

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286070

研究課題名(和文)パルス放電プラズマの時間分解発光分光計測と原子分子過程

研究課題名(英文)Time-resolved optical emission spectroscopy pulse discharge plasmas and their atomic/molecular processes

研究代表者

赤塚 洋 (Akatsuka, Hiroshi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：50231808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：分光計測結果から電子温度(あるいはEEDF)・電子密度の変化を導出することを目的とした。その手法の理論的確立を行ない、パルス放電プラズマの発光分光計測に堪えるレート方程式理論モデルの作成・改善を実施した。すなわち発光特性からプラズマパラメータの特定の可能性を探るという方針で、アルゴン、窒素、酸素、水素の各低温プラズマについて、これによって求められた電子密度、あるいは放電条件変化による電子温度(あるいはEEDF)・電子密度の値の変化が、理論的にも妥当なものであるか否か、自作の理論との合致はもちろん、電気回路的にも矛盾のないものであるかを検討した。

研究成果の概要(英文)：The author aimed to derive the relation between the spectroscopic measurement and the change of electron temperature (or EEDF) and electron density of the plasmas. Its theoretical establishment was carried out, and the rate equations of the theoretical model was created to improve the agreement of the predicted value of the electron temperature and density from the optical emission spectroscopic measurement of the pulse discharge plasma. In other words, the present policy was set to explore the specific possibility of determining plasma parameters from optical emission spectroscopic characteristics. For low temperature plasmas of argon, nitrogen, oxygen, and hydrogen, the author discussed the self-consistency of the excitation kinetics in the plasmas and the dependence on the discharge condition of electron temperature (or EEDF) and electron density, based on the spectroscopic measurement determined by the model.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：プラズマ計測 プラズマ分光 プラズマエレクトロニクス

### 1. 研究開始当初の背景

近年、実用産業でパルス放電プラズマが様々な応用されている。表面改質・新材料合成や、半導体工業などの電子工学、有害物質除去など環境工学、医療機器滅菌や皮膚科・歯科にまで、パルス放電非平衡プラズマが利用されあるいは応用が検討され、実用的な関心から様々なプロセス研究がなされている。

### 2. 研究の目的

実験的に、大気圧ストリーマ放電などのパルス放電プラズマを対象として各種励起状態の時間分解発光分光計測を実施し、各準位の発光強度の時間依存性を求め、放電プラズマ生成条件に対応した発光分光特性の体系的な研究を行う。具体的には、ヘリウム、アルゴン、窒素、酸素及びその任意の混合気体で圧力数 Torr の減圧～大気圧パルス放電プラズマを発生し、線スペクトル・バンドスペクトル強度の時間依存性を測定し、EEDF や電子密度の過渡的な変化とともに、個々の準位の数密度がどのように変化するか、相関関係を明らかにする。

一方、理論的な取り組みとして、励起状態生成消滅の時間発展を記述するグローバルモデル(「空間依存の無い」の意味)に基づくレート方程式を常微分方程式系にとらえ、さらに EEDF と連立させ、時間依存の解を考察する。既に、アルゴン・ヘリウムプラズマについては、放電圧力を広くとれる励起状態生成消滅のレート方程式を衝突輻射モデルとして確立している。これを応用し、励起状態数密度の時間依存解について系統的な研究を実施する。即ち、各パルス放電の条件に応じて、放電開始後の励起状態数密度の時間発展を検討する。理論研究では、最終的に EEDF も連立して解く事を目指している。さらに窒素や酸素の放電プラズマについても同様の検討を行う。これらでは分子の振動回転の緩和過程も非平衡性の考察において本質的であり、励起状態生成消滅・EEDF と併せて検討する。

### 3. 研究の方法

励起状態数密度時間変化を記述する「レート方程式」に関するモデリング・理論研究と、パルス放電プラズマを対象とした発光分光計測実験研究の2部からなる。理論研究は代表者が単独で実施し、並行して代表者・分担者とともにパルス放電プラズマの発生装置の改造・改良、および計測実験を実施した。プラズマ生成装置の改造・改良は、代表者および連携研究者 湯地敏史、並びに大学院生2名で実施した。発光分光計測実験を代表者および分担者 松浦治明並びに大学院生1名で実施した。分光計測実験と理論モデルの詳細化を適宜フィードバックして実験・理論研究を交互に繰り返し、代表者、分担者および連携研究者により実施した。

