

セラミックウィスカーを励起源とする マイクロ波誘起常圧 Ar プラズマの発生と制御

清水 康博* · 山本 康正**
高尾 雄二*** · 江頭 誠*

Generation and Control of Microwave-Induced Ar Plasma Triggered by Ceramic Whiskers under Atmospheric Pressure

by

Yasuhiro SHIMIZU*, Yasumasa YAMAMOTO**
Yuji TAKAO*** and Makoto EGASHIRA*

Microwave-induced plasma discharge behavior of doped and undoped SiC, In₂O₃ and SnO₂ whiskers has been investigated in different flowing gases under an atmospheric pressure. The whiskers exhibiting high electrical conductivity at a level of 10² – 10³ S cm⁻¹ were brought to a red heat and emitted a strong light upon microwave irradiation in air flowing, and the light was confirmed as N₂ plasma by spectral analysis. In Ar flowing, however, a strong, long and narrow bluish white light was triggered by these whiskers upon microwave irradiation, and then the light was confirmed as Ar plasma based on the 4s-4p electron transition. After the Ar plasma was once generated, the whiskers were not needed for maintaining the plasma. In contrast, such plasma discharge was not observed with undoped SnO₂ whiskers having low electrical conductivity in flowing air as well as Ar. Thus, it is revealed that the whiskers exhibiting extremely high electrical conductivity act as a trigger for the generation of the Ar plasma. The life-time of the Ar plasma, i.e. the length of the Ar plasma streak, was enlarged by increasing the flow rate of Ar and the microwave power irradiated, but was shortened by the introduction of a small amount of He, N₂, CO₂ and O₂ to Ar flowing. For the effective use of the Ar plasma generated at atmospheric pressure, therefore, it is concluded that the control of both the flow rate and the gas composition of Ar-based flowing is of primary importance.

1. 緒言

これまでの研究で、メルカプト変性シリコンオイルを水素中で熱分解すると、白色綿状のβ-SiC ウィスカーが生成することを報告している¹⁾。このβ-SiC ウィスカーは室温で10²~10³ S cm⁻¹と炭素繊維に相当するほどの著しく高い導電率を示した。また、この

β-SiC ウィスカーに、大気圧の空気中で50 W程度の低出力のマイクロ波を照射すると、β-SiC ウィスカー自体が赤熱するとともに、その周囲にN₂プラズマが発生することを見出した²⁾。ちなみに、数百 Pa程度の減圧下では、プラズマ誘起源を何も用いなくても、低出力のマイクロ波の照射でプラズマが発生する³⁾。

平成10年3月3日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

**大学院修士課程材料工学専攻 (Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering)

***環境科学部 (Faculty of Environmental Studies)

しかし、大気圧下でのプラズマの発生は非常に困難で、電極間に数十 kV 程度の高電圧を印加して初めてコロナ放電プラズマが発生する^{4,6)}。したがって、この β -SiC ウィスカーは、大気圧下での省エネルギー型プラズマ誘起体といえる。なお、大気圧の空気中で、 β -SiC ウィスカーから発生するこのマイクロ波誘起プラズマを利用すると、フロンやトリクロロエチレンなどの環境汚染物質が分解できることも確認した^{2,7)}。ただし、大気圧の空気中では、マイクロ波の照射により β -SiC ウィスカーが赤熱されるために、このような条件下ではフロンやトリクロロエチレンの熱分解の寄与も無視できないことが示唆された。したがって、今後、このようなマイクロ波誘起プラズマを用いた各種環境汚染ガスの分解効率を高めるためや、その応用分野の新展開を図るためには、大気圧下でマイクロ波誘起プラズマを安定に発生できる材料を開発し、また、マイクロ波誘起プラズマを安定に維持し続けるための最適なガス雰囲気制御方法を確立することが重要になると考えられる。

このような背景から、高温かつ酸素を含む雰囲気中での材料の安定性も考慮して、各種の金属酸化物ウィスカーを中心にマイクロ波誘起プラズマの発生材料の探索を行うことを目的とした。さらに、マイクロ波誘起プラズマを安定に維持し続けるための最適なガス雰囲気についても検討した。

