

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540520

研究課題名（和文） 高気圧体積プラズマの生成と応用

研究課題名（英文） Production and applications of high pressure large volume plasmas

研究代表者

庄司 多津男(Tatsuo Shoji)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50115581

研究成果の概要：

2kW, 2.45GHz のマイクロ波により、セラミック板上に設置した $2/\lambda$ 長のロッドアンテナを利用してプラズマの点火、加熱を行い、 500cm^3 程度の高気圧体積プラズマを生成した。窒素プラズマの分光計測を行い窒素分子の回転温度を求め、ガス温度が $3000-4000$ 度 K に達することが確かめられた。また微粒子の帯電と電場による加速方法を考案し、実験で微粒子が高気圧プラズマに高速で投入され反応させる予備実験にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：高気圧プラズマ、マイクロ波、非平衡熱プラズマ、微粒子、プラズマ応用

1. 研究開始当初の背景

高気圧またはそれ以上の高圧力下でのプラズマ生成としてこれまでアーク放電、溶接、高周波トーチ、マイクロ波加熱プラズマなどが工業的応用に使用されて来た。これらの高気圧プラズマでは電離度は低い中性ガス分子、原子やイオンなどの重い成分が数千度以上の温度をもつことを特色としており、応用として高速プラズマプロセスや難処理物の分解、燃料改質、薄膜合成や新物質合成などの開発に使用されている。ここで用いられているプラズマはいずれも微小空間または面積は大きくても狭いギャップの強電界間

で生成されたプラズマを用いている。プラズマ中での大量の反応を利用したプロセスを行うためにはこれら既存の方法では出来ない、大容量の高気圧プラズマを生成することが重要な要素と考えられ、本研究はこれを解決するものとして計画された。

2. 研究の目的

この研究はプラズマ中での大量の反応を利用したプロセスを行うために大容量の高気圧プラズマをマイクロ波を用いて生成する方法を開発し、その生成の物理機構の解明をガス温度の時間的発展の計測等を基に行い、

さらにこのプラズマを利用したガスや微粒子を用いたプラズマプロセスへの応用の基礎を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

アンテナを用いた大気圧プラズマ生成を採用し、これによってプラズマが生成される条件の解明と、生成したプラズマの光計測を行い、応用上重要なガス温度等の評価とマイクロ波電力、ガス圧等の関係を調べた。また微粒子を高電圧で帯電加速する方法を考案してプラズマ中に打ち込み、プラズマと材料の相互作用を利用した応用研究のための予備実験とした。

4. 研究成果

(1) 高気圧プラズマ生成装置 (図1)

本研究ではプラズマ生成・維持用電源として2.45GHz、最大出力は5kWのマイクロ波源を用いた。マイクロ波出力はTE₁₀モードで短形導波管を使って伝送し、電磁波のローブが反応チャンバー内のプラズマ生成部に効率よ

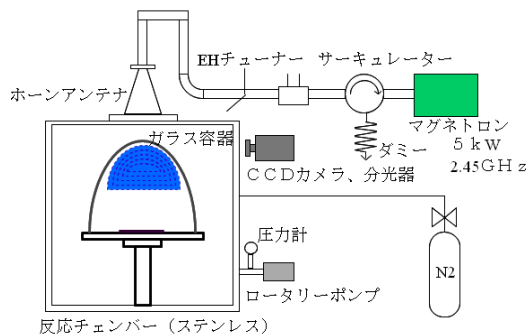


図1 マイクロ波プラズマ生成装置

く照射されるよう計算したホーン状の導波管に広げてチャンバーに接続した。(ホーンのチャンバー開口面積: 170mm×170mm) 反応チャンバーはSUS製で、幅400mm、高さ460mm、奥行き460mmである。

チャンバー内には昇降台が設置されており、上下昇降、回転させることが可能である。この昇降台の上に厚さ10mmのセラミック板を置き、その上にマイクロ波の電場を局所的に大きくして放電破壊させるための棒状アンテナ(グラファイト棒)が設置されている。このアンテナの直径は0.5mm、長さは最大100mmの円柱形をしている。この上にプラズマ閉じ込め用の円錐状パイレックスガラス容器(底面直径140mm、高さ140mm、厚さ3mm)が設置されている。このガラスの形はプラズマ接触部の熱ひずみが出来ただけになって割れることがないように設計された。チャンバーはロータリーポンプで真空にした後ガス(窒素、ヘリウム、アルゴン)を導入した。チャンバーの到達真空圧は0.4Torrである。プラズマの光計測としてCCDカメラと分光器(300~800nm、波長分解能±