### 4. 研究成果

初年度は、実験研究として、電源および回路部品等消耗品を購入し、パルスプラズマ発生装置を作成した。ついで密閉容器内に微小ギャップを有する電極を設け、パルス電圧を与え絶縁破壊によりストリーマ状のマイクロ放電プラズマを生成した。ピーク電圧数10kV、パルス幅として数100 nsec 程度のパルス放電プラズマ生成装置を立ち上げ、その電気回路としての電流電圧特性を測定した。放電気体として純アルゴンまたは純ヘリウムを用い、ガス流を利用する事等により、各種の圧力でパルス放電プラズマの安定生成を行った。一方、アルゴン・ヘリウムプラズマそれぞれについて、パルス放電プラズマ装置を用いた時間分解発光分光計測を実施した。各時間毎の発光強度変化を測定し、励起状態数密度を求め、数密度および励起温度や、その時間変化および変化の時定数等を考察した。電子温度・密度の変化を反映しうる励起状態の組を特定し、時間変化を詳細に追跡した。

理論研究としては、各励起準位の時定数に関する特長を見極める事から着手した。大気圧放電にも適用可能な、ヘリウムプラズマ・アルゴンプラズマの衝突輻射モデルによる励起状態数密度計算プログラムにつき、過渡変化に対応する様にプログラムを改変する作業を実施した。N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> を含む場合も若干検討を行った。EEDF、電子密度、および放電ガス種の基底状態数密度に対して、各励起状態の時定数を整理し、電子温度・密度の変化に速やかに追従する準位とその時定数、追従の遅い準位とその時定数を整理した。

2年度目の実験的研究として、積極的に装置パラメータを変化させて、He や Ar に加えて N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> を含んだプラズマも対象とし、パルス放電プラズマの特性を変化させ、それによって発光特性の変化する様子を追跡する事を試みた。すなわち、加えるパルスの電圧、パルス幅、パルス立ち上がり速度、放電気圧、などを変化させつつ、He, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> のそれぞれのプラズマの各励起状態の数密度、さらに分子気体の場合は振動温度や回転温度について、時間変化を詳細に実験的に追跡した。

一方、理論研究としても、He や Ar に加えて N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> を含んだプラズマも対象とし、26年度と同様、EEDF の時間的変化を時間依存ボルツマン方程式で追跡し、励起種の生成消滅のレート方程式と連立させた解法を研究した。もちろん、これら分子種のカイネティクスには主要な電子状態の振動励起状態なども含める。26年度と異なり、衝突項に、窒素分子振動励起状態との衝突による超弾性衝突も含めた。窒素プラズマの各電子励起状態の振動励起状態も時間依存の関数として計算し、超弾性衝突と振動励起緩和の関係を十分モデルに取り入れた。ボルツマン方程式の過渡変化を取り入れるために、定常状態で

確立したストラテジーが現実のパルス放電プラズマに対しても適用できる事を実験的に確認した。

また、実験結果を理論研究にフィードバックして反応理論モデリングの改良を加える。窒素分子・酸素分子の励起準位や解離して生じるラジカルなどについても、主要な気相化学反応も含めた励起種生成消滅の時間依存方程式を立式し、それらも含めたパルス放電プラズマの発光分光計測に堪えるレート方程式理論モデルの作成・改善を実施した。

最終年度である28年度、理論研究面では、窒素・酸素を含むアルゴンあるいはヘリウムの放電気体を対象として、それらの励起準位・ラジカルをも含めて、励起種生成消滅の時間依存方程式を立式し、反応性気体を含むパルス放電プラズマの発光分光計測に堪える理論モデルへの改善を実施したが、残念ながら断面データがプラズマ理工学の学術界においても不十分であることが判明した。そこで、窒素プラズマに集中すべく方針を切り替え、窒素単独の電離進行プラズマに関して衝突輻射モデル研究を一層充実させ、発光分光特性から電子平均エネルギーや電子密度を求める手法の理論的確立を行なった。

実験研究としては、26-27年度は、放電条件を入力条件として分光特性を測定し、そのメカニズムを考察し解明する事が基本であった。28年度には本研究の最終目標として、これを逆転させ、分光計測結果から電子温度(あるいはEEDF)・電子密度の変化を導出することを目指した。すなわち発光特性からプラズマパラメータの特定の可能性を探るという方針に切り替えた。これによって求められた電子密度、あるいは放電条件変化による電子温度(あるいはEEDF)・電子密度の値の変化が、理論的にも妥当なものであるか否か、自作の理論との合致はもちろん、電気回路的にも矛盾のないものであるかを検討した。残念ながら実験機器に不具合が多発したため、実験的な精査は困難となったが、理論的にアルゴンの電離進行プラズマについて、電子温度・密度変化に敏感に応答する励起準位の組をそれぞれ見いだすことができた。さらに、そのような電子温度・密度への特異的な感度がなぜ生じるのかを原子素過程の面から考察した。以上を総合して、論文の作成、国際会議および国内学会での成果発表を行い、以降の課題の抽出を行い、総合的な実験・理論の総括を行った。

#### 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)

[雑誌論文](計 9件)

T. Yuji, N. Mungkung, H. Kawano, S. Kanazawa, T. Ohkubo and H. Akatsuka, Laser-Induced Fluorescence Detection of OH Radicals Generated by

