

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	低温プラズマ駆動水素透過現象に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	滝沢真之
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3244号, 授与年月日:1998年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3244号, Conferred date:1998/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

低温プラズマ駆動
水素透過現象に関する研究

滝沢真之

低温プラズマ駆動水素透過現象に関する研究

滝沢 真之

磁場閉じ込め型核融合炉のプラズマ真空容器周辺部におけるスクレイプオフプラズマと炉壁の相互作用 (PWI) の中で、水素が炉壁を拡散・透過して裏面側に放出される事象は、トリチウム漏洩の観点から特に重要な研究課題である。

本研究は、水素がイオン化あるいは原子化されると透過流量が飛躍的に増大する現象 (PDP) を多角的な視点から調べるため、水素原子・イオン、および電子が混在する低温プラズマ環境下において、数種類の金属材料の試料膜を使用した水素透過実験を実施した。また、プラズマから膜への水素入射量を数値解析により評価した。そして低温プラズマが駆動する水素透過現象の機構を明らかにし、モデルの形に整理した。

さらに本研究でまとめたPDPモデルを基に、核融合炉におけるトリチウム透過とインベントリ増大に関する基礎評価、ならびに水素透過膜ポンプシステムのシミュレーションを行った。

Study on Low Temperature Plasma Driven Permeation of Hydrogen

Masayuki Takizawa

It is one of the most important problems in PWI of fusion devices from the point of view of tritium leakage that hydrogen diffuses in the wall of the device and permeates through it, which results in hydrogen being released to the coolant side.

In this study, plasma driven permeation experiments were carried out with several kinds of metal membranes in the low temperature plasma where ionic and atomic hydrogen as well as electron existed in order to survey PDP mechanism from the many view points. In addition, incident flux rate from the plasma into the membrane surface was evaluated by calculation analysis. Finally, the mechanism of low temperature PDP was summarized and described as PDP models.

The permeation rate of tritium in the fusion device was estimated. In addition, the simulation of the membrane pump system was tried and the system performance was estimated.

Keywords: Plasma Wall Interaction, Plasma Driven Permeation, Scrape-off Plasma, Metal Membrane, Tritium leakage, Hydrogen Membrane Pump System

目 次

1. 緒言	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 論文の構成	3
2. 水素透過理論の整理と本研究への適用	6
2.1 はじめに	6
2.2 定常状態水素透過に関する理論の整理	6
2.3 本研究への適用の考え方	14
2.4 まとめ	15
3. 実験装置の概要ならびにプラズマパラメータの測定	19
3.1 はじめに	19
3.2 実験装置	19
3.3 プラズマ状態	27
3.4 まとめ	33
4. 水素透過律速段階の膜厚依存性	53
4.1 目的	53
4.2 実験条件ならびに実験結果	53
4.3 律速段階の評価	54
4.4 まとめ	59
5. 表面吸着水分子の影響	64
5.1 目的	64
5.2 実験条件ならびに実験結果	64
5.3 表面状態変化の定量的評価	66
5.4 まとめ	71
6. 水素入射流量の定量化	75
6.1 目的	75
6.2 プラズマ組成解析	75
6.3 試料膜への水素入射流量の評価	83
6.4 まとめ	88
7. 電子誘起透過における水素入射過程	108
7.1 目的	108
7.2 実験条件	108
7.3 実験結果	111
7.4 水素入射過程の評価	113
7.5 まとめ	117

8. 電子誘起透過の材料依存性	131
8. 1 目的	131
8. 2 実験条件ならびに実験結果	131
8. 3 材料物性との関係評価	133
8. 4 まとめ	140
9. 低温プラズマ駆動水素透過のモデル化とその応用	154
9. 1 目的	154
9. 2 低温プラズマ駆動水素透過のモデル化	154
9. 3 核融合炉におけるトリチウムインベントリー増大および漏洩に関する評価	156
9. 4 透過モデルによる水素透過膜ポンプの性能評価	158
9. 5 まとめ	163
10. 結言	176
謝辞	177
参考文献	178

Contents

1. Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Object of the study	2
1.3 Constitution of this thesis	3
2. Summarization of the conventional theory and adaptation to this study	6
2.1 Outline of this section	6
2.2 Summarization of the theory for steady state PDP	6
2.3 The way of adapting the theory to this study	14
2.4 Conclusion of this Section	15
3. Abstract of experimental devices	19
3.1 Outline of this section	19
3.2 Experimental devices	19
3.3 Plasma conditions	27
3.4 Conclusion of this Section	33
4. Membrane thickness dependence of time-determining steps	53
4.1 Object of this section	53
4.2 Experimental conditions and results	53
4.3 Estimation of time-determining steps	54
4.4 Conclusion of this section	59
5. Effect of adsorbed water molecules	64
5.1 Object of this section	64
5.2 Experimental conditions and results	64
5.3 Quantitative estimation of surface conditions	66
5.4 Conclusion of this section	71
6. Evaluation of incident flux rate	75
6.1 Object of this section	75
6.2 Calculation of plasma composition	75
6.3 Estimation of the incident flux rate into the membrane	83
6.4 Conclusion of this section	88
7. Process of hydrogen incident in electron induced permeation	108
7.1 Object of this section	108
7.2 Experimental conditions	108
7.3 Results	111
7.4 Estimation of the hydrogen incident process	113
7.5 Conclusion of this section	117

8. Material property dependence of electron induced permeation	131
8.1 Object of this section	131
8.2 Experimental conditions and results	131
8.3 Relation between material properties and permeation behavior	133
8.4 Conclusion of this section	140
9. Modeling of low temperature PDP and the application of PDP model	154
9.1 Object of this section	154
9.2 Modeling of low temperature PDP	154
9.3 Evaluation of tritium leakage and inventory in the fusion device	158
9.4 Estimation of hydrogen membrane pump system by PDP model	158
9.5 Conclusion of this section	163
10. Conclusion	176
Acknowledgment	178
References	178

1. 緒言

1. 1 研究の背景

地球上において核融合反応を制御した形で実現し、エネルギー源として利用するため、核融合炉開発研究が進められている。しかし、21世紀を目前にした現在においても核融合炉実現のためには数多くの難題が山積されており、各国が独自に研究を進め成果を持ち寄るやり方では、大きな展開は早急には見込めない状況である。この様な現状を打破するため、世界的規模で研究を進める観点から、米国、ロシア、欧州、そして日本の四極による国際熱核融合炉 ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) の共同開発計画が掲げられ、今後の動向に注目が集まっている。

核エネルギーを利用する点では同じ立場を取る核分裂炉は工学的には既に確立され、化石燃料の枯渇を補う電力供給源として重要な役割を担っている。これに対し、核融合炉の開発が大きく遅れている原因の一つとして、高温・高密度状態で水素同位体プラズマを閉じ込める技術の確立が困難を極めている点が挙げられる。核融合炉を実現するためのプラズマ条件は、プラズマ温度、およびプラズマ密度と閉じ込め時間の積の2変数をパラメータとした形で与えられることがD. Lawsonにより示された。すなわち、高いエネルギー状態のプラズマを、いかに高密度化して長い時間閉じ込めることができるかが、エネルギー源としての核融合炉実現のための最も重要なポイントである。現在、水素同位体プラズマの代表的な閉じ込め方式としては、磁場閉じ込めと慣性閉じ込めの2通りがあり、上記のITER計画においては前者が採用される。

この磁場閉じ込め型核融合炉において、プラズマ真空容器中心部では高温・高密度の状態がプラズマが保持される。しかし、磁場だけでは炉心プラズマを閉じ込めきれないため、炉心から容器周辺部へ高速粒子が漏洩する他、容器周辺部においてはエッジプラズマおよびスクレイプオフプラズマと呼ばれる低温プラズマが生じる。その結果、高エネルギー粒子が真空容器壁へ入射し、また容器周辺部のプラズマと壁との間に様々な相互作用が生じ、壁面の損傷、壁材料のスパッタリングに伴う生成不純物が誘起するプラズマ温度の低下、壁面内のトリチウムインベントリーの増大など、数多くの問題が引き起こされる。この様なプラズマ-壁相互作用を総称して、Plasma Wall Interaction (PWI) と呼ぶ。図 1-1 に、PWI として想定される事象のうち、水素の粒子バランスに関係する部分に着目して模式的に示した。これら粒子バランスの中で、材料中を水素が

拡散・透過して裏面側に放出される事象については、トリチウム漏洩の観点から特に重要である。

水素透過の研究は、19世紀中ごろから既にガス状態の水素がパラジウムといった金属材料の薄膜を透過する現象として知られていた Gas Driven Permeation (GDP) 研究に始まる [1-11]。その後、水素をイオン化あるいは原子化することにより、透過流量が飛躍的に増大する現象が H. K. Perkins と T. Noda、さらには F. G. Waelbroeck らにより報告され [12, 13]、水素透過が PWI の問題の一つとして注目されることとなった。このプラズマ化された水素同位体が容易に金属材料を透過する現象は、Plasma Driven Permeation (PDP) と呼ばれる。

これまでの PDP 研究は、炉心プラズマから漏洩してプラズマ真空容器壁へ到達する高エネルギー状態の水素を想定した 1 keV 以上のエネルギーで行うイオン注入実験、スクレイプオフプラズマと壁との相互作用を想定した室温レベルの低エネルギー水素原子環境下でのアトマイザー実験、さらにはスクレイプ層の模擬性を高めるため、RF 加熱源等を使用して室温～1 keV 程度の水素原子、水素イオン、電子が混在する条件下でのプラズマ実験がそれぞれ行われ、各環境での水素透過の機構が調べられた [14-74]。また、理論的な研究も進められた [75-89]。

上記の様に PWI を念頭に入れた PDP 研究は、トリチウム漏洩の回避を念頭に行われてきたが、一方では核融合炉燃料精製系における水素同位体の選択的排気に PDP を適用した水素透過膜ポンプシステム (Membrane Pump System) が提案されるなど [84, 90]、全く逆の発想から PDP 研究を行うアプローチも見られる。これは当該現象を積極的に活用して、入射流量に対する透過流量の割合が 100%に近い超透過と呼ばれる状態を作り出し、ヘリウムと燃料水素同位体を分離するものである。この視点に立った研究も多数見受けられる [90-100]。

1. 2 本研究の目的

本研究では、スクレイプオフプラズマとプラズマ真空容器壁との相互作用を念頭に、水素原子、水素イオン、電子といった様々な状態の粒子が混在する低温プラズマ環境下において、数種類の金属試料膜を使用した水素透過実験を実施する。そして、低温プラズマが引き起こす PDP 現象を多角的な視点から調べ、当該現象の機構を解明してモデルの形に整理する。

本研究で得た知見を基に、核融合炉開発に際し十分な事前検討が必要となるトリチウムのインベントリー増大ならびに炉壁透過に関して、低温プラズマの寄与の観点から検討を行う。

また、7章および8章で述べる電子誘起透過現象を利用した水素透過膜ポンプシステムを想定し、本研究でまとめたPDPモデルを基に当該システムのポンプ性能の評価を行う。

1. 3 論文の構成

本論文は10章で構成されている。

第2章では、金属膜における定常状態の水素透過挙動を透過過程での律速段階により整理し、入射流量と透過流量の関係を示したB. L. DoyleとD. K. Briceの理論を整理し、本研究へ引用するための考え方を示す。

第3章は、実験に使用したECR加熱方式およびRF加熱方式の2基のプラズマ発生装置の概略を示し、さらにこれら装置が発生するプラズマパラメータの測定結果を示す。

第4章においては、膜厚のみ変化させた条件で水素透過実験を行う。そして、膜厚に応じて変化する律速段階と、拡散係数、表面再結合係数、溶解度といった水素透過と密接に関連する主要パラメータを求め、膜厚依存性の評価を行う。

第5章では、水素透過の表面状態依存性を調べるため、異なる2種類の表面状態においてPDPおよびGDP実験を行う。そして、表面に吸着した水分子の有無が再結合係数に及ぼす影響を調べ、表面状態に関する定量評価を行う。

第6章は、プラズマから試料膜表面への水素入射過程を明らかにするため、プラズマパラメータ測定結果を基にプラズマ組成を解析により求める。そして、プラズマ状態と水素入射流量の関係を明らかにする。

第7章では、プラズマに対し試料膜を正の電位状態となる様にバイアス電圧を印加した際に、透過流量が増大する現象に着目する。正のバイアス電圧印加時のプラズマ状態ならびに透過流量の変化を調べ、電子誘起透過現象としてその透過流量増大の原因を検討する。

第8章では、試料膜の材種および膜厚が異なる条件で電子誘起透過の実験を行う。そして、試料膜の条件に応じて変化する透過挙動を調べ、材料の物性と電子誘起透過現象の関係を評価する。

第9章においては、第8章までにおいて明らかとなった低温プラズマ条件での水素透過現象をモデルとして整理する。そして、モデルに基づき、核融合炉の低温プラズマが寄与するトリチウムインベントリーの増大と炉壁透過に関する考察を行う。さらには、水素透過膜ポンプシステムをシミュレートし、当該ポンプで想定されるトリチウム透過流量からシステムの性能評価を行う。

第10章は、本研究で得られた成果をまとめ、総括を行う。

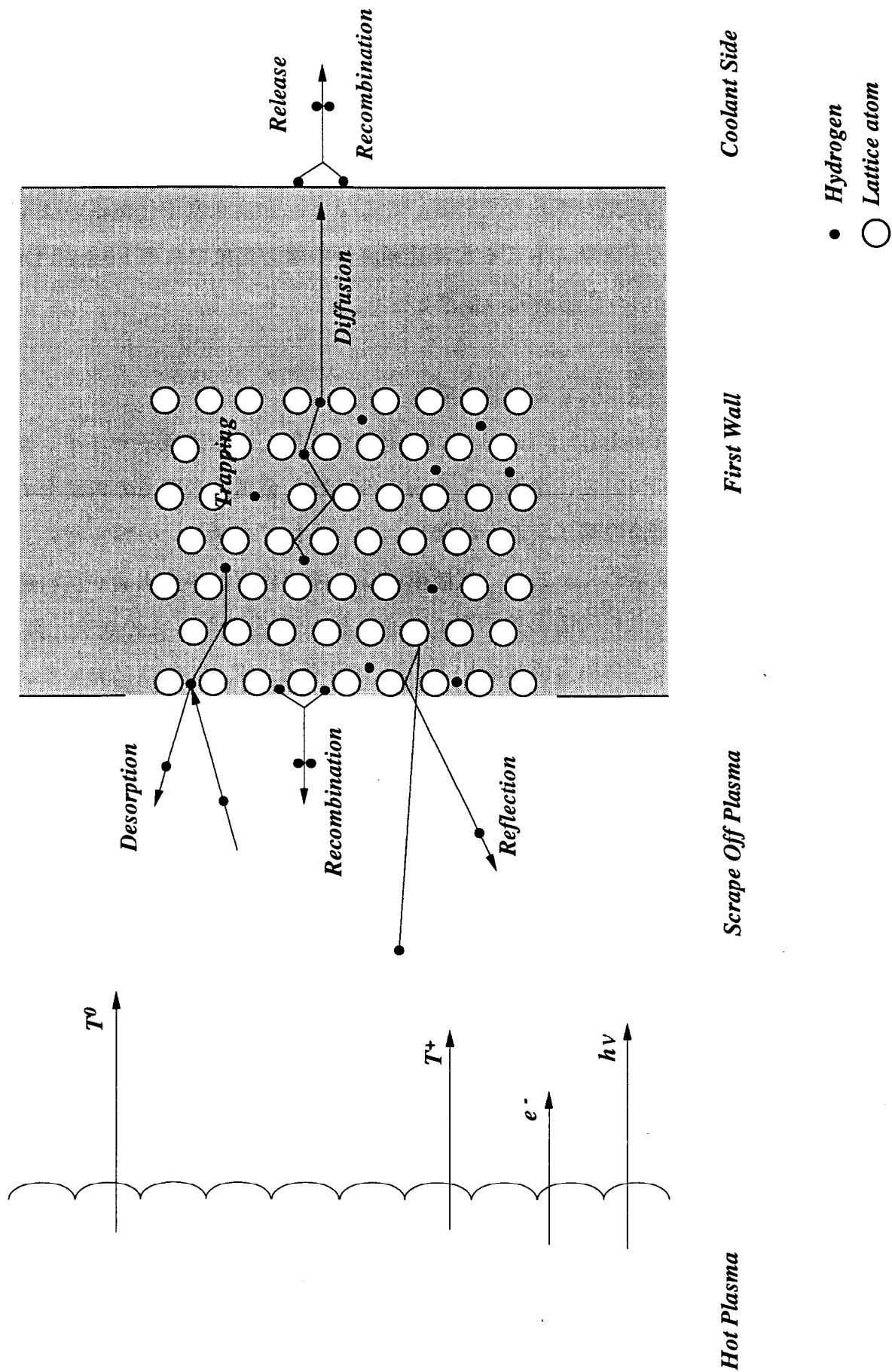


図1-1 Plasma Wall Interactionの水素挙動に関する概念図

2. 水素透過理論の整理と本研究への適用

2. 1 はじめに

金属材料を水素が透過する現象については、これまで多岐にわたって研究が行われてきており、非常に多くの知見が得られている。ここでは、水素を原子化あるいはイオン化、すなわちプラズマ化した際に生じる水素透過流量の増大現象である Plasma Driven Permeation (PDP) に関する理論研究の整理を行う。

2. 2 定常状態水素透過に関する理論の整理

B. L. Doyle と D. K. Brice (以下 D-B) は、金属膜へ入射した水素原子やイオンが膜を透過する際の定常状態について、金属バルク内での拡散と金属膜表面での再結合のいずれが透過過程における律速段階になるかに着目した。そして4通りに分類を行い、入射流量と透過流量の関係を求めた。また、拡散律速時と再結合律速時に水素が試料膜を透過する際に要するそれぞれの時間の比の形で輸送係数 W を定義し、この無次元数 W と上流側および下流側の表面再結合係数の比 K_1/K_2 の平面上 ($W, K_1/K_2$) において、律速段階を分類して示した [86]。以下、この D-B による理論を整理して示す。

2. 2. 1 律速段階の分類

金属バルク内に溶解した水素に濃度勾配が存在する場合、そこでの拡散速度は一般的に、

$$j = -D \frac{dC}{dx} \quad (2-1)$$

と記述される。ここで、 j は拡散する水素のフラックス、 D は水素の拡散係数、 C は水素濃度、 x はバルク内の拡散距離である。定常状態に至った場合、十分な距離 L において濃度勾配 $(C_1 - C_2)/L$ は一定となり、

$$J_D = D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (2-2)$$

となる。

金属バルク内に溶解した水素が表面から再放出される場合、金属表面において分子への再結合を伴う。その結合の頻度は、表面の水素原子密度 C の2乗に比例し、

$$J_R = KC^2 \quad (2-3)$$

で与えられる。ここでの比例定数 K は、再結合係数と呼ばれる。

エネルギーを有した水素粒子が金属膜表面に入射する際、金属原子との相互作用によってエネルギーを失う。その際の表面からの飛程を R とする。また、金属膜の厚さを L 、上流側表面、飛程、および下流側表面位置の水素原子濃度 (H/m^3) を、それぞれ $C(0)$ 、 $C(R)$ および $C(L)$ とおく。金属バルク中の拡散が膜表面からの水素放出に対する律速段階となる場合、 $C(R)$ が金属バルク中で最大となり、飛程 R から両表面への濃度勾配が生じる。この時、飛程 R から両表面へ拡散する水素流量の定常値は、式 (2-2) より、

$$\psi_D = D_1 \frac{C(R) - C(0)}{2R} \quad (2-4)$$

$$J_D = D_2 \frac{C(R) - C(L)}{2(L-R)} \quad (2-5)$$

となる。ここで、 ψ_D 、 J_D はそれぞれ上流側および下流側表面からの水素放出流量 ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) であり、前者は入射水素の還流、後者は透過流量に相当する。一方、表面での再結合が表面からの水素放出に対する律速段階となる場合は、 $C(R)$ と表面濃度の勾配がなくなり、上流側の還流 ψ_R ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$)、および透過流量 J_R ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) はそれぞれ式 (2-3) より、

$$\psi_R = K_1 C(0)^2 = K_1 C(R)^2 \quad (2-6)$$

$$J_R = K_2 C(L)^2 = K_2 C(R)^2 \quad (2-7)$$

となる。なお、拡散が律速となる際、 $C(R) \gg C(0)$ 、 $C(R) \gg C(L)$ であり、 $L \gg R$ の条件を想定すれば、式 (2-4) と式 (2-5) は以下の式で近似できる。

$$\psi_D = D_1 \frac{C(R)}{2R} \quad (2-8)$$

$$J_D = D_2 \frac{C(R)}{2L} \quad (2-9)$$

以上を基に、上流側と下流側の各表面から単位面積当たり 1 個の水素分子が放出する

ために必要な所要時間を求めると、上流側については拡散律速状態および再結合律速状態それぞれ、

$$T_{up-D} = \frac{1}{\psi_D} \quad (2-10)$$

$$T_{up-R} = \frac{1}{\psi_R} \quad (2-11)$$

となり、下流側についても同様に、

$$T_{down-D} = \frac{1}{J_D} \quad (2-12)$$

$$T_{down-R} = \frac{1}{J_R} \quad (2-13)$$

で与えられる。そして、飛程 R より上流側および下流側で、拡散あるいは表面再結合のいずれが律速段階となるかについては、

$$r_{up} = \frac{T_{up-D}}{T_{up-R}} \quad (2-14)$$

$$r_{down} = \frac{T_{down-D}}{T_{down-R}} \quad (2-15)$$

とした時、簡易的にそれぞれの r が 1 より大きいか小さいかで判別される。すなわち $r > 1$ であれば、拡散の方が所要時間が大きいことを意味し、拡散律速となり、逆に $r < 1$ であれば再結合律速となる。したがって、水素原子あるいはイオンが金属試料膜に入射する際に生じる水素透過に関して、取り得る律速段階の組み合わせは、

$$r_{up} > 1, r_{down} > 1 \quad (2-16)$$

$$r_{up} > 1, r_{down} < 1 \quad (2-17)$$

$$r_{up} < 1, r_{down} > 1 \quad (2-18)$$

$$r_{up} < 1, r_{down} < 1 \quad (2-19)$$

の 4 通りであり、順に DD-Regime, DR-Regime, RD-Regime および RR-Regime と呼ばれる。

2. 2. 2 入射流量と透過流量の関係

原子化あるいはイオン化された水素の入射流量 ϕ ($\text{H}/\text{m}^2\text{sec}$)、上流側表面からの再放出流量 ψ ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$)、および透過流量 J ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) の間には、

$$\phi = 2 \times (\psi + J) \quad (2-20)$$

の関係が成り立つ。 $L \gg R$ 、 $D_1 = D_2$ を想定し、上述の 4 通りの律速段階における入射流量と透過流量の関係を求めると、DD-Regime では透過流量および再放出流量はそれぞれ、式 (2-9) および式 (2-8) により与えられ、両式より、

$$R \psi = LJ \quad (2-21)$$

の関係となる。ここで、 $L \gg R$ であれば $\psi \gg J$ となることから、式 (2-20) より、

$$\phi \doteq 2 \times \psi \quad (2-22)$$

となり、式 (2-22) を式 (2-21) に代入すれば、入射流量と透過流量の関係は以下のように記述される。

$$J = \frac{R}{2L} \phi \quad (2-23)$$

DR-Regime については、透過流量および再放出流量はそれぞれ、式 (2-7) および式 (2-8) により与えられる。両式より、

$$J = K_2 \left(\frac{2R\psi}{D} \right)^2 \quad (2-24)$$

の関係が成り立ち、この式に式 (2-22) を代入すると、

$$J = \frac{R^2 K_2 \phi^2}{D^2} \quad (2-25)$$

となる。

RD-Regime では、透過流量は式 (2-9)、再放出流量は式 (2-6) で与えられ、

$$J = \frac{D}{2L} \sqrt{\frac{\psi}{K_1}} \quad (2-26)$$

となるが、入射した水素のほとんどが上流側表面で還流する条件、すなわち $\psi \gg J$ においては、やはり式 (2-22) が成り立ち、入射流量と透過流量の関係は以下の式で記述される。

$$J = \frac{D}{2L} \sqrt{\frac{\phi}{2K_1}} \quad (2-27)$$

最後に RR-Regime については、透過流量と再放出流量はそれぞれ式 (2-7) および式 (2-6) で与えられることから、両式を式 (2-20) に代入すると、

$$\phi = 2(K_1 + K_2) \times C(R)^2 \quad (2-28)$$

となり、これを式 (2-7) に再度入れ直すと、

$$J = \frac{K_2 \phi}{2(K_1 + K_2)} \quad (2-29)$$

の入射流量と透過流量の関係が得られる。

以上で示した DD-Regime, DR-Regime, RD-Regime および RR-Regime の入射流量と透過流量の関係式、すなわち式 (2-23)、式 (2-25)、式 (2-27) および式 (2-29) を、各律速段階での金属膜内の水素濃度分布とともに、図 2-1 にまとめて示す。

なお、式 (2-29) より、RR-Regime においては $K_1 \ll K_2$ の場合と $K_1 \gg K_2$ の場合とで、入射流量と透過流量の関係はそれぞれ以下の式により近似が可能である。

$$J = \frac{\phi}{2} \quad (2-30)$$

$$J = \frac{K_2}{2K_1} \phi \quad (2-31)$$

そして、 $K_1 \ll K_2$ の条件における RR-Regime を RR₁-Regime、 $K_1 \gg K_2$ の場合を RR₂-Regime として区別すると、金属膜での PDP 過程は 5 つの律速段階を持つこととなる。

また D-B は、金属膜の上流側に存在するガス状態の水素が表面で解離して金属バルク内に溶解し、透過するガス圧駆動の透過、すなわち Gas Driven Permeation (GDP)

に関しても、同様に律速段階別に整理を行っている。GDP では、上流側は PDP という飛程 R に相当する領域が存在せず、表面再結合が律速となる。PDP の下流側に相当する部分に関しては、PDP と同様に拡散あるいは表面再結合によって律速され、結果として律速段階による分類は下流側の律速段階を表記した D-Regime および R-Regime の 2 通りとなる。

一般に、水素ガスに曝された金属表面における平衡状態での水素濃度 C (H/m^3) は、Sieverts' Law により与えられ、上流側水素分圧を P (Pa)、溶解度定数を S ($\text{H}/\text{Pa}^{0.5}\text{m}^3$) とした時、

$$C = S\sqrt{P} \quad (2-32)$$

となる。定常状態の GDP 過程において、入射流量に相当する上流側表面での水素分子の解離速度と比較して、透過流量が十分小さい場合、上流側表面水素濃度はほぼ式 (2-32) により与えられる。そして、上流側表面からの再放出流量 ψ ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) に関しては、式 (2-32) を式 (2-6) の $C(0)$ に代入する形で求められ、同時に入射流量 ϕ ($\text{H}/\text{m}^2\text{sec}$) と一致する。すなわち、

$$\phi = 2\psi = 2K_1S^2P \quad (2-33)$$

となる。GDP の D-Regime および R-Regime における入射流量と透過流量の関係は、PDP の RD-Regime および RR-Regime での当該関係を表した式 (2-27) および式 (2-29) と同様に表現される。入射流量は、常に式 (2-33) で与えられると考えてよいことから、式 (2-27) および式 (2-29) に式 (2-33) を代入すると、

$$J = \frac{DS\sqrt{P}}{2L} \quad (2-34)$$

$$J = \frac{K_1K_2S^2P}{K_1+K_2} \quad (2-35)$$

となる。この様に、D-Regime および R-Regime における透過流量は、溶解度定数および上流側水素分圧により与えられる。また、R-Regime については PDP と同様、 K_1 と K_2 の差が大きい場合、透過流量は以下の近似が可能である。すなわち、 $K_1 \ll K_2$ では、

$$J = K_1 S^2 P \quad (2-36)$$

$K_1 \ll K_2$ では、

$$J = K_2 S^2 P \quad (2-37)$$

となり、前者は R_1 -Regime、後者は R_2 -Regime と称される。

GDP における各律速段階での金属膜内の水素濃度分布と、式 (2-34) ~ 式 (2-37) により与えられる GDP 流量について、PDP とともに図 2-1 にまとめて示した。

2. 2. 3 輸送係数による律速段階の分類表示

D-B は、概念的には式 (2-14) あるいは式 (2-15) と一致する輸送係数 W を以下の式で定義している。

$$W = \frac{L\sqrt{2K_1\phi}}{D} \quad (2-38)$$

実質的には、 $K_1 \ll K_2$ 時の RR-Regime (RR_1 -Regime と定義、前述) と RD-Regime の透過流量の比、すなわち、

$$W = \frac{\frac{K_2\phi}{2(K_1+K_2)}}{\frac{D}{2L}\sqrt{\frac{\phi}{2K_1}}} \quad (2-39)$$

から得られる無次元数である。

金属膜における定常状態の PDP の律速段階は、式 (2-14) および式 (2-15) が 1 より大きい小さいかによって判別されることについては 2. 2. 1 項において示した。同様の考え方を採れば、各律速段階の透過流量を与える式 (2-23)、式 (2-25)、式 (2-27) および式 (2-29) の逆数は、単位面積あたり 1 個の水素分子が金属膜を透過するための所要時間を意味し、したがってこれら式の大小関係から各律速段階の境界条件を求めることが可能となる。D-B は、式 (2-38) で定義した輸送係数 W 、および上流側表面再結合係数 K_1 と下流側表面再結合係数 K_2 の比 K_1/K_2 をパラメータとして、境界条件を定式化した。以下に、境界の算出方法を示す。

DD-Regime と DR-Regime の境界は、式 (2-23) = 式 (2-25) となる条件、すなわち、

$$\frac{R\phi}{2L} = \frac{R^2 K_2 \phi^2}{D^2} \quad (2-40)$$

により与えられ、式(2-40)を輸送係数 W および K_1/K_2 の関係式の形で表示すると、

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{R}{L} \times W^2 \quad (2-41)$$

となる。同様に、DD-Regime と RD-Regime の境界条件は、式(2-23) = 式(2-27)を変形すれば、以下の式となる。

$$W = \frac{L}{R} \quad (2-42)$$

DR-Regime と RR_2 -Regime については、式(2-25) = 式(2-31)より式(2-42)と同様の条件となる。

RD-Regime と RR_2 -Regime は、式(2-27) = 式(2-31)より、

$$W = \frac{K_1}{K_2} \quad (2-43)$$

RR_1 -Regime と RR_2 -Regime は、式(2-30) = 式(2-31)の関係より、

$$\frac{K_1}{K_2} = 1 \quad (2-44)$$

となる。DR-Regime と RR_1 -Regime の境界条件は、 W の定義より、

$$W = 1 \quad (2-45)$$

である。

式(2-41) ~ 式(2-45)に示した境界条件を $(W, K_1/K_2)$ 平面上に表示することで、各律速段階の成立条件の図示が可能となる。図 2-2 に、上記方法で律速段階を分類した図を示す。

また、GDP についても PDP と同様に境界条件を求めることで、同様な図示が行われる。GDP の輸送係数 W については、式(2-34)と式(2-36)の比として、以下の様に定義される。

$$W = \frac{2LK_1S\sqrt{P}}{D} \quad (2-46)$$

図 2-3 に、GDP に関する $(W, K_1/K_2)$ 平面上の律速段階分類図を示す。

2. 3 本研究への適用の考え方

本研究においては、室温から数 eV 程度のエネルギーを有した原子、多原子分子イオン、および電子が存在するプラズマを対象とし、このプラズマに曝された金属試料膜に対する水素透過の挙動を調べることを目的としている。したがって、上述した D-B による透過理論を本研究に適用する場合、金属膜上流側表面に入射する水素の有するエネルギー条件から飛程 R はほぼゼロであり、上流側領域の律速段階は再結合によるものとなる。よって、本研究においては PDP に対し、RR₁-Regime, RR₂-Regime および RD-Regime の 3 通りの律速段階を考慮すればよい。

D-B は PDP と GDP が同時に存在する場合、RD-Regime と DR-Regime で、透過流量に関して相乗効果が生じることを示している [86]。また、同効果に関する実験による検証も行われている [29, 38, 48, 44]。本研究においては低電離の水素プラズマ環境を研究対象としていることから、RD-Regime において相乗効果は生じ得るが、特に考慮しないこととする。そして、PDP 過程の入射流量とした時の ϕ は、水素原子およびイオンの入射のみを対象とする。

長崎らは、図 2-2 に示した D-B の理論に基づく律速段階分類図に関して問題点を指摘し、その改良を試みている [89]。その中で、輸送係数 W が下流側表面再結合係数 K_2 に依存しないことから生じる問題点として、律速段階の境界条件に関する不適切性を指摘している。ここでは一例として RR₁-Regime と RD-Regime の境界条件に対し、 W の定義にさかのぼって考察すると、式 (2-39) において RD-Regime での透過所要時間を式 (2-22) が成り立つ時の近似式 (2-27) を使用していることに問題がある。すなわち K_2 に比して K_1 が小さくなると、入射流量に対する透過流量の比率、すなわち透過確率が増大して式 (2-22) に基づく近似が成立しなくなる。その結果、RD-Regime での透過所要時間に誤差が生じる。現実的な境界条件は、式 (2-26) に式 (2-20) を代入し、

$$J = \frac{D}{2L} \sqrt{\frac{2\phi - J}{K_1}} \quad (2-47)$$

を解いて得られる RD-Regime の透過流量から、透過所要時間を求める必要がある。すなわち、式 (2-27) から求まる RD-Regime の透過所要時間は過小評価となっており、実際は図 2-2 中の RR₁-Regime と RD-Regime の境界条件は左にずれる。境界条件の不適切性については、GDP においても生じ得る。長崎らは、金属膜中の水素濃度分布を考慮する視点から境界条件を求める考察を行い、D-B が導出した ($W, K_1/K_2$) 平面上で境界条件を妥当に再表示している。本研究は、極めて正確に律速段階を求めることを目的としないため、D-B が導出した律速段階分類図をそのまま引用することとする。

2. 4 まとめ

本研究への適用を念頭に、B. L. Doyle と D. K. Brice (D-B) による透過理論の整理を行った。D-B の理論の中で示されている入射流量と透過流量の関係および律速段階の分類方法を本研究に適用する際には、PDP 過程の上流側表面は再結合律速となることから RD-Regime および RR-Regime の状態が生じる。PDP と GDP が共存する際に PDP 流量に対する相乗効果は、本研究では特に考慮しない。また、PDP 過程での入射流量 ϕ は、水素原子およびイオンの入射のみを対象とする。また、律速段階の境界条件に誤差が生じ得るが、本研究では極めて正確な律速段階の評価は行わないため、D-B の条件をそのまま使用する。

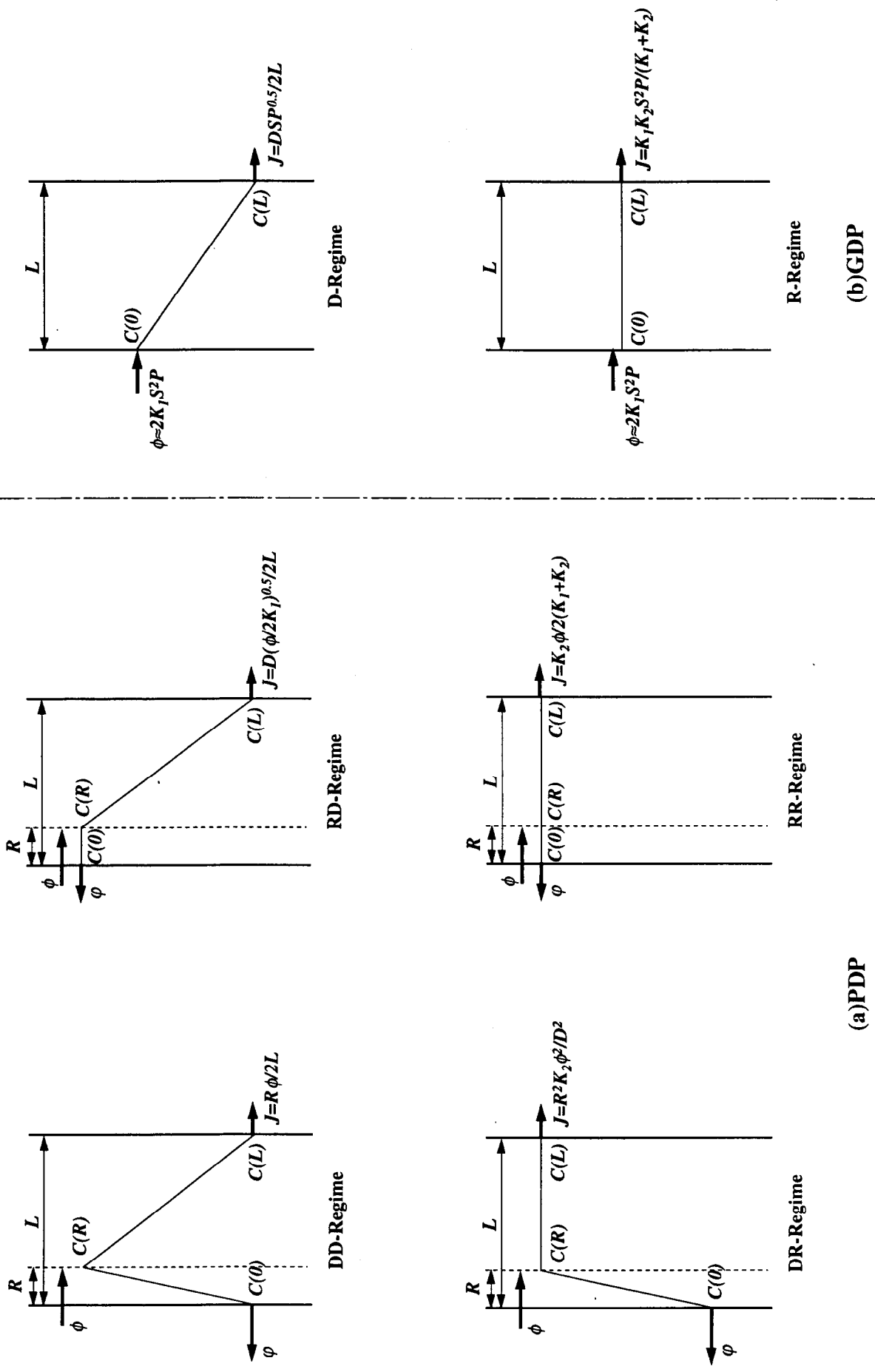


図2-1 各律速段階における金属膜内水素濃度分布および透過流量評価式

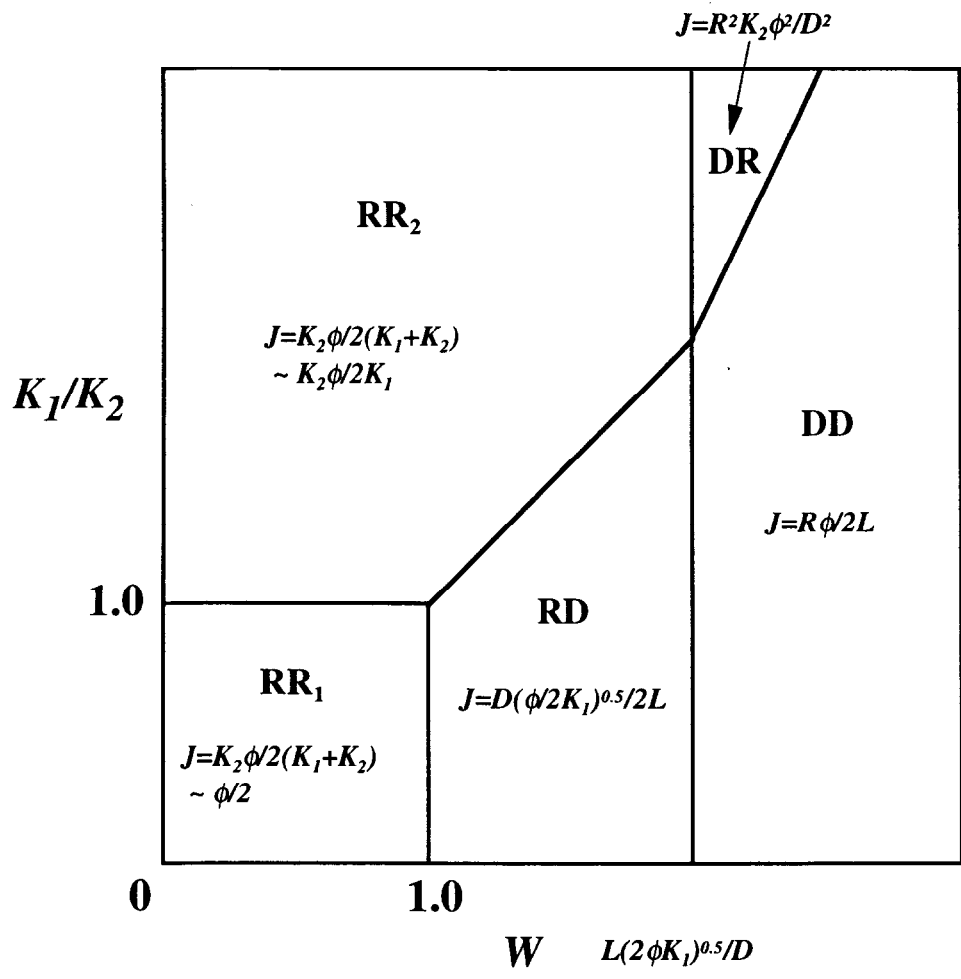


図2-2 PDPに関する律速段階分類図

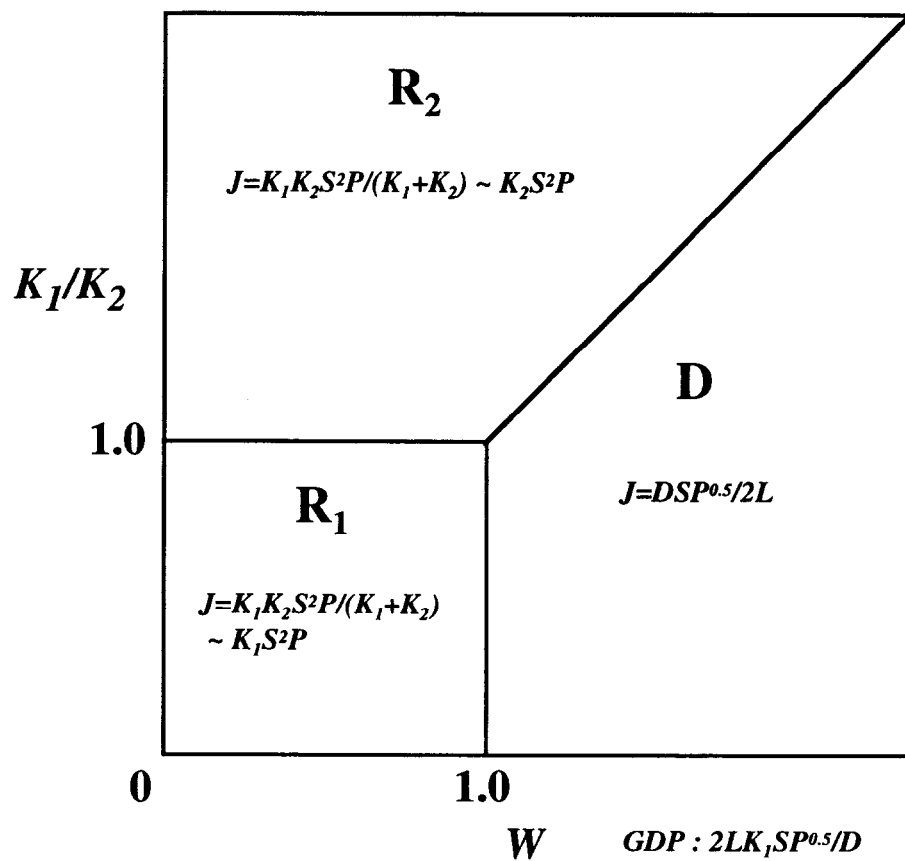


図2-3 GDPに関する律速段階分類図

3. 実験装置の概要ならびにプラズマパラメータの測定

3. 1 はじめに

状態の異なるさまざまな水素分子、原子、イオン、および電子が混在する低温プラズマ環境を実現するため、本研究では加熱方式の異なる2種類の低温水素プラズマ発生装置を採用した。本章では、透過実験に使用した当該装置の概要と、発生するプラズマの特性を知るためにプラズマ状態の測定を行った結果を示す。

3. 2 実験装置

本研究では、ECR加熱およびRF加熱の放電方式をそれぞれ採用した低温プラズマ発生装置2基を使用し、評価対象ごとに放電条件を定め、水素透過実験を行った。以下に、各装置の概要を示す。

3. 2. 1 ECR放電プラズマ発生装置

ECR放電プラズマ水素透過実験装置は、SUS製の真空容器であるプラズマチャンバーを中心に、マイクロ波導入系、磁場発生系、ガス導入系、ガス排気系、測定系から構成される。図3-1に装置の全体構成を示す。以下、各パートの概要を記す。

(1) プラズマチャンバー

プラズマチャンバーは、内径 $\phi 147 \times 150$ mmおよび内径 $\phi 83 \times 250$ mmの形状を有するSUS304製で、容積は4.08 literである。フランジは、 $\phi 34$, $\phi 70$, $\phi 114$, $\phi 152$, $\phi 203$ ICF等を使用した。ビューポートがチャンバー壁に取り付けられており、放電の状態を確認できる。透過実験に用いる金属試料膜設置部は、プラズマ室内中央部に位置する。試料膜は、銅ガスケットと同じ大きさに切り取り、アセトンで脱脂した後フランジの締め付け時に銅ガスケットとともに圧着した。試料のまわりには真空用のヒーターを巻き、試料膜の温度の制御を可能とした。またイオン、分子、電子等が試料のみに当たるように、パイレックスガラスのカバーを設置した。試料はセラミックによりチャンバー全体と電氣的に絶縁されている。図3-2に、プラズマチャンバーを中心に装置の概略を示す。

(2) マイクロ波導入系

マイクロ波導入系は、マイクロ波発信器、アイソレーター、パワーモニター、整合器および導波管から構成される。使用するマイクロ波の周波数は 2.45 GHz で、この導入と真空シールのためにセラミックウインドウを使用した。これにより真空の気密性を保ったままマイクロ波の導入が可能である。図 3-3 に概略図を示す。

(3) 磁場発生系

磁場を発生するコイルは、アルミニウム製のコイル巻枠にホルマール銅線をソレノイド巻きすることにより形成したもので、通電時の冷却は巻枠を冷却水によって冷やす間接冷却方式を採用している。コイルに流す電流値が 43.7 A の時、発生磁場は 1000 Gauss となる。

(4) ガス導入系

軽水素および重水素導入系から構成される。まずロータリーポンプでガス溜、配管等を排気し、次に軽水素あるいは重水素ボンベから 1.3~2.6 kPa 程度の各水素ガスを、それぞれのガス溜へ導き、一旦蓄えた。そして、ピエゾバルブに電圧を印加してバルブを開き、ガス溜から電圧に応じて流れるガスをプラズマ室に導入した。図 3-4 に概略図を示す。

(5) ガス排気系

図 3-1 の装置の全体構成に示した様に、透過実験に使用する試料膜の上流側にあたるプラズマ室、および下流側にあたる分析室の排気に関しては、各室にそれぞれ独立に設置された油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより行った。

(6) 測定系

測定系は、圧力測定系、プラズマパラメータ測定系、透過量測定系、試料膜印加バイアス測定系、試料膜温度測定系、およびプラズマ光分析系から構成される。

以下に各測定系の概要を記す。

①圧力測定系

隔膜マノメーターおよび電離真空計をプラズマ室および分析室に設置し、それぞれ設置箇所の圧力測定を行った。圧力測定可能な範囲は、前者は $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^2$ Pa、後者は $1.33 \times 10^{-6} \sim 0.665$ Pa である。

②プラズマパラメータ測定系

本装置において発生する ECR 放電プラズマのパラメータ測定には、ラングミュアプローブを使用し、放電時のプラズマチャンバー内の水素分圧 (以下、放電圧力) に伴って変化する電子密度 (n_e)、電子温度 (T_e) およびプラズマ電位 (P_V) を測定した。

③透過量測定系

プラズマ室とは別にステンレス製の真空チャンバーの分析室を設け、図 3-2 中の A の位置に四重極質量分析計を設置した。分析室とプラズマ室をフレキシブルチューブ ($\phi 70$ ICF) で接続し、図 3-2 中の D の位置に両室を仕切る形で金属試料膜を設置した。試料膜を透過し分析室に入ったプラズマ中の水素成分は、分析室の分圧変化が四重極質量分析計により測定され、その値が透過流量に換算される。試料膜の上流側であるプラズマ室と下流側の分析室との間をバルブを設けたバイパスで結び、バルブ開度を変化させた際のバイパス流量と四重極質量分析計 (Quadrupole Mass Analyzer : Q.M.A.) の分圧表示 (Torr) との関係を基に、Q.M.A. の分圧表示から水素透過流量への換算式を求めた。透過実験は軽水素あるいは重水素を使用して行い、前者は質量数 2 を、後者は 4 をそれぞれモニターし、各実験時の透過流量に換算した。

④試料膜印加バイアス測定系

金属試料膜設置部は、絶縁用セラミックでプラズマチャンバーと電氣的に遮断されている。このため、バイアス電圧を印加して試料に入射するイオンや電子の流量を、電流値をモニターしながらコントロールすることができる。電源は 400 V まで印加可能な直流安定電源を使用した。試料部分とチャンバー壁との電位差は、内部抵抗 200 M Ω の電圧計により読み取った。

⑤試料膜温度測定系

クロメル-アルメル熱電対(シース形、非接地)を金属試料膜に接触させ、試料膜温度を測定した。なお熱電対はマイクロ波からの保護のため、分析室側から接触させた。温度計出力はQ.M.A.出力、膜電流とともにレコーダに記録した。

⑥プラズマ発光分析系

軽水素プラズマおよび重水素プラズマの発光スペクトルとして、 H_{α} 、 H_{β} および D_{α} 、 D_{β} の発光強度の測定を行った。プラズマ室側にあるビューポートに Optical Fiber を取り付け、そこから取り込んだ光をフォトマルを設置した回折格子分光器により測定した。分析器のグレーティングは、溝数 600 本/mm、プレーズ波長 500 nm であり、焦点距離は 250 mm、分解能は半値幅 0.2 nm である。分光器出力はレコーダに記録した。スペクトル線強度の測定に際し、光電子増倍管の光電面分光感度は波長によって異なっているため、測定する波長に応じて光電面感度特性表を用い感度の補正を行った。

3. 2. 2 RF 放電プラズマ発生装置

RF 放電プラズマ水素透過実験装置は、Pyrex ガラス製の放電管とステンレス製の真空チャンバーを核に、気体導入・排気系、プラズマ生成系、測定系から構成されている。図 3-5 に装置の構成を示す。以下、各パートの概要を示す。

(1) 放電管・真空チャンバー

放電管は内径 32 mm、肉厚 1.5 mm の Pyrex ガラス管で、一端は 70φICF フランジを介し接続フランジに、他端は 34φICF フランジ付きフレキシブル管を介して 1/4" SUS 管に接続した。また 70φICF フランジより、約 60 mm の位置に摺り合わせガラス栓を用いたプローブポートを設けた。水素あるいは重水素を 1/4" SUS 管よりこの放電管に導入し、RF によってプラズマ化する。接続フランジには、キャパシタンスマンオメーターおよび、静電複探針(測定系参照)が取り付けられており、試料膜取付部を介して真空チャンバーに通じている。真空チャンバーは SUS304 製であり、装置の構造材としての役割も果たす。図 3-6 に概略を示す。

また、試料膜設置部周辺の概略については、図 3-7 に示す。透過実験に用いる金属試料膜は、接続フランジに取り付けた 70φICF フランジ付きセラミック管と 34φICF フランジ付き T 字管の接続部に取り付けた。また、T 字管は 34φICF フランジ付きガラス管を介し、真空チャンバーに接続した。試料膜は銅ガスケットと同じ大きさに切り取り、アセトンで脱脂した後、セラミック管のフランジの締め付け時に銅ガスケットとともに圧着した。試料膜設置部は、セラミックおよびガラスによって挟まれ、アースより電氣的に絶縁されている為、任意のバイアス電圧を加えることができる。また、この部分はマントルヒーターに包まれており、室温～673 K の範囲で任意の温度に設定することができる。

(2) 気体導入・排気系

導入系ならびに排気系と放電管・真空チャンバーとの関係を表示した模式図を図 3-8 に示す。以下、それぞれ導入系と排気系の概略を記す。

①導入系

ボンベ中の軽水素ガスあるいは重水素ガスを、モレキュラーシーブ・脱酸素カラム・フィルター (2.2×10^{-7} m) を通して精製し、ステンレス製タンクに一度封入した後、ニードルパルプによって供給量を調節しながら放電管に導入する。本装置を使用した 7 章および 8 章の実験では、気体は重水素ガスを使用した。

本装置のプラズマ源が放電可能な放電管内水素封入圧は $10^{-1} \sim 10^2$ Pa である。PDP 実験時は、この範囲内で圧力 (以下、放電圧力) を保持する必要がある。しかし、放電の開始と同時に気体分子の多くは放電管壁面にたたきつけられ、放電圧力は急激に低下する。また、放電の停止と同時に壁面の吸着分子は脱離して放電管内に放出され、管内圧力は一度増加した後、平衡に到達する。この気体分子の吸着・脱離による圧力変動は、放電用アンテナのインピーダンスに変動を与え、放電を不安定にする。この効果を極力避け、また、リークや容器壁面からの不純物放出などによる水素純度の低下も極力抑えるため、透過実験では、基本的にタンクからガスを供給すると同時に排気を行い、その給排速度のバランスによって任意の放電圧力を得る方法をとった。

ECR 放電プラズマ発生装置と同様に、下流側に設置した Q.M.A. の分圧表示と

透過量との較正のために、上流側と下流側との間にリーク用のバルブを設けた。

②排気系

排気系は、上流側では上述の放電圧力、下流側では Q.M.A. の動作可能圧力、すなわち $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Pa を達成する必要がある。これらを考慮し、上流側および下流側の排気はどちらも、ロータリーポンプ (RP) ならびに RF ノイズの影響を受けない水銀拡散ポンプ (MDP: 液体窒素トラップ付き) により行った。上流側と下流側および気体導入系の粗引き用には更に別の RP を用い、大気圧からの排気の際には、この RP で粗引きの後 MDP に切り換えた。水銀蒸気の還流による Q.M.A. ヘッドの汚染を防ぐため、下流側 MDP の上部にゲートバルブを設置した。気体を全く導入しない状態での Back Ground 圧 (全圧) は、上流側は 10^{-3} Pa、下流側は 10^{-5} Pa であった。

(3) プラズマ生成系

プラズマ生成系は、RF 系・磁場系からなる。本実験ではプラズマ生成を RF 放電により行う。RF 系のみでプラズマ生成は可能であるが、磁化プラズマとすることでより高い電子密度 (n_e) を得るため、放電管に外部磁場を印加する。以下、RF 系ならびに磁場系について記す。

① RF 系

概要図を図 3-9 および図 3-10 に示す。RF 系は、RF 発振器、パルスモジュレータ、リニアアンプ、S.W.R.メータ (Standing Wave Ratio)、インピーダンス整合器、およびヘリカルアンテナから構成される。RF 発振器として、汎用 HF 帯トランシーバを 18 MHz CW モードで使用し、パルスモジュレータで任意のデューティで発振させる。発振器のみで 100 W までの出力が可能であるが、さらにリニアアンプで 1 kW までの範囲で増幅し、S.W.R.メータ、インピーダンス整合器を通して、放電管外縁に設置したヘリカルアンテナに RF を供給する。高耐圧可変コンデンサを用いたインピーダンス整合器は、リニアアンプ出力インピーダンス 50Ω をアンテナインピーダンス 50Ω に変換する。ヘリカルアンテナは、 $n_e \sim 10^{19} / \text{m}^3$ のプラズマ中における 18 MHz の波長に設定してあるが、アンテナ固有のインダクタンスおよびキャパシタンスにより、より広い n_e の範囲で、誘導結合および容量結合による一

一般的な RF 加熱が可能である。

②磁場系

磁場系は 3 個のソレノイド (図 3-6 参照、図中の N, L は 0.03 T / 25 A、M は 0.06 T / 25 A) および直流安定化電源からなる。磁場の向きは、放電管から膜に向かう方向である。直流安定化電源は最大電流容量 40 A で定電圧モードでも定電流モードでも使用可能であるが、ここでの実験では定電流モードを用いた。ソレノイドは水冷式で、2 個は放電管部分に、1 個は金属膜部分に設置した。また、ソレノイドには車輪が取り付けられており、放電管軸方向に沿ったレール上の任意の位置へ移動し、固定することができる。

(4) 測定系

測定系は、圧力測定系、プラズマパラメータ測定系、透過量測定系、印加バイアス測定系、試料膜温度測定系、スペクトル線強度測定系、および入射電子エネルギー測定系から構成される。RF ノイズの混入を避けるため、プラズマパラメータ測定系および透過量測定系はシールドボックスに収めた。さらに、電源ラインにはノイズカットトランス、信号ラインには (二重) シールド線を用い、適宜バイパスコンデンサを配した。また、RF の漏洩自体を軽減するために、放電管とソレノイドを包み込むようにシールドを施した。以下、各測定系の概要を示す。

①圧力測定系

ガス導入系ステンレス製タンク内の圧力測定用にブルドン管真空計、上流側圧力測定用に隔壁型キャパシタンスマンメータ、下流側圧力測定用に電離真空計を使用した。ブルドン管真空計の測定圧力領域は 0~1.02 bar、キャパシタンスマンメータは 10^{-1} ~ 10^2 Pa、電離真空系は 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa である。キャパシタンスマンメータは外部ノイズ除去回路およびセンサー部温度調整回路が内蔵されている。

②プラズマパラメータ測定系

本装置のプラズマ源は RF 放電であるため基準電極がなく、また磁場の影響を避けることから、電子密度 (n_e)、電子温度 (T_e) の測定には静電複探針 (ダブルプロー

ブ)を用いる [101]。静電複探針はタングステン製で、放電管部分に位置を変えて2種類設置されている。本研究では、直接プラズマパラメータの測定は行わず、これまで得られている測定結果を引用した。

③透過量測定系

透過水素流量を下流側の水素分圧変化として検出するため、下流側に Q.M.A. を設置し、レコーダに出力した。Q.M.A.の最小検出分圧は 1.0×10^{-10} mbar ($\sim 1.0 \times 10^{-6}$ Pa)、測定可能な質量数は $M/e=0\sim 64$ である。本装置により行った7章および8章の透過実験では重水素プラズマを使用したことから、 $M/e=4$ に設定して試料膜を透過した D_2 を検出した。

ECR 放電プラズマ発生装置と同様に、上流側と下流側を結んだバイパス流量と分圧表示の関係を別途求め、透過実験時の分圧表示 (mb) を透過流量 ($D_2/m^2\text{sec}$) に換算した。

④印加バイアス測定系

直流安定化電源を用いて接続フランジ (図 3-6 中の G) と金属試料膜との間にバイアス電圧を印加し、金属試料膜へ入射する電子に伴う膜電流を変化させる。電源の容量は $0\sim 600$ V, 1.5 A であり、定電圧モードおよび定電流モードでの使用が可能である。ここでは定電圧モードを使用した。膜には最大 ± 600 V を印加できる。この時、膜電流は最大で約 400 mA となる。プラズマ点火時の膜電流を 47Ω 標準抵抗両端の電圧として検出し、補正を行った後レコーダに記録した。

⑤試料膜温度測定系

マントルヒータで設定した金属試料膜の温度 (以下、膜温度) およびプラズマ点火時の膜温度変化を測定するため、試料膜の下流側に T 字管を取り付け、ここから C-A 熱電対 (非接地・シース型) を挿入して膜の中心に接触させた (図 3-7 参照)。温度計出力は Q.M.A. 出力、膜電流とともにレコーダに記録した。

⑥スペクトル線強度測定系

重水素原子の発する D_α および D_β スペクトル線強度の測定を行うため、回折格子

分光器を用いてプラズマの発光分析を行った。Optical Fiber を 70φICF フランジ付きガラス管部に設置し、プラズマ光を取り込んだ。測定は、なるべく試料膜に近い位置において行い、試料膜近傍のプラズマ状態の評価に使用した。分析器のグレーティング、記録方法、感度の補正等については、ECR 放電プラズマ発生装置の測定系と同様である。

