

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540573

研究課題名(和文)テラヘルツ周波数領域分光法によるプラズマ中のフリーラジカル検出

研究課題名(英文)Detection of free-radical in plasmas by terahertz frequency-domain spectroscopy

研究代表者

北原 英明 (Kitahara, Hideaki)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・特任研究員

研究者番号：20397649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的はプラズマ中に生成された少量の不安定分子をテラヘルツ領域キャビティリングダウン法を用いた測定手法を確立することにより、プラズマ素反応をその場で観測することにある。実験においては、構築した測定系の時間的、機械的安定度が十分でない為、周波数掃引した時に測定データへ大きな誤差が重畳し安定した測定ができなかった。結果、より安定度の高い分光器と熱対策を十分に行ったプラズマチャンバを用いないと測定が行えないことが判明した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to do the in-situ analysis of the plasma-elementary reaction by establishing the method of measurement using Cavity Ring-Down detection at the terahertz region for the small-quantity unstable-molecules that is generated in the plasmas. In the experiment, the stable measurement could not be performed by the large error signal contained in the observed data of the frequency domain because the constructed measuring system did not have enough stability in mechanically and temporally. As the result, it becomes clear that there need more stable spectrometer and the plasma chamber with the thermal stability.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：プラズマ計測 フリーラジカル計測 テラヘルツ分光

1. 研究開始当初の背景

1970年代の電波天文学の進展に伴い、プラズマ中の不安定分子による回転遷移の研究がレーザー磁場共鳴法及びその改良法を用いて同時期から行われきた[1,2]。この装置で研究された不安定分子はCH、CH₂、CFといった原子数の少ない不安定分子が主であった。その他多様な不安定分子の観測も要求されていたが、この装置は感度が高い反面、利得媒質となるガス分子の回転遷移周波数周辺に同じく回転遷移を持つサンプルの測定にしか適用できないという欠点があり、様々な分子への適用が難しかった。1990年代になりレーザー技術の進展によりTHz時間領域分光法(THz-TDS)が開発され、以前に比べて比較的容易にTHz分光計測ができるようになってきた。研究代表者らは図1に示すようにTHz-TDSを用いて非接触でArプラズマの電子密度を測定することに成功している[3]。しかし、プラズマ中の不安定分子の測定は報告数が少なく[4,5]、特にTHz-CRD法による報告は無かった。

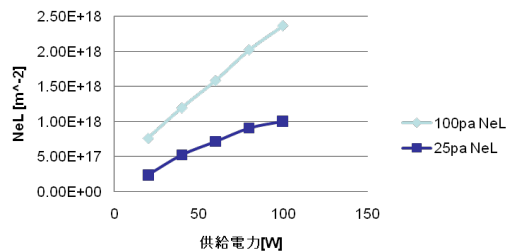


図1 Arプラズマの電子密度

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的はプラズマ中に生成された少量の不安定分子をテラヘルツ (THz) 領域キャビティリングダウン (CRD: Cavity Ring-Down) 法を用いた高感度な測定手法を確立することにより、プラズマ素反応をその場で解析することにある(図2参照)。プラズマによる反応過程や反応生成物の解析を行うためには反応過程に極力影響を与えないよう非接触かつ遠隔走査での診断が必須である。従って、本研究の目的は光混合法を用いた分光器にTHz領域キャビティを組み込みTHz-CRDシステムを世界で初めて開発し、気相プラズマ中の不安定分子のその場観測を行うことにある。

