加が、分解率の向上につながるということが分かった。

図 9 は、FTIR により CF₄ /Ar プラズマの吸光度の時間変化を測定した結果である。これは、放電開始前および放電開始後 30 分後、60 分後、90 分後の波形である。次に、CF₄ のピークと副生成物のピークの拡大図をそれぞれ図 10、図 11 に示す。図 10 より、放電時間が長くなるにつれて、CF₄ の分解率が 39.5% 61.5% 74.5% と増加していることが分かった。また、図 11 を見ると、副生成物である CO と CO₂ の吸光度も増加していることから、対象ガスの CF₄ は分解されていると考えられる。

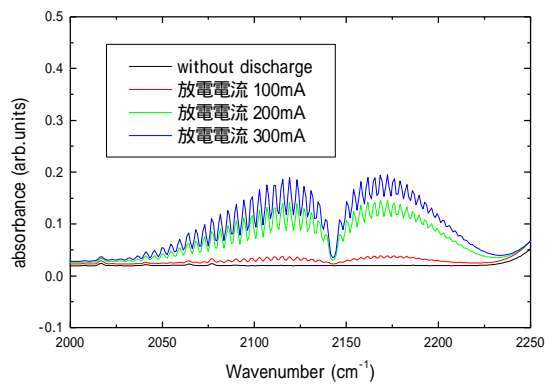


Fig.8 Absorption spectra of by-products

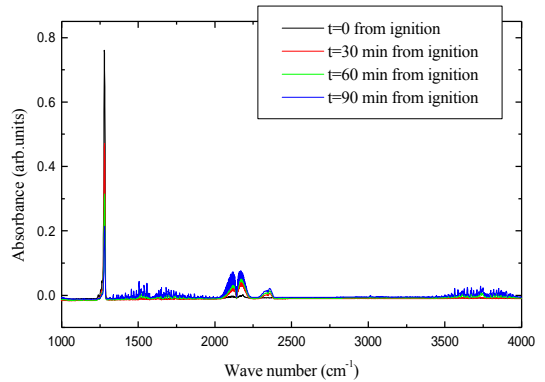


Fig.9 Temporal evolution of Absorption spectra of CF₄ /Ar plasma

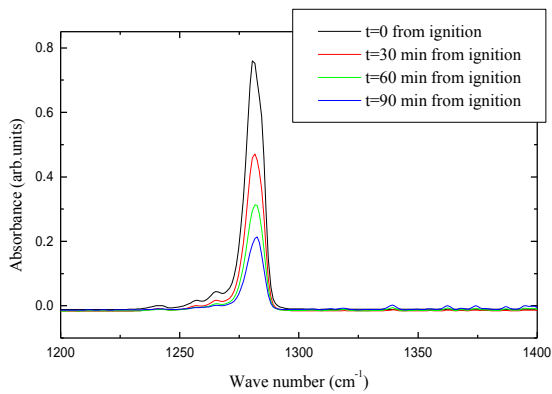


Fig.10 Temporal evolution of FTIR spectra around the CF₄ peak

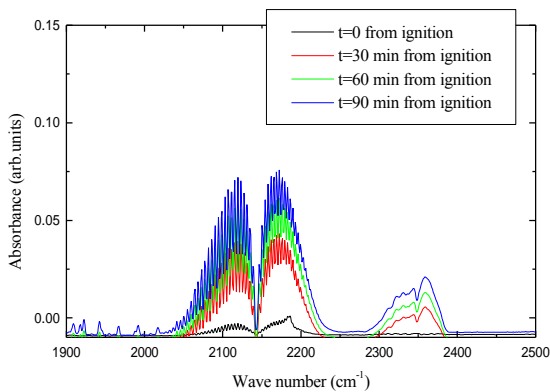


Fig.11 Temporal evolution of FTIR spectra around the CO and CO₂ peak

4. またCF₄においては放電時間が30分、60分、90分と長くなるにつれて、分解率も39.5%、61.5%、74.5%と増加していることが分かった。また、副生成物であるCO、CO₂もそれに伴い増加しているためにCF₄は分解されていることが分かった。

参考文献

1. 田隈三生 FT-IRの基礎と実際 (1994.3)
2. 武田進 気体放電の基礎-改訂版- (1990.1)
3. 若林知成、百瀬孝昌 (京都大学・大学院理学研究科) フラーレン生成に關する炭素クラスターの分光研究 科研費特定領域研究 (A) フラーレン・ナノチューブネットワーク Vol2, No.2 (2000) pp.31-32

4. まとめ

本実験では低圧下におけるグロー放電により、温室効果ガスであるCO₂とCF₄の分解を試みた。

1. 発光分光測定は、どちらの波形においてもカーボンクラスターとみられる発光が確認できた。このことより、対象ガスは分解されていることが分かった。
2. フーリエ変換赤外分光法では、直接的な分解率をもとめることはできなかったが、副生成物であるCOが確認できたため、対象ガスであるCO₂は分解されていると考えられる。
3. CO₂の分解率は放電電流(電子密度)と比例関係にあることが分かった。