

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14968

研究課題名（和文）中気圧プラズマによる化学処理性能大幅向上に向けた、ラジカル生成・反応機構の解明

研究課題名（英文）Investigation of radical production and reaction mechanism for improvement of chemical reactivity using sub-atmospheric pressure plasma

研究代表者

中川 雄介（Nakagawa, Yusuke）

東京都立大学・システムデザイン研究科・助教

研究者番号：80805391

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：0.1気圧～0.9気圧の中気圧プラズマを用いて、大気圧プラズマの利点である処理対象の多様性を確保したまま、ラジカルフラックスの向上と均一処理の実現を図る。中気圧プラズマの形状をICCDカメラで観測するとともに、還元系ラジカルであるN原子と酸化系ラジカルであるO原子について、中気圧プラズマにおける挙動をレーザー分光法で測定した。

測定の結果、0.5気圧以下への減圧で比較的均一なプラズマが形成された。またN原子、O原子のいずれも、大気圧から中気圧への減圧でラジカル生成量を維持したまま、寿命が延長することが分かった。N原子およびO原子のフラックスは、0.3気圧で大気圧の1.6倍および3.5倍になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧プラズマを用いた化学反応は生体治療や液中粒子合成、大面積表面処理等に有効であるが、化学反応を司るラジカルの寿命が短いため、無効消費が多いという欠点がある。本研究では大気圧からわずかに減圧した中気圧プラズマを利用することで、ラジカルの生成量を大気圧と同程度以上に維持したまま、ラジカルの寿命を延長し無効消費を抑制できることを科学的に証明した。これにより大気圧プラズマで期待されている様々な適用分野において、プラズマ化学反応の効率が向上し実用化に大きく貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Using a mid-pressure plasma, which is a plasma in 0.1-0.9 atm, we aimed to improve the radical flux and achieve uniform treatment while maintaining the diversity of the treatment target. The shape of the mid-pressure plasma was observed with an ICCD camera, and the behavior of atomic nitrogen as a reducing radical and atomic oxygen as an oxidizing radical was measured with laser spectroscopy in the mid-pressure plasma.

The results exhibited that a homogeneous plasma was formed when the pressure was reduced to 0.5 atm or lower. The fluxes of atomic nitrogen and atomic oxygen were 1.6 and 3.5 times higher at 0.3 atm than those at atmospheric pressure, respectively.

研究分野：放電プラズマ工学

キーワード：中気圧プラズマ ラジカル レーザー分光

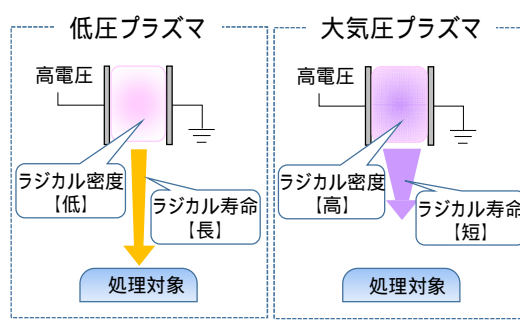
1. 研究開始当初の背景

プラズマが有する高い化学反応性を利用した選択的酸化・還元処理(化学処理)は、半導体の製造・加工に留まらず、生体活性化を始めとした農業・医療等の新たな分野への応用が期待されている。従来のプラズマ化学処理は、プラズマ生成の容易さや制御性の観点から、1 kPa 以下の低圧で行われてきた。しかし高真空を必要とする低圧プラズマ処理では処理対象が限定され、低圧に耐えられない生体への適用が不可能である。

一方、近年の研究で、大気圧下の放電で生じる非熱平衡プラズマにより、化学処理において重要な役割を果たす化学活性種(ラジカル)を高密度で生成できることが分かってきた。大気圧プラズマは真空装置を必要としないため、従来不可能だった生体への適用や、チャンバに格納できない対象への大面積高速処理が可能である。しかし大気圧プラズマでは、高いラジカル密度を得られる一方で、ラジカルと気相粒子との衝突頻度が高く失活しやすいため、ラジカル寿命が短いという欠点がある。また大気圧下では局所的なプラズマになるため、均一な化学処理が困難である。