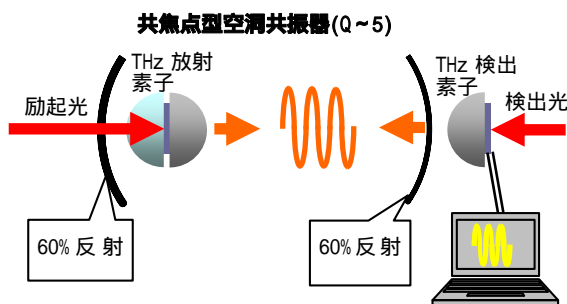


図2 THz-CRDシステム概念図

(2) 本研究ではプラズマプロセスの反応素過程を明らかにするために、プラズマ中の不安定分子に注目し、光混合法を用いた実験装置の開発を行い反応素過程の解明を行う。マイクロ波からTHz波領域でプラズマ中の不安定分子の回転遷移の直接検出を行う事は、これらの分子がプラズマ中に含まれる数の少なさや極性の低さから比較的難しい。このような問題に対応するため、古くから多重反射セルなどを用いる方法も試みられているが、現在実用化されているTHz用のセルは反射回数が数回程度であり、電磁波と検出しようとしている分子との相互作用が小さいため低感度なので感度向上に限界がある。また、パルスタイプの分光器を用いた不安定分子に対する測定において、プラズマ中の分子の回転遷移が細い線幅を持つことから、パルス分光システムで十分な分解能を得るためには長い測定時間を要する。これらの困難を克服するためには、高い分解能と高い感度を持った検出方法を用いなければならない。そこで、これらの点を改善するために高感度かつ高分解能なプラズマ中の不安定分子診断システムを実現する。

(3) 本研究は、常圧～低真空プラズマ中に不安定分子を多量に生成した上で、気相プラズマプロセスの反応素過程を解明する研究であり、プラズマにより生成された不安定分子をTHz-CRD法により遠隔的非接触に計測する先駆的な試みである。この新しいTHz-CRDシステムにより、工業応用や基礎科学への貢献だけでなく、医療応用やセキュリティ分野など多方面への大きな波及効果が期待される。例えば、プラズマ中のイオンや不安定分子種の検出は主として質量分析器等で行われている。このタイプの装置では、半導体製造装置でプロセス中の半導体表面付近の不安定分子の量など、製造上品質確保に必要なプラズマプロセスの情報を得るのに装置が複雑になり、装置の設計上、或いは使用上で様々な制約が発生する。この様な場合に非接触且つ遠隔走査で不安定分子量および種類の測定ができると工業応用上で有用である。一方、基礎科学の分野に対する貢献としては、電波天文学で作成が進められている分子線スペクトルデータテーブル(分子雲中の不安定分子により放射/吸収される回転遷移周波数テーブル)の実測値による校正が挙げられる。濃密な分子雲内部の情報はX線や赤外線等を用いないと電磁波が透過できないため観測ができない。そのため、THz領域の分子線データテーブルは分子雲内に存在する物質の特定や実測された正確な周波数から求められる相対移動速度決定など、非常に重要な役割を果たすことになる。更に、高感度検出能力を生かしてガス分子の特定や匂い分子の特定などが可能であると考えられ、呼吸を用いた疾病診断、危険物質の大

気中への混入検査など医療やセキュリティの応用分野に貢献できる可能性がある。

[1] K.Evenson, H.Rasford and M.Moran, Appl. Phys. Lett., **18**, pp. 426, (1971).

[2] M.Jackson, et al., J. Mol. Spec., **77**, pp. 5348, (2007).

[3] Ayumi Ando, Hideaki Kitahara, Tomoko Kurose, Katsuhisa Kitano, Keisuke Takano, Masahiko Tani, Masanori Hangyo and Satoshi Hamaguchi, "Electron density measurement for plasmas by Terahertz time-domain spectroscopy", Proceedings of 14th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics (14th LAPD), J. Phys. Conf. Ser. **227**, 012019 (2010).

[4] R.A.Cheville and D.Grischkowsky, Opt. Lett., **20**, pp. 1646, (1995).

[5] S.Jamison, et al., J. Appl. Phys., **93**, pp. 4334, (2003).

3. 研究の方法

本研究は広範な分野を統合した研究であり、複数の其々異なる専門分野を持つ研究者との連携の下に進める。研究代表者はTHz システムの設計、製作、実験を行い、連携研究者よりプラズマ生成装置を借用する。平成 23 年度は、本研究に必要な半導体レーザー光源を製作し、図 3 に示す光混合合法による THz 周波数領域分光器 (THz-FDS)の開発、製作を行った。平成 24

