

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25600121

研究課題名(和文) レーザートムソン散乱分光法による液中プラズマ中の電子エネルギー分布計測

研究課題名(英文) Measurement of electron energy distribution function in liquid plasma with laser Thomson scattering

研究代表者

堀 勝 (HORI, Masaru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80242824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：液中プラズマは、環境、医療・バイオなど様々な分野にて注目されている。この液中プラズマの基礎放電過程を解明するため、レーザートムソン散乱分光法の応用を試みた。まずプラズマによるガス加熱機構を明らかにするために、AC高電圧を用いたパルス状の水中プラズマにレーザー光を入射して得られるラマン散乱スペクトルからガス温度を求めた結果、プラズマON時間に約690 Kまで加熱され、OFF時に室温まで低下することがわかった。また、AC励起エタノール液中プラズマでの電子密度・温度計測を試みたが、プラズマ光や液滴で生じるレイリー散乱などの影響が強く、更なる計測精度の向上が必要であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Liquid plasma has been attracted in many kinds of application areas such as environmental and bio-medical fields. In this study, laser Thomson scattering method was applied to clarify a mechanism of the liquid plasma discharge. Firstly, in order to investigate heating mechanism of gas molecular in the plasma, Raman scattering due to ambient air in an AC power excited liquid plasma was measured by the laser scattering measurement system. From the Raman scattering spectra, the gas temperature was obtained. The gas temperature at the time of discharge was estimated around 690 K. On the other hand, we tried to measure the electron density and temperature in an AC excited ethanol liquid plasma with a laser Thomson scattering measurement system. However, the intensities of plasma emission and Rayleigh scattering by drop of ethanol were higher than that of Thomson scattering. Therefore, it is considered that the system need to be improved to realize the measurement with higher S/N ratio.

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：応用物理・プラズマエレクトロニクス

キーワード：液中プラズマ レーザー計測 散乱光計測 プラズマ加工

1. 研究開始当初の背景

反応性プラズマを用いた微細加工技術は ULSI デバイスのみならず、液晶ディスプレイ、太陽電池パネルなど様々な分野に応用されている。近年では、大気圧雰囲気下で非平衡プラズマを生成する技術が開発され、電子・機械部品、医療・バイオ、繊維、環境など多岐にわたる分野にて、その応用技術が研究開発されている。

近年、新領域の材料合成・加工を実現する反応場として、液中プラズマが注目を集めている。この液中でのプラズマ放電は、大気圧ガス中と比較し、溶液を気化しながら放電が進展するため、従来の気体放電とは異なる現象を示す。この溶液中での放電プラズマが発生する際には、溶液がプラズマ化する過程において、30,000 気圧もの衝撃波を発生すると共に、その放電先端での電界は 100kV のパルスパワーで生成される場合には数百 kV/cm に達すると考えられている。このような特殊な反応場においては、生成されるラジカルや電子の振舞いは、従来の気体プラズマとはまったく異なる物理・化学現象のもとに左右される。さらに液中プラズマは、非平衡ガスプラズマよりも、3 桁以上の高密度条件を実現できる可能性を秘めており、超高速材料合成・加工が期待でき、カーボン系ナノ材料や金属ナノ微粒子など様々な材料合成技術への応用研究がなされている。

我々のグループにおいても、溶液中にてプラズマを生成することに成功し、近年注目を集めるナノグラフェン合成をはじめとして、医療バイオ応用などの研究を進めている。このように様々な水溶液を液中プラズマに用いることで、液中という新たなプラズマ反応場で様々なこれまでになかった新規材料の合成技術や材料処理が可能である。さらに、従来の気体放電では、処理部材に熱的なダメージを与えることが問題であり、適用範囲が極めて限られていたが、液中プラズマでは液中で処理することから、ポリマーやバイオ材料などの熱的に非常に脆弱な物質に対しても応用できる。しかし、上記に示すように特異な性質を持ち、次世代の高速材料プロセスとして有望な液中プラズマの生成・維持に影響する電子の定量的な挙動に関する詳細な知見はなく、その解明が求められている。

2. 研究の目的

本研究においては、電子によるレーザー光の弾性衝突現象を利用したレーザートムソン散乱分光計測法を液中プラズマ計測に応用し、液中プラズマの生成・維持に関わる電子の振舞いと併に、ガス温度を時空間的に調査し、放電開始から消滅に至るまでの放電基礎過程を詳細に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、まず液中プラズマの計測を実