2. 実験方法

2.1 ウィスカーの調製

メルカプト変性シリコンオイル (BY16-838, 硫黄含有量; 0.1 wt%, 東レシリコン) に硫黄含有量が 5.0 wt% になるように γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン (SH-6062, 硫黄含有量; 16.3 wt%, 東レシリコン) を混合した。この混合オイルを H_2 ガス流通下、1300°C, 3 h 熱分解して無添加 β -SiC ウィスカーを調製した。この混合オイルにさらに 10 vol% のリン酸トリエチルを混合したオイルを上記と同様な条件で熱分解し、P 添加 β -SiC ウィスカーの調製を試みた。また、水素ガスに 25% の N_2 ガスを混合したガス流通下で混合オイルを同様な条件で熱分解し、N 添加 β -SiC ウィスカーの調製を試みた。

In_2O_3 ウィスカーと SnO_2 ウィスカーは、出発原料としてそれぞれ粒状 In 金属と粉末状 Sn を用い、微流速の N_2 ガス流通下 1150°C で蒸発させ、 N_2 ガスの下流 (反応管の解放端側) から逆に拡散してくる極微量の酸素と反応させることにより調製した⁸⁾。In 金属に所定量の Sn または Ge を、また Sn 金属に所定量の Cr

または Nb を混合した原料を用いて、同様な反応条件下で、Sn 添加および Ge 添加 In_2O_3 ウィスカー、また Cr 添加および Nb 添加 SnO_2 ウィスカーを調製した。

2.2 ウィスカーの導電率の測定とマイクロ波誘起発光スペクトルの解析

直流四端子法で測定した各種ウィスカーの室温での抵抗値と、走査電子顕微鏡 (JSM-T100, JEOL) での観察結果から求めたウィスカーの断面積から、ウィスカーの導電率を算出した。様々な雰囲気中でマイクロ波発生器 (MR202, ユニダックス株) より各種ウィスカーにマイクロ波を照射したときの発光スペクトルを、瞬間マルチ測光計 (MCPD-1000, 大塚電子株) で測定した。なお、ガス流通管には内径 10 mm, 長さ 200 mm の透明石英管を用いた。

3. 結果と考察

3.1 各種ウィスカーのマイクロ波誘起発光特性

各種ウィスカーに大気圧の空気流通下または Ar ガス流通下でマイクロ波を照射した際の発光の有無と室温での導電率との関係を表 1 に示す。これまでの報告と同様に、調製された無添加 β -SiC ウィスカーは白色綿状で、その室温での導電率は $10^2 \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ と高い導電率を示した。N または P を添加したウィスカーも同様に綿状であったが、N 添加ウィスカーのみやや緑色を呈していた。なお、P 添加ウィスカーの導電率は無添加ウィスカーに比べてやや増加したので、P が置換固溶している可能性が示唆された。しかし、N の添加によってウィスカーに色の変化はあったものの、導電率の変化は認められなかった。なお、

Table 1. Conductivity of several kinds of whiskers and their ability for glowing upon irradiation of microwave under atmospheric pressure

Sample	Conductivity at RT (S cm ⁻¹)	Glowing	
		in air	in Ar
undoped β -SiC whisker	$10^2 - 10^3$	○	○
N-doped	$10^2 - 10^3$	○	○
P-doped	$10^2 - 10^4$	○	○
undoped In_2O_3 whisker	$10^0 - 10^1$	○	○
Sn-doped (1-5 wt%)	$10^2 - 10^3$	○	○
Ge-doped (1-5 wt%)	$10^3 - 10^4$	○	○
undoped SnO_2 whisker	$10^{-2} - 10^{-4}$	×	×
Cr-doped (1-5 wt%)	$10^{-3} - 10^{-5}$	×	×
Nb-doped (1-5 wt%)	$10^1 - 10^3$	○	○

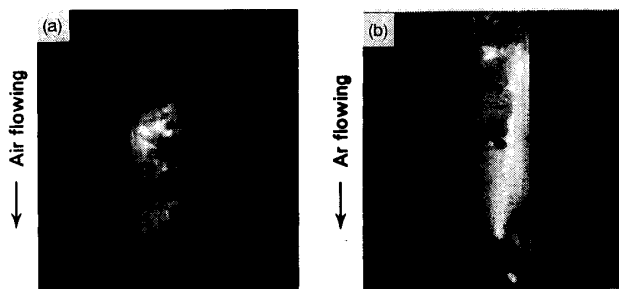


Fig. 1. Photograph of glow behavior of surrounding gases of undoped β -SiC whisker upon irradiation of microwave in atmospheric (a) air flowing and (b) Ar flowing at 200 ml min^{-1} .