⑦入射電子エネルギー測定系

静電複探針法により求まる電子温度は放電管部における値であり、バイアス電圧印加系により試料膜に正のバイアス電圧を印加した際に入射する電子の有するエネルギーとは異なる。そこで、7章において行った入射電子エネルギーと透過流量の関係を調べる実験で必要となる印加加速電圧と入射電子のエネルギーの関係を求めるため、阻止電界法を採用した本測定系により、グリッドに入射する電子エネルギーの測定を行った。装置ならびに回路の概要を図 3-11 に示す。

3. 3 プラズマ状態

前節で示した 2 基の試験装置において発生する、それぞれ ECR 加熱および RF 加熱による弱電離水素プラズマに関し、その放電状態を把握しておくことは PDP 実験を行う上で不可欠である。

ECR 放電水素プラズマに対しては、電子温度、電子密度、プラズマ電位といったプラズマパラメータ、プラズマ中の励起水素原子密度の情報を与える H_{α} スペクトル強度、さらにはプラズマ中に存在する各イオン種をそれぞれ測定した。

RF 放電プラズマについては、試料膜設置部に対しバイアス電圧を印加した際の印加電圧と入射電子の運動エネルギーおよびその分布について、入射電子エネルギー測定系により測定した。プラズマパラメータは、これまでに同試験装置に対する測定結果が報告されており、ここではこの測定結果を引用して示す。

3. 3. 1 ECR 放電プラズマの状態

(1) 電子温度、電子密度、プラズマ電位の測定

ラングミュアプローブ法を採用したプラズマパラメータ測定系により、電子密度 (n_e)、電子温度 (T_e) およびプラズマ電位 (V_p) を、0.1~10 Pa の放電圧力範囲において

3-12 に、軽水素プラズマに対する測定結果を示す [102]。

電子密度は、約 0.9 Pa 付近にピークを有する顕著な放電圧力依存性が生じた。これは、高圧では基本的に励起され得る電子数が多くなるため、圧力の上昇とともに電子密度は増大するが、ある程度以上の圧力では分子やイオンなどの衝突頻度が増加し、電子が消費される結果、電子密度は低下するものと考えられる。

電子温度は、傾向として低圧側で高く、高圧側で低下するが、5 Pa 以上の放電圧力において大きな温度低下は生じず、1 Pa 以上の計測範囲ではほぼ 4 eV 付近で維持されることがわかった。低圧側で電子温度が高いのは、低圧側ほど加熱される原子数および電子数が減少し、電子 1 個当りの供給エネルギー量が増大するためと考えられる。

プラズマ電位は、低圧側で高く、高圧側で低い結果となった。これについては、低圧では電子の平均自由行程が大きく、プラズマチャンバー壁面に拡散する電子数が多くなり、結果として低圧側で壁面に対するプラズマの電位が高くなることが理由として挙げられる。

(2) プラズマ発光スペクトルの分析

プラズマ中に存在する水素粒子のうち、励起した水素原子が低いエネルギー状態へ移る際に放出する発光スペクトルを測定することで、励起原子に関する情報が得られる。準位 j から準位 i へ電子が遷移する際に発光するスペクトル線強度 I_{ji} は、準位 j から準位 i に遷移する電子数に比例する。その際、当該電子数は準位 i に励起した原子の密度に比例する。水素プラズマが発光するスペクトル線のうち、水素原子の M 殻に励起された電子が L 殻に遷移する際に発光するものを H_{α} スペクトルといい、すなわち $j=3, i=2$ の場合に相当する。この電子の遷移は、L 殻から M 殻に励起したものが、再度 L 殻へ落ちるものが支配的であり、 H_{α} スペクトルは、L 殻に励起した状態の水素原子密度の情報を与える。そして、電子温度が変化しない場合は、基本的に H_{α} スペクトル線強度は当該原子密度に比例する。

今回、ラングミュアプローブによる測定を行ったプラズマと同様の放電条件で、 H_{α} スペクトル線強度の測定を行った。結果を、ラングミュアプローブによる測定結果と合わせて図 3-12 に示した。スペクトル線強度は、約 1 Pa 付近にピークを持つ電子密度に類似した放電圧力依存性を有している。また、一度低下した発光強度は、高圧側で再度上昇する傾向が見られる。スペクトル線強度の圧力依存性についての考察は、

6章にて行う。

(3) 四重極質量分析計によるプラズマ中イオンの分析

四重極質量分析計は、通常残留ガス分析計として使用される。分析の際は、四重極電極の前にあるイオン化室において残留ガスをイオン化し、5eVのエネルギーにそろえて四重極電極に送り、イオン電流の測定を行う。しかし、プラズマ中のイオンを直接四重極電極に送り込めば、このイオン化室でのイオン化を行わなくてもプラズマ中のイオンの検知は可能である。

測定に際しては、透過実験で使用する金属試料膜の代わりにオリフィスを用いて、直径約0.8 mmの穴から分析室側に抜けるイオンを、直接四重極質量分析計によって測定した。透過実験時は試料膜が取り付けられるオリフィス設置部は、プラズマチャンバーと電氣的に絶縁されているため、プラズマに対し浮遊電位を有する。図3-13に、オリフィス設置部の浮遊電位を軽水素プラズマの放電圧力が1~6 Paの範囲において測定した結果を示す。浮遊電位は-7V付近で推移しており、当該条件で透過実験を行った際には試料膜前方にイオンシースが形成されることを示している。ここでのイオン測定では、オリフィスを通過したイオンは浮遊電位に相当するエネルギーを受け取り、5 eVのエネルギーを有したイオンが四重極質量分析計によって検出されることになる。

イオン測定は、1.33~6.65 Paの軽水素プラズマに対して行い、その結果、水素成分に相当するイオン質量数1~5の信号が検出された。測定信号値を圧力ごとに規格化して表3-1に示す。軽水素および重水素から構成される単原子分子から3原子分子までのイオン種を表3-2に示すが（プラズマ中に存在するイオンは+1価が支配的と想定）、今回、質量数5までの信号が検出されたことは、プラズマ中に重水素成分が混在していることを示している。

ここでの測定は、上記のように浮遊電位により5 eVのエネルギーを有したイオンのみが検出可能であり、厳密には各質量ごとの測定信号値の比はプラズマ中の当該質量イオンの存在率とは異なる可能性があるが、今回、ほぼ妥当に検出されたものとして以下の考察を行う。また、イオンがオリフィスを通過し分析室側へ抜ける際の質量依存性は無視する。

表3-1に示した測定結果を基に、測定を行った各放電圧力におけるイオン種(単原

子分子イオン、2原子分子イオン、あるいは3原子分子イオン)の存在率を算出する。

まず、プラズマ中の軽水素と重水素の存在割合を $x:(1-x)$ 、表 3-1 に示した四重極質量分析計による質量数 Y (ここでは 1~5) の測定値を M_Y とし、分子を形成する際の同位体効果をここでは近似的に無視すると、以下の関係で記述できる。

$$H^+ = M_1 \quad (3-1)$$

$$D^+ = \frac{(1-x)}{x} M_1 \quad (3-2)$$

$$H_2^+ = M_2 - \frac{(1-x)}{x} M_1 \quad (3-3)$$

$$HD^+ = \frac{2(1-x)}{x} \left(M_2 - \frac{1-x}{x} M_1 \right) \quad (3-4)$$

$$H_3^+ = M_3 - \frac{2(1-x)}{x} \left(M_2 - \frac{1-x}{x} M_1 \right) \quad (3-5)$$

$$D_2^+ = \frac{(1-x)^2}{x^2} \left(M_2 - \frac{1-x}{x} M_1 \right) \quad (3-6)$$

$$H_2D^+ = \frac{3(1-x)}{x} \left\{ M_3 - \frac{2(1-x)}{x} \left(M_2 - \frac{1-x}{x} M_1 \right) \right\} \quad (3-7)$$

$$HD_2^+ = M_5 \quad (3-8)$$

また、

$$HD_2^+ : H_2D^+ = x(1-x)^2 : x^2(1-x) \quad (3-9)$$

すなわち、

$$HD_2^+ = \frac{1-x}{x} H_2D^+ \quad (3-10)$$

と書けることから、式 (3-7) と式 (3-8) を式 (3-10) に代入して x について解くと、軽水素と重水素の存在割合が求まる。

上記方法により求めた測定圧力範囲における軽水素の存在率 x を図 3-14 に示す。図から明らかなように、放電圧力が高いほど軽水素の割合が増加している。これは、あらかじめチャンバ壁に吸着していた重水素が、プラズマ放電に伴うスパッタリング等で軽水素と置換し、低圧側ではそれに伴う重水素のプラズマ中の存在率が相対的に高くなることを示している。

ここで求めた軽水素の存在率 x を、式 (3-2)~式 (3-7) に代入すれば、各種分子イオンの存在率が求まる。図 3-15 に、測定を行った各圧力における単原子分子、2原子分子、および3原子分子の各イオンの存在率を示す。この結果、放電圧力が高くなると、3原子分子イオンの存在率が大きく増加する傾向にあることがわかる。

なお、同じプラズマ発生装置を使用し、重水素プラズマに対して同様の測定を行った結果についてはこれまでに報告されており [102, 103]、やはり軽水素成分が混在している結果が得られた。また、低圧側においては 2 原子分子イオンが支配的であるが、高圧側では 2 原子分子イオンの存在率が低下し、今回の結果と同様に、特に 3 原子分子イオンの存在率が増加することが示されている。図 3-16 に、その結果を引用して示す。

3. 3. 2 RF 放電プラズマの状態

(1) 入射電子エネルギーの測定

図 3-11 に示した阻止電界法を採用した入射電子エネルギー測定系により、グリッド入射時の電子の運動エネルギーとその分布の測定を行った。7 章においては、PDP 流量の入射電子の有するエネルギーに対する依存性を調べる実験を行っているが、ここでの結果は、その実験パラメータとなる入射電子エネルギーの情報を与える。透過実験時においては、このエネルギー分布を加速電圧分だけシフトした状態の電子が試料膜に入射する。

図 3-11 中の Grid 1 は、ステンレス製 0.03 mm, 400 mesh を二重にし、中心部に直径 5 mm の穴を開けた厚さ 0.2 mm の Ni 膜を、プラズマに対向する面側に設置した。Grid 2 は、ステンレス製 0.03 mm, 400 mesh とステンレス製 0.1 mm, 60 mesh の二重メッシュとした。それぞれのグリッドの二枚のメッシュ間隔は 1 mm とした。また、Grid 1 と Grid 2 のグリッド間隔は 1 mm で設置した。グリッド間は高真空用樹脂フランジにより絶縁し、また電子の入射によるガスの放出を防ぐため、セラミックで内壁を保護した。

電子の平均自由行程 λ_T (cm) は、電子の全衝突断面積を σ_T (cm²)、中性ガスの密度を n_n (D₂/cm³) とすると、

$$\lambda_T = \frac{1}{\sigma_T n_n} \quad (3-11)$$

により与えられる。ここでは、水素ガスの圧力が 2 Pa の条件で測定を行ったが、この時の平均自由行程は、 $\sigma_T=10^{-15}$ cm², $n_n=5.3 \times 10^{14}$ D₂/cm³ より、約 2 cm となる。また、非弾性散乱の衝突断面積は一桁小さく約 10^{-16} cm² であることから、電子がエネルギーを失わない条件の平均自由行程は約 20 cm となる。したがって、阻止電界中での

電子の衝突によるエネルギーロスは無視できる。

グリッド電圧 V_G はグラウンドに対して正に 0 ~ 100 V の間で変化させ、阻止電圧 V_R は Grid 1 に対し Grid 2 が負となる様に 0 ~ 70 V の範囲で振った。電圧の印加は、いずれもグリッドおよびコレクタを設置したステンレス製のフランジを介して行った。なお、コレクタ電圧 V_C が約 150 V でコレクタ電流が飽和するが、ここでは $V_C=350$ V にて実験を行った。コレクタ電流は、1 K Ω の抵抗の両端電圧をプロッタに出力することと求めた。

図 3-17 に、RF 出力 100 W 重水素プラズマ、 $V_G=0$ V, 50 V および 100 V での、阻止電圧 V_R に対するコレクタ電流 I_C の関係について、測定結果を示す。この結果、 $V_R=35\sim 50$ V を境に 2 種類の傾きを持つ直線となっていることがわかる。エネルギー分布が Maxwell - Boltzmann 分布に従う場合、コレクタ電流 $I_C(V_R)$ は、

$$I_C(V_R) = I_0 \exp\left(-\frac{eV_R}{kT_e}\right) \quad (3-12)$$

により与えられ、グラフ中で直線部から電子のエネルギー分布を求めることができる。ここでは、高エネルギー部と低エネルギー部に分け、2 種類の Maxwell - Boltzmann 分布を仮定して、それぞれのエネルギー分布を最小二乗法による直線近似により求め、次式により平均値 \bar{E} (eV) を求めた。

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{V_{12}} F_1(V)VdV + \int_{V_{12}}^{\infty} F_2(V)VdV}{\int_0^{V_{12}} F_1(V)dV + \int_{V_{12}}^{\infty} F_2(V)dV} \quad (3-13)$$

ここで、 V_{12} は二直線の交点の電圧、 $F_1(V)$ および $F_2(V)$ は測定結果の低エネルギー部および高エネルギー部にフィッティングした Maxwell - Boltzmann 分布関数である。この結果、 V_G が 0 V, 50 V および 100 V で、それぞれの平均エネルギー \bar{E} は以下の結果となった。

$$\bar{E}(0V) = 25.9 \text{ eV} \quad (3-14)$$

$$\bar{E}(50V) = 33.3 \text{ eV} \quad (3-15)$$

$$\bar{E}(100V) = 35.3 \text{ eV} \quad (3-16)$$

(2) 電子温度、電子密度の測定結果

7章および8章の実験において使用した、RF放電プラズマ発生装置のプラズマ放電状態については、これまでに試料膜設置部の幾何形状のみ異なる同一の試験装置に対し、プラズマパラメータを測定した結果が報告されている [62]。ここでは、放電圧力が0.133~133 Paの範囲でRF出力を変化させた際に、電子温度および電子密度を静電複探針(ダブルプローブ)法により測定した結果を引用し、図3-18に示す。この結果から、本試験装置はRF出力の変化により電子温度は大きく変化しない一方、電子密度は出力に正の相関性をもって変動することがわかる。

3.4 まとめ

本研究における水素透過実験に使用したECR放電およびRF放電方式による低温水素プラズマ発生装置の概要、ならびにそれぞれの装置から得られるプラズマの状態測定結果について示した。プラズマ状態は、水素透過実験から得られる透過挙動と深く関連している。ここで示した電子温度、電子密度、プラズマ電位、プラズマ中に存在するイオン種、さらには励起原子密度と密接に関連する H_{α} スペクトル強度の測定結果は、4章以降の実験結果を考察する上で重要な情報となる。

表3-1 四重極質量分析計の測定信号値

	Mass 1	Mass 2	Mass 3	Mass 4	Mass 5
1.33 Pa	0.249	0.282	0.207	0.195	0.067
2.66 Pa	0.238	0.35	0.256	0.132	0.024
3.99 Pa	0.153	0.403	0.312	0.117	0.015
5.32 Pa	0.071	0.129	0.545	0.224	0.031
6.65 Pa	0.014	0.0118	0.749	0.206	0.0192

(圧力毎に規格化)

表3-2 質量数 1～5 で想定される 3 原子分子までのイオン種

Mass 1	H^+	
Mass 2	H_2^+	D^+
Mass 3	HD^+	H_3^+
Mass 4	D_2^+	H_2D^+
Mass 5	HD_2^+	

(プラズマ中のイオンはプラス 1 価が支配的と想定)

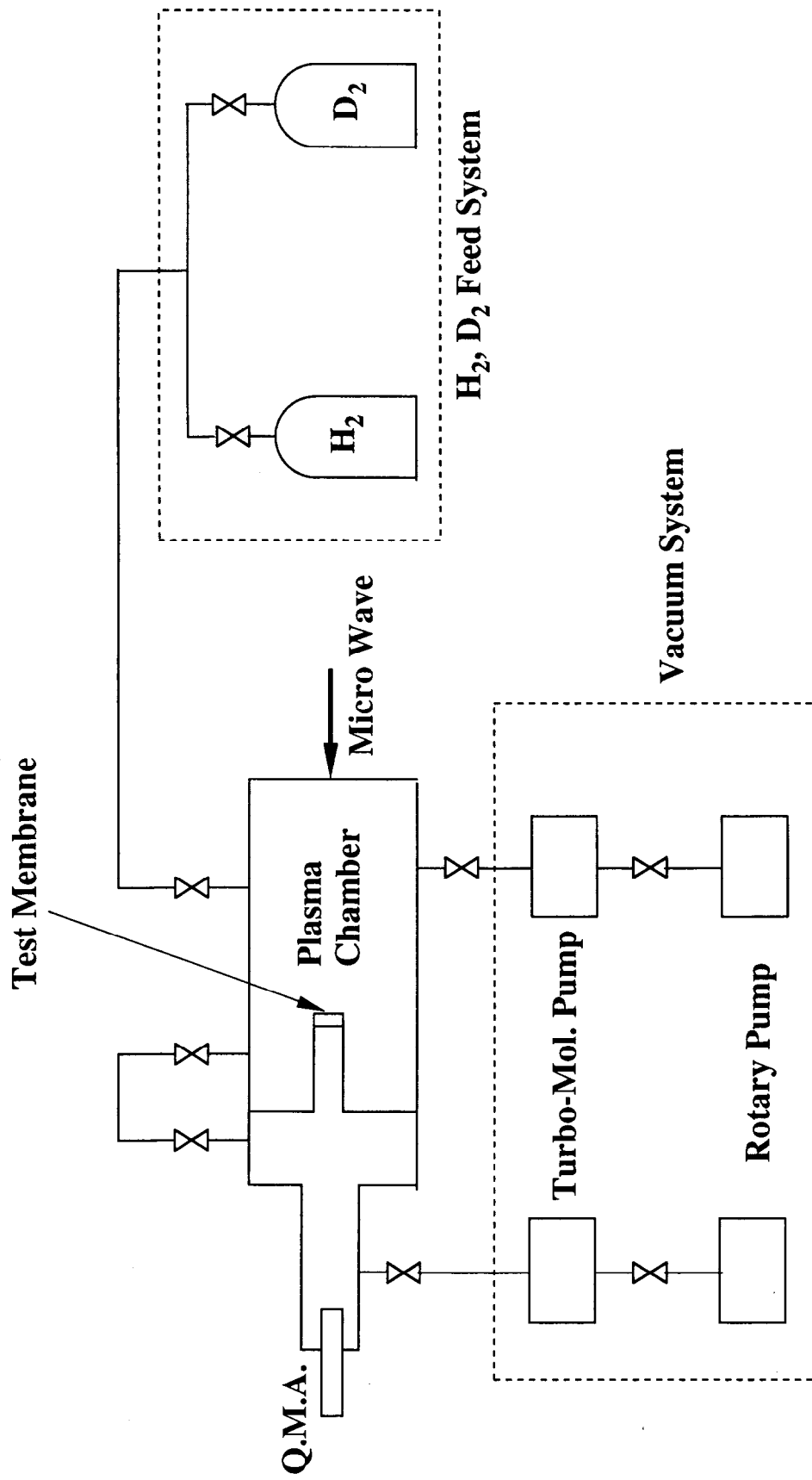
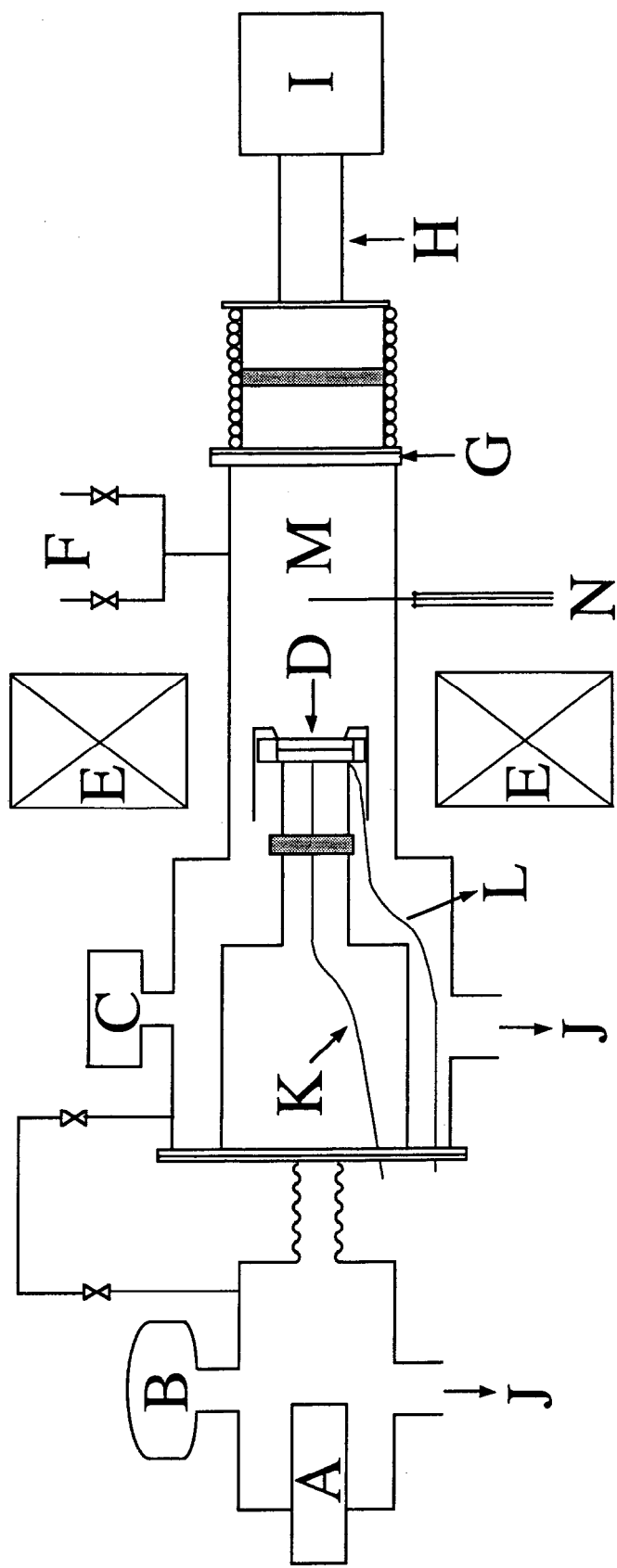
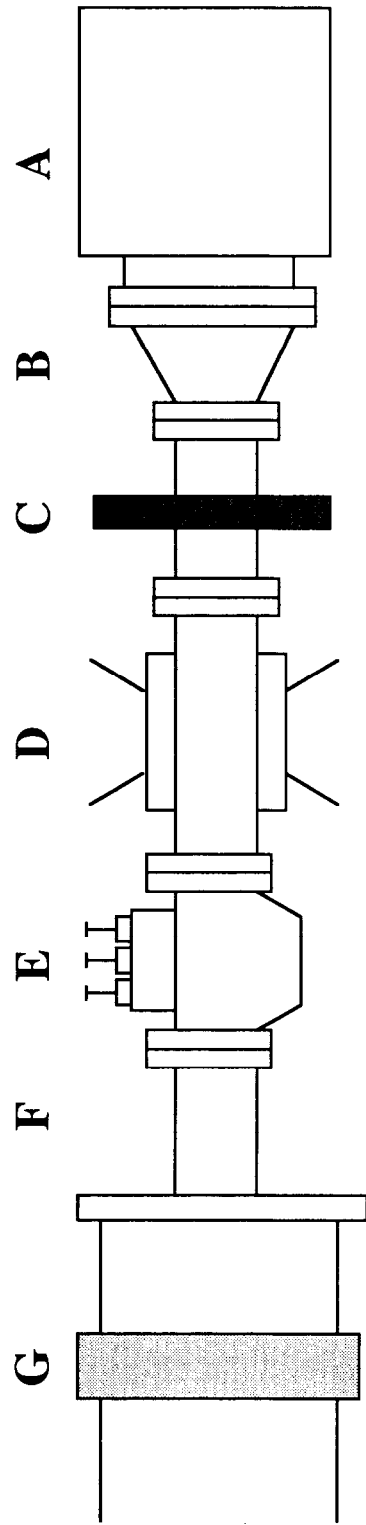


図3-1 ECR放電プラズマ発生装置の構成



- | | |
|--|--------------------------------|
| A: Quadrupole Mass Spectrometer | H: Micro-wave Guide |
| B: Ionization Vacuum Gauge | I: Micro-wave Generator |
| C: Capacitance Manometer | J: Turbo Molecular Pump |
| D: Test Membrane | K: Thermo Couple |
| E: Magnet (0.0875T) | L: Lead-wire for Bias |
| F: Hydrogen Isotope Gas FeedInlet | M: Plasma Chamber |
| G: Ceramic Window | N: Langmuir Probe |

図3-2 ECR放電プラズマ発生装置のチャンバ部分を中心とした構成



- A: Micro-wave Generator**
- B: Micro-wave Guide**
- C: Isolator**
- D: Power Monitor**
- E: Reflection Cutter**
- F: Micro-wave Guide**
- G: Ceramic Window**

図3-3 マイクロ波導入系

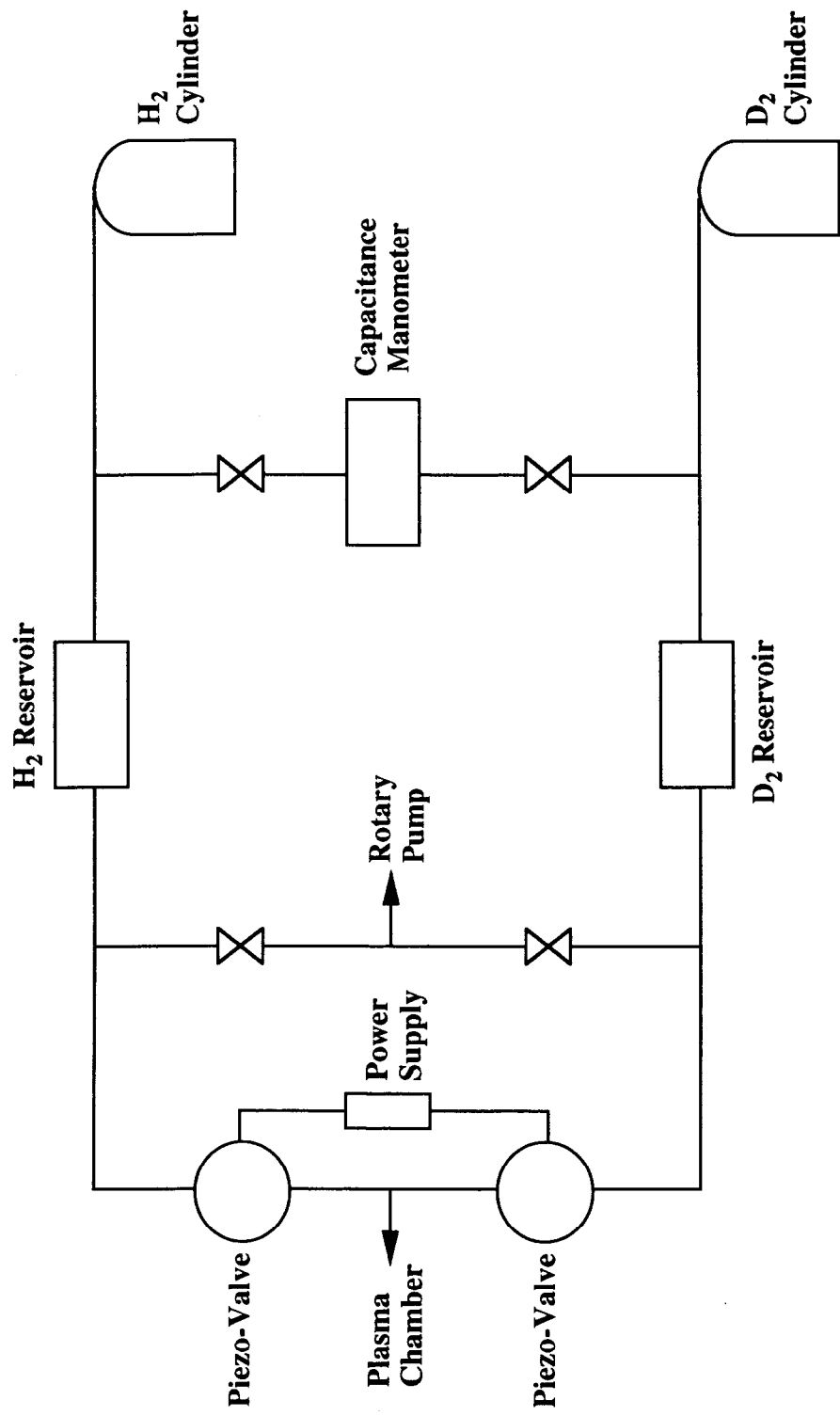


図3-4 軽・重水素ガス導入系

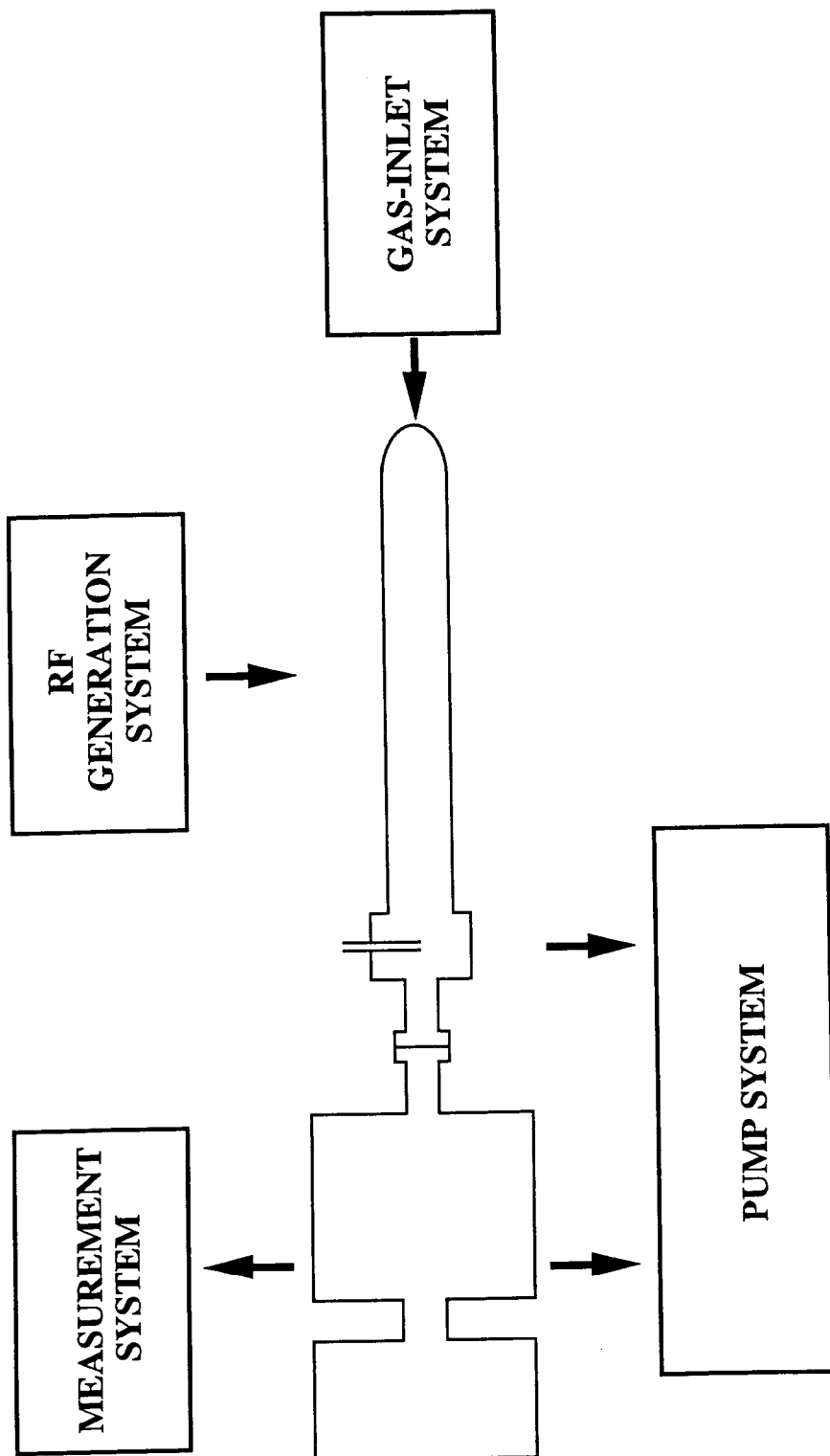
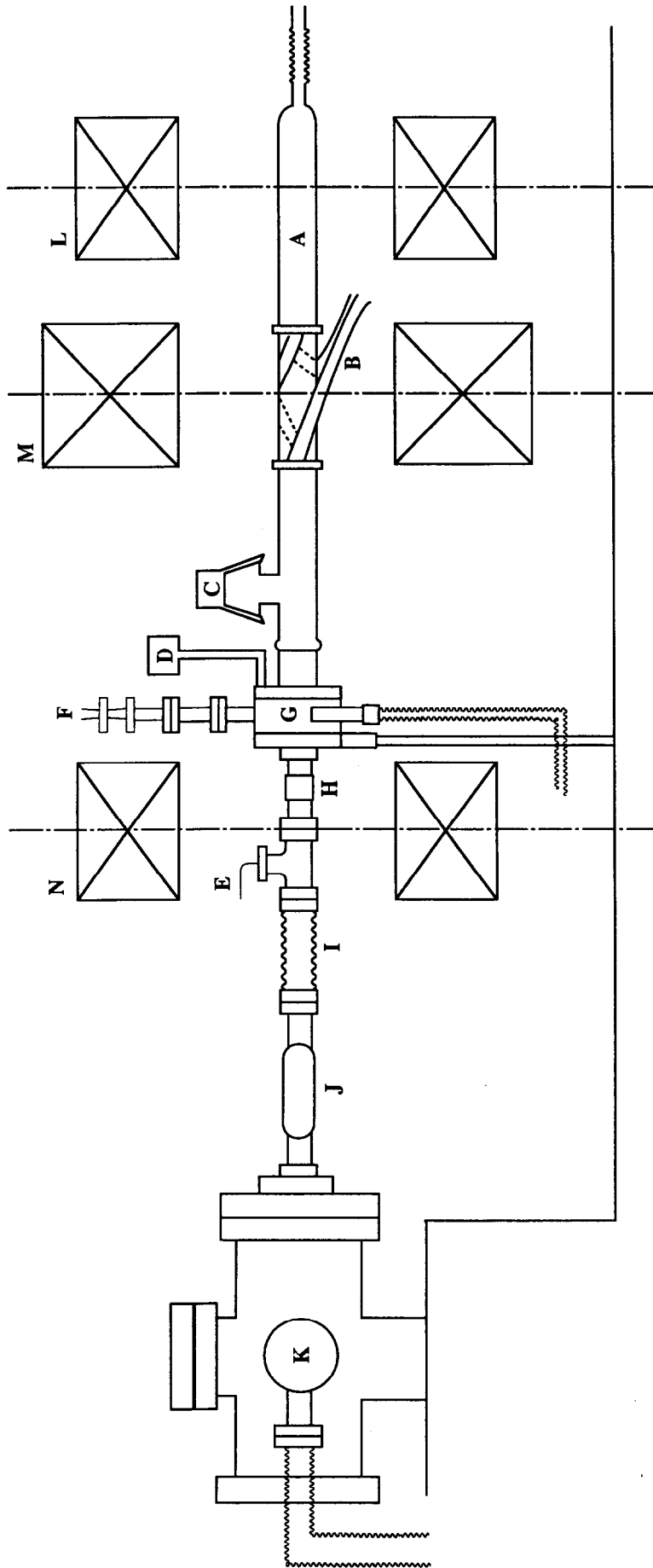


図3-5 RF放電プラズマ発生装置の構成



- | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| A : Discharge Tube (Pyrex) | F : Double Probe | K : Vacuum Chamber |
| B : Helical Antenna | G : Connection Flange | L : Magnet (300gauss/25A) |
| C : Probe Port | H : Ceramic Tube | M : Magnet (600gauss/25A) |
| D : Capacitance Manometer | I : Flexible Tube | N : Magnet (300gauss/25A) |
| E : Thermocouple | J : Glass Tube | |

図3-6 RF放电プラズマ発生装置の放電管・真空チャンバーの概略

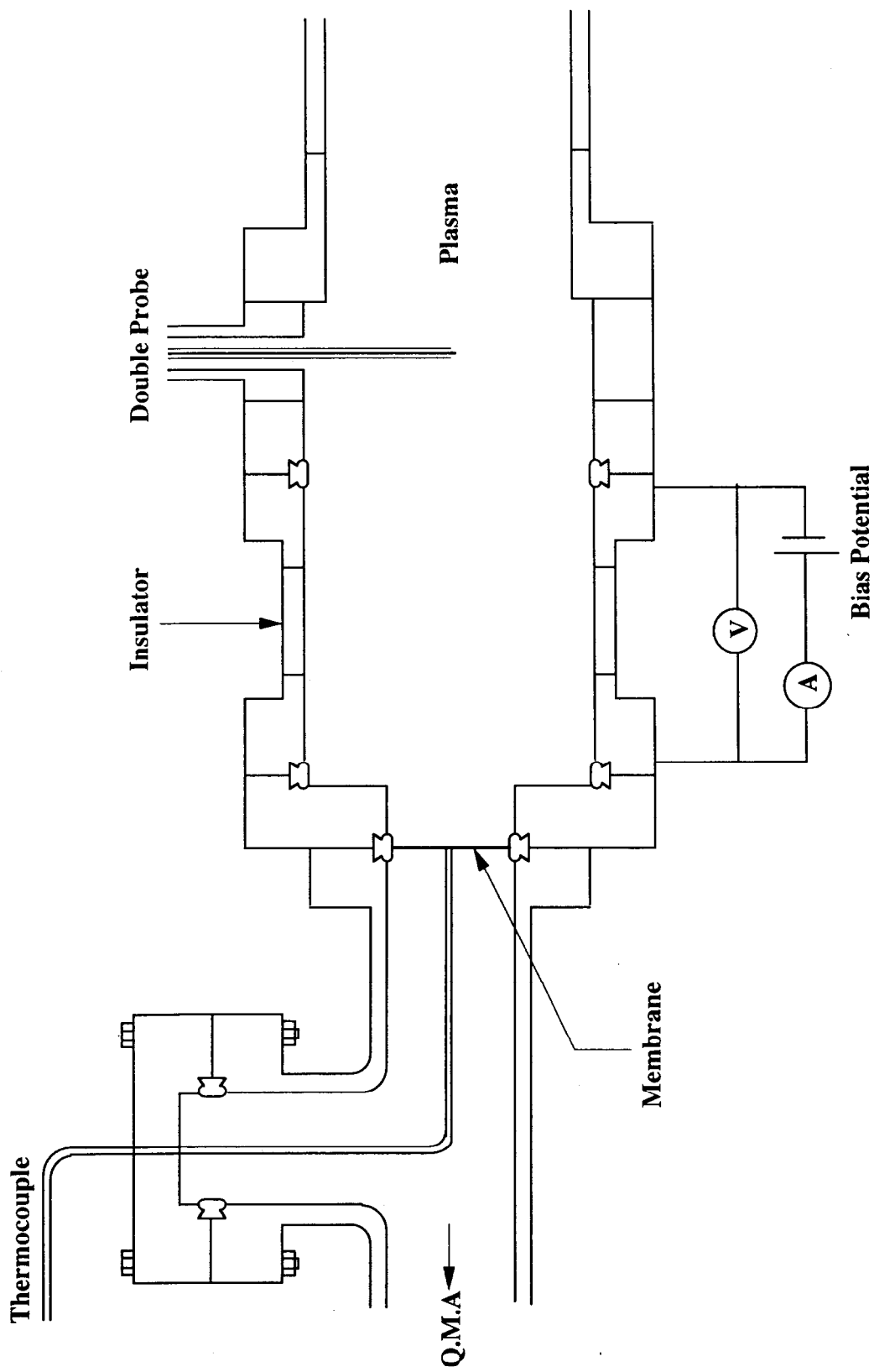
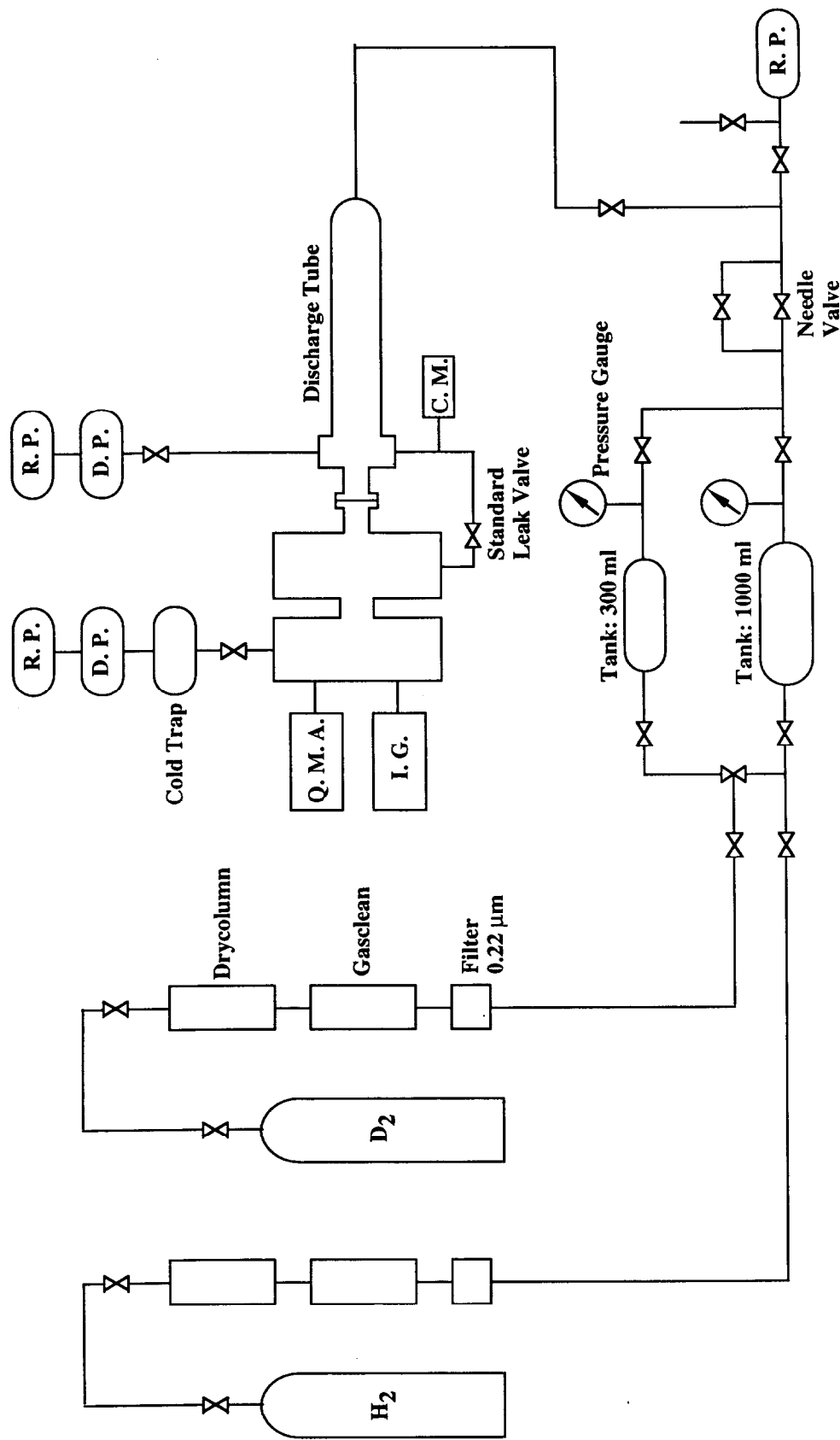


図3-7 試料膜取付位置周辺図



Q. M. A. : Quadrupole Mass Analyzer
I. G. : Ion Gauge
C. M. : Capacitance Manometer
D. P. : Diffusion Pump
R. P. : Rotary Pump

図3-8 ガス導入・排気系

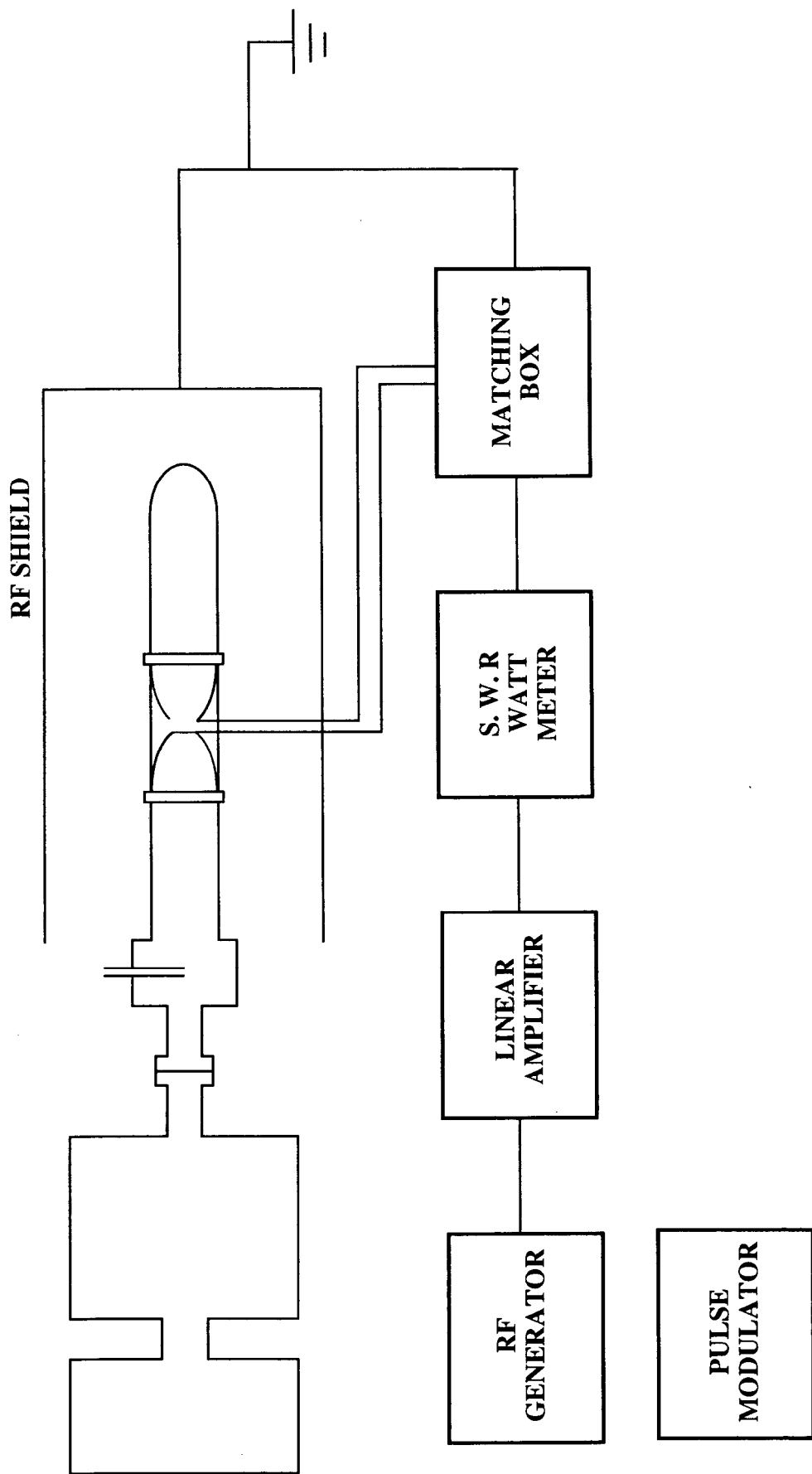


図3-9 プラズマ生成系 (RF系)

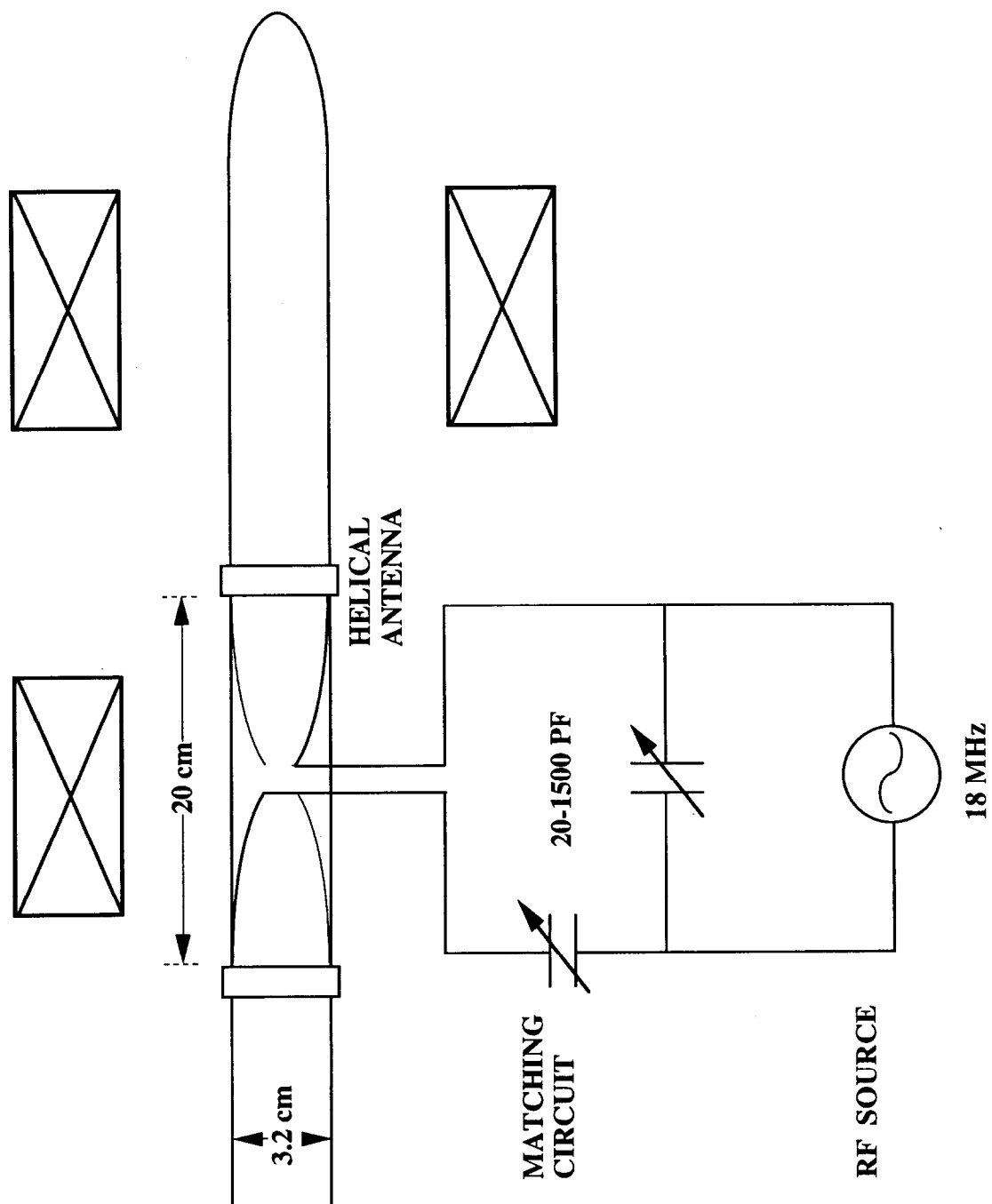
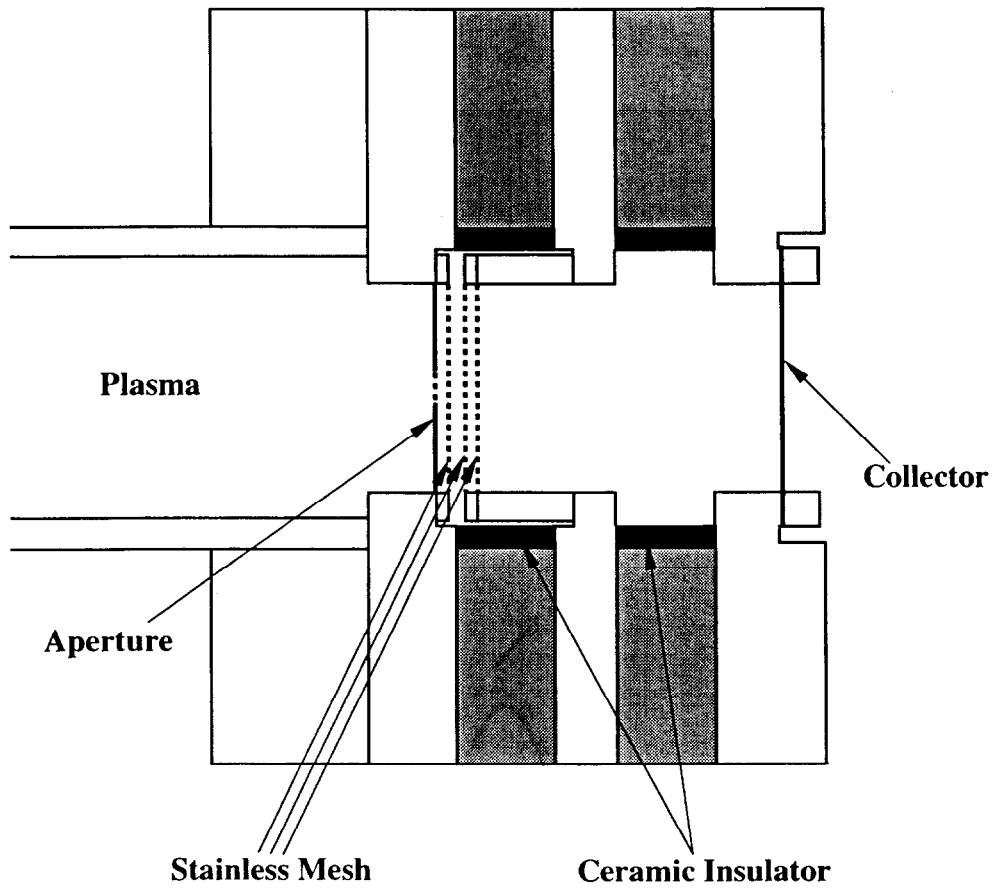
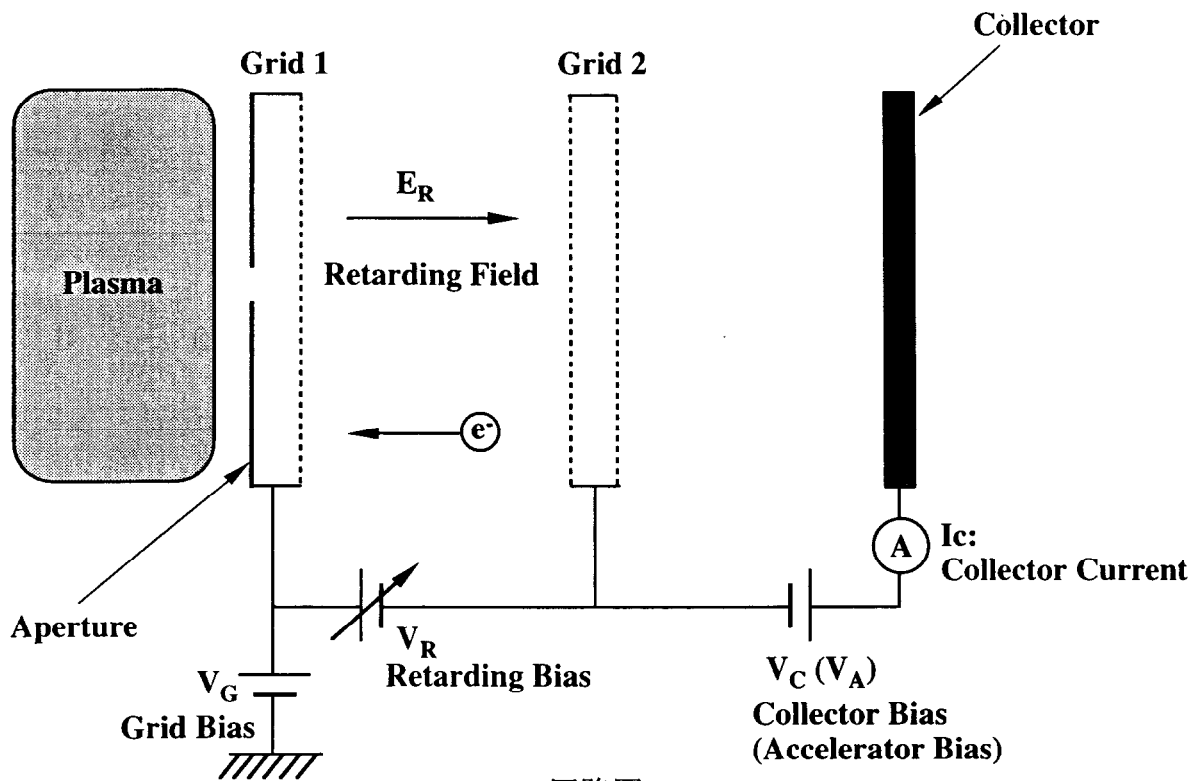


図3-10 プラズマ生成系 (マッチング回路およびヘリカルアンテナ)