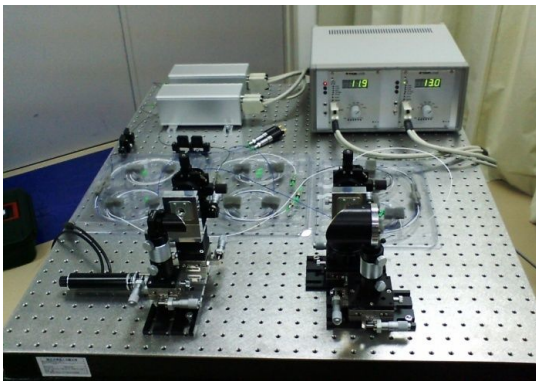


図 3 . THz-FDS システム

年度は、引き続き THz-FDS システムの立ち上げを続行した。後半からはテラヘルツ領域キャビティの導入を行った。専用のミラーを用いる事無く光伝導アンテナの基板面が屈折率差により、Q 値が 5 程度で THz 波の閉じ込めを実現できたため、この現象を利用した。こうして、THz 領域 CRD 分光器の構築を行った。平成 25 年度は、この中へ図 4 に示す既に連携研究者が開発済みの THz 領域プラズマチャンバの組み込みを行った。この装置を用いてプラズマチャンバ中に生成した CH₄ 起源の不安定分子の検出を試みた。プラズマ生成時のバッファガスには高純度ヘリウムを使用した。

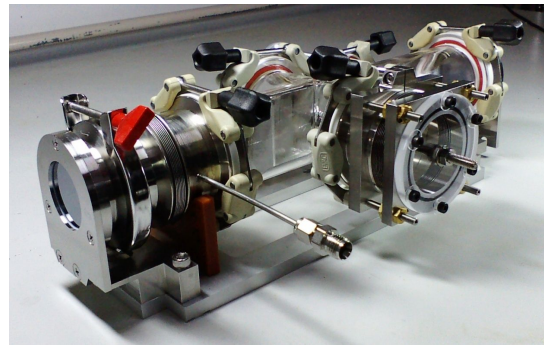


図 4 . プラズマチャンバ

目標は THz 領域にプラズマ中の不安定分子起源の回転遷移モードが存在するので、この検出である。

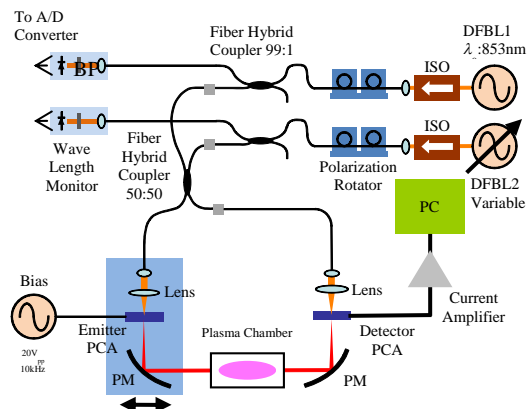


図 5 . THz-CRD システムのブロックダイアグラム

4. 研究成果

構築した分光器の時間的、機械的安定度が十分でない為、周波数掃引した時に測定データへ大きな誤差が含まれることとなった。特に周波数の再現性に問題があり、リファレンス測定とサンプル測定時に起きる僅かな周波数差が大きなノイズ成分を生成してしまった。また、連続的なプラズマを生成するためプラズマチャンバ部における発熱がかなり大きくチャンバの窓部材である高抵抗シリコンの膨張が発生した。これが原因で窓やチャンバ内における多重反射の作り出すスペクトル特性が周囲の温度や時間で変動し、単一周波数での測定においても値が大きく変動してリファレンスデータにより規格化することが不可能となってしまった。以上のような状況であるため THz キャビティの調整も困難を極め、目的の周波数にきちんと調整が取れているのかどうか確認できず、また調整が取れたとしても直ぐにずれてしまうため測定そのものが不可能な状況であった。本研究ではプラズマチャンバを連携研究者より拝借しているため冷却系の追加などの予算が無くプラズマチャンバを他のプロジェクトにも使用しているため改造できないことから、ここで実験が終了となった。

以上の結果から、より安定度の高い分光器

と熱対策を十分行ったプラズマチャンバを用いないと目的の測定が行えないことが判明した。本研究と同様の研究はプラズマ物理分野の諸外国の研究者によっても計画されており実験が行われているが、本研究同様に信号検出に困難を極めているらしく成功した例を未だ聞いていない。

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 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

北原 英明 (Kitahara Hideaki)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・特任研究員

研究者番号: 20397649

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

萩行 正憲 (Hangyo Masanori)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・教授

研究者番号: 10144429

浜口 智志 (Hamaguchi Satoshi)

大阪大学・工学系研究科・教授

研究者番号: 20397649

谷 正彦 (Tani Masahiko)

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・教授

研究者番号: 00346181

北野 勝久 (Kitano Katsuhisa)

大阪大学・工学系研究科・准教授

研究者番号: 20379118