0.5nm)を用いた。

(2) プラズマ点火条件

本実験ではコロナ放電(局部破壊放電)を火種とした。コロナ放電は尖った電極(針電極)の周りに不均一な電界が生じることにより起こる持続的な放電であり、針電極として導電性の細長い棒を用いれば、マイクロ波による電場内では容易に放電を起こすことができる。このためにセラミック板上に直径0.5mmのグラファイトアンテナを導波管から出るマイクロ波の電場方向に平行になるように設置し、アンテナ長さとの関係を求めた(図2)。

コロナ放電が発生するマイクロ波電力と

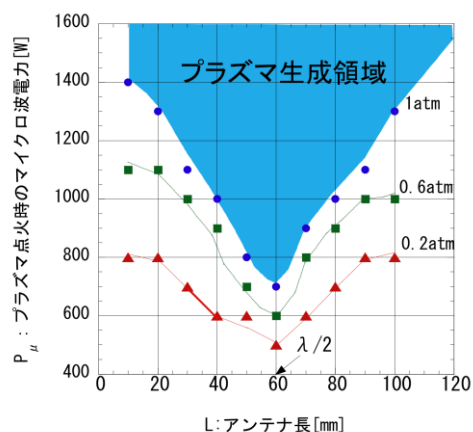


図2 アンテナ長と放電開始マイクロ波電力の関係(窒素)

アンテナ長との関係は簡単な考察から(1)式のように決まると考えられ、おおそ実験結果を説明している。セラミック板上でのマイクロ波の波長を λ 、 V_t をガス種とガス圧力、周波数によって決まる放電破壊電圧とした。

$$P_C \propto \left(\frac{V_t}{\sin \frac{L}{\lambda} \pi} \right)^2 \quad (1)$$

(3) 体積プラズマの生成とマイクロ波電力依存性

従来の大気圧プラズマに比べ、容量の大きな大気圧プラズマの生成を目的としているため、生成されたプラズマ体積とマイクロ波電力、ガス圧等との関係を調べた。以下の実験では窒素ガスを用いた結果を示した。

ガス圧力0.2気圧から1気圧、マイクロ波電力3500Wまでの条件で、プラズマ体積を計測した。生成されたプラズマの画像の一例を図3に示す。このときのマイクロ波電力は3.5kWである。

プラズマ体積の計測は、CCDカメラで撮影したプラズマの発光画像から推定した。



0.6~1気圧
420[cm³]

図3 生成されたマイクロ波プラズマ

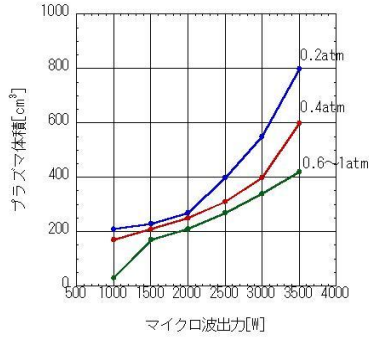


図4 プラズマ体積とマイクロ波電力の関係 (N₂プラズマ)

研究で生成したプラズマはかなり大容量のものとなっている。

(4) プラズマの分光計測

大気圧プラズマの応用上重要なパラメータであるガス温度の計測を行った。窒素ガスを用いて生成したプラズマの分光では主に以下のスペクトルが観測された。(表1、図5)

バンド	波長
セカンドポジティブバンド	356.7[nm]
	385.7[nm]
	414.1[nm]
ファーストポジティブバンド	585.4[nm]
	646.8[nm]

385.7nmのスペクトルを除く2本のセカンドポジティブバンドスペクトルはマイクロ波

表1：窒素プラズマ中の発光スペクトル

電力とともにその強度は著しく増加する。N₂プラズマの各スペクトルはN₂分子の回転、振動励起準位間の遷移を示し、分子の回転、振動温度に依存している[1]。プラズマのスペクトルは準位間の遷移確率と上位励起準位の分子密度に比例し、実験のスペクトルと比較して分子の温度が決定できる。窒素分子のセカンドポジティブバンドにおけるC₃Π_uからB₃Π_g状態への遷移を示す発光スペクトルを観測した。この発光スペクトルを用いて

図4にガス圧以0.2気圧~1気圧でマイクロ波出力を3.5kWまで変化させたときのプラズマ体積の変化を示す。大気圧下ではプラズマ体積はマイクロ波電力3500Wにおいて420[cm³]、球形に換算すると直径90[mm]程度となる。