(a) 装置全体図



(b) 回路図

図3-11 入射エネルギー測定系

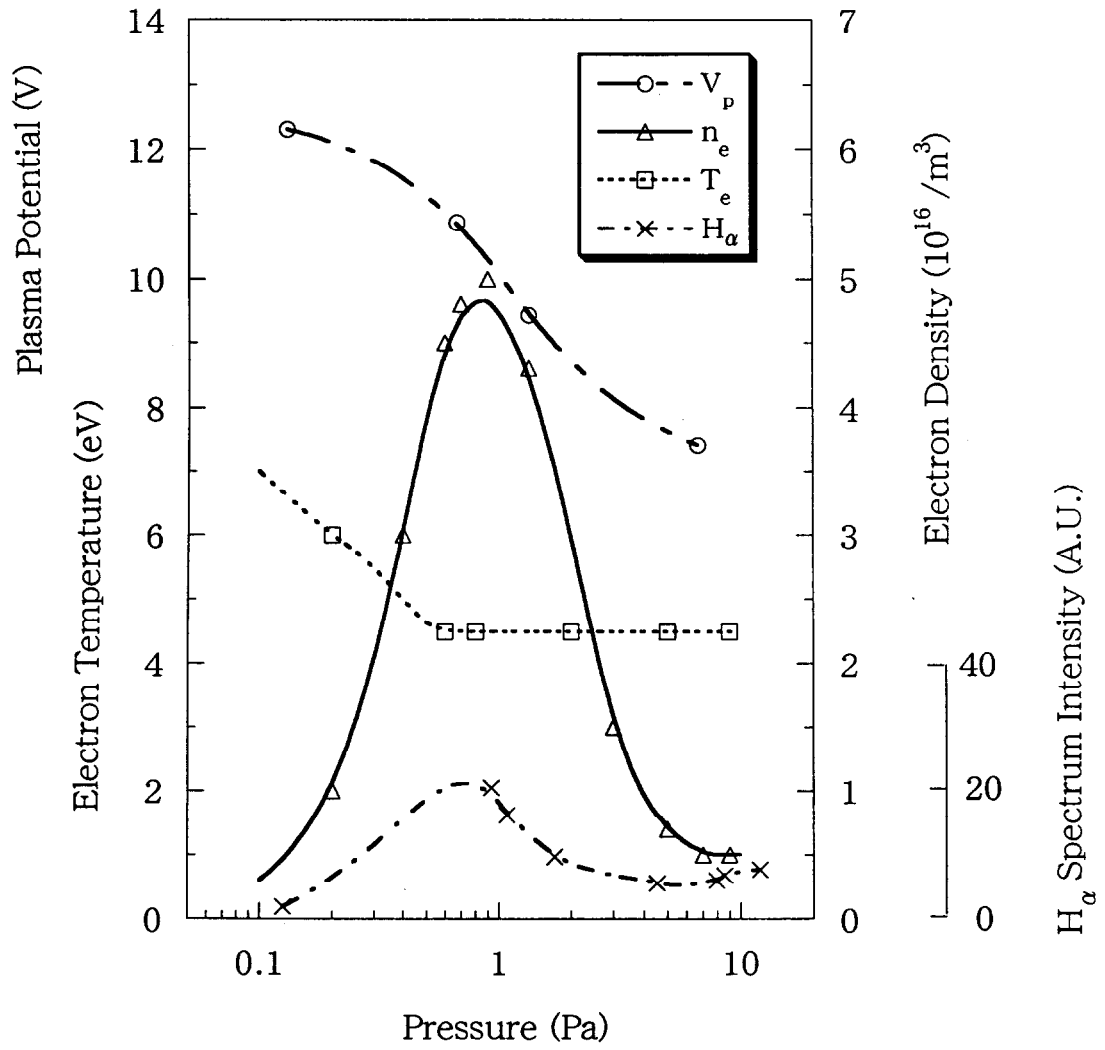


図3-12 ECR放電プラズマパラメータ測定結果

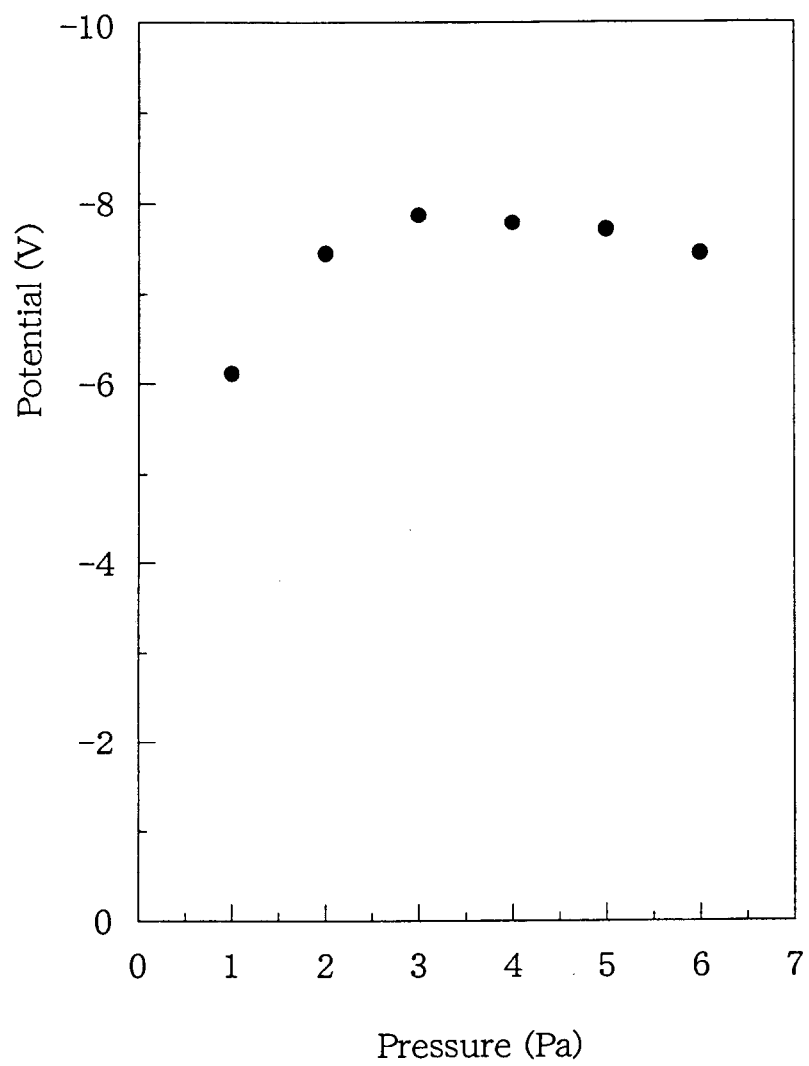


図3-13 試料膜設置部の浮遊電位

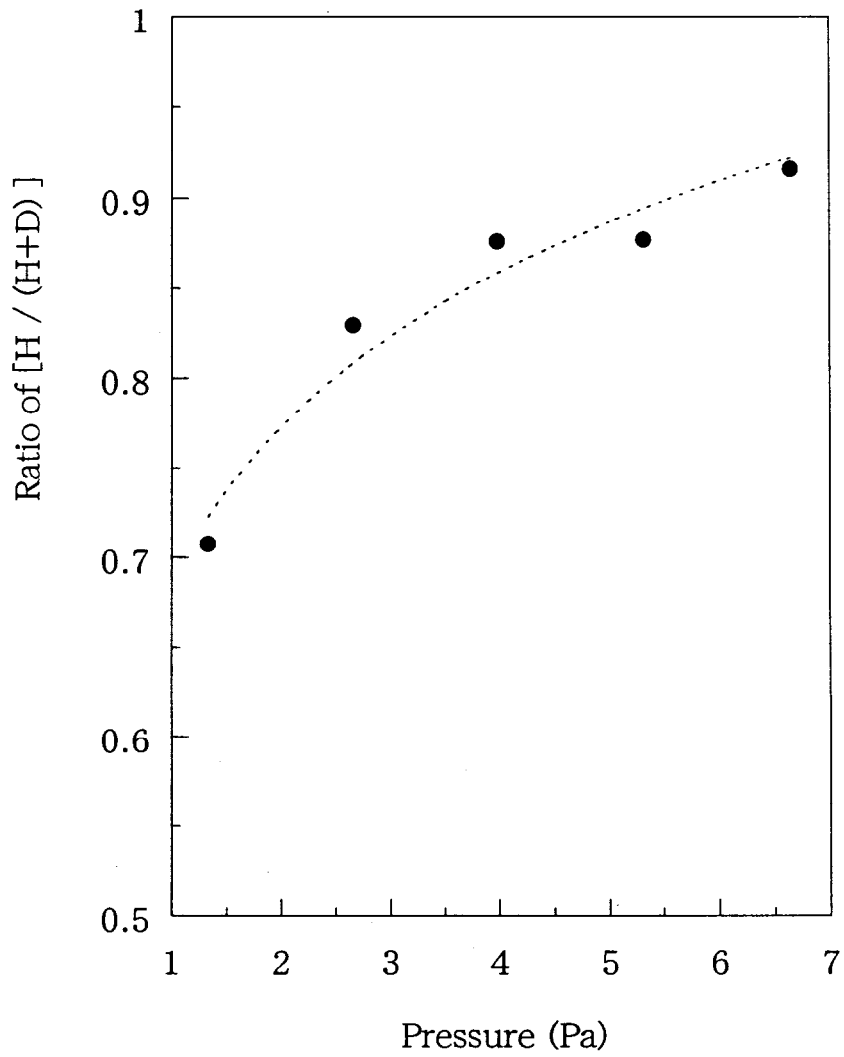


図3-14 プラズマチャンパー中の軽水素存在率

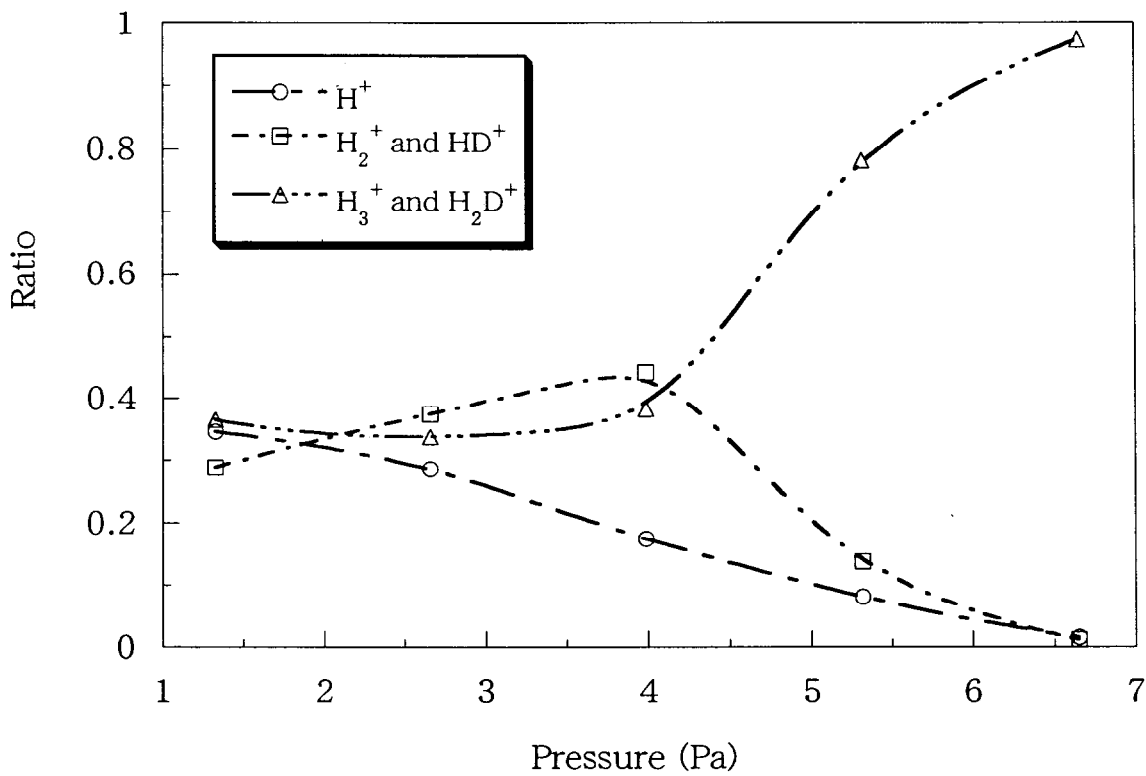


図3-15 ECR放電軽水素プラズマ中各イオン存在率

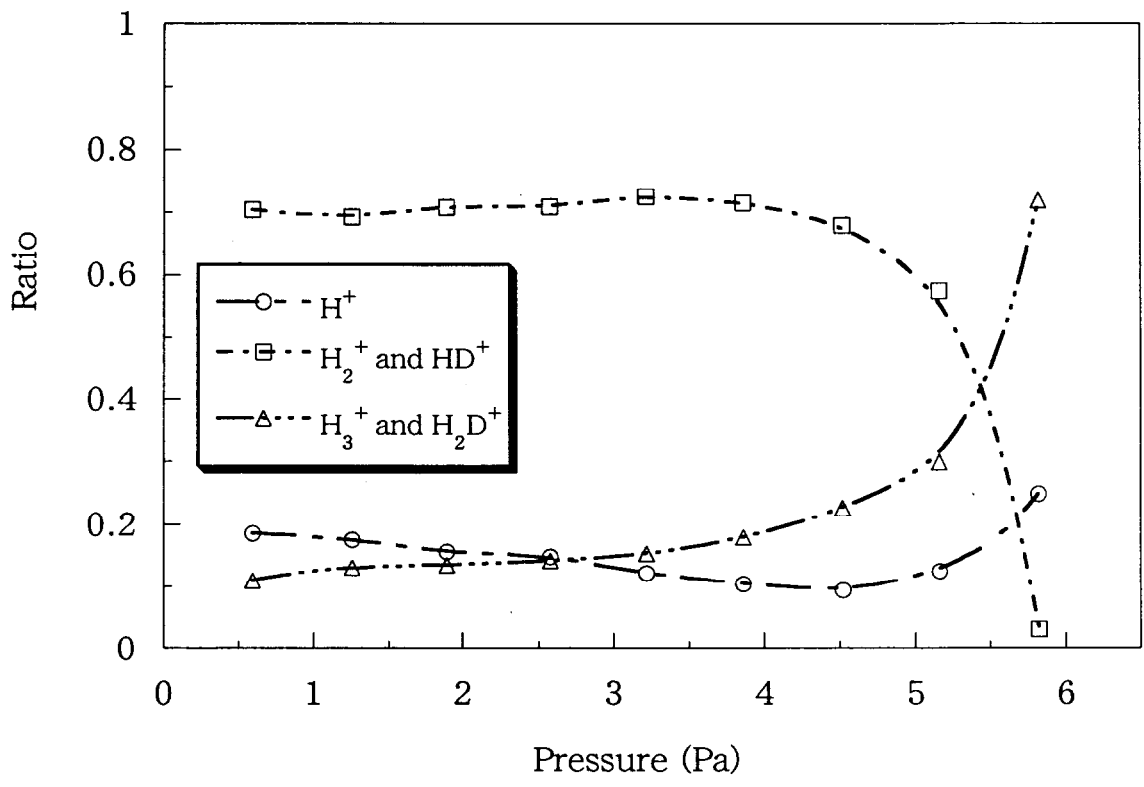


図3-16 ECR放電重水素プラズマ中各イオン存在率

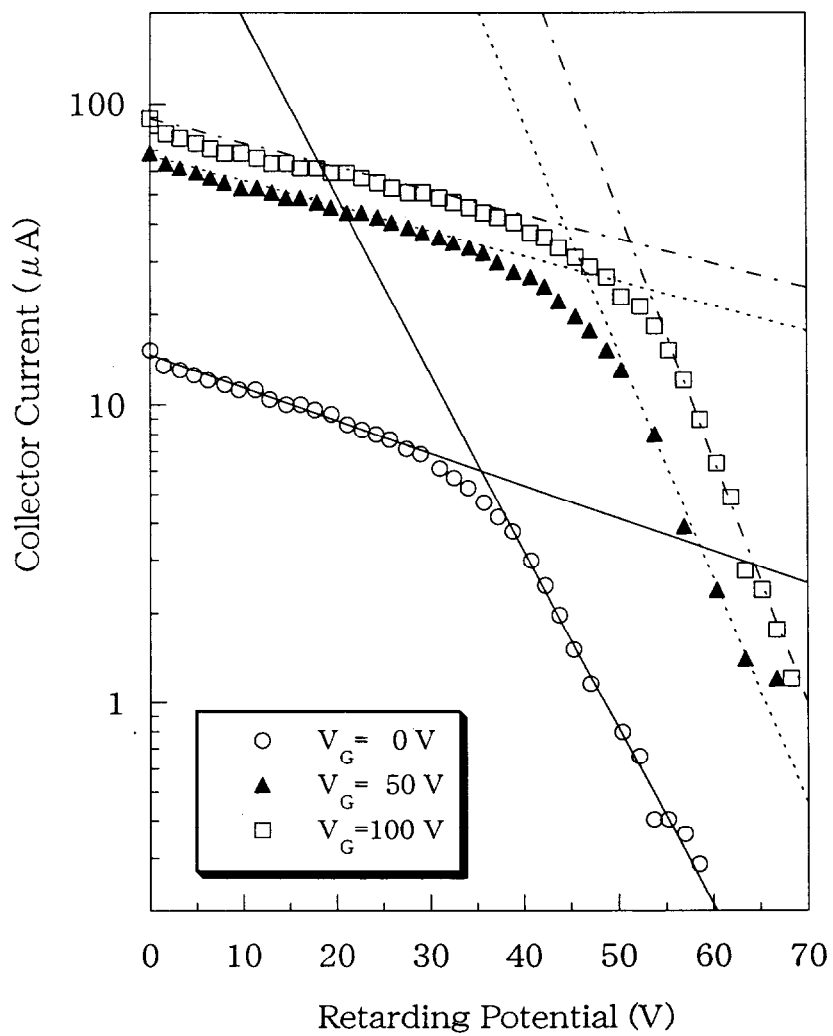
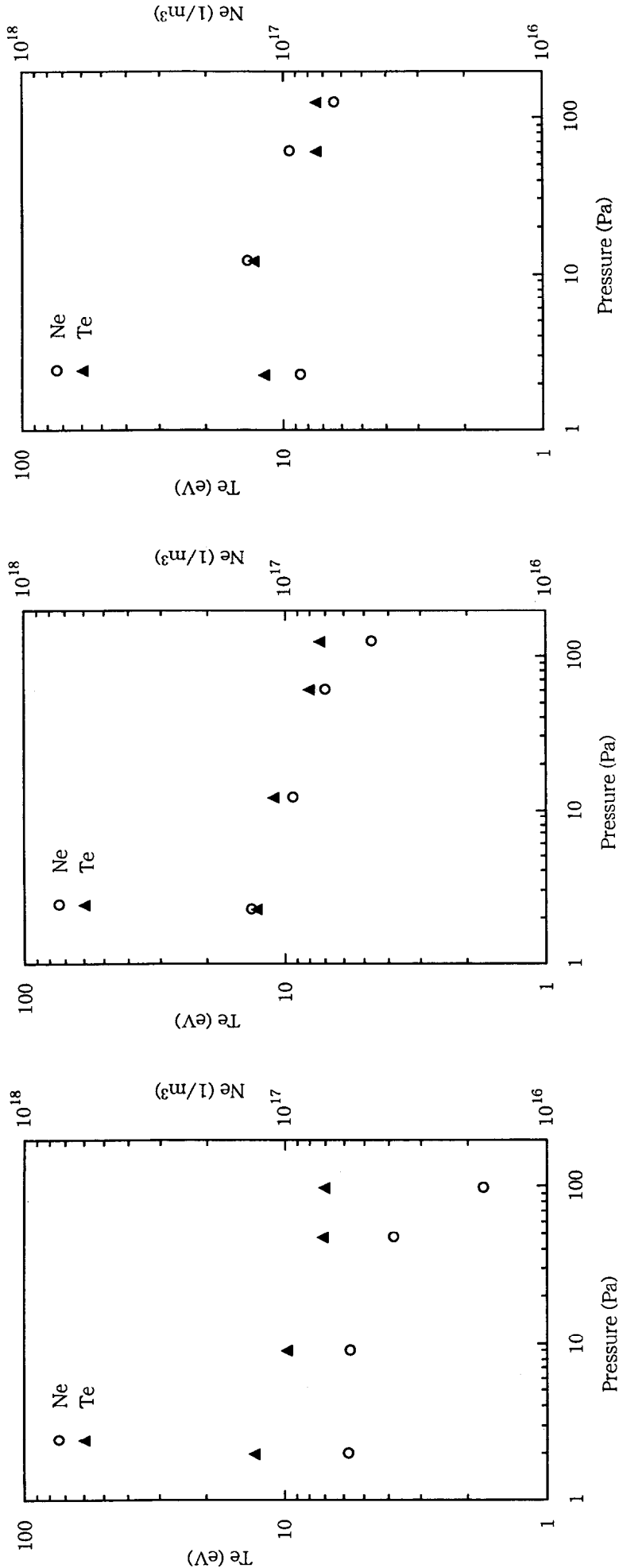


図3-17 電子エネルギー測定時における
阻止電圧とコレクタ電流の関係



(a) RF-Power: 100W

(b) RF-Power: 200W

(c) RF-Power: 300W

図3-18 RFプラズマにおける電子温度 (T_e) および電子密度 (N_e)

4. 水素透過律速段階の膜厚依存性

4. 1 目的

金属膜に対する水素の PDP 流量に影響をおよぼす因子としては、2 章で示した様に、水素の拡散係数、表面再結合係数、入射流量、および膜厚が挙げられる。そして、低温プラズマ環境下の PDP は、律速段階において RR-Regime および RD-Regime に分類されるが、この律速段階は上記パラメータの大小関係により変化する。

本章では PDP の膜厚依存性を調べるため、膜厚の異なる条件で PDP ならびに GDP を測定する。拡散係数、溶解度、再結合係数、入射流量といった主要パラメータを求めるとともに、膜厚に応じて変化する律速段階に関して評価を行う [104]。

4. 2 実験条件ならびに実験結果

水素透過実験は、3. 2. 1 項に装置の概略を示した ECR 放電プラズマ発生装置により実施した。試料膜は、厚さをパラメータとした実験を行うため、同じ材種で厚さの異なる条件を設定するものとし、今回、前処理により比較的安定した表面状態が得やすい材料として Ni を選定した。膜厚は 0.02 mm、0.05 mm、および 0.2 mm の 3 段階とした。試料膜は透過実験に先立ち、真空中で 373 K で 9 時間維持し、その後プラズマに 1 時間曝す前処理を施した。この試料膜によって、透過実験で再現性のある透過流量が得られたことから、いずれの膜厚の試料も十分な不純物除去がなされ、ほぼ同様な表面状態が得られたものと判断した。

透過実験においては、膜温度を 523 K 一定に保ち、上記 3 段階の厚さの試料膜に対するプラズマ点火時の PDP 流量、およびプラズマ未点火時のガス圧駆動による GDP 流量のそれぞれ定常値を四重極質量分析計により測定した。なお PDP は、安定した放電状態が得られる条件としてプラズマチャンバー内の水素封入圧力 (以下、放電圧力) が 1.33 Pa で実験を行った。GDP の実験は、大きな透過流量を得るためプラズマチャンバーの圧力計が測定可能な最高圧力である 133 Pa にて行った。

表 4-1 に、膜厚 0.02 mm、0.05 mm、および 0.2 mm の Ni 試料に対する PDP および GDP 実験の結果を示す。また図 4-1 には、結果をそれぞれプロットして示す。

PDP、GDP いずれにおいても薄い試料膜ほど大きな透過流量が測定されており、膜厚依存性が存在している。定常状態において透過速度が試料膜バルクにおける拡散によっ

て律速される場合、透過流量は膜厚に反比例する。ここでは、膜厚 0.2 mm における PDP および GDP の各流量に対し、膜厚に反比例する場合の透過流量を外挿し、破線で示した。GDP では、0.05 mm は外挿曲線上に乗るが、0.02 mm は外れる結果となった。PDP では、いずれの膜厚条件も曲線上に乗らないことがわかる。

図 4-2 は、放電圧力 1.33 Pa、試料膜厚 0.2 mm におけるプラズマ点火直後からの PDP 流量の経時変化を示したものである。プラズマ点火後、約 30 秒付近から急激に立ち上がり、定常状態へ移行していく挙動が確認される。上流側表面水素濃度を一定、さらに下流側表面水素濃度を常にゼロと仮定することにより、この初期の経時変化から拡散係数ならびに上流側表面水素濃度を求めることができる。計算方法ならびに結果については次節にて示す。

4. 3 律速段階の評価

4. 3. 1 GDP の律速段階

図 4-1 では、0.2 mm の GDP および PDP の流量に対して、膜厚に反比例する外挿曲線を破線で表示した。GDP では、0.2 mm からの外挿曲線上に 0.05 mm の透過流量が乗っており、両者の間で膜厚に対して反比例の関係が成り立っている。透過流量が膜厚に反比例する $C_1 \gg C_2$ の D-Regime を仮定した際、透過流量の定常値を J_s ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) とすると、式 (2-9) より、

$$C_1 = \frac{2LJ_s}{D} \quad (4-1)$$

の関係が成り立つ。定常状態の透過流量の実測値、膜厚、および 4. 3. 2 項で求まる式 (4-15) の拡散係数を式 (4-1) に代入すると、

$$0.2 \text{ mm} : C_1 = 1.1 \times 10^{23} \text{ H/m}^3 \quad (4-2)$$

$$0.05 \text{ mm} : C_1 = 1.1 \times 10^{23} \text{ H/m}^3 \quad (4-3)$$

となり、両者は一致する。また、D-Regime での定常状態では上流側表面濃度 C_1 は Sieverts' Law より、

$$C_1 = S\sqrt{P} \quad (4-4)$$

で与えられる [105]。ここで、 S は溶解度定数 ($\text{H} / \text{m}^3\text{Pa}^{0.5}$)、 P は圧力 (Pa) である。式 (4-2) もしくは式 (4-3) の値と上流側圧力である 133 Pa を、式 (4-4) に代入して 523 K の溶解度定数を求めると、以下の値が得られる。

$$S = 9.5 \times 10^{21} \text{ H/m}^3\text{Pa}^{0.5} \quad (4-5)$$

この結果は、Ni の水素溶解度として報告されている多くの文献値のばらつきの範囲内に収まっている [106-108, etc.]。よって、D-Regime を仮定して求まる上流側表面濃度 C_1 は、上流側圧力との平衡状態で定まる濃度と一致していると考えられる。そして、0.2 mm および 0.05 mm の GDP は $C_1 \gg C_2$ の D-Regime の状態にあると推察される。一方、図 4-1 に示したように、0.02 mm の GDP 流量に生じる膜厚に反比例の関係からの乖離は、 $C_1 \gg C_2$ の D-Regime と比較した場合、 C_1 の低下、あるいは C_2 の上昇を意味し、D-Regime の条件を満足しない。したがって、0.02 mm では R-Regime となっている可能性がある。

ここで、2章に示した定常状態透過速度の律速段階を識別するパラメータである W を基に、律速段階と再結合係数の関係を求める。試料膜の前処理の行程を考慮すると $K_1 \geq K_2$ が予想される。0.02 mm の GDP が R-Regime (R_2 -Regime) となるための条件は、図 2-3 に示したように、

$$LK_1SP^{0.5}/D \leq K_1/K_2 \quad (4-6)$$

となる。上式に $L=0.02 \text{ mm}$, $S=9.5 \times 10^{21} \text{ H/m}^3\text{Pa}^{0.5}$, $P=133 \text{ Pa}$, および $D=6.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$ を代入すると、

$$K_2 \leq 2.9 \times 10^{-29} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (4-7)$$

が得られる。

また、R-Regime の透過流量は式 (2-35) により与えられ、測定値 $J = 9.4 \times 10^{16} \text{ H}_2/\text{m}^2\text{sec}$ を同式に代入すると、

$$\frac{K_1K_2}{K_1+K_2} = 7.9 \times 10^{-30} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (4-8)$$

となる。ここで、 $K_1 \geq K_2$ より

$$K_2 = a \times K_1 \quad (0 < a \leq 1) \quad (4-9)$$

とにおいて式(4-8)に代入すると、 K_1, K_2 (m^4/sec) についてそれぞれ、

$$1.6 \times 10^{-29} \leq K_1 \quad (4-10)$$

$$7.9 \times 10^{-30} < K_2 \leq 1.6 \times 10^{-29} \quad (4-11)$$

の関係が得られる。透過流量の実測値から求めた式(4-11)は、式(4-7)で与えられる R-Regiem となるための条件を満足しており、透過流量が膜厚に反比例しないことを合わせて考慮すれば、0.02 mm の GDP は R-Regime であると判断される。

4. 3. 2 PDP の律速段階

(1) PDP 初期の経時変化の解析

非定常拡散において、拡散係数を D 、距離を x 、時間を t 、水素濃度を $C(x, t)$ とすると、拡散流量 j は以下の式で与えられる [109]。

$$j = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (4-12)$$

この式を薄膜における水素の透過流量の評価に適用する。膜厚を L として x に代入し、境界条件として、 $C(0, t) = C_1$ および $C(L, t) = 0$ (H/m^3) を仮定すると、式(4-12)のラプラス解から透過流量 J ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) は以下のように表現される [110]。

$$J = \frac{C_1 D^{0.5}}{p^{0.5} t^{0.5}} \exp\left(\frac{-L^2}{4Dt}\right) \quad (4-13)$$

ここで式(4-13)に対し、両辺に $t^{0.5}$ を掛けて対数をとると、

$$\ln(Jt^{0.5}) = \ln\left(\frac{C_1 D^{0.5}}{\pi^{0.5}}\right) - \frac{L^2}{4D} \times \frac{1}{t} \quad (4-14)$$

の関係となり、左辺と時間の逆数の間に直線関係が期待される。そして、この直線の傾きおよび切片から、拡散係数 D および上流側表面水素濃度 C_1 を求めることができる。

ここでは、0.2 mm の PDP において $C_1 \gg C(L, t) = C_2$ となる拡散律速 : RD-Regime を仮定し、図 4-2 に示した透過流量初期の経時変化に対し上記方法を適用し、523 K での D および C_1 を求めた。結果は以下の通りである。

$$D = 6.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec} \quad (4-15)$$

$$C_1 = 2.1 \times 10^{24} \text{ H/m}^3 \quad (4-16)$$

Ni の水素拡散係数については、これまでに多くの測定結果が文献に報告されているが、ここでの D の結果はこれら文献値のばらつきの範囲内にある [82, 106, 107, 111, etc.]。また、上流側表面水素濃度については、 $C_1 \gg C_2$ となる RD-Regime での透過流量の定常値を J_s ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) とすると、GDP と同様に式 (4-1) により C_1 が与えられる。同式で C_1 を求めると、

$$C_1 = 2.1 \times 10^{24} \text{ H/m}^3 \quad (4-17)$$

となり、式 (4-16) と一致する。式 (4-15) および式 (4-16) の値を式 (4-13) に代入し、透過流量の経時変化を計算した結果を実測値とともに図 4-3 に示す。よくフィッティングがなされており、同式は $C_1 \gg C_2$ を仮定していることから、この結果は 0.2 mm の PDP が RD-Regime の状態にあることを示唆している。

(2) 律速段階分類図に基づく評価

0.2 mm の PDP については、初期の経時変化の解析から RD-Regime であることを示唆する結果が得られた。定常状態の PDP が RD-Regime であるためには、今回、 $K_1 \geq K_2$ であることを考慮すると、図 2-2 からわかるように、

$$L(2 \phi K_1)^{0.5}/D \geq K_1/K_2 \quad (4-18)$$

となる。RD-Regime の透過流量については式 (2-27) により与えられ、 $J = 3.4 \times 10^{17} \text{ H}_2/\text{m}^2\text{sec}$ 、 $D = 6.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$ 、 $L = 0.2 \text{ mm}$ を同式に代入すると、

$$K_1 = 1.1 \times 10^{-49} \times \phi \quad (4-19)$$

の関係が得られる。ここでの単位は、 K_1 , ϕ それぞれ、 m^4/sec , $\text{H}/\text{m}^2\text{sec}$ である。式(4-19)を式(4-18)に代入すれば、

$$7.3 \times 10^{-32} \leq K_2 \quad (4-20)$$

が0.2 mmのPDPがRD-Regimeとなるための条件となる。どの厚さの試料膜も十分な前処理によりほぼ同様な表面状態が得られ、また K_2 はGDP実験時とPDP実験時で変化しないことを想定すれば、式(4-11)が式(4-20)を満足していることは0.2 mmのPDPがRD-Regimeの状態にあることを示している。よって、前項の評価結果についても考慮に入れると、0.2 mmのPDPはRD-Regimeであると判断される。

(3) 上流側表面再結合係数の変化

0.02 mm および 0.05 mm の PDP は、0.2 mm からの膜厚に反比例の関係を示す外挿曲線上に乗らず、RD-Regime の条件から外れている。定常状態が RR-Regime の場合、透過流量は式(2-29)により与えられるが、この場合再結合係数が変化しないとすれば、いずれの膜厚においても同じ透過流量となる。しかしながら、0.02 mm および 0.05 mm の PDP の間に膜厚依存性が存在している。ところで、式(2-38)に示した PDP の律速段階を規定する輸送係数 W は膜厚と比例関係にあり、他の条件が等しいとすれば薄い試料膜ほど RR-Regime の状態に近づくことを意味している。よって、0.02 mm および 0.05 mm の PDP 流量の間に膜厚依存性が存在することは、0.02 mm は不明としても 0.05 mm は RR-Regime には至っていない可能性がある。表面再結合係数が GDP 実験時と PDP 実験時で変化しないとして、式(4-19)を式(4-8)の分子中の K_1 に代入すると式(2-29)の形に変形でき、RR-Regime の透過流量の理論値 J_t が求まる。

$$J_t = 3.7 \times 10^{18} \text{ H}_2/\text{m}^2\text{sec} \quad (4-21)$$

しかしながら、0.02 mm および 0.05 mm の PDP 流量はいずれも式(4-21)の値を上回っており、また、0.02 mm の方がその差異が大きい。薄い試料膜ほど RR-Regime の状態に近づく立場を取れば、0.02 mm の方が式(4-21)の理論値に近づくはずである。しかし逆の結果となったことは、表面再結合係数が変化しないという仮定が成立していないことを示唆している。

GDP と PDP とで条件が大きく異なるのは上流側表面であり、下流側表面の状態に大

きな差異が生じることは考えにくいことから、上記の結果は、膜厚が薄くなるに連れて K_1 が変化していることが原因として考えられる。0.05 mm で既に RR-Regime に到達し、透過流量が式 (2-29) により与えられると仮定すれば、ここでの K_1 の変化は膜厚の低下とともに減少する方向にあることを意味する。

この再結合係数の変化については、電子誘起透過現象の機構を評価した 8 章において考察を行う。

4. 4 まとめ

金属膜における PDP の膜厚依存性を調べるため、厚さの異なる試料膜に対し PDP ならびに GDP 透過実験を行った。そして拡散係数、溶解度、再結合係数、入射流量といった主要パラメータと膜厚に応じて変化する律速段階に関する評価を行った。

0.02 mm の GDP に関しては、再結合係数の取り得る範囲の評価結果から R-Regime であると判断した。

0.2 mm の Ni 試料膜において行った PDP のプラズマ点火直後の立ち上がり挙動を、RD-Regime と仮定して評価した。そして、拡散係数ならびに上流側表面下水素濃度を算出した。前者は文献値と、後者は定常状態の透過流量から求まる値とそれぞれ一致した。さらに下流側表面再結合係数の評価結果と合わせ、0.2 mm の PDP は RD-Regime の状態であると判断した。

また、PDP 過程においては、同様なプラズマ放電条件でも膜厚が薄くなると上流側表面再結合係数が低下する可能性を示した。

表4-1 各膜厚における透過流量測定結果

Thickness	PDP	GDP
0.02 mm	9.4×10^{18}	9.4×10^{16}
0.05 mm	7.0×10^{18}	6.8×10^{16}
0.2 mm	3.4×10^{17}	1.7×10^{16}

UNIT : D_2/m^2sec PRESSURE : PDP 1.33 Pa, GDP 133 Pa

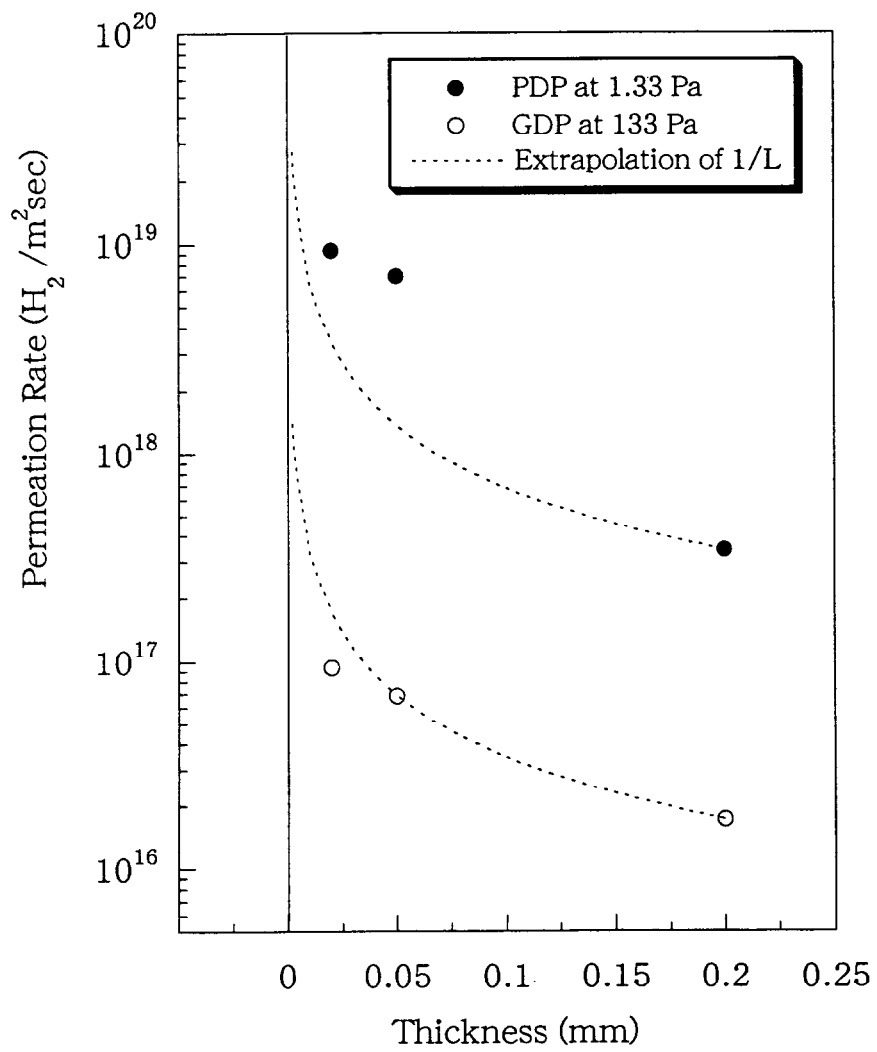


図4-1 523K Ni試料膜におけるPDPおよびGDPの膜厚依存性

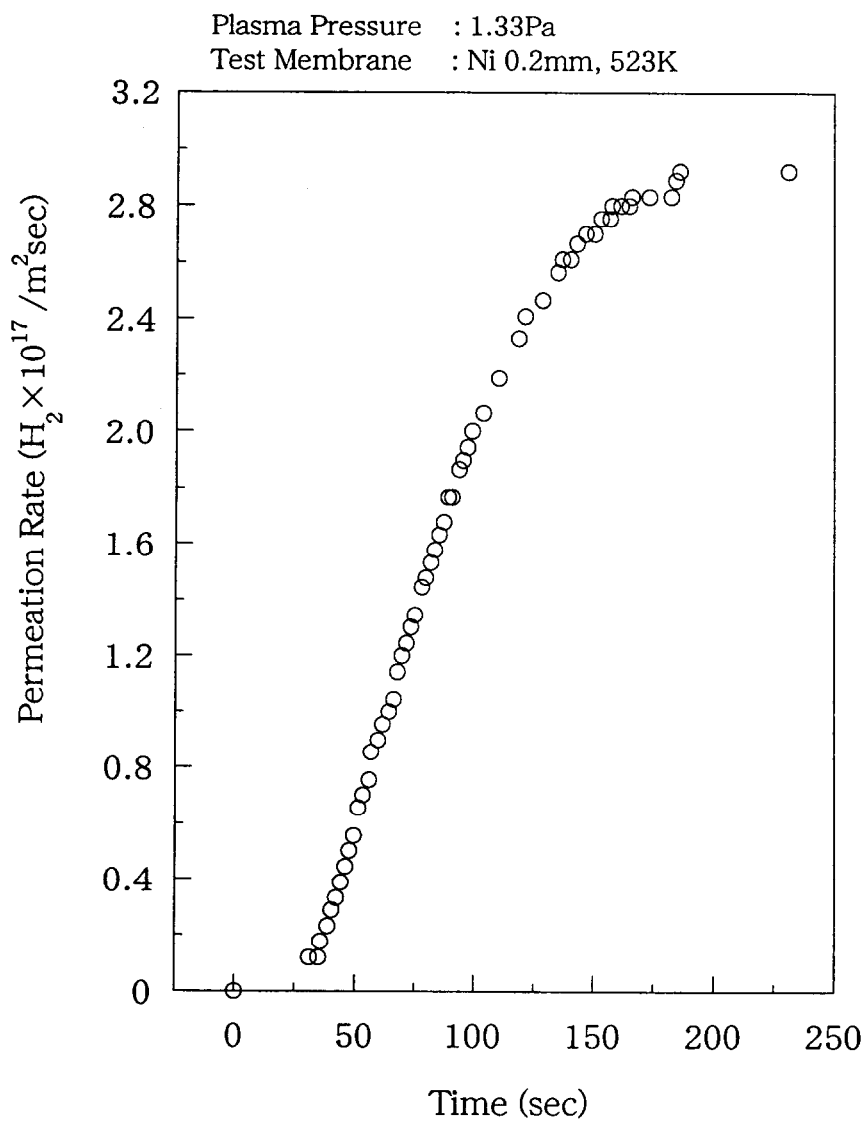


図4-2 プラズマ点火後のPDP流量時間変化測定値

Plasma Pressure : 1.33Pa
Test Membrane : Ni 0.2mm, 523K

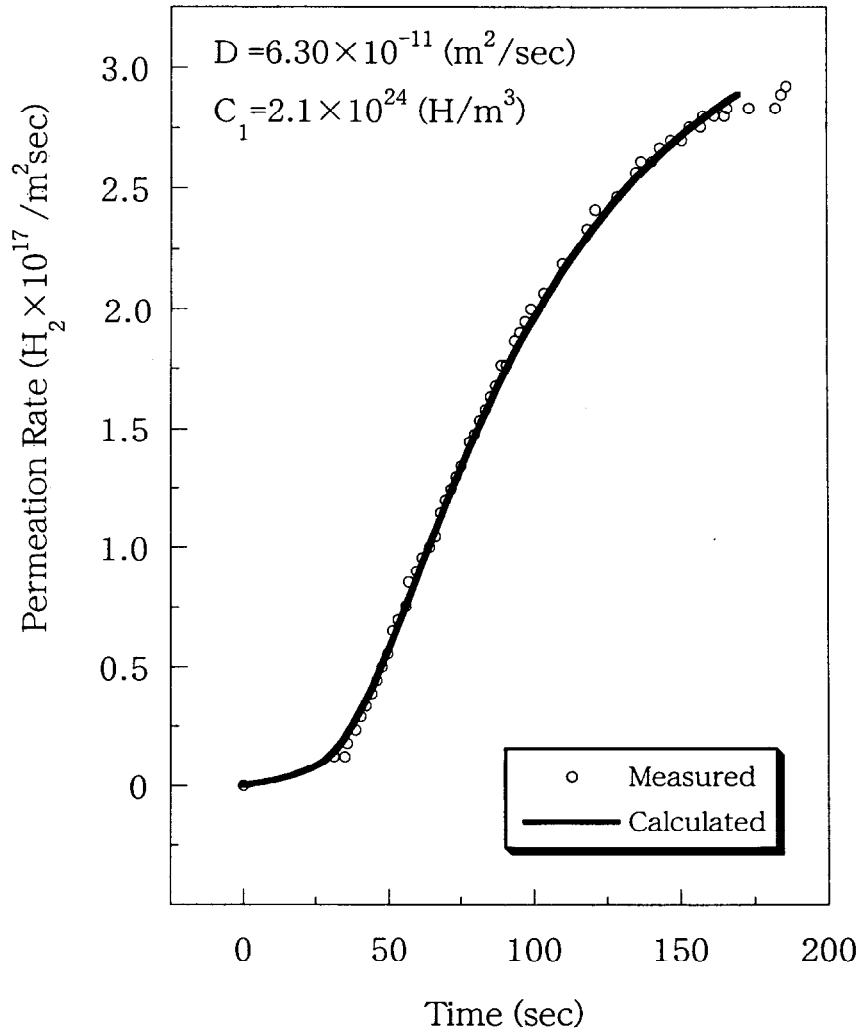


図4-3 ラプラス解から求めたPDP流量の計算値

5. 表面吸着水分子の影響

5. 1 目的

低温プラズマが誘起する金属材料における水素透過現象において、材料表面での水素原子の再結合とそれに伴う水素分子の放出の挙動は、透過流量を左右する重要なファクターとなる。これら表面での挙動は、不純物の有無など表面状態に大きく依存するため、表面状態と透過流量の関係を定量的に押えることで、透過流量を制御できると考えられる。

表面不純物が透過流量におよぼす影響に関しては、既に多くの研究成果が報告されている [42, 87, 97-100]。その中で、低エネルギーの水素が金属表面に入射する際、表面に水素分子以外の水や酸素等が吸着した金属膜において、水素入射流量に対する水素透過流量の割合すなわち透過確率が非常に高くなる現象に着目した研究例がある。当該現象は、核融合炉の燃料精製系における水素同位体の選択的排気を行う水素透過膜ポンプシステムへの応用が検討されている [84, 90]。

本章においては、水素透過の表面状態依存性を調べるため、ECR 放電プラズマ発生装置を用いて低温プラズマを発生させ、上流側表面が異なる状態における PDP 実験、ならびにプラズマ未点火時における GDP 実験を行う。そして、表面状態の違いを再結合係数の変化として捉え、水素透過の表面依存性に関する定量評価を行う [112]。

5. 2 実験条件ならびに実験結果

5. 2. 1 実験条件

実験は、前章と同様に図 3-1 および図 3-2 に示した ECR 放電プラズマ発生装置により実施した。試料膜は 0.01 mm の SUS304 材を使用し、異なる表面状態の試料膜に対し膜温度をそれぞれ変化させ、GDP および PDP 流量を測定した。GDP に関して、本実験装置の測定系では膜温度の低い条件において上流側が低圧の場合、透過流量に対する検出感度の制限が生じる。そこで、膜温度が低い条件でも GDP 流量が測定可能となる上流側圧力が 66 Pa 一定のもとで、GDP および PDP 実験を行った。使用ガスは重水素とし、質量数 4 に相当する透過流量を測定した。

表面状態依存性を調べるため、ここでは同一の試料膜に対し、前章に示した方法と同様な前処理を施した直後に透過実験を行ったケースと、前処理後、密閉状態に保ったプ

ラズマチャンパー中に数時間放置し、透過実験を行ったケースの2通りについて、GDP流量およびPDP流量の変化を比較した。

前処理直後の資料膜は、再現性のある透過流量が得られることから、安定した表面状態が得られたと判断される。これに対し数時間チャンパー中に放置した試料膜では、表面に水成分がかなり多量に吸着した状態になると考えられる。これは、本試験装置は水素成分以外に水成分が多量に残留しているためである[103]。試料膜数時間放置したケースでは、PDP実験を続けると同じ放電条件でも透過流量が徐々に変化し、表面に吸着した物質がプラズマ洗浄により除去される状態となっている。今回、数時間放置した後、最初の透過実験としてGDP測定を行い、さらに表面状態が大きく変化しないうちにPDP実験を行った。

なお、ここで使用した試料膜は既に長時間の透過実験を行った経緯があり、さらに分析チャンパー側は常に高真空状態が維持されているため、上記の様に試料膜を数時間放置しても下流側表面は通常の前処理で達成される表面状態が維持されていると考えられる。したがって、下流側表面の状態は今回の実験中は変化しないと判断した。

5. 2. 2 実験結果

図5-1に、異なる表面状態におけるGDPおよびPDPの膜温度依存性を測定した結果を示す。図中、Case Aは試料膜に対する前処理を実施した直後、Case Bは前処理後数時間プラズマチャンパー中に試料膜を放置した後の、透過実験の結果である。いずれのケースとも、PDP流量はGDP流量より1~2桁大きな値を示しており、原子ならびにイオン状態の水素が上流側に存在することによる透過流量の増大が確認される。PDPにおいては、約480 Kを境界として透過流量の温度依存性が大きく変化しており、この温度付近で律速段階の変化が生じているものと考えられる。表面状態の違いが透過挙動に与える影響として、Case BのPDPとGDPに対する見かけの活性化エネルギーが、Case Aの値よりいずれも小さく現れている。また、Case Aと比較してCase BではGDP流量が低下している一方、PDP流量は逆に増大している。

以下、表面状態に依存してPDPおよびGDP流量に変化が生じた実験結果に対し、表面に吸着した物質が透過挙動におよぼす役割を定性的に解釈し、さらに表面再結合係数を求め、表面状態の違いを定量的に評価する。

5. 3 表面状態変化の定量的評価

5. 3. 1 律速段階の変化

図 5-1 に見られる、約 480 K を境に高温側と低温側で PDP 流量の膜温度依存性が大きく異なる現象の発生原因として、律速段階の変化が考えられる。式 (2-38) に示した様に、PDP の律速段階を判断する目安となるパラメータ W は、試料膜の水素に対する拡散の活性化エネルギーが上流側表面再結合の活性化エネルギーの半分の値より大きければ、温度上昇とともに低下する。ステンレス鋼はこの条件にあたる [82]。低温プラズマの環境において、PDP に生じる律速段階は RR-Regime と RD-Regime である。 W の定義によれば、 W が小さくなれば RR-Regime の状態へ近づく。また、PDP における RD-Regime と RR-Regime での透過流量は、それぞれ式 (2-27) および式 (2-29) で表される。前者では小さな、後者は大きな温度依存性が期待される。以上から、SUS304 での PDP 過程は、境界温度となる約 480 K 以上では RR-Regime の状態、境界温度以下では RD-Regime の状態にあることが考えられる。

また GDP に関しては、Case A および Case B いずれにおいても、ステンレス鋼の溶解度と拡散係数の積で与えられる透過度に対する見掛けの活性化エネルギーと比較して、測定された透過流量における見掛けの活性化エネルギーが小さい。これは D-Regime の状態ではなく、R-Regime の状態であることが推測される。

5. 3. 2 表面吸着水分子の役割

図 5-1 に示した様に、上流側表面に吸着した水素以外の分子が、PDP および GDP 流量に対し全く逆の変化をもたらす理由は、定性的に説明することができる。PDP と GDP のプロセスで異なる点は、金属中に水素が溶解する際に必要な水素分子の解離エネルギーが何によって供給されるかである。上流側表面に吸着した例えば H_2O や D_2O といった水分子は、GDP の過程においては水素分子の表面解離ならびに溶解を阻害する。一方、PDP の過程においては、表面の水分子層を通り抜けるだけの高いエネルギーを有したプラズマ中の水素原子やイオンは金属中に溶解し、上流側表面下の水素濃度は上昇する。しかし、溶解した水素に対しては表面での再結合と再放出を阻害する。その結果、表面吸着水分子は、GDP においては上流側表面下の水素濃度を低下させるのに対し [11]、PDP ではそれを増大させる役割を果たす。PDP 流量と GDP 流量は、いずれの律速段階でも上流側表面下の水素濃度と正の相関性を有することから、それぞれ透

過流量の上昇ならびに低下の形で現れたと判断される。同様な理論的考察が、超透過が生じる条件を議論する中で示されている [100]。

5. 3. 3 再結合係数の評価

前項で示した水成分等の表面吸着分子が PDP および GDP 流量の変化に対して果たす役割については、再結合係数を求めることで定量的評価が可能である。ここでは、以下の考え方により評価を行う。

図 5-1 の PDP は、約 480 K の境界温度以上では RR-Regime、境界温度以下では RD-Regime であるとすれば、各律速段階の透過流量は式 (2-29) および式 (2-27) で与えられる。境界温度の PDP 流量に大きな不連続性が見られないことから、この温度の透過流量はいずれの式からも同じ値が得られるとする。また、拡散係数 D および下流側表面再結合係数 K_2 は、上流側表面の状態に依存しないと考えることができる。入射流量 ϕ も、プラズマから入射する原子およびイオンは表面吸着分子の障壁を超えるだけのエネルギーを十分有していると考えられ、表面状態に依存しないと判断される。したがって、Case A と Case B の PDP 流量に生じた差異は、上流側表面再結合係数 K_1 の変化のみに起因すると仮定する。さらに、プラズマからの水素の入射確率は一定で、約 1 と見なす。

ここで K_1 と K_2 の比を k とおくと、

$$K_1 = k \times K_2 \quad (5-1)$$

式 (2-27) と式 (2-29) から、 K_1 と K_2 は以下の式で表される。

$$K_1 = \frac{D^2}{4L^2J}(k+1) \quad (5-2)$$

$$K_2 = \frac{D^2}{4L^2J} \left(\frac{1}{k} + 1 \right) \quad (5-3)$$

Case A と Case B で K_2 は等しいとすることから、 k と J について Case A では k_A, J_A 、Case B では k_B, J_B と記述すれば、式 (5-2) および式 (5-3) より、

$$k_A = \frac{J_B}{J_A} \quad (5-4)$$

$$k_B = \frac{J_A}{J_B} \quad (5-5)$$

の関係が得られる。SUS304 材における水素の拡散係数 D (m^2/sec) は、文献値より

$$D = 3.50 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-42.4 \times 10^3}{RT}\right) \quad (5-6)$$

とする [12]。式 (5-2) ~ 式 (5-5) に境界温度の D および J の値を代入すれば、Case A および Case B の上流側表面再結合係数 K_{IA} および K_{IB} と下流側の係数 K_2 が求まる。

境界温度について、本章の内容を取りまとめた文献 [112] では 480 K とおいた条件で評価を行っているが、厳密には各ケースで異なる。そこで、ここでは図 5-1 中の温度依存性の異なる PDP 流量 J ($\text{D}_2/\text{m}^2\text{sec}$) が、それぞれ指数関数で与えられるとする。そして、最小二乗法によりフィッティングし、透過流量を表現する各関数が交点をとる温度を求める。フィッティングにより、

$$\text{Case A 高温側: } J = 1.6 \times 10^{18} \exp(-5.5 \times 10^3/RT) \quad (5-7)$$

$$\text{Case A 低温側: } J = 6.4 \times 10^{22} \exp(-48 \times 10^3/RT) \quad (5-8)$$

$$\text{Case B 高温側: } J = 1.1 \times 10^{18} \exp(4.4 \times 10^3/RT) \quad (5-9)$$

$$\text{Case B 低温側: } J = 4.7 \times 10^{21} \exp(-30 \times 10^3/RT) \quad (5-10)$$

が得られ、交点の温度は、

$$T_{\text{Case A}} = 480 \text{ K} \quad (5-11)$$

$$T_{\text{Case B}} = 490 \text{ K} \quad (5-12)$$

となる。この結果を踏まえ、以下、境界温度を式 (5-11) と式 (5-12) の平均値、

$$T_{\text{mean}} = 485 \text{ K} \quad (5-13)$$

とする。また、フィッティング関数の交点で与えられる PDP 流量は、

$$J_A = 4.2 \times 10^{17} \text{ D}_2/\text{m}^2\text{sec} \quad (5-14)$$

$$J_B = 3.2 \times 10^{18} \text{ D}_2/\text{m}^2\text{sec} \quad (5-15)$$

であり、ここではこの値を境界温度での透過流量と見なす。境界温度における拡散係数は、式(5-13)を式(5-6)に代入した値、

$$D(485\text{K}) = 9.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec} \quad (5-16)$$

を用いる。また、式(5-4)または式(5-5)に式(5-14)と式(5-15)を代入すれば K_1 と K_2 の比、

$$k_A = 1/k_B = 7.7 \quad (5-17)$$

が求まる。以上から、式(5-2)および式(5-3)に、式(5-14)、式(5-15)、式(5-16)ならびに式(5-17)を代入して算出される K_{1A} , K_{1B} および K_2 を、境界温度 485 K の再結合係数に対するここでの評価結果とする。以下に算出値を示す。

$$K_2 = 6.0 \times 10^{-33} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (5-18)$$

$$K_{1A} = 4.6 \times 10^{-32} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (5-19)$$

$$K_{1B} = 7.8 \times 10^{-34} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (5-20)$$

また、入射流量 ϕ は以下の値が算出される。

$$\phi = 7.3 \times 10^{18} \text{ D}/\text{m}^2\text{sec} \quad (5-21)$$

ϕ については、膜温度が変化しても一定と考えることができるため、式(5-7)と式(5-9)は式(2-29)、式(5-8)と式(5-10)は式(2-27)により与えられるとすれば、再結合係数 K_2 , K_{1A} および K_{1B} の活性化エネルギー E_2 , E_{1A} および E_{1B} を見積ることができる。以下、上記の方法で求めた再結合係数 (m^4/sec) の評価結果を示す。

$$K_2 = 6.0 \times 10^{-33} \exp(0.0 \times 10^3/RT) \quad (5-22)$$

$$K_{1A} = 9.5 \times 10^{-33} \exp(6.4 \times 10^3/RT) \quad (5-23)$$

$$K_{1B} = 1.2 \times 10^{-31} \exp(-20 \times 10^3/RT) \quad (5-24)$$

また、これらを求めた際の PDP 流量へのフィッティング結果を図 5-2 に示す。

5. 3. 4 再結合係数評価結果の検討

前節において、表面状態の異なる試料膜に対し再結合係数を評価した。この中で、式(5-24)に示した様に、Case Bの上流側表面再結合係数 K_{1B} が大きな活性化エネルギーを有することがわかる。また、ここでの温度範囲(<673 K)では K_{1B} は K_{1A} より小さい。 $K_{1B} < K_{1A}$ は、Case Bの方がCase Aより上流側表面再結合が生じにくいことを示している。またポテンシャル的にも、上流側表面再結合に対し障壁が生じていることを示唆している。

5. 3. 1項で、ここでのGDPはR-Regimeと推察した。 K_2 が一定であることを想定すれば、R-RegimeのGDP流量を与える式(2-35)から、 $E_{1B} < E_{1A}$ 、 $K_{1B} < K_{1A}$ の関係では、表面への水分子吸着により見掛けの活性化エネルギーが低下し、GDP流量は減少する。GDPの測定値は当該挙動を示しており、式(2-35)で透過流量が与えられるR-Regimeであることを裏付けている。PDPは、式(2-27)および式(2-29)によれば、RD-Regime, RR-Regimeのいずれも K_1 の低下に伴いPDP流量が増大する形で評価され、実測値の挙動と一致する。

この様に、水分子の表面吸着により上流側表面再結合係数 K_1 が変化し、GDP流量の減少およびPDP流量の増加は、 K_1 の低下によるものとして説明できる。

5. 3. 5 水素溶解度評価に基づく検証

図5-1のGDPはR-Regimeと見なされた。そこで、式(2-35)に透過流量の実測値とここで求めた K_1 および K_2 を代入すれば、SUS304に対する水素溶解度 S が求まる。なおCase Bは、PDP実験を行うにつれて表面上の水分子等がプラズマ洗浄される形で徐々に剥ぎ取られるため、GDP実験時とPDP実験時では表面状態に若干の差異が生じている可能性がある。したがって K_{1B} は、両者の実験時でやや異なっていることが考えられるため、ここでは K_{1A} と K_2 を使用して、 S を求めた。結果を以下に示す。

$$S = 8.1 \times 10^{24} \exp(-17 \times 10^3 / RT) \quad (5-25)$$

図5-3には、この結果をこれまでに報告されている文献値[113-116]と比較して示した。同図から、ここでの水素溶解度の評価結果は文献値のばらつきの範囲内に入っていることがわかる。これは、この算出に使用した再結合係数が妥当な精度で評価されてい

ることを示すものである。

5. 4 まとめ

低温水素プラズマにおける PDP の表面状態依存性を検討するため、異なる表面状態において PDP および GDP 実験を行った。上流側表面に水分子が吸着した条件では、GDP 流量の低下と PDP 流量の増大という逆の依存性を示す測定結果が得られた。定性的には、表面吸着水分子は GDP における表面上での水素分子の解離と溶解を阻害し、PDP における表面再結合と再放出を低下させるためと解釈された。上流側表面再結合係数を算出し、水分子吸着時に再結合係数が低下し、その活性化エネルギーが増大する結果を得た。