β -SiC whisker については不純物の添加の有無に係わらず、マイクロ波の照射により大気圧の空気流通下では赤橙色に発光し、また Ar ガス流通下では whisker 自体の赤熱はほとんど伴わずに、whisker から青白い発光の帯の発生が観察された。図 1 には、空気流通下と Ar ガス流通下で、無添加 β -SiC whisker にマイクロ波を照射した時の発光の写真を示す。また、これらの発光スペクトルの解析結果を図 2 に示す。なお、図 2 (b) には比較のために、石英ガラス管内に N_2 ガスを 4.0×10^5 Pa 封入し、これにマイクロ波を照射した時に観察された N_2 プラズマの発光スペクトルを示す。図 2 (a) に示すように、空気流通下では、1000 nm と 800 nm 付近に観察される whisker の発熱に起因するブロードな 2 つのピークに、N 原子の発光 (図 2 (b) 参照) に帰属される多数のピークを上乗せしたような発光スペクトルが観察された。したがって、空気流通下では、マイクロ波の照射により whisker が赤熱され、しかも whisker の周囲に常圧であるにも係わらず N_2 プラズマが生成していると考えられる。これとは対照的に、Ar ガス流通下では 811.53 nm を最強ピークに 700~950 nm の間に多数の鋭いピークが観察された (図 2 (c) 参照)。これらのスペクトルは、全て Ar 原子の 4s-4p 間の遷移に基づいた発光スペクトルであることが確認できた。したがって、Ar ガス流通下では、Ar ガスの下流方向に向かって Ar プラズマの帯 (以後、プラズマストリークと呼ぶ) が発生することが確認できた。なお、この Ar プラズマストリークが発生すると whisker の発熱は弱まり、また、whisker をマイクロ波照射部からずらしても Ar プラズマストリークが持続することがわかった。ちなみに、空気流通下では、whisker をマイクロ波照射部からずらせば、whisker の赤熱も N_2 プラズマも観察されなくなった。以後、空気流通下で発生する N_2 プラズマと Ar ガス流通下で発生する Ar プラズマ

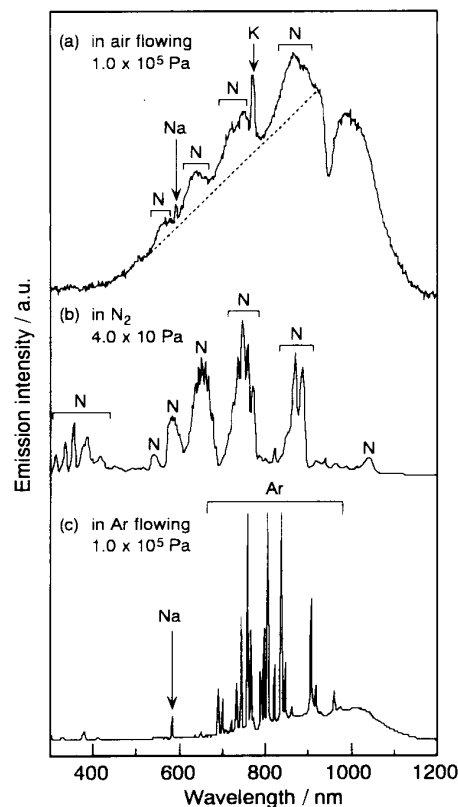


Fig. 2. Emission spectra of surrounding gases of undoped β -SiC whisker activated upon irradiation of microwave under different conditions.

