

一般セッション(口頭講演) | 8 プラズマエレクトロニクス : 8.1 プラズマ生成・診断

2025年3月17日(月) 9:00 ~ 12:00 皿 K303 (講義棟)

[17a-K303-1~11] 8.1 プラズマ生成・診断

堤 隆嘉(名大)

9:00 ~ 9:15

[17a-K303-1]

プラズマ中の線スペクトル検出・積分の自動化

○菊地 航行¹、山下 雄也¹、叶 宇晨¹、榎本 純¹、赤塚 洋¹ (1.科学大)

◆ 奨励賞エントリー

9:15 ~ 9:30

[17a-K303-2]

Gibbsエントロピーへの非加法的拡張を適用した非平衡プラズマの電子温度の再検討

○菊池 浩司¹、赤塚 洋¹ (1.科学大)

◆ 奨励賞エントリー

9:30 ~ 9:45

[17a-K303-3]

レーザートムソン散乱を用いた大気圧空气中ストリーマ放電における電子エネルギー分布関数の時間変化の計測

○(M2)睦 承源¹、パン イーミン²、富田 健太郎²、小野 亮¹ (1.東大新領域、2.北大工)

9:45 ~ 10:00

[17a-K303-4]

EUV光源用プラズマの電子温度・電子密度・発光強度・イオンエネルギー分布計測

○富田 健太郎¹、パン イーミン¹、中山 珠樹¹、篠田 樹¹、白井 康司¹ (1.北大院工)

◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[17a-K303-5]

二周波容量結合型Ar/Krプラズマにおける質量およびエネルギー分解イオン角度分布の計測

○(M1)内藤 真誉¹、川村 隼也¹、金 度漢¹、藤谷 航大¹、鈴木 陽香¹、飯野 大輝²、福水 裕之²、栗原 一彰²、豊田 浩孝¹ (1.名大、2.キオクシア)

◆ 奨励賞エントリー

10:15 ~ 10:30

[17a-K303-6]

深振動マグネトロンスパッタリングの成膜領域において生成する中性Ti粒子のレーザー誘起蛍光を用いた速度分布解析

○中川 悠幹¹、小林 宏輝¹、横山 英佐¹、西宮 信夫¹、實方 真臣¹、戸名 正英²、山本 宏晃²、塚本 恵三²、富宅 喜代一³、大下 慶次郎⁴、美齊津 文典⁴ (1.東京工芸大工、2.(株)アヤボ、3.神戸大、4.東北大院理)

10:45 ~ 11:00

[17a-K303-7]

ECRプラズマから放出される水素原子生成量の吸収スペクトル解析による評価

○井ノ口 雄矢¹、三井 一高⁴、粕谷 俊郎¹、高橋 秀典⁴、山田 賢志⁴、剣持 貴弘³、岩本 慎一⁴、田中 耕一⁴、和田 元² (1.同志社大院理工、2.同志社大院研開、3.同志社大生命、4.島津製作所)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[17a-K303-8]

窒素/水蒸気誘導結合プラズマにおけるアンモニアの生成レートとラジカル密度

○(M2)喜多 恭平¹、稲垣 慶修¹、佐々木 浩一¹ (1.北大工)

◆ 奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[17a-K303-9]

水蒸気雰囲気における可視光検出型電界誘起コヒーレントアンチストークスラマン散乱

○弘法堂 莉彩¹、小池 健²、David Pai³、宗岡 均²、寺嶋 和夫²、伊藤 剛仁² (1.東大工、2.東大新領域、3.CNRS LPP)

◆ 奨励賞エントリー

11:30 ~ 11:45

[17a-K303-10]

マイクロ波液中プラズマ法によるCO₂変換の高効率化○酒井 梨玖^{1,2}、安藤 萌々愛^{1,2}、関 蘇軍²、上塚 洋^{2,3}、藤嶋 昭²、寺島 千晶^{1,2} (1.東理大創域理工、2.東理大総研、3.旭ダイヤモンド工業)

11:45 ~ 12:00

[17a-K303-11]

気水界面放電とラジカル生成に及ぼす接地電極配置の効果

○松浦 寛人¹、関 林¹、朝田 良子¹ (1.大阪公大)

プラズマ中の線スペクトル検出・積分の自動化

Automated line spectrum detection and integration in plasma

科学大¹, 菊地 航行¹, 山下 雄也¹, 叶 宇晨¹, 榎本 純¹, 赤塚 洋¹

Science Tokyo¹, [○]Wataru Kikuchi¹, Yuya Yamashita¹, Yuchen Ye¹, Jun Enomoto¹,

Hiroshi Akatsuka¹

E-mail: kikuchi.w.ab@m.titech.ac.jp

1 はじめに

非平衡プラズマを用いた、種々のプロセス応用研究が盛んに行われている。そのため、プラズマ診断はその発展に欠かせない技術であり、実験系が簡素で非擾乱な診断手法として、発光分光法が用いられている。その発光分光法ではしばしば線スペクトルに基づいた解析が行われ、励起状態数密度を求めるためには計測した分光放出係数を波長軸に沿って積分する必要がある。この積分は、対象のピークの周辺範囲に対して数値積分を適用することで行われるが、ピークの周辺範囲の選定基準、複数のピーク間の裾の部分の取り扱いが問題となる。さらに、これらの処理を機械的に行う方法論が確立されていない。人為的にピークの周辺範囲を選択することは、解析の再現性を損なう可能性がある上に、膨大な量のデータに対しては非効率である。本研究では、pythonのライブラリであるscipyに含まれるscipy.signal.find_peaks [1] 関数とVoigt関数のフィッティングを利用した手法について述べる。

find_peaks(FP)関数は、与えたデータからピークの数、位置、大きさ、幅を検出する関数であり、検出するピークに幅や高さの閾値を設定することができる。この関数を利用して、ピークの位置を検出し、その周辺範囲を選択する。その後、Voigt関数を用いてピークのフィッティングを行い、ピークの積分値を求める。Voigt関数は、ガウス拡がり σ とローレンツ拡がり γ を持ち、中心波長とピークの大きさも考慮するため、ピーク1つあたり4変数が必要である。このフィッティングを行うことで、ピーク毎の中心波長と積分値を求めることができる。しかし、これを単純に行うと、FPによるピークの誤認識、または探索変数が多いことによる計算時間が問題となる。この他にも、Voigt型のプロファイルではFPから得られるピークの幅から直接 σ と γ を決定できないため、ローレンツ型かガウス型プロファイルほど好条件の初期値が得られず、大域的最適化が必要である。

2 提案手法

本研究では、前節で述べた問題を解決するために、以下の手法を提案する。まず、FPによるピーク検出を行う前に、スペクトルを平滑化する。これにより、ピークの認識精度を改善することができる。また、Voigt関数のフィッティングを行う前に、find_peaksの結果からピークの隣接の有無を判定し、ピークが独立している区間でそれぞれ分割する。この際、ピークの幅や高さの閾値を設定することで、フィッティングの精度を向上させる。さらに、Voigt関数のフィッティングにおいて初期値を適切に設定するために、FPで得られる幅が半値全幅に限られず、任意の高さの幅を取得できる性質を活用を試みた。これによって、各ピークから得られる幅と経験式 [2] を用いて、 σ と γ を推定することができる。最後に、FPが返すピークの幅は、与えた配列を線形補間し、ピークの高さの閾値を超える点を求めることで得られる。そのため、FPを実行する前により高い次数の補間関数を適用することで、より正確なピークの幅を取得することができる。

3 結果・考察

本研究で提案した手法を用いて、実際の大気圧プラズマ、及び誘導結合プラズマに対して発光スペクトルの解析を行った。スペクトルの平滑化は、ピークの認識精度を向上させることができた。しかし、平滑化の強度が高すぎるとピークの検出本数が少なくなる問題があるため、スペクトルの品質によって適切な窓サイズを決定することが重要である。フィッティング区間の分割はフィッティングを高速化することができた。Ar,Heプラズマではピークの位置情報を事前に与えることなく、ピークの検出が可能であった。他の結果については、講演中に報告する予定である。

[1] SciPy community: “scipy.signal.find_peaks” (2008–). 閲覧日: 2024/12/06.

[2] J. Olivero and R. Longbothum: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **17**, 2, pp. 233–236 (1977).

Gibbs エントロピーへの非加法的拡張を適用した 非平衡プラズマの電子温度の再検討

Review of Electron Temperature of Non-Equilibrium Plasma Using a Nonextensive Extension to the Gibbs Entropy

科学大 °(D) 菊池 浩司, 赤塚 洋

Science Tokyo, °Koji Kikuchi, Hiroshi Akatsuka

E-mail: hakatsuk@lane.iir.titech.ac.jp.

1. 序論

多くの非平衡プラズマにおいて、プラズマの統計的特性は標準的な Maxwell-Boltzmann 分布から逸脱することが報告されている。そのため、べき乗の数理を有する非平衡プラズマにおいて、ボルツマンプロットの傾きが温度としての物理的意味合いをもっている伝統的な統計力学では、適切に系の物理的特徴を表す事が出来ない^[1]。この問題を克服するために、指数分布をべき乗分布へ拡張する意味合いをもつ非加法的拡張による Nonextensive 統計力学を適用し、低温弱電離 Ar プラズマの電子温度を検討した。

2. 理論と結果

低温弱電離プラズマの電子エネルギー分布を算出するため、衝突による励起やイオン化の影響を精度良く取り入れた Boltzmann 方程式を用いて Ar プラズマの EEPF (電子エネルギー確率分布関数) を BOLSIG により計算した結果を Fig. 1 へ示す。

Nonextensive 統計力学では、Gibbs エントロピーの非加法的拡張である Tsallis エントロピー^[2]を q -平均エネルギーの制約条件の元で、最大化することで、Tsallis 分布を導出することが出来る。この確率分布を用いて Tsallis 統計力学における温度は次の様に定義される^[3]。

$$T_{(Tsallis)} = [1 + (1 - q)S_q] \cdot \frac{\partial U_q}{\partial S_q} = \frac{1}{k\beta_{ave}} \quad (1)$$

非平衡な分布に対して Tsallis 分布のべき乗の形をした確率分布関数を用いてフィッティングを行い、Nonextensive 統計力学に基づく温度を算出した。

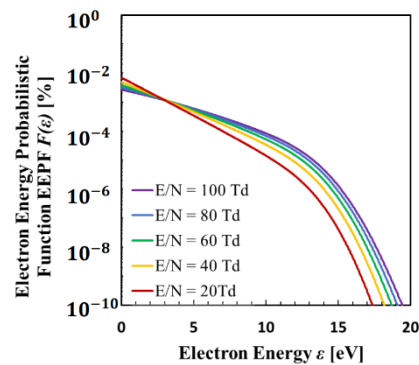


Fig. 1. Ar プラズマの EEPF. 原子温度 $T_g = 0.026$ eV, 電子密度 $N_e = 2 \times 10^{13}$ cm⁻³, 電離度 0.012 %.

3. 結論

本研究のプラズマパラメータにおいて、Tsallis 統計力学から導出された 2 つの温度 $T_{(Tsallis)}$ 良好な一致も確認され、Nonextensive 統計力学の範囲内で、矛盾のない温度が導かれることを確認した。

参考文献

- [1] H. Akatsuka and Y. Tanaka, *Entropy*, **25**, p. 276 (2023).
- [2] C. Tsallis, *J Stat Phys*, **52**, 479 (1988).
- [3] C. Tsallis, Renio S. Mendes, and A. R. Plastino, *Physica A*, **261**, 534 (1998).

レーザートムソン散乱を用いた大気圧空気中ストリーマ放電における電子エネルギー分布関数の時間変化の計測

Time evolution measurement of electron energy distribution function in atmospheric-pressure air streamer discharge using laser Thomson scattering

東大新領域¹, 北大工² ◯(M2)睦 承源¹, パン イーミン², 富田 健太郎², 小野 亮¹

Univ. Tokyo¹, Hokkaido Univ.², ◯Seungwon Mok¹, Yiming Pan², Kentaro Tomita², Ryo Ono¹

E-mail: mokseungwon@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

大気圧空気中ストリーマ放電における電子エネルギー分布関数(EEDF)の時間変化を、レーザートムソン散乱(LTS)法を用いて計測した。まず、13 mm の針-平板電極間に 2 Hz の正極性 30kV パルスを印加し、時空間再現性の高い枝分かれのないシングルフィラメント・ストリーマ放電を生成した。次に、二次ストリーマ発光内である針電極直下 $z = 3$ mm と発光外 $z = 10$ mm に 532 nm の Nd: YAG レーザーを入射し、散乱角 90° で発生した散乱光を分光器を通して ICCD カメラで検出した。このとき、LTS 信号より数十倍強度の回転ラマン散乱(RRS)信号が重畳するため、放電のない状態で得られた RRS 信号を差し引き、さらに 4000 発のレーザーショットを積算することでノイズを減らした。また、 $z = 3$ mm ではガス温度の約 10 K 上昇による RRS スペクトルの変化を補正する必要があった。RRS 補正後の計測スペクトルを Bolsig+で計算した理論 EEDF と比較することにより電界強度を算出した。 $z = 3$ mm では、放電発光の最も強い $t = 20$ ns に約 130Td の高電界が得られ、 $t = 40$ ns で 80~90 Td まで減少したのち、ほぼ同程度を維持した。一方、 $z = 10$ mm では $t = 20$ ns に約 50Td の低電界が計測され、その後 $t = 60$ ns まで急激に上昇した。電子密度は、RRS 信号強度と空気密度から LTS 信号強度をキャリブレーションすることで求めた。ただし、ここではレーザー照射によって負イオンから脱離した電子が自由電子と熱緩和し、この電子密度が重畳した LTS 信号が検出されている。 $z = 3$ mm においては、 $t = 20$ ns で約 $1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の電子密度が得られたのち、高電界によりやや上昇してから放電発光と共に約 50 ns の時定数で減少した。 $z = 10$ mm では、 $z = 3$ mm より低い密度が得られ、時間経過と共に減少した。

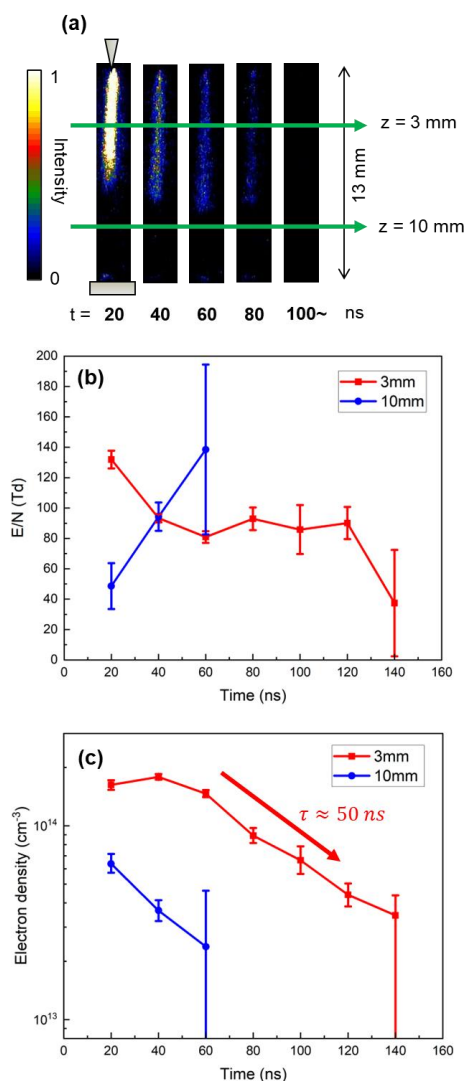


Fig. 1. Time evolution of (a) streamer optical emission, (b) electric field strength, (c) electron density at $z = 3$ and 10 mm.

EUV 光源用プラズマの電子温度・電子密度・発光強度・イオンエネルギー分布計測

Electron temperature, electron density, EUV power, and ion energy distribution measurements of laser-produced EUV light source plasmas

北大工 富田 健太郎[○], パン イーミン, 中山 珠樹, 篠田 樹, 白井 康司

Hokkaido Univ.

Kentaro Tomita, Yiming Pan, Tamaki Nakayama, Itsuki Shinoda, Yasushi Shirai

E-mail: tomita.kentaro@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

半導体露光用 EUV 光源は、継続的な EUV 光出力の増加とともに、ミラー反射率の低減を招くデブリ（プラズマ中で加速された高速イオン等）の低減などが望まれている^[1]。EUV 光出力の増加に向けては、放射輸送係数（EUV 放射率 $\text{W}/\text{cm}^3 \cdot \text{吸収率 } \text{cm}^{-1}$ ）に直結するプラズマの電子温度・密度分布の制御が本質であり、原子過程モデリングが示す最適な電子温度 (T_e : 25~40 eV) と密度（イオン密度として 10^{24} m^{-3} 程度）のプラズマ生成が重要となる^[2]。ただし電子温度はレーザー強度 (W/cm^2) で必ずしもスケールしない事例が報告されている^[3]。デブリの主要因の1つであるイオンエネルギー分布は、1次元等温膨張モデルでは $\sqrt{ZkT_e}$ を含む指数関数でスケールされる (Z :イオン価数)。ただし EUV 光強度の観点から Z , T_e の最適値は前述の通り定まっており、高い発光強度と低デブリの両立には、既存モデルに沿わないプラズマの生成・制御が必要であることが示唆される。例えば EUV 光源用プラズマにおいても、イオン加速の主要因は $1/n_e \nabla p_e$ (n_e :電子密度, p_e :電子圧力) で表される2流体モデルで与えられる電場であり^[4]、高効率・低デブリの両立に向けては、プラズマの内部構造 (T_e , n_e などの分布) まで踏み込んだ光源開発が必要と考えられる。

このような背景の下、本研究グループでは T_e , n_e などのプラズマ基礎パラメータと、EUV 放射エネルギーの絶対値や、イオンエネルギー分布の角度依存性などの光源特性を一括して取得可能な実験装置の構築を進めている。本発表では平板スズターゲットに1発だけレーザー照射を行った場合と、2発照射した場合のプラズマの包括的な計測結果について報告する。

2. 実験方法・結果

Figure 1 に示すように真空チャンバー内に設置したスズターゲットに対して、生成用レーザー (Nd:YAG レーザー、波長 1064 nm、パルス幅 10 ns、レーザー強度 10^9 - $10^{11} \text{ W}/\text{cm}^2$) を照射し、プラズマ生成を行った (シングルパルス照射時)。ダブルパルス照射では、生成用レーザーと同軸または垂直な方向から同じく波長 1064 nm の YAG レーザー (加熱用レーザー) を照射した。 T_e , n_e は協同的トムソン散乱 (CTS) 法で計測した^[3]。EUV エネルギーは校正された EUV フォトダイオードで、イオンエネルギー分布 (ただし価数分離されていない) はイオンエネルギーアナライザを、様々な角度に設置することで、それぞれ取得した。ダブルパルス照射 (同軸入射の場合) で、イオンエネルギーの明確な低下が観測された。一方で EUV エネルギーは、垂直照射の時に明確な増加がみられた。CTS で得られた温度・密度分布と照らし合わせると、EUV エネルギーの増加は最適電子温度領域がプラズマの周辺部にできたためであり、イオンエネルギーの低下は、加速電場の低下によるものと解釈できた。

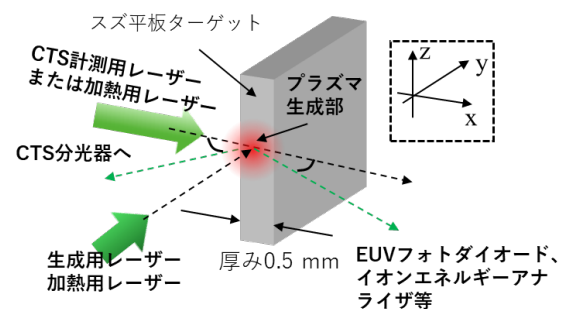


Fig. 1 Experimental setup

参考文献

- [1] Hummler, et al., (2024). Proc. SPIE 129530V-3
- [2] Sasaki, A et al., (2010). J. Appl. Phys. 107(11), 113303.
- [3] Tomita, K. et al. (2017) Sci. Rep. 7 12328
- [4] Totorica, S. R. et al., (2024) Appl. Phys. Lett. 124(17).

二周波容量結合型 Ar/Kr プラズマにおける質量およびエネルギー分解 イオン角度分布の計測

Mass- and Energy-resolved Ion Angular Distribution Measurement

in a Dual-frequency Capacitively Coupled Ar/Kr Plasma

名大¹, キオクシア (株)² ◦(M1)内藤 真誉¹, (M2)川村 隼也¹, (D)Kim Dohan¹,
(B4)藤谷 航大¹, 鈴木 陽香¹, 飯野 大輝², 福水 裕之², 栗原 一彰², 豊田 浩孝¹

Nagoya Univ.¹, KIOXIA Corp.² ◦M. Naito¹, S. Kawamura¹, D. Kim¹, K. Fujitani¹,

H. Suzuki¹, D. Iino², H. Fukumizu², K. Kurihara², H. Toyoda¹

E-mail: naito.masayoshi.s2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

三次元集積化が進む半導体メモリの製造プロセスでは、高アスペクト比の反応性イオンエッチング技術が不可欠である。この中で、基板に入射する高速粒子の入射角度分布は、エッチング精度を左右する重要なパラメータである。これまでに我々は、マイクロチャネルプレート (MCP) を用いたイメージング計測により、二周波容量結合型プラズマ (DF-CCP) の高周波電極に入射する高速粒子の角度拡がり を評価する手法を開発し、Time-of-flight (TOF) 法を用いたエネルギー分解イオン角度分布計測を報告してきた[1,2]。これを応用し、本研究では Ar/Kr 混合プラズマにおいて、質量およびエネルギー分解したイオン入射角度分布計測を行ったので報告する。

実験には自作の DF-CCP 装置 (電極直径 110 mm、電極間隔 30 mm) を用いた。プラズマ生成容器内の高周波電極中央にはオリフィス (直径 30 μm) を設け、背面に差動排気されたドリフト管と MCP を接続した。容器に Ar/Kr 混合気体を導入し、VHF 電力 (40 MHz) と LF 電力 (2 MHz) を印加してプラズマを生成し、MCP に入射した粒子をイメージング観測した。

ドリフト管内に平行平板型の偏向電極を設置し、パルス電圧を印加することでイオンシャッターとして機能させた。計測用の ICCD カメラのゲート機能を組み合わせることにより、イオンの TOF 測定を行った。Fig. 1 は、偏向電極に印加する電圧が反転した時刻 ($t=0\ \mu\text{s}$) を基準とした Ar/Kr イオンビームの MCP 上で検出される推定位置および時刻を示している。同一の入射エネルギーであっても、質量の異なるイオン種ではドリフト管を通過する時間が異なる。また、同一イオンでもエネルギーによって通過時間が変化するため、ICCD カメラのゲート開時刻を調整することで、特定のエネルギー範囲のイオンを種類別に検出可能である。時刻 $t=3.85\ \mu\text{s}$ で観測されたイオンビームプロファイルを Fig. 2 に示す。MCP 上での推定検出位置・時刻に基づき、高エネルギー (約 1.8 keV) の Kr^+ ビームは上部に、低エネルギー (約 1.0 keV) の Ar^+ ビームは下部に観測され、本手法によりイオン種ごとのプロファイル計測が可能であることが示された。

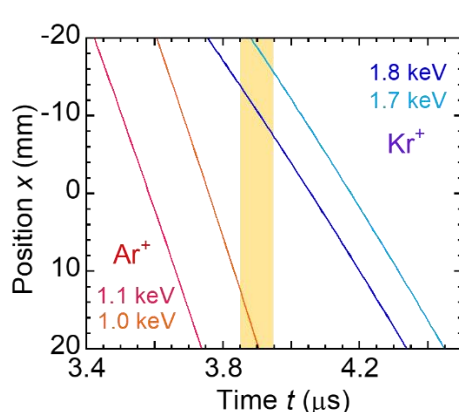


Fig. 1 Estimated location detected on MCP vs. time for Ar/Kr ion beams

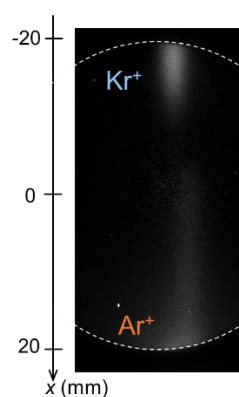


Fig. 2. Ion beam on MCP at $t = 3.85\ \mu\text{s}$.

[1] K. Ichikawa, et al., *Appl. Phys. Express* **14**, 126001 (2021).

[2] S. Kawamura, et al., *Proc. 45th Int. Symp. Dry Process (DPS2024)*, 2024.

深振動マグネトロンスパッタリングの成膜領域において生成する 中性 Ti 粒子のレーザー誘起蛍光を用いた速度分布解析

Velocity distribution analysis of laser-induced fluorescence in the deposition region for neutral Ti particles produced by deep oscillation magnetron sputtering

東京工芸大工¹, (株)アヤボ², 神戸大³, 東北大院理⁴, [○]中川 悠幹¹, 小林 宏輝¹,
横山 英佐¹, 西宮 信夫¹, 實方 真臣¹, 戸名 正英², 山本 宏晃², 塚本 恵三²,
富宅 喜代一³, 大下 慶次郎⁴, 美齊津 文典⁴

Tokyo Polytech. Univ.¹, Ayabo Corp.², Kobe Univ.³, Tohoku Univ.⁴,

[○]Y. Nakagawa¹, H. Kobayashi¹, E. Yokoyama¹, N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona², H. Yamamoto², K. Tsukamoto², K. Fuke³, K. Ohshimo⁴, and F. Misaizu⁴

E-mail: sanekata@eng.t-kougei.ac.jp

1. 序論 高出力パルスマグネトロンスパッタリング(HPPMS)で生成するプラズマ中には、中性／イオン粒子、あるいはそれらに対する発光／非発光粒子が含まれ、それぞれの粒子に適した計測法によって、これまで数多くのプラズマ診断が行われてきた。本研究では、深振動マグネトロンスパッタリング(DOMS)¹⁾の成膜領域における非発光性中性粒子に対するレーザー誘起蛍光(LIF)を観測した。さらに今回、成膜領域に到達する DOMS 生成中性 Ti 粒子における LIF の時間発展計測に基づく新たな中性粒子の速度分布計測法を提案する。

2. 実験 変調パルス電源(AXIA, Zpulsar)よりパルス電力を Ti ターゲットに投入し、Ar 雰囲気(0.38 Pa)でスパッタリングを行った。YAG レーザー(Quanta Ray, GCR-250, パルス幅 10 ns)の 3 倍波(355 nm, 出力 8 mJ)で励起した色素レーザー(Quanta Ray, PDL-2 : 色素 Exalite 376)を成膜領域(ターゲット下流約 90 mm)で入射し、スパッタ中性粒子 Ti の原子線を共鳴励起し、LIF を光電子増倍管(浜松ホトニクス, R928)で測定した。LIF 時間発展計測は、対象となる Ti 原子線からの LIF をモニターしながら、DAQ ボード(NI, USB-6221)とデジタル遅延パルス発生器(SRS, DG535)を用い、プログラム制御されたレーザー入射時間を 0.1 μs 間隔で掃引することで行った。

3. 結果と考察 波長 377.432 nm($3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$)の Ti 原子線²⁾における LIF スペクトルを観測した。また時間発展計測では、放電パルス間の Off 時間を長くすることで、各放電パルスにおいて LIF が長くテールを引く様子が観測された。これらのテールは、DOMS の各パルス放電で生成された中性 Ti 粒子の成膜領域における粒子輸送の速度分布に起因するものと考えられる。各放電パルスの電流開始時間を時間 0 としたときに得られる中性 Ti 粒子の飛行時間から粒子速度を割り出すことで、時間発展の結果より速度分布およびエネルギー分布を得た。このようにして得られた分布はマクスウェル分布³⁾で最適化される(Fig. 1)。

マクスウェル分布解析から見積もられる各パルスでの熱平衡気体の温度は、およそ 25000 (K)である。また、LIF の時間発展から得られたエネルギー分布は、飛行時間質量分析計を用いたエネルギー分析で得られたイオン Ti⁺粒子における数 eV の低速成分のエネルギー分布とよい一致を示した。

参考文献 1) M. Sanekata *et al.*, J. Appl. Phys., 131, 243301, 2022. (2022). 2) NIST atomic line database, 3) D. Lundin *et al.*, *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, 4th ed. (Elsevier, Amsterdam, 2019), p. 123.

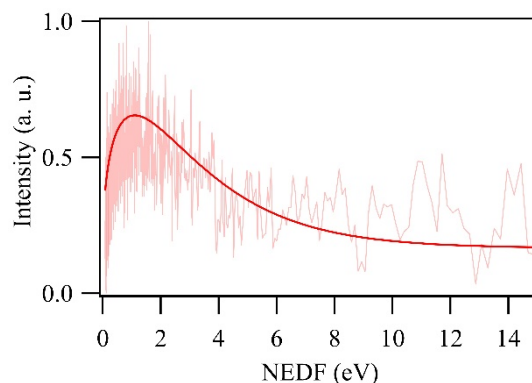


Fig. 1 Neutral energy distribution function (NEDF) and Maxwell distribution Fitting.

水素原子の吸収スペクトル解析による ECR プラズマから放出される水素原子の生成特性評価

Evaluation of Hydrogen Atom Generation Characteristics from ECR Plasma Using Absorption Spectrum Analysis

同志社大院理工¹、同志社大研開²、同志社大生命³、島津製作所⁴

○井ノ口 雄矢¹、三井 一高⁴、粕谷 俊郎¹、高橋 秀典⁴、山田 賢志⁴、
剣持 貴弘³、岩本 慎一⁴、田中 耕一⁴、和田 元²

Sci. & Eng. Doshisha Univ.¹, R&D Doshisha Univ.², Life & Med. Doshisha Univ.³,
Shimadzu Corporation.⁴,

○Yuya Inokuchi¹, Kazutaka Mitsui⁴, Toshiro Kasuya¹, Hidenori Takahashi⁴, Yoshihiro Yamada⁴,
Takahiro Kenmotsu³, Shinichi Iwamoto⁴, Koichi Tanaka⁴, Motoi Wada²

E-mail: ctwj0314@mail4.doshisha.ac.jp

1. 序論

HAD 法 (Hydrogen Attachment/Abstraction Dissociation) は水素ラジカルによってタンパク質を断片化する新たなラジカル誘起型フラグメンテーション法である [1]。HAD 法では一般的な衝突誘起解離法 (CID 法) のガスよりも低エネルギーの水素ラジカルを用いることで、熱的に不安定な修飾基を保持したままペプチド主鎖を特異的に開裂させることが可能である。水素原子生成に使用されるタングステンキャピラリは 2000 °C とかなり高温であり、熱解離源が生成する 2000 °C の水素ラジカルの速度成分のうち反応に寄与するのは高速側の 30% のみであると計算されている [2]。本研究では、小型でメンテナンス性に優れた ECR プラズマ源を用いたラジカル生成を試る。今回、水素バルマー α のスペクトル解析により ECR プラズマ源の性能を評価する。

2. 実験装置

実験系を Fig. 1 に示す。クォーツ管に銅リボンをスパイラル状に巻きつけたアンテナへの 2.45GHz のマイクロ波電力供給により ECR プラズマを生成している。プラズマ出射部に配置された永久磁石によって荷電粒子がトラップされ、中性原子のみがチャンバーへ放出される。マイクロ波電力は伝送系の加熱

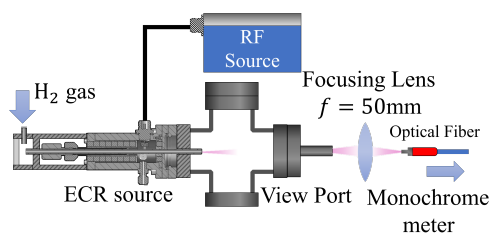
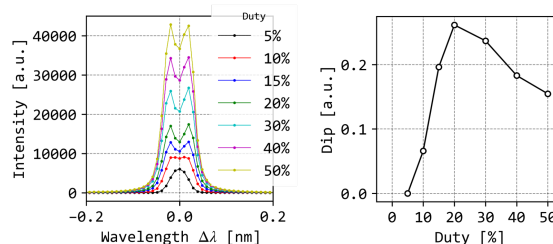


Fig. 1: Experimental system.

を防ぐため、1000 Hz、5~50% duty cycle の方形波パルスにより振幅変調をかけている。水素原子発光の分光スペクトル測定には、焦点距離 1000mm、刻線数 1200 groove/mm の回折格子を備えた高分解能分光器を使用した。原子発光を焦点距離 50mm のレンズで放電管と同軸上に配置した光ファイバーに集光し分光器に入射した。

3. 実験結果

測定したスペクトルを Fig. 2a に示す。スペクトルは中心部にくぼみ (dip) ができる。これはチャンバーに滞留した水素原子による吸収スペクトルと考えられ、規格化したスペクトルから求めた dip の深さを Fig. 2b に示す。dip は duty20% で最大となり、パルス幅変調の duty 比によって水素ラジカル生成率の変化が測定された。



(a) H_{α} spectrum for each duty. (b) Dip of duty characteristics.

Fig. 2: Duty dependence of H_{α} absorption spectrum.

参考文献

- [1] H. Takahashi, *et al.* *Anal Chem.* **88**(7), 3810 (2016)
[2] D. Asakawa, *et al.* *65th ASMS Conference.* WP210 (2017)

窒素/水蒸気誘導結合プラズマにおける アンモニアの生成レートとラジカル密度

Production Rate of Ammonia and Densities of Radicals in Inductively Coupled Nitrogen/Water Vapor Plasma

北大工 〇(M2) 喜多 恭平, 稲垣 慶修, 佐々木 浩一

Hokkaido Univ., 〇Kyohei Kita, Yoshinobu Inagaki, and Koichi Sasaki

E-mail: ktkh1723@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

二酸化炭素の排出量削減の観点から化石燃料の代替として注目されているアンモニアは、ハーバーボッシュ法により窒素と水素から製造されている。しかし、水素の原料として天然ガスを用いた場合、その生成過程で二酸化炭素を排出するため、アンモニアは完全にグリーンなエネルギーキャリアとは言えない。一方で、水の電気分解により得られたグリーン水素をアンモニアの原料に用いた場合、アンモニアの製造コストは現在と比べて大きく跳ね上がってしまう。

そこで本研究では、アンモニアの原料として水蒸気を用いることを検討する。これまでの研究で、窒素/水蒸気プラズマにおいて水蒸気分圧を増加させるほどアンモニアの生成レートが低下するという結果が得られている。低ガス圧プラズマでは、原子状窒素と原子状水素が触媒表面で反応することによってアンモニアが生成されるため、プラズマ中のラジカル密度がダイレクトに生成レートに影響すると考えられる。今回は窒素/水蒸気プラズマ中の原子状窒素、原子状水素、及びOH密度を測定した結果を報告する。

【実験方法】

この実験では誘導結合プラズマ源を用いた。ステンレス製の真空容器に取り付けたガラス管にアンテナを巻き、250Wの高周波電力を印加することでプラズマを発生させた。窒素及び水素または水蒸気はマスフローコントローラを用いて導入し、窒素の分圧を15mTorr、水素または水蒸気分圧を2~15mTorrとして実験を行った。特別な触媒は用いず、ステンレス製真空容器の表面が触媒として働く条件で実験を行った。原子状窒素及び原子状水素密度はTALIFにより測定し、OH密度はLIFにより測定した。

【実験結果と考察】

図1は N_2/H_2 プラズマ及び N_2/H_2O プラズマにおける原子状窒素密度を示している。 N_2/H_2O プラズマにおいて、水蒸気分圧を増加させると窒素密度が減少し、減少の程度は N_2/H_2 プラズマの場合より著しかった。水蒸気分圧が低い条件では N_2/H_2 プラズマと N_2/H_2O プラズマで窒素原子密度に違いはないが、水蒸気分圧を増加させるほどその差は増大した。このことから、プラズマ中の窒素原子密度が減少することがアンモニアの生成レート低下の原因であると予想される。 $N+OH \rightarrow NO+H$ という反応のレート係数は500Kにおいて $3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ であり、原子状窒素を損失する

他の過程と比較して高い。例えば、 $N+O_2 \rightarrow NO+O$ のレート係数は500Kで $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ であるが、これまでに四重極質量分析器を用いて測定した O_2 密度が 10^{13} cm^{-3} のオーダーであり、紫外吸収分光法により測定したOH密度が 10^{12} cm^{-3} のオーダーであることから $N+OH \rightarrow NO+H$ が原子状窒素の主な損失過程と考えられる。

図2は N_2/H_2O プラズマにおけるOH密度の変化を示したものであり、水蒸気分圧を増加させるほどプラズマ中のOH密度は増加した。以上のことから、 N_2/H_2O プラズマにおいて水蒸気分圧を増加させた際にアンモニアの生成レートが低下する一因は $N+OH \rightarrow NO+H$ による原子状窒素密度の低下であることが示唆された。

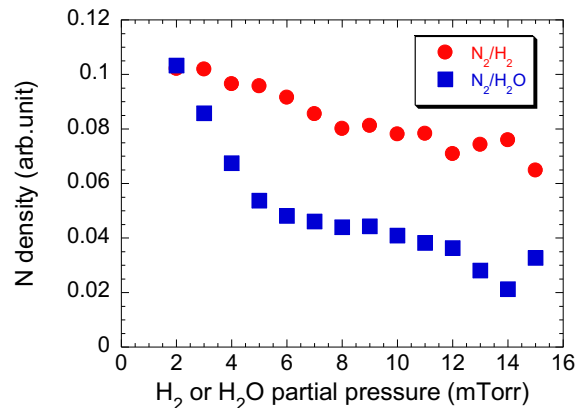


Fig. 1 Densities of atomic nitrogen in N_2/H_2 and N_2/H_2O plasmas.

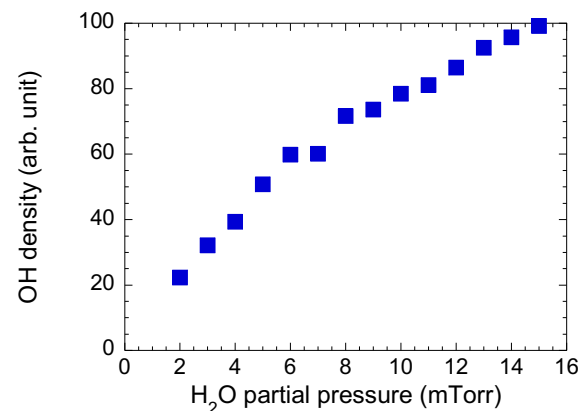


Fig. 2 Density of OH radical in N_2/H_2O plasma.

水蒸気雰囲気における可視光検出型電界誘起コヒーレントアンチストークスラマン散乱
Electric-field-induced coherent anti-Stokes Raman scattering in visible region under
water vapor environments

東大工学部¹, 東大新領域², CNRS LPP École polytechnique³

○(B) 弘法堂 莉彩¹, (D) 小池 健², David Z. Pai³, 宗岡 均², 寺嶋 和夫², 伊藤 剛仁²

The Univ. of Tokyo^{1,2}, CNRS LPP École polytechnique³

Lisa Kobodo¹, Takeru Koike², David Z. Pai³, Hitoshi Muneoka², Kazuo Terashima², Tsuyohito Ito²

E-mail: kobodo@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】近年、医療分野・環境分野をはじめとする多くの分野で水-プラズマ共存系が注目されている [1]。材料プロセスに関しても、水蒸気を含むプラズマや液中プラズマを用いた表面改質などの応用がすすめられている [2,3]。このような水含有プラズマにおいても、電界は基礎的なパラメータの一つである。本研究では、大気圧雰囲気などの圧力が比較的高いプラズマ雰囲気への適用を念頭に、水分子をプローブとした可視光検出型電界誘起コヒーレントアンチストークスラマン散乱(E-CARSv)による電界計測の可能性を検証することを目的とした。E-CARSvは大気圧近傍に適性をもつ高感度の電界計測手法であり(e.g.,大気圧水素において検出下限 0.5 V/mm [4])、プローブ分子のラマン活性な遷移エネルギーに対応する波長の中赤外レーザーを二つのポンプ光の一つとして計測対象に入射することで電界強度の二乗に比例した強度のシグナル光が得られる。先行研究においては水素、窒素がプローブ分子として用いられてきた [4,5]。水分子は水-プラズマ共存系において普遍的に存在するため有用なプローブ分子となり得る一方で、水素や窒素と異なり赤外域に吸収をもつためその影響を考慮する必要がある。本発表では純粋水蒸気中の静電界に対して水分子をプローブとした E-CARSv を適用した結果を報告する。

【実験】 0.05-1 atm の水蒸気雰囲気において電極間距離 3.6 mm の対向電極間に静電界を発生させ、532 nm および 2735 nm のナノ秒パルスレーザーを電極間中央に集光することで、E-CARSv を誘起した。水分子は、波長 2735 nm 付近でラマン散乱断面積が極大を示す [6]。E-CARSv 強度の電界強度依存性および水蒸気分子密度依存性を記録した。

【結果】 分子密度を固定した純粋水蒸気雰囲気において、電界強度の二乗に比例した E-CARSv シグナルの誘起に成功した。0.4 atm、353 K の条件において、6 V/mm 以上の電界が検出可能であった。一方、先行研究とは異なり、E-CARSv 強度は分子密度に対して単調増加は示さず、本実験においては約 0.2 atm で最大値を示し、それ以上の密度領域では、密度上昇とともに E-CARSv 強度は減少した。この分子密度依存性は、電界印加部までの約 25 mm における中赤外光の吸収減衰を考慮した三次非線形光学効果の式を用いることで再現可能である。以上の結果から、吸収による損失を考慮する必要があるものの、水分子をプローブとした E-CARSv による電界計測が可能であることを示すことができた。

【引用文献】 [1] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. Gardener, W. G. Graham, D. B. Graves, R. Hofman-Caris, D. Maric, J. P. Reid, and E. Ceriani, *Plasma Sources Science and Technology* 25, 053002 (2016). [2] T. Acsente, M. D. Ionita, M. Teodorescu, V. Marascu, and G. Dinescu, *Thin Solid Films* 614, 25 (2016). [3] 後藤拓, 飯田雅樹, タンヘレン, 劉暢, 眞弓皓一, 前田利菜, 北原功一, 畠山一翔, 伊藤剛仁, 清水禎樹, 横山英明, 木村薫, 伊藤耕三, 伯田幸也, 寺嶋和夫, *日本金属学会誌* 82, 403 (2018). [4] T. Koike, H. Muneoka, K. Terashima, and T. Ito, *Phys. Rev. Lett.* 129, 033202 (2022). [5] T. Koike, H. Muneoka, K. Terashima, and T. Ito, *Japanese Journal of Applied Physics* 62, SA1015 (2022). [6] G. Avila, J. M. Fernandez, B. Maté, G. Tejada, and S. Montero, *Journal of Molecular Spectroscopy* 196, 77 (1999).

マイクロ波液中プラズマ法による CO₂ 変換の高効率化

Enhancing the Efficiency of CO₂ Conversion by In-Liquid Microwave Plasma Process

東理大創域理工¹, 東理大総研², 旭ダイヤモンド工業³, ○酒井 梨玖^{1,2}, 安藤 萌々愛^{1,2}

関 蘇軍², 上塚 洋^{2,3}, 藤嶋 昭², 寺島 千晶^{1,2}

Tokyo Univ. of Sci.¹, Res. Inst. for Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Sci.², Asahi Diamond Industrial Co.,

Ltd.³, ○Riku Sakai^{1,2}, Momoa Ando^{1,2}, Sujun Guan², Hiroshi Uetsuka^{2,3}, Akira Fujishima²,

Chiaki Terashima^{1,2}

E-mail: terashima@rs.tus.ac.jp

近年、CO₂ を資源として再利用するカーボンリサイクルが注目されている。本研究では、簡便な装置構成で高い反応性を示すマイクロ波液中プラズマ法に着目した。当研究室の先行研究では、CO₂ の還元による CO やメタノールなどの有用物質への変換が確認されているが、変換率の低さが課題となっている¹⁾。そこで本研究では、気相プラズマにおいて CO₂ 変換率の向上が報告されている Cu/γ-Al₂O₃ 触媒²⁾に着目し、変換率の向上を目指した。

Cu/γ-Al₂O₃ の作製は、含浸法により γ-Al₂O₃ に 10 wt% の Cu を担持させ、水素還元処理は 10% の H₂/Ar 雰囲気中で 400°C、2 時間、昇温速度 5 °C/min で行った。Fig.1 にマイクロ波液中プラズマ装置図を示す。超純水 400 mL に触媒を分散させ、反応器内に充填した。比較のため、触媒は γ-Al₂O₃ と Cu/γ-Al₂O₃ を使い、分散量は 3 g、15 g とした。アンテナ先端でのマイクロ波加熱により気泡を生成し、その気泡内にプラズマを発生させた。CO₂ 流量は 5、15、30 mL/min の条件で行った。プラズマ処理中に発生した気体生成物は GC、プラズマ処理後の液体生成物は GC、IC により評価した。

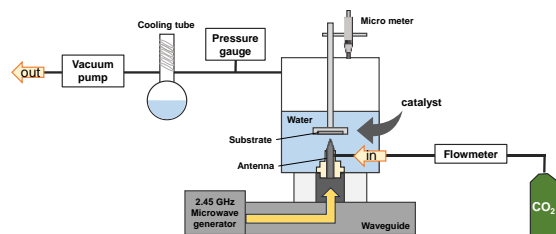


Fig.1. Schematic diagram of in-liquid microwave plasma process

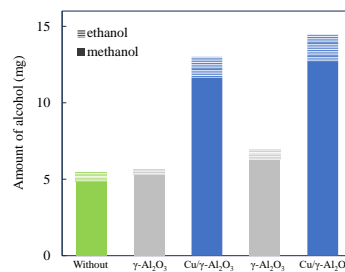


Fig.2. Amount of alcohol

γ-Al₂O₃ および Cu/γ-Al₂O₃ を導入すると、触媒なしの条件と比較して CO およびアルコールへの変換は促進した。γ-Al₂O₃ が CO₂ を吸着することでプラズマとの接触時間が長くなり、CO₂ から CO への反応が促進されて CO への変換率が向上したものと考えられる。また、アルコール生成量は γ-Al₂O₃ よりも Cu/γ-Al₂O₃ の方が高い結果となった (Fig.2)。Cu ベースの触媒はメタノール生成の中間体である CO や HCOO を効率的に吸着できることが知られている²⁾。よって Cu/γ-Al₂O₃ では CO₂ の水素化が進み、アルコール生成が促進されたものと考えられる。また、触媒量を増やすにつれて、γ-Al₂O₃ と Cu/γ-Al₂O₃ のどちらにおいても変換率は向上した。これは、触媒量を増やすことでプラズマとの接触頻度が増えたためであると予想できる。さらに、CO₂ 流量を遅くすることで水素化の進行が期待でき、Cu/γ-Al₂O₃ 導入量 15 g、流量 5 mL/min の条件でメタノールの選択率は 54.8% となった。以上の結果から、Cu/γ-Al₂O₃ は本手法において有用な触媒であると示唆された。

1) Aiko Ikeda et al., *Energy & Fuels*, 10, 1021, 2024. 2) Li Wang et al., *ACS catalysis*, 8, 90, 2018.

気水界面放電とラジカル生成に及ぼす接地電極配置の効果 Effect of ground electrode configuration on gas-water interface discharge and radical production

大阪公大¹

○松浦寛人¹、関林¹、朝田良子¹

Osaka Metro. Univ.¹

○Hiroto Matsuura¹, Lin Guan¹, Ryoko Asada¹

E-mail: matsu.plasma@omu.ac.jp

序論: 大気圧下で生成された非平衡プラズマは溶液状のサンプル中に様々な化学活性種を生み出し、細胞の不活化や成長促進を引き起こすことがすでに報告されている。プラズマジェット生成にヘリウムを使う方法が最もよく知られているが、生成されたプラズマのサイズは小さく、生成コストも高い。しかし、針電極と接地電極の間に誘電体である水を置き、交流(パルス)電源を用いると水面上に誘電体バリア放電を起こすことができる [1]。この水面放電で生成されたプラズマは水中の微生物や化学物質の処理に用いることができるが、水中の接地電極が副反応を起こす恐れがある。本研究では、接地電極を水容器の下部に移して放電に対する影響を調べた [2]。

設置電極周りのギャップ放電: 気水界面放電のための電源としては、ロージー電子のLHV-13ACを用い、SUS製の針電極と銅製の接地電極の間に低周波電圧 $V(t)$ を印加する。放電回路に直列に接続されたキャパシタでの電圧降下をモニタする事により両電極に現れる電荷量 $Q(t)$ を知ることができ、これから放電を特徴づける閉曲線 (Lissajous 曲線) が得られる。その面積は放電を維持するための電力に比例し、比例定数は電源の周波数である。接地電極を水中からペトリ皿の下に移すと放電維持電力が大幅に増加することが見出された。

図1は後者の接地電極配位での放電写真の一例である。針電極と水面の間隔は2mmに固定した。ここに生じる放電の他に接地電極上に多数の放電が生じていることが認められる。このギャップ放電で生まれるプラズマは水との直接的な接触がなく、化学活性種の生成に寄与しないと予想される。実際に、化学プローブ PVA-KI [3] を用いて OH ラジカルの生成量が接地電極の配位変更によってほとんど変化しないことが示されている。

接地電極とペトリ皿のギャップを最小化し、ギャップ放電の抑制を試みた。初期的な結果では放電維持電力の大幅な節約は認められていない。講演では、電極のヘリでのコロナ放電の影響についても紹介する。この研究は京都大学エネルギー理工学研究所のゼロエミッション研究プログラム (ZE2024B-09)、および名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの共同研究 (24037) の支援を受けている。

References : [1] 松浦寛人他; 第41回プラズマプロセッシング研究会 23P-8(2024). [2] Ye Rin Lee *et al.*: *Nanomaterials* 14, (2024) 40. [3] 胡敏他; 第82回応用物理学会秋季学術講演会 12p-N204-9(2021).

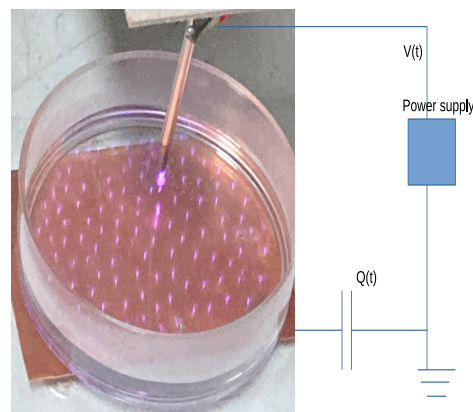


図1: 接地電極を水を入れたペトリ皿の下に置き、低周波パルス電圧を針電極に印加した。針電極と水の間での主放電とは別に、接地電極とペトリ皿の間に多数のギャップ放電が見られる。