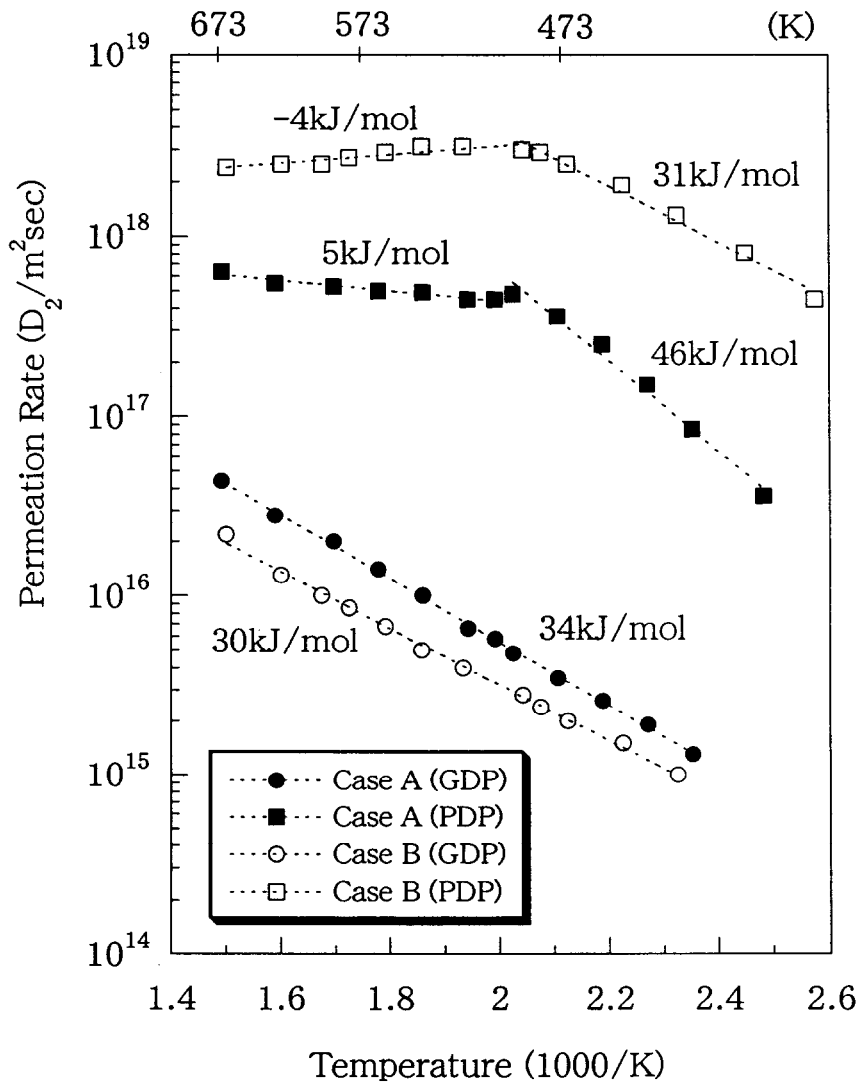


図5-1 GDPおよびPDPの表面状態依存性

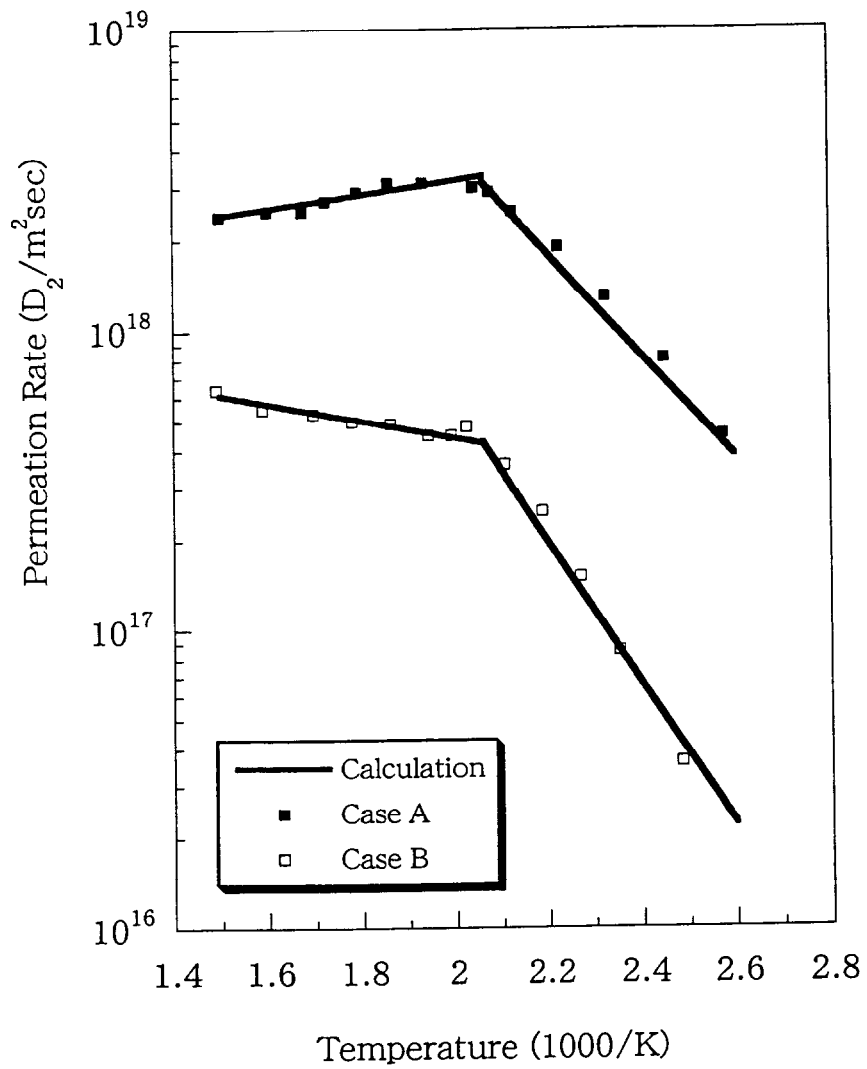


図5-2 PDP流量の実測値と再結合係数から求めた計算値の比較

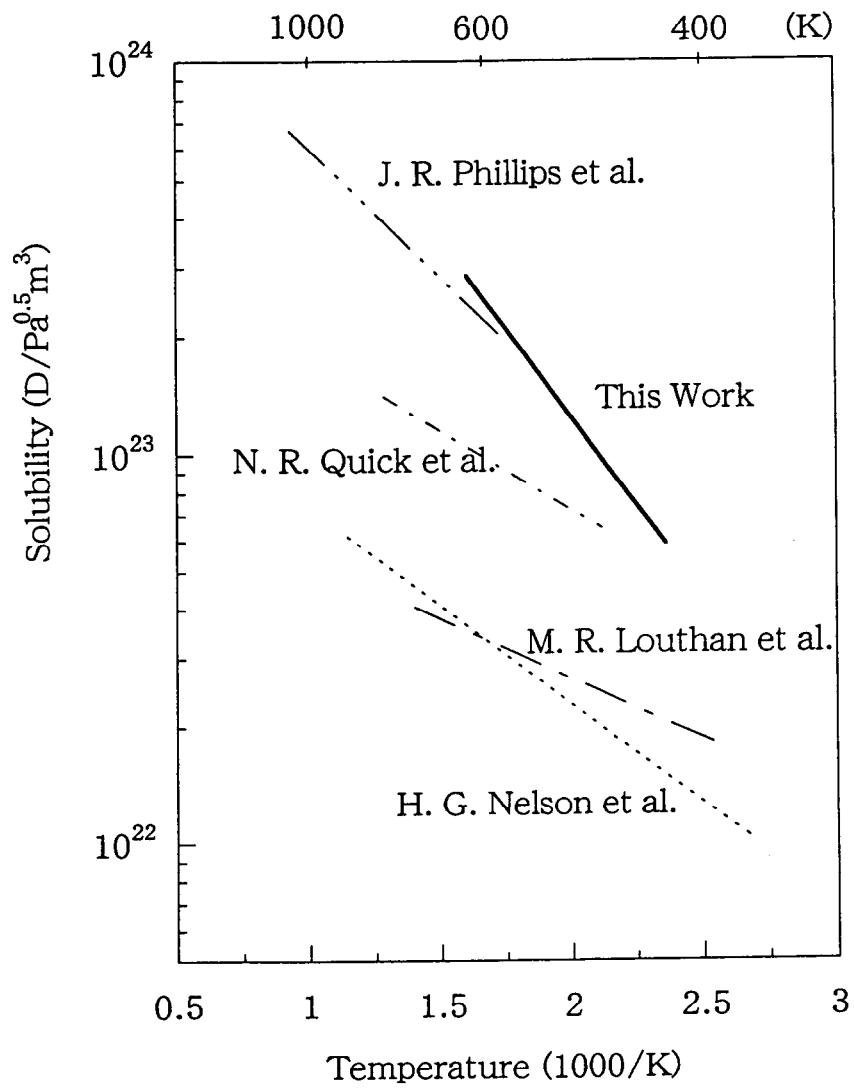


図5-3 水素溶解度算出結果の文献値との比較

6. 水素入射流量の定量化

6. 1 目的

前章までにおいて、バルク内の水素拡散に関連する膜厚ならびに表面再結合に関連する表面状態の変化が、透過流量や透過過程の律速段階におよぼす影響を評価した。2章に示した D-B の理論式からわかる様に、定常状態の透過流量および透過過程の律速段階は、膜厚や表面状態の他に、入射流量に影響を受ける。

本章では、原子や多原子分子イオン等、さまざまな状態の水素が存在する低温プラズマからの水素入射流量を把握するため、入射流量がプラズマ状態と密接に関連していることを念頭に、ECR 放電プラズマ発生装置が生成する低温水素プラズマの組成を解析し、プラズマ状態と入射流量との関係について評価を行う [117]。

6. 2 プラズマ組成解析

6. 2. 1 解析方法

(1) 反応速度定数

一般に、速度 v の粒子が密度 n_1 、速度 w の粒子が密度 n_2 で存在するとき、これらの衝突過程の単位体積、単位時間あたりの全反応数 R は速度分布関数 F により以下のように表現される。

$$R = n_1 n_2 \iint F_1(v) F_2(w) |v-w| s(|v-w|) dv dw \quad (6-1)$$

ここで、反応速度定数 k は

$$k = \iint F_1(v) F_2(w) |v-w| \sigma(|v-w|) dv dw \quad (6-2)$$

と表現でき、全反応数 R は、

$$R = k n_1 n_2 \quad (6-3)$$

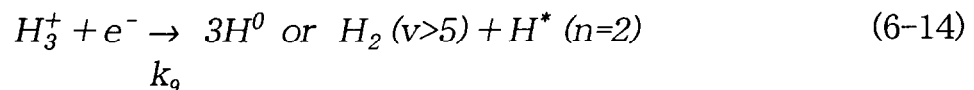
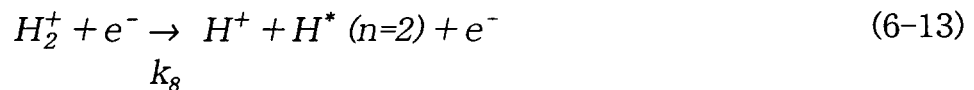
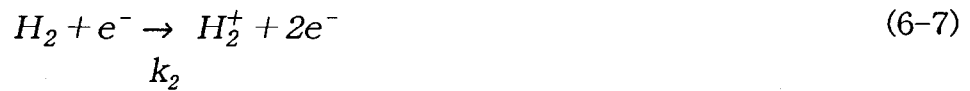
となる。なお、衝突が分子あるいは原子と電子の間で起こる場合、電子の速度 v_e は非常に速いため、 R は以下の式で表現される。

$$R = n_1 n_2 \int |v_e| \sigma(|v_e|) F_1(v_e) dv_e \quad (6-4)$$

よって k は、

$$k = \int |v_e| \sigma(|v_e|) F_1(v_e) dv_e \quad (6-5)$$

となる。また、今回考慮したプラズマ中で発生が考えられる反応を以下に列挙する。



式(6-6)~式(6-15)の反応断面積データを、図6-1~図6-10に示す[118]。なお、マイナスイオンに関しては、今回評価したプラズマ条件では生成速度に比べて消費速度が大きく、定常状態における存在割合は小さいと判断されることから、ここでは考慮しなかった[118-120]。

式(6-2)については、重心速度: G 、相対速度: g 、および換算質量: μ を用いて、以下のように書き直すことができる。

$$G = \frac{m_1 v + m_2 w}{m_1 + m_2} \quad (6-16)$$

$$g = v - w \quad (6-17)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6-18)$$

すなわち、

$$v = G + \frac{\mu}{m_1} g \quad (6-19)$$

$$w = G - \frac{\mu}{m_2} g \quad (6-20)$$

より、

$$dv dw = d^3v d^3w = d^3G d^3g \quad (6-21)$$

と記述され、球座標に変換して(Ω は立体角)、

$$d^3g = g^2 dg d\Omega \quad (6-22)$$

$$d^3G = G^2 dG d\Omega \quad (6-23)$$

であることから、

$$\int_0^\infty G^2 \exp(-G^2) dG = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \quad (6-24)$$

の関係を用いれば、

$$k = \frac{(4\pi)^2 (m_1 m_2)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3} \int_0^\infty G^2 \exp\left\{-\frac{(m_1 + m_2)G^2}{2kT}\right\} dG$$

$$\begin{aligned} & \times \int_0^{\infty} g^3 \exp\left(-\frac{\mu g^2}{2kT}\right) \sigma_{12}(g) dg \\ & = \left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x \exp(-x^2) \sigma\left(\sqrt{\frac{2kT}{\mu}} x\right) dx \end{aligned} \quad (6-25)$$

となる ($x = \mu g^2 / 2kT$)。

速度分布関数 F は、

$$\beta = \frac{m}{2kT} \quad (6-26)$$

m : 質量 (kg)

k : ボルツマン定数 = 1.38×10^{-23} (J / K)

T : 温度 (K)

として、

$$F(v_e) = 4\pi v_e^2 \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta v_e^2) \quad (6-27)$$

で与えられる [121]。

図 6-1~図 6-10 に示した反応断面積データを σ として数式化し、 $k_1 \sim k_9$ については式 (6-5) を、 k_{10} については式 (6-25) を使用して、それぞれの反応速度定数を求めることができる。この結果求まる反応速度定数 $k_1 \sim k_{10}$ について、図 6-1~図 6-10 に反応断面積データと合わせて示した。

(2) 各状態の水素における生成・消費バランス

定常状態のプラズマ中に存在する各状態の水素粒子は、生成と消費のバランスが成り立っている。従って、各粒子ごとの生成と消費に関する動的平衡状態がわかれば、プラズマの組成が求まる。以下に、各粒子の生成-消費の関係式を示す。なお、ここでは $n=2$ の励起状態原子の生成-消費も、基底状態の原子のそれに含めて示した。

① H

$$\begin{aligned} & 2k_1[H_2][e^-]V + k_3[H_2][e^-]V + k_5[H_2^+][e^-]V + 2k_6[H_2^+][e^-]V \\ & + k_8[H_2^+][e^-]V + 4k_9[H_3^+][e^-]V + k_{10}[H_2^+][H_2]V \end{aligned}$$

$$= 2k_4[H][e^-]V + SD_{H0} [H] / L_C \quad (6-28)$$

② H^+

$$k_3[H_2][e^-]V + k_4[H][e^-]V + k_5[H_2^+][e^-]V + 2k_7[H_2^+][e^-] \\ + k_8[H_2^+][e^-]V = SD_{H^+} [H^+] / L_C \quad (6-29)$$

③ H_2^+

$$k_2[H_2][e^-]V = k_5[H_2^+][e^-]V + k_6[H_2^+][e^-]V + k_7[H_3^+][e^-]V \\ + k_8[H_2^+][e^-]V + k_{10}[H_2^+][H_2]V + SD_{H_2^+} [H_2^+] / L_C \quad (6-30)$$

④ H_3^+

$$k_{10}[H_2^+][H_2]V = 2k_9[H_3^+][e^-]V + SD_{H_3^+} [H_3^+] / L_C \quad (6-31)$$

ここで、

V : プラズマの体積

S : プラズマの表面積

D_X : X 粒子のシースにおける拡散係数

L_C : プラズマとチャンバー壁面のシース厚さ

である。なお、各式の最終項は生成粒子が壁面へ拡散することによる消費量を表している。 V および S は試験装置固有の値であり、幾何形状により定まる。今回使用した試験装置においては、

$$V = 3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (6-32)$$

$$S = 5.0 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \quad (6-33)$$

である。

各粒子のシースにおける拡散係数については、イオン粒子は両極性拡散の係数となる。今回の組成評価計算では、文献値から [122, 123]、

$$D_{H^+}P = 9.31 \text{ m}^2\text{Pa} / \text{sec} \quad (6-34)$$

$$D_{H_2^+}P = 7.98 \text{ m}^2\text{Pa} / \text{sec} \quad (6-35)$$

を使用した。 $D_{H_3^+}$ については、文献値が見つからなかったことから、以下の考え方により求めた。

イオン種 a の両極性拡散係数 D_a は、次式で表される。

$$D_a = \frac{D_+ \mu_e + D_e \mu_+}{\mu_e + \mu_+} \quad (6-36)$$

ここで、添字 e および $+$ は、それぞれ電子とイオンを示す。また、 D : 拡散係数、 μ : 移動度は、荷電粒子の電荷を q 、中性粒子との衝突回数を ν_m 、粒子の質量を m とすれば、

$$D = \frac{kT}{m \nu_m} \quad (6-37)$$

$$\mu = \frac{q}{m \nu_m} \quad (6-38)$$

で与えられる。

式 (6-36) は、今回のプラズマ条件のように電子温度 \gg イオン温度の場合、

$$D_a \approx D_e \times \frac{\mu_+}{\mu_e} \approx \frac{kT_e}{q_e} \times \mu_+ \quad (6-39)$$

と近似できることから、両極性拡散係数が既知であるイオン種に対する H_3^+ の移動度の比がわかれば、当該係数を求めることができる。 H^+ と H_3^+ の零電界拡散係数については、文献値 [124] から、それぞれ 1.05×10^{19} [1/cm s]、 7.6×10^{18} [1/cm s] であることがわかり、式 (6-37) および式 (6-38) より H^+ と H_3^+ の移動度の比を求めると 1.38 : 1 となる。理論的には、両極性拡散係数の比も同様に 1.38 : 1 になることから、式 (6-36) より H_3^+ の両極性拡散係数を求めると、

$$D_{H_3^+} P = 6.74 \text{ m}^2 \text{ Pa / sec} \quad (6-40)$$

が得られる。

また、中性原子については水素分子との間に相互拡散が生じ、プラズマ中に一様に分布していると考えられる。シース部においてはプラズマの組成が異なるため、濃度勾配が生じ、結果として両極性拡散と同じく、中性原子密度の低い壁面方向へ原子が拡散する。相互拡散係数 [cm^2/sec] は近似的に、

$$D = \frac{AT^\alpha}{P} \exp\left(-\frac{S}{T}\right) \quad (6-41)$$

より与えられる [121]。ここで、 T は気相温度 [K]、 P は気相圧力 [atm]、 A, S, α は、
 験定数であり、 H_2-H^0 の相互拡散に関しては、 $A=11.3 \times 10^5$ 、 $\alpha=1.728$ 、 $S=0$ によ
 係数が与えられ、SI単位系に変換すると、

$$D_{H_0} = 1.16 \times 10^{-3} \frac{T^{1.728}}{P} \quad (6-42)$$

なる (D [m²/sec], T [K], P [Pa])。

さらに、壁面への拡散による各粒子の消費量を求めるためには、シース厚さを評価す
 必要がある。平板導体をプラズマ中に挿入し、プラズマ空間電位 V_s に対して負の電
 V_p を与えた際のシース厚さ d [cm] は、デバイ長 λ_D [cm] と以下の関係で与えられ
 [101]。

$$d = \eta \lambda_D \quad (6-43)$$

$$0.97 \eta^2 = \left(y_p - \frac{1}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6-44)$$

$$y_p = \frac{eV_p}{kT_e} \quad (6-45)$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT_e}{N_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 6.90 \left(\frac{T_e}{N_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-46)$$

- e : 電荷の素量
- k : ボルツマン定数
- ϵ_0 : 真空の誘電率
- T_e : 電子温度 [K]
- N_e : 電子密度 [1/cm³]

これらの関係をプラズマチャンバーの壁面に対して適用すると、外部からプラズマと
 面との間にはバイアス電圧は印加しないため、 V_p は V_s の絶対値と一致する。

また、プラズマでは電氣的に中性に保たれていることから、以下の関係が成り立つ。

$$[H^+] + [H_2^+] + [H_3^+] = [e^-] \quad (6-47)$$

以上から、電子密度、電子温度、およびプラズマ空間電位がわかれば、式 (6-28)~式
 31) および式 (6-47) を連立して解くことで、動的平衡状態のプラズマ中各粒子の密

度を求めることができる。

6. 2. 2 解析結果

図 3-12 に示したラングミュアプローブによるプラズマパラメータの測定結果、式 (6-43)~式 (6-46) により求まるシース厚さ、ならびに式 (6-5) あるいは式 (6-25) により求まる $k_1 \sim k_{10}$ の反応速度定数を基に、式 (6-28)~式 (6-31) および式 (6-47) を連立して解き、プラズマ中の各水素粒子密度を求めた。

図 3-12 のプラズマパラメータ測定圧力範囲 0.1~10 Pa における、各水素粒子密度の解析結果を図 6-11 に示す。なお、 $n=2$ の励起状態水素原子の密度 $[H^*]$ については、各圧力での基底状態水素原子の動的平衡状態における生成速度と、当該励起水素原子のそれとの比を求め、励起状態水素を含む形で評価した水素原子密度 $[H]$ に比を乗じる形で評価した。

すなわち、

$$[H^*] = \frac{A}{B} [H] \quad (6-48)$$

とした。ここで、

$$A = 0.1 k_6 [H_2^+][e^-] + k_8 [H_2^+][e^-] + k_9 [H_3^+][e^-] \quad (6-49)$$

$$B = 2k_1 [H_2][e^-] + k_3 [H_2][e^-] + k_5 [H_2^+][e^-] + 2k_6 [H_2^+][e^-] + k_8 [H_2^+][e^-] + 4k_9 [H_3^+][e^-] + k_{10} [H_2^+][H_2] \quad (6-50)$$

である。

計算の結果、イオンに関しては放電圧力が低い領域では 2 原子分子が支配的であるが、圧力が高くなるとともに 2 原子分子が減少する一方、単原子分子および 3 原子分子が増加することがわかる。この傾向は、他の文献での評価結果とほぼ一致しており [125]、理論的には、式 (6-15) に基づいて考慮した高圧側で 2 原子分子イオンが 3 原子分子イオンに置換する反応が、低圧側では小さいことによる。

中性原子に関しては圧力の上昇とともに単調に増加し、高圧側ではプラズマ中の中性原子の存在率がイオンの存在率を大きく上回る結果となっている。これは、式 (6-6) および式 (6-8) において考慮した、水素分子密度の増加に伴う中性原子の生成速度の上昇に起因している。

6. 2. 3 プラズマ組成解析結果の検証

ここでは、前項に示した解析結果を検証するため、3章で示した四重極質量分析計によるイオン分析結果、ならびに H_{α} スペクトル線強度の測定結果との比較を行う。

図 6-12 は、図 6-11 のプラズマ組成解析結果についてイオンの存在率に換算して示したものである。ここでは比較のため、図 3-15 および図 3-16 と同じスケールで表示した。軽水素プラズマと重水素プラズマの測定結果との間で差異が見られる点については、四重極質量分析計のイオン質量数 1 に対する測定誤差が、原因の一つに考えられる。したがってイオン測定結果は十分な信頼性に欠けるが、計算結果と測定結果の比較から、低圧側で 2 原子分子イオンが支配的なのに対し、高圧側では単原子分子イオンと 3 原子分子イオンの割合が増大し、特に 3 原子分子が大きな割合を占める傾向については、解析結果と測定結果で一致している。

ここでの実験条件では、 H_{α} スペクトル線強度は $n=2$ の励起状態水素原子密度と比例関係にある。そこで、式 (6-48) により評価した図 6-11 中の励起水素原子密度の圧力依存性を、図 3-12 に示した H_{α} スペクトル線強度の測定結果と比較すると、1 Pa 前後でピークが生じる他、高圧側で再上昇する傾向について一致している。解析結果は低圧側が小さめに評価されていること、およびピーク位置にやや差異が見られることについては、低圧側では電子温度が変化しており、両者間の比例関係が低圧側では成立していないためと考えられる。しかし、電子温度がほぼ一定の高圧側において、解析結果と測定結果との間により一致が見られる。

以上のイオン分析結果ならびに H_{α} スペクトル線強度の測定結果との比較から、今回の解析方法により求めたプラズマ組成は、妥当な結果を与えていると判断される。

6. 3 試料膜への水素入射流量の評価

PDP として生じる金属膜に対する大きな透過流量は、金属表面に到達したプラズマ中の水素原子や水素イオンが、分子とは異なり表面での大きな解離エネルギーを必要とせず、容易に金属中に進入することに起因する。したがって PDP 流量が GDP 流量と比較して極めて大きい条件では、PDP 実験時の入射流量はプラズマ中の水素原子およびイオンが金属表面へ到達し、進入する速度を知ることによって評価できる [77]。

ここでは、プラズマ状態と試料膜への水素粒子入射流量との関係を検討し、前節でのプラズマ組成の解析結果を基に入射流量の評価を行う。

6. 3. 1 評価方法

図 3-2 の ECR 放電プラズマ発生装置に設置した試料膜は、電氣的に絶縁された状態でプラズマ中に存在している。そして図 3-13 に示した様に、放電圧力が 1~6 Pa の範囲において、試料膜設置部の浮遊電位は、約 -7 V 前後で推移している。したがって、バイアス電圧を印加しない場合、試料膜前方に浮遊電位に対応する厚さのイオンシースが存在し、当該シース部においてはプラズマチャンバー壁と同様に、水素プラズマから試料膜へ向かってイオンおよび中性原子の拡散が生じていると考えられる。よって、試料膜前方シース部におけるそれぞれの拡散速度を求めることにより、図 6-11 のプラズマ組成解析結果から、試料膜への水素入射流量を算出することができる。

今回、以下の式により入射流量の評価を行った。

$$\phi = (A_{H0}D_{H0}[H^0] + A_{H+}D_{H+}[H^+] + 2A_{H2+}D_{H2+}[H_2^+] + 3A_{H3+}D_{H3+}[H_3^+]) / L_M \quad (6-51)$$

ここで、 A_X は水素原子あるいはイオン種 X に対する入射確率を表現する定数、 D_X は X が原子の場合は相互拡散係数を、イオンの場合は両極性拡散係数を示す。また、 L_M は試料膜前方のシース厚さである。

試料膜前方のシース厚さ L_M は、チャンバー壁周辺と同様に式 (6-43)~式 (6-46) の関係により求める。ただし、これらの関係は十分な大きさを持った電極をプラズマ中に挿入した場合について適用されるものであり、約 2 cm² 程度試料膜前方のシース厚さを評価するに際しては、多少の誤差は考慮しておく必要がある。

D_X は中性分子の状態に影響を受け、定性的には高圧側ほど低下する。水素ガス温度が室温、ガス圧が同一の場合、式 (6-34)、式 (6-35)、式 (6-40) および式 (6-42) より、

$$D_{H0} : D_{H+} : D_{H2+} : D_{H3+} = 3.28 : 1.38 : 1.18 : 1 \quad (6-52)$$

の関係となることから、式 (6-51) を以下のように書き換える。

$$\phi = \frac{kD_{H3+}[H_{eff}]}{L_M} \quad (6-53)$$

ここで、

$$[H_{eff}] = 3.28[H_0] + 1.38[H^+] + 2.36[H_2^+] + 3[H_3^+] \quad (6-54)$$

であり、また k は全水素粒子の入射確率である。

厳密には各粒子の入射確率は異なると考えられるが、ここでは各粒子の入射確率はほぼ等しいと仮定した。

6. 3. 2 評価結果

図 6-13 に、 $k=1$ とした際の放電圧力 0.1~10 Pa における入射流量の評価結果を示す。また同図に、入射流量を構成する中性原子および各イオン種の割合 ($3.28[H_0]: 1.38[H^+]: 2.36[H_2^+]: 3[H_3^+]$) も合わせて表示した。この結果、入射流量は約 0.7 Pa 付近にピークを持つ電子密度に類似した圧力依存性を有することがわかる。また、入射流量を構成するプラズマ中の水素粒子は、約 1 Pa より低圧側では主に 2 原子分子イオンが、同圧力より高圧側では中性原子が支配的となる結果が得られた。

現実的には入射確率は 1 より小さく、また試料膜へ到達した多原子分子イオンは全て水素原子に解離して試料膜へ入射することはないため、実際の入射流量は $k=1$ としたここでの評価結果より小さい。また、入射流量を構成するプラズマ中の水素粒子の割合に、評価上の誤差はあり得る。しかし、放電圧力が高くなるとプラズマ中で支配的となる中性原子が入射流量に大きく寄与する点については、実現象を模擬できていると考えられる。

6. 3. 3 入射流量評価結果の検証

ここでは、入射流量の評価結果を PDP 流量の実測値との対応関係を調べることにより、入射流量の評価方法に対する妥当性を明らかにする。

(1) Ni 試料膜実験結果との対応

4 章において、定常状態の入射流量と透過流量の関係式から、1.33 Pa 時の入射流量と上流側表面再結合係数 K_1 との関係式 (4-19) を導出した。同式によれば、 K_1 の取り得る範囲を示した式 (4-10) との関係から、1.33 Pa 時の入射流量は以下の条件となる。

$$\phi \geq 1.5 \times 10^{20} \text{ H/m}^2\text{sec} \quad (6-55)$$

一方、式 (6-53) によれば入射確率 k が 100% の際、1.33 Pa での入射流量は $1.3 \times 10^{21} \text{ H/m}^2\text{sec}$ と計算され、したがって式 (6-55) との関係から入射確率 k は、

$$11 \% \leq k \leq 100 \% \quad (6-56)$$

となる。入射確率が約 1 割以上という結果は、現実的に生じ得る範囲と考えられる。

また、金属膜での PDP の定常状態においては、2 章で述べた様に律速段階が既知の場合、表面再結合係数、拡散係数、および膜厚がわかれば入射流量と透過流量の関係を求めることができる。4 章で示したように、十分な前処理を行った 523K、0.2 mm の Ni 試料膜では、放電圧力 1.33Pa において PDP は RD-Regime となる。RD-Regime の入射流量と透過流量の関係は式 (2-27) により与えられることから、式 (6-53) を同式に代入すれば、

$$J = \frac{D}{2L} \sqrt{\frac{kD_{H3+}[H_{eff}]}{2K_1L_M}} \quad (6-57)$$

となる。この Ni 試料膜は膜厚および拡散係数が既知であるため、律速段階が変化しない場合、上流側表面再結合係数 K_1 が規定できれば、透過流量を計算することができる。ここでは、5 章での十分に前処理を施した SUS304 の結果を参考に、

$$K_1/K_2=10 \quad (6-58)$$

と仮定する。この条件では式 (4-8) より

$$K_1=8.7 \times 10^{-29} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (6-59)$$

となることから、入射流量の変化に応じて K_1 は変化しないとし、式 (6-57) に代入する。律速段階についても、RD-Regime のまま変わらないとする。0.1~10 Pa の圧力範囲に対し、入射確率 k を 30~70% まで振って PDP 流量を求めた結果を、図 6-14 に示す。また、4 章の実験と同様な条件下で、0.2 mm の Ni 試料膜に対し圧力のみ変化させて PDP 流量を測定した実験結果についても合わせて示した。式 (6-58) の条件では、入射確率が約 50% 前後で、実験結果と計算結果がよく対応している。また、逆に入射流量の計算値から $K_1(\text{m}^4/\text{sec})$ を推定すると、入射確率を 100% とした場合、図 6-15 に示したように、

$$8 < K_1/K_2 < 16 \quad (6-60)$$

すなわち

$$7.1 \times 10^{-29} < K_1 < 1.3 \times 10^{-28} \quad (6-61)$$

と評価される。この様に、 K_1 もしくは入射確率が別途求めれば、入射流量ひいては透過流量の予測が可能となる。

式 (6-58) の仮定で評価された入射確率 $50 \pm 20\%$ 、あるいは入射確率 100% とした時の上流側表面再結合係数の範囲を与えた式 (6-61) は、いずれも現実的に生じ得る値と考えられる。式 (6-57) により求めた透過流量がある程度妥当な結果を与えていることは、式 (6-53) は、入射流量の評価が可能精度を有していることを示唆している。

(2) バイアス電圧印加時実験結果との対応

0.01 mm の SUS304 試料膜を使用し、試料膜設置部にバイアス電圧を印加して PDP 測定を行った結果を、図 6-16 および図 6-17 に示す。前者は試料膜温度を 523 K 一定とし、プラズマに対し負のバイアス電圧を 400 V まで印加した時の、放電圧力が 2.7 Pa, 9.3 Pa および 16 Pa における PDP 流量のバイアス電圧依存性を示したものである [102]。後者は、試料膜温度が 623 K、放電圧力が 13.3 Pa、それぞれ一定の条件で、PDP の透過流量が定常状態に至った後、プラズマに対し正のバイアス電圧を 100 V まで段階的に印加した時の透過流量の変化である。

負のバイアス電圧の印加は、試料膜にイオン種を引き寄せる条件となるが、実験結果では透過流量がいずれの圧力条件においても低下している。また、圧力が低い条件ほどその低下の度合いが大きくなっている。この透過流量変化の挙動を、負のバイアス電圧印加時の試料膜前方のシース厚さの変化から考察を行う。図 6-18 は、式 (6-43)~式 (6-46) により計算した各バイアス電圧印加条件での試料膜前方のシース厚さを示したものである。なおここでは、バイアス無印加時の浮遊電位として -7 V の条件の計算結果と合わせて示した。また、電子と水素分子の全衝突断面積として 10^{-15} cm^2 を想定した際の平均自由行程 (M. F. P) についても表示した [126]。同図から明らかのように、負のバイアス電圧の印加によりシース厚さが増加し、印加電圧と正の相関性を有している。ここでの印加バイアスが、水素イオン種を試料膜へ引き寄せるだけの電位勾配として不十分であり、入射流量がやはり式 (6-53) により与えられるとすれば、シース厚さの増加は入射流量、ひいては透過流量を低下させると解釈することができる。

また、放電圧力条件の違いで透過流量の変化が異なっている点については、以下のよう
に説明できる。バイアス無印加時のシース厚さは、約 5 Pa 以上では電子の平均自由
行程より大きくなり、試料膜から追いつかれる電子がシース中で衝突を起こすため、イ
オンシースの形成が阻害される。また、数百 V の負のバイアスを印加した場合も同様
に、PDP 測定を行った圧力条件では電子がシース中で衝突し、計算値の厚さまでの完
全なイオンシースは形成されない。よって、バイアス無印加時では平均自由行程以下の
シース厚さとなっている 2.66 Pa の条件では、バイアス電圧の印加により平均自由行程
程度までは完全なイオンシースが成長し、結果としてこの圧力では大きな透過流量の減
少が生じる。しかし、5 Pa 以上の条件ではもともと図 6-18 に示した計算値のような完
全なイオンシースは形成されておらず、バイアス電圧の印加によるシース厚さの増加は
生じず、したがって入射流量へのバイアス電圧印加の影響は小さい。その結果、圧力の
高い条件では、透過流量の低下の度合いが小さかったものと考えられる。なお、2.66
Pa の条件で、高電圧印加時にやや透過流量の増加が見られるのは、低圧力・高バイア
スの条件で、わずかながらイオンが試料膜へ引き寄せられる効果が現れたものと考えら
れる。

正のバイアス電圧の印加については、イオンを排除し電子を試料膜に引き付ける条件
となる。この条件においては、図 6-17 に示したように PDP の流量は印加バイアス電
圧に正の相関性を持って増加する結果が得られた。正のバイアス電圧印加条件では試料
前方のイオンシースは形成されず、電子シースの生成条件となるため、式 (6-51) の中
で考慮した両極性拡散によるイオンの入射は生じないと考えられるが、電子シースを中
性原子が相互拡散するとすれば、入射流量における中性原子の割合が大きい高圧側では、
イオンの排除の条件においても入射流量は維持されることができると考えることができ
る。しかしながら、正のバイアス電圧の印加に対し透過流量が増大する現象の理由に関し
ては、別途検討する必要がある。

6. 4 まとめ

原子や多原子分子イオン等、さまざまな状態の水素が存在する低温プラズマ中に設置
された金属試料膜の表面へ入射する水素の流量について、定量評価を行った。試料膜前
方に形成されるイオンシースにおいて、水素プラズマ中の原子およびイオンが拡散し、
水素粒子が試料膜表面に入射すると仮定した。実験結果は、この仮定により低温プラズ

マ環境での入射流量を評価できることを示唆するものであった。ただし、プラズマに対し試料膜の電位が高くなる様に正のバイアス電圧を印加し、イオンシースが消滅する条件で透過流量が増大することに対する解釈と評価は、さらに検討が必要であることが指摘された。

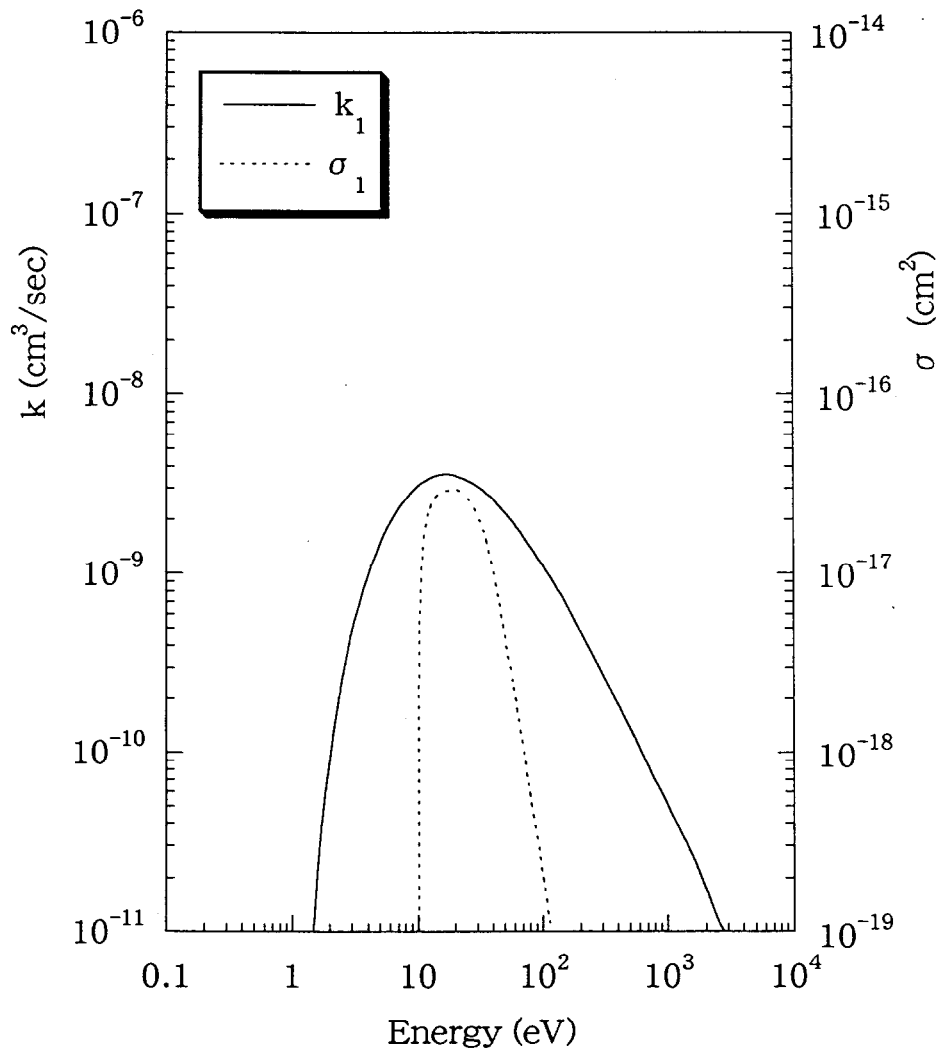
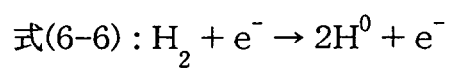


図6-1 反応速度定数および反応断面積



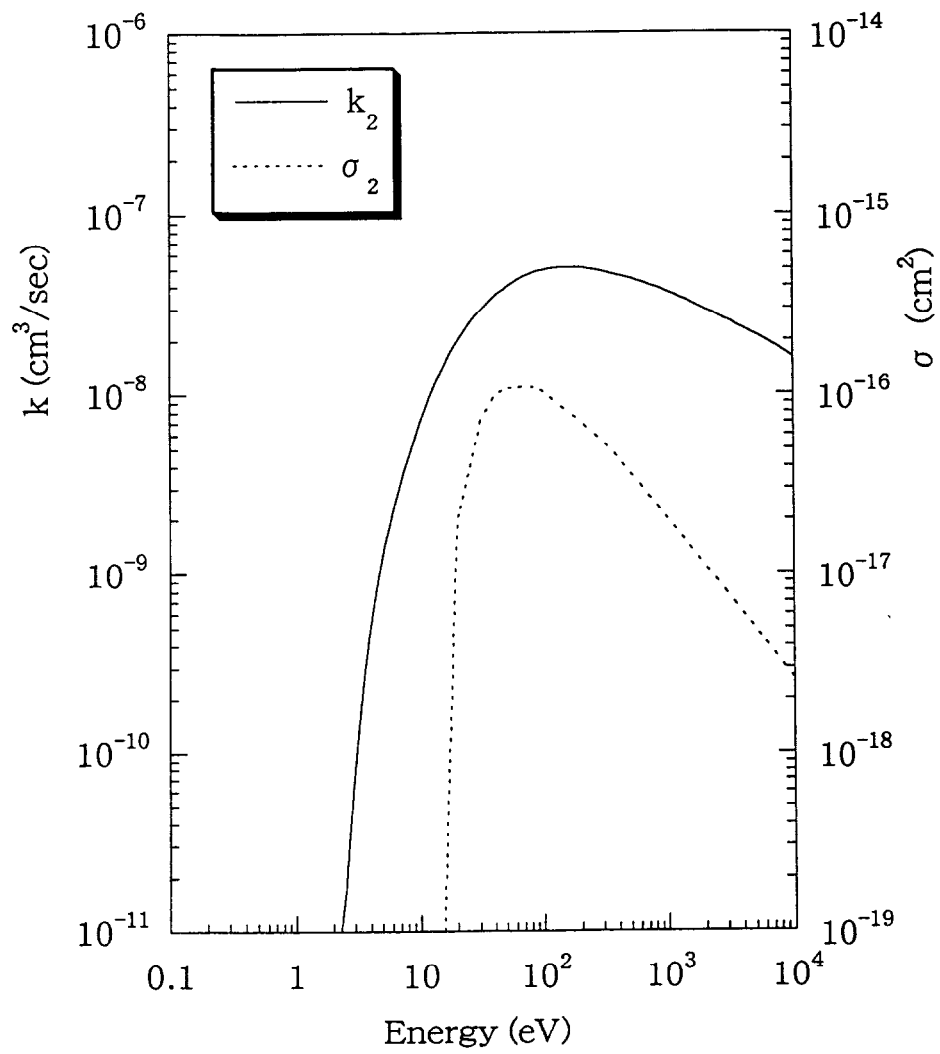
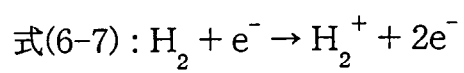


図6-2 反応速度定数および反応断面積



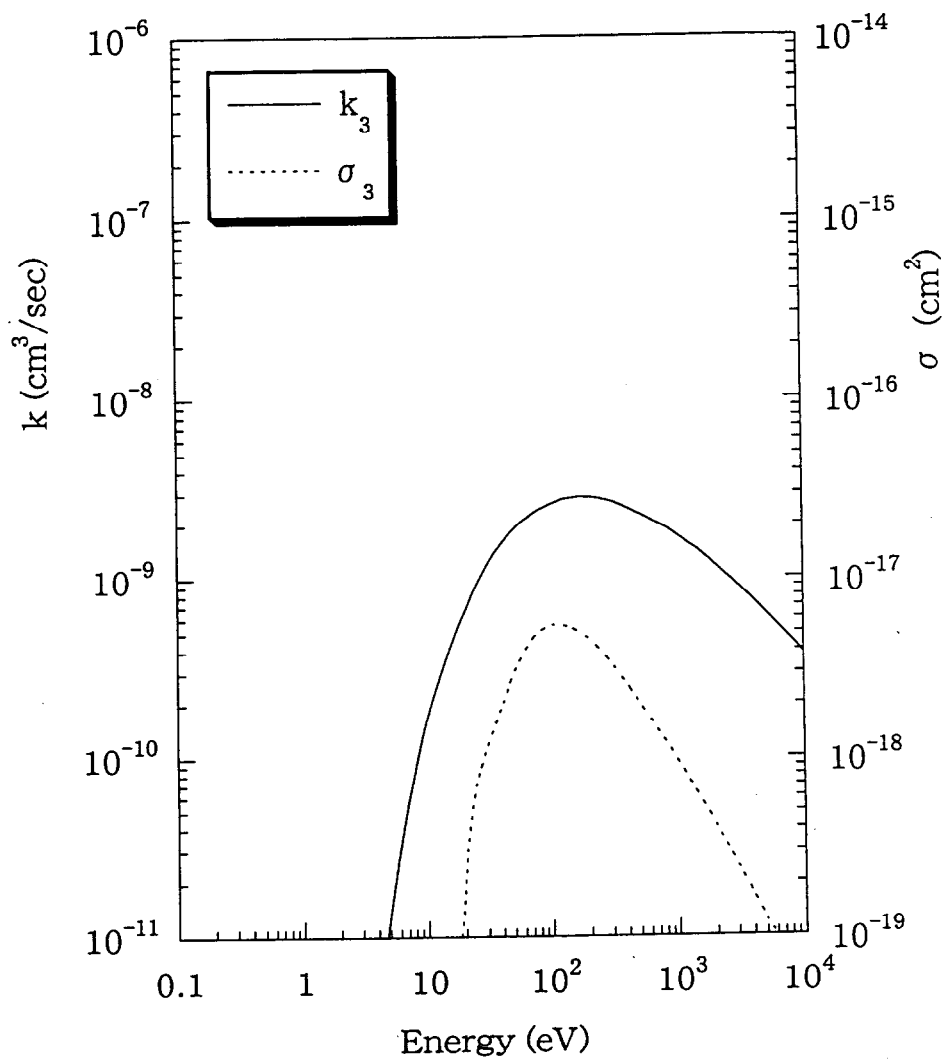
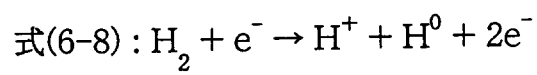


図6-3 反応速度定数および反応断面積



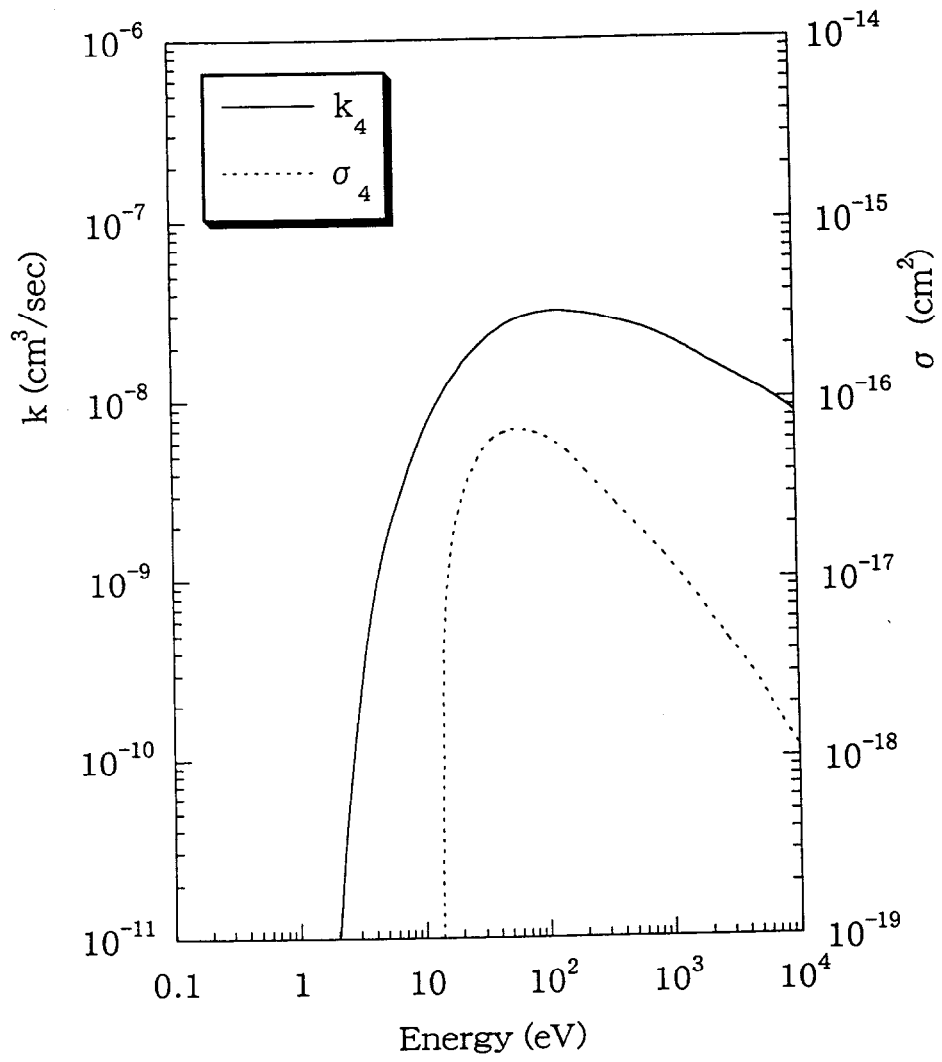


図6-4 反応速度定数および反応断面積
 式(6-9) : $H + e^- \rightarrow H^+ + 2e^-$

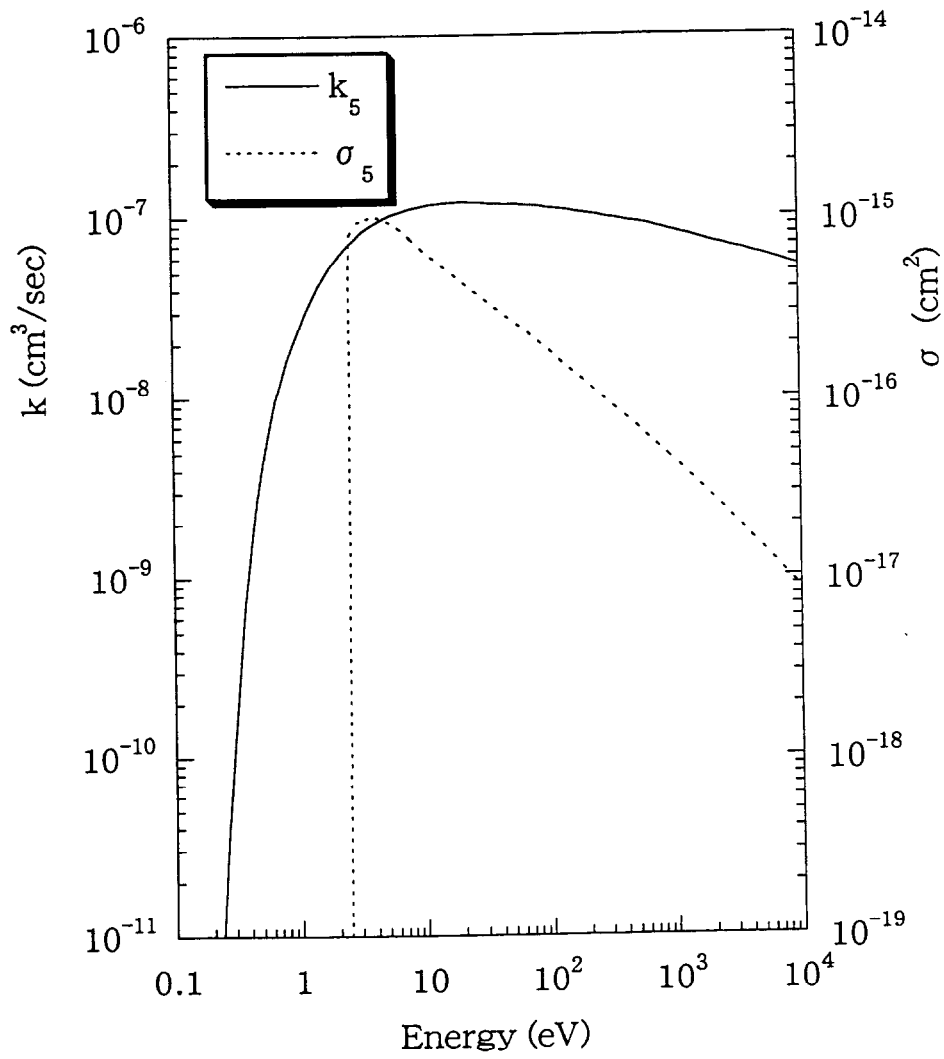


図6-5 反応速度定数および反応断面積
 式(6-10) : $\text{H}_2^+ + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^0 + e^-$

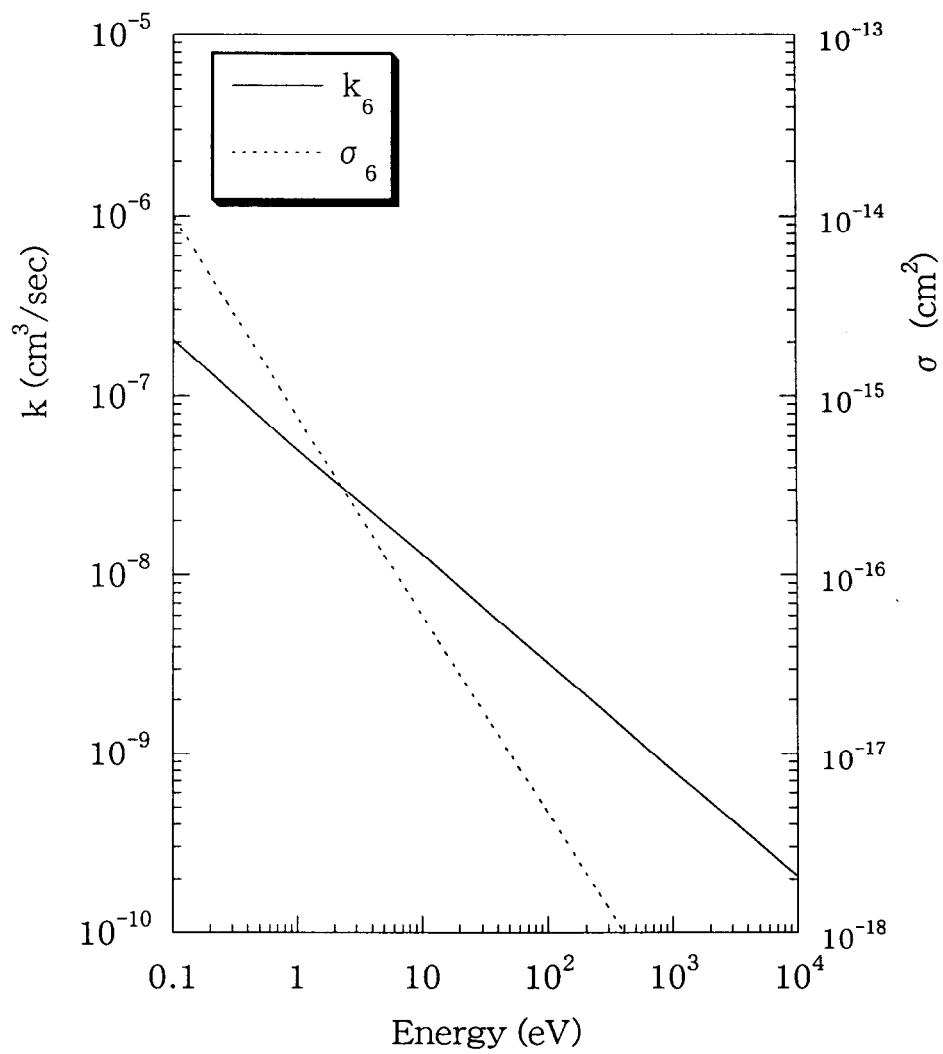


図6-6 反応速度定数および反応断面積
 式(6-11) : $\text{H}_2^+ + e^- \rightarrow \text{H}^0 + \text{H}^*$ ($n \geq 2$)

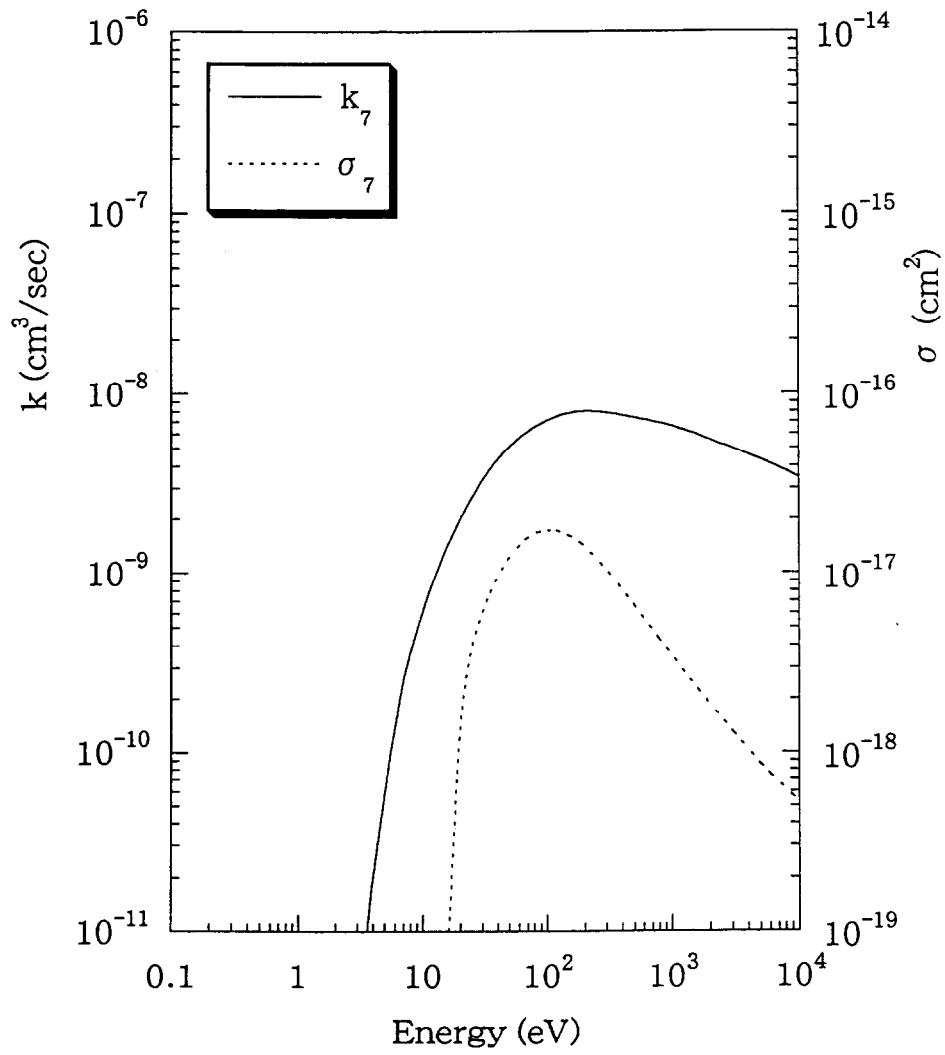
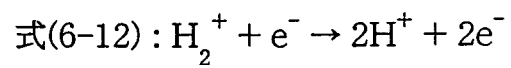


図6-7 反応速度定数および反応断面積



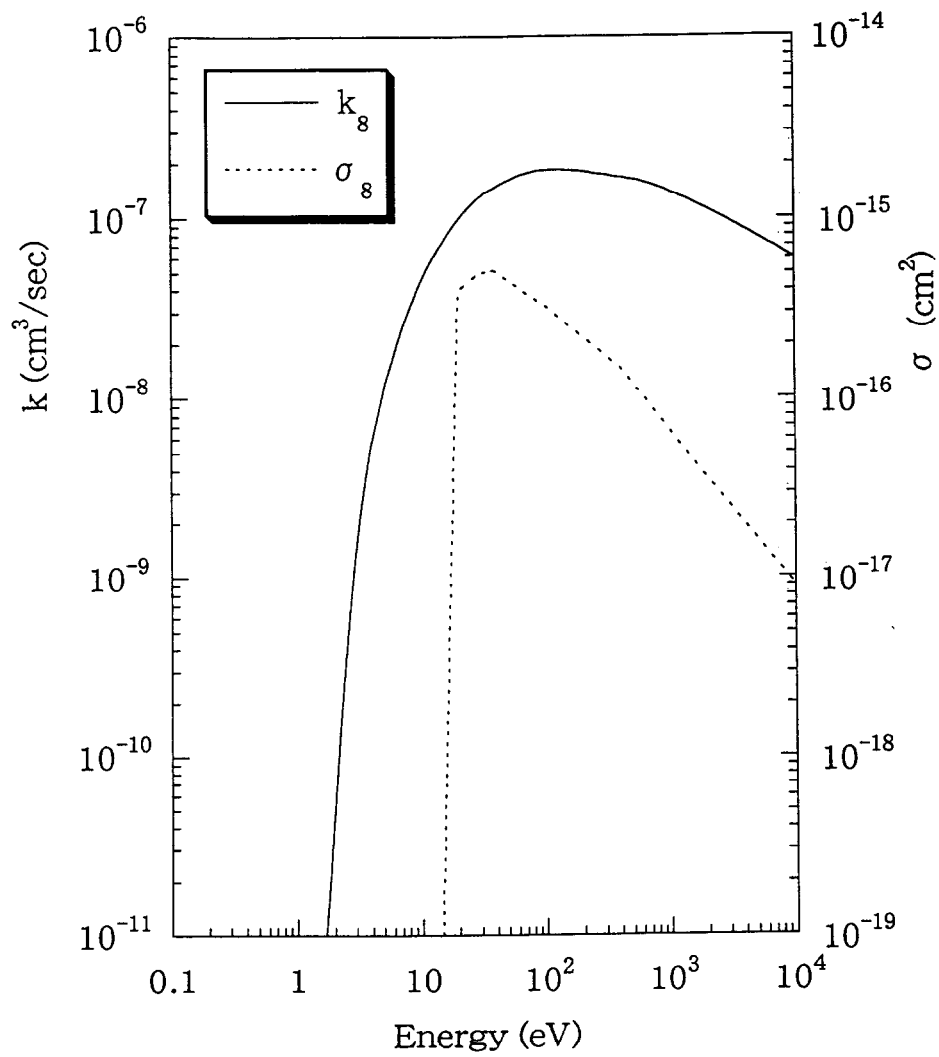


図6-8 反応速度定数および反応断面積
 式(6-13) : $\text{H}_2^+ + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^*(n=2) + e^-$

