

CHAPTER 4

大気圧氷点下

マイクロプラズマの開発

プロセスプラズマにおける新しい可能性を