ストリークを合わせて、マイクロ波誘起プラズマと呼ぶ。ところで、図 2 (a) と (c) に示した発光スペクトル中には、K や Na 原子に基づく鋭いピークが観察されたが、これらは流通系の石英ガラス管内部の汚れに起因していると考えられる。なお、N 添加および P 添加 whisker についても同様な発光スペクトルが観察され、添加不純物の種類による発光スペクトルの変化は認められなかった。

表 1 に示すように、無添加 In_2O_3 whisker も室温で $10^0 \sim 10^1$ S cm^{-1} と比較的高い導電率を示した。Sn や Ge を添加することにより導電率はそれぞれ $10^2 \sim 10^3$, $10^3 \sim 10^4$ S cm^{-1} へと増加した。これらの全ての In_2O_3 whisker についても、マイクロ波誘起プラズマが観察された。また、 β -SiC 系 whisker の場合と同様に、一度 Ar プラズマストリークが発生すれば、マイクロ波照射部から In_2O_3 whisker をずらしても Ar プラズマストリークは持続した。無添加 In_2O_3 whisker から空気流通下で発生した N_2 プラズマおよび Ar ガス流通下で発生した Ar プラズマストリークの発光スペクトル、さらに Ar ガス流通下で無添加 In_2O_3 whisker をマイクロ波照射部からずらした時にも持続している Ar プラズマストリークの発光スペ

クトルを図3に示す。図2に示した無添加 β -SiC whiskerを用いた場合の発光スペクトルとはほぼ同様な結果が得られたが、Arガス流通下では410.1と451.1 nmにIn原子に帰属されるピークが観察された。この結果は、 In_2O_3 whiskerが、この測定条件下で還元されやすく、金属Inが生成していることを示唆している。SnまたはGeを添加した In_2O_3 whiskerについてもほぼ同様な結果が得られた。

無添加 SnO_2 whiskerの導電率は室温で $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。これにCrを添加すると導電率は $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ へと低下し、Nbを添加すると $10^1 \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ へと増加した。導電率の低い無添加やCrを添加した SnO_2 whiskerについては、マイクロ波誘起プラズマの発生は認められなかった。しかし、導電率の最も高いNb添加 SnO_2 whiskerのみ、 β -SiC whiskerや In_2O_3 whiskerと同様に、大気圧下でマイクロ波誘起プラズマが観察された。

以上の結果から、大気圧下でマイクロ波誘起プラズマが発生するかどうかは、材料の化学組成には依らず材料の導電率に強く依存していることが確認できた。

3.2 β -SiC whiskerから発生するマイクロ波誘起プラズマのガス雰囲気依存性

たとえArガス雰囲気中でも、Arガスを流通させ

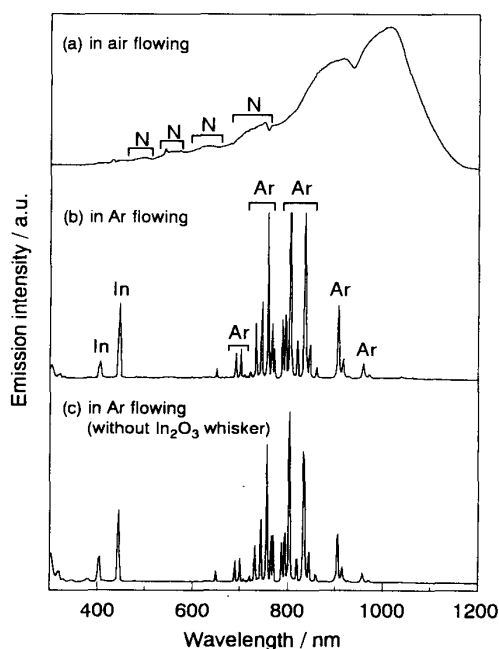


Fig. 3. Emission spectra of surrounding gases of undoped In_2O_3 whisker activated upon irradiation of microwave under different conditions (undoped In_2O_3 whisker was removed from the microwave irradiation space after glowing in the case of (c)).