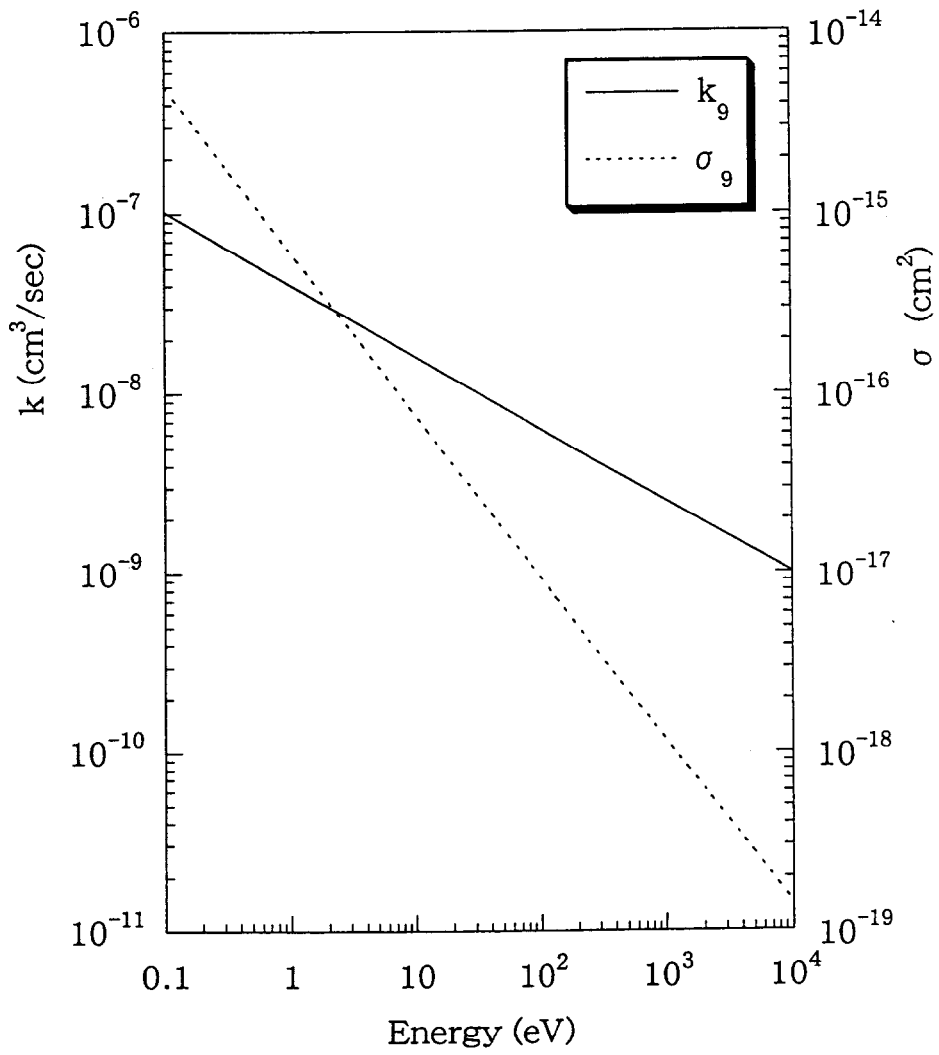


図6-9 反応速度定数および反応断面積
 式(6-14) : $\text{H}_3^+ + \text{e}^- \rightarrow 3\text{H}^0$ or $\text{H}_2(v>5) + \text{H}^*(n=2)$

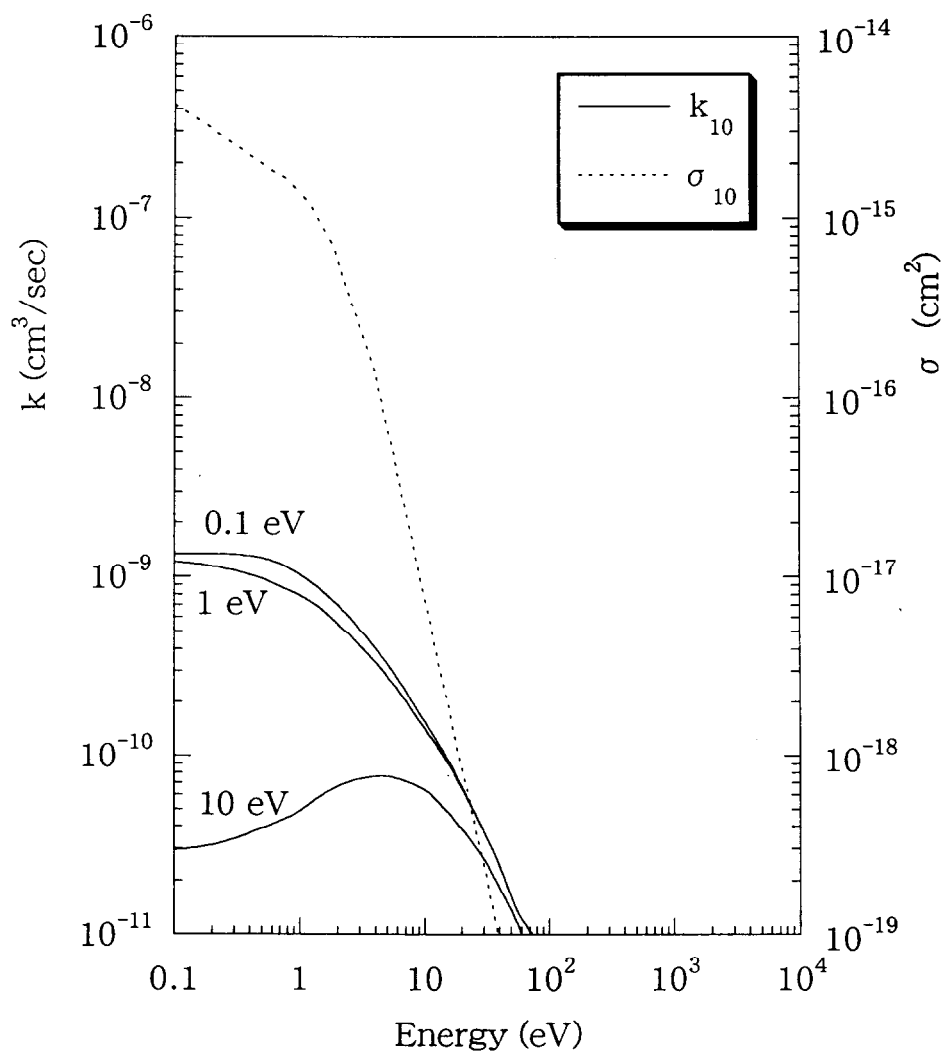
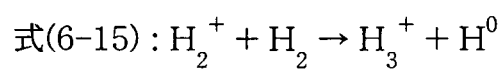


図6-10 反応速度定数および反応断面積



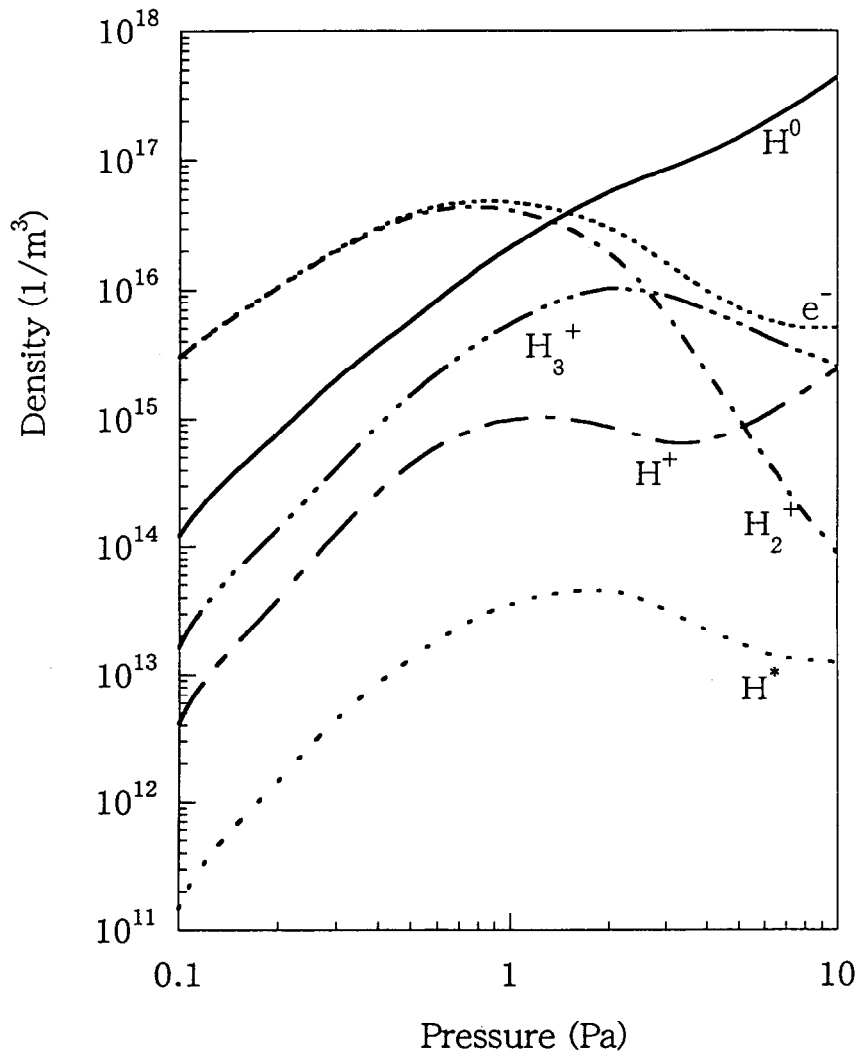


図6-11 ECR放電プラズマ組成解析結果

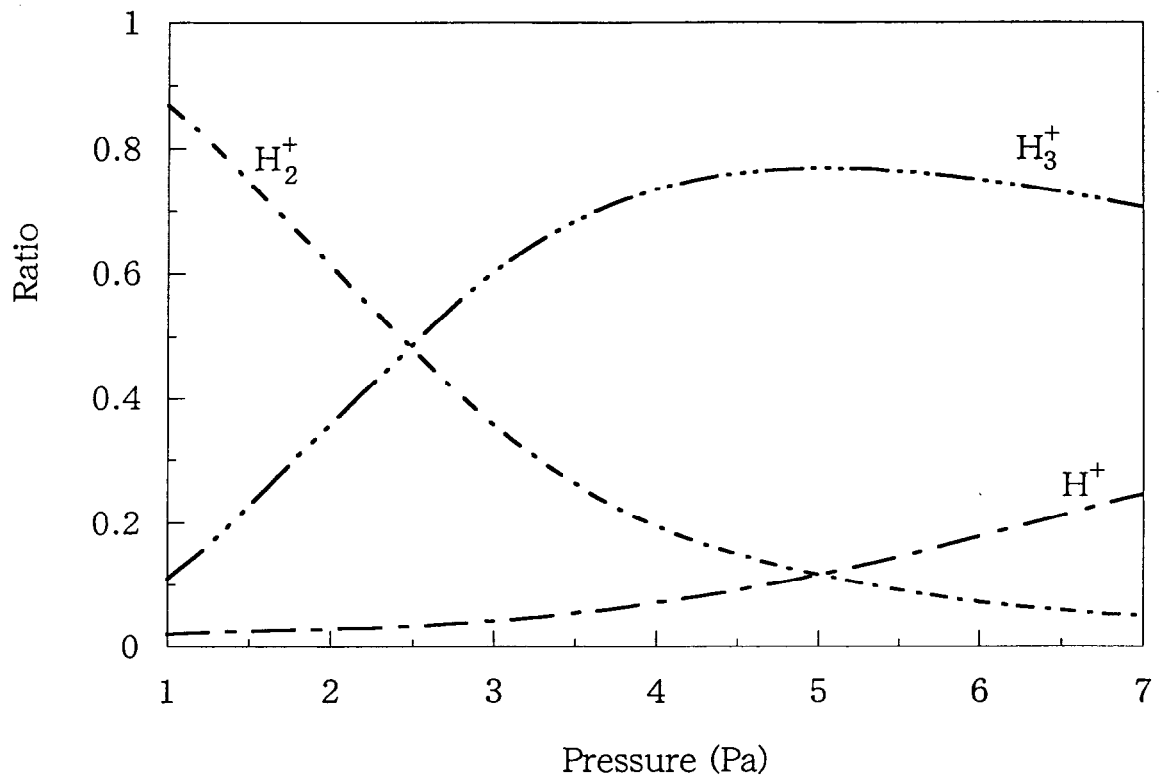


図6-12 ECR放電プラズマ中イオン存在率評価結果

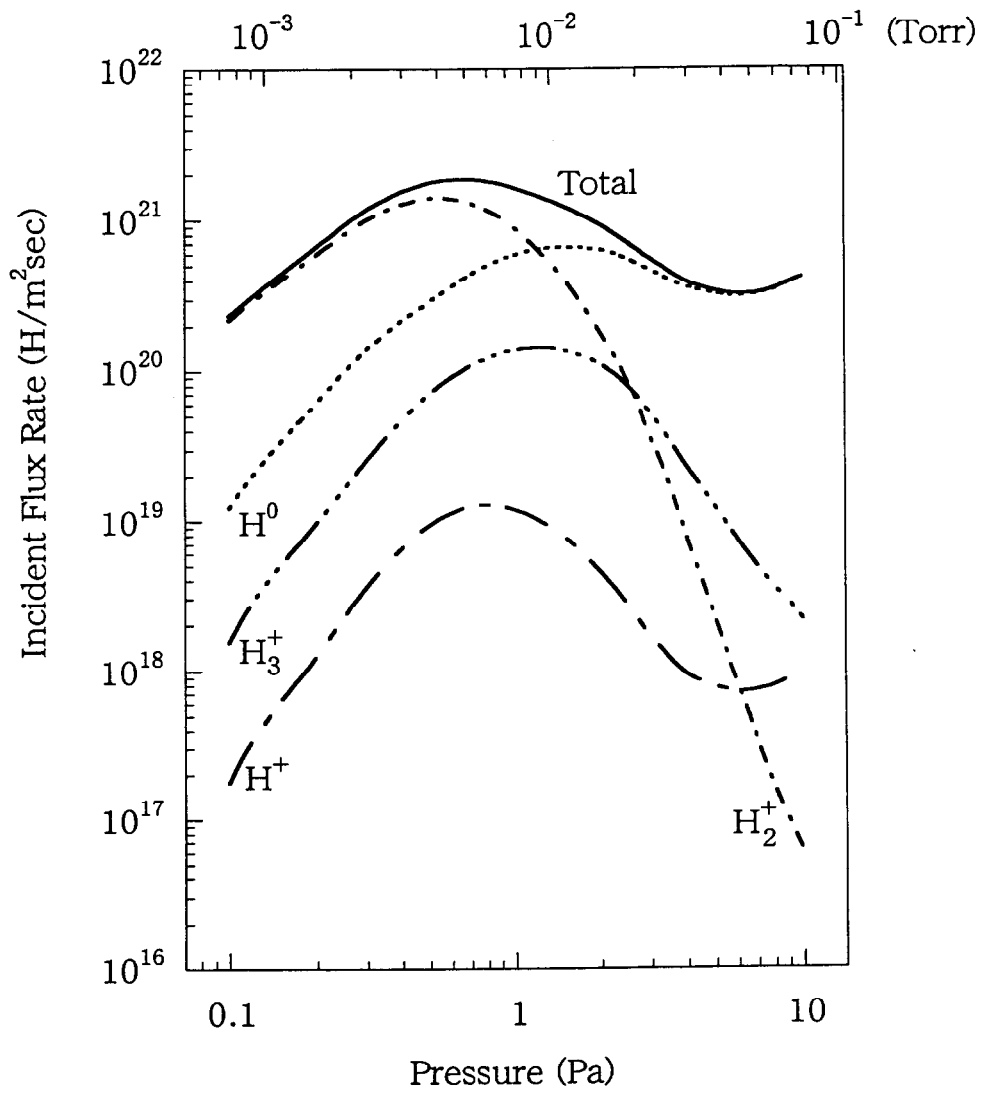


図6-13 入射確率100%想定時の入射流量およびその内訳

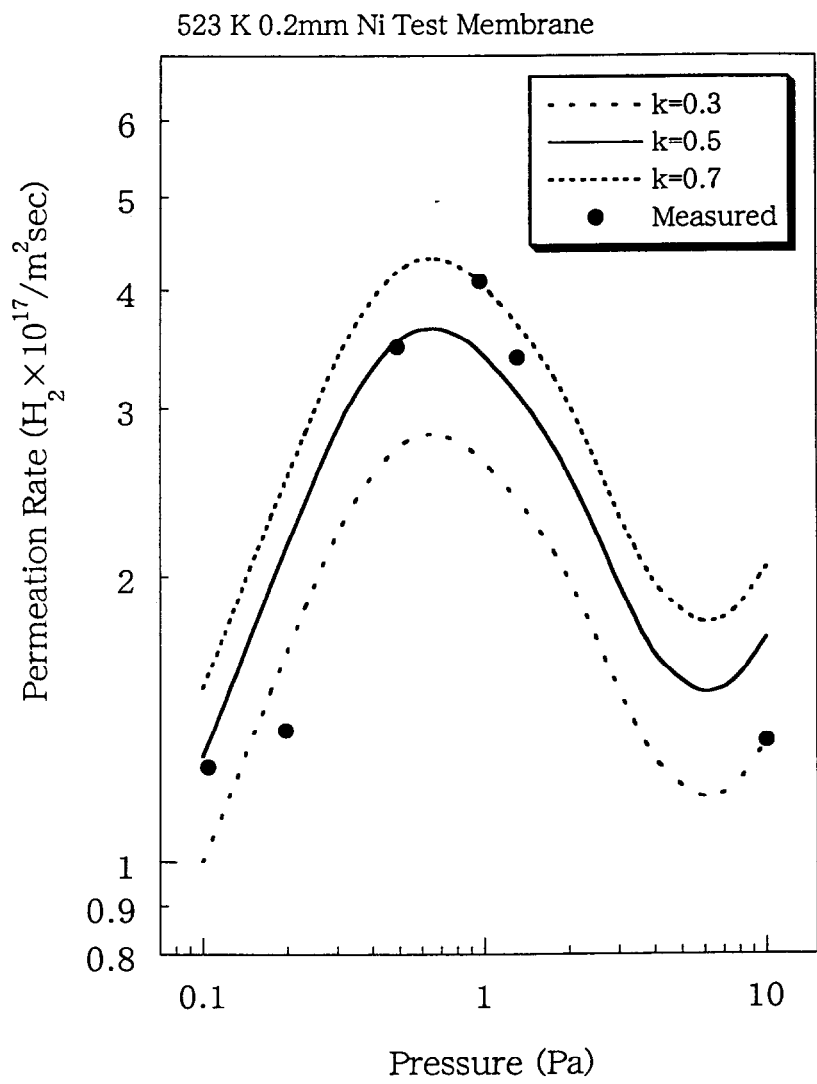


図6-14 入射確率をパラメータとしたPDP流量計算値の実測値との比較

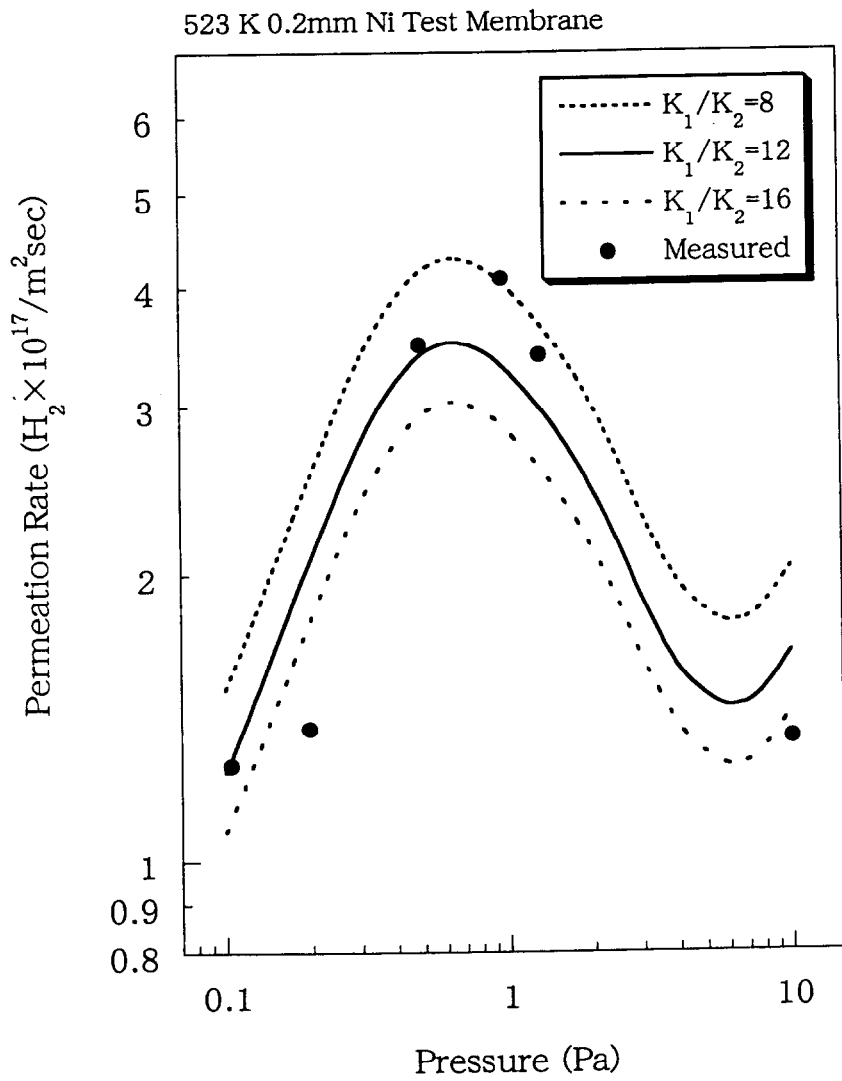


図6-15 再結合係数をパラメータとしたPDP流量計算値の実測値との比較

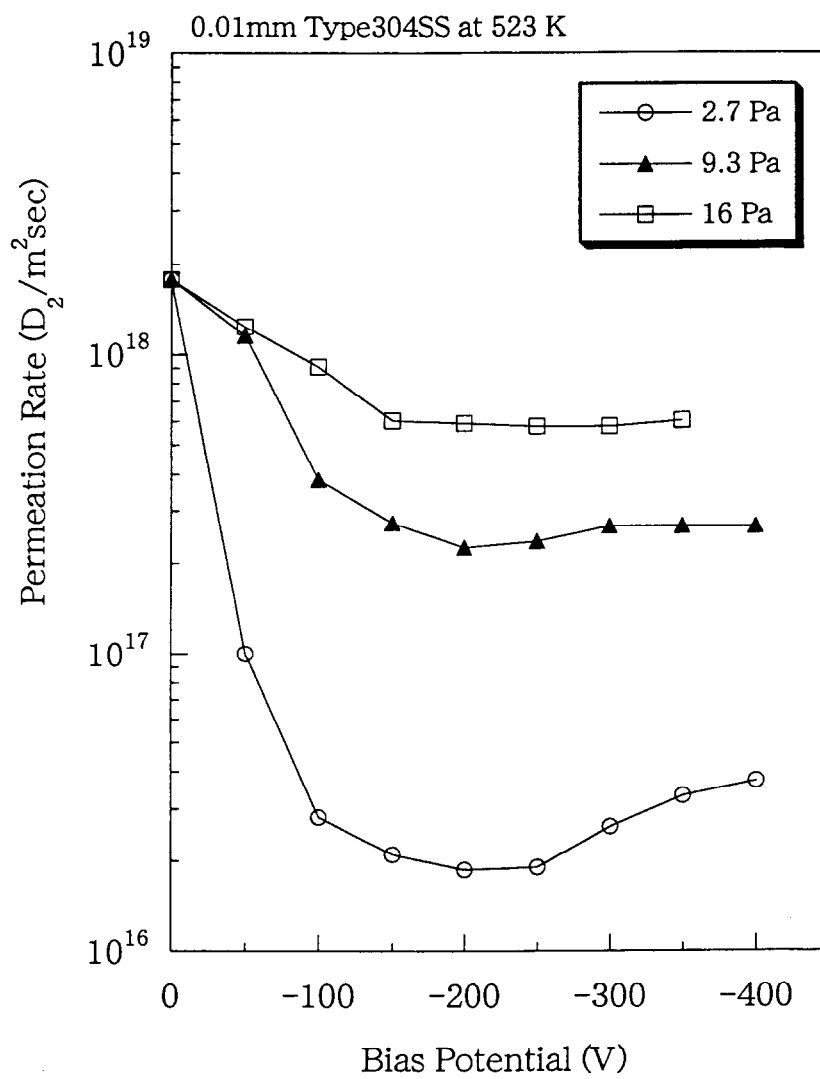


図6-16 負のバイアス電圧印加時のPDP流量変化

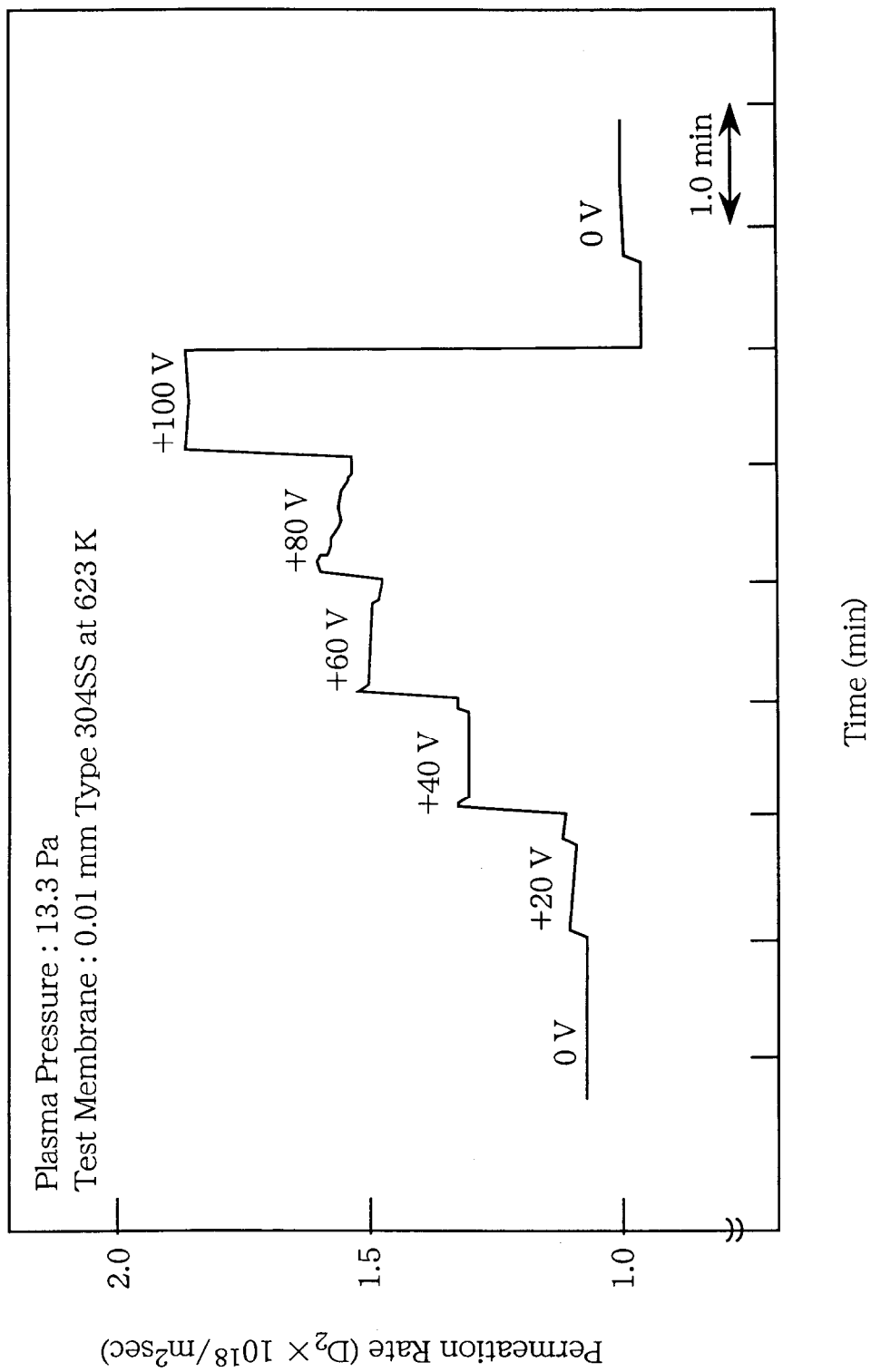


図6-17 正のバイアス電圧印加時の透過流量変化

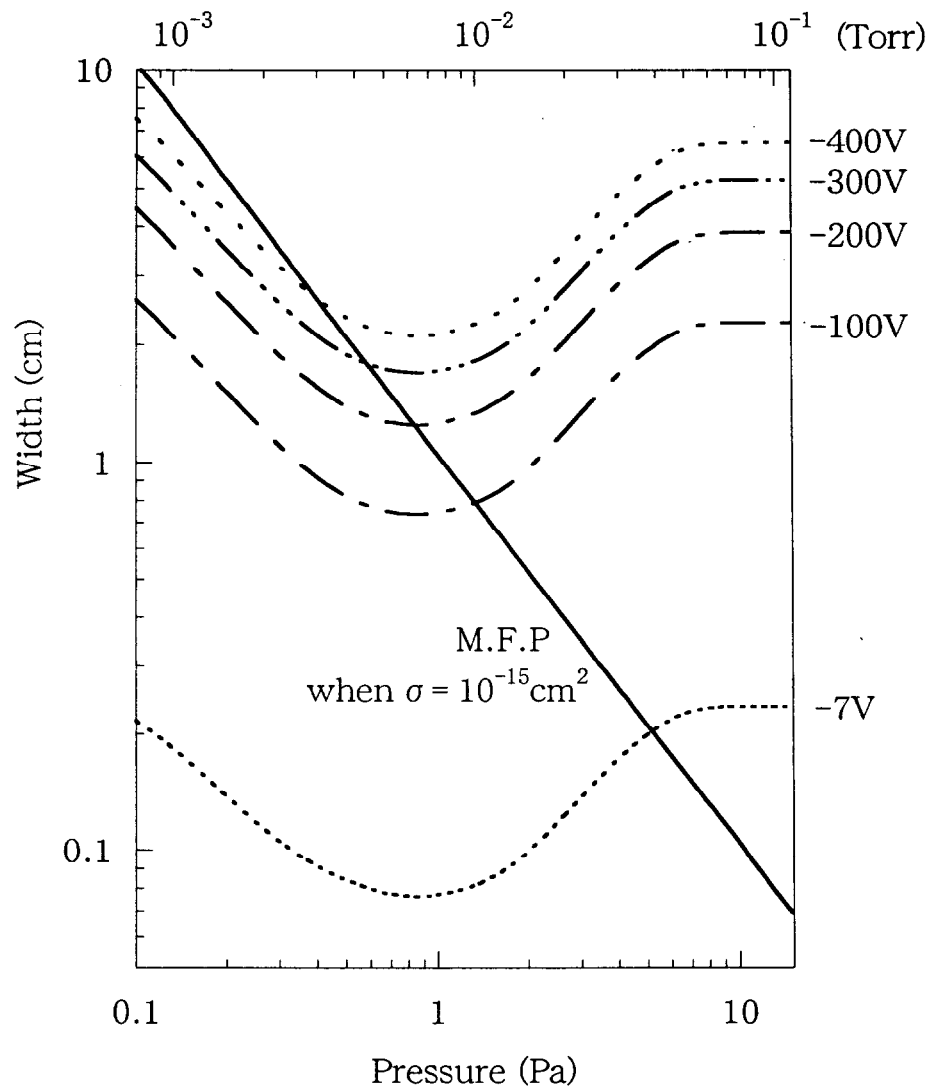


図6-18 イオンシース厚さの試料膜電位依存性計算結果

7. 電子誘起透過における水素入射過程

7. 1 目的

前章において、プラズマ状態と入射流量の関係について検討を行い、試料膜前方に生じるイオンシースを濃度勾配に基づき拡散する水素中性原子と両極性拡散するイオンにより入射流量が定まるという考え方により入射流量を評価できることを示した。しかしながら、プラズマチャンバーと電氣的に絶縁されている試料膜設置部にプラズマに対し正のバイアス電圧を印加した場合、印加電圧と正の相関性を持って PDP 流量が変動する実験結果が得られ、入射流量がイオンシース中の水素拡散により定まるとする考え方のみでは解釈が困難であり、別途検討を行う必要性が指摘された。

プラズマに対して正のバイアス電圧を試料膜に印加した際に、膜に流れる電流と正の相関性を持つ形で水素透過量が增大する現象については、伴野ら [28] や金ら [62] によって報告され、そのメカニズムについて検討がなされてきた。ここでは、正のバイアス電圧の印加により試料膜に引き寄せられた電子による水素分子の解離が関与しているという考察がなされている。伴野らは、正のバイアス電圧印加時では試料膜温度が低い条件において大きな透過量の増大が生じることから、電子による試料膜表面吸着水素分子の解離の促進が原因としており、その根拠として低温条件における表面吸着分子の増大を挙げている。また金らは、試料膜近傍の水素発光スペクトル D_{α} を測定し、水素原子密度と比例関係にある D_{α} スペクトル強度が水素透過流量と正の相関性があることから、電子による表面を含む試料膜近傍水素分子の解離に伴う水素原子密度の増大をその要因に挙げている。

ここでは、この正のバイアス印加時に透過流量の増大を引き起こすメカニズムを解明するため、試料膜表面近傍のプラズマ状態の観察および入射電子のエネルギーのコントロールがそれぞれ可能となる様にアレンジされた RF 放電プラズマ発生装置を使用し、正のバイアス電圧印加条件において PDP 実験を行う。そして、試料膜近傍のプラズマ化の促進ならびに膜表面吸着水素分子の解離現象と PDP との関係について、詳細に検討を行う [127]。

7. 2 実験条件

3. 2. 2 項で記した RF 放電プラズマ発生装置を使用し、プラズマに対して正のバ

バイアス電圧を試料膜設置部に印加した条件で PDP 実験を行った。ここでは重水素プラズマに対し、RF 出力を段階的に変化させプラズマの電離度がそれぞれ異なる条件、放電圧力の異なる条件、さらには試料膜に入射する電子のエネルギーが異なる条件において、重水素の透過流量をそれぞれ測定した。放電方法は連続放電もしくはパルス放電とし、パルス放電の場合、透過流量はプラズマ点火時に到達した定常値を採用した。

実験に先立ち、試料膜に対しては吸着した残留水分子と表面酸化層を除去するため、いずれの試料膜に対しても真空中で 373K、9 時間維持し、プラズマに 1 時間曝す前処理を施した。

以下に各実験の条件を示す。

7. 2. 1 異なる RF 出力時における実験

図 3-18 に示したように、本実験装置により生じるプラズマは、8 Pa 付近では RF 出力を変化させても電子温度は約 12 eV 一定であり、電子密度のみ変化する。今回、RF 出力を 50 W から 200 W までの 5 段階で変化させ、異なる電離度のプラズマに対して正のバイアス電圧を試料膜設置部に印加し、膜電流ならびに試料膜近傍の D_{α} スペクトル強度と透過流量の関係を調べた。以下に詳細を示す。

- ・ プラズマ源の RF 出力 : 50 W, 70 W, 100 W, 150 W, および 200 W
- ・ プラズマ源の印加磁場 : 平均 0.06 T
- ・ 放電のデューティ : 連続放電
- ・ 上流側水素封入圧 : 8 Pa
- ・ 試料膜に印加するバイアス電圧 : 0 V ~ 150 V
- ・ 試料膜温度 : 約 400 K
- ・ 試料および膜厚 : Fe 0.05 mm

7. 2. 2 異なる放電圧力における実験

放電圧力が異なる条件においては、電子密度、電子温度といったプラズマパラメータの他、放電管中の大半を占める水素分子の密度が異なるため、試料膜表面に吸着している水素分子量も圧力に応じて変化する。今回、RF 出力を固定し、圧力を 2 Pa と 8 Pa の 2 条件設定して正のバイアス電圧印加時の PDP 流量の圧力依存性を測定した。詳細

は以下の通りである。

- ・ プラズマ源の RF 出力 : 100 W
- ・ プラズマ源の印加磁場 : 平均 0.06 T
- ・ 放電のデューティ : 20 秒 ON、20 秒 OFF のパルス放電
- ・ 上流側水素封入圧 : 2 Pa および 8 Pa
- ・ 試料膜に印加するバイアス電圧 : 0 V ~ 100 V
- ・ 試料膜温度 : 約 400 K
- ・ 試料および膜厚 : Ni 0.02 mm

7. 2. 3 入射電子エネルギー依存性に関する実験

試料膜表面吸着水素分子の入射電子による解離に伴い透過流量が増大する現象に対し、図 3-11 に示した入射電子エネルギー測定系を試料膜前方に組み込み、試料膜表面に到達する電子を任意のエネルギーに加速できる形に実験装置をアレンジした状態で、透過流量の入射電子エネルギー依存性に関する実験を行った。なお、3 章での入射電子エネルギー測定時は図 3-11 に示した様に二重のグリッドとしたが、透過流量測定時は図中の Grid 2 のみとした。ここではステンレス製 0.05 mm, 50 mesh を使用した。Grid 2 の設置位置は、試料膜前方 8 mm とした。

プラズマからグリッドに入射する電子のエネルギーは 3 章の測定したエネルギーと等しく、グリッド電圧とグリッド通過時の電子エネルギーの関係はそのまま透過実験に適用できる。そして、グリッドを通過した際に電子の有するエネルギー分布が、加速電圧分だけシフトした形で試料膜に入射する。ここでの加速電圧は、図 3-11 でのコレクタ電圧に相当する。

また、3 章の実験結果から、グリッド電圧を 50 V~100 V の間で変化させた際のグリッド入射時の電子エネルギーはほぼ一定であることから、加速電圧が等しい条件でグリッド電圧を上記の間で変化させた場合は、等しい電子エネルギーの状態で電流値のみが変化する。今回の実験では、上記の様にグリッド入射時の電子エネルギーが等しい範囲でグリッド電圧を振り、加速電圧を印加した。また、グリッドと試料膜の距離は 8 mm であり、加速空間で電子がエネルギーを失わないように、これより電子の平均自由行程が長くなる圧力条件とした。RF 出力は一定とした。詳細は以下の通りである。

- ・ プラズマ源の RF 出力 : 100 W
- ・ プラズマ源の印加磁場 : 平均 0.06 T
- ・ 放電のデューティ : 20 秒 ON、20 秒 OFF のパルス放電
- ・ 上流側重水素封入圧 : 2 Pa
- ・ グリッド電圧 (V_G) : 50 V および 100 V
- ・ 加速電圧 (V_A) : 0 V ~ 350 V
- ・ 試料膜温度 : 約 500 K
- ・ 試料および膜厚 : Ni 0.02 mm

7. 3 実験結果

7. 3. 1 異なる RF 出力時における実験

図 7-1 に、RF 出力が 50, 70, 100, 150 および 200 W での透過流量の膜電流依存性を示す。透過流量は、RF 出力および膜電流いずれに対しても正の相関性を有している。また RF 出力が 200 W 以外では、最大膜電流時において透過流量が急激に上昇している。図 7-2 に印加電圧と膜電流の関係を示したが、印加電圧に対して膜電流が飽和している条件において、この急激な透過流量の上昇が起ることがわかる。これは、プラズマの電離度が小さいため、ある印加電圧以上では試料膜方向へ引き寄せることの可能な電子が不足し、結果として印加電圧による仕事は引き寄せた電子を加速する形で消費されたものと考えられる。図 7-3 は、150 W 出力時の電流値が飽和しない条件において D_α および D_β 発光スペクトル強度を測定し、 D_α と D_β の強度比の D_α 強度に対する依存性を示したものである。両者の比は、 D_α 発光スペクトル強度の変化に対して一定であり、これはスペクトル測定位置におけるプラズマの電子温度が変化していないことを示している [121]。したがって、電流値が飽和しなければ印加電圧により試料膜近傍の電子温度は変化していない。また、図 3-18 に示したように、RF 出力が異なっても電子温度はほぼ 12 eV で一定であることから、電流値が飽和しない条件において測定される D_α 発光スペクトル強度は、全ての出力の間で測定位置における励起水素原子 ($n=2$) 密度に比例していることを意味している。図 7-4 には、電流値が飽和しない条件での D_α 発光スペクトル強度と透過流量の関係を示したが、透過流量はスペクトル強度の約 0.53 乗に比例している。このスペクトル強度と透過流量の関係については、7. 4 節にてさらに考察を行う。

7. 3. 2 異なる放電圧力における実験

図 7-5 に、正のバイアス電圧を 0 V~100 V の間で変化させた際の、膜電流と透過流量の関係を示した。いずれの圧力条件においても、膜電流と正の相関性を持って透過流量が増大している。しかし、膜電流が 20 mA を超えた付近から両者の間に差異が生じ、2 Pa の方が電流の増加に対する透過流量の増大の割合が大きい。

図 7-6 に、正の印加電圧と膜電流の関係について示す。印加する電圧を増加させるにしたがって膜電流が増大しているが、40 V 付近から圧力の違いで膜電流の増え方に差異が生じていることがわかる。

この差異が生じ始める電流値は、各圧力で透過流量の膜電流依存性が異なり始める電流値とほぼ一致し、前項でも述べたように試料膜方向へ引き寄せることの可能な電子が不足した結果、試料膜に入射する電子が加速され、エネルギーが変化したことによる影響が現れたためと考えられる。前項での RF 出力が異なるケースは、電離度が小さい低出力条件の方が同じ印加電圧に対して得られる電流が小さい結果となったが、ここでも電離度が小さいと判断される低圧の 2 Pa の方が、同じ印加電圧に対する膜電流が小さいことがわかる。よって同じ電流値で比較した場合、2 Pa の方が高い電子温度の状況となっており、結果として図 7-5 の 2 Pa において大きな透過流量の増大が生じたものと推察される。また、水素分子の表面吸着量の観点からいえば 8 Pa の方が吸着分子数が多いと考えられるが、同じ電流値で比較した場合、その効果より電子温度の上昇の方が水素分子の解離数の促進に寄与したといえる。

7. 3. 3 入射電子エネルギー依存性に関する実験

グリッド電圧がそれぞれ 50 V および 100 V の条件で、加速電圧に対する膜電流ならびに透過流量の変化を測定した結果について、図 7-7 および図 7-8 に示す。

図 7-7 から、加速電圧の印加によって、低電圧では膜電流はやや増大するが 150 V 以上では一定となり、高い加速電圧の条件では印加電圧による仕事は電子の加速のみに消費されたことがわかる。7. 2. 3 項で述べた様に、グリッド電圧の違いによるグリッド入射時の電子エネルギーの変化は非常に小さく、図 7-7 中において同じ加速電圧で比較した場合、電流値のみ異なった状態となっている。

また、図 7-8 に示した加速電圧に対する透過流量の関係から、透過流量は試料膜に入射する電子のエネルギーに正の相関性を有していることがわかる。ここでは試料膜はグ

リッドによりプラズマから隔離されており、さらに 8 mm のグリッドと試料膜の距離より電子の平均自由行程が十分長い 2 Pa の圧力で実験を行っている。このことから、当該条件において透過流量が観測されたことは、試料膜表面に吸着した水素分子が解離することで透過流量が増大する現象が生じていることを示している。ここで、グリッド電圧の違いにより透過流量に生じた差異は、電流値の差によるものと考えられる。仮に、膜電流に対して透過流量をプロットすれば傾きは無限大に近くなり、図 7-1 に見られた最大膜電流時における急激な透過流量の上昇の状況と一致する。

以上の実験結果を基に、正のバイアス電圧印加時に試料膜方向へ引き寄せられた電子が透過挙動へおよぼす影響について考察を行う。

7. 4 水素入射過程の評価

ここでは、正バイアス印加時の PDP 流量の増加現象に対し、金らが提唱した試料膜方向へ引き寄せられた電子が試料膜近傍のプラズマ化を促進する効果、および伴野らが提唱した当該電子が試料膜表面上の水素分子を解離する効果、の両者をその原因とする観点で実験結果を基に詳細に検討し、電子誘起透過現象として、そのメカニズムを考察する。

7. 4. 1 電子密度変化との関係

①プラズマ組成計算による検討

正のバイアス電圧印加による試料膜近傍のプラズマ化の促進は、当該領域の局所的な電子密度の増大によるものと考えられる。そこで、本実験装置の幾何形状データおよびプラズマパラメータを基に、6章で示したプラズマ組成の評価方法により 8 Pa の圧力におけるプラズマ組成の電子密度依存性を計算により求め、電子密度変化時の水素入射流量変化を評価する。その際、本実験装置の Pyrex ガラス放電管は円筒状であり、プラズマ組成計算では幾何形状については放電管の断面積のみがパラメータとなる。したがって、局所的な電子密度の増大によるプラズマ化の促進についても、十分な長さの放電管で均一に生じているとして解けば、ある程度の精度で局所的なプラズマ組成の電子密度依存性を求めることができる。

図 7-9 に、バイアス電圧無印加時の電子密度である $\sim 10^{17} \text{ e}^-/\text{m}^3$ から密度が 10 倍増

加した際のプラズマ組成の計算結果を示す。この結果、電子密度の増大により原子およびイオンの密度が増加し、プラズマ化が促進されることが確認される。図 6-11 に示した ECR 放電プラズマの組成と同一圧力で比較すると、RF 加熱方式では電子密度および電子温度が高い分、原子およびイオンの密度が一桁以上大きくなっている。この放電条件においては中性原子が最も高い密度となっており、またイオンは試料膜と逆方向に加速されることを考慮すれば、正のバイアス電圧印加時においては、水素入射流量は電子シース領域を拡散して試料膜表面に到達する水素原子により定まると考えられる。そして、ここでの試料膜への入射流量は中性原子密度の変化に最も大きな影響を受けることが予想される。

図 7-4 に示したように、異なる RF 出力で正のバイアス電圧を印加した際の透過流量は、試料膜近傍の D_{α} スペクトル発光強度に対し約 0.53 乗で比例するが、このスペクトル強度は 7. 3. 1 項で示したように $n=2$ の励起原子密度に比例していると判断される。そこで、図 7-9 に示した $n=2$ の励起原子密度と中性原子密度のそれぞれの電子密度依存性から両者の関係を求め、図 7-4 を中性原子密度と透過流量の関係に変換する。すると、同じ電子密度増加時に中性原子密度は当該励起原子密度の約 0.27 乗相当の上昇を示し、中性原子密度の約 2 乗に透過流量が比例する結果となる。

中性原子のシース中拡散によりほぼ定まる入射流量を正確に評価することは難しいが、式 (6-42) で与えられる相互拡散係数 D_{H^0} は、気相温度および圧力が一定の条件であれば変化せず、また電子シース領域の濃度勾配が生じる距離 L_M は、ここでの放電条件およびバイアス電圧の違いによる影響を大きく受けないと仮定すれば、入射流量 ϕ は、

$$\phi = \frac{D_{H^0}}{L_M} [H^0] \quad (7-1)$$

と表され、中性原子密度 $[H^0]$ に対し正比例の関係が予想される。

ところで、低温プラズマ条件下で生じる PDP の律速段階として挙げられる RD-Regime および RR-Regime は、式 (2-27) および式 (2-29) に示した様に、前者は入射流量に対して透過流量が 0.5 乗に比例、後者は正比例となる。したがって、上述のように透過流量が中性原子密度の約 2 乗に比例することは、式 (7-1) を前提に考えれば、試料膜近傍の中性原子密度の増加に伴って生じると期待される以上の入射流量の増加が起っていることを意味している。よって、試料膜をプラズマから隔離し、加速した電子

を試料膜表面に入射させた実験から、試料膜表面吸着水素分子の解離による水素透過の発生を確認しており、ここでの大きな入射流量はこの現象による可能性が指摘される。

また、異なる RF 出力時の実験および異なる圧力時の実験において、電子温度に差が生じる状況では、同じ電流に対して電子温度が高い方が大きな透過流量が生じる結果が得られた。そこで、電子温度が上昇する際の試料膜近傍のプラズマの状態を把握するため、図 7-9 に示した計算と同様に局所的な変化を十分な長さの放電管で均一に生じていると仮定して、6 章で示したプラズマ組成の評価方法により 8 Pa の圧力におけるプラズマ組成の電子温度依存性を求めた。ここでは、電子密度がバイアス電圧無印加時の 10 倍すなわち $1 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{m}^3$ の状態で、電子温度が 12 eV から 5 割程度上昇した場合の評価を行った。解析結果を図 7-10 に示す。入射流量に寄与する中性原子の密度は、この温度変化の範囲においてはほとんど変化せず、傾向としては電子温度の上昇とともに密度低下が起こることがわかる。これはエネルギーの高い状態において、中性原子よりイオンが生成されやすいことによる。なお正のバイアス電圧印加時は、プラズマ中心部より試料膜近傍へ電子が供給されるため、電子がプラズマ中を移動する間にエネルギーを失い、温度が低下した電子による励起およびイオン化の促進は生じ得る。しかし、その場合は透過流量は単に電流値に依存することとなるが、現実的には電子が加速される条件では同じ電流値に対して透過流量が急増する。したがって上記の計算結果から、7.3.1 および 7.3.2 項の実験で得られた正のバイアス電圧印加時に電子が加速され電子温度が上昇する際の透過流量の増大は、試料膜近傍の励起およびイオン化の促進によるものではないことがわかる。よって、試料膜がプラズマに曝された状態においても試料膜表面吸着水素分子の解離による水素透過が生じ、高い正のバイアス電圧印加時は、プラズマ中の中性原子の両極性拡散に伴って試料膜へ入射する流量と同等以上の水素が、表面上で解離し金属バルク中に溶解するといえる。

② PDP における同位体効果からの検討

過去において、本研究と同じ ECR 放電プラズマ発生装置を使用し、PDP における同位体効果を調べる実験が行われている [61]。ここでは、結果を引用して表 7-1 に示す。実験は、軽水素と重水素が混在するプラズマに対して行われ、上流側の水素同位体の混合比をパラメータとして下流側の同混合比の変化を調べ、上流側の混合比に対する下流側の混合比の比率を求めることで、分離係数を算出している。この結果、表 7-1 に示した

様に、正のバイアス電圧を印加することで、分離係数の低下が生じることがわかる。最大 1.4 の分離係数は軽水素と重水素の質量比に近く、プラズマ中での水素の拡散に伴う質量移動に起因すると考えられ、したがってバイアス印加時における分離係数の低下は、同位体効果がほとんどない表面吸着分子の解離による水素の入射が増大していることを示唆している。また、バイアス無印加時においては図 6-18 から明らかのように、試料膜前方のイオンシース厚さは 6 Pa 付近で電子の平均自由行程と同程度となり、低圧側ではそれより薄くなる。したがって、低圧側ではプラズマ中の電子はイオンシース中で中性分子に衝突する頻度が低く、容易に試料膜表面に到達し吸着分子を解離すると考えられる。さらに、ここでのケースでは低圧側ほどプラズマ中の電子密度が高く、結果として吸着分子の解離に起因した水素透過が生じやすく、低圧側で小さな分離係数が得られたものと判断される。

③ D_α 発光スペクトル強度からの検討

RF 放電プラズマ発生装置においては、通常の D_α 発光スペクトル強度の測定は試料膜の前方数 mm の位置において行った。ここでは、試料膜近傍および表面の水素原子の情報を得ることを目的に、測定位置を正確にコントロールし、試料膜表面から 2 mm 前方までの範囲を 0.5 mm 刻みでスペクトル強度の測定を行った結果を図 7-11 に示す。測定は、正の印加電圧時に電子が加速する条件となる様、放電圧力 13.3 Pa、RF 出力 30 W で、+100 V、+150 V および +200 V のバイアス電圧をそれぞれ印加した状態で行った。測定結果から、バイアス電圧に正の相関性を持って発光スペクトル強度が増大し、また試料膜表面に近づくほど発光スペクトル強度が増加していることがわかる。バイアス電圧に対する発光スペクトル強度の正の相関性は、印加電圧 +100 V 以上では電流は飽和していることから、正の印加電圧による電子温度の上昇を示している。また、表面で最も発光強度が大きい結果が得られたことは、表面上の励起原子の生成、すなわち吸着水素分子の解離が生じやすいことを裏付けている。

以上から、低温プラズマにおいては、試料膜近傍のプラズマからの水素の拡散と試料膜表面の吸着水素分子の解離の両者に起因した金属バルク中への水素入射の増大により、PDP 現象としての大きな水素透過が生じ、正のバイアス電圧印加時においては特に表面吸着分子の解離が電子により促進され、透過流量が増大することが明らかとなった。

7. 4. 2 電子エネルギー変化との関係

試料膜に入射する電子のエネルギーが上昇する際に透過流量が増大する現象は、試料膜近傍の励起および電離が透過流量の増大に比して進まないことから、膜表面吸着水素分子の解離が促進されるためであると判断された。また、試料膜をプラズマから隔離し表面吸着分子の解離に伴う透過流量の増大と入射電子エネルギーの関係を測定した結果、入射エネルギーの増加に伴う透過流量の増大が確認された。

試料膜に入射した電子1個が1個の水素分子を解離する場合、水素分子の電子による解離反応断面積により反応数が定まるため、電子エネルギーの増大に伴って単調に解離数が増えることはない。したがって、入射エネルギーの増加に伴う透過流量の増大は、吸着分子の解離が入射電子による2次電子によって連鎖的に起こり、入射電子の持つエネルギーが有効的に解離反応に使われたと考えられる。7. 3. 3項の実験において、試料膜表面入射時の電子は、加速電圧により得たエネルギーとグリッド入射時のエネルギーを合わせたエネルギーを有している。そこで、膜電流と1個当りの電子が有しているエネルギーの積、すなわち全入射電子の表面入射時の仕事率で定義される電力と透過流量の関係を求め、図7-12に示した。両者の間に累乗の比例関係が認められ、電力のほぼ2乗に透過流量が比例していることがわかる。ここでの水素透過が、PDPでいうRR-Regimeの状態となっていることを想定すれば、透過流量は入射流量と正比例の関係にある。したがってこの場合、電力の2乗に入射流量が比例していることとなる。この様な、電力の増加に対する高い入射流量の増大は、入射電子の有しているエネルギーが有効的に表面水素分子の解離に使用されたとした上記仮定を支持している。

7. 5 まとめ

水素雰囲気中の金属膜の表面に電子が引き寄せられる条件において、水素透過流量が増大する現象に着目し、電子誘起透過現象としてその発生機構を検討した。そして、プラズマ側における要因として指摘されていた金属表面吸着水素分子の解離、および試料膜近傍の励起や電離の促進が関与していることを確認した。特に前者については、電子温度が上昇する条件において支配的となり、表面に入射する電子の仕事率として定義した電力に対し累乗に比例する形で分子の解離が進むことがわかった。

表7-1 PDPにおける同位体効果 (分離係数) 測定結果

Bias Pressure	0 V	+ 100 V
2.66 Pa	1.42	1.27
6.65 Pa	1.20	1.18
13.3 Pa	1.16	1.12

分離係数 = ([H]/[D] of upstream) / ([H]/[D] of downstream)