現するためのレーザートムソン散乱分光計測システムの構築を行った。図 1 に構築したレーザートムソン散乱分光計測システムの概略を示す。このシステムは、トムソン散乱計測において妨害光となるレーザー光のレイリー散乱光を高効率に除去するため、3 枚の回折格子、空間フィルタ、高速ゲート付き ICCD カメラからなるマルチチャンネルトリプルグレーティング分光器と、高出力パルス YAG レーザー (波長 532nm) で構成される。また、図 2 に示すようにレーザー光入射対向窓、散乱光計測窓を備えた液中プラズマ計測用容器を新たに作成した。この作成した容器内に挿入する液中プラズマ源は、気相中、液相中にそれぞれ配置されたプラズマ生成対向電極を有しており、この対向電極間に商用周波数の交流 100V をネオントランスにより昇圧した高電圧を印加することでプラズマを生成することが可能である。今回は、この液中プラズマ放電用の交流電圧をトリガとして、レーザー光パルスとマルチチャンネルトリプルグレーティング分光器の検出器である ICCD カメラのゲートオープンタイミングを制御した。今回は、まず(1) 構築したシステムを用いたミリメートルギャップ大気圧プラズマの電子密度・温度計測を実施し、構築したシステムの確認を行ったのちに、(2)AC 励起水中プラズマにおけるガス温度計測、(3)AC 励起エタノール液中プラズマにおける電子密度・温度計測を試みた。

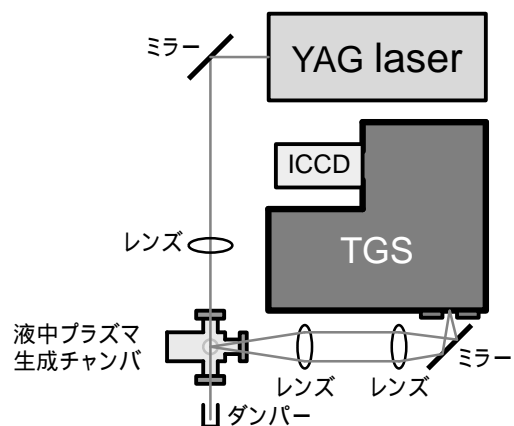


図 1 構築したレーザートムソン散乱分光計測システム

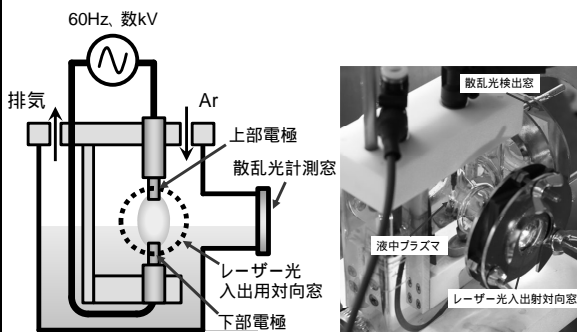


図 2 液中プラズマと計測用容器

4. 研究成果

(1)構築したシステムを用いたミリメートルギャップ大気圧プラズマの電子密度・温度計測

今回、液中プラズマのレーザートムソン散乱計測を実施する前に、まずは図2に示すプラズマ装置において、液体を導入しない状態での大気圧プラズマの電子密度・温度の計測を行った。この計測においては、プラズマ生成用対向電極間の距離を2 mmとし、容器内にアルゴンガスを2 slmの流量で導入した環境において、対向電極間に10 kVのパルス高電圧(周波数30 Hz、デューティ0.1%)を印加することで、大気圧プラズマを生成した。この大気圧プラズマの計測結果を図3(a)-(c)に示す。図3(a)は、プラズマ放電時にレーザー光を入射した時のスペクトル、図3(b)は、プラズマの発光スペクトル、図3(c)は、レーザー光のみでのスペクトルである。図3(c)において、若干のレイリー散乱光が観測されているが、図3(a)と(b)を比較すると、図3(a)の波長532 nm付近にトムソン散乱と思われるスペクトルを確認できた。

