

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654190

研究課題名(和文)ゲルマニウムイマージョングレーティング分光器による大気圧プラズマの構造解析

研究課題名(英文)Structural analysis of the atmospheric pressure plasma using the Germanium Immersion Grating Spectograph

研究代表者

平原 靖大(Hirahara, Yasuhiro)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：30252224

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):大気圧プラズマの発光を、申請者らが赤外天文観測装置として独自に開発したゲルマニウム・イマージョングレーティング中間赤外線冷却分光器(Germanium Immersion Grating Mid-Infrared Cryogenic Spectrograph, 以下GIGMICS)を用いて測定し、大気圧プラズマ中の活性領域の物理的、および化学的性質についての知見を得るための新たな分光測定システム構築するための、新たな冷却光学系の設計と開発を行った。これにより、微弱な大気圧プラズマ発光の高分散分光測定が可能になった。

研究成果の概要(英文):I designed and developed a new spectroscopic measurement system which enables to measure the high-resolution vibration-rotation emission spectra of the molecular species generated in the reactive region the atmospheric pressure plasma. The system consists of the Germanium Immersion Grating Mid-Infrared Cryogenic Spectrograph(GIGMICS) which have recently been succeeded in the development by us, and the new cryogenic reaction chamber. This enables us to measure the weak spectrum of the atmospheric pressure plasma with high sensitivity and high resolution.

研究分野：宇宙化学

キーワード：イマージョングレーティング 大気圧プラズマ ラジカル 赤外発光 振動回転スペクトル 高分散分光

### 1. 研究開始当初の背景

プラズマは、地球・惑星大気における雷やオーロラ、宇宙における恒星大気や星形成領域など、自然界の至る所に見出される現象であり、半導体産業やバイオ・医療分野においても基幹加工技術として重要性を増している。申請者が特に興味を有するプラズマプロセスの例として、気液放電によるグラフェンの生成が挙げられる。グラフェンは、炭素原子が  $sp^2$  混成軌道で二次元的に結合した、厚さが炭素原子の大きさに相当する炭素のシートである。グラフェンは極めて高い電気伝導性（バリスティック伝導）を有し、将来、微小素子や、蓄電池などにおける高効率の電極材料への応用が期待されている。近年、名古屋大学工学部の堀勝研究室において、アルゴンで満たされたガラス容器内にエタノールなどの揮発性の高いアルコールを入れた状態で、気液界面を挟むように気体中と液体中にそれぞれ電極を配し、電極間で超高密度放電を起こす事でアルコールを分解し、グラフェンまたはその集合体の分散溶液を容易に生成する事を見いだした。しかし、このプロセスにどのような反応中間体が寄与しているのか、正確な反応過程は不明である。

プラズマの性質を調べる上で、プラズマ中に存在する、ラジカルやイオンなどの微量に存在する活性種の種類および空間分布を知ることは重要であり、とくに、高い波長分散による赤外領域の分光測定は有力な手法である。気相に存在する分子種の同定と、スペクトル強度やその線形状からの空間分布の導出をおこなうためには、その分子種の振動スペクトルを *in situ* で測定することが必要であり、高い波長分散は得られる線形状の信頼度を著しく向上させる。赤外線領域で広帯域のスペクトルを比較的容易に得る分光法としてはフーリエ変換赤外分光法(FTIR)が有力で、気体分子を加熱することにより得られる発光分光において多く用いられてきた。しかしな

がら、放電プラズマの発光の場合、測定中の発光強度が一定にならないため、FTIRでは感度が低いのが欠点である (**multiple disadvantage**)。とりわけ、プラズマ中の短寿命な反応中間体の存在量を調べる上で重要な、分子の自発放射、すなわち発光スペクトルの研究を行うためには、本質的な測定感度の向上を図ることが必須である。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が赤外天文観測用に独自開発した分光器 GIGMICS を用いて、(1)エッチング用大気圧プラズマトーチより得られる、アルゴンや窒素、あるいはそこに水素を混合した(低温)大気圧プラズマ中と(2)グラフェン生成過程であるアルゴン-エタノール(またはメタノール)の気液プラズマ中の短寿命分子種(気相および液相)をターゲットに、微量分子の発光スペクトルを波長  $7.5\text{-}13.5\ \mu\text{m}$  および可視領域測定し、得られた空間分布プロファイルなどからプラズマ中の化学反応モデルを検討することなどを目標に、新たな実験装置の開発を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