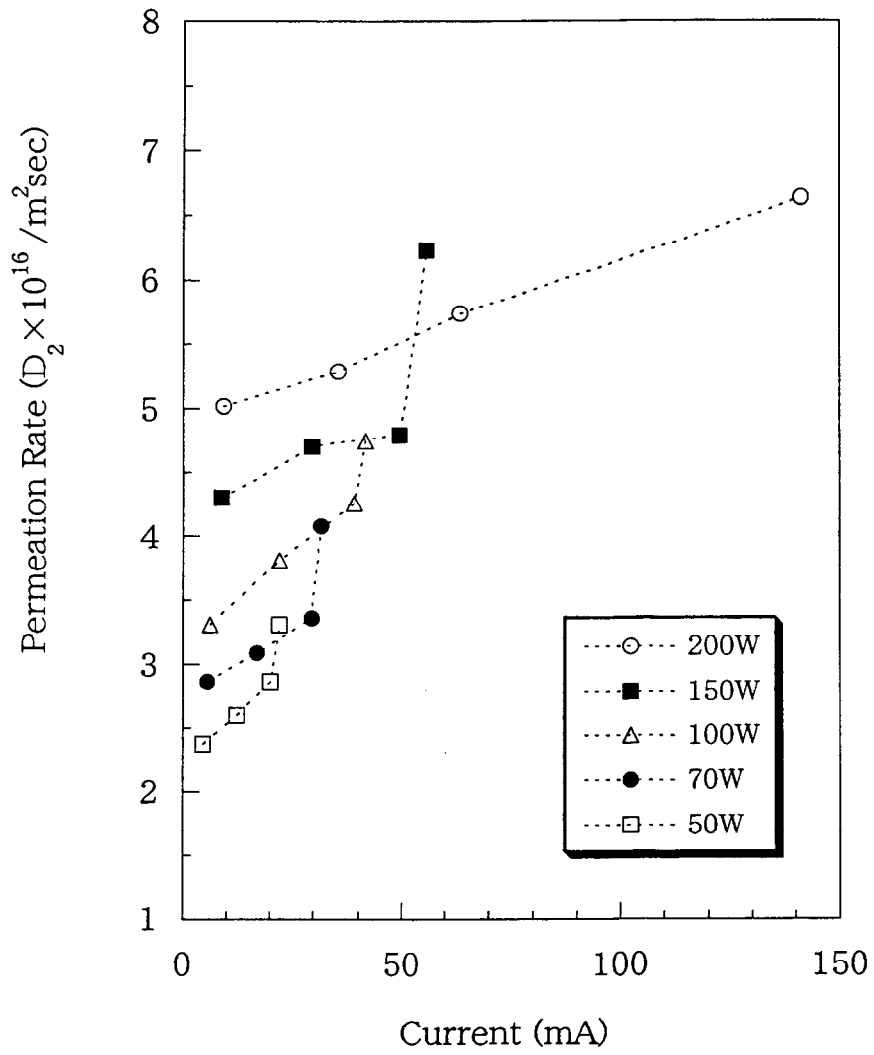


図7-1 各RF出力における膜電流対透過流量

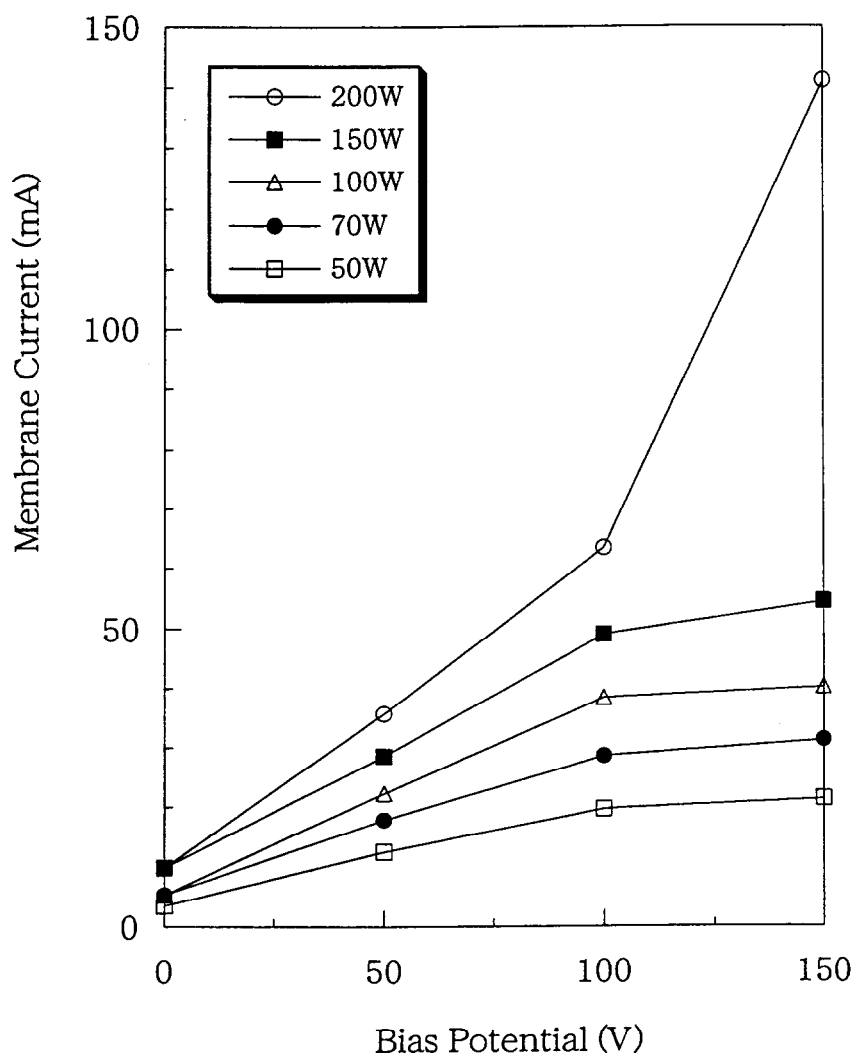


図7-2 各RF出力における印加電圧対膜電流

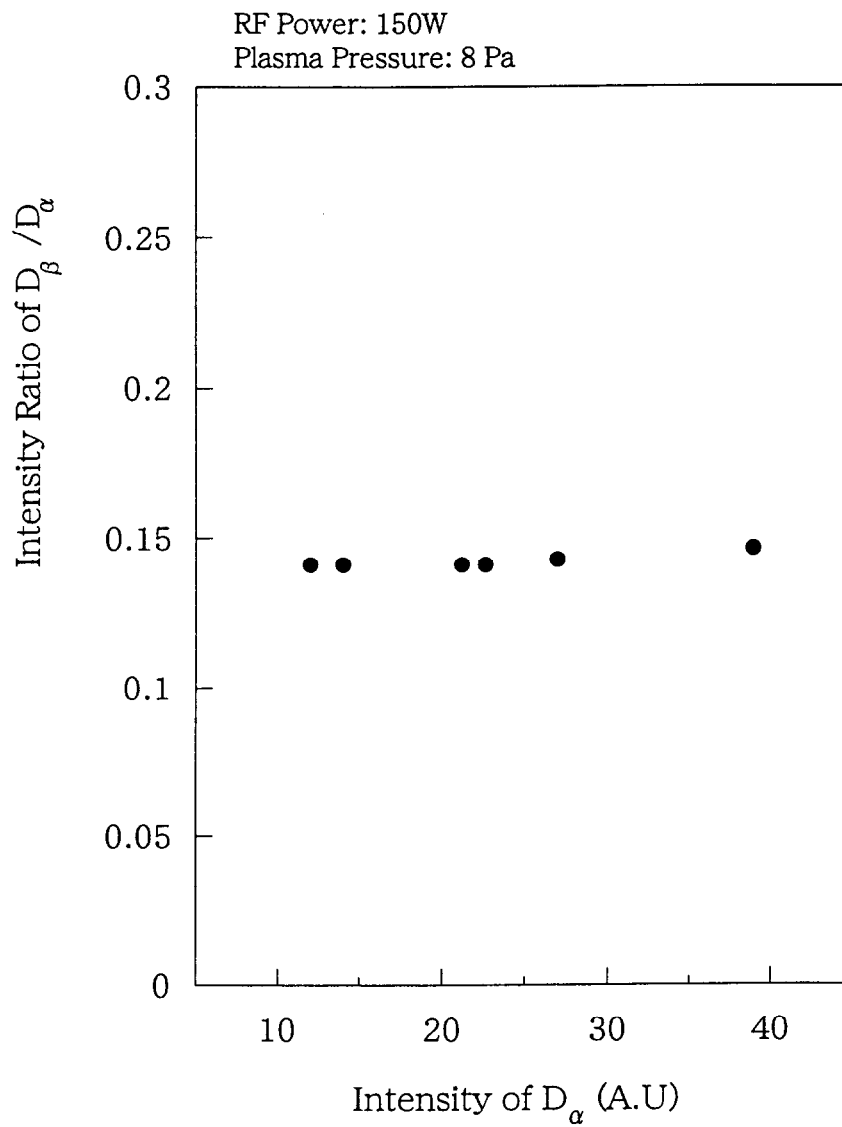


図7-3 発光スペクトル強度変化時の D_α と D_β の強度比の変化

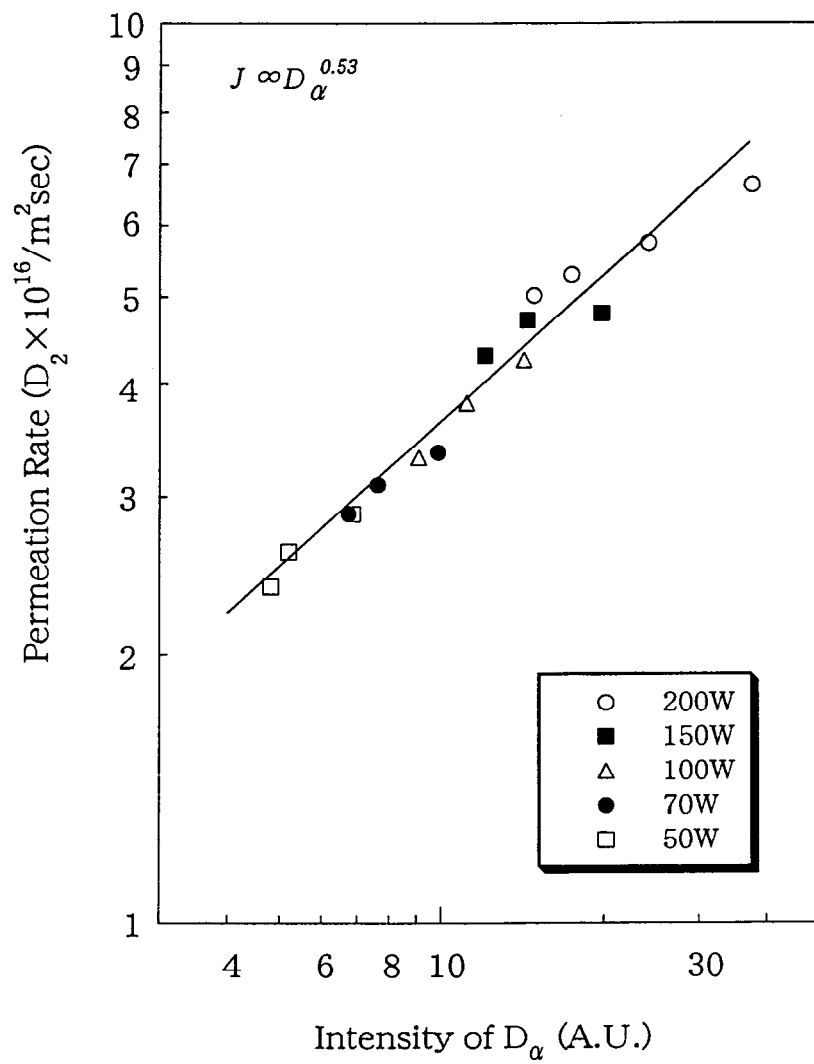


図7-4 D_α 発光スペクトル強度対PDP流量

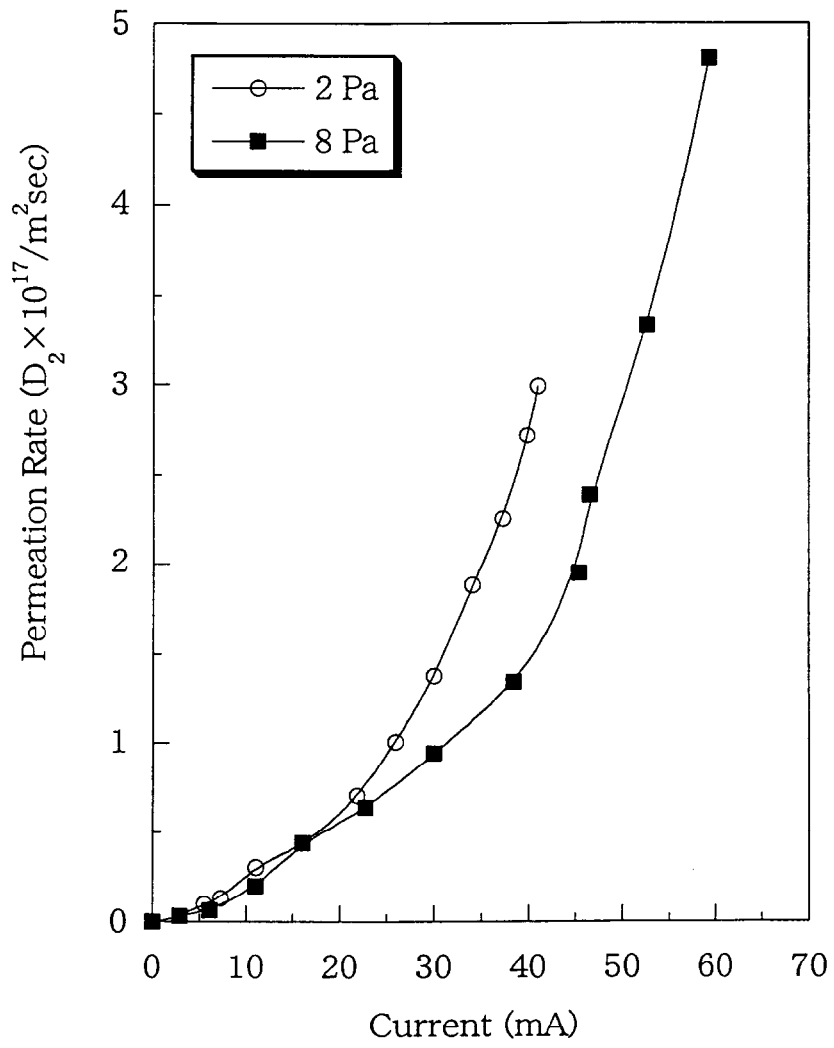


図7-5 膜電流と透過流量の関係

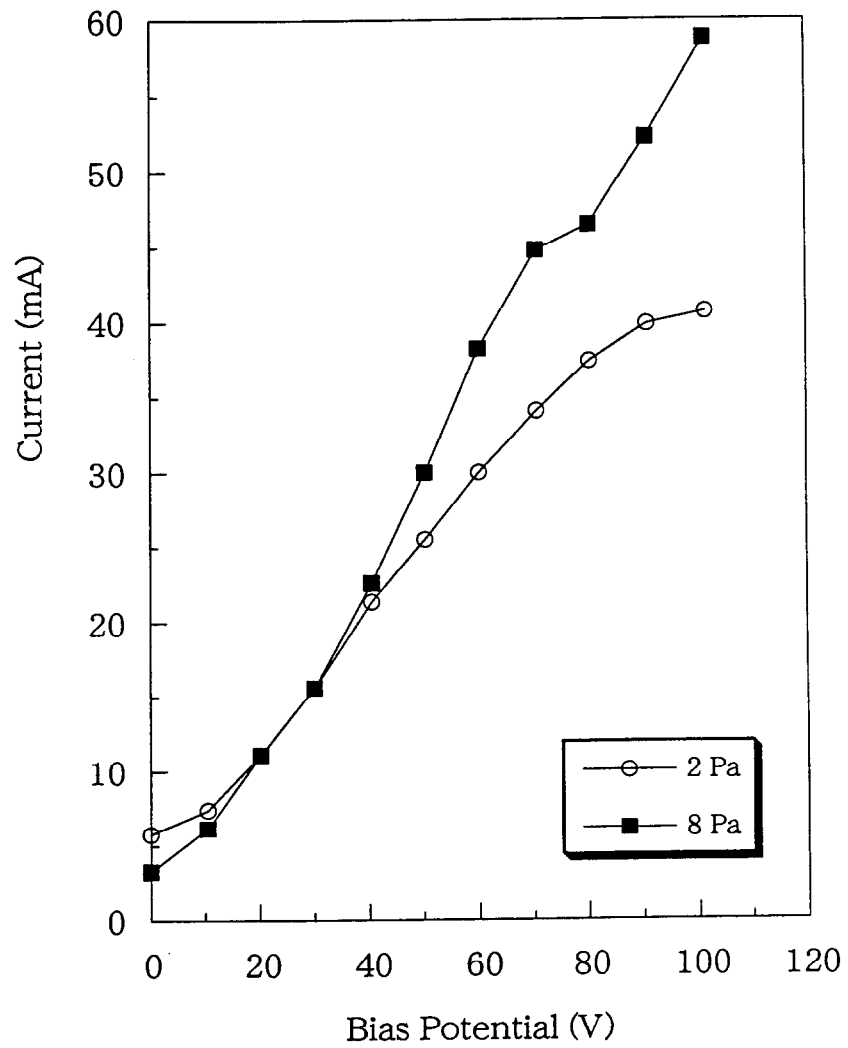


図7-6 印加電圧と膜電流の関係

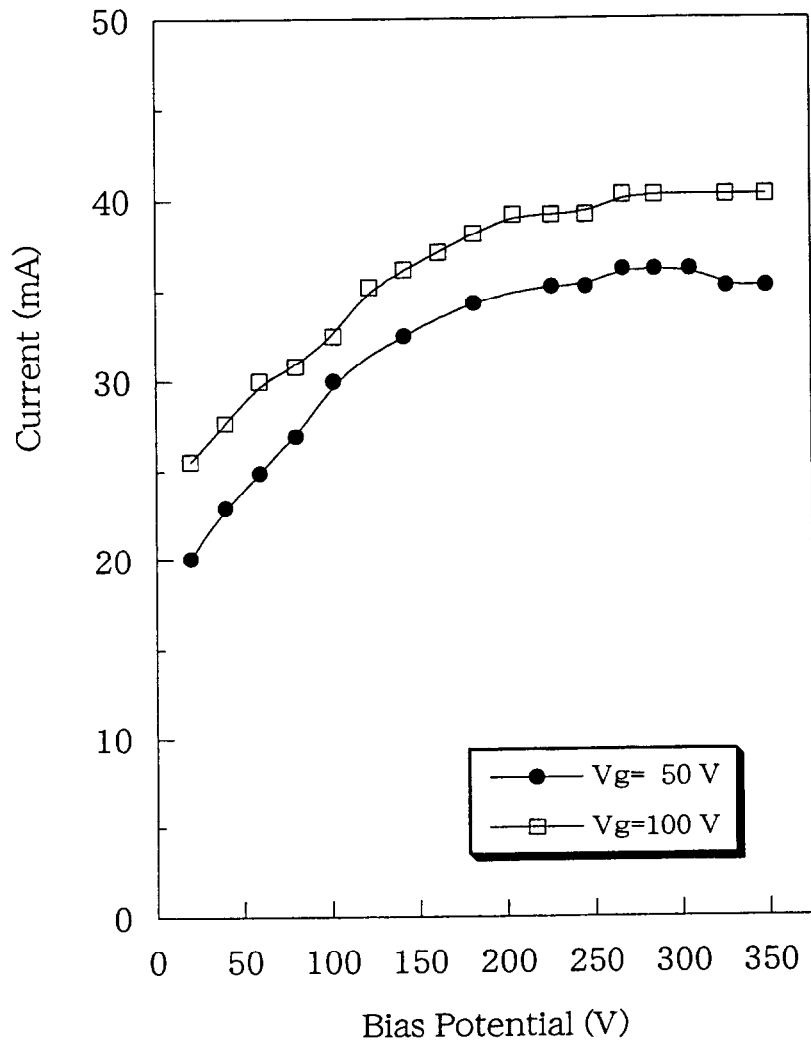


図7-7 加速電圧と膜電流の関係

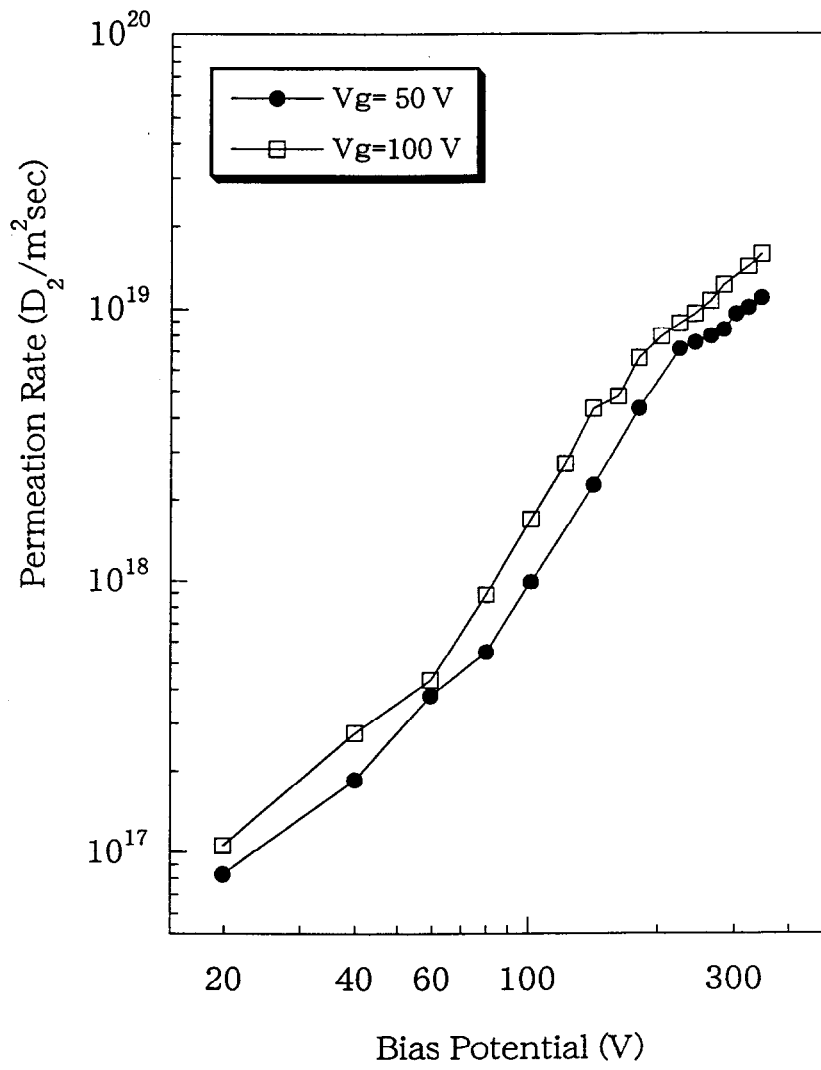


図7-8 加速電圧と透過流量の関係

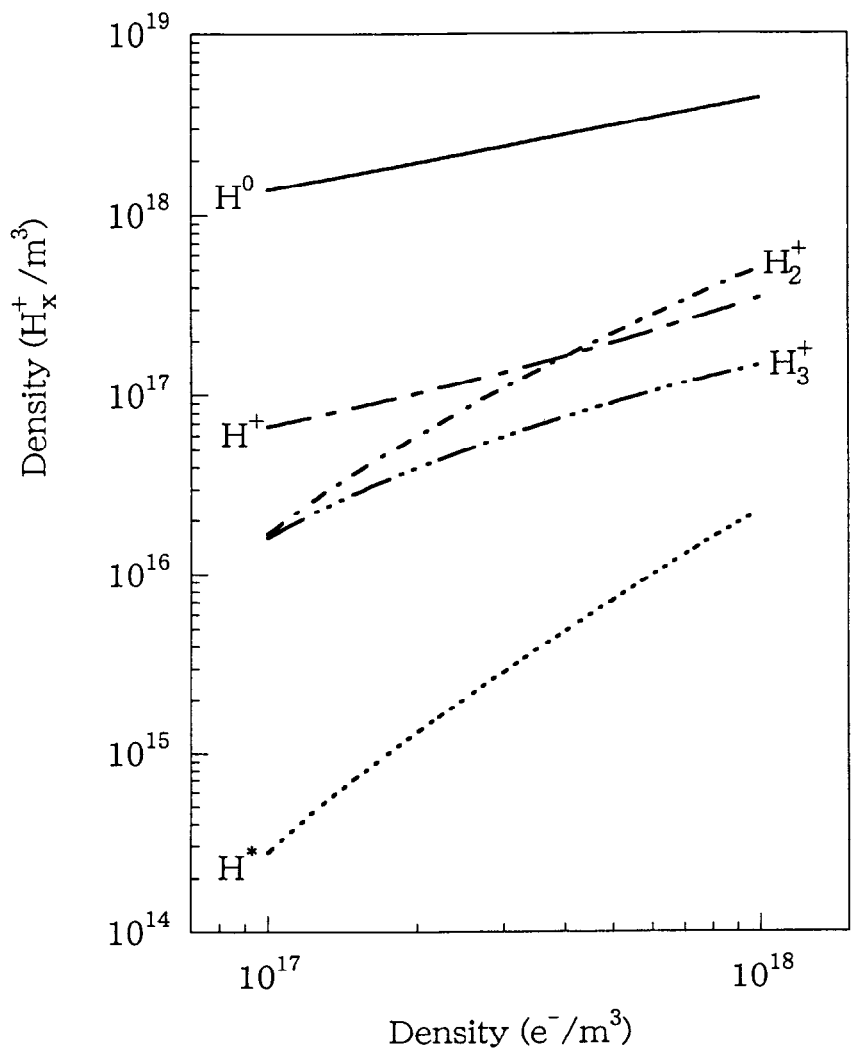


図7-9 RF放電プラズマ中各種水素の電子密度依存性

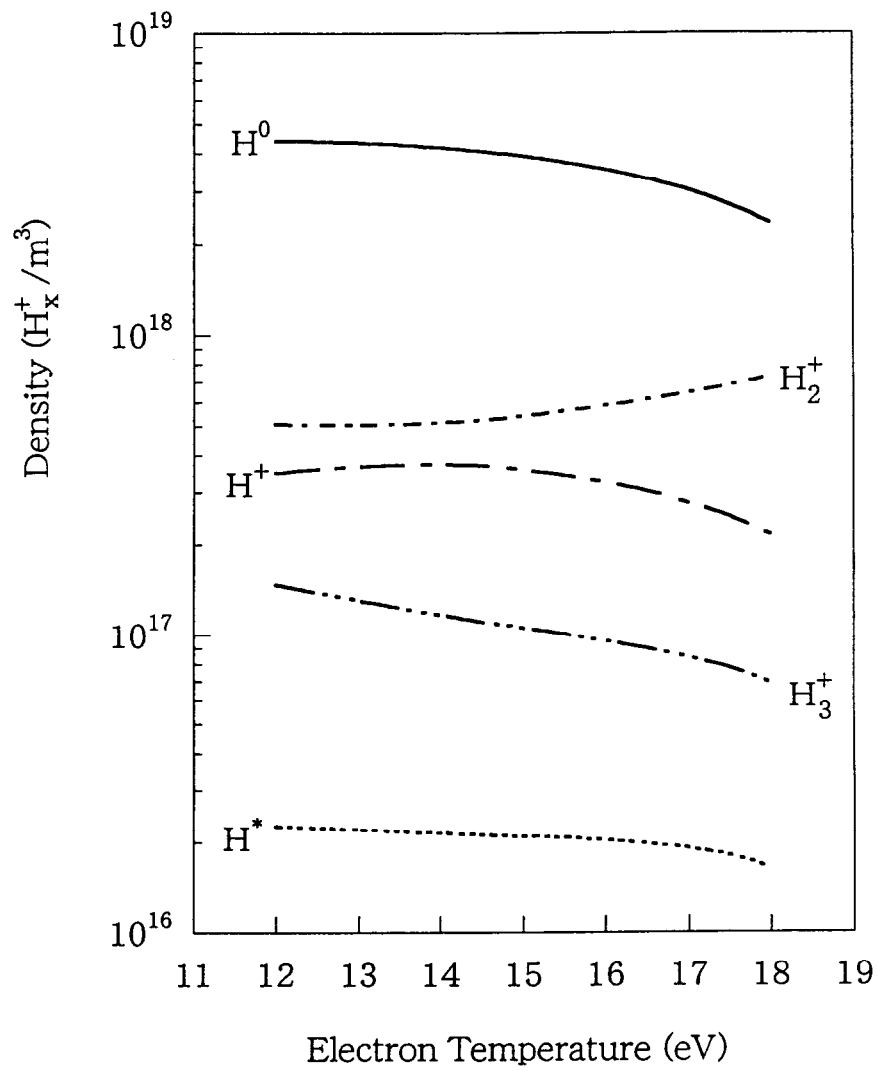


図7-10 RF放電プラズマ中各種水素の電子温度依存性

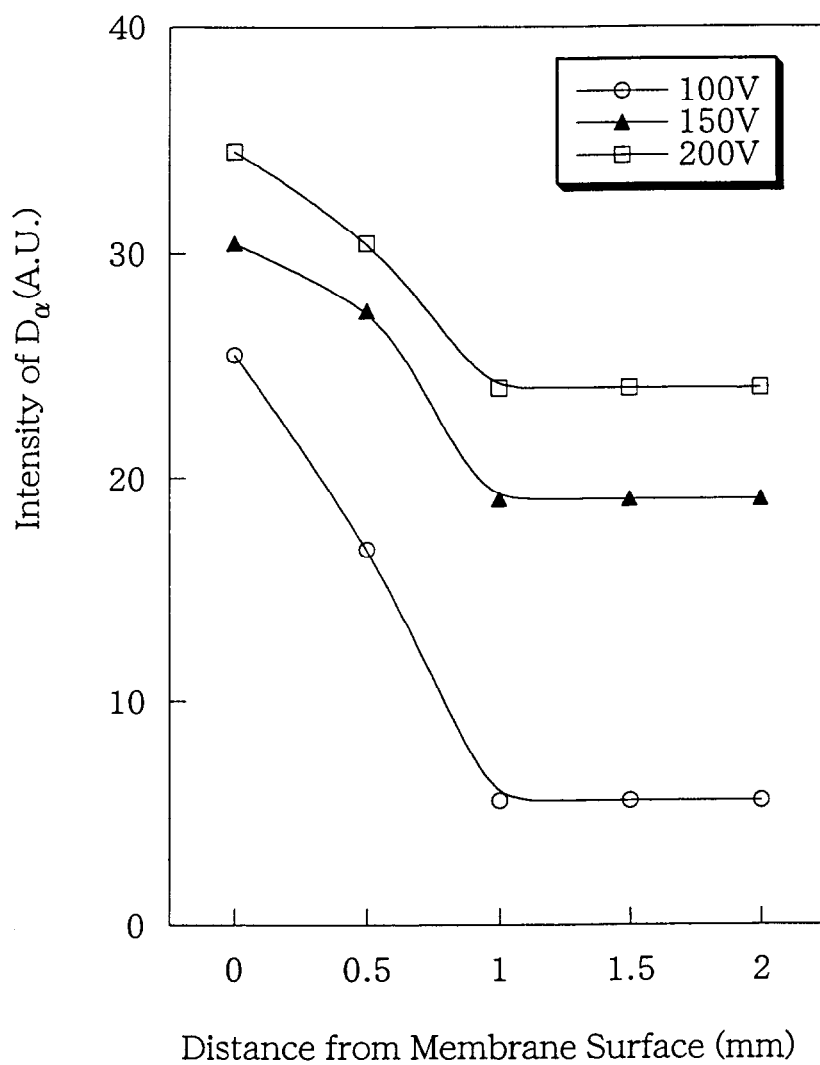


図7-11 試料膜表面からの距離と D_{α} 発光スペクトル強度の関係

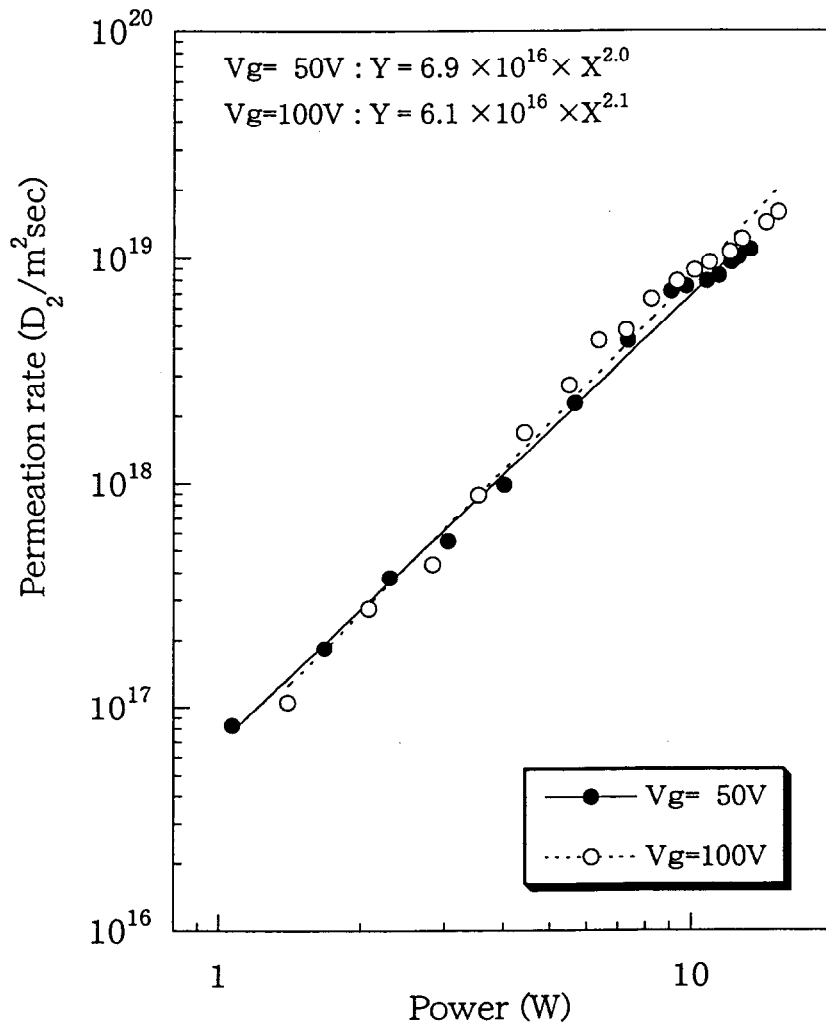


図7-12 入射電子の仕事率と透過流量の関係

8. 電子誘起透過の材料依存性

8. 1 目的

水素に対する溶解度、拡散係数といった物性値は、それぞれの種類の材料で固有の値を持つ。また、同一の前処理を施しても表面状態は材料の種類によって異なり、したがって表面再結合係数は材種でばらつきが生じる。前章では、試料膜近傍の励起やイオン化、および膜表面吸着水素分子の解離への電子の関与を中心に、電子誘起透過現象に関するプラズマ側因子の検討を行った。本章では、電子誘起透過現象のメカニズムをさらに詳細に調べるため、異なる材料で正のバイアス電圧印加条件での PDP 実験を行い、材料物性が透過挙動へ与える影響を中心に検討する [127]。

8. 2 実験条件ならびに実験結果

(1) 実験条件

前章と同様の RF 放電プラズマ発生装置を使用し、異なる種類の材料の試料膜に正のバイアス電圧を印加した際の透過流量の挙動を調べた。前章と同様の前処理を施した Pd, Fe, Ni, Ti および Cu の 5 種類の試料膜を使用し、RF 出力 300 W の条件において、バイアス電圧と膜電流の関係、正のバイアス電圧印加時の試料膜温度依存性、および膜電流と透過流量の関係を測定した。放電方法はパルス放電とし、前章と同様に透過流量はプラズマ点火時に到達した定常値を採用した。なお、Pd 試料膜については、プラズマを点火しない状態でも大きな透過流量が測定される。そこで、この Pd のガス圧駆動による透過流量すなわち GDP に関して温度依存性の測定を行った。以下に詳細を示す。

- ・ プラズマ源の RF 出力 : 300W
- ・ プラズマ源の印加磁場 : 平均 0.06T
- ・ 放電のデューティ : 10 秒 ON、20 秒 OFF のパルス放電
- ・ 上流側水素封入圧 : 8 Pa
- ・ 試料膜に印加するバイアス電圧 : 0V ~ 400V
- ・ 試料膜温度 : 温度依存性測定時以外は約 500 K 一定
- ・ 試料および膜厚 : Pd 0.1 mm
: Fe 0.05 mm および 0.1 mm

: Ni 0.02 mm, 0.04 mm および 0.1 mm

: Ti 0.05 mm

: Cu 0.01 mm および 0.02 mm

(2) 実験結果

図 8-1 に、RF 出力 300 W での正の印加電圧と膜電流の関係を示す。ここで、横軸はプラズマに対する試料膜設置部の電位を示している。電位がゼロの条件では、浮遊電位に相当するバイアス電圧が印加されており、この電圧による膜電流が生じている。十分な電子シースが形成されるため、印加電圧の増加につれて膜電流が上昇するが、約 100 V 以上では印加電圧に対する膜電流の上昇率が低下している。この領域ではプラズマから試料膜方向へ向かう電子が加速され、平均的な電子温度が上昇していると考えられる。前章の考察結果によれば、電子温度の上昇は表面吸着水素分子の解離を促進する。よって印加電圧+100 V 以上の条件で透過流量の増大が生じた場合、吸着分子の解離による場所が大きいとされる。なお、印加電圧と電流の関係は、いずれの試料膜においてもほぼ同じである。

図 8-2~図 8-6 に、各材料試料膜に対する正バイアス電圧印加時の膜電流と透過流量の関係を示した。膜電流に対する透過挙動が、材種および膜厚によって大きく異なる結果が得られた。

図 8-2 に示した Pd は 0.01 mm の 1 種類で行ったが、全試料膜の中で最も大きな透過流量が得られた。また、低電流条件でも大きな透過流量が見られる。透過流量の電流依存性は、低電流側では比較的小さい結果となったが、膜電流が 100 mA を超える付近から大きな依存性が生じている。

図 8-3 の Fe の結果では、膜厚依存性が存在し、膜厚が薄い方が大きな透過流量となった。Pd と同様に 100 mA を超える付近から透過流量の電流依存性が増大する現象が、いずれの膜厚においても生じている。

Ni は図 8-4 に示したが、大きな膜厚依存性が存在し、膜厚が薄いほど低電流で大きな透過流量の増大が生じている。0.02 mm の試料膜では、ここでの測定範囲で、透過流量に 3 桁近い上昇が見られる。

Ti は 0.05 mm の 1 種類で行った。図 8-5 に示した様に、測定可能な透過流量が生じるための膜電流のしきい値が存在し、約 100 mA 以上で現れる透過流量は 300 mA ま

で膜電流を増加させる間に5桁近く増大している。

Cuは図8-6に示したが、Tiと同様な膜電流のしきい値が存在し、やはり約100 mA以上で透過流量の急増が生じている。増加の割合はNiと同じように膜厚の薄い方が大きくなっている。

図8-7~図8-9には、0.1 mmのPdおよびFe試料膜と0.05 mmのTi試料膜に対し、バイアス電圧を+100 V印加した際のPDP流量の試料膜温度依存性を示した。なおPd試料膜では、ガス圧が8 Pa時のGDP流量の膜温度依存性も合わせて示した。PDPは、いずれの試料膜でも膜温度依存性はほとんど存在していない。Pd試料膜でのGDPは膜温度依存性が認められるが、約480 K付近で温度依存性が変化し、高温側では依存性が小さい。

式(2-29)よれば、上流側と下流側の表面再結合の活性化エネルギーが近い場合、RR-RegimeのPDPでは透過流量の温度依存性が小さくなる。したがって、上記材料のPDPは、RR-Regimeの状態であると考えられる。またGDPでは、式(2-34)および式(2-35)から、D-RegimeとR-Regimeで見かけの活性化エネルギーが変化し、前者は拡散の活性化エネルギーと溶解熱の和、後者は再結合の活性化エネルギーと2倍の溶解熱の和に相当する値となることがわかる。したがって、図8-7に示したPdのGDPは、約480 K付近で律速段階が変化していると考えられる。Pdにおける水素の拡散係数は正の活性化エネルギーを有しており[106]、温度低下とともに拡散係数が減少することから、低温側で拡散律速となることが予想される。ここでは、約480 K以下でD-Regime、約480 K以上ではR-Regimeの状態と考えられる。

8. 3 材料物性との関係評価

8. 3. 1 膜電流と水素入射流量

今回、試料材の1つとして取り扱ったPdは、非常に大きな水素溶解度を持つことで知られている。その結果、図8-7に示した様にプラズマを点火しない状態でもガス圧駆動による水素透過が観測された。その際、約480 K付近で温度依存性が変化し、律速段階が当該温度付近で変化していると予想された。膜電流依存性実験を行った500 K付近は、表面再結合が律速段階となるR-Regimeの状態と考えられる。この状態での透過流量の定常値は、式(2-35)で与えられる。4章でNi試料膜に対して行った表面再結合係数の評価、すなわち式(4-10)および式(4-11)の導出と同様な考え方により、ここ

での Pd に対する再結合係数の取り得る範囲が評価できる。

試料膜の前処理では、上流側表面に対し直接プラズマ洗浄を行うことから $K_1 \geq K_2$ が予想される。また、式 (2-46) により与えられる GDP 過程の輸送係数 W において、 R_2 -Regime では $W \leq K_1/K_2$ となることを前提とすれば、500 K では、

$$L = 0.1 \text{ mm} \quad (8-1)$$

$$P = 8 \text{ Pa} \quad (8-2)$$

$$D(500 \text{ K}) = 1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sec} \quad (8-3)$$

$$S(500 \text{ K}) = 3.7 \times 10^{24} \text{ D/m}^3\text{Pa}^{0.5} \quad (8-4)$$

より、以下の関係となる。

$$3.8 \times 10^{-32} \leq K_1 \quad (8-5)$$

$$1.9 \times 10^{-32} < K_2 \leq 3.8 \times 10^{-32} \quad (8-6)$$

式 (4-10) および式 (4-11) に示した Ni 試料膜の結果と比較して、Pd の再結合係数は小さい値を取り得る。これは、金属バルク中に溶解した水素原子が表面で再結合して放出しにくいことを示しており、Pd が大きな溶解度を有することに対応する。

また、ここでの Pd の PDP は図 8-7 に示した温度依存性の実験結果から RR-Regime と判断される。よって式 (2-29) より、 K_1 および K_2 が求めれば透過流量 J ($\text{H}_2/\text{m}^2\text{sec}$) の実測値から入射流量 ϕ ($\text{H}/\text{m}^2\text{sec}$) を算出することができる。

$$\phi = \frac{2(K_1 + K_2)}{K_2} \times J \quad (8-7)$$

ここで、Pd 試料膜では多量の透過水素により下流側表面はプラズマにより直接洗浄される上流側表面とほぼ同程度の不純物除去が行われたと考え、 $K_1 = K_2$ を仮定すると、

$$\phi = 4 \times J \quad (8-8)$$

となる。 $K_1 > K_2$ であれば、入射流量は式 (8-8) より大きな値となるが、いずれにしても再結合係数が変化しないとすれば、入射流量は透過流量と比例関係を有する。

そこで、入射流量が透過流量の実数倍で与えられるとして図 8-2 に着目すると、100 mA を超える付近から、入射流量の膜電流依存性に大きな変化が生じているといえる。すなわち、低電流側では膜電流が約 10 倍となる間に入射流量は 3~4 倍程度増加しているのに対し、100 mA 以上の高電流側ではわずかな電流上昇の間に 7~8 倍の増加となる。

図 8-1 の結果から、印加電圧が+100 V、膜電流では約 200 mA 以上では明らかに膜電流の印加電圧依存性が変化しており、電子温度が上昇していると考えられる。一方、図 7-3 に示した様に、低電流条件では電子温度は変化しない。

電子温度一定の条件で評価した図 7-9 のプラズマ組成解析結果から、電子密度が 10 倍となる際に中性原子密度は 3~4 倍の増加が見込まれる。これは、図 8-2 の低電流側の膜電流と透過流量の間の関係に近い。膜電流は電子密度と正の相関関係を持つと予想され、中性原子密度は入射流量と密接な関係にある。低電流条件での入射流量が、式 (7-1) に近い形で与えられるとすると、膜電流の増加に伴い電子密度ひいては中性原子密度が上昇し、入射流量と式 (8-7) の関係にある透過流量も増大したと考えられる。電子密度に対する中性原子密度、ならびに膜電流に対する透過流量のそれぞれの依存性がほぼ一致していることは、上記予想を支持している。

また、図 8-5 に示した Ti の透過挙動に着目すると、透過流量が測定可能となる膜電流のしきい値がほぼ 100 mA 付近にあることがわかる。Ti は酸化被膜が比較的安定であり、入射水素が上流側表面の酸化被膜の障壁を越えて金属バルク中に進入しにくいと考えられる。膜電流が 100 mA 以上で透過が生じたことは、この電流値付近から酸化被膜の障壁を越えてバルク中に進入した水素流量が飛躍的に増大したことを示唆している。これは、高電流側で著しい水素の励起やイオン化が生じ、被膜上での電荷の蓄積等により障壁のポテンシャルが低下したことが考えられる。すなわち、電子温度が上昇する高電流側では、前章で示した電子の加速に伴う表面吸着水素分子の解離促進により、材料表面上の水素原子やイオン密度が上昇したといえる。

以上から、ここでの正のバイアス電圧印加時の入射流量の増大は、膜電流が約 100 mA 以下の低電流条件では試料膜近傍の励起・イオン化の促進、また高電流条件では表面吸着水素分子の解離の寄与がそれぞれ支配的であると判断される。

表面吸着分子の解離に伴う入射流量の増大は、入射電子数の他、吸着分子数にも依存する。したがって、同じ放電圧力でも材料によって入射流量は異なると考えられる。しかし、プラズマから表面への拡散に伴う中性原子の入射流量は材料に依存しない。膜電

流が約 100 mA 以下での入射流量は、この中性原子の拡散が支配的であるとすれば、図 8-2 に示した Pd の約 100 mA 以下の PDP 流量に対して比例関係となる。そして、他の材料試料膜においても、Pd と同じ膜電流依存性を持って中性原子の入射が生じるといえる。

8. 3. 2 膜厚 0.1mm の Pd, Fe および Ni 間の比較

前項において、試料膜近傍プラズマからの中性原子の入射流量と膜電流の関係は、Pd 試料膜における低電流側の PDP 流量の実数倍で評価できることを示した。ここでは、この中性原子の入射流量と膜電流の関係を基に、膜厚 0.1 mm の Pd, Fe および Ni 間の比較を行う。図 8-10 に、これら試料膜における PDP 流量の膜電流依存性を比較して示した。Fe および Ni の PDP は、入射流量と比例関係にあると考えられる Pd の PDP と類似した膜電流依存性を有している。目安として、プラズマからの中性原子入射流量が Pd の PDP 流量に対して式 (8-8) により与えられるとして、同図中に表示した。0.1 mm の Fe および Ni の透過流量の低電流側での膜電流依存性は、この中性原子入射流量に類似している。しかし、透過流量が入射流量に比例する RR-Regime の状態か、あるいは 2 分の 1 乗に比例する RD-Regime かを判断することは難しい。

高電流側に関しては、温度依存性の結果から RR-Regime と想定される。そして各試料膜の透過流量に生じた差異は、材料ごとに上流側と下流側の表面再結合係数の比が異なっているためと考えられる。例えば、膜電流 200 mA で Pd と Fe の透過流量は約 700 倍異なる。よって式 (2-29) から、Pd では $K_1:K_2=1:1$ と仮定した場合、Fe では約 700:1 となる。下流側表面再結合係数が極端に上流側と比較して小さくなる原因については、以下の理由が考えられる。本実験で使用した RF 放電プラズマ試験装置では、放電管および分析室側はロータリーポンプおよび水銀拡散ポンプにより排気するが、水銀拡散ポンプは透過実験時のみ作動させ、実験を行わない際はロータリーポンプのみで排気を行っている。したがって、常時ターボ分子ポンプにより下流側の分析室を排気している ECR 放電プラズマ試験装置と比較すると、下流側表面の不純物の除去が不十分であったためである。

8. 3. 3 Ni 試料膜の膜厚 0.02 mm, 0.04 mm および 0.1 mm 間の比較

前項と同様に、Pd の PDP 流量に基づいて評価したプラズマからの中性原子入射流量

の膜電流依存性を念頭に、ここでは図 8-4 に示した厚さの異なる Ni 試料膜に対する PDP 流量の変化を考察する。

低電流条件では透過流量に膜厚依存性が存在せず、ほぼ同じ透過流量を示している。したがって RR-Regime もしくは再結合律速との境界に近い状態と考えられる。特に、膜厚の薄い条件では、低電流で透過流量の温度依存性が消失し、RR-Regime と判断される。

中性原子入射流量に対する透過流量の割合として見た時の透過確率は、20 mA 程度まではいずれの膜厚でもほぼ同一である。膜電流の増加に伴い、0.1 mm ではほぼ一定の透過確率で推移するのに対し、0.02 mm および 0.04 mm では透過確率が急激に上昇する。そして、その割合は 0.02 mm の方が大きい。

0.02 mm および 0.04 mm で見られる透過確率の急増は、

- ・ プラズマから入射した中性原子のほとんどは表面でリサイクリングされるが、膜電流の増加によりリサイクリング流量が著しく低下した
- ・ あらかじめ表面に吸着していた水素分子の解離が飛躍的に増大した

が理由として考えられる。しかし、圧力および温度が等しい場合、同一の前処理を施した金属表面では、材料の種類が同じであれば吸着している水素分子量はほぼ等しい。よって、あらかじめ吸着していた水素分子の解離は、同じ膜電流に対して等しいと判断される。つまり、ここでは前者が生じていると考えられる。これは見掛け上、上流側表面再結合係数が膜電流とともに低下していることを意味している。

この現象について、定性的には以下のような説明が可能である。

PDP 過程では、金属中に入射した水素原子のほとんどが表面再結合によりプラズマ側へリサイクリングされる。プラスバイアス電圧の印加により試料膜表面に引き寄せられた電子は、再結合によりプラズマ側へ還流する水素分子を解離し、再び金属中へ溶解させる。その結果、見掛け上、膜電流の増加により上流側表面再結合係数 K_1 が飛躍的に低下し、入射確率が上昇する。

ここで、 K_1 が膜電流の増加とともに見掛け上、どのような割合で低下するかについて試算する。RR-Regime の透過流量を与える式 (2-29) を変形すると、

$$K_1 = \left(\frac{\phi}{2J} - 1 \right) \times K_2 \quad (8-9)$$

となる。

中性原子の入射流量 ϕ は、式 (8-8) により Pd の透過流量から求める。J は膜厚 0.02 mm の透過流量の実測値とする。また、 K_1 と K_2 の比を α とおく。

$$K_1 = K_2 \times \alpha \quad (8-10)$$

それぞれを式 (8-9) に代入すれば、 α の膜電流依存性が求まる。図 8-11 に結果を示した。膜電流の増加に伴い α が大きく低下し、すなわち見掛け上 K_1 が極端に小さくなる様子がわかる。

また、膜電流の増加に伴う入射確率の上昇の度合いは、膜厚が薄いほど大きい。すなわち α の低下は、膜厚が薄いほど膜電流依存性が大きい。理由は、以下の様に解釈できる。金属バルク中の水素濃度は RR-Regime ではほぼ均一となるが、このバルク中の水素濃度は、上流側表面からの水素放出量と上流側表面への入射量とのバランスにより定まる。この場合、熱的な静的平衡状態とは異なる動的な平衡状態となる。そして、膜厚が薄いほどバルク内に溶解できる水素の絶対容量が小さいため、容易に濃度上昇が生じる。濃度上昇の過程で上流側表面再結合の頻度も増加するが、再結合に伴う表面吸着水素分子数の増加により、入射電子による再解離も増える。その結果、高い濃度で動的平衡状態が達成される。膜厚が薄いほど透過確率の上昇の度合いが大きい挙動は、Fe および Cu においても確認することができる。

この見掛け上の上流側表面再結合係数 K_1 の低下は、図 7-4 においても同様の傾向が確認される。すなわち、プラズマからの入射流量に寄与する中性原子の密度変化に対し、透過流量が約 2 乗の比例関係にあると評価された。これは、透過流量が入射流量に比例する RR-Regime において、プラズマからの入射流量の増加の割合以上に透過流量が増大していること、すなわち透過確率が上昇していることを示している。これは、換言すれば膜電流の増加に伴って見掛け上、 K_1 が低下していることを示唆している。

また 4 章においても、ECR 放電プラズマでの PDP 実験の結果、膜厚が薄くなるとともに透過流量の増大、すなわち上流側表面再結合係数 K_1 が低下し、透過確率が上昇する傾向が示されている。この実験を行った 1.33 Pa の放電圧力は、7. 4. 1 項の

PDP の同位体効果に対する考察においても示したように、表面吸着分子が電子により解離されやすい放電条件であり、正のバイアス電圧印加時と同様の状況が生じたものと考えられる。

8. 3. 4 透過挙動と材料物性の関係

膜電流に対するプラズマからの中性原子の入射流量の変化と比較して、飛躍的に透過流量が膜電流の増加とともに増大する現象については、前項においてその定性的説明を行った。ここでは、この透過流量の急増現象を含め、正のバイアス印加時に見られる各材料の特徴的な透過挙動を、材料の物性データを基に考察を行う。

以下に、Pd, Fe, Ni, Ti および Cu の水素に対する物性値として、溶解度 S ($\text{H}/\text{m}^3 \text{Pa}^{0.5}$) および拡散係数 D (m^2/sec) を以下に列挙する [106-108, 111, 128, 129]。また、図 8-12 および図 8-13 に、両者をアレニウスプロットで示す。

$$\text{Pd: } S = 3.3 \times 10^{23} \exp(+10 \times 10^3 / RT) \quad (8-11)$$

$$D = 5.2 \times 10^{-7} \exp(-15 \times 10^3 / RT) \quad (8-12)$$

$$\text{Fe: } S = 6.3 \times 10^{23} \exp(-27 \times 10^3 / RT) \quad (8-13)$$

$$D = 7.8 \times 10^{-8} \exp(-7.7 \times 10^3 / RT) \quad (8-14)$$

$$\text{Ni: } S = 9.7 \times 10^{23} \exp(-15 \times 10^3 / RT) \quad (8-15)$$

$$D = 4.0 \times 10^{-7} \exp(-40 \times 10^3 / RT) \quad (8-16)$$

$$\text{Ti: } S = 4.7 \times 10^{23} \exp(+48 \times 10^3 / RT) \quad (8-17)$$

$$D = 1.8 \times 10^{-6} \exp(-52 \times 10^3 / RT) \quad (8-18)$$

$$\text{Cu: } S = 6.0 \times 10^{23} \exp(-36 \times 10^3 / RT) \quad (8-19)$$

$$D = 1.1 \times 10^{-6} \exp(-39 \times 10^3 / RT) \quad (8-20)$$

本試験条件での膜温度約 500 K で比較すると、拡散係数は $\text{Pd} \sim \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Ti}$ 、溶解度は $\text{Ti} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu}$ の順となる。図 8-10 における Pd, Fe および Ni の比較結果に着目すると、それぞれの 500 K における拡散係数と溶解度の積で定義される透過度 P は、上記データから、

$$\text{Pd: } P = 5.2 \times 10^{16} \text{ (H/m sec)} \quad (8-21)$$

$$\text{Fe: } P = 1.2 \times 10^{13} \text{ (H/m sec)} \quad (8-22)$$

$$\text{Ni: } P = 7.0 \times 10^{11} \text{ (H/m sec)} \quad (8-22)$$

となり、それぞれの材料における透過流量との間に見られる大小関係と一致している。

GDP と低温プラズマ環境の PDP の違いは、表面の水素分子の物理吸着から水素原子の化学吸着への移行過程にある。動的な平衡状態にある PDP では、上流側表面水素濃度は溶解度の影響は受けない。しかし、化学吸着水素原子の金属バルク中への溶解過程が両者で等しいと仮定すれば、低温プラズマ環境の PDP は上流側圧力が高い GDP として見なすことができる。この視点に立てば、透過速度がバルク内の拡散に支配される場合、透過度 P に PDP 流量が対応するものと考えられる。また、高電流側で Ni の透過流量が Fe のそれに接近しているが、RR-Regime へ移行した際に拡散係数の小さい Ni の方が、拡散過程が律速から外れる影響が顕著に現れるものと考えられる。

Cu では膜が薄いにもかかわらず透過しにくかった理由は、 P が小さいためといえる。また、透過度の大きな Ti においてやはり透過が生じにくい理由は、前述の様に表面に安定な酸化被膜が存在するためと考えられる。

8. 4 まとめ

電子誘起透過現象を材料側の因子を基に検討し、膜電流変化に対する透過流量挙動の解明を試みた。その結果、もともと表面に吸着した水素分子の解離が促進される他、上流側表面から再結合を伴い還流放出される水素分子を入射電子が再解離し、見掛け上、上流側表面再結合係数 K_1 が低下することが明らかとなった。その際、透過流量の急増が生じる。その透過流量の急増は、膜厚の薄い条件で生じやすいことが指摘された。それは、膜厚が薄いほどバルク内に水素が溶解する絶対容量が小さいため、容易に水素濃度が上昇し、高い濃度での動的平衡状態が達成されることが理由として挙げられた。

また、表面からの水素入射を妨げる酸化被膜といった障壁が存在する Ti では、膜電流の増加によって表面での水素分子の解離が進み、酸化被膜上で電荷が蓄積するなどして障壁のポテンシャルが低下すると、透過流量の顕著な増加が生じると考察された。

