

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540484

研究課題名（和文） 超臨界高周波プラズマによる新規プラズマプロセスの開発

研究課題名（英文） Development of novel processes by using supercritical RF plasmas

研究代表者 前原 常弘(MAEHARA TSUNEHIRO)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40274302

研究成果の概要（和文）：

電極間に高周波を印加し、プラズマを大気圧下で発生させる。その後、高圧ポンプにより二酸化炭素を供給して所定の圧力まで加圧する。このような方法で、超臨界を含む高圧下での高周波プラズマを発生・維持させる。本方法で得たプラズマの基礎特性として、温度を分光計測から評価した。さらに、線スペクトルの広がりから、密度の評価を試みたが、現時点で困難であることが明らかとなった。一方、応用として種々のナノ材料生成を行った。

研究成果の概要（英文）：

After the plasma was generated by introducing RF waves of CO₂ at atmospheric pressure, CO₂ was pumped into the reaction cell and the pressure was increased to the target pressure. Then, the RF plasmas were maintained under high pressure conditions and supercritical conditions. From the spectroscopic measurements, temperatures of the plasmas were estimated. Although we attempted to estimate electron densities, it was difficult at present. Furthermore, we generated various nanomaterials by using the plasmas.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：プラズマ工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：超臨界、高周波プラズマ、プロセス

1. 研究開始当初の背景

(1)超臨界流体中でのプラズマの発生は高圧雰囲気下であるためプラズマの安定した発生が困難であり、その報告例は国内外においてマイクロプラズマやアーク放電による報告が近年わずかに見られるだけであった(TERASHIMA et al. *J. Supercrit. Fluid* **41**, 404-411 (2007), SASAKI et al. *化学工学会年会研究発表講演要旨集* 72nd, 197 (2007))。

しかしながらこれらの報告ではマイクロスケールのプラズマやアーク放電を用いているため、プラズマのエネルギーは低く、反応規模が小規模であり工業的用途は極めて限定的と思われる。そこで本研究では超臨界流体中に高エネルギーのプラズマを発生することができ、高い反応速度と実用プロセスへのスケールアップがより容易であると考えられる超臨界高周波プラズマプロセスに着

目した。

(2) 本研究者らはこれまで各々が超臨界流体に関する技術開発、ならびに高周波プラズマ技術の研究を行っており、本研究においてはこれまでの知見を基に超臨界流体と高周波プラズマを融合したまったく新しいプラズマプロセスの開発における基礎研究を提案するものである。本研究者らはすでに超臨界二酸化炭素中での高周波プラズマの生成には成功しており、その基礎検討結果については報告したところである(KAWASHIMA et al. *J. Appl. Phys.* 101, 093303 (2007))。また超臨界流体に有機溶媒を添加することにより、炭素被覆タングステンナノワイヤーの生成にも最近成功し、18th International Symposium on Plasma Chemistry(2007)にて報告を行った。

2. 研究の目的

(1) 本研究は高いエネルギー、高い反応性を有するプラズマプロセスの反応場と、高い制御性、機能性を有する超臨界流体プロセスを融合することにより、次世代の工業技術に要求される高度な制御性、機能性と環境適応性をも兼ね備えた新たな超臨界プラズマプロセスの構築を目的とし、その基礎的研究を行うことを目的としている(図1)。

これまでプラズマは様々な分野で利用されてきたが、プラズマの発生領域が低圧から大気圧に限られるためプラズマ中の基質濃度が低く材料の生成速度が遅いうえに使用可能な基質も限られたものであった。しかしながら、気体の拡散性と液体の溶解性を兼ね備えた性質を有する超臨界流体と、高いエネルギー、反応性を有するプラズマ反応場を融合することにより、次世代の工業技術に要求される高度な制御性、機能性と環境適応性を満たす新たなプラズマプロセスの構築が可能となるものと考えられる。これによりナノワイヤーやナノチューブ、ナノ粒子、薄膜コーティング等の種々の新規ナノ材料プロセスや機能性材料生成をはじめ、環境浄化や化学反応等の新たなプラズマ反応プロセスへの応用が可能となる。

