

# 高クヌッセン数流れの分子イメージング

新美 智秀

名古屋大学 大学院工学研究科

## 要約

低密度気体流やマイクロ・ナノデバイス近傍の流れは、いわゆる「高クヌッセン数流れ」(詳細は後述)となり、原子・分子レベルでの計測が必要となる。ここでは、主に「高クヌッセン数流れ」の計測に適用可能な分子イメージング技術について、その原理と適用例について述べる。

## 1. 高クヌッセン数流れ

気体流の希薄度を表わす重要な無次元パラメータとしてクヌッセン数( $Kn$ : Knudsen number)があり、平均自由行程 $\lambda$ と流れ場の代表長さ $L$ を用いて $Kn = \lambda / L$ で定義される。一般に $Kn$ が0.01を超えると、気体流は連続体として近似できず、原子・分子の流れとして扱わなくてはならない。宇宙空間や高真空中を利用する半導体薄膜製造装置内部などの平均自由行程が大きい流れ場はもちろんのこと、大気圧下でも代表長さが数十 nm 程度になる MEMS や NEMS (Micro/ Nano Electro Mechanical Systems)に代表されるナノ・マイクロデバイス近傍の流れ場も、高クヌッセン数流れとなる。高クヌッセン数流れにおいては、平均自由行程が大きい場合には分子間衝突数が極端に減少して気体流中に強い非平衡現象が発現し、代表長さが極端に小さい場合には気体分子は他の気体分子よりも固体表面と数多く衝突するため、流れ場が固体表面の影響を強く受けることになる。このような $Kn$ が0.01を超える流れ場を総称して、筆者らは「高クヌッセン数流れ」と呼んでいる。

## 2. 気体流のレーザー応用センシング

気体流における分子のレーザー光との相互作用を利用した代表的なセンシング技術を表 1 にまとめた。これらは、分子それ自体からの発光や散乱を利用しておらず、流れ場の局所的な物理量のセンシングが可能である。これらの手法では、蛍光や散乱光の

強度によって密度をセンシングできるが、これにスペクトル分布の情報を加えると、温度や成分(Species)などをセンシングできる。

一般に LIF 法などの分光計測法によって温度を求める際には、ボルツマン分布、すなわち平衡状態が仮定される。しかし、真空中へ膨張する気体流のように、下流で極端に低密度になると、回転モード内がもはやボルツマン分布を維持できなくなってしまう(モード内非平衡状態)。この場合には、したがって回転温度が定義できなくなってしまう。

## 3. 高 $Kn$ 数流れのレーザー・画像応用センシング

### ① LIF

図 1 に示すように、分子にその共鳴周波数に一致するレーザー光を照射すると、分子は基底状態から励起状態へと遷移し、励起状態から基底状態へ遷移するときに蛍光としてエネルギーを放出する。この蛍光をレーザー誘起蛍光(Laser Induced Fluorescence; LIF)と呼んでいる。図 2 に  $I_2$  のレーザー誘起蛍光によって可視化された超音速自由噴流の全体像を示す。

### ② PSP

一般に圧力タップによって計測される固体表面圧力は、低密度気体流の場合にはタップに結合した細管のコンダクタンスや高精度な圧力計の結合が必要などの問題があり、これの低密度気体流への適用は現実的ではない。また圧力タップのマイクロ・ナノデバイスへの適用も考えにくい。光照射による発光と酸素による消光作用を利用した PSP では、圧力に対する発光強度変化をあらかじめ求め、その較正曲線から圧力が計測されるが、ほぼ 1Torr (133 Pa)以上の圧力域で較正曲線が得られており、それ以下の低圧力域でのデータは皆無であった。筆者らは PtTFPP/poly(TMSP) が低圧力域においても高い圧力感度を有し、Stern-Volmer Plot の直線性も非常に

良く、さらに絶対的な発光強度も非常に強く、S/N の高い圧力計測が可能であることを明らかにしてきた。

図 3 はリニアエアロスパイクノズルに関する流れ場構造を NO-LIF で、スパイク表面の圧力分布を PSP で可視化した例である。

従来の PSP は膜厚、表面粗さ、発光分子の凝集による空間分解能の低下等の問題が存在するためマイクロ・ナノデバイスへの適用が困難であり、これらの問題を解決できる新たな PSP の開発が望まれている。そこで筆者らは Langmuir-Blodgett (LB) 法によって PSP を分子膜化した PSMF (Pressure Sensitive Molecular Film) を作製した。図 4 は、PdMP の 2 層、6 層、20 層の分子膜からなる PSMF の圧力感度 (Stern-Volmer Plot) である。これより、PdMP を用いた PSMF は十分な圧力感度を有し、マイクロデバイス周りの流れ場などの高クヌッセン数領域の計測に適用可能であることが明らかとなった。

### ③ REMPI

REMPI は、基底準位に存在する気体分子を多光子により共鳴準位を介してイオン化準位へと遷移させ、イオン電流の検出から基底準位のエネルギー分

布を計測する手法である。図 5 は窒素の 2R+2 REMPI のプロセスをモデル化した図である。超音速自由噴流中 ( $x/D = 6.0$ 、 $D$  はノズル直径、 $x$  はノズル出口からの距離) で計測された REMPI スペクトルを図 6 に示す。横軸は入射光の波長、縦軸は信号強度を最大値で規格化した値である。このような照射するレーザー光の波長、すなわち光子のエネルギーを掃引した際のイオン電流の変化 (REMPI スペクトル) から温度 (エネルギー分布) を、スペクトルの強度から密度を計測することができる。