さらに、低温プラズマ条件での PDP は圧力の高い GDP 状態に類似し、RD-Regime の条件では透過流量の大きさは透過度に対応することが明らかとなった。

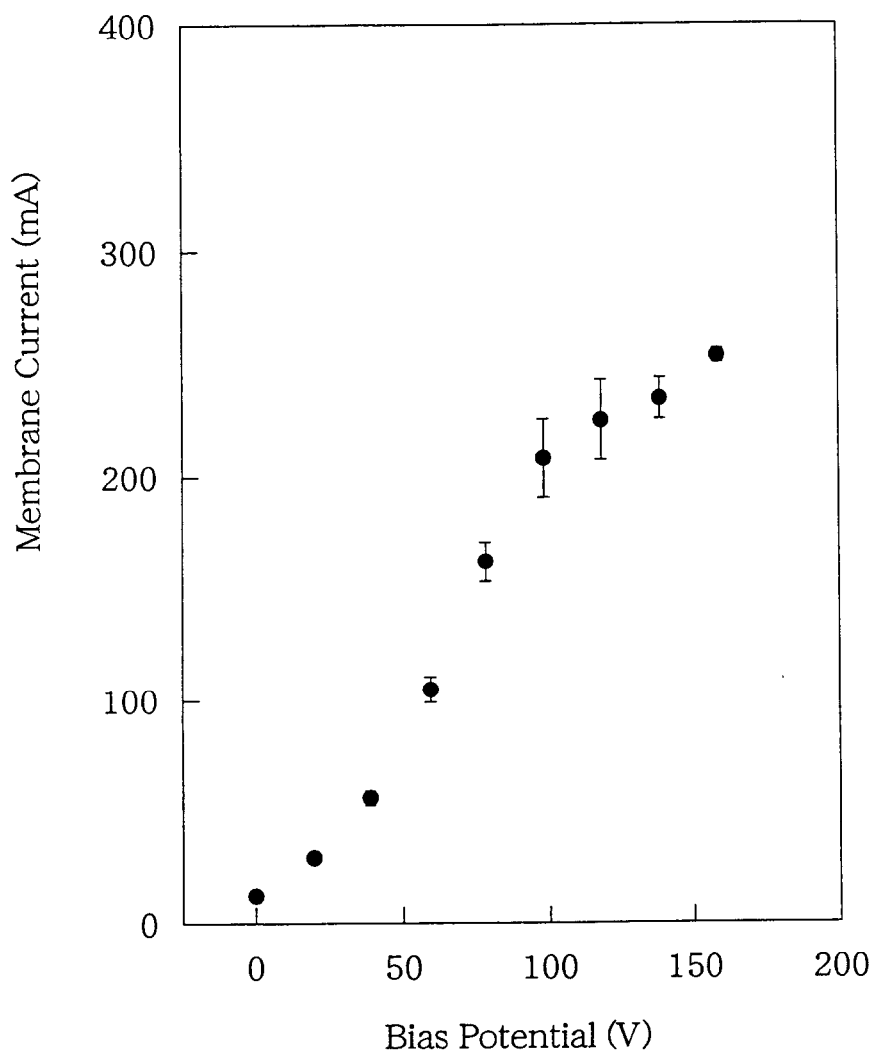


図8-1 RF出力300W時の印加電圧と膜電流の関係

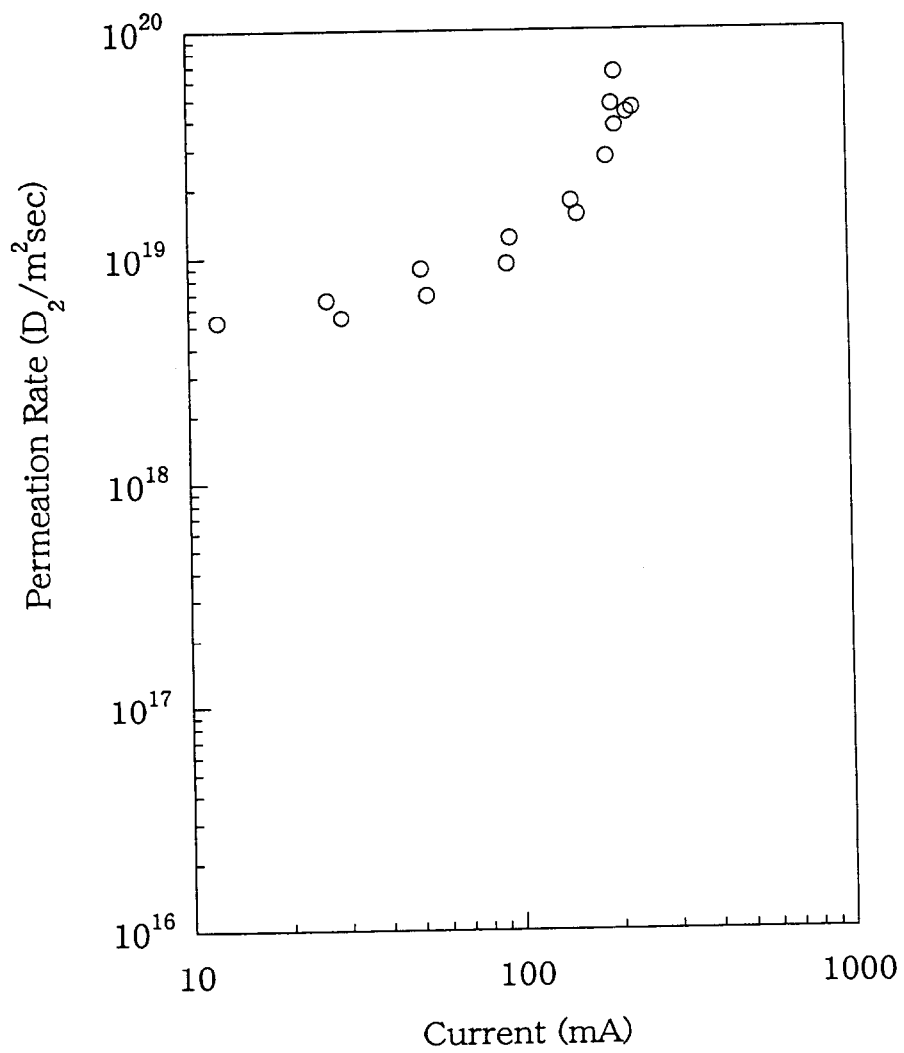


図8-2 0.1mm Pd試料膜における膜電流対PDP流量

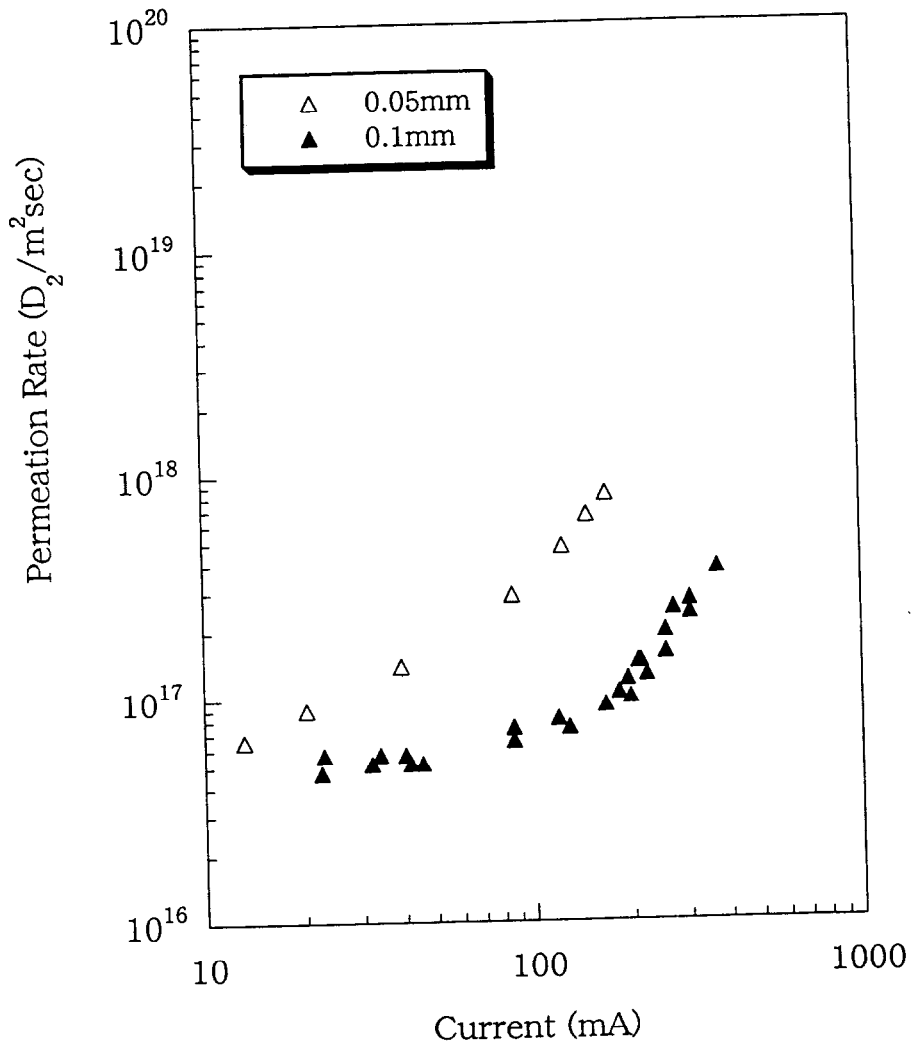


図8-3 Fe試料膜における膜電流対PDP流量

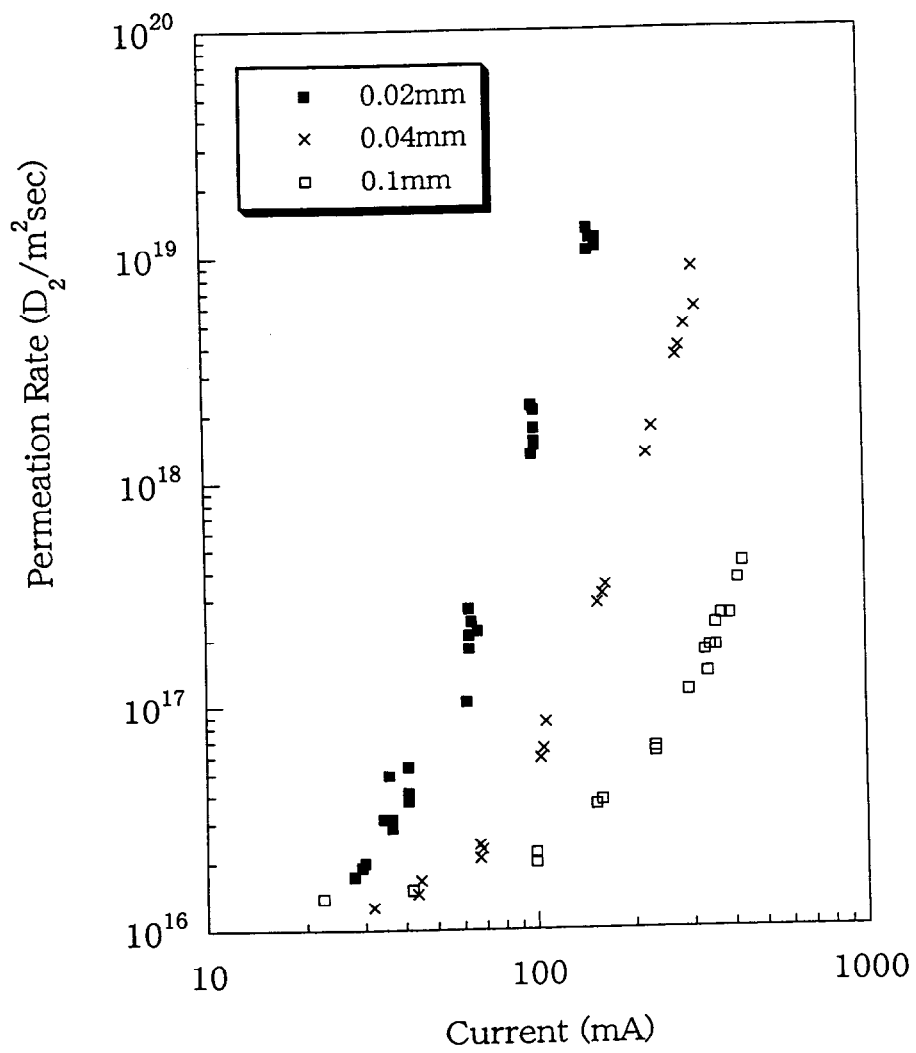


図8-4 Ni試料膜における膜電流対PDP流量

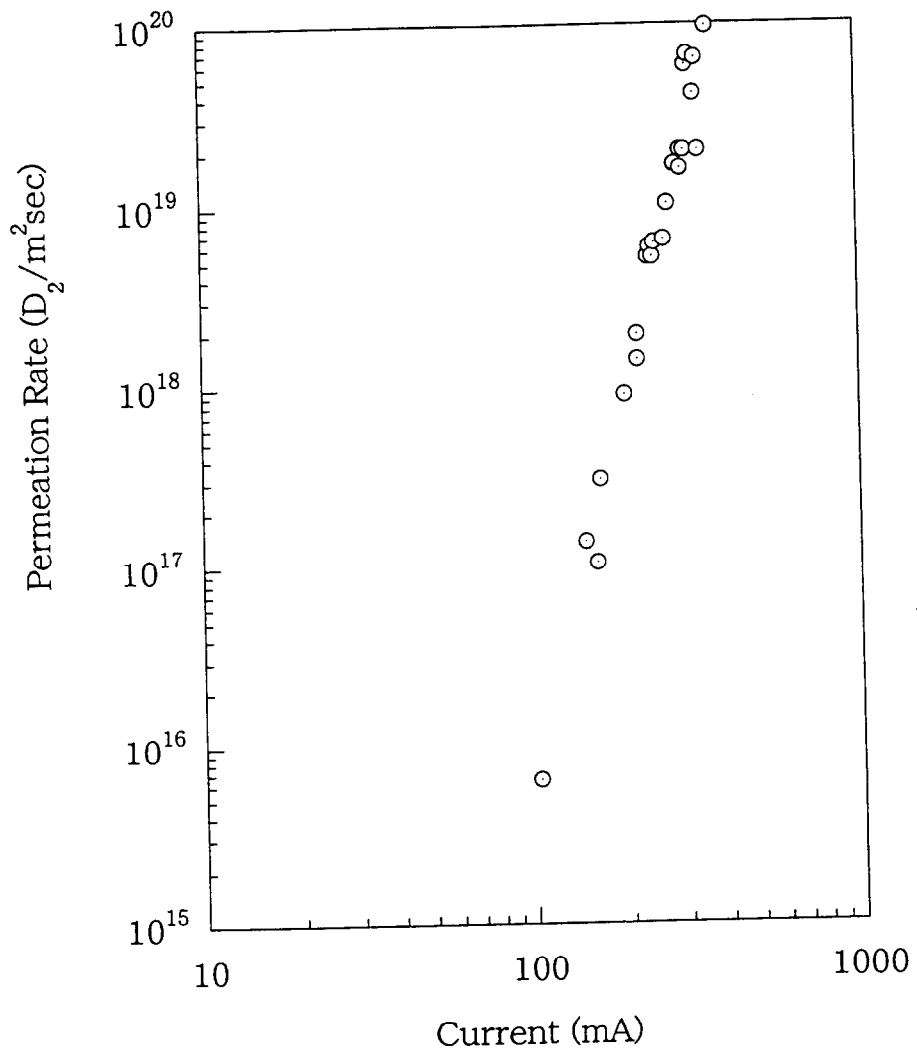


図8-5 0.05mm Ti試料膜における膜電流対PDP流量

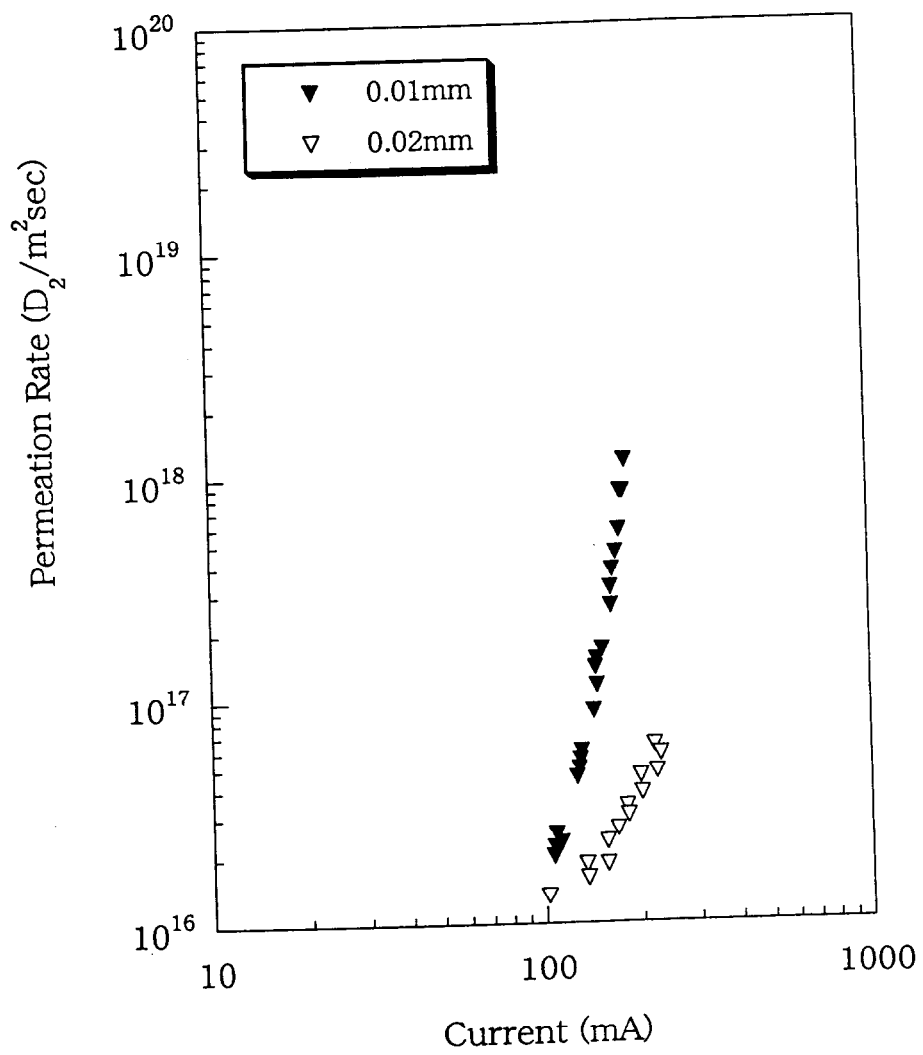


図8-6 Cu試料膜における膜電流対PDP流量

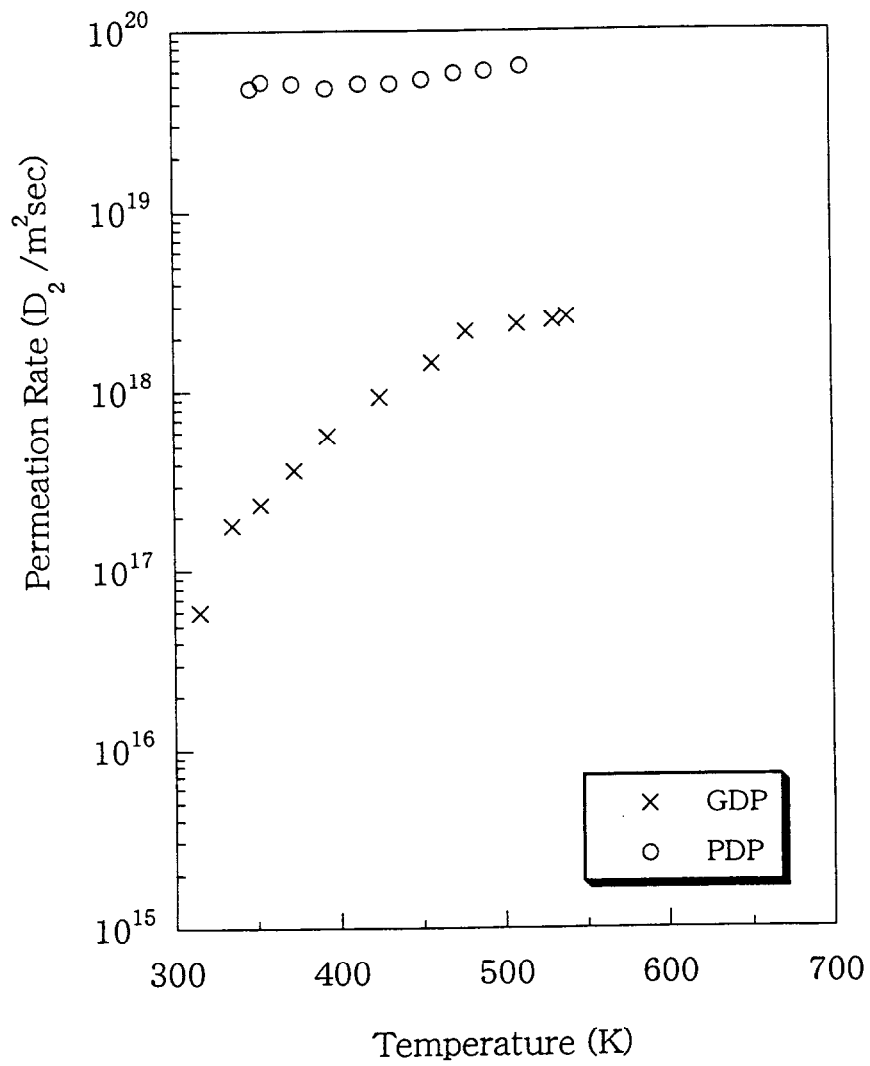


図8-7 +100 Vバイアス印加時PDPおよびGDP
0.1mm Pd試料膜膜温度依存性

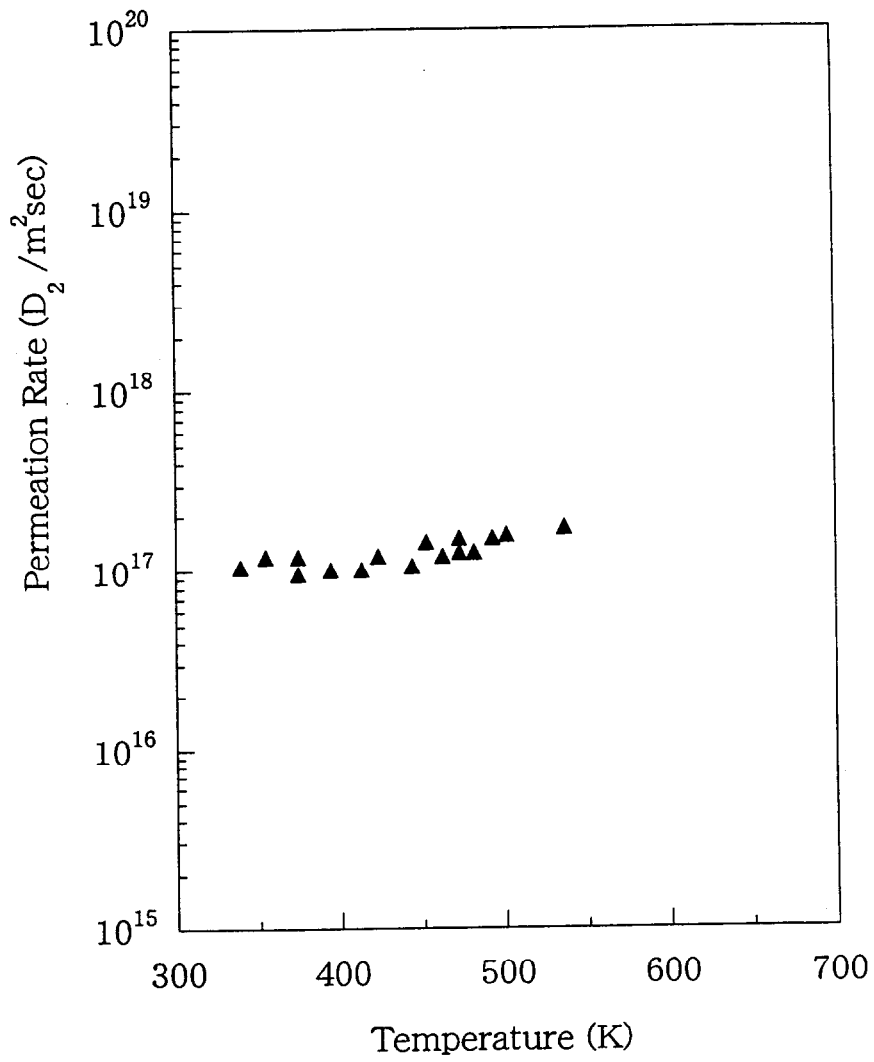


図8-8 +100 Vバイアス印加時PDP
0.1mm Fe試料膜膜温度依存性

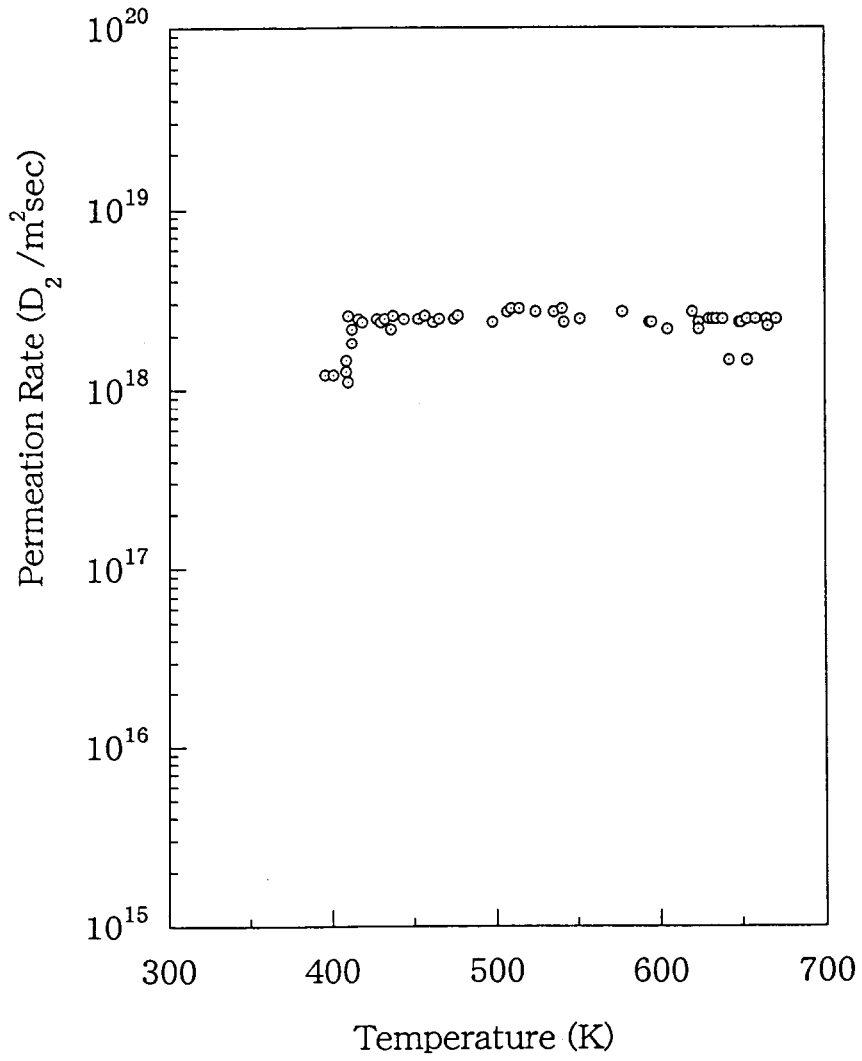


図8-9 +100 Vバイアス印加時PDP
0.05mm Ti試料膜膜温度依存性

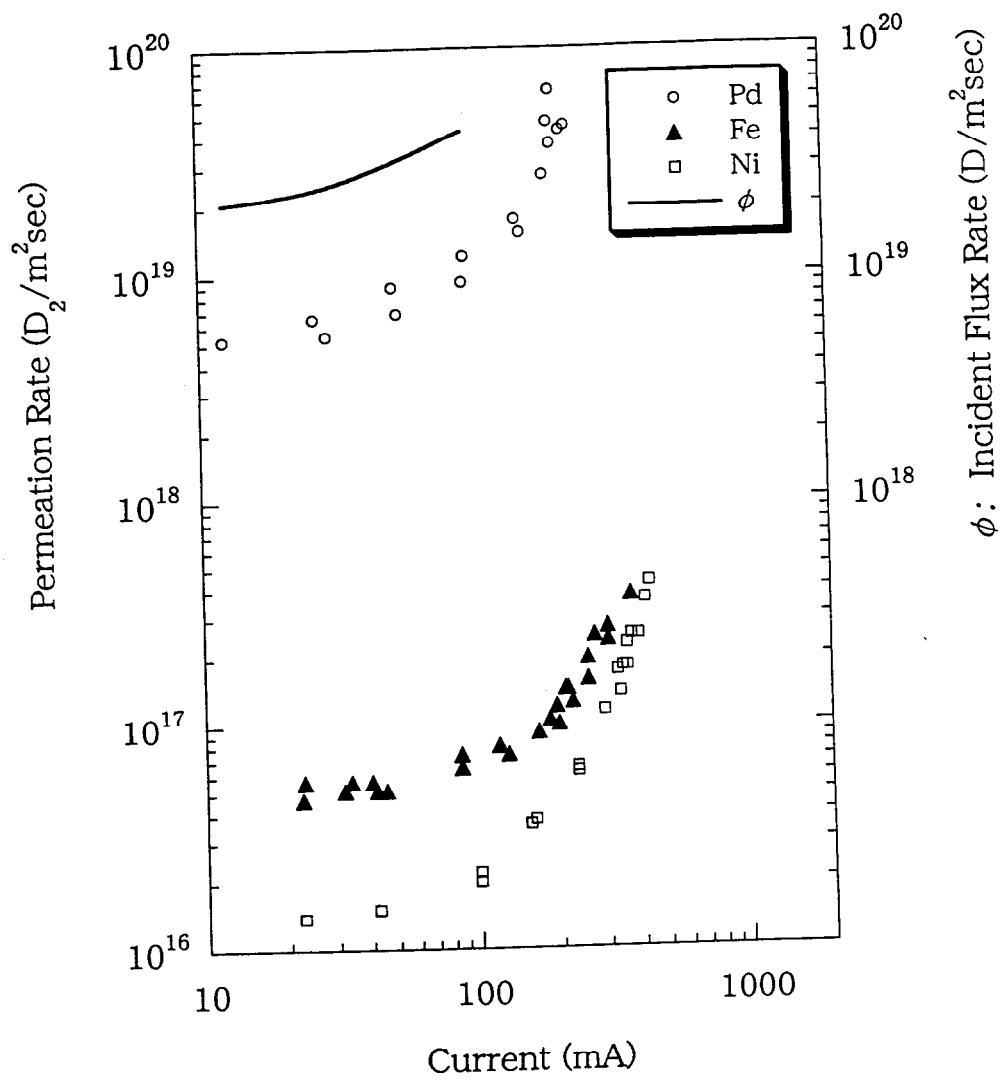


図8-10 0.1mm試料膜における膜電流対PDP流量の材料別比較

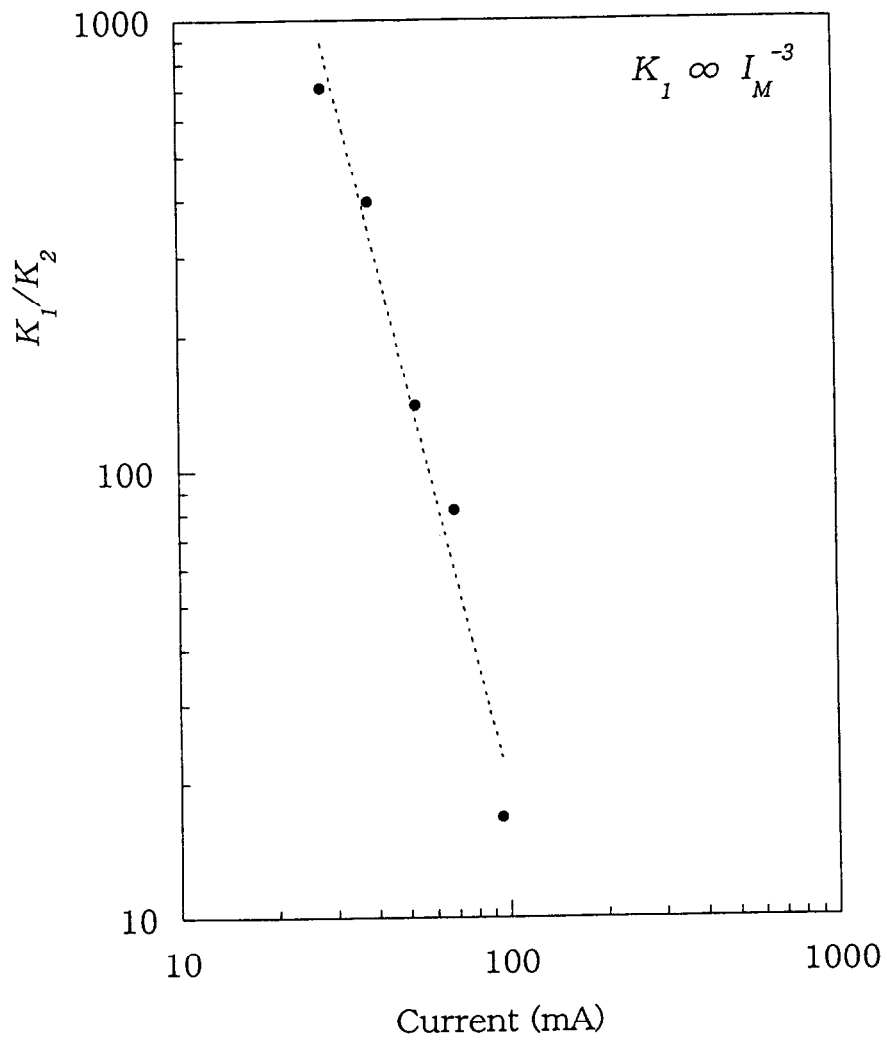


図8-11 上流側および下流側再結合係数の比における膜電流依存性

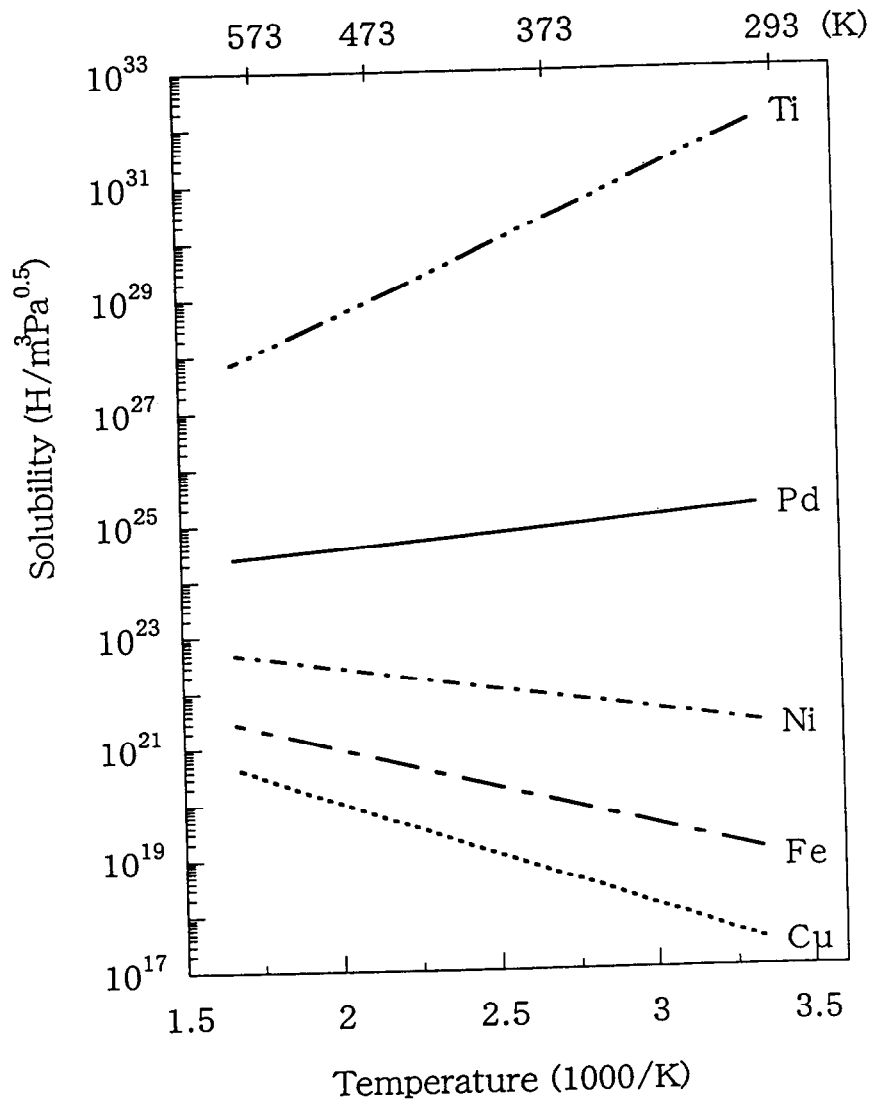


図8-12 各種金属の水素溶解度

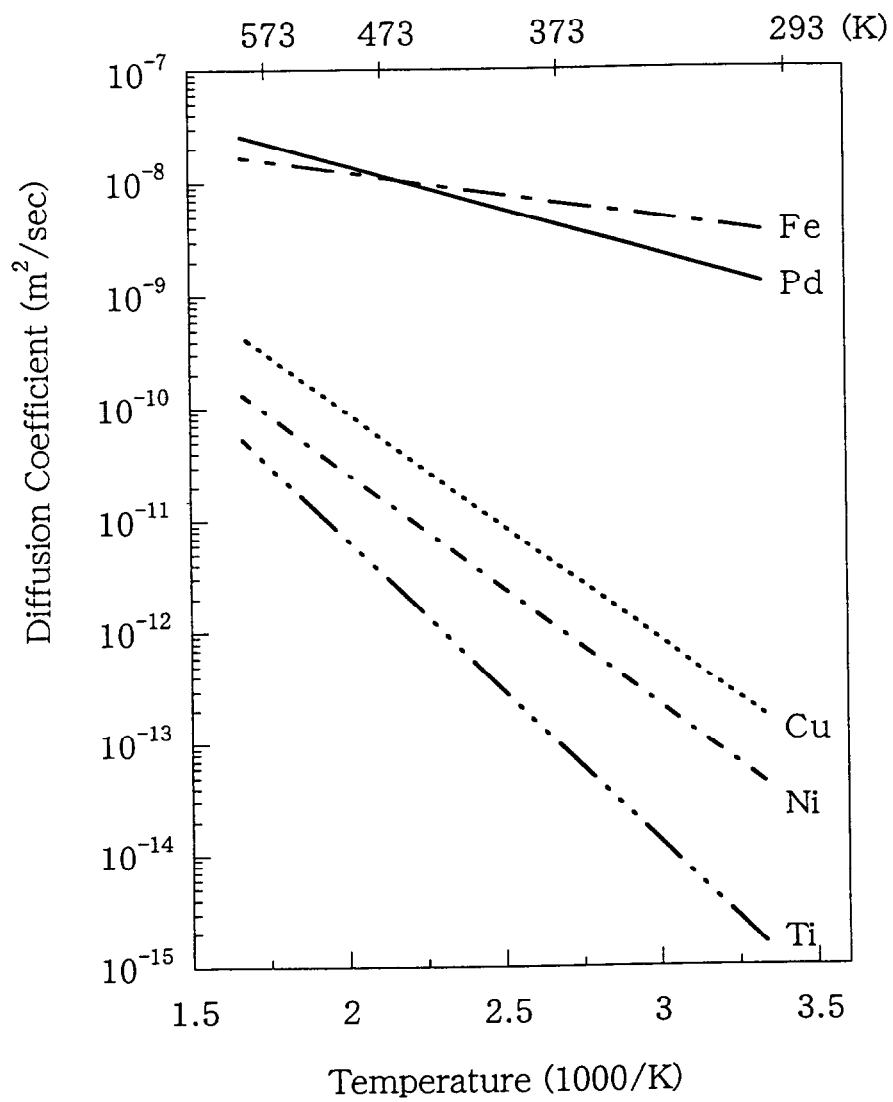


図8-13 各種金属の拡散係数

9. 低温プラズマ駆動水素透過のモデル化とその応用

9. 1 目的

前章までにおいて、スクレイプオフ層を念頭に、原子や多原子分子イオンといった様々な状態の水素が存在する低温プラズマの条件で、多角的な視点から金属材料水素透過現象を調べ、そのメカニズムを明らかにした。本章では、本研究で得られた知見を低温プラズマ駆動水素透過現象のモデルとしてまとめる。また、核融合炉のトリチウム透過およびインベントリー増大に関する検討、さらには水素膜ポンプシステムの性能評価を行う [104, 127]。

9. 2 低温プラズマ駆動水素透過のモデル化

9. 2. 1 律速段階の分類と入射-透過流量の関係

2章では、B. L. Doyle と D. K. Brice (D-B) により導出された金属膜に対する水素透過理論を整理し、低温プラズマ環境下での PDP への適用を検討した。当該環境では金属膜に入射する水素の有するエネルギーが低く、上流側の入射射程は非常に小さいことから、生じ得る律速段階として RD-Regime と RR-Regime をあげた。律速段階の境界条件に生じ得る誤差や PDP と GDP が共存する環境での PDP 流量に対し生じる相乗効果は、本研究では考慮しないとした。入射流量 ϕ は、水素分子は除き、水素原子およびイオンの入射のみを対象にした。図 9-1 に、低温プラズマ環境下の PDP を律速段階で分類し、入射流量と透過流量の関係を合わせて図示した。ここでは上流側表面の律速段階の記述を省略し、RD-Regime および RR-Regime を D-Regime および R-Regime と表記した。また、GDP についても合わせて表記した。

9. 2. 2 表面吸着非水素分子の影響

5章では、金属膜表面の状態が透過流量におよぼす影響について検討した。低温プラズマ環境下においては、上流側表面に水素原子やイオンの入射過程を阻害しない水分子が吸着した条件で PDP 流量が増大した。この実験結果から、上流側表面再結合係数を評価し、数値自体の低下と同係数の活性化エネルギーの増大を示した。これは、表面上で熱的に水素分子が解離して水素原子が生成し金属中に溶解する過程を、表面に吸着した水分子が阻害することを意味し、GDP 流量が低下する実験結果と一致した。

図 9-2 に、上記の上流側表面依存性を概念図として示す。

9. 2. 3 プラズマからの水素入射過程

PDP の水素入射過程については、プラズマから金属膜表面への原子およびイオンの入射のみを考慮し、6 章でプラズマ組成と入射流量の関係を検討した。ここでは、金属膜表面前方に形成されるイオンシース中を、原子については濃度勾配に基づく拡散、イオンについては両極性拡散により、それぞれ金属膜表面に水素が到達するとした。このモデルにより、プラズマから金属膜表面への入射流量を定量的に評価できることを示した。

また、金属膜にプラズマに対して正の電圧を印加し、イオンシースが消失する条件で透過流量が増大する現象に着目した。7 章では電子誘起透過現象として、そのメカニズムを検討した。その結果、これまでに報告されていた金属膜表面近傍の励起やイオン化と表面に吸着した水素分子の解離が、表面方向へ引き寄せられる電子によって促進されることを確認した。表面吸着分子の解離は、比較的印加電圧の高い条件で促進された。その際、水素入射流量は表面への全入射電子の仕事率として定義した電力と累乗の比例関係にあり、入射電子のエネルギーが有効に表面吸着分子の解離に消費されていることを示した。

図 9-3 に、これら水素入射過程を概念図で示す。

9. 2. 4 電子誘起透過の機構

8 章では、異なる材料の試料膜に対する電子誘起透過現象を調べ、透過挙動の材料依存性から透過メカニズムを検討した。ここでは、表面に入射する電子が表面再結合して再放出される水素分子を再解離し、見掛け上、上流側表面再結合係数 K_1 を低下させることを明らかにした。 K_1 の見掛け上の低下に伴う透過流量の増加割合は、上流側表面からの再放出と上記の再解離の速度バランスによって定まるが、厚さの薄い膜ほどバルク内水素濃度の高い状態で動的平衡が達成され、大きな透過流量が生じることを示した。

酸化被膜等が表面に存在し水素の入射過程を阻害する材料や、透過度が非常に小さい材料では PDP が生じにくい、膜電流にしきい値を持って水素透過が現れることから、膜電流の増加により表面吸着水素分子の解離を伴う非常に大きな水素入射条件が達成されることを明らかにした。また、低温プラズマ環境下では、拡散律速の場合 PDP 流量

の大きさは各材料の透過度の大きさと対応し、当該条件は高圧の GDP に類似した状態であることがわかった。Ti は安定な表面酸化被膜により PDP が生じにくい、膜電流を増加させ表面での水素分子の解離や電離を促進させることにより、活性化障壁が低下し、大きな透過が生じることを示した。

図 9-4 に、材料の条件および物性と電子誘起透過挙動の関係を概念図にまとめて示す。

9. 3 核融合炉におけるトリチウムインベントリー増大および漏洩に関する評価

9. 3. 1 はじめに

核融合炉の炉壁周辺では、本研究で着目したエネルギーの低いプラズマの他、炉壁表面の改質や損傷を引き起こす高速中性子や高エネルギーの荷電粒子が存在する。従って、核融合炉におけるトリチウムインベントリーの増大や漏洩の問題を評価する際には、幅広いエネルギー範囲の各粒子の影響を考慮に入れた考察が必要となる。

ここでは上記の観点で、モデルとしてまとめた低温プラズマ駆動水素透過に関する知見を基に、標記評価を行う。

9. 3. 2 想定条件

エネルギーの高い水素を金属薄膜に打ち込んで水素透過挙動を調べた研究成果の中で、水素注入開始初期に大きな透過が生じ、経時的に透過流量が低下する Permeation Spike と呼ばれる現象に着目し、その機構について考察した報告例が多数見られる。当該現象に関しては、高エネルギー粒子による表面改質で上流側表面での入射水素のリサイクリングが生じやすくなる結果、上流側表面の水素濃度が低下するためというのが一般的な見方である。一方、本研究で着目した低温プラズマ環境ではそのような表面改質は生じず、事前に十分な表面処理を施した金属薄膜に対して透過実験を行う場合 Permeation Spike は現れず、透過流量の定常値には再現性が確認される。

核融合炉においては、炉壁面では高エネルギー粒子および低温プラズマ両者が存在し、相互作用等による複雑な現象を引き起こすことが考えられる。従って、各々の条件での水素透過実験の結果から正確な評価を行うことは難しいが、ここでは基礎評価として以下の簡単な想定条件に対する低エネルギープラズマが寄与するトリチウムインベントリー増大および炉壁透過による漏洩について検討する。

核融合炉の構造材として、強度の観点からなんらかの金属材料が採用されるとした場

合、トリチウムインベントリーの増大と炉壁透過による漏洩を防ぐ方策の一つとしてコーティング等の表面処理が考えられる。低温プラズマによる金属中トリチウム濃度の上昇はこのような表面処理によりかなり低減できると考えられるが、高エネルギー粒子の表面照射によりコーティングの剥離等の表面改質が生じ、母材が低温プラズマに接する条件となったことを想定すれば、当該表面から金属中トリチウム濃度の上昇ならびにトリチウム透過が生じ得る。

ここでは、炉壁の母材としてオーステナイトステンレス鋼を仮定し、コーティングの剥離による母材露出面に対する当該評価を実施する。スクレイプオフプラズマ層の条件は、商業ベースで設計された Starfire 炉の設計値を引用し、排気系での重水素およびトリチウムガス温度と同じ 573 K、分圧は 0.024 Pa とする [130]。

今回、炉壁の厚さは 1 cm で評価を行う。また、厚さが厚いほど拡散律速の状態に成りやすいことを鑑みて、ここでは D-Regime を想定する。D-Regime では膜厚に対して透過流量は反比例の関係となり、異なる膜厚に対する透過流量の換算は容易である。

金属中の水素の拡散係数は 5 章の評価で使用した SUS304 の文献値として式 (5-6)、表面再結合係数は同じく 5 章で SUS304 試料膜に対し、十分な前処理を施した表面状態の評価結果である式 (5-23) を使用する。炉壁温度は、上記ガス温度と同じく 573 K、また温度勾配はないと仮定する。

想定プラズマから炉壁表面へのトリチウムの入射流量は、以下の考え方により評価条件を定める。上記分圧 0.024 Pa に対し、全成分をトリチウム、さらにその 100% が励起あるいはイオン化状態と仮定した際、励起あるいはイオン化状態のトリチウム密度は約 1.4×10^{17} T/m³ 程度となる。本研究で使用した RF 加熱水素透過実験装置の放電条件と水素入射流量の関係は、7 章で評価した励起水素密度 (H/m³) が 10^{18} のオーダーであるのに対し、8 章での Pd 試料膜の透過流量から評価した入射流量 (H/m²sec) は 10^{19} のオーダーである。これら関係を参考に、入射流量は 1×10^{18} T/m²sec とする。なお、炉壁表面に入射したトリチウムは、ほとんどプラズマ側へ再放出されるものとする。

また、低温プラズマ駆動水素透過における同位体効果は、7 章でも述べた様に水素がプラズマ中を拡散する際の質量移動によるところが大きいと考えられる。そして低圧では分離係数が小さくなる傾向を示す実験結果を参考に、ここでの想定圧力条件では無視できるとする。この条件は、軽水素あるいは重水素のデータを使用してトリチウム漏洩

評価を行った場合、保守的な結果を与える。

9. 3. 3 評価結果ならびに考察

炉壁表面におけるトリチウムの再放出流量 ψ_T は、式 (2-3) で与えられる。式 (5-23) に想定温度 573 K を代入して得られる表面再結合係数 K は、

$$K = 3.6 \times 10^{-32} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (9-1)$$

また、入射したトリチウムがほとんど再放出される場合、 ψ_T は入射流量 ϕ_T とほぼ等しいと考えることができることから、式 (2-3) の左辺を ϕ_T とし、

$$\phi_T = KC_1^2 \quad (9-2)$$

式 (9-2) に式 (9-1) および $\phi_T = 1 \times 10^{18} \text{ T/m}^2\text{sec}$ を代入すれば、表面トリチウム濃度 C_1 は、 10^{25} T/m^3 のオーダーと評価される。

また、D-Regime を想定した場合、拡散係数は $4.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ より、厚さ 1 cm の炉壁で生じる最大の透過流量 J は、 $10^{15} \text{ T}_2/\text{m}^2\text{sec}$ のオーダーとなる。これは、約 $10^7 \text{ Bq/m}^2\text{sec}$ ($\sim 10 \text{ Ci/m}^2\text{Day}$) に相当する。

インベントリー増大の観点では、低温トリチウムプラズマが存在することで、定常状態のトリチウム透過に到達するまでは、炉壁バルク内のトリチウム濃度は増大し続けることが想定される。

以上から、低温プラズマによるトリチウム透過およびインベントリー増大を抑えるため、コーティングの剥離等により母材が低温プラズマに接する状態を防ぐことが重要といえる。

9. 4 透過モデルによる水素透過膜ポンプの性能評価

9. 4. 1 はじめに

ここでは、核融合炉の燃料精製系における水素同位体の選択的排気を行う水素透過膜ポンプシステム (Membrane Pump System) への PDP の応用の観点から、大きな透過流量ならびに透過確率が生じる条件として、5章に示した上流側表面に水素の入射過程

を阻害しない水分子が吸着した条件、および7章と8章に示した正のバイアス電圧を試料膜に印加した際、やはり透過流量と透過確率が大きく増大する電子誘起透過の条件をそれぞれ低温プラズマ環境下で想定し、見込まれるトリチウム透過流量の評価を行う。

9. 4. 2 想定条件

4章および5章の実験に使用した ECR 放電プラズマ発生装置において、100%のトリチウムプラズマの生成を想定する。初期条件としての試料膜および放電条件は、4章の膜厚依存性実験時の条件と一致させる。すなわち試料膜は、前処理を十分施した膜温度 523 K の Ni、放電圧力は 1.33 Pa である。この圧力条件では、6章の考察で示した様にプラズマ組成計算結果から評価される軽水素の入射流量は、入射確率 k が 100%では式 (6-53) から 1.34×10^{21} H/m²sec と評価される。プラズマパラメータならびに PDP に軽水素と重水素の同位体効果が生じることは確認されているが [61, 102]、ここではトリチウムが軽水素と同じ振るまいをすると仮定し、トリチウムの入射流量 J についても 1.33 Pa では、

$$J = 1.34 \times 10^{21} \text{ T/m}^2 \text{sec} \quad (9-3)$$

とする。また PDP 流量に関しては、表 7-1 に示した様に正のバイアス印加時は分離係数が小さくなることから、電子誘起透過現象の条件を想定する場合、軽水素のデータを使用しても大きな誤差は生じないと考えられる。同位体効果が存在する場合、トリチウム透過流量は軽水素透過流量よりやや小さめとなるが、表 7-1 から類推される軽水素とトリチウムの分離係数は最大でも $\sqrt{3}$ 程度と予想される。

ここでは、前項で示した 2 ケースについて評価を行う。以下に各ケースごとの想定条件を記す。

(1) 上流側表面非水素分子吸着時

上記の初期条件に対し、上流側表面に水分子を吸着させる前処理の実施を想定した場合、図 9-2 に示した上流側表面再結合係数 K_1 の低下が予想される。Ni 試料膜の表面再結合係数は、上流側の値は入射確率を 100%とした際に6章の考察結果から得られた式 (6-61) で与えられる範囲の中央値として、

$$K_1 = 1.03 \times 10^{-28} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (9-4)$$

を初期条件とする。そして、この値を式(4-8)に代入し、

$$K_2 = 8.54 \times 10^{-30} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (9-5)$$

を下流側の値として使用する。膜温度が 523 K の Ni の水素に対する拡散係数は、4 章の実験結果から得られた、

$$D = 6.30 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec} \quad (9-6)$$

とする。

以上の初期条件から、水分子の吸着によって期待される K_1 の低下による PDP 流量の変化をシミュレートする。計算方法は、膜厚 0.01 mm, 0.02 mm, 0.05 mm および 0.2 mm において、 K_1 の低下とともに変化する輸送係数 W を求め、律速段階を把握しながら各膜厚における透過流量の K_1 依存性を評価する。なお、4 章の実験結果との対応関係を調べるため、実験条件と同じ膜厚 0.02 mm, 0.05 mm および 0.2 mm に対する GDP 流量の K_1 依存性についても評価する [104]。

(2) 正のバイアス電圧印加時

膜厚の薄い Ni 試料膜に対する正のバイアス電圧の印加を想定すると、図 9-3 に示した上流側表面再結合係数 K_1 の見掛け上の低下が期待される。ECR 放電プラズマ発生装置における試料膜の面積は RF 放電の装置と同じ約 2 cm^2 であることから、ここでは図 8-11 に示した K_1/K_2 の膜電流依存性が ECR 放電の装置にも適用できるとする。正のバイアス電圧印加時のプラズマ組成の変化を評価するにあたり、この装置は直径の大きなプラズマチャンバー中に試料膜が設置されている幾何形状のため、局所的な電子密度の変化が十分な長さの放電管で生じているとした RF 放電の装置と同様な近似方法が適用できず評価が難しい。疑似的に図 7-9 と同様な評価方法で、電子密度変化に対するプラズマ組成変化を解析すると、結果を図 9-5 に示したが、電子密度が 10 倍となる間に中性原子密度は約 4 倍となる。正のバイアス印加時は、プラスイオンは試料膜から排除される条件であることから、図 9-3 に示した様にプラズマからの入射流量 $\phi_{(H)}$ は中性原子の電子シース中の拡散により定まるとし、さらに膜電流と電子密度が正比例すると仮定すれば、 $\log 4 = 0.60$ より膜電流の増加に対し 0.6 乗程度の $\phi_{(H)}$ の上昇が予想される。ここでは、電子温度は正のバイアス電圧印加で変化しないとする。以上の正のバイ

アス印加時の条件に従うとし、浮遊電位での膜電流に対するバイアス印加時の膜電流の比として I_M を定義すると、 I_M の変化と $\phi_{(H0)}$ ならびに K_1 の変化の関係は、以下の通りに記述される。

$$\phi_{(H0)} = 1.34 \times 10^{21} \times I_M^{0.6} \text{ H/m}^2\text{sec} \quad (9-7)$$

$$K_1 = 1.03 \times 10^{-28} \times I_M^{-3} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (9-8)$$

電子温度が変化しない状態で式 (9-8) のような K_1 の電流依存性が生じるのは、図 9-4 に示した様に、律速段階が図 9-1 でいう R_2 -Regime であり、かつ膜厚の薄い条件においてである。そこで、図 8-4 に示したように RF 放電プラズマ環境で当該事象が生じた 0.02 mm の膜厚を想定し、バイアス無印加時において R_2 -Regime となる再結合係数の条件を求める。

図 9-1 に示した様に、輸送係数 W の定義から、 $K_1 \geq K_2$ である R_2 -Regime の条件は、

$$W = \frac{L\sqrt{2\phi K_1}}{D} \leq \frac{K_1}{K_2} \quad (9-9)$$

である。拡散係数は式 (9-6) を、上流側表面再結合係数は式 (9-4) を使用し、式 (9-9) に代入すると、

$$K_2 \leq 6.18 \times 10^{-31} \text{ m}^4/\text{sec} \quad (9-10)$$

となる。

透過流量は式 (2-29) で与えられるとし、以上に示した式 (9-4)、式 (9-7)、式 (9-8)、および式 (9-10) における K_2 の最大値 $6.18 \times 10^{-31} \text{ m}^4/\text{sec}$ をそれぞれ式 (2-29) に代入して、膜温度 523 K、膜厚 0.02 mm の Ni 試料膜に対するトリチウム透過流量の膜電流依存性を模擬する。ここでは、浮遊電位時の膜電流によって規格化した I_M を初期値 1 から増加させる [127]。

9. 4. 3 計算結果ならびに考察

(1) 上流側表面非水素分子吸着時

図 9-6 および図 9-7 に、PDP および GDP の輸送係数 W の K_1 に伴う変化を示す。

図中には、各条件領域での律速段階についても記した。この結果、 K_1 を初期値から5桁低下させた計算範囲内では、PDPについてはD-Regimeが支配的であり、膜厚が0.02 mm以下でR-Regimeの状態が生じ得ることがわかる。GDPについては理論上、0.05 mmおよび0.02 mmは設定条件の範囲ではR-Regime (R_2 -Regimeから R_1 -Regime)で推移し、0.2 mmでは約 $2 \times 10^{-30} \text{ m}^4/\text{sec}$ まで K_1 が低下するとD-Regimeから R_1 -Regimeへ移行する。図9-8および図9-9に、PDPおよびGDP流量の K_1 依存性を示す。PDPについては、透過確率についても表示した。この結果、PDPは K_1 の低下に伴って透過流量が増大するのに対し、GDPは減少して、5章の実験結果と同様な挙動を示すことがわかる。0.02 mm以下の膜厚で、PDPは模擬範囲内において再結合律速に至るが、この時は $K_1 < K_2$ の R_1 -Regimeであり、透過確率が100%の状態となる。図9-7において、0.05 mmでのGDPは R_2 -Regimeから R_1 -Regimeへの再結合律速の状態が維持される結果となっているが、透過所要時間を式(2-34)と式(2-35)から計算して律速段階を求めた場合、 K_1 が $1 \times 10^{-29} \text{ m}^4/\text{sec}$ に至るまではD-Regimeの状態となる。これはGDPに対する W の定義において、R-Regimeの透過所要時間に R_1 -Regimeの透過流量に対する近似式(2-36)を使用しており、 K_1 が大きい条件では誤差が生じるためである。

5章の実験結果において、表面状態のコンディショニングにより2桁程度の K_1 の低下が確認されたが、この程度の変化を0.01 mmの試料膜に対して想定すると、透過確率が10%強の超透過に近い状態が生じる結果となる。この時、 $1 \times 10^{20} \text{ T}_2/\text{m}^2\text{sec}$ すなわち、 $4 \times 10^{11} \text{ Bq}/\text{m}^2\text{sec}$ ($10 \text{ Ci}/\text{m}^2\text{sec}$)程度のトリチウム透過が見込まれる。

なお、ここで想定している K_1 の低下に伴う超透過現象の実現には、水分子が表面に吸着した状態を維持することが必要であり、そのための対策を何らか講じることが求められる。

(2) 正のバイアス電圧印加時

図9-10に、トリチウムの入射流量および透過流量の膜電流依存性の計算結果を示す。低い膜電流によっても透過流量が急増し、図8-4に示した膜厚0.02 mmの透過流量と類似した結果が得られた。透過確率が100%に至った時点で、入射流量と平行に膜電流依存性が推移する。図9-11には、 K_1 の低下に伴い見掛け上変化する輸送係数 W 、および上流側と下流側の再結合係数の比 K_1/K_2 の膜電流依存性を示した。見掛け上は W

が K_1/K_2 より大きく、図 9-1 から D-Regime の条件であることがわかる。しかし、実際は R-Regime で推移しており、その結果、図 8-4 およびその状況を模擬した図 9-10 に見られる透過流量の増大が生じる。これは、PDP の特に電子誘起透過時に生じる R-Regime が GDP の R-Regime とは異なる状態、すなわち上流側表面から再放出される水素分子が入射電子によって再解離して水素原子およびイオンが生じ、これら原子およびイオンによる再入射量と再放出量とで水素濃度がバランスする動的平衡状態が生じていることを示している。そして、GDP での熱的平衡状態より高い水素濃度となり、結果として大きな透過流量が生じる。

透過流量を放射能放出量に換算したスケールについても図 9-10 に示したが、浮遊電位時の膜電流に対して 10 倍程度の膜電流となる条件で実験を行った場合、理論上ほぼ 100% の透過確率が達成され、 7.4×10^{12} Bq/m²sec (2×10^2 Ci/m²sec) 程度のトリチウム透過が見込まれる。電子誘起透過現象を使用した水素透過膜ポンプシステムを構築し、分圧が 1.33 Pa の低温トリチウムプラズマにおいて上流側表面に同程度の電子照射を行った場合、単位面積の Membrane Pump で 1 時間当たり精製可能なトリチウムは、約 2.7×10^{16} Bq/m²hour (7.2×10^5 Ci/m²hour) と評価される。

ここで想定した電子誘起透過現象は、異なる表面状態となる様々な材種の金属膜においても生じ、プラズマからの水素入射流量に対する透過確率を増大させることが 8 章で確認されている。よって、表面に水分子を吸着させる条件での超透過とは異なり、多様な表面状態においても大きな透過確率の条件を達成できることから、当該現象は低温プラズマ環境下において水素透過膜ポンプシステムへの適用性に優れているといえる。

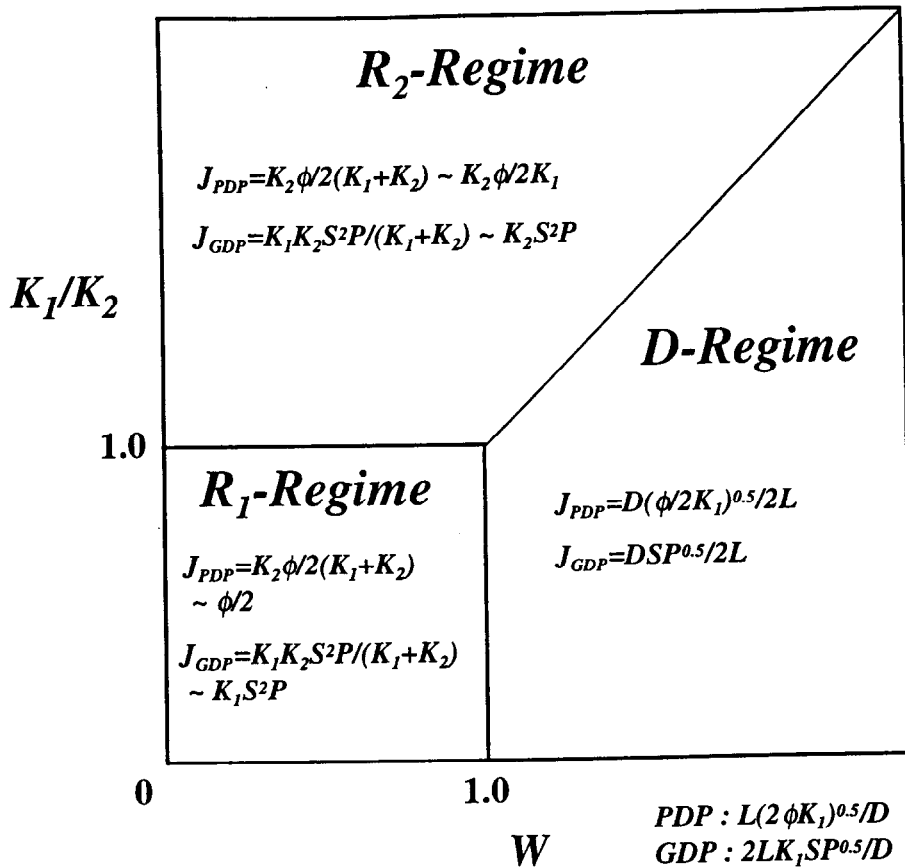
9. 5 まとめ

本研究で得られた低温プラズマ駆動水素透過に関する知見を、概念的なモデルに整理した。

当該モデルを基に、実機のトリチウム透過ならびにインベントリー増大に関する基礎検討として、実機における 1 cm 厚さの炉壁におけるトリチウム透過流量の試算を行った。そして、低温プラズマが寄与するトリチウム透過ならびにインベントリー増大を抑えるための対策の必要性を指摘した。

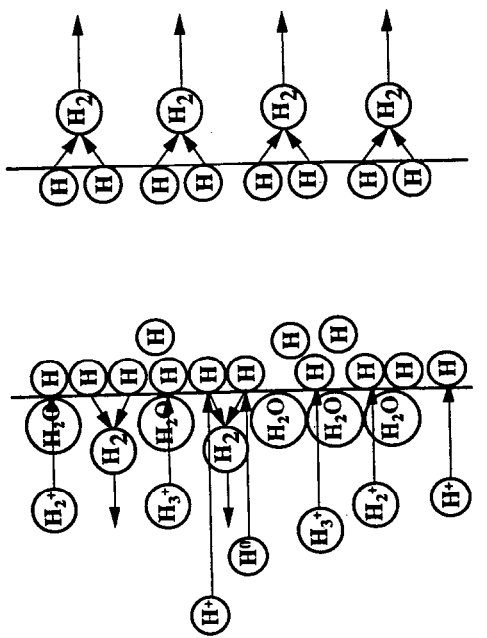
また、核融合炉の燃料精製系における水素透過膜ポンプシステムへの適用を図る観点から、想定条件下でのトリチウム透過流量を求め、期待されるポンプ性能の評価を行っ

た。そして、多様な表面状態においても超透過に相当する条件を達成できる電子の表面照射は、低温プラズマ環境下において水素透過膜ポンプシステムを構築する際に、性能向上に対して優れた手法であることを示した。