Atmospheric-Pressure Nonequilibrium DC Pulse Discharge Plasma Jets, IEEE Trans. Plasma Sci., 査読有, Vol. 42, 2014, pp. 960 - 964

DOI: 10.1109/TPS.2014.2306199

Y. Shimizu, Y. Kittaka, A. Nezu, H. Matsuura and H. Akatsuka, Excited State Distributions of Hydrogen Atoms in Microwave Discharge Hydrogen Plasma and Effect of Electron Energy Probabilistic Function, IEEE Trans. Plasma Sci., 査読有, Vol. 43, 2015, pp. 1158 - 1168

DOI: 10.1109/TPS.2015.2419224

H. Tan, A. Nezu, and H. Akatsuka, Kinetic Model and Spectroscopic Measurement of NO (A, B, C) States in Low Pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Microwave Discharge, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 54, 2015, 096103

DOI: 10.7567/JJAP.54.096103

H. Tan, A. Nezu, and H. Akatsuka, Spectroscopic Investigation of the NO C<sup>2</sup> De-excitation Process by Collision with O<sub>2</sub> X <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> in a Low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Mixture Microwave Discharge, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 55, 2016, 01AH04

DOI: 10.7567/JJAP.55.01AH04

J. S. Oh, M. Kakuta, H. Furuta, H. Akatsuka and A. Hatta, Effect of Plasma Jet Diameter on the Efficiency of Reactive Oxygen and Nitrogen Generation in Water, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 55, 2016, 06HD01

DOI: 10.7567/JJAP.55.06HD01

K. Kuwano, A. Nezu, H. Matsuura and H. Akatsuka, Dissociation Degree of Nitrogen Molecule in Low-Pressure Microwave-Discharge Nitrogen Plasma with Various Rare-Gas Admixtures, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 55, 2016, 086101

DOI: 10.7567/JJAP.55.086101

H. Akatsuka, T. Shibata and A. Nezu, Discussion on Population Kinetics and Number Densities of Excited Species of Low-Pressure Discharge Nitrogen Plasma, IEEJ Trans. Elec. Electron. Eng., Vol. 11, 2016, pp. S9 - S18

DOI: 10.1022/tee.22230

J. Konno, A. Nezu, H. Matsuura and H. Akatsuka, Excitation Kinetics of Oxygen O('D) State in Low-Pressure Oxygen Plasma and the Effect of Electron Energy Distribution Function, J. Oxd. Technol., Vol. 20, 2017, in print

DOI: 10.1515/jaots-2017-0002

H. Akatsuka, H. Kawano, K. Naoi, H. Matsuura and A. Nezu, Experimental Study on Difference in Molecular-Rotation Temperatures between Neutral Molecules and Molecular Ions in Nitrogen Plasma and Oxygen Plasma by Optical Emission Spectroscopy Measurement, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 56, 2017, 056102  
DOI: 10.7567/JJAP.56.056102

〔学会発表〕(計 2 1 件)

赤塚洋, 川野泰和, 直井浩一, 清水良浩, 譚浩, 根津篤, 松浦治明, 分子気体放電プラズマ中の各励起種の回転温度差に関する考察, 電気学会プラズマ研究会資料, PST-14-37, 2014, 大阪府立大学

H. Akatsuka, H. Kawano, K. Naoi, A. Nezu, H. Matsuura, Difference in Molecular Rotational Temperatures between Neutral Molecules and Molecular Ions of  $N_2$  Plasmas and  $O_2$  Plasmas of Low-Pressure Microwave Discharge, Proc. 1st ACEIAT and 3rd JTSTE, 2014, pp. 9 - 12, Chiangmai, Thailand

H. Akatsuka, H. Kawano, K. Naoi, A. Nezu, H. Matsuura, Difference in Rotational Temperatures between Neutral Molecules and Molecular Ions of  $N_2$ - $O_2$  Plasmas of Low-Pressure Microwave Discharge, International Congress of Plasma Physics (ICPP2014), Book Of Abstracts, 2014, Lisbon, Portugal

H. Tan, A. Nezu, H. Akatsuka, Vibrational and Rotational Temperatures of  $NO A^2 + METASTABLE STATE$  IN  $N_2$ - $O_2$  Mixture Microwave Discharge, 2015, The 42nd IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS2015), ICOPS2015 Abstract Book, 2015, Antalya, Turkey

H. Akatsuka, Plasma Diagnostics using Optical Emission Spectroscopy, The 10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2015), AEPSE 2015 Tutorial I Fundamentals for Plasmas and Processes, 2015, pp. 51-99, Jeju, South Korea

H. Tan, A. Nezu, H. Akatsuka, Spectroscopic Examination of Molecular Spectra in Mixture Gaseous Microwave Discharge ( $N_2$ - $O_2$  and  $N_2$ - $H_2$ ), 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, Bull. Am. Phys. Soc. Vol. 60, 2015, p. 41, Honolulu, USA

H. Tan, A. Nezu, H. Akatsuka, Spectroscopic Observation of NO (A, B, C) States and their Chemical Kinetics in Low-pressure  $N_2$ - $O_2$  Microwave Discharge, 3rd ISNPEDADM 2015 (New electrical technologies for environment), USB Proc. 3rd ISNPEDADM 2015, Saint Gilles Les Bains, Réunion Island, France

H. Akatsuka, H. Tan, A. Nezu, Spectroscopic Observation of , and Bands of NO Excited States and Relevant Excitation Kinetics in Low-Pressure  $N_2$ - $O_2$  Microwave Discharge, The Joint Symposium of the 9 th Asia - Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-9) and the 28th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-28), Proc. APSPT-9/SPSM28, 2015, 長崎

H. Akatsuka, H. Tan, A. Nezu, H. Matsuura, Optical Emission Spectroscopic Observation of Low-pressure  $N_2$ - $O_2$  Mixture Plasma and its Excitation Kinetics in a Lab-scale Discharge Experiment, 平成 2 7 年度 日本分光学会年次講演会, 2015, p. 2, 東京

譚浩, 根津篤, 赤塚洋,  $N_2$ - $H_2$  混合気体放電プラズマ中 NH 分子振動と回転温度の影響, 2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 p. 07-038, 2015, 名古屋

赤塚洋, 衝突輻射モデル解析と線強度比測定による低気圧アルゴンプラズマの簡便な電子温度・密度のモニタリングの可能性, 平成 2 7 年電気学会基礎・材料・共通部門大会要旨集, 2015, p. 219, 金沢

H. Akatsuka, Y. Honda, A. Álvaro-González, A. Nezu, Spectroscopic Examination of Fulcher- Band of Microwave Discharge  $H_2$ - $D_2$  and  $H_2$ -He Plasmas, Abstract of PLASAS-8, 2016, Xian, China

赤塚洋, 大気圧プラズマの発光分光診断の課題, 2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 2015, 100000001-188, 新潟

H. Akatsuka, Y. Tanaka, Statistical Physics of Electron Temperature of Low-Pressure Discharge Nitrogen Plasma with Non-Maxwellian EEDF, 69th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC2016), Bull. Am. Phys. Soc. Vol. 61, 2015, pp. 72-73, Bochum, Germany

H. Akatsuka, Y. Honda, A. Álvaro-González, A. Nezu, Spectroscopic Examination of Fulcher-Band of Microwave Discharge H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-He Plasmas, The 5th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-5), 2016, 東京

H. Tan, A. Nezu, H. Akatsuka, Spectroscopic Study on Chemical Kinetics of NO(A, B, C) States in Low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Microwave Discharge, 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016), 2016, 札幌

木下雅夫, 冬頭孝之, 赤塚洋, 発光分光法を用いた火花放電プラズマの温度計測(気流速度と雰囲気圧力の影響), 第27回内燃機関シンポジウム講演予稿集, 2016, 東京

赤塚洋, 大気圧非平衡 Ar プラズマの発光分光診断~電子温度・密度の測定, 「プラズマ科学における分光計測の高度化と原子分子過程研究の新展開」 「原子分子データ応用フォーラムセミナー」 合同研究会 2016, 土岐

赤塚洋, 湯地 敏史, レダ・コラミー, 大気圧マイクロ波放電アルゴンプラズマの電子温度の発光分光計測-衝突輻射モデル計算付き線強度測定および連続スペクトル測定, 第34回プラズマプロセッシング研究会・第29回プラズマ材料科学シンポジウム合同会議, 2016, 札幌

大西育佳, 根津篤, R. A. El-Koramy, 赤塚洋, マイクロ波放電水素-ヘリウム混合プラズマの発光分光計測, 平成29年電気学会全国大会, Vol. 1, 2017, p. 93, 富山

⑭ 福川千菜, 根津篤, R. A. El-Koramy, 赤塚洋, アルゴンアークジェットプラズマへの窒素ガスパフによる窒素励起状態に関する実験的研究, 平成29年電気学会全国大会, Vol. 1, 2017, p. 184, 富山

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤塚 洋 (AKATSUKA, Hiroshi)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号: 50231808

### (2) 研究分担者

松浦 治明 (MATSUURA, Haruaki)  
東京都市大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 70262326  
(平成26年度のみ研究分担者、当時の所属 東京工業大学・原子炉工学研究所)

### (3) 連携研究者

湯地 敏史 (YUJI, Toshifumi)  
宮崎大学・教育学部・准教授  
研究者番号: 80418988

### (4) 研究協力者

なし