現在利用されている大気圧プラズマプロセスの一つであるマイクロ波トーチなどではプラズマの直径は10[mm]であるのに比べ、本

図5にガス圧以0.2気圧~1気圧でマイクロ波出力を3.5kWまで変化させたときのプラズマ体積の変化を示す。大気圧下ではプラズマ体積はマイクロ波電力3500Wにおいて420[cm³]、球形に換算すると直径90[mm]程度となる。

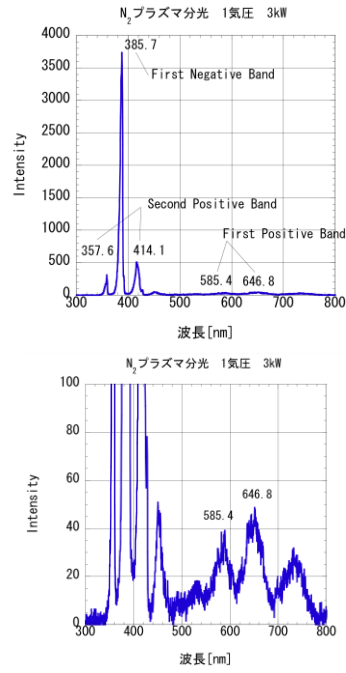


図5 窒素プラズマ中の発光スペクトル

プラズマの回転温度が求められた[2]。回転温度は、大気圧下の衝突の大きいプラズマ中でのガス温度は、分子の振動温度と回転温度はほぼ等しいと考えられたため、回転温度をガスの温度と近似して考えた。以下に、分子気体プラズマの発光分光計測により回転温度T_{rot}を求める方法を示す。一般に、分子の輻射遷移の発光強度は次式で与えられる。

下に、分子気体プラズマの発光分光計測により回転温度T_{rot}を求める方法を示す。一般に、分子の輻射遷移の発光強度は次式で与えられる。

$$I(n',v',J' \rightarrow n'',v'',J'') = hvA(n',v',J' \rightarrow n'',v'',J'')N_{n',v',J'} \quad (2)$$

カッコ内の遷移による輻射においてシングルプライムは遷移の上準位及びダブルプライムは下準位、 n, v, J はそれぞれ電子状態量子数、振動量子数、回転量子数、 A は遷移確率、 $N_{n',v',J'}$ は遷移の上準位状態の数密度である。ここで、回転準位密度分布が回転温度の Boltzmann 分布に従うならば、遷移の上準位状態の数密度は次式のように与えられる。

$$N_{n',v',J'} = N_n \exp\left(\frac{-E_{vib}}{kT_{vib}}\right)(2J'+1)\exp\left(\frac{-E_{rot}}{kT_{rot}}\right) \quad (3)$$

N_n は v や J には依らない定数であり E_{vib} 及び E_{rot} はそれぞれ第 v 振動準位及び第 J 回転準位のエネルギーレベルである。上式中の T_{rot} は分子の回転温度である。

図6に発光スペクトルから窒素分子の回転温度を求める手順の概略を示した。

この方法で求められたガス温度とマイクロ波電力およびガス圧との関係を図7に示す。ガス圧力に対しては1気圧でほぼ一定に近づくがマイクロ波電力に対しては3kWまでではまだ上昇している結果となった。

(5) プラズマへの微粒子導入 (静電加速)

窒素分子のC₃Π_uからB₃Π_g状態への遷移の発光から計測

発光強度式

$$I(n', v', J' \rightarrow n'', v'', J'') = h\nu A(n', v', J' \rightarrow n'', v'', J'') N_{n', v', J'}$$

$$\text{遷移確率: } A(n', v', J' \rightarrow n'', v'', J'') = A_{n', v', J'}^0 \frac{S_{J'}}{6(2J'+1)}$$

S_{J'}: Honl-London Factor J': 上励起準位の回転量子数

$$\text{遷移の数密度: } N_{n', v', J'} = N_{n'', v'', J''} \exp\left(\frac{-E_{n', v', J'}}{kT_{\text{rot}}}\right) (2J'+1) \exp\left(\frac{-E_{n'', v'', J''}}{kT_{\text{rot}}}\right)$$

E_{n', v', J'}, E_{n'', v'', J''}: 第v振動準位及び第J回転準位のエネルギーレベル

T_{rot}, T_{rot}: 振動温度、回転温度



実験により求められたデータより回転温度を求める

図6 窒素プラズマの光スペクトルから窒素分子の回転温度を求める方法

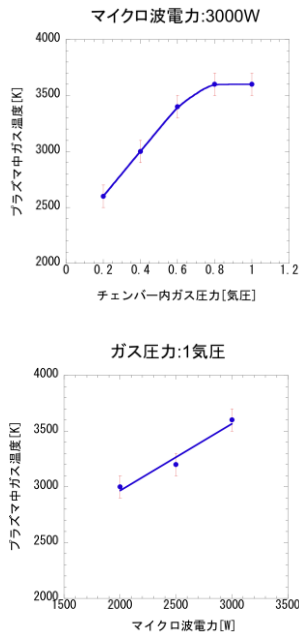


図7 窒素ガス温度とマイクロ波電力、ガス圧力依存性

大気圧プラズマと微粒子等の固体材料との反応は材料改質などの応用への発展にとって重要な要素であると考えられる。高周波大気圧プラズマなどではダストドロップパーなどの振動を利用してプラズマに重力落下させる物や、ガス流を用いてプラズマに導入する方法があるが、導入速度が小さく、正確に変えることが困難、プラズマへ生成そのに擾乱を与える等の欠点がある。ここでDC電圧で微粒子を帯電させ、同時にその電場で加速してプラズマに打ち込む方法を開発した。この静電加速の予備実験のために図8のような装置を制作した。装置は50mmφの平行平板電極を高さ15mmのガラス円筒で挟んだもので、上部電極には微粒子取出し用の2.4mmφの穴が開けられている。電極間には最大20kVのDC電圧が印加される。下部電極上におかれた数十μm径の微粒子は静電場で帯電し、電極間の電場によって加速されて最終的に重力を振り切り、上部

電極に向かって加速される。この時の微粒子の電荷q, 半径a, 電圧V, 電極間隔dとの関は(4)式で表される。絶縁物の場合もこの式

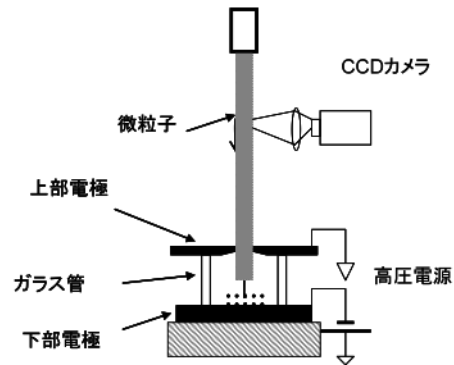


図8 微粒子静電加速、導入装置

に合うかを図8の設定で微粒子の垂直方向の軌道を高速カメラで撮影し、解析してqを求めておおよそ正しいことが分かった。

$$q = 4\pi\epsilon_0\alpha a^2 (V/d) \quad (4)$$

αは形状因子で平面と球体の接触の場合α=1.64と計算される。

このシステムを先のプラズマ生成装置内に持ち込んで外部から電圧を印加して、プラズマ中に微粒子を打ち込んだ。実験は印加電圧5~20kVで直径約70μmのセラミック微粒子を使用した。加速上部電極とプラズマとの距離は7~10cmとした。マイクロ波の電場が加速



図9 プラズマ中に静電加速で下から打ち込まれたセラミック微粒子が蒸発する写真

電極に集中しないように工夫して行った。予備的な実験の段階であるが、プラズマ中にセラミック微粒子が打ち込まれ、蒸発して酸素分子、原子のスペクトルの発光を観測した。図9に打ち込まれた微粒子が蒸発する瞬間の写真を示す。

(6)まとめ

工業用に広く利用されている2.45GHzのマイクロ波を用いて従来のものと比べて大容量の大気圧プラズマ生成法の開発を行った。プラズマの容量、ガス温度のマイクロ波電力、ガス圧などに対する依存性を明らかにし、この方法の有効性が確かめられた。この方法ではプラズマの持続時間は冷却していないガラス容器を使用しているために数分であるが、冷却ガスを流した二重ガラス容器やマイクロ波の波長よりも大きな冷却した金属容器などを用いて定常化を計ることは今後の

課題である。また微粒子材料との反応の応用のための静電加速を利用した微粒子の導入の新しい方式も確かめられた。

参考文献

- [1] K.P.Huger and G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)
- [2] H.Akatsuka J.A.Phys 101 023307 (2007)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

① 庄司多津男、峯田彬浩
高気圧マイクロ波プラズマ生成過程の圧力依存性、
プラズマ核融合学会、
2007年11月12日、
姫路大学

② 庄司多津男、節原 裕一
大容量マイクロ波大気圧プラズマの生成
大阪大学接合科学研究所研究会
2008年10月30日
大阪大学接合科学研究所

6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄司 多津男 (TATSUO SHOJI)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50115581

(2) 研究分担者

津島 晴 (AKIRA TSUSHIMA)
横浜国立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10391260

山崎 耕造 (KOZO YAZAKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50115648