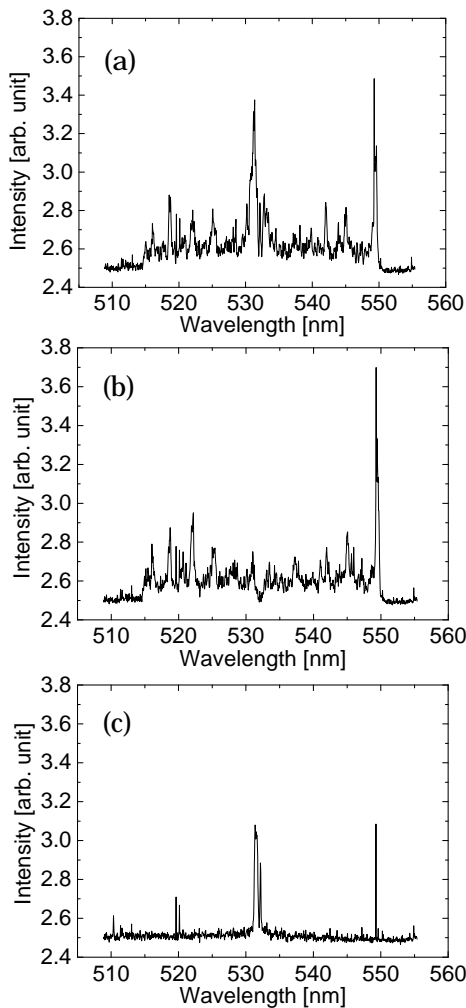


図3 ミリメートルギャップ大気圧プラズマのレーザートムソン散乱分光計測結果、(a):プラズマON+レーザーON、(b):プラズマON+レーザーOFF、(c):プラズマOFF+レーザーON

そこで、図3(a)に示すプラズマON+レーザーONのスペクトルから、図3(b)および(c)を差し引き、トムソン散乱光のみのスペクトルを求めた。その結果を図4に示す。得られたスペクトルに対して、電子密度・温度をパラメータとしてフィッティングを行った結果、電子密度: $4.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度:1.01 eV程度であることが分かった。この結果より、本研究で構築したシステムはプラズマ内部の電子密度・温度が問題なく計測できることを確認できた。

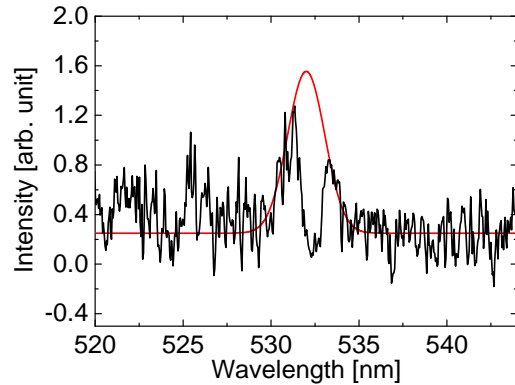


図4 図3(a)-(c)から求められたトムソン散乱光スペクトル

(2)AC 励起水中プラズマにおけるガス温度計測

次に、図2に示す容器内に下部電極が水没する程度まで水を入れ、商用周波数の高電圧を印加することで生成される水中プラズマの計測を行った。商用周波数を用いて生成されるACプラズマにおいても、120 Hz間隔でパルス状のプラズマが生成されることは、これまでの発光分光などの分光計測で確認されている。図5には、大気ガスの巻き込みがある状況での、120 Hz間隔におけるプラズマONとOFF時に計測されたラマン散乱光スペクトルと理論計算で得られたラマン散乱光スペクトルである。プラズマON、OFF時それぞれにおいて、大気ガスによるラマン散乱光が確認できたが、プラズマOFF時に比べ、プラズマON時において散乱光強度の減少や、スペクトルの広がりが確認された。実験で得られたスペクトルを、ガス温度をパラメータとしてフィッティングした結果、プラズマOFF時の温度は約300 K(室温)であるのに対し、プラズマON時は、約690 Kであった。これはプラズマON時にプラズマによってガス分子が加熱されていることを示す結果である。また、このガス加熱の影響によってプラズマ雰囲気中のガス密度が減少することによって、大気ガスのラマン散乱光の強度が減少したものと考えられる。今後、空間的な温度分布や放電開始後のガス加熱機構に向けた研究を継続して行っていく予定にしている。

