

令和元年6月3日現在

機関番号：22604

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06987

研究課題名(和文) マルチラジカル分光計測による大気圧プラズマ相界面反応 - 体積反応の相互作用解明

研究課題名(英文) Investigation of surface-volume interaction in atmospheric pressure plasma using spectroscopy of radicals

研究代表者

中川 雄介 (Nakagawa, Yusuke)

首都大学東京・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) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧非平衡プラズマを用いた化学処理において、電極表面の反応と気相プラズマ中の反応との相互作用を検証するため、短ギャップ放電プラズマ中のラジカル計測を行った。短ギャップ放電の応用が実用化されているオゾン発生装置を解析対象として、オゾンと酸素ラジカルの密度をレーザー分光法で計測した。オゾンと酸素ラジカルの局所密度を同時計測できる手法を新たに考案し、従来困難だったオゾン・酸素ラジカル同時計測を空間分解能 $10\mu\text{m}$ で実現した。その結果、プラズマで生成された酸素原子のうち大部分がオゾンに変換されていることを実験的に確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズマを用いた化学処理は、半導体製造や殺菌・滅菌、製薬など、様々な分野で応用されている。中でもオゾン発生装置は、半導体洗浄から水処理まで幅広い分野で普及している基幹産業装置である。一方、プラズマ応用装置の処理効率を抜本的に改善するためには内部の反応機構解明が不可欠であるが、従来ではプラズマと電極表面反応との局所相互作用が未解明であった。本研究は、短ギャップ放電プラズマにおける酸素ラジカルとオゾンの局所密度の同時計測を実現した。これにより、短ギャップ放電におけるオゾン生成反応の解明が進展し、プラズマ化学処理の効率改善に大きく貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To analyze the interactions between the gas phase plasma reactions and the electrode surface reactions in chemical processes by atmospheric-pressure plasma, the densities of radicals produced in the short-gapped discharge plasma are measured. The analysis target is ozone generator as one the most popular industrial applications of plasma, and the densities of atomic oxygen and ozone under short-gapped oxygen discharge are measured by laser spectroscopy. The new method for simultaneous measurement of atomic oxygen and ozone is developed in this study, and the densities of atomic oxygen and ozone are measured in the spatial resolution of 10 micrometers. The results indicate that the atomic oxygen produced by plasma is almost fully converted to ozone.

研究分野：高電圧工学

キーワード：プラズマ化学 レーザー計測 分光診断 大気圧放電

1. 研究開始当初の背景

大気圧非熱平衡プラズマは、放電エネルギーの大部分が化学活性に転化し、プラズマの温度は数百 K 以下の低温に留まることを特徴とする。このような特徴から、大気圧プラズマは対象に熱的ダメージを与えない選択的酸化・還元処理において優れた性能を有し、環境汚染物質の分解、半導体等の表面処理、及び殺菌・滅菌を始めとする医療応用等への展開が期待されている。これら大気圧プラズマ応用技術において、化学活性種（ラジカル）が重要な役割を担うとされ、プラズマ中のラジカル直接計測が行われている。一方で、プラズマと処理対象又は電極との相界面におけるラジカル反応が、プラズマ中の化学反応に大きな影響を及ぼす可能性があることが近年の研究で分かってきた。特にプラズマを用いたオゾン発生において、純酸素放電を継続するとオゾン発生効率が漸減する現象（オゾンゼロ現象）が確認されており、電極表面物性により発現有無が変化する。このことから、電極表面反応がプラズマ中のオゾン生成・消滅を左右されることが分かる。しかし電極とプラズマとの相互作用は未だ説明されておらず、電極材質や物性の変更による性能改善の方向性を絞り込めないため、トライアンドエラーによる非効率な開発が行われているのが現状である。

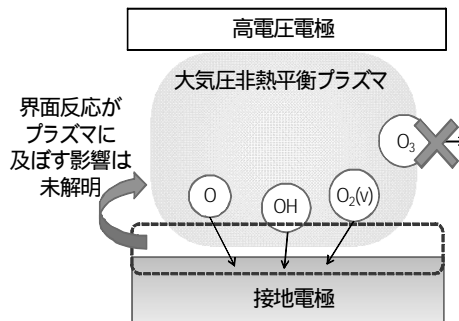


図1 大気圧プラズマの相界面反応

2. 研究の目的

上記のように、大気圧プラズマ中のラジカルの相界面における挙動は非常に重要である一方、その反応メカニズムの解明が進んでいない(図1)。特に、酸化プロセスで重要となる酸素原子(O原子)やオゾンの相界面密度及び温度は依然不明となっている。そこで本研究では、ラジカルの相界面反応がプラズマ化学反応に及ぼす影響を理解する足掛かりとして、酸化系ラジカルの密度・温度をレーザー分光により実測することで、オゾンゼロ現象の解明を図る。測定対象はオゾンに加え、酸化系ラジカルとしてO原子, OH, 振動励起酸素 O<sub>2</sub>(v)を選定した。プラズマ領域に対して電極面積の割合が大きい極短ギャップ放電プラズマについて、これら粒子の挙動を相界面 10 μm の空間分解能で計測することで、大気圧プラズマにおける相界面反応を解析する。