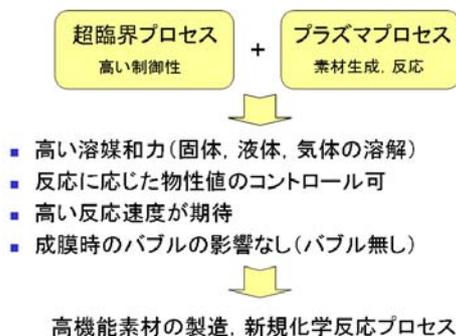


図1 概念図

3. 研究の方法

(1) プラズマの発生と維持

超臨界セル (10mL または 50mL) には 2本の細管・電極・窓が取り付けられている。一方の細管を通じて二酸化炭素が供給され、もう一方の細管から背圧弁を通じて二酸化炭素は排出される。排出側の細管は接地電極としても利用されている。下側から挿入された電極と接地電極の間には共振回路・整合回路を通じて高周波 (27.12MHz) が供給される。電極間距離は約 0.5mm である。必要に応じて、分光計測が行われる。また、ナノ材料の生成では有機溶媒を供給する系が接続され、使用される。実験は以下のように行われる。まずプラズマを大気圧雰囲気下の二酸化炭素中で発生させ、その後、プラズマを維持しながら高圧ポンプにより二酸化炭素を供給して所定の圧力まで加圧した。

(2) プラズマの基礎物性解析

プラズマの基礎物性を明らかにするためにプラズマの温度、密度、活性種などを分光スペクトル解析により行った。分光スペクトルとしては低分解能汎用分光器と高分解能 1 m 級分光器を有している。発光スペクトルから、 C_2 、 CO 、 O などの活性種の発生が知られている。この 777nm の酸素の原子ピークのシュタルク広がりから電子密度を、ならびに 516nm 付近の C_2 スワンバンドの解析からプラズマの温度を評価し、各反応条件における基礎物性の解析を試みた。

(3) 生成物の解析

生成物は透過型電子顕微鏡(TEM)、制限視野電子線回折(SAED)、エネルギー分散 X 線分光法(EDS)、Raman 分光法、X 線回折(XRD)などの物理化学的手法によりその構造解析を行うとともに、必要に応じて反応時の生成ガス等を GC-MASS などの化学的手法により解析することができる。

4. 研究成果

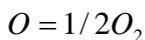
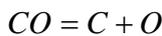
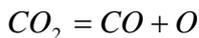
(1) 温度の評価

プラズマの研究を行う場合に基礎パラメータとして、温度・密度の評価は重要である。本プラズマではプローブの挿入が困難であるため、分光計測による評価を試みた。515nm 付近に C_2 スワンバンド ($d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Pi_u$) が計測されており、この分子スペクトルを利用することにした。 $(v', v'') = (0, 0)$ と $(1, 1)$ に対応したピーク (516.5 nm と 512.8 nm) がみられ、分子の回転準位に起因する細かなバンドスペクトルも観測されている。このようなスペクトルは温度 (回転温度・振動温度) と広がりパラメータとして、フィッティングすることが出来る。ここではガウス型の広がりとして装置関数 (0.0514 nm) とドップラー広がり (0.0048 nm) を考慮し、これらを固定値として扱った (どちらも半値全幅)。

圧力などに起因する広がりパラメータとしてはローレンツ型の広がり幅 $\Delta\lambda_L$ を用いた。ガウス型とローレンツ型の広がり幅の合成プロファイルは Voigt 関数で表される。温度については回転温度と振動温度が等しいと仮定して、「温度」T をパラメータとしている。5MPa では $T=3650$ K、 $\Delta\lambda_L=0.138$ nm であり、20MPa では $T=4640$ K、 $\Delta\lambda_L=0.278$ nm であり、どちらも計測値と計算値の間に良い一致がみられる。

このような結果をまとめ、圧力と温度との間の変化を明らかにした。ここでは、温度 T およびローレンツ広がり幅 $\Delta\lambda_L$ の間に明白な圧力依存性が見られた。温度 T と広がり幅 $\Delta\lambda_L$ とともに圧力の上昇とともに増加している。広がり幅が圧力によって大きくなっていることはスペクトル幅を目視することで容易に確認できる。一方、温度は 5 MPa と 20 MPa でおよそ 1000 K 程度の違いである。広がり幅 $\Delta\lambda_L$ をどのような値に設定しても、 $T=3650$ K の計算されたスペクトルは 20 MPa の実測されたスペクトルに一致しない。また、逆に、 $T=4640$ K の計算されたスペクトルは 5 MPa で実測されたスペクトルに一致しない。これらの結果から、1000 K の違いは明白であり、プラズマの温度は圧力とともに増加していると考えている。

さらに温度が求まったことで、プラズマ中の組成について考えることができる。 CO_2 は高温で解離を始めるが、その組成は化学平衡計算から見積もることが出来る。計算に必要な平衡定数は JANAF Thermochemical Table を参照した。 CO_2 分子の解離について主要な 5 成分 (CO_2 , CO , O_2 , O , C) に関して、以下の 3 つの化学平衡反応式を考えた。