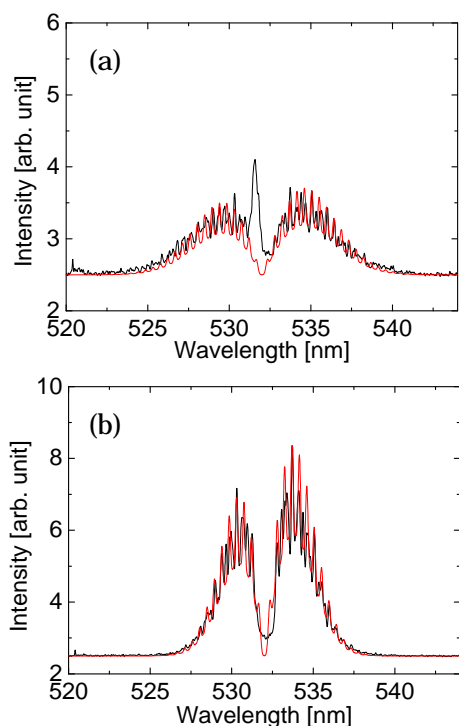


図5 液中ACプラズマで計測されたラマン散乱光スペクトル、(a):プラズマ ON 時間でのスペクトル、(b):プラズマ OFF 時間でのスペクトル

(3) AC 励起エタノール液中プラズマにおける電子密度・温度計測

(2)と同様に条件化において、溶液をエタノールに変更し、プラズマ内の電子密度・温度の計測を試みた。図6には、プラズマ放電時にレーザー光を入射した時に取得できたスペクトルを示す。図6からも分かるようにプラズマ生成時に生じる液滴の影響でレイリー散乱の影響が極めて強く出ている。また、プラズマからの発光の影響が極めて強く、トムソン散乱光のスペクトルを正確に得ることができなかった。プラズマの生成条件によっては、トムソンと思われるシグナルも得られたが、S/N 比が極めて悪く正確な電子密度・温度の値を得るにいたっていない。

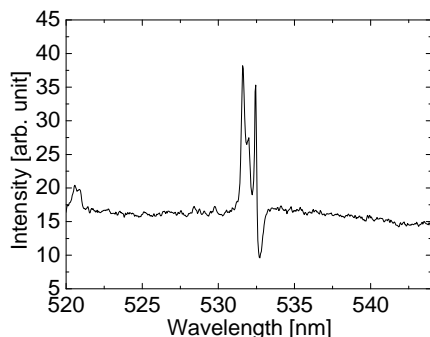


図6 AC 励起エタノール液中プラズマにおけるレーザー散乱計測結果

今回計測に使用した液中プラズマの密度が低い可能性もあるが、今後も引き続き、偏光子を用いたプラズマ発光の影響の低減や、

装置改良によるプラズマ生成時の液滴での散乱光の低減などを実施し、液中プラズマの生成メカニズム解明に関する研究を継続して実施していく予定である。

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5件)

安藤睦, 小島和晃, 竹田圭吾, 近藤博基, 石川健治, 関根誠, 太田貴之, 伊藤昌文, 平松美根男, 加納浩之, 堀勝, AC 励起アルコール液中プラズマにおけるナノグラフェン合成機構の解析, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 2014 年 3 月 19 日

A. Ando, T. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, T. Ohta, M. Ito, M. Hiramatsu, H. Kano, M. Hori, Spectroscopic analysis of gas-liquid plasma for nanographene synthesis, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Meijo University, Aichi, Japan, March 6, 2014.

安藤睦, 竹田圭吾, 近藤博基, 石川健治, 関根誠, 太田貴之, 伊藤昌文, 平松美根男, 加納浩之, 堀勝, ナノグラフェン合成液中プラズマの分光学的診断, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜市開港記念会館, 2013 年 12 月 9-11 日.

安藤睦, 竹田圭吾, 近藤博基, 石川健治, 関根誠, 太田貴之, 伊藤昌文, 平松美根男, 加納浩之, 堀勝, ナノグラフェン合成のための気-液プラズマの分光計測, 電気学会プラズマ研究会, 名城大学名駅サテライト, 2013 年 11 月 21-23 日

安藤睦, 竹田圭吾, 近藤博基, 石川健治, 関根誠, 太田貴之, 伊藤昌文, 平松美根男, 加納浩之, 堀勝, ナノグラフェン合成中の液中プラズマの分光診断, 平成 25 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013 年 9 月 19 日.

[その他]

ホームページなど

<http://horilab.nuee.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀 勝 (HORI, Masaru)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 8 0 2 4 2 8 2 4

(3) 連携研究者

竹田 圭吾 (TAKEDA, Keigo)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 0 0 3 7 7 8 6 3