申請者の実験室にて現有の中間赤外線高分散冷却分光器 GIGMICS を用い、放電条件(圧力、温度、試料ガスの種類など)を変えながら放電プラズマ中に存在する反応中間体の発光を、 $10\ \mu\text{m}$  帯および近赤外～近紫外領域で定量的かつ空間的にモニタし、プラズマプロセスの中間体が、そのプロセスにどのように寄与するか探るための、分光測定システムを開発し、その性能評価を行った。GIGMICS は大型の天文観測装置であり、その内部光学系は独立した排気系および He 循環型冷凍機による冷却系を有していて、かつ、スリット上のイメージを高感度の近赤外線二次元アレイ検出器によってモニターすることが可能である。これに組み合わせるプラズマ生成用チャンバもまた相応する低いバックグラウンド放射特性と高い効率の集光光学系を備えることが重要であり、詳細な設計が必要となる。

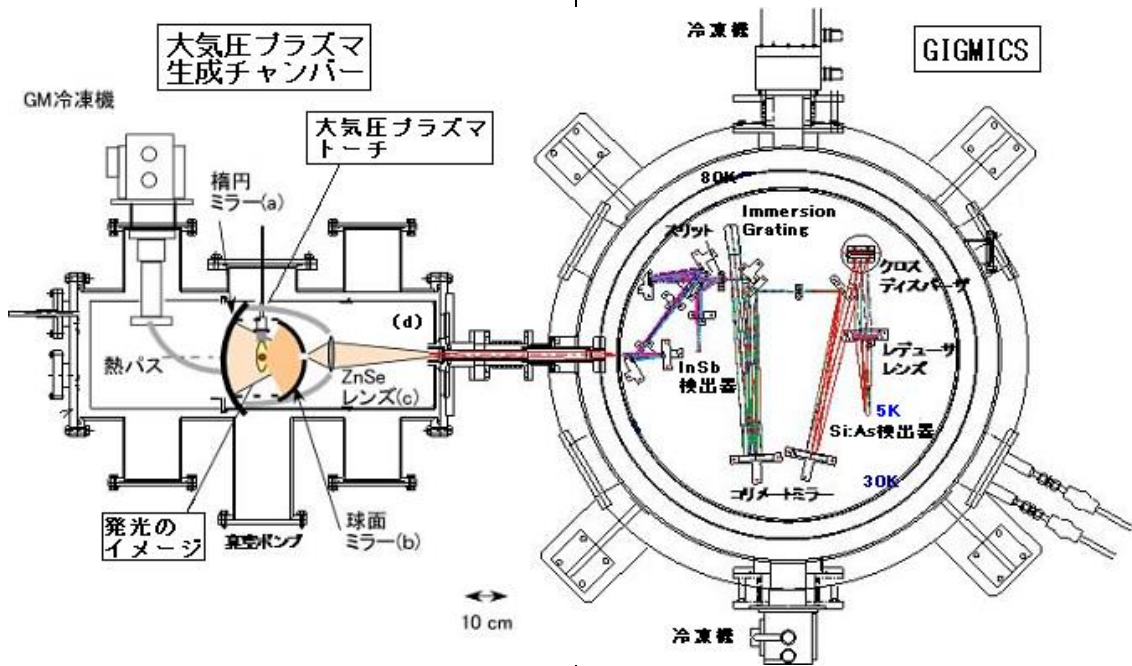


図1 測定装置の概略図。左：大気圧プラズマ生成チャンバー、 右：GIGMICS[1]。

#### 4. 研究成果

大気圧プラズマの光路全体を液体窒素温度まで冷却し、かつ、振動遷移による微弱な赤外発光を捉えるため、プラズマからの発光をより効率よく集光するための、絶対温度40K程度まで冷却可能な、発光を集光する機構をもつチャンバー、およびGIGMICSとチャンバーを接続する入射光導入部の詳細な設計と製作をおこなった(図1)。プラズマからの発光をチャンバー内部に、GIGMICSから見てプラズマの背後にある、GIGMICSの視野中心に直径30cmのアルミニウム製楕円鏡(図1(a))を設けた。さらにプラズマと集光レンズ：反射防止膜付ZnSe平凸レンズ(図1(c))(直径25.4mm、焦点距離63.5mm)の間に直径20cmのアルミニウム製球面鏡(図1(b))を配置した。楕円鏡の焦点と球面鏡の球心を共にプラズマの発光点に一致させることにより、発光点源からの全立体角への放射発光の70%以上を楕円鏡の出射側焦点(球面鏡の中心の孔近傍)に集め、ZnSeレンズによってF/12に変換しGIGMICSに導入可能となった。ZnSeレンズは、断熱ホルダーサポートを介して紡錘型ラディエーションバッフル(図1(d))で保持することで、冷却時の熱変形による光軸のずれを最小限に抑えた。放電チャンバーとGIGMICSのチャン