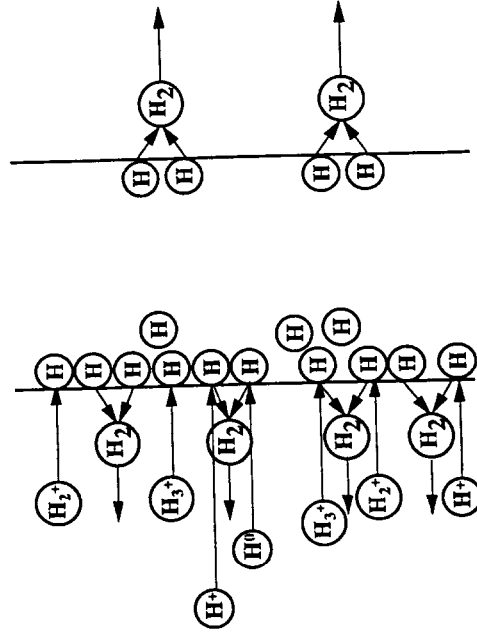


- J:** Permeation Rate (H_2/m^2sec)
 ϕ : Incident Flux Rate (H/m^2sec)
D: Diffusion Coefficient (m^2/sec)
S: Solubility ($H/m^3Pa^{0.5}$)
 K_1 : Recombination Coefficient for Upstream Surface (m^4/sec)
 K_2 : Recombination Coefficient for Downstream Surface (m^4/sec)
L: Thickness of Membrane
 D -Regime: Rate-determined by Diffusion
 R_1 -Regime: Rate-determined by Recombination when $K_1 < K_2$
 R_2 -Regime: Rate-determined by Recombination when $K_1 > K_2$

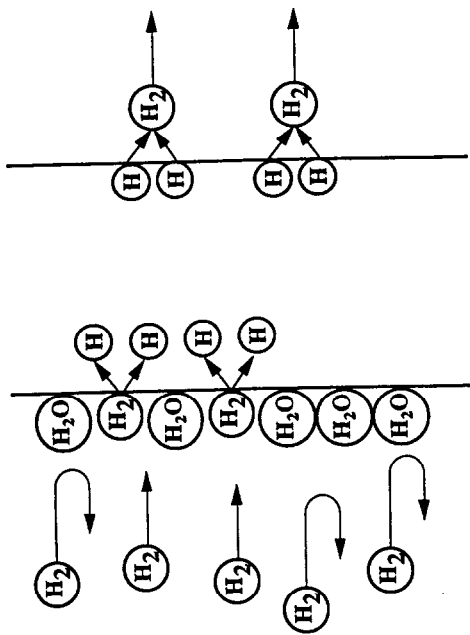
図9-1 低温プラズマ環境下におけるPDPおよびGDPの律速段階別分類



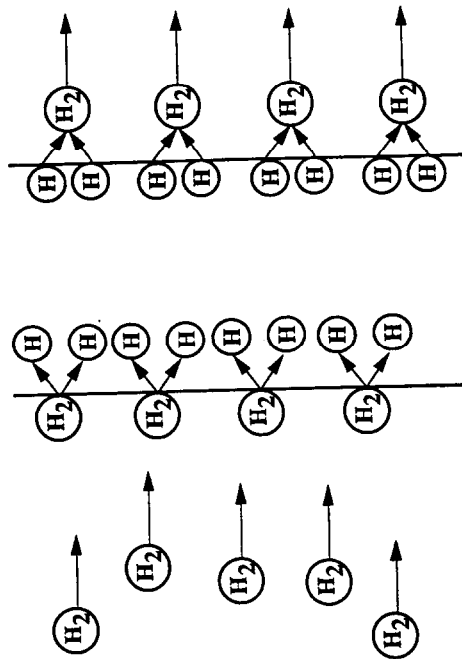
PDP with surface covered by water



PDP with surface cleaned

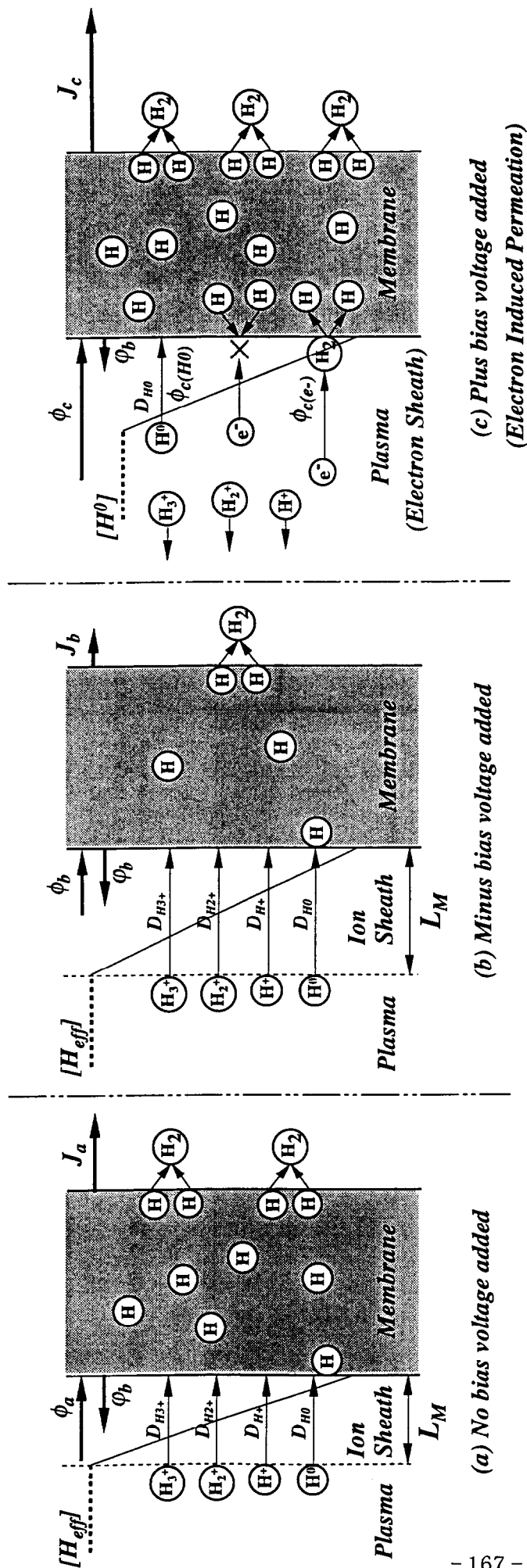


GDP with surface covered by water



GDP with surface cleaned

図9-2 PDPおよびGDPの表面状態依存性



(a) No bias voltage added

(b) Minus bias voltage added

(c) Plus bias voltage added
(Electron Induced Permeation)

- L_M : Sheath Width in front of Membrane
- D_{H0} : Inter-Diffusion Coefficient for H^0
- D_{H+} : Ambipolar-Diffusion Coefficient for H^+
- D_{H2+} : Ambipolar-Diffusion Coefficient for H_2^+
- D_{H3+} : Ambipolar-Diffusion Coefficient for H_3^+
- $[H^0]$: Density of H^0 in plasma
- $[H_{eff}]$: Effective Density of Hydrogen in Plasma for Estimating Incident Flux Rate

$$\phi_a \text{ or } \phi_b = kD_{H3+}[H_{eff}]/L_M$$

$$[H_{eff}] = 3.28[H^0] + 1.38[H^+] + 2.36[H_2^+] + 3[H_3^+]$$

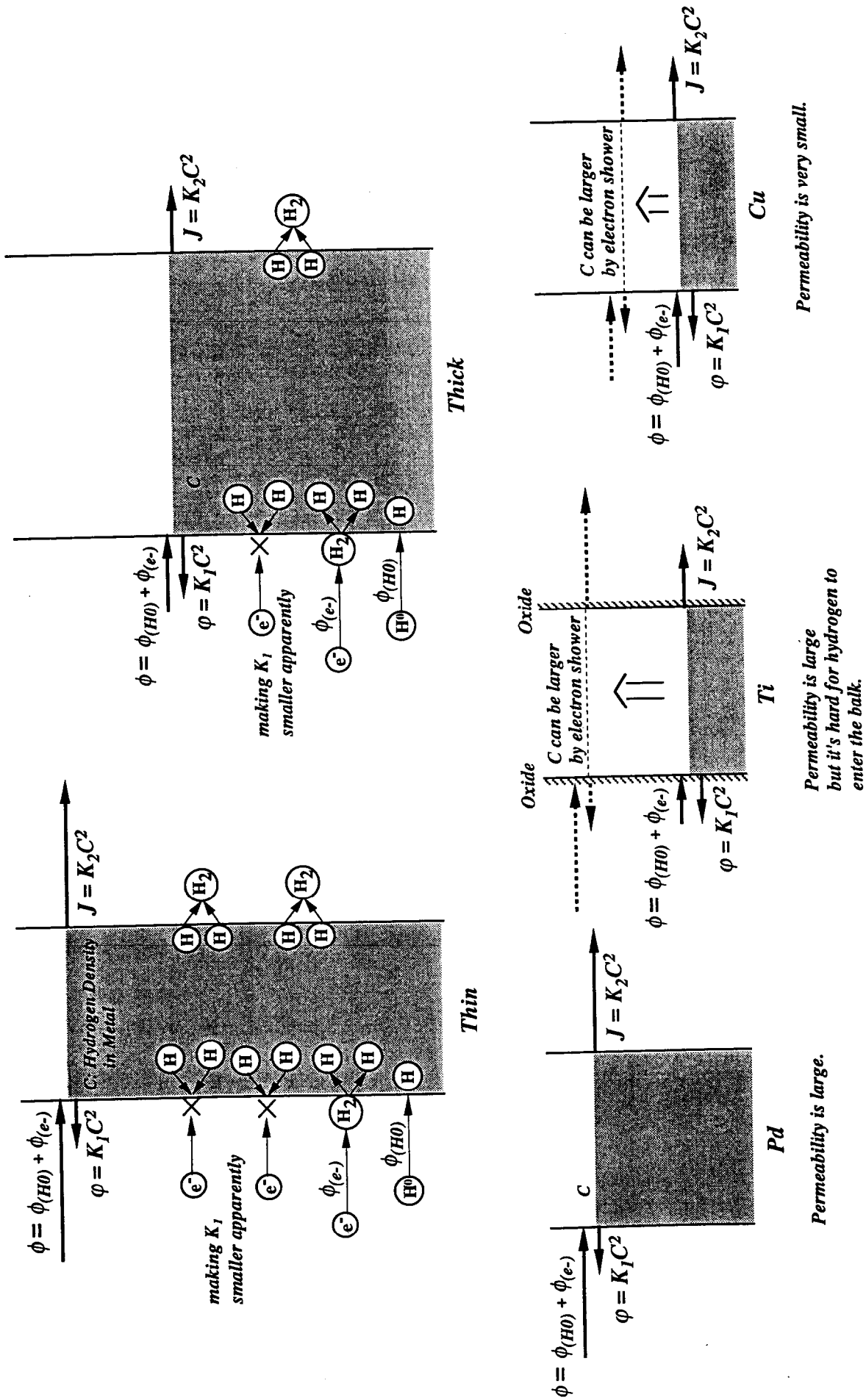
k : Incident Probability Constant

$$\phi_c = \phi_{c(H0)} + \phi_{c(e^-)}$$

$$\phi_{c(H0)} = D_{H0}[H^0]/L_e$$

L_e : Effective Electron Sheath Width for H^0 's Inter-Diffusion

図9-3 プラズマからの金属膜表面への水素入射過程



*RR_r-Regime is assumed in these cases

図9-4 電子誘起透過における膜厚および材料物性値の影響

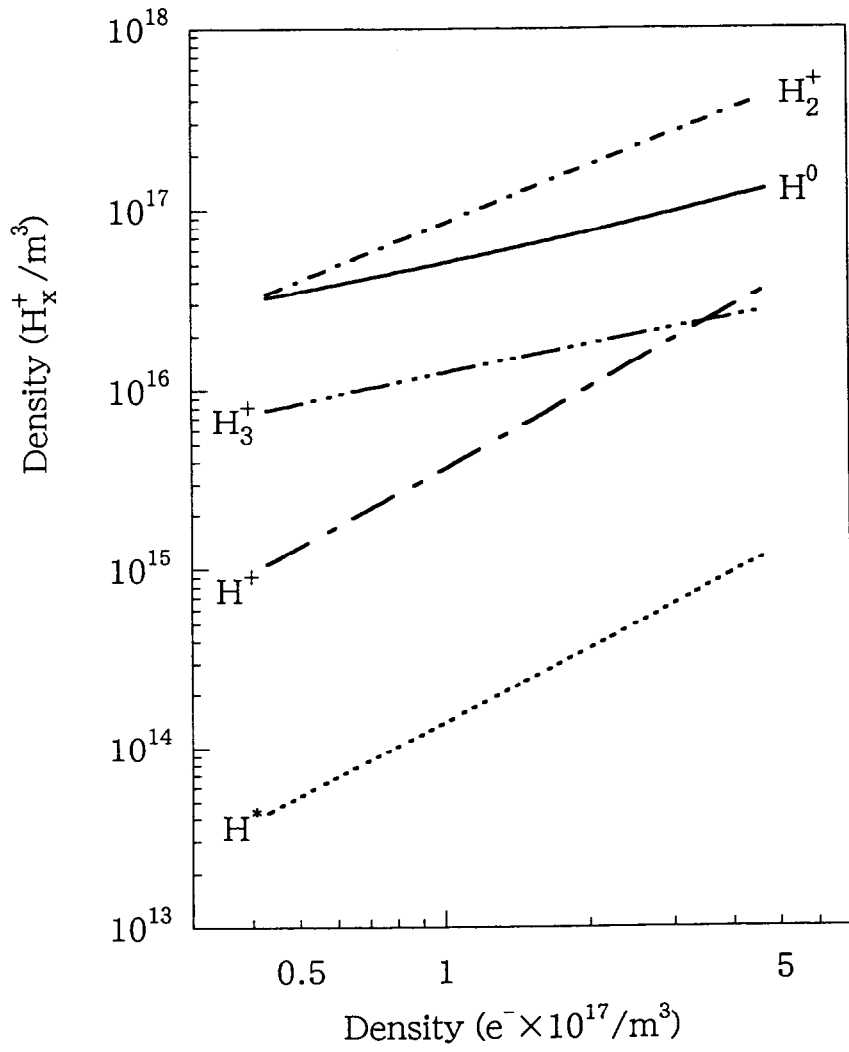


図9-5 ECR放電プラズマ中各種水素の電子密度依存性

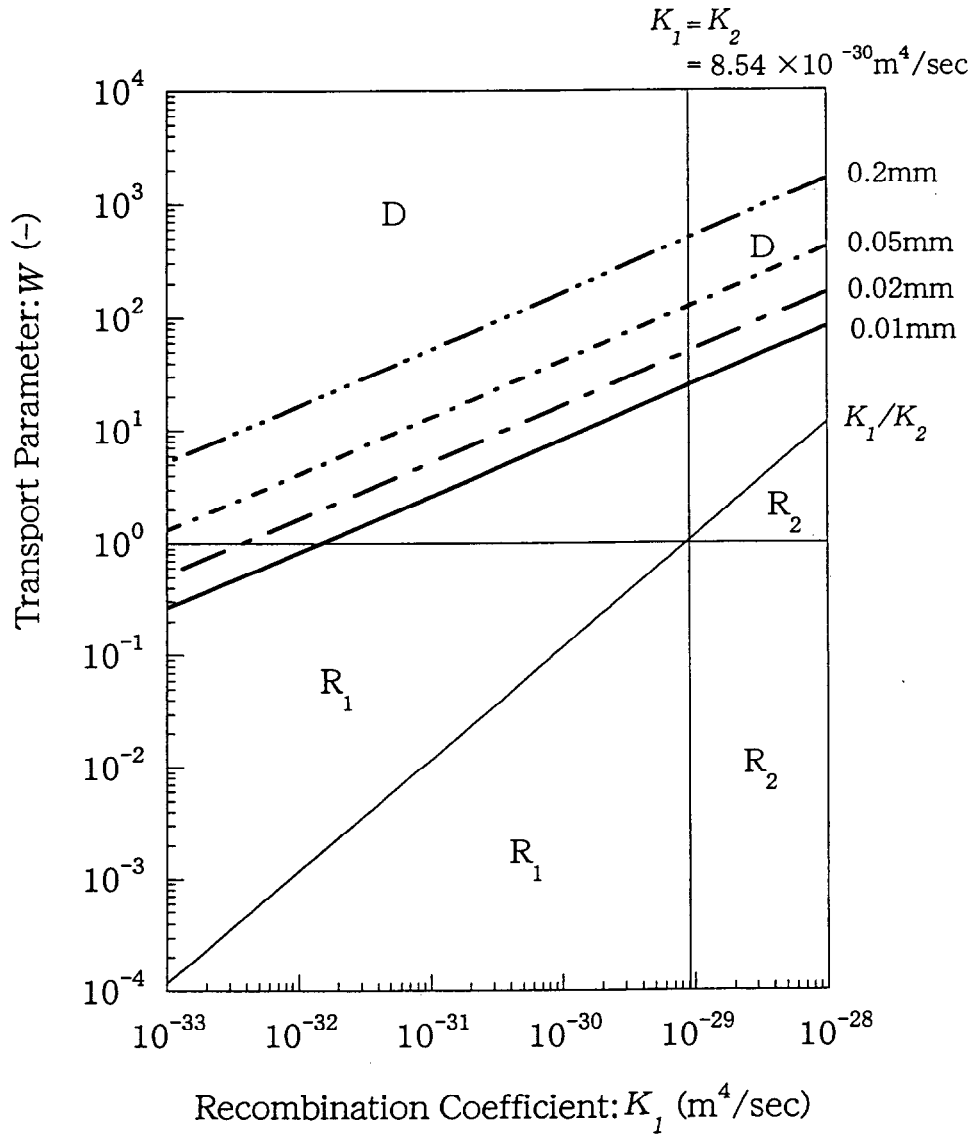


図9-6 PDPにおける輸送係数 W の K_1 に伴う変化

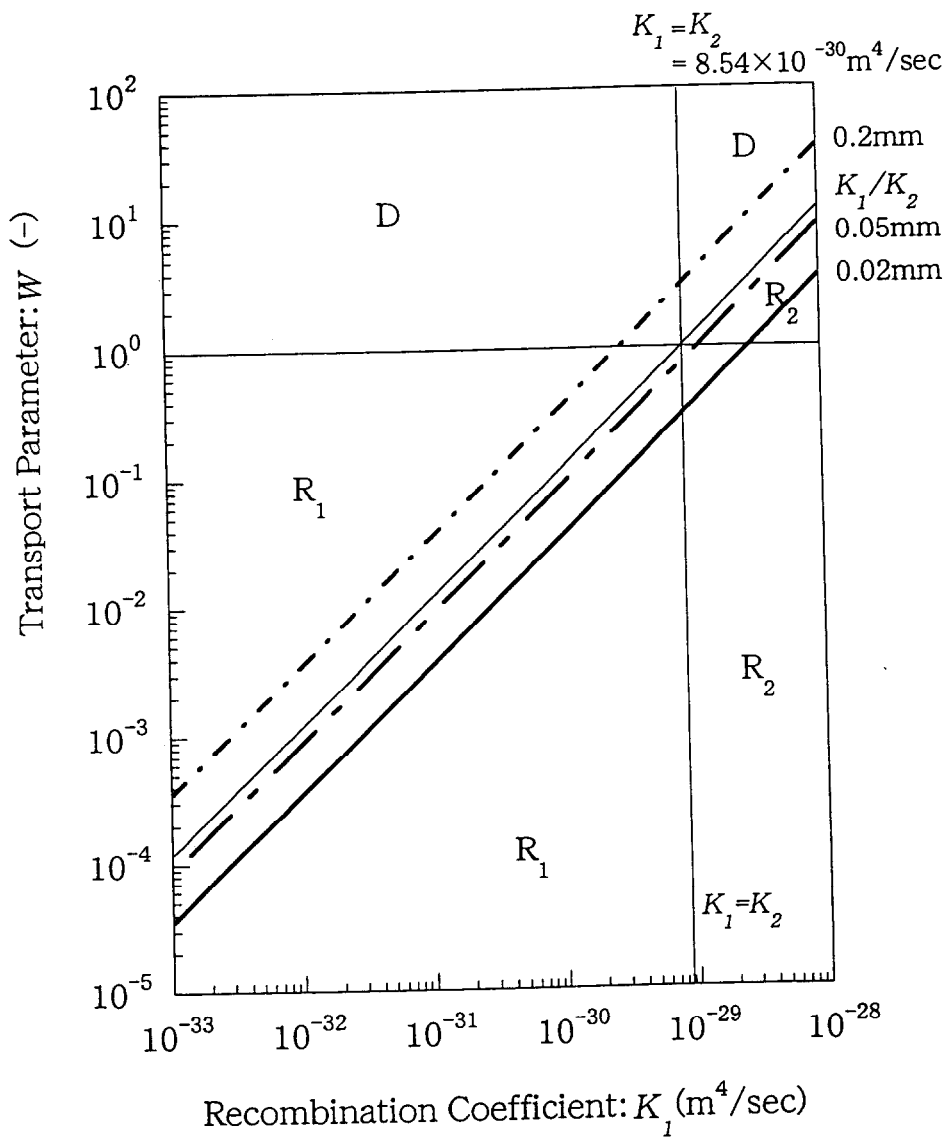


図9-7 GDPにおける輸送係数 W の K_1 に伴う変化

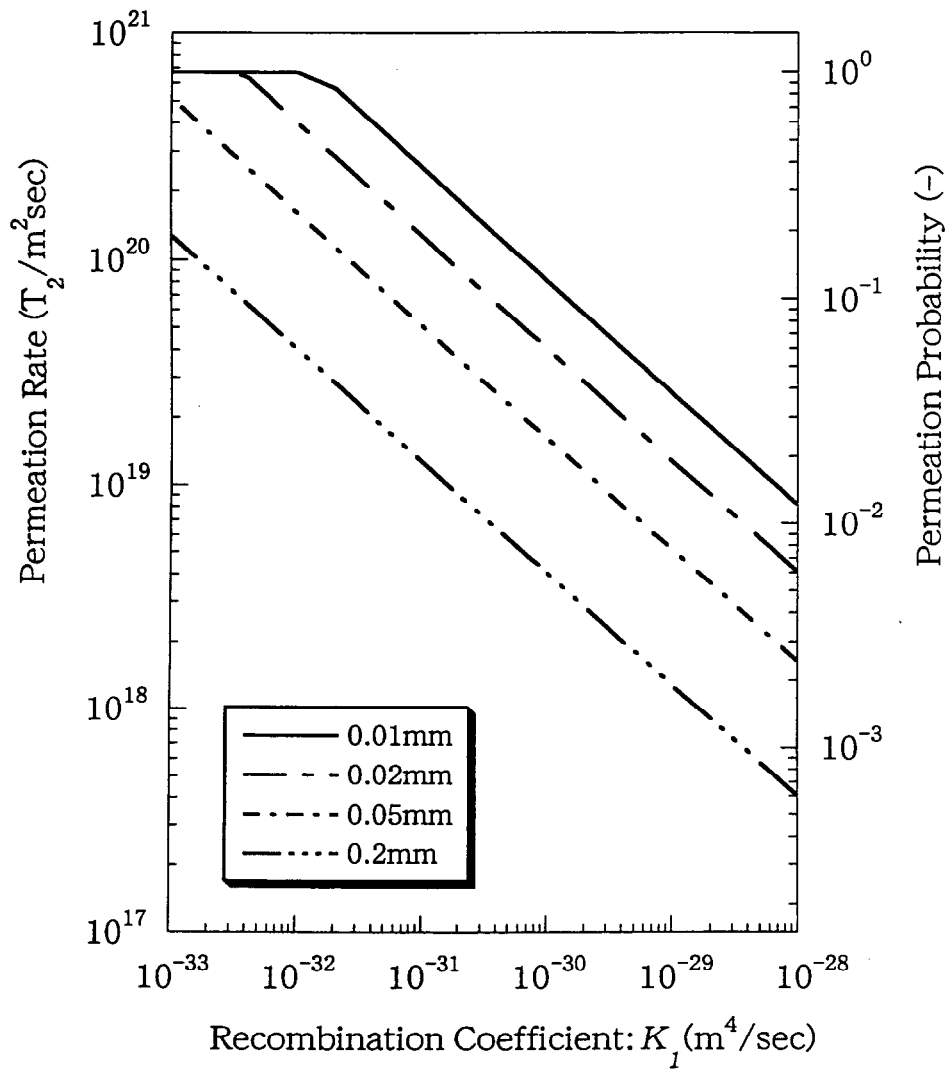


図9-8 PDP流量の K_1 依存性

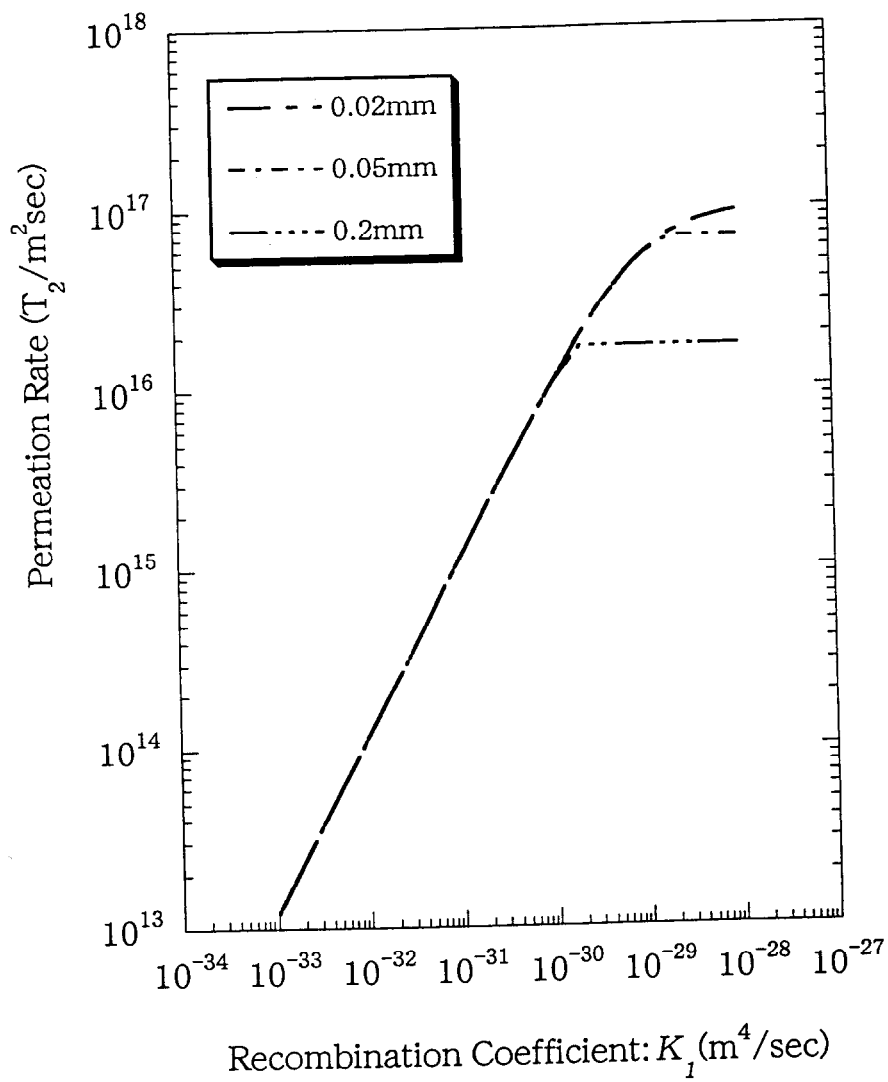


図9-9 GDP流量の K_1 依存性

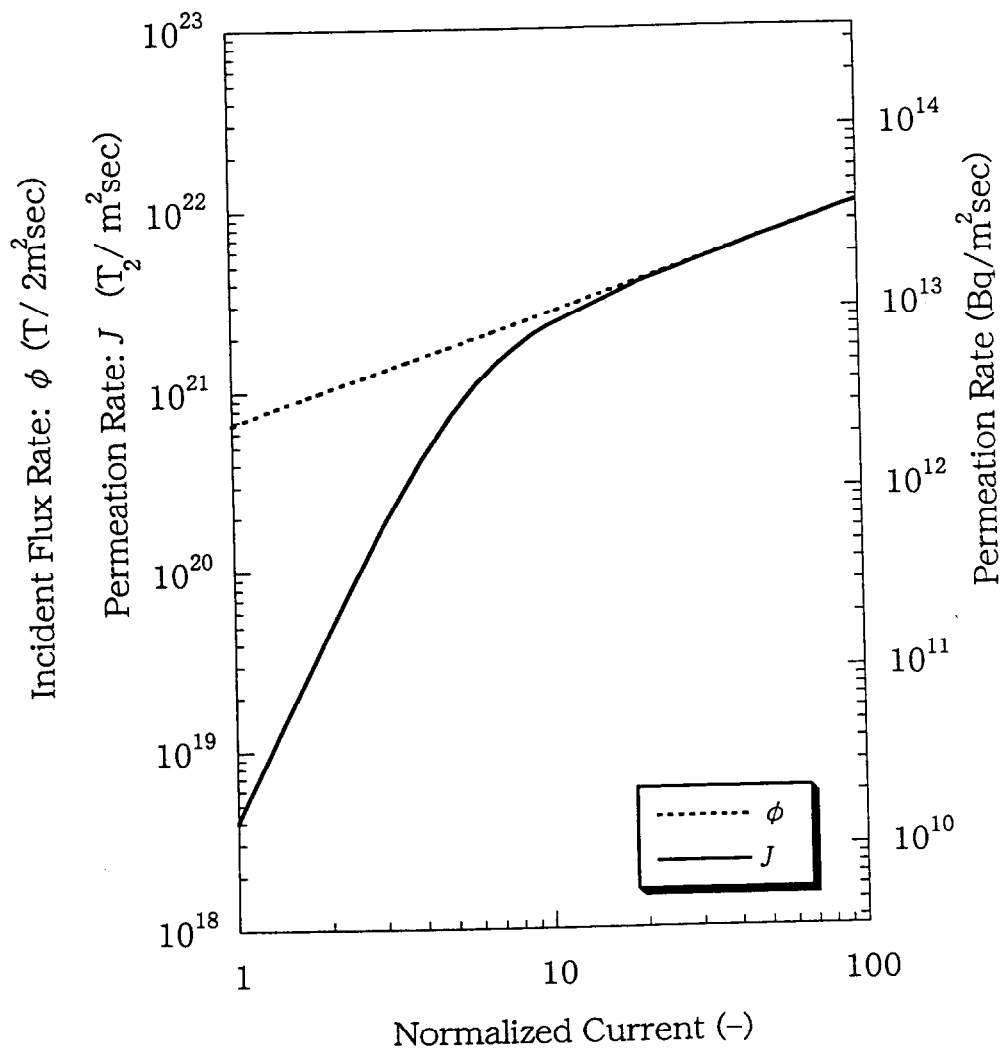


図9-10 入射流量および透過流量の膜電流依存性

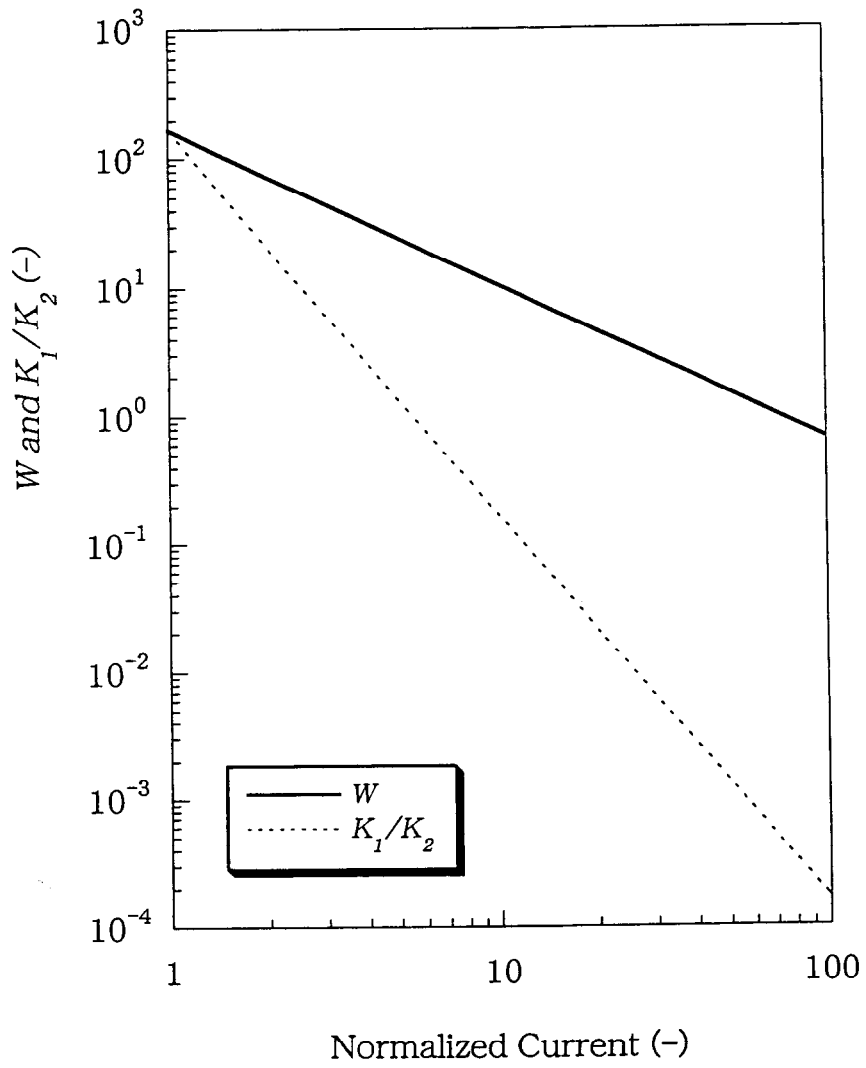


図9-11 輸送係数 W および K_1/K_2 の膜電流に伴う変化

10. 結言

本研究では、低温水素プラズマ環境下における金属材料水素透過現象 (Plasma Driven permeation : PDP) について、透過流量に影響をおよぼす因子の変化と透過挙動の関係を基にその機構を明らかにし、モデルとして整理した。概要は以下の通りである。

- ① 低温プラズマ環境下における PDP では、金属表面へ入射した水素の上流側への還流過程は上流側表面再結合が律速となる。また下流側への流れについては、条件に応じてバルク内の拡散もしくは下流側表面再結合が律速段階となる。
- ② 上流側表面に水分子が吸着すると、水素原子およびイオンの入射過程は当該分子に影響されない一方、表面再結合に伴うプラズマへの水素分子の再放出は阻害される。その結果、下流側へ抜ける透過流量の増大が生じる。これは、定量的には上流側表面再結合係数の低下の形で表現される。
- ③ プラズマ中水素の金属膜表面への入射流量は、表面前方にイオンシースが存在する場合、シース中におけるイオンの両極性拡散ならびに原子の濃度勾配による拡散の大きさで定まる。
- ④ 金属膜表面への過剰な電子入射条件では、膜近傍の励起やイオン化が促進され、試料膜にあらかじめ吸着している水素分子が解離される結果、金属中への水素入射流量が増大する。さらに、入射電子により上流側表面で再結合水素分子が再解離され、再放出量が低下する。後者については見掛け上、上流側表面再結合係数の低下として表現される。この結果生じる透過流量の増大を、本論文中では電子誘起透過と称する。
- ⑤ 電子誘起透過条件で達成される上流側表面での高い水素濃度は、表面からプラズマへの水素再放出と、入射電子による水素入射の促進ならびに再放出の抑制とのバランスで動的に定まる。バルク内水素濃度が高く維持されるのは、膜厚が薄い場合もしくは材料の透過度が大きい場合であり、その結果、透過流量と透過確率の増大が生じる。

以上の形で整理したモデルに基づき、核融合炉におけるトリチウム透過およびインベントリー増大に関するの検討、ならびに水素透過膜ポンプシステムの性能評価を行った。前者はコーティングの剥離等により母材が低温プラズマに接する状態を防ぐことの必要性、後者はポンプ性能向上に対する電子誘起透過現象の優位性をそれぞれ示した。

謝 辞

東京工業大学 原子炉工学研究所の藤井靖彦教授には、本論文の作成に当たり貴重な御助言と御指導を賜りましたことを感謝致しますとともに、厚く御礼申し上げます。

また、本年5月に逝去されました東北大学大学院 量子エネルギー工学専攻の岡本眞實教授には生前、本論文の研究はもとより日々の業務上におきましても御指導、御鞭撻を賜りました。心から感謝の意を表しますとともに、慎んで御冥福をお祈り致します。

東京工業大学 旧岡本・藤井研究室の皆様によるこれまでの水素透過実験データの蓄積により、本論文をまとめる上での基礎的な知見を得ることができました [131-136]。ここに、感謝の意を表します。

日本原子力研究所 材料研究部 界面工学研究室長の木内清博士には、本論文をまとめる機会と環境を与えて戴き、貴重な御助言を賜りましたことを深く感謝致します。また、日々の研究活動を支えて戴いた界面工学研究室の皆様、および材料研究部の皆様に御礼申し上げます。

最後に、日本原子力研究所という恵まれた研究環境での3年間の活動を御支援下さった株式会社 三菱総合研究所の皆様には感謝致しますとともに、今後は成果のフィードバックと、取得した多くの知見に基づく新たな課題への取り組みを通じて、恩に報いたいと存じます。

平成10年6月

滝沢真之

参 考 文 献

- [1] O. D. Gonzalez, "The measurement of hydrogen permeation in alpha iron: An analysis of the experiments", *Trans. TMS-AIME*. 245 (1969) 607.
- [2] A. I. Livshits, "Interaction of barriers with nonequilibrium gases in absorption with dissociation", *Sov. Phys. Tech. Phys.* 21 (1976) 187.
- [3] A. I. Livshitz, "Superpermeability of solid membranes and gas evacuation, Part I. Theory", *Vacuum* 29 (1978) 103.
- [4] A. I. Livshitz, M. E. Notkin, Yu. M. Pustovoi and A. A. Samartsev, "Superpermeability of solid membranes and gas evacuation, Part II. Permeation of hydrogen through a palladium membrane under different gas and membrane boundary conditions", *Vacuum* 29 (1978) 113.
- [5] I. Ali-Khan, K. J. Dietz, F. G. Waelbroeck and P. Wienhold, "The rate of hydrogen release out of clean metallic surfaces", *J. Nucl. Mater.* 76/77 (1978) 337.
- [6] H. Katuta and K. Furukawa, "Hydrogen and Deuterium Transport through Type 304 Stainless Steel at Elevated Temperatures", *J. Nucl. Sci. Technol.* 18 (1981) 143.
- [7] E. Rota, F. Waelbroeck, P. Wienhold and J. Winter, "Measurement of surface and bulk properties for the interaction of hydrogen with Inconel 600", *J. Nucl. Mater.* 111/112 (1982) 233.
- [8] Y. Yamanishi, T. Tanabe and S. Imoto, "Hydrogen permeation and diffusion through pure Fe, pure Ni and Fe-Ni alloys", *Trans. Japan Inst. Metals.* 24 (1983) 49.
- [9] T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, "Hydrogen transport in stainless steels", *J. Nucl. Mater.* 122/123 (1984) 1568.
- [10] M. Yamawaki, T. Namba, T. Kiyoshi and M. Kanno, "Surface effects on hydrogen permeation through niobium", *J. Nucl. Mater.* 122/123 (1984) 1573.
- [11] T. Tanabe, Y. Yamanishi and S. Imoto, "Hydrogen permeation and diffusion in molybdenum", *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 439.
- [12] H. K. Perkins and T. Noda, "Deuterium transport through 304 and 304L stainless steel at low driving pressures and 15 keV deuteron bombardment", *J. Nucl. Mater.* 71 (1978) 349.
- [13] F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K. J. Dietz and P. Wienhold, "Hydrogen solubilisation into and permeation through wall materials", *J. Nucl. Mater.* 85/86 (1979) 345.
- [14] N. Saitoh, Y. Etoh, T. Tanabe and S. Imoto, "Hydrogen permeation and diffusion under ion bombardment", *Technol. Repts. Osaka Univ.* 30 (1980) 429.
- [15] F. Waelbroeck, K. J. Dietz, P. Wienhold, J. Winter, I. Ali-Khan, H. Merckens and E. Rota, "Investigation of adsorption and absorption processes of hydrogen in plasma devices with SS or Ti-coated walls", *J. Nucl. Mater.* 93/94 (1980) 839.
- [16] W. Möller, B. M. U. Scherzer and R. Behrisch, "The application of ion beam methods to diffusion and permeation measurements", *Nucl. Instr. and Meth.* 168 (1980) 289.

- [17] F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold, "Influence of the wall temperature on hydrogen recycling phenomena in a SS simulation apparatus", *J. Nucl. Mater.* 103/104 (1981) 243.
- [18] T. Tanabe, N. Saito, Y. Etoh and S. Imoto, "Permeation and reemission of deuterium implanted in first wall materials", *J. Nucl. Mater.* 103/104 (1981) 483.
- [19] F. Waelbroeck, P. Wienhold and J. Winter, "Thermally activated processes in hydrogen recycling", *J. Nucl. Mater.* 111/112 (1982) 185.
- [20] Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold and T. Schelske, "Permeation probes for the characterization of the atomic hydrogen flux to a tokamak wall", *J. Nucl. Mater.* 111/112 (1982) 243.
- [21] R. A. Causey, D. F. Holland and M. L. Sattler, "Deuterium permeation during implantation into type 304 stainless steel", *Nucl. Technol. /Fusion* 4 (1983) 64.
- [22] W. Müller, "The behaviour of hydrogen atoms implanted into metals", *Nucl. Instr. and Meth.* 209/210 (1983) 773.
- [23] R. A. Kerst and W. A. Swansiger, "Plasma driven permeation of tritium in fusion reactors", *J. Nucl. Mater.* 122/123 (1984) 1499.
- [24] T. Tanabe, Y. Furuyama and S. Imoto, "Reemission and permeation of deuterium implanted into metals", *J. Nucl. Mater.* 122/123 (1984) 1563.
- [25] R. A. Causey, R. A. Kerst and B. E. Mills, "The effect of surface composition on plasma driven permeation of deuterium through 304 stainless steel", *J. Nucl. Mater.* 122/123 (1984) 1547.
- [26] T. Tanabe, Y. Furuyama, H. Hirano and S. Imoto, "Hydrogen-ion-driven permeation at high temperature", *J. Nucl. Mater.* 128/129 (1984) 641.
- [27] T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno, "Surface processes of hydrogen transport in fusion reactor materials", *J. Nucl. Mater.* 128/129 (1984) 646.
- [28] T. Banno, F. Waelbroeck and J. Winter, "RF plasma-driven hydrogen permeation through a biased iron membrane", *J. Nucl. Mater.* 128/129 (1984) 652.
- [29] J. B. Roberto and R. Behrisch, "Synergistic effects in plasma-surface interactions", *J. Nucl. Mater.* 128/129 (1984) 764.
- [30] R. A. Anderl, D. F. Holland, G. R. Longhurst and D. A. Struttman, "Permeation of deuterium implanted into fusion reactor materials", *Fusion Technol.* 8 (1985) 2299.
- [31] P. Borgesen, B. M. U. Scherzer and W. Möller, "Permeation of implanted deuterium through Ni near room temperature", *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 2733.
- [32] P. Borgesen, B. M. U. Scherzer and W. Möller, "Permeation of implanted deuterium through Ni", *Nucl. Instr. and Meth. B* 7/8 (1985) 67-70.
- [33] P. Borgesen, B. M. U. Scherzer and W. Möller, "A sensitive method for measuring surface recombination of hydrogen isotopes implanted into metals", *Nucl. Instr. and Meth. B* 9 (1985) 33.

- [34] I. Takagi, T. Komori, H. Fujita, K. Shin and K. Higashi, "Experiments on plasma driven permeation using RF-discharge in a Pyrex tube", *J. Nucl. Mater.* 136 (1985) 287.
- [35] P. Borgesen, B. M. U. Scherzer and W. Möller, "Surface recombination of deuterium implanted into SS304", *Nucl. Instr. and Meth. B* 15 (1986) 540.
- [36] T. Banno, "Influence of adsorbed hydrogen molecules on the hydrogen permeation and recycling", *Jül-2114* (1987).
- [37] K. L. Wilson, R. A. Causey, M. I. Baskes and J. Kamperschroer, "Hydrogen isotope retention and release from copper", *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 2319.
- [38] K. Yamaguchi, T. Namba and M. Yamawaki, "Surface effects in simultaneous ion- and gas-driven hydrogen isotope permeation of nickel", *J. Nucl. Sci. Technol.* 24 (1987) 915.
- [39] R. A. Causey and M. I. Baskes, "Plasma-driven permeation of deuterium in nickel", *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987) 284.
- [40] B. L. Doyle and D. K. Brice, "The influence of displacement damage on deuterium permeation in 316 stainless steel", *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987) 288.
- [41] T. Tanabe, Y. Furuyama and S. Imoto, "Hydrogen ion driven permeation through metals", *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987) 305.
- [42] W. R. Wampler "Surface-limited release of deuterium from iron", *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987) 313.
- [43] D. F. Holland and R. A. Anderl, "Implantation-driven tritium permeation in vanadium alloy fusion reactors", *Fusion Technol.* 14 (1988) 707.
- [44] T. Nagasaki, R. Yamada, M. Saidoh and H. Katsuta, "Simultaneous ion and gas driven permeation of deuterium through nickel", *J. Nucl. Mater.* 151 (1988) 189.
- [45] P. M. Richards, "Surface-limited hydrogen release and uptake in metals", *J. Nucl. Mater.* 152 (1988) 246.
- [46] M. Sugisaki, H. Suzuki, H. Nakamura and Y. Hatano, "Construction of apparatus for plasma-driven permeation experiment and permeation behavior of deuterium plasma through Ni membrane", *九州大学大学院総合理工学研究科報告* 11 (1989) 279.
- [47] T. Tanabe, "On the estimation of tritium retention and permeation in metallic first wall", *Fusion Eng. Design.* 10 (1989) 325.
- [48] K. Yamaguchi, S. Tanaka, M. Yamawaki and T. Namba, "Simultaneous ion- and gas-driven permeation of hydrogen isotopes through first wall material", *Fusion Eng. Design.* 10 (1989) 337.
- [49] A. A. Haasz, P. L. Andrew and A. B. Antoniazzi, "Measurement of hydrogen permeation through bilayer copper-iron membranes", *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 1042.
- [50] R. A. Anderl, D. F. Holland and G. R. Longhurst, "Hydrogen ion-driven permeation in carbonaceous films", *J. Nucl. Mater.* 162-164 (1989) 1052.
- [51] M. Yamawaki, K. Yamaguchi, S. Tanaka, T. Namba, T. Kiyoshi and Y. Takahashi, "Effect

- of surface impurities on the hydrogen recombination coefficient of first wall materials", *J. Nucl. Mater.* 162-164 (1989) 1071.
- [52] T. Tanabe, M. Takeo and S. Imoto, "Effect of irradiation on deuterium reemission and retention in metals", *J. Nucl. Mater.* 162-164 (1989) 1077.
- [53] M. Sugisaki, H. Nakamura, Y. Hatano, "Measurement of dissociation rate of RF-discharged deuterium plasma and rate-determining processes of plasma-driven permeation through nickel membrane", 九州大学大学院総合理工学研究科報告 12 (1990) 169.
- [54] R. A. Causey, "Tritium Plasma Experiment", *Fusion Eng. Design.* 12 (1990) 411.
- [55] Y. Hatano, H. Yuya and M. Sugisaki, "Modification of surface impurities on nickel membrane exposed to RF-discharged hydrogen plasma and its influence on the plasma-driven permeation", 九州大学大学院総合理工学研究科報告 13 (1991) 163.
- [56] P. Kim, M. Suzuki, T. Senba, M. Okamoto and Y. Fujii, "RF-plasma driven permeation of deuterium through 304 SS", *Proc. of the International Seminar on Reactive Plasmas - Nogoya* (1991).
- [57] K. Okuno, S. Ohira, Y. Naruse, K. Yamanaka and M. Misumi, "Permeation behavior of deuterium implanted into 304SS", *Fusion Technol.* 19 (1991) 1607.
- [58] I. Takagi, M. Matsuoka, H. Fujita, K. Shin and K. Higashi, "In-situ depth-profiling of deuterium in nickel exposed to RF plasma", *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 319.
- [59] T. Nagasaki, R. Yamada and H. Ohno, "Permeation of deuterium implanted into copper", *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 335.
- [60] T. Hayashi, K. Okuno, K. Yamanaka and Y. Naruse, "Permeation behavior of deuterium implanted into pure aluminum", *J. Alloys and Comp.* 189 (1992) 195.
- [61] M. Okamoto, P. Kim, M. Takizawa, M. Aida, and Y. Fujii, "Isotope effect in PDP of Hydrogen", *Fusion Technol.* 21 (1992) 753.
- [62] P. Kim, Y. Sougawa, M. Nomura, M. Okamoto and Y. Fujii, "Mechanism of plasma driven permeation", *Fusion Technol.* 21 (1992) 833.
- [63] W. M. Shu, K. Okuno, Y. Hayashi, S. Ohira and Y. Naruse, "Implantation driven permeation of deuterium through pure molybdenum", *Fusion Technol.* 21 (1992) 1934.
- [64] T. Nagasaki, R. Yamada and H. Ohno, "Ion-driven permeation and surface recombination coefficient of deuterium for copper", *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 170.
- [65] T. Nagasaki, R. Yamada and H. Ohno, "Recombination coefficients of deuterium on metal surfaces evaluated from ion-driven permeation", *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 258.
- [66] T. Tanabe, "Hydrogen permeation study with atomic hydrogen beam", *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 444.
- [67] T. Nagasaki, R. Yamada and H. Ohno, "Ion-driven permeation and surface recombination coefficient of deuterium for silver", *J. Nucl. Mater.* 195 (1992) 324.
- [68] T. Nagasaki, M. Saidoh, R. Yamada and H. Ohno, "Ion-driven permeation and surface

- recombination coefficient of deuterium for iron", *J. Nucl. Mater.* 202 (1993) 228.
- [69] R. A. Anderl, R. J. Pawelko, M. R. Hankins, G. R. Longhurst and R. A. Neiser, "Hydrogen permeation properties of plasma-sprayed tungsten", *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 1416.
- [70] W. M. Shu and Y. Hayashi, "Coating effect on plasma-driven permeation of hydrogen in iron", *Fusion Eng. Design.* 28 (1995) 131.
- [71] K. Kizu, K. Miyazaki and T. Tanabe, "Hydrogen permeation and diffusion in beryllium", *Fusion Technol.* 28 (1995) 1205.
- [72] W. M. Shu, Y. Hayashi and K. Okuno, "Surface recombination of hydrogen in plasma-driven permeation", *J. Nucl. Mater.* 220-222 (1995) 497.
- [73] G. Federici, D. F. Holland and R. Matera, "Synergistic effects of surface erosion on tritium inventory and permeation in metallic plasma facing armours", *J. Nucl. Mater.* 233-237 (1996) 741.
- [74] V. Bandourko, K. Ohkoshi, K. Yamaguchi and M. Yamawaki, "Reflection, re-emission and permeation of deuterium implanted in Ti-6Al-4V alloy", *J. Nucl. Mater.* 241-243 (1997) 1071.
- [75] P. Wienhold, I. Ali-khan, K. J. Dietz, M. Pronfant and F. Waelbroeck, "Numerical evaluation of hydrogen release from, and volume distribution in first wall materials", *J. Nucl. Mater.* 85/86 (1979) 1001.
- [76] M. J. Baskes "A calculation of the surface recombination rate constant for hydrogen isotopes on metals", *J. Nucl. Mater.* 92 (1980) 318.
- [77] V. M. Sharapov, A. I. Pavlov and A. P. Zakharov, "The permeation of hydrogen from a glow discharge plasma through nickel", *Russian J. Phys. Chem.* 54 (1980) 1652.
- [78] B. L. Doyle, "A simple theory for maximum H inventory and release: A new transport parameter", *J. Nucl. Mater.* 111/112 (1982) 349.
- [79] T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno, "Effect of argon ion sputtering of surface on hydrogen permeation through vanadium, (II)", *J. Nucl. Sci. Technol.* 20 (1983) 752.
- [80] F. Waelbroeck, "Influence of bulk and surface phenomena on the hydrogen permeation through metals", *Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jül-1966* (1984).
- [81] D. K. Brice and B. L. Doyle, "Steady state hydrogen transport in solids exposed to fusion reactor plasmas, Part I: Theory", *J. Nucl. Mater.* 120 (1984) 230.
- [82] B. L. Doyle and D. K. Brice, "Steady state hydrogen transport in solids", *Rad. Effects.* 89 (1985) 21.
- [83] M. Andritschky, H. P. Buchkremer, R. Hecker, H. J. Leyers and D. Stöver, "Mathematical description of measuring results of the tritium and hydrogen permeation through surface oxidized alloys", *Fusion Technol.* 8 (1985) 2306.
- [84] M. A. Pick and K. Sonnenberg, "A model for atomic hydrogen-metal interactions -

- Application to recycling, recombination and permeation", *J. Nucl. Mater.* 131 (1985) 208.
- [85] M. Yamawaki, T. Namba, K. Yamaguchi and T. Kiyoshi, "Surface modification of first wall material due to ion implantation and thermal annealing and its effect on hydrogen permeation behavior", *Nucl. Instr. and Meth. B* 23 (1987) 498.
- [86] D. K. Brice and B. L. Doyle, "Simultaneous gas- and plasma-driven hydrogen transport in solids", *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 2311.
- [87] M. Pick, "The dependence of the hydrogen concentration in metals on the surface impurities", *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987) 297.
- [88] K. Yamaguchi, S. Tanaka and M. Yamawaki, "The modeling of hydrogen transport in metals and its application to the evaluation of hydrogen permeation and inventories", *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 325.
- [89] T. Nagasaki and H. Ohno, "Steady-state hydrogen transport in a metal membrane exposed to hydrogen gas and/or a hydrogen ion beam: reexamination of transport regime and synergistic effects", *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 588.
- [90] A. I. Livshits, M. E. Notkin and A. A. Samartsev, "Physico-chemical origin of superpermeability - Large-scale effects of surface chemistry on "hot" hydrogen permeation and absorption in metals", *J. Nucl. Mater.* 170 (1990) 79.
- [91] A. I. Livshits, I. M. Metter and A. A. Samartsev, "Interaction of a deuterium atomic beam with a palladium membrane," *Sov. Phys. Tech. Phys.* 21 (1976) 848.
- [92] A. I. Livshits, "Superpermeability in the atomic hydrogen-nickel system", *Sov. Tech. Phys. Lett.* 3 (1977) 236.
- [93] A. I. Livshits, M. E. Notkin and S. V. Yakovlev, "Superpermeability of atomic hydrogen in Armco iron," *Sov. Tech. Phys. Lett.* 4 (1978) 192.
- [94] W. T. Shmayda, F. Waelbroeck, J. Winter, P. Wienhold, T. Banno and N. P. Kherani, "Tritium pumping based on asymmetric permeation", *Fusion Technol.* 8 (1985) 2285.
- [95] A. B. Antoniazzi, A. A. Haasz and P. C. Stangeby, "The effect of surface state on the permeation of hydrogen through palladium", *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 2325.
- [96] H. Hackfort, K. Boesche, F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold, "Hydrogen pumping and compression by superpermeation through iron", *J. Nucl. Mater.* 144 (1987) 10.
- [97] M. Yamawaki, K. Yamaguchi, T. Kiyoshi and T. Namba, "Surface segregation of impurities on 304 SS and its effect on ion driven permeation of deuterium", *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987) 309.
- [98] P. L. Andrew and A. A. Haasz, "Effect of surface impurities on the permeation of hydrogen through iron", *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 1807.
- [99] P. L. Andrew and A. A. Haasz, "Effect of thin copper and palladium films on hydrogen permeation through iron", *J. Less-Common Metals* 172-174 (1991) 732.
- [100] A. I. Livshits, M. E. Notkin, A. A. Samartsev and I. P. Grigoriadi, "Large-scale effects of

- H₂O and O₂ on the absorption and permeation in Nb of energetic hydrogen particles", J. Nucl. Mater. 178 (1991) 1.
- [101] 筒井信力 プラズマ基礎工学 内田老鶴圃
- [102] M. Okamoto, T. Yoshida, M. Takizawa, M. Aida, M. Nomura and Y. Fujii, "PDP of hydrogen isotopes in a low temperature plasma", Fusion Technol. 14 (1988) 689.
- [103] Y. Fujii, T. Yoshida, M. Nomura and M. Okamoto, "Measurement of ionic species in a low temperature deuterium plasma", Vacuum. 40 (1990) 453.
- [104] M. Takizawa, K. Kiuchi, H. Ishizuka, M. Okamoto and Y. Fujii, "Estimation of permeation probability in plasma driven permeation", Fusion Eng. Design. 39-40 (1998) 923.
- [105] A. Sieverts, Z. Physik Chem. 60 (1907) 169.
- [106] Gase und Kohlenstoff in Metallen, Eds. E. Fromm and E. Gebhardt (Springer, Berlin, 1976).
- [107] W. M. Robertson, Z. Metallk. 64 (1973) 436.
- [108] 黄燕清, 藤田欽一郎, 内田裕久 金属-水素系状態図 日本金属学会会報 第18巻 第10号 (1979) 694.
- [109] Paul G. Shewmon原著, 笛木和雄, 北澤宏一共訳 固体内の拡散 コロナ社
- [110] 白井宏 応用解析学入門 コロナ社
- [111] 深井有 拡散現象の物理 朝倉書店
- [112] M. Takizawa, K. Kiuchi, M. Okamoto and Y. Fujii, "Surface condition effects on plasma driven permeation", J. Nucl. Mater. 284 (1997) 15.
- [113] N. R. Quick and H. H. Johnson, Metall. Trans. A10 (1979) 67.
- [114] H. G. Nelson and J. E. Stein, NASA Rep. TND-7265 (1972).
- [115] M. R. Louthan Jr., J. A. Donovan and G. R. Gaskey Jr., Nucl. Technol. 26 (1975) 192.
- [116] J. R. Phillips and B. F. Dodge, AIChE J. 14 (1968) 392.
- [117] M. Takizawa, K. Kiuchi, H. Ishizuka, M. Okamoto and Y. Fujii, "Estimation of incident flux rate in PDP experiments by calculating plasma composition", J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1066.
- [118] R. K. Janev, W. D. Langer, K. Evans, Jr. and D. E. Post, Jr., Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987).
- [119] M. Bacal and G. W. Hamilton, "H and D production in plasmas", Phys. Review Lett. 42 (1979) 1538.
- [120] N. Ueda, M. Tanaka, "Computer modeling of boundary plasmas in Tokamaks", J. Nucl. Sci. Technol. 27 (1990) 106.
- [121] J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男 電離気体の原子・分子過程 東京電機大学出版局 (1982).
- [122] K. B. Persson and S. C. Brown, Phys. Rev. 100 (1955) 729.
- [123] J. M. Richardson and R. B. Holt, Phys. Rev. 81 (1951) 153.

- [124] E. Graham IV, D. R. James, W. C. Keever, D. L. Albritton and E. W. McDaniel, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 3477.
- [125] P. Clark Souers, *Hydrogen Properties for Fusion Energy*, (University of California Press, 1986).
- [126] A. von Engel, "Electric plasmas: Their nature and uses", (Taylor and Francis, London, 1983).
- [127] M. Takizawa, K. Kiuchi, Y. Sougawa, T. Endo, M. Okamoto and Y. Fujii, to be published.
- [128] J. R. Morton and D. S. Stark, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 354.
- [129] 深井有 金属内の水素 III 拡散過程 日本金属学会会報 第24巻 第9号 (1985) 707.
- [130] *Fusion Energy*, Robert.A.Gross, Wiley-InterScience
- [131] 遠藤琢哉 東京工業大学大学院理工学研究科修士論文 (1990).
- [132] 寒川泰紀 東京工業大学大学院理工学研究科修士論文 (1991).
- [133] 金 豊 東京工業大学大学院理工学研究科博士論文 (1992).
- [134] 石塚秀敏 東京工業大学大学院理工学研究科修士論文 (1992).
- [135] 國久尚人 東京理科大学理学部物理科卒業論文 (1992).
- [136] 中野久雄 東京工業大学大学院理工学研究科修士論文 (1993).