ないと無添加 β -SiC whiskerから発生するArプラズマストリークはしばらくすると消滅した。しかし、Arガスを流通させていれば、Arプラズマストリークは持続した。また、そのArプラズマストリークの長さは、マイクロ波出力が100 Wの一定条件下で、図4に示すようにArガス流量の増加とともに長くなった。なお、図4の上の横軸には、マイクロ波照射部の石英管内のArガスの線速度を示している。次に、Arガスの流量が 1000 ml min^{-1} と一定の場合には、図5に示すようにマイクロ波出力が増加するほどArプラズマストリークが長くなった。これらの結果は、マイクロ波誘起のArプラズマは、ある一定の寿命で消滅することを示している。

空気とArガス以外に、大気圧のHe、 O_2 、 N_2 または CO_2 ガス流通下でも無添加 β -SiC whiskerにマイクロ波を照射し、その発光特性を調べた。しかし、Heガス流通下でwhiskerの先端がわずかに桃色に発光しただけで、他のガス中ではプラズマの発生は認められなかった。そこで、マイクロ波誘起プラズマが

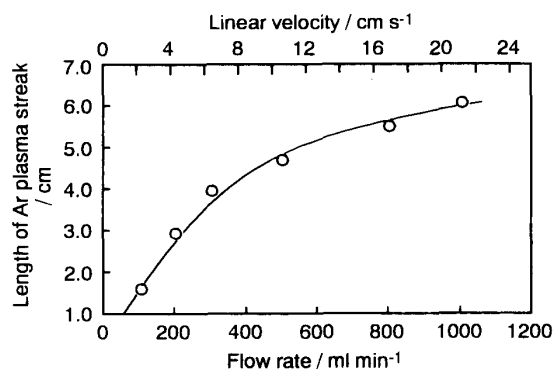


Fig. 4. Variation in length of Ar plasma streak generated from undoped β -SiC whisker with Ar flow rate (microwave power: 100 W).

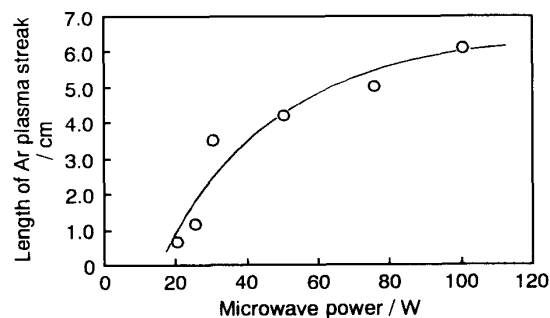


Fig. 5. Variation in length of Ar plasma streak generated from undoped β -SiC whisker with microwave power (Ar flow rate: 1000 ml min^{-1}).

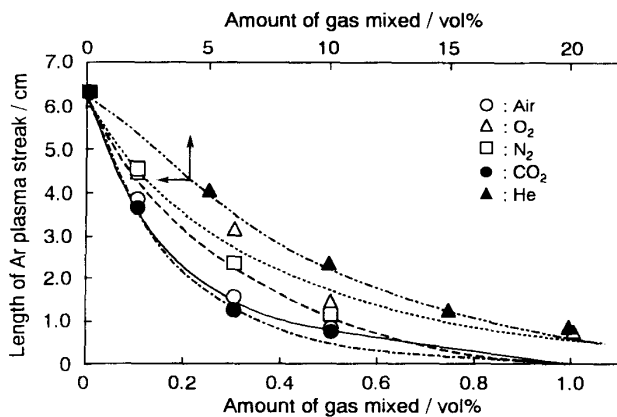


Fig. 6. Variation in length of Ar plasma steak generated from β -SiC whisker with amounts of gases mixed to Ar flowing at a rate of 1000 ml min^{-1} (microwave power: 100 W).