3. 研究の方法

プラズマ領域において化学反応に寄与するO原子は基底状態(<sup>3</sup>P)であるが、基底状態の粒子は発光分光で測定することが出来ない。よって本研究では、レーザーを用いた能動分光によりO原子密度を測定する。測定には、二光子励起レーザー誘起蛍光法(TALIF)を用いる。TALIFではレーザー光を集光することで集光点近傍のみを測定可能であり、10 μmの高い空間分解能を得られる。また、短ギャップ電極構造として球対棒電極構造を採用し、放電ギャップにおける近似的平等電界と、プラズマへのレーザー集光を両立する(図2)。

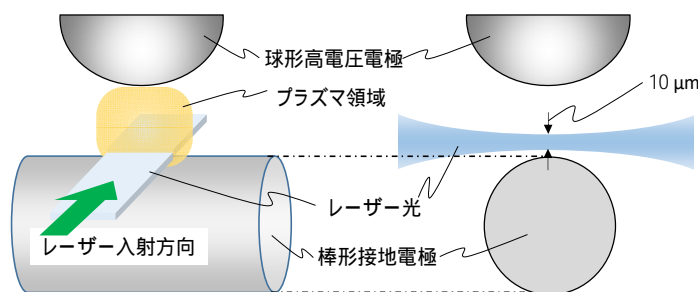


図2. 電極界面反応解析のための電極構成

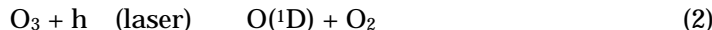
4. 研究成果

(1)短ギャップ放電におけるO原子密度測定

当初の予定ではO原子、オゾン、O<sub>2</sub>(v)の測定を行う予定であったが、初年度の測定によりO原子のTALIF測定において多大なオゾン干渉が生じ、正確な測定が困難であると判明した。ここで、オゾン干渉とはレーザー光によるオゾンの解離 O原子生成の一連の事象を指す。純酸素放電プラズマでは、まず最初にO原子が生成され、生成されたO原子が



の化学反応を経てオゾン(O<sub>3</sub>)に変換される。ここでオゾン存在下においてO原子を測定する際、高強度のレーザーが入射すると、下記のようにオゾン光解離を経て基底O原子が生成される。



この反応は非常に高速であり、オゾン光解離で生成された基底O原子が同一レーザーパルス内でTALIF計測される(オゾン干渉)。これは原理的に放電由来のO原子と区別できないため、オゾン濃度の高い放電下ではオゾン干渉の正確な補正が必要となる。更に、研究途中でレーザー装置が経年劣化により故障し長期修理を余儀なくされたことから、O<sub>2</sub>(v)の測定優先度を下げ、オゾン干渉の補正とO原子・オゾンの測定に注力することとした。

(2)局所オゾン密度及びO原子密度の同時測定方法の考案

オゾン干渉の補正法として、放電由来のO原子とオゾン干渉で生成されるO原子とで、

TALIF 信号強度のレーザー光強度依存性が異なる点に着目した。レーザー照射前の放電場における O 原子密度  $n_0$ 、オゾン密度  $n_z$  とすると、 $I_{LIF} = k_O \cdot n_0 \cdot I^2 + k_Z \cdot n_z \cdot I^3$  (4)  
 $I_{LIF} / I^2 = k_O \cdot n_0 + k_Z \cdot n_z \cdot I$  (5)  
 となり、 $I_{LIF} / I^2$  は  $I$  に対して線形となる。よって励起レーザー光強度を変化させて実験を行い、 $I_{LIF} / I^2 - I$  グラフを線形近似すると、切片が O 原子密度に、傾きがオゾン密度に比例する。これを利用すれば、放電由来の O 原子密度と同時に、従来測定困難だった放電場における局所オゾン密度を測定することができる。