その結果が示すところによれば、 CO_2 分子は 1000K から解離が始まり、3000K 以上では急激にモル分率が減少する。 O_2 分子は 4000K 付近でモル分率は最大となる。さらに高温になると、このような分子も解離され、 CO や O が主となる。超臨界状態の発光スペクトルでみられたスペクトル線の結果と一致するものである。また、圧力の変化に伴いプラズマの温度が連続的に変化することを利用して、モル分率を変化させることが期待できる。このことは、化学反応場として連続的にパラメータを変化させ、最適な状態を選択できる可能性を示唆している。

(2) 酸素線プロファイル

一般的に言えば、シュタルク効果による線スペクトルの広がり幅を評価することで、プラズマ中の電子密度を評価することが可能である。そこで、我々は 777 nm 付近にピークを持つ OI 線の広がり幅を計測した。これら 2 つの計測結果から、線スペクトルの広がり幅は圧力とともに大きくなっていることが明らかであった。5 MPa では 2 つのピークが観測されていたが、この OI 線は近接した 3 つの線スペクトル (777.194, 777.417, 777.539 nm) からなっている ($3p^5P_{3,2,1} \rightarrow 3s^5S_0^o$)。

ここではガウス型の広がり幅として装置関数 (0.0468 nm) とドップラー広がり (0.0084 - 0.0095 nm) を考慮し、これらの合成値である 0.048 nm を固定値として扱った。OI 線の近接した 3 つの線スペクトルに関してはアインシュタインの A 係数が同じであり、縮退度の比が 7 : 5 : 3 であるので、強度比を 7 : 5 : 3 と仮定した。また、これらの線の広がり幅は同じ Voigt プロファイルであり、シフト量も同じであると仮定した。このような仮定の下、3 つの線スペクトルを重ね合わせ、連続光の成分を考慮することで、フィッティングが可能となる。パラメータは個々のスペクトルのローレンツ型の広がり幅とシフト量 d_s である。計算値が観測値に良好にフィッティングされていた。この結果、5 MPa と 20 MPa でローレンツ幅として $\Delta\lambda_L = 0.18 \pm 0.04$ nm と 0.80 ± 0.02 nm の値を得た。

ローレンツ型の広がり幅の原因として、無視できないものの 1 つにファンデルワールス広がりがある。Griem が定式化しており (H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1964) p.98)、これをもとに Laux が多粒子系へと拡張している (O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger and R. N. Zare, *Plasma Source Sci. Technol.* **12**, 125 (2003))。この式を利用して、ファンデルワールス広がり幅の大きさを見積もると、5 MPa と 20 MPa で $\Delta\lambda_{vw} \approx 0.4$ nm と 1.3 nm となる。本来ならば、上記のローレンツ幅からファンデルワールス広がり幅を差し引いてシュタルク広がり幅を見積もり、その値から電子密度を評価することになるが、見積もられたファンデルワールス広がり幅 $\Delta\lambda_{vw}$ が実験で得られたローレンツ広がり幅よりも大きくなってしまっている。この原因は高圧のため、分子数が大きくなり、Griem の式を使える範囲を超えてしまっていることによる (Griem は定式化と同時に criterion を与えられている)。したがって、現時点ではファンデルワールス効果による広がり幅を評価することは出来ず、計測した酸素の線スペクトルの広がり幅は解析できないままとなっている。

また、もう一方のパラメータであるシフト

量については 5 MPa で $d_s = 0.021 \pm 0.011$ nm であり、20MPa では $d_s = 0.097 \pm 0.003$ nm を得た。これも、Griem の式と一致していない。

このように、超臨界を含む高圧下でのプラズマ診断については道具立ても揃っていないのが実状である。これらの解析のためには新たな評価式が必要であり、Spectral line shape の国際会議で呼びかけるなど、理論研究者の協力を呼びかけている。なお、この C_2 スワンバンドおよび OI 線の計測は京都大学の岩前敦助手（現・原研）の協力の下に行われた。

(3) ナノ材料の生成

超臨界プラズマの応用の一つとして、ナノ材料の生成があげられ、これまでも炭素ナノ材料や金属ナノ材料生成のために超臨界 CO_2 プラズマを用いた報告例がある。本研究申請時点では申請者らはタングステン電極を用いた系においては、トルエンを反応系に添加することにより繊維状物質の生成が確認されていた。

ここでは超臨界二酸化炭素高周波プラズマ中での金属酸化物ナノ材料の生成について紹介する。本検討においては電極金属にモリブデン、亜鉛、タングステンなどを用い、 CO_2 を流しながら流通系でプラズマ反応を行った。反応後に反応容器内に生成した煤を回収し、生成物の解析を透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。モリブデン電極を用いて 8 MPa の超臨界二酸化炭素にトルエンを添加した系においては直径およそ 50 nm 長さ 200 nm 程度の酸化モリブデンと思われるナノロッドの生成が確認された (図 2 (a))。電極に亜鉛を用いた系においては粒状のナノ粒子とともにテトラポットのような形状をした酸化亜鉛と思われるナノ物質が観測された (図 2 (b))。

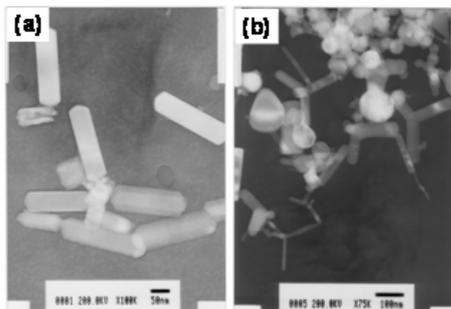


図 2 (a) Mo 電極, 8MPa (トルエン添加)、
(b) Zn 電極, 20MPa

これら金属ナノ材料の生成メカニズムについては現時点で十分明らかにならず、更なる研究が必要である。

一方、超臨界二酸化炭素中では放電の発生

法や形状に限界があるため、希ガス、中でも安価な Ar を用いて、低周波 (LF) もしくは高周波 (HF) の印加による超臨界アルゴン中での熱プラズマジェットが発生を試み、これに成功している。スペクトルの計測に加え、本ジェット中への有機金属投入による金属微細膜の生成にも成功している (図 3)

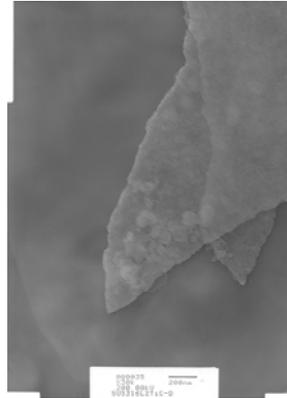


図 3 銅微細膜 (元素分析は EDS による)。Ni メッシュ使用。

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 4 件)

- ① T. Maehara, A. Iwamae, A. Kawashima, “Spectroscopic measurements of radio frequency plasmas in supercritical fluids”, *AIP Conference Proceedings*, **1290** (2010) 44-52
- ② 前原常弘、川嶋文人、“小特集 超臨界中プラズマの基礎と応用 (第3章)” プラズマ・核融合学会誌 86 (2010) 312-316
- ③ 川嶋文人、前原常弘、豊田洋通、向笠忍、野村信福、“超臨界二酸化炭素高周波プラズマの開発研究” *Jasco Report*, 超臨界最新技術特集第10号 (2010) 5-9
- ④ T. Maehara, A. Kawashima, A. Iwamae, S. Mukasa, T. Takemori, T. Watanabe, K. Kurokawa, H. Toyota, S. Nomura “Spectroscopic Measurements of High Frequency Plasma in Supercritical Carbon Dioxide” *Phys. Plasmas* **16** (2009) 033503 (5頁)

[学会発表] (計 6 件)

- ① T. Kihara, T. Maehara, S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, A. Kawashima “Spectroscopic Measurements of High Frequency Plasma Jet in Supercritical Argon”, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2011) 2011 年 3 月 8 日 於 名古屋工業大学

- ② T. Maehara, A. Iwamae, A. Kawashima
“Spectroscopic Measurements of Radio Frequency Plasmas in Supercritical Fluids”, 20th International Conference on Spectral Line Shapes, 2010年6月7日 於 Memorial University of Newfoundland, Canada
- ③ A. Kawashima, T. Maehara, T. Watanabe, S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima,
“Characterization of high-frequency supercritical CO₂ plasma” International Work Shop on Plasmas with Liquids 2010年3月23日 於 奥道後ホテル (松山市)
- ④ H. Shiraishi, T. Mahara, S. Mukasa, H. Toyota, S. Nomura, A. Kawashima
“Generation of Dielectric Barrier Discharge in Supercritical Argon”, International Work Shop on Plasmas with Liquids, 2010年3月23日 於 奥道後ホテル (松山市)
- ⑤ 渡辺高志、前原常弘、野村信福、豊田洋通、向笠忍、岩前敦、川嶋文人、
”超臨界二酸化炭素高周波プラズマの分光解析”、化学工学会第74回年会 平成21年3月20日 於 横浜国立大学
- ⑥ 前原常弘、岩前敦、向笠忍、竹森俊彦、渡辺高志、黒河賢哉、豊田洋通、野村信福、川嶋文人、”超臨界二酸化炭素中高周波プラズマの分光計測”、プラズマ科学シンポジウム2009/第26回プラズマプロセッシング研究会 平成21年2月4日 於 名古屋大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前原 常弘 (MAEHARA TSUNEHIRO)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：46274302

(2) 研究分担者

川嶋 文人 (KAWASHIMA AYATO)
愛媛大学・農学部・寄付講座准教授
研究者番号：60346690