バーの間に入射光導入フランジを用意し、そこにZnSe窓材をシールするようにした。これにより、反応チャンバー内の、大気圧近くのアルゴンや窒素、乾燥空気などの成分ガス30K以下の冷却動作をするGIGMICS内を高真空に保つことができる。さらにGIGMICSとの電気的干渉(特に、試料部から検出器への電気的雑音の混入)を防ぐため、GIGMICSと放電チャンバーの間にアクリル製フランジを介して電気的にも切り離れた。

チャンバー内の二枚の大型ミラーは、名古屋大学装置開発室において設計した。チャンバー内部の全光学素子、GIGMICSとの結合部のZnSe窓、およびチャンバー全体のシールドバッフルは熱結合の上GM冷凍機によって液体窒素温度以下に冷却下脳である。大型ミラーは厚さ3mmアルミニウム製の円筒状バッフルによって位置決め・熱結合され、冷却による熱収縮によっても焦点位置や光軸の偏移を抑えるため、円筒対称な断熱支持機構で保持した。

これらの開発により、GIGMICS本体との光軸調整が短時間で済むようになり、実験効率が非常に高く、かつ、微弱な大気圧プラズマ発光の高い分散分光測定が可能となった。

## 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 4 件)

(1) 平原靖大、ゲルマニウムイマージョングレーティングを用いた中間赤外線エシエル分光観測装置の開発, 日本赤外線学会誌 23(1), 38-47 (2013) (査読あり)

(2) N. Ebizuka, M. Sekine, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Hori, M. Sasaki, A. Bianco, F. M. Zerbi, Y. Hirahara & W. Aoki, “Novel diffraction gratings fabricated by means of plasma nanotechnologies”, Proceedings of SPIE, 8450, 84502Y.1-7, 2012.

(2) Y. Hirahara, K. Aoki, K. Ohta, S. Shibata, T. Hirao, Y. Tatamitani, N. Ebizuka, K. S. Kawabata, M. Yoshida, M. Uemura, T. Oosugi, K. Kawaguchi, R. Fujimori, H. Ohiwa & H. Nagahiro, “First light observation of GIGMICS (germanium immersion grating mid-infrared cryogenic spectrograph) by Kanata 1.5-m Telescope at Higashi-Hiroshima Observatory”, Proceedings of SPIE, 8446, 84463Y.1-13, 2012

(3) Y. Sarugaku, Y. Ikeda, N. Kobayashi, T. Sukegawa, S. Sugiyama, K. Enya, H. Kataza, H. Matsuhara, T. Nakagawa, H. Kawakita, S. Kondo, Y. Hirahara & C. Yasui, “Development of CdZnTe immersion grating for spaceborne application”, Proceedings of SPIE, 8442, 844257.1-11, 2012

(4) N. Ebizuka, S. Morita, Y. Yamagata, M. Sasaki, A. Bianco, A. Tanabe, N. Hashimoto, Y. Hirahara, W. Aoki, “Birefringence Bragg Binary (3B) grating, quasi-Bragg grating and immersion gratings”, Proceedings of SPIE, 9151, 91515C.1-9, 2014

[学会発表] (計 15 件)

(1) 平原靖大, 青木慶伸, 太田香菜子, 柴田将, 平尾強司, 豊谷仁男, 海老塚昇, 吉田道利, 川端弘治, 植村誠, 大杉節, 川口建太郎, 藤森隆彰, 大岩宏紀, 永廣久幸, “中間赤外線高分散分光観測装置 GIGMICS のファーストライト観測”, 分子分光研究会 2012 年 5 月 18 日(金) 上智大学 四谷キャンパス

(2) 青木慶伸, 柴田将, 太田香菜子, 平原靖大 “GIGMICS を用いた NGC7027 における [S IV] 禁制線の観測”, 分子分光研究会 2012 年 5 月 18 日(金) 上智大学 四谷キャンパス  
柴田将, 青木慶伸, 太田香菜子, 平原靖大 “GIGMICS による金星大気の CO<sub>2</sub> の振動回転スペクトルの観測”, 分子分光研究会 2012 年 5 月 18 日(金) 上智大学 四谷キャンパス

(3) 海老塚昇, 堀勝, 平原靖大, 佐藤修二, 小

館香椎子, 市川隆, 川端弘治, 大森整, 青木和光, 家正則, Andrea Bianco, Fillippo Maria Zerbi, “高分散分光用の回折格子” 分子分光研究会 2012 年 5 月 18 日(金) 上智大学 四谷キャンパス