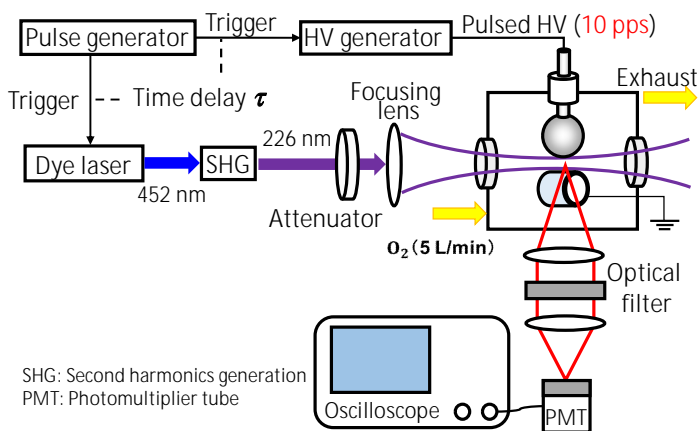


図 3. O 原子 TALIF 計測の実験系概略

(3)極短ギャップ放電における O 原子・オゾン密度測定

実験系概略を図 3 に示す。チャンバ内に配置した一対の電極に対し、パルス高電圧を印可してプラズマを生成した。高電圧電極は 20 mm の SUS304 球、接地電極は外径 20 mm、厚さ 0.4 mm のホウケイ酸ガラス管内面に塗布した導電塗料であり、チャンバ内には  $O_2$  を 5 L/min で流通した。電極間ギャップ長は 0.5 mm とした。電圧電流波形及び放電発光写真を図 4 に示す。TALIF 計測のための 226 nm レーザーは円筒レンズを用いて放電ギャップ中央部に集光した。励起波長は  $2p^3P, J=2$  の励起に対応する波長を用いた。TALIF で発する蛍光は励起レーザーと直交する方向に配した石英窓から観測した。観測光はバンドパスフィルタを通して光電子増倍管で観測した。高電圧印可及びレーザー発振はパルス発生器で制御し、電圧印可とレーザー発振との間の時間間隔を変化させることで、放電後の O 原子及びオゾン密度の時間変化を測定した。

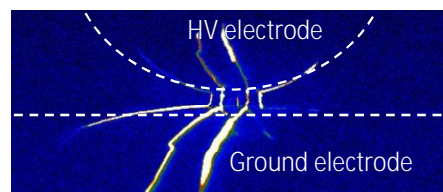


図 4. プラズマの発光写真

放電由来 O 原子の挙動及びオゾンの挙動を測定するため、4. (1)節の手法を用いてオゾン干渉の分離補正を行った。放電後 6, 20, 150  $\mu s$  における  $I_{LIF} / I^2 - I$  グラフを図 5 に示す。図 5 より、放電後の時間経過に伴い切片が減少し、傾きが増大していることが分かる。これは O 原子密度が減少しオゾン密度が増加していることを意味しており、定性的に妥当な挙動である。

オゾン干渉の分離補正により得られた O 原子密度及びオゾン密度の時間変化を図 6 に示す。図 6 より、放電後 50  $\mu s$  の間に O 原子密度は急速に減衰する一方、オゾン密度は増加して飽和に至ることが分かる。ここで、O 原子の減衰とオゾンの増加の時定数はともにおよそ 20  $\mu s$  程度で概ね一致している。酸素放電後の化学反応は主に表 1 に示す反応で進行する。O 原子密度の減衰が再結合反応 R2 に支配される場合、R2 の反応速度 > オゾン生成反応 R1 の反応速度であるから、O 原子の減衰はオゾンの増加より早くなるはずである。しかし本実験においては両

表 1. O 原子およびオゾンの増減に関する主要な化学反応

Reactions		Rate coefficients
R1	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$5.51 \times 10^{-34} \times (T / 298)^{-2.6}$
R2	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$5.21 \times 10^{-35} \times \exp[7.48 / RT]$
R3	$O_3 + M \rightarrow O + O_2$	$7.16 \times 10^{-10} \times \exp[-93.12 / RT]$
R4	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$8.0 \times 10^{-12} \times \exp[-17.13 / RT]$

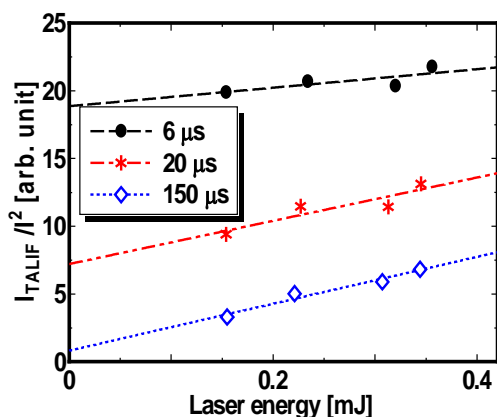


図 5. オゾン干渉の分離補正

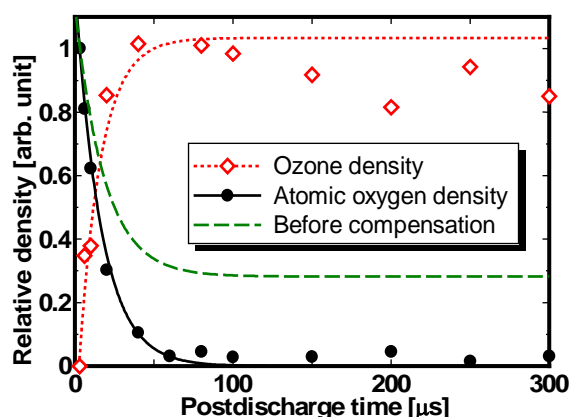


図 6. O 原子及びオゾンの局所密度測定結果

者の時定数がほぼ一致しているため、O原子はオゾン生成反応 R1 により減衰し、ほぼ全てオゾンに変換されたと考えられる。

本研究により、プラズマで生成されたO原子及びオゾン密度の時間変化を、空間分解能10 μmのオーダで測定することが可能となった。今後の展望としては、電極材質を変更した際のO原子及びオゾンの挙動を観測することで、相界面反応がプラズマ反応に及ぼす影響をより詳細に理解できると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Y. Nakagawa, R. Ono and T. Oda, "Effect of discharge polarity on OH density and temperature in coaxial-cylinder barrier discharge under atmospheric pressure humid air", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 57, 096103 (2018)  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.096103>

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 中川雄介, 川北拓弥, 内田諭, 朽久保文嘉, 「大気圧酸素放電下のO原子計測におけるオゾン干渉の分離」, 平成31年電気学会全国大会 1-074, 2019.3.12-14
- (2) 川北拓弥, 中川雄介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「純酸素極短ギャップ放電における酸素原子密度のTALIF計測及びオゾン干渉の補正」, 2019年度静電気学会春期講演会 2a-6, 2019.3.4
- (3) 川北拓弥, 中川雄介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「極短ギャップ放電における酸素原子密度のTALIF計測と温度推定」, 第36回プラズマプロセッシング研究会/第31回プラズマ材料科学シンポジウム PA-7, 2019.1.15-17
- (4) Y. Nakagawa, T. Kawakita, S. Uchida, and F. Tochikubo, "Measurement of atomic oxygen and estimation of local temperature in narrow gap discharge for ozone generator", 71st Annual Gaseous Electronics Conference, LW1.00017, USA, 2018.11.5-9
- (5) 中川雄介, 川北拓弥, 内田諭, 朽久保文嘉, 「極短ギャップ放電における酸素原子のTALIF分光計測と温度推定」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会 20p-PA5-11, 2018.9.18-21
- (6) Y. Nakagawa, T. Kawakita, S. Uchida, and F. Tochikubo, "Measurement of atomic oxygen temperature produced in narrow gap ozone generator", 24th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases P-85, UK, 2018.7.17-21
- (7) 川北拓弥, 中川雄介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「極短ギャップ放電における酸素原子密度のTALIF計測と温度推定」, 第42回静電気学会全国大会 14pA-8, 2018.9.13-14
- (8) 中川雄介, 川北拓弥, 内田諭, 朽久保文嘉, 「極短ギャップ放電における酸素原子密度の直接分光計測」, 第27回オゾン協会年次研究講演会 1-6, 2018.6.21-22

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 3 件)

特許第6184645号「オゾン供給装置及びオゾン供給方法」(権利者:三菱電機株式会社、発明者:中川雄介, 松浦洋航, 和田昇, 中村保博) 2017年8月登録

US Patent No. 9932232 "Ozone generating device" (権利者:三菱電機株式会社、発明者:中川雄介, 和田昇, 永山貴久, 稲永康隆, 生沼学, 吉田真美子) 2018年4月登録

特許第6416369号「オゾン発生装置」(権利者:三菱電機株式会社、発明者:中川雄介, 和田昇, 永山貴久, 稲永康隆, 生沼学, 吉田真美子) 2018年10月登録

〔その他〕

ホームページ等

首都大学東京 プラズマ応用研究室ホームページ

<http://www.comp.tmu.ac.jp/gdpa/>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者: なし

(2)研究協力者: なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。