発生しやすい Ar ガスに各種ガスを混合し、無添加 β -SiC ウィスカーから発生する Ar プラズマストリークの長さとの関係を調べた。その結果を図 6 に示すが、He ガスの場合には混合量 20% まで Ar プラズマストリークの発生が観察されたのに対し、他のガスを混合した場合には 1.0% までで Ar プラズマストリークが消滅した。特に O_2 ガスのように、負イオンになりやすいガスが共存すると、Ar プラズマの寿命が短くなった。ただし、初めに Ar ガスのみの雰囲気下で β -SiC ウィスカーからマイクロ波誘起 Ar プラズマを発生させておけば、これに O_2 を 10% 程度混合してもマイクロ波誘起 Ar プラズマは安定に持続することがわかった。

3.3 マイクロ波誘起プラズマの発生機構

以上の結果から、次のような機構により大気圧下でマイクロ波誘起プラズマが発生すると考えられる。

まず、マイクロ波の照射により、導電率の高い材料についてのみ電磁誘導によって材料が加熱され、熱電子が放出されると考えられる。その材料の周囲が空気のように負イオンになりやすい O_2 ガス等を含む場合には、熱電子によって周囲に N_2 プラズマが発生してもその寿命は短く、マイクロ波のエネルギーの大部分は材料の加熱に消費されると考えられる。これに対し、Ar ガス流通下では、熱電子によって一度 Ar プラズマが発生すれば、マイクロ波のエネルギーは材料の加熱よりもむしろ Ar プラズマの持続のために消費されると考えられる。この条件下では、無添加 β -SiC ウィスカー等の導電率の高い材料は、プラズマ発生のためのトリガーの役割を果たしていると考えられる。したがって、長い Ar プラズマストリークを経時安定的

に持続させるためには、雰囲気ガスの組成、流量およびマイクロ波のエネルギーの制御が重要であることがわかった。

4. 結論

室温で導電率が著しく高い材料に、純粋な Ar ガス流通下でマイクロ波を照射すると、大気圧下であっても Ar プラズマストリークが発生した。この Ar プラズマストリークは、負イオンになりやすい O_2 やトリクロロエチレンが共存しても、それらの濃度が 1.0% 以下と少量であれば安定に持続した。なお、マイクロ波の照射により、この Ar プラズマストリークが一度発生すれば、マイクロ波のエネルギーは材料の加熱よりもむしろ Ar プラズマストリークの持続のために消費されると考えられる。したがって、マイクロ波誘起プラズマを発生させるトリガーとしての材料に要求される特性としては、導電率が高く、マイクロ波の吸収効率と耐熱性に優れていることが挙げられる。

参考文献

- 1) 勝木宏昭, 牛島 均, 神田政博, 岩永 博, 江頭 誠, 硫黄含有シリコーンオイルの熱分解による β -SiC ウィスカーの生成と機械的性質, 窯業協会誌, **95** (11), 1089-1094 (1987).
- 2) M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, S. Sasada, Decomposition of Fluorocarbon by Microwave-Induced-Plasma Generated from SiC Whiskers, *Proc. of Intern. Symp. on Environmental Issues of Ceramics (Oct. 19-20, 1994, Sapporo, Japan)*, The Ceramic Society of Japan (1995) pp.185-189.
- 3) A. Kohchi, S. Adachi and Y. Nakagawa, Decomposition of Low-Pressure Pollutant by Repeated Pulse Microwave Discharge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (4A), 2326-2331 (1996).
- 4) M. E. Fraser, D. A. Fee and R. S. Sheinson, Decomposition of Methane in an AC Discharge, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **5** (2), 163-173 (1985).
- 5) T. Oda, T. Takahashi, H. Nakano and S. Masuda, Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing, *IEEE Transactions on Industry Applications*, **29** (4), 787-792 (1993).
- 6) M. C. Hsiao, B. T. Merritt, B. M. Penetrante and G. E. Vogtlin, Plasma-Assisted Decomposition of Methanol and Trichloroethylene in Atmospheric

- Pressure Air Streams by Electrical Discharge Processing, *J. Appl. Phys.*, **78**(5), 3451-3456 (1995).
- 7) M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, M. Ono and S. Sasada, Decomposition of Trichloroethylene by Microwave-Induced Plasma Generated from SiC Whiskers", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1), 229-235 (1998).
- 8) M. Egashira, T. Matsumoto, Y. Shimizu, H. Iwanaga, Gas-Sensing Characteristics of Tin Oxide Whiskers with Different Morphologies, *Sensors and Actuators*, **14** (3), 205-213 (1988).