(4) Sarugaku, Y., Ikeda, Y., Kobayashi, N., Sukegawa, T., Sugiyama, S., Enya, K., Kataza, H., Matsuhara, H., Nakagawa, T., Kawakita, H., Kondo, S., Hirahara, Y., and Yasui, C, “Development of CdZnTe immersion grating for spaceborne application”, on Ground-based and Airborne Instrumentation for Astronomy IV, 2012 年 6 月 1 日、オランダ、アムステルダム

(5) Y. Hirahara, K. Aoki, K. Ohta, S. Shibata, T. Hirao, Y. Tatamitani, N. Ebizuka, K. S. Kawabata, M. Yoshida, M. Uemura, T. Oosugi, K. Kawaguchi, R. Fujimori, H. Ohiwa & H. Nagahiro, “First light observation of GIGMICS (germanium immersion grating mid-infrared cryogenic spectrograph) by Kanata 1.5-m Telescope at Higashi-Hiroshima Observatory”, SPIE conference on Ground-based and Airborne Instrumentation for Astronomy IV, 2012 年 6 月 1 日、オランダ、アムステルダム

(6) Ebizuka, N., Sekine, M., Ishikawa, K., Kondo, H., Hori, M., Sasaki, M., Bianco, A., Maria Zerbi, F., Hirahara, Y. & Aoki, W., “Novel diffraction gratings fabricated by means of plasma nanotechnologies”, SPIE conference on Ground-based and Airborne Instrumentation for Astronomy IV, 2012 年 6 月 1 日、オランダ、アムステルダム

(7) Y. Hirahara, K. Aoki, K. Ohta, S. Shibata, T. Hirao, Y. Tatamitani, N. Ebizuka, K. Kawabata, M. Yoshida, M. Uemura, T. Oosugi, K. Kawaguchi, R. Fujimori, H. Ohiwa and H. Nagahiro, “First light observation of GIGMICS (germanium immersion grating mid-infrared cryogenic spectrograph) by Kanata 1.5-m Telescope at Higashi-Hiroshima Observatory”, Workshop on Interstellar Matter 2012, 2012 年 10 月 18 日、北海道大学

(8) 青木慶伸, 柴田将, 太田香菜子, 平原靖大, 平尾強司, 豊谷仁男, 海老塚昇, 吉田道利, 川端弘治, 植村誠, 大杉節, 藤森隆彰, 大岩宏紀, 永廣久幸, 川口建太郎, “GIGMICS を用いた惑星状星雲 NGC7027 における [S IV] 禁制発光遷移の高分散分光観測”, 日本天文学会 2012 年秋季年会, 2012 年 9 月 21 日, 大分大学

(9) 平原靖大, “ゲルマニウムイマージョングレーティングを用いた中間赤外線高分散冷却分光観測装置 GIGMICS のファーストライト観測”, 地球電磁気・地球惑星圏学会, 2012 年 10 月 22 日、札幌コンベンションセンター

(10)柴田将, 平原靖大, “GIGMICS による金星大気の高分散分光観測”, 地球電磁気・地球惑星圏学会, 2012 年 10 月 22 日、札幌コンベンションセンター

(11)柴田将, 青木慶伸, 平原靖大, 笠井康子, 佐川英夫, 佐藤隆雄, “GIGMICS による金星大気の間赤外線高分散分光観測”, 日本天文学会 2013 年春季年会 2013 年 3 月 20 日, 埼玉大学

(12)平原靖大, 柴田将, “金星中層大気における CO<sub>2</sub> の炭素同位体異常の観測”, 第 14 回分子分光研究会, 2014 年 05 月 16 日、東京大学駒場キャンパス

(13)Yasuhiro HIRAHARA, Sho Shibata, “Mid Infrared Observation of Carbon Isotope Anomaly of CO<sub>2</sub> in the Venusian Mesosphere”, 11th Annual Meeting of Asia Oceania Geoscience Society, 2014 年 07 月 31 日, 札幌

(14)Takahiro IINO, Akira MIZUNO, Takehiro HIDEMORI, Takashi TSUKAGOSHI, Yasuhiro HIRAHARA, “Searches of Sulfur-bearing Species in Neptunes's Stratosphere Using Sub-mm Waveband”, 11th Annual Meeting of Asia Oceania Geoscience Society, 2014 年 07 月 30 日, 札幌

(15)Yasuhiro HIRAHARA, “Development of GIGMICS (Germanium Immersion Grating Mid-Infrared Cryogenic Spectrograph)”, 平成 27 年度日本分光学会年次講演会(招待講演), 2015 年 06 月 01 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平原 靖大(Hirahara, Yasuhiro)  
名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号: 30252224

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし