

超臨界流体を含む高圧環境下におけるマイクロプラズマの発生プロセス

46124 澤田正美 寺嶋研究室

1. 緒言

超臨界流体(Supercritical fluid; SCF)は特に臨界点近傍で時間的、空間的に大きな密度揺らぎを持ち、これは SCF が数個から数十個の分子から成るクラスターを構成要素とする事に起因する。従って、SCF 中で発生させるプラズマ (SCF プラズマ) はクラスターイオン、クラスターラジカルを含む新規プラズマ状態にあると考えられ、SCF の優れた輸送特性とプラズマの高反応性を併せ持つため、ナノテクノロジー、環境等の分野での応用利用に対する期待も大きく、その発生プロセスを初めとする基礎物性の解明が求められていた。

これまでに、本研究室では大気圧から臨界圧力における CO₂ (臨界点: 7.38 MPa, 304.2 K) 中で極微小ギャップ (1 μm) 電極を用いて dc 放電マイクロプラズマを発生させ、その放電開始電圧が従来の Pd 則 (放電開始電圧が圧力 P と電極間距離 d に依存する) から予想される値と比較し、(a)3 MPa 近傍以上で低電圧側にシフトし、(b)臨界点付近では 1/5 程度にまで急激に低下するという二つの特異現象を見出している¹。また、臨界点近傍での放電開始電圧の特異性と、クラスタリングの指標の一つである密度揺らぎ F_D との強い相関から、従来の Townsend のガス放電理論による放電開始電圧 V_p (Eq. 1) に F_D の項を加味した放電開始電圧 V_b (Eq. 2) によるフィッティングが行われている² (n : 粒子密度、 σ : 衝突断面積、 ψ : イオン化ポテンシャル、 γ : 二次電子放出係数)。

$$V_p = \frac{dn\sigma\psi}{AB} \left\{ \frac{1}{\ln(dn\sigma) - \ln(\ln(1/\gamma + 1))} \right\} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$V_b = \alpha V_p F_D^\beta \quad (\text{Eq. 2})$$

更に、H₂O 環境下でも同様の測定がなされているが、フィッティング等による考察はなされていなかった。

以上を背景とし、本研究では、(i)SCF を含む高圧 H₂O(臨界点: 22.1 MPa, 647.3 K)、Xe(臨界点: 5.84 MPa, 289.8 K)中での放電開始電圧測定と CO₂ で試みられた、(Eq. 1, 2)によるフィッティングと(ii)scH₂O 中へのレーザーの集光により系に多量の電子が存在する状態から誘導的に放出されるラマン散乱スペクトル (Stimulated Raman Scattering; SRS) の測定に取り組んだ。

(i)に関しては媒質として Xe の様な単原子分子を採用することで、SCF プラズマ発生機構に関する議論の単純化を狙った。実際、Xe に関しては、測定結果とフ

ィッティングとが良い一致を示し、従来のガス放電理論と密度揺らぎによる高圧環境下でのマイクロプラズマ発生プロセスの説明ができた。一方、H₂O に関しては、ガス放電理論と密度揺らぎだけではその放電開始電圧の挙動を記述できない事が分かった。そこで、これまで行ってきた放電開始電圧測定といったマクロ物性の測定ではなく、ミクロ物性の解明により、SCF を含む高圧環境下におけるマイクロプラズマ発生プロセスに関して、クラスター挙動等の知見の獲得を目指した。まず、プラズマの一般的な診断手法である発光分光測定に取り組んだが、プラズマの高密度性に起因するスペクトルのブロードニング等により、有意な情報は得られなかった。そこで、(ii)の様に scH₂O 中のクラスター構造を鋭敏に反映するラマン分光測定に取り組み、scH₂O プラズマ生成の直前における媒質(クラスター流体)の状態に関する知見の獲得を目指した。

2. 放電開始電圧測定

2-1 実験方法

Fig. 1 に H₂O 環境下での実験装置の概略図を掲載する。Pt 製の平行平板型電極 (電極間距離: 1 μm) を高圧セルにセットし、超純水を満たした後、ヒーターによって加熱し、昇温昇圧した。温度、圧力は熱電対、圧力計によって常時モニターし、目的とする条件で安定した後、電極間に dc 電圧を徐々に印加した。セル側面のサファイア窓から目視によりプラズマの発光が確認出来た時の電圧を放電開始電圧として記録した。

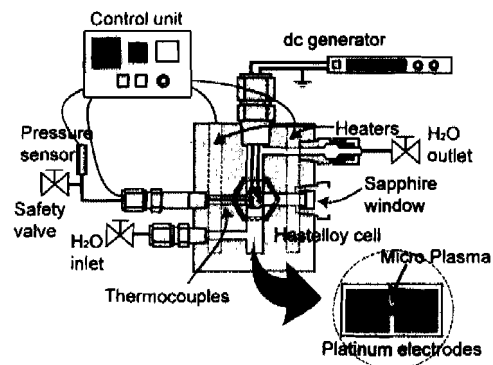


Fig. 1 scH₂O 環境下における dc マイクロプラズマ放電開始電圧測定系

Xe 環境下での測定も基本的には H₂O の時と同様だが、電極としてタングステンを用いた。また、セル内を高圧雰囲気にする際、Xe を銅管に通し、それを液体窒素で一度液化してから封入することで、気体ポンプ使用による不純物の混入を防いだ。

2-2 結果と考察

H₂O, Xe 環境下での放電開始電圧測定結果 V とフィッティング曲線 V_p, V_b を Fig. 2 に示す(左上の囲みは各雰囲気での密度揺らぎ F_D の圧力依存性)。ただし、H₂O 系に関しては、以前により臨界点に近い条件下で測定されたデータと、そのフィッティング結果を掲載する。本測定により、放電開始電圧の(a)3 MPa 近傍以上でのシフト、(b)臨界圧力近傍での急激な低下という2つの特異現象が H₂O, Xe, CO₂ 系全てで確認され、これらの現象が SCF を含む高压環境下におけるマイクロプラズマ一般に発現するものであるとの確信を強めた。

更に、H₂O, Xe の実験結果に対しても(Eq. 1, 2)を用いたフィッティングを行った結果、3 MPa 以上での衝突断面積 s 、イオン化ポテンシャル ψ 、二次電子放出係数 γ の低下が示唆された。

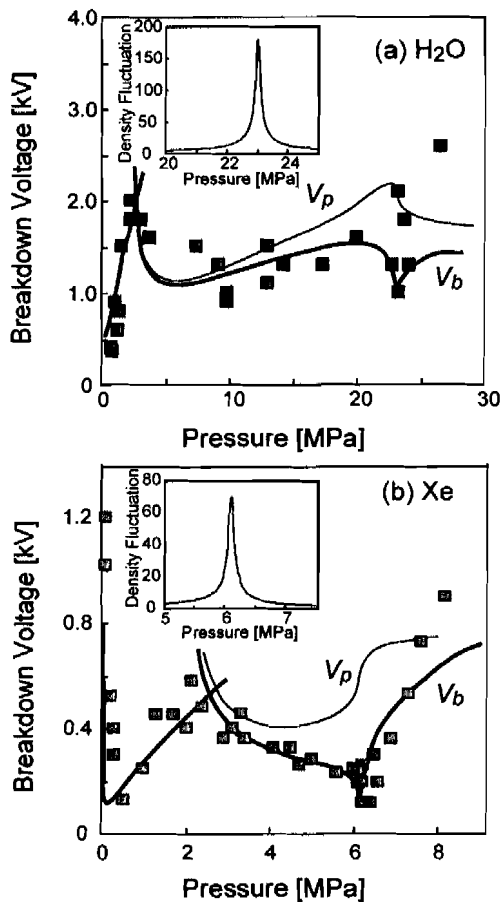


Fig. 2 (a)H₂O(650.65K), (b)Xe(292.15K)環境下における放電開始電圧 V (■) とフィッティング曲線 V_p, V_b 。左上図は各条件での密度揺らぎ F_D 。

Huang らにより、ある粒子密度以上になると負電荷の移動度が急激に低下するという報告がなされているが、³この粒子密度は本研究における温度条件に換算すると、放電開始電圧がシフトし始める圧力 (3 MPa 近傍) と一致する。この移動度の低下はクラスターの生

成とそれらへの電子付着に起因するものと考えられており、電子を付着し、負電荷を持つクラスターに対しては、電子の衝突が困難になる事から、 s の低下が予想される。本研究で対象とするマイクロプラズマの場合、従来のマクロプラズマと比して、電極表面やエッジからの電界放出による電子の相対的な割合が増加するため、こういった現象が顕著になると考えられる。

また、Hagstrum らは、Auger 中和理論をもとに、希ガスの二次電子放出係数がクラスタリングによるイオン化ポテンシャルの低下に伴い、ほぼ線形に減少すると説明している⁴。本研究における Xe のフィッティングにおいては、2.5 MPa 以下での $\gamma = 1.8 \times 10^{-2}$ 、 $\psi = 12.1$ に対して、2.5 MPa 以上で $\gamma = 1.0 \times 10^{-7}$ 、 $\psi = 11.58$ とすることで、測定結果との良い一致を与えるが、Hagstrum らの説明によると γ の定量的な変化 ($\gamma = 1.0 \times 10^{-7}$ に対して $\psi = 11.6$) と良い一致を示し、本研究のフィッティングの妥当性を強く支持している。

SCF の様な高密度雰囲気では、電子が粒子、もしくはクラスターを電離するだけのエネルギーを電場から受けるための十分なスペースが存在しないため放電開始電圧が上昇する。(この時 SCF のクラスターは数 ps オーダーで動いているため、fs オーダーで衝突を繰り返す加速電子に対しては停止していると仮定できる。)しかし、臨界点近傍では活発なクラスタリングにより空間的な粗密が激しくなり(大きな密度揺らぎ)、部分的に広がった空間で電子が充分加速されることにより電離が進みやすくなり、放電開始電圧 V が急激に減少すると考えられ、これは Hamaguchi らによる計算機シミュレーション結果によっても支持された⁵。

この臨界点近傍での放電開始電圧の特異現象に関しては、CO₂ において電極間距離が数 μm 以上では発現しない事が確認されている。これは、例えば放電前の雰囲気が SCF であっても、プラズマ発生時には熱の上昇に伴い、クラスターが破壊されてしまう事に起因していると考えられる。一方、今回のように、ギャップ $1\mu\text{m}$ の電極を用いた場合、その放電空間の比表面積が大きいため熱が逃げやすく、クラスタリング構造が維持されるため、この様な現象が発現するのだと考えられ、従来のマイクロプラズマ以下の領域 (ナノ空間) におけるプラズマの新規特性が発現した好例といえる。

今回フィッティングを施した H₂O, Xe に加え、以前に取り扱われた CO₂ の三種の雰囲気での V_b を比較すると、 β (Eq. 2)に Tab.1 の様な違いがあらわれた。

Tab. 1 フィッティングパラメータ β

	H ₂ O	Xe	CO ₂
β	-0.15	-0.35	-0.25

密度揺らぎ F_D が単位体積あたりの粒子数のバラつき(三次元)を表現しているのに対して、その放電への影響は電界方向(一次元)にのみ効いているため、その放電への影響は $1/3$ 乗に減ぜられると推測される。Xe の V_p に対しては、 F_D が -0.35 乗で効いており、この説明を支持している。一方、 H_2O の場合、 β は -0.15 となり、密度揺らぎの放電への影響が特に小さい。これは H_2O 分子が Xe と違い、立体構造や水素結合を持つことにより、ここまで述べてきたメカニズムだけではその放電開始電圧を記述できないことを示唆している。

3. ラマンスペクトル測定

3-1 実験方法

Fig. 3 は scH_2O 中でのラマンスペクトル測定装置系の概略図である。レーザー光 (Nd-YAG; 532 nm, 30 ps パルス, 6.0 mJ/pulse, 10 Hz) はレンズ ($f=50$) によりセル内の媒質に集光され、レーザー誘起プラズマ (Laser Induced Plasma; LIP) が発生する。この時、集光位置の前方と後方に SRS が誘導的に放出されるが、Yui らの研究により、後方 SRS は scH_2O 中にレーザーの集光による電子が大量に存在している系の情報を増強効果により優先的に与える事が確認されている⁶。

本研究では、Fig. 3 でそれぞれセル上下方向に放射される後方、前方 SRS スペクトルを雰囲気温度、圧力条件を変化させて同時測定した。

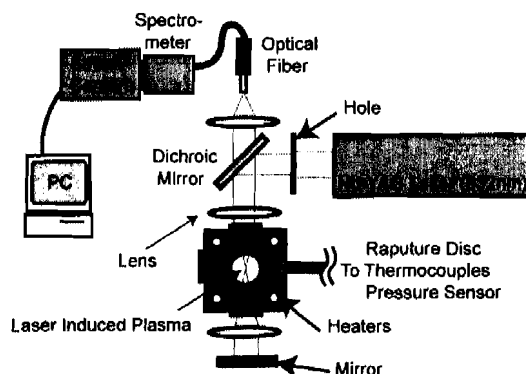


Fig. 3 LIP 発生、及び SRS 測定装置

3-2 結果と考察

前方、後方 SRS の温度圧力依存性測定により、臨界点近傍では Fig. 4 に示す通り、後方 SRS スペクトルではピーク位置 (3606 cm^{-1}) に対して低波数側 (3580 cm^{-1} 付近) に電子による増強効果に起因したテーリングが見られ、臨界点近傍での電子の存在と H_2O クラスタとの相互作用が示唆された。しかし、臨界点からやや離れた SCF 環境下や臨界温度点以下の条件では、特異的なスペクトルの変化は観察されなかった。また、同様の測定は $scCO_2$ 環境下でも行ったが、臨界点近傍でも特徴的なスペクトルが確認されなかった。

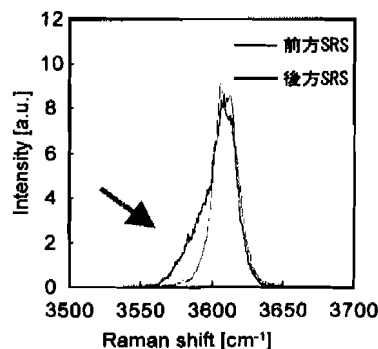


Fig. 4 臨界点近傍での前方、後方 SRS スペクトル

液相状態と気相状態の H_2O のラマンシフトがそれぞれ 3400 cm^{-1} , 3750 cm^{-1} 程度に現れる事からも分かる通り、クラスタリングが発達すると、ラマンシフトは低波数側に現れる。従って、本測定による臨界点近傍での後方 SRS スペクトルの低波数側へのテーリングは (1) 電子によるスペクトルの増強がある特定の比較的大きなクラスターに対してのみ働く、もしくは (2) 電子により温度、圧力で規定されるはずのクラスターサイズより大きなクラスターが作り出される事に起因している可能性が考えられる。

本測定手法により微小領域からの電子と scH_2O クラスタとの情報を得られることが確認され、特に臨界点近傍では上記(1)、(2)の可能性が示唆された。今後、 scH_2O 中で発生させた放電プラズマに対して、本測定手法を適用することで、プラズマ発生中のクラスター状態に関する知見を得る事ができると考えられる。

4. まとめ

本研究により、SCF を含む高圧環境下で電極間距離 $1\mu\text{m}$ の電極を用いて発生させた dc マイクロプラズマにおいて、その放電開始電圧が物質によらず、(a) 3 MPa 近傍以上でシフトし、(b) 臨界圧力近傍で急激に低下するとの認識を得た。特に(b)はナノ空間におけるプラズマの新規特性が発現した好例といえる。

本研究におけるラマンスペクトル測定により示唆された、臨界点近傍での雰囲気中の過剰電子と H_2O クラスタとの相互作用に代表されるように、SCF を含む高圧環境下でのマイクロプラズマの発生プロセスには多くのメカニズムが影響を与えていると考えられるが、その共通の発生プロセスとして、(a) 3 MPa 近傍以上の s 、 ψ 、 γ の低下、(b) 臨界点近傍における大きな密度揺らぎ F_D の影響が示唆された。

¹ T. Ito, et al., Appl. Phys. Lett., **80**, 2854 (2002).

² T. Ito, et al., J. Appl. Phys., **94**, 5411 (2003).

³ V. Giraud, et al., Chem. Phys. Lett., **86**, 85 (1982).

⁴ H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **96**, 325 (1954).

⁵ S. Hamaguchi, et al., 特定領域研究 [マイクロプラズマ] 報告書 141 (2005).

⁶ H. Yui, et al., Rev. Scien. Inst., **74**, 456 (2003).