### まとめ

レーザー、CCD カメラ、画像解析技術が飛躍的に発展し、それとともに熱流体のセンシング技術も非接触・多次元化へと着実に進歩した。今後はセンシングの複合化が進むとともに、分子の光との相互作用に基づく、いわゆる「分子センサー」がさらに進展するであろう。

表 1 分子のレーザー光との相互作用を利用した気体流のセンシング技術

	検出信号	次元	光との相互作用	特 徴
LIF	蛍光	0~2	吸収	比較的容易、衝突失活の影響
CARS	散乱光(コヒーレント)	0~1	散乱	理論スペクトルとの比較により計測、スペクトルが圧力にも依存、光波の位相整合が必要
DFWM	レーザー光	0~2	吸収、誘導放射	信号光は位相共役光、LIF と CARS の特徴を有する
REMPI	イオン	0	吸収、イオン化	高感度計測、高真空場での検出に限られる
Rayleigh	散乱光	0~2	散乱	比較的強度が強い、Mie 散乱との分離が困難
Raman	散乱光	0~1	散乱	強度が弱い

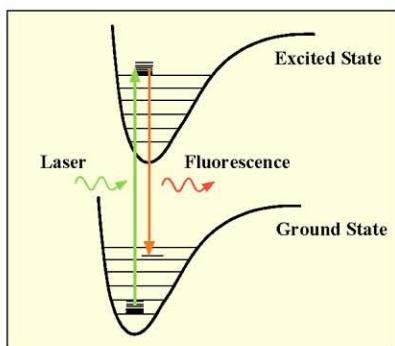


図 1 LIF の原理



図 2  $I_2$ -LIF による超音速自由噴流の可視化

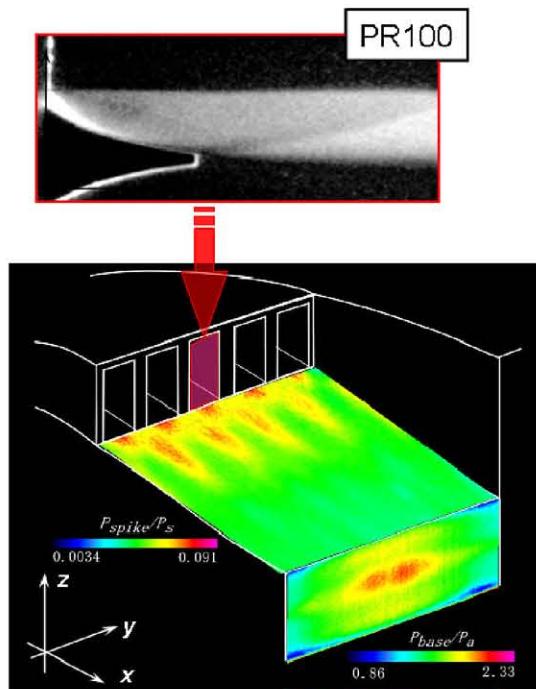


図 3 リニアエアロスパイクノズル周りの NO-LIF による流れ場構造の可視化と PSP によるスパイク表面の圧力分布の可視化

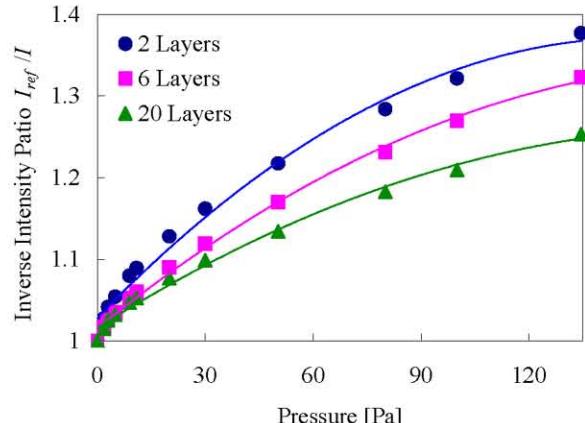


図 4 PSMF の圧力感度

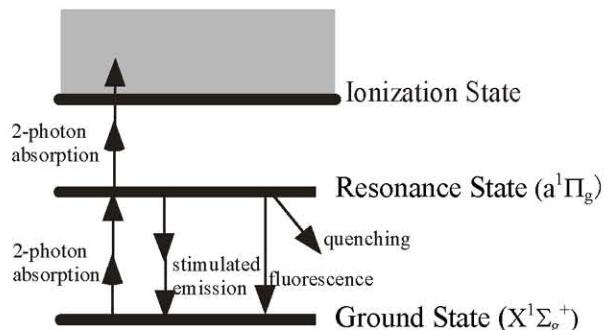


図 5 REMPI の原理

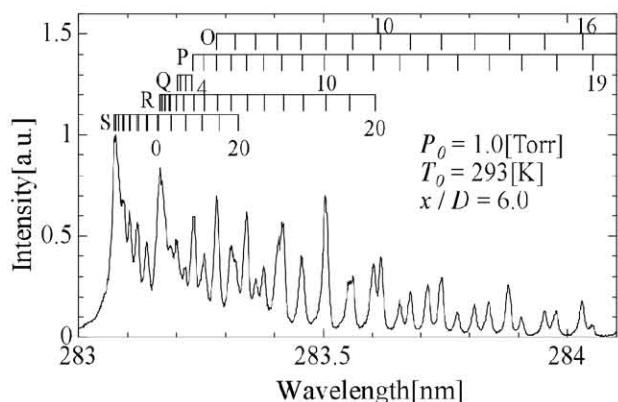


図 6 2R+2 N<sub>2</sub>-REMPI のスペクトル