2. 研究の目的

プラズマ化学処理が対象に化学反応を施すものである以上、対象に作用するラジカル量、即ちラジカルフラックスの極大化と、空間的均一処理の両立という学術的な「問い」を解決する必要がある。申請者はラジカルフラックスの観点で検討を進めた結果、ラジカルが低密度・長寿命である低圧と、高密度・長寿命である大気圧との中間圧力で、ラジカル密度と寿命がバランスする最適条件があると推測するに至った(図1)。この圧力範囲 10 kPa ~ 90 kPa (0.1 ~ 0.9 気圧)を以降中気圧と称する。これまで中気圧領域におけるプラズマの挙動、特にラジカルの密度と寿命の定量的評価を行った先行例は極めて少なく、中気圧プラズマにおけるラジカル生成・反応機構は解明されていない。そこで本研究では、中気圧領域におけるプラズマの発生機構およびラジカル生成・反応機構の解明を目的として、分光法による in-situ 計測を駆使して、中気圧プラズマの発生特性及びラジカルの密度と寿命を定量的に解析した。



中間圧力に最適条件があると推定

図1. プラズマ処理におけるラジカル

3. 研究の方法

本研究では、中気圧プラズマによる化学処理性能向上に向けた学理構築のため、

(a) 中気圧における均一プラズマ発生機構

(b) 中気圧プラズマのラジカル生成・反応過程

を解析した。対象は中気圧領域におけるパルス放電プラズマとし、圧力及びガス組成をパラメータとして解析を行った。誘電体バリア放電により、ラジカル生成に適した非熱平衡プラズマを発生させた。

(a)では、高速応答高感度 ICCD カメラを用いて、パルス放電におけるプラズマ空間分布の時間発展を 2 μm, 5 ns の分解能で観測することで、中気圧プラズマの空間的特徴を解析した。

(b)では、中気圧プラズマ反応場におけるラジカル密度及び温度の時間変化をレーザ分光により直接計測し、ラジカルフラックスを定量的に評価することで、ラジカル生成・反応過程を解析した。ラジカルはプラズマ中で生成され、プラズマ消失後に化学反応で減衰するが、電気的中性かつ寿命が 1 ms より短いため、プローブでの測定は困難である。そこで本研究では、パルスレーザを用いたレーザ誘起蛍光法(LIF)により N 原子および O 原子の密度を計測した。パルス放電によるプラズマ生成とレーザ計測との間に遅延時間を設け、遅延時間を μs 単位で変化させて LIF 計測を行い、ラジカル密度の時間変化を観測した(図3)。

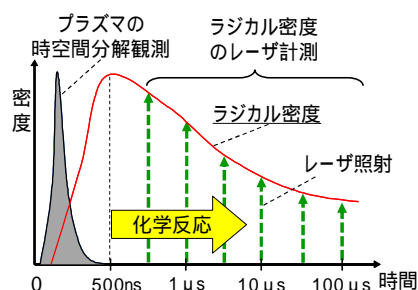


図3. ラジカル密度の時間変化計

4. 研究成果

4-1. 純窒素中気圧プラズマの解析

窒素プラズマは N 原子による物質の還元処理に用いられる。純窒素の中気圧プラズマを対象として、プラズマ形状の観測および N 原子の計測を行った。実験系概略を図4に示す。高圧針電極(軸径 0.5 mm)と接地球電極(直径 20 mm)を対向して配置し、球電極には厚さ 0.5 mm のホウケイ酸ガラス半球を被せた。電極間隔は 3 mm とし、針電極にパルス高電圧を印加してパルスバリ

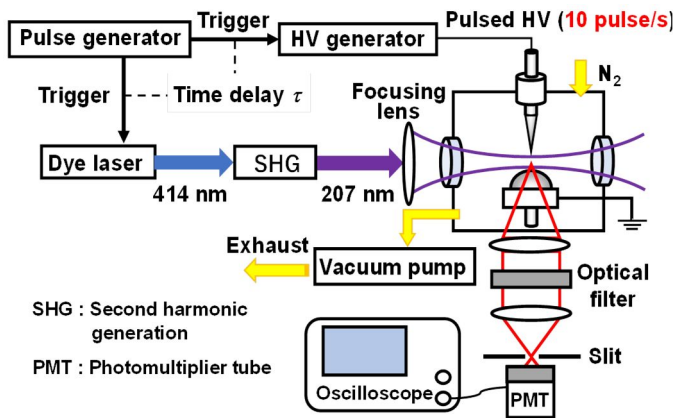


図 4. 窒素プラズマ計測の実験系概略

ア放電を発生させ、放電の観測と N 原子計測を実施した。

放電発光を CCD カメラで観測した結果を図 5 に示す。図から、大気圧近傍(0.9 気圧=90 kPa)では複数の筋状(ストリーマ)のプラズマ形状であるのに対し、0.3 気圧(30 kPa)まで減圧するとプラズマが 1 本の柱状になることが分かる。プラズマ形状は、0.5 気圧あたりで変化した。このことから、大気圧から中気圧への減圧によりプラズマの局所的集中が解消され、より均一処理に適した形状になることが分かった。この変化は、原料ガス中の微量酸素の光電離が影響していると予想される。

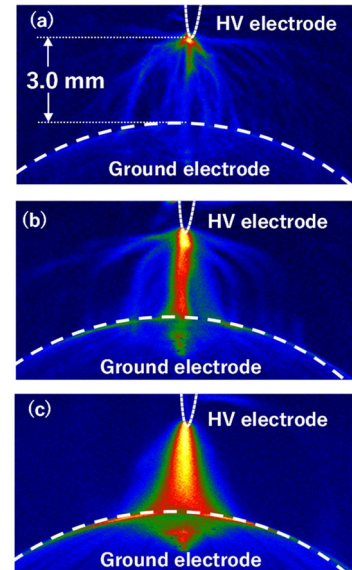


図 5. 中気圧 N₂ プラズマの形状 (a)90 kPa, (b)50 kPa, (c)30 kPa

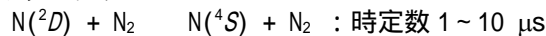
還元系ラジカルである基底 N 原子(2p³ 4S)の密度を二光子励起レーザー誘起蛍光法(TALIF)で測定した。針電極近傍(針から鉛直下方 0.5 mm)における N 原子密度の時間変化を図 6 に示す。ここで図 6 中の密度は観測領域(0.5×6.25×0.01 mm³)内の N 原子数を表している。また、各圧力において N 原子は極大値を持つことから、放電直後(1 μs)および極大値の N 原子密度を圧力に対してプロットしたものが図 7 である。図 6, 7 から、

- i) N 原子の極大値は圧力に依存しない
- ii) 放電後の N 原子の増加の時定数は、減圧するほど長くなる
- iii) N 原子の極大後の半減期は、減圧するほど長くなる
- iv) 放電直後の N 原子密度は圧力に対してほぼ線形に増加する

ことが分かる。先行研究[P. Dvorák *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28**, 125004 (2019)]で 27 kPa 以下の中気圧窒素プラズマで極大 N 原子密度が圧力に比例することが報告されており、本結果を考慮すると極大 N 原子密度はおよそ 30 kPa で飽和するという重要な結果が得られた。また上記の結果から、放電直後の N 原子は主に N₂ の電子衝突解離で生成されるが、放電終了後の N 原子増加は励起窒素種による N 原子生成反応が影響している可能性が示唆される。放電後の N 原子生成に寄与する反応の時定数を検討した結果、準安定励起窒素原子 N(2D)および N(2P)が関与している可能性が高いと分かった。特に、基底 N 原子による N(2P)のクエンチ



と窒素分子による N(2D)のクエンチ



により、N(2P)から段階的に N(4S)が生成される可能性があることが判明した。

針電極近傍の N 原子密度の時間積分により、針電極近傍の N 原子フラックスを計算すると、90 kPa から 30 kPa への減圧で N 原子フラックスが 1.6 倍に増加しており、中気圧プラズマにより N 原子フラックスが増加することが実験的に示された。

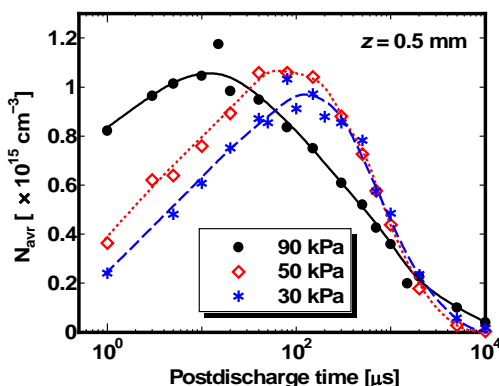


図 6. N 原子密度の時間変化

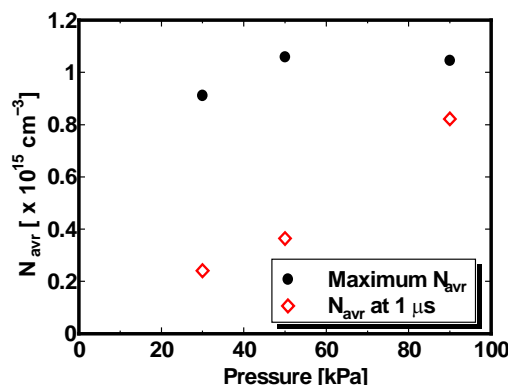


図 7. N 原子密度の圧力依存性

4-2. 純酸素中気圧プラズマの解析

酸素プラズマは物質の酸化に利用されており、酸化力の高い粒子として O 原子やオゾンを生成する。特に短寿命かつ酸化力が高いラジカルである O 原子を対象として、純酸素を原料ガスとした場合の中気圧プラズマの解析を行った。実験系は 4-1 節で中気圧 N₂ プラズマの解析に用いたもの(図 4)と同様のため省略する。図 4 との違いは、レーザーの波長(226 nm)、蛍光観測用フィルタの透過波長帯(840 nm±6 nm)、原料ガス(O₂, 純度 99.6%以上)である。高圧電極、接地電極、誘電体バリアはそれぞれ 4-1 節と同じものを使用し、放電ギャップ長は 1.1 mm とした。

ICCD カメラで観測した放電発光写真を図 8 に示す。70 kPa ではストリーマが誘電体半球まで伸びているのに対し、30 kPa では針電極近傍に円錐状のプラズマが生成されていることが分かる。大気圧から減圧していくと、ストリーマから円錐状へのプラズマ形状の変化は 50 kPa 付近を境にして起こった。50 kPa 以上ではストリーマ状、50 kPa 以下では比較的均一なプラズマ形状という特徴は 4-1 の中気圧 N₂ プラズマと同様であった。

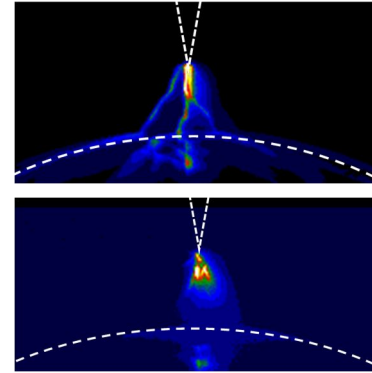


図 8. 中気圧 O₂ プラズマの形状 (上) 70 kPa. (下) 30 kPa

中気圧 O₂ プラズマにおける O 原子密度の時空間分布を TALIF により計測した。誘電体近傍における O 原子密度の時間変化を図 9 に示す。また、50 kPa における O 原子密度の 1 次元分布を図 10 に示す。ここで、図 9, 10 の O 原子密度は観測領域(0.5×6.25×0.01 mm³)内の O 原子数を表しており、図 10 の横軸は針電極から計測位置までの鉛直方向距離である。図 9 から N₂ プラズマ中の N 原子とは異なり、O 原子は放電終了後に増加せず単調減少していること、および図 10 から、誘電体バリア近傍で O 原子密度が劇的に増えていることが分かる。O 原子が放電後に単調減少していることから、O 原子は電子衝突解離により生成されていると言える。

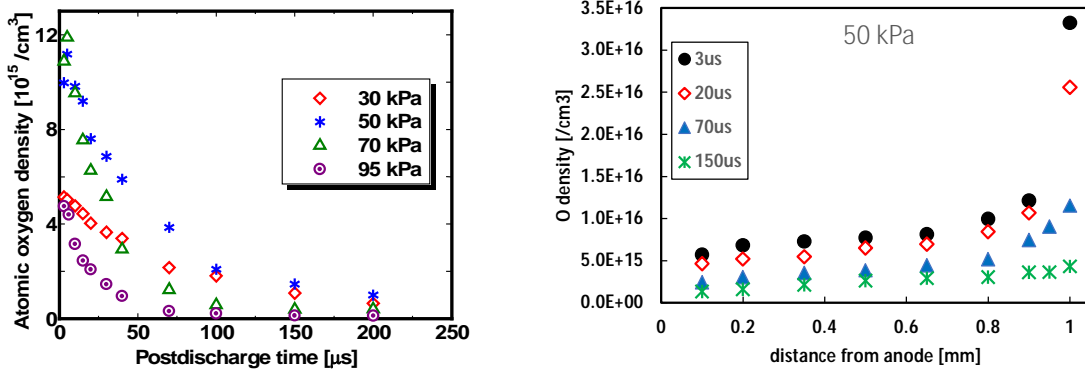


図 9. 誘電体近傍における O 原子の時間変化 図 10. 50 kPa における O 原子の 1 次元分布

針電極および誘電体バリア近傍における O 原子密度の時間変化を TALIF で計測した結果から、最大 O 原子密度と O 原子半減期の圧力依存性をプロットしたものを図 11 に示す。図 11 から、20~95 kPa の圧力範囲において、

- i) 減圧しても大気圧(95 kPa)と同等以上の O 原子を生成できる
- ii) 減圧するほど O 原子の寿命(半減期)は長くなる
- iii) どの圧力においても、誘電体バリア近傍で顕著に O 原子が生成されていることが分かる。これは中気圧プラズマでは O 原子生成量を損なうことなく O 原子の寿命を延長できることを示している。

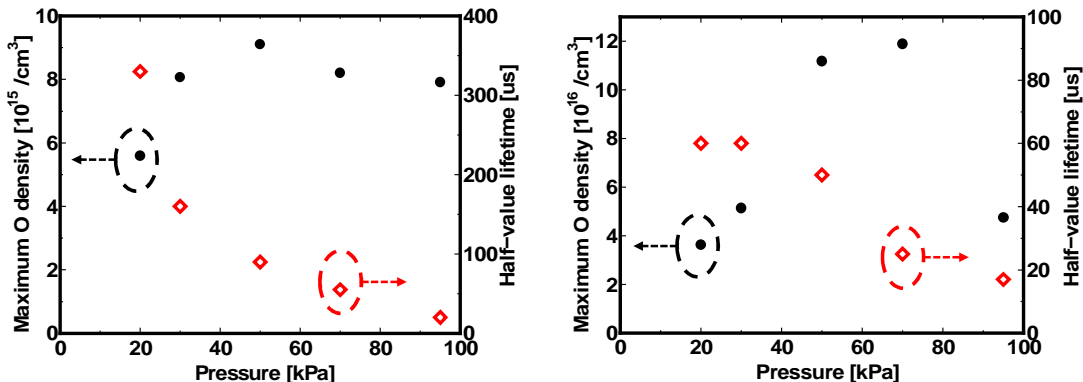


図 11. 最大 O 原子密度および O 原子半減期の圧力依存性(左: 針電極近傍、右: 誘電体近傍)

0 原子密度の時間積分から誘電体近傍の 0 原子フラックスを計算すると、図 12 のようになった。図 12 から、0 原子フラックスは 50 kPa で極大になり、その値は大気圧の 5 倍であると分かる。即ち、中気圧プラズマを用いることで大気圧の 5 倍の酸化性能を得られることが実験的に示された。

誘電体近傍での顕著な 0 原子生成の要因を調べるため、電圧パルス幅を変えて 0 原子の空間分布を測定した。電圧パルス幅は 300 ns と 35 ns の 2 通りとした。50 kPa, 電圧パルス幅 35 ns の短パルス放電における 0 原子密度の空間分布を図 13 に示す。図 10, 13 より、パルス幅 300 ns の長パルス放電では誘電体近傍での顕著な 0 原子生成が見られた一方、パルス幅 35 ns の短パルス放電では針近傍から誘電体近傍まで同程度の 0 原子密度だった。この結果から、誘電体近傍での顕著な 0 原子生成は、長パルス電圧による誘電体表面での沿面放電面積の増加が影響している可能性がある。これを検証するためには、0 原子の 2 次元分布の取得が必要と考える。

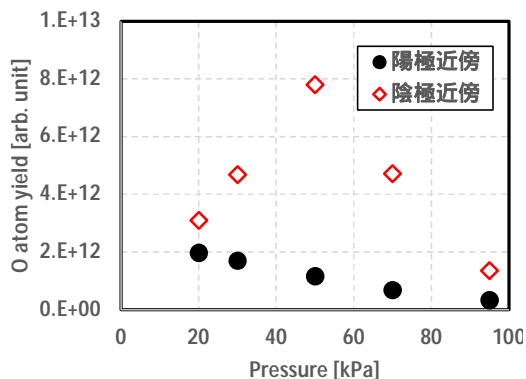


図 12. 0 原子フラックスの圧力依存性

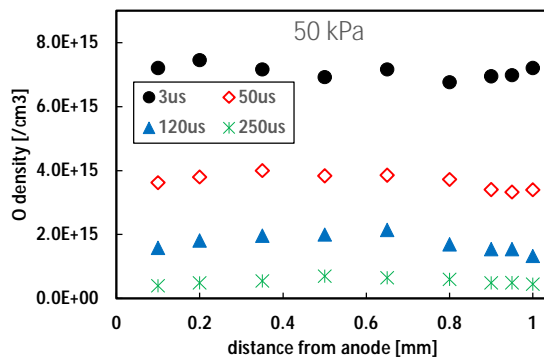


図 13. 短パルス放電における 0 原子分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yusuke Nakagawa, Takuya Kawakita, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo	4. 巻 53
2. 論文標題 Simultaneous measurement of local densities of atomic oxygen and ozone in pure oxygen pulsed barrier discharge under atmospheric pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 135201 ~ 135201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab642b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakagawa Yusuke, Yoshii Tatsuki, Tochikubo Fumiyoshi	4. 巻 131
2. 論文標題 Time evolution of atomic nitrogen density in pure-nitrogen-pulsed barrier discharge at sub-atmospheric pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 113304 ~ 113304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0079156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakagawa Yusuke, Nagao Keisuke, Tochikubo Fumiyoshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Interaction between negative corona discharge and droplet emission from liquid Taylor cone	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 305201 ~ 305201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/abf9e9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 大柿慈温, 中川雄介, 朽久保文嘉
2. 発表標題 準大気圧酸素放電における酸素原子密度に対する放電パルス幅の影響
3. 学会等名 第23回 静電気学会春期講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川雄介, 川北拓弥, 朽久保文嘉
2. 発表標題 大気圧純酸素バリア放電下の酸素原子およびオゾンの挙動に及ぼす放電形態の影響
3. 学会等名 日本オゾン協会 第30回年次研究講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, Y. Iwata, F. Tochikubo
2. 発表標題 Behavior of Atomic Oxygen in Pulsed Barrier Discharge in Sub-atmospheric Pressure Oxygen
3. 学会等名 74th Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川雄介, 岩田優太, 朽久保文嘉
2. 発表標題 準大気圧酸素放電における酸素原子の密度・寿命の圧力依存性
3. 学会等名 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川雄介, 岩田優太, 朽久保文嘉
2. 発表標題 二光子励起レーザー誘起蛍光法を用いた準大気圧酸素放電における酸素原子の挙動観測
3. 学会等名 令和3年度 電気学会 基礎・材料共通部門大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩田優太, 中川雄介, 朽久保文嘉
2. 発表標題 準大気圧純酸素バリア放電における酸素原子密度のTALIF計測
3. 学会等名 令和3年度 電気学会 全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuki Yoshii, Yusuke Nakagawa, Satoshi Uchida and Fumiyoshi Tochikubo
2. 発表標題 The TALIF measurement of the atomic nitrogen density in sub-atmospheric pressure N ₂ -Ar barrier discharge
3. 学会等名 38th Symposium on Plasma Processing
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, T. Kawakita, S. Uchida, and F. Tochikubo
2. 発表標題 Spatio-temporal distribution of atomic oxygen and ozone under pin-to-sphere oxygen discharge
3. 学会等名 73rd Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉井樹, 中川雄介, 内田諭, 朽久保文嘉
2. 発表標題 中気圧N ₂ -Arバリア放電における窒素原子密度のTALIF計測
3. 学会等名 第44回 静電気学会 全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川雄介, 川北拓弥, 内田諭, 朽久保文嘉
2. 発表標題 大気圧純酸素パルスバリア放電におけるO原子及びオゾンの挙動の電界強度依存性
3. 学会等名 第44回 静電気学会 全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川雄介, 川北拓弥, 内田諭, 朽久保文嘉
2. 発表標題 極短ギャップ純酸素放電における酸素原子とオゾンの同時密度計測
3. 学会等名 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川雄介, 吉井樹, 内田諭, 朽久保文嘉
2. 発表標題 中気圧プラズマにおける窒素原子密度のレーザー分光計測
3. 学会等名 電気学会 放電・プラズマ・パルスパワー研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, T. Yoshii, S. Uchida, F. Tochikubo
2. 発表標題 TALIF Spectroscopy of Atomic Nitrogen in Medium Pressure Pulsed Discharge
3. 学会等名 The 10th anniversary of International Workshop on Microplasmas (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川雄介, 川北拓弥, 内田諭, 朽久保文嘉
2. 発表標題 純酸素放電下のO原子密度計測におけるオゾン干渉の分離
3. 学会等名 第28回オゾン協会年次研究講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, T. Yoshii, S. Uchida, F. Tochikubo
2. 発表標題 Effective generation of atomic nitrogen radicals in dielectric barrier discharge at medium pressure
3. 学会等名 34th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kawakita, Y. Nakagawa, S. Uchida, F. Tochikubo
2. 発表標題 TALIF spectroscopy of atomic oxygen density in extremely narrow gapped oxygen discharge
3. 学会等名 34th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川北拓弥, 中川雄介, 内田諭, 朽久保文嘉
2. 発表標題 純酸素パルスバリア放電下における酸素原子及びオゾン密度の同時レーザー計測
3. 学会等名 第43回静電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, T. Kawakita, S. Uchida, and F. Tochikubo
2. 発表標題 Simultaneous Measurement of Local Densities of Atomic Oxygen and Ozone in Pure Oxygen discharge
3. 学会等名 72nd Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, T. Yoshii, S. Uchida, and F. Tochikubo
2. 発表標題 Behavior of Atomic Nitrogen in Medium Pressure Short-gapped Discharge
3. 学会等名 72nd Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nakagawa, T. Kawakita, S. Uchida, and F. Tochikubo
2. 発表標題 Compensation of Ozone Interference in the TALIF Measurement of Atomic Oxygen under Short-gapped Pure Oxygen Discharge
3. 学会等名 7th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Applications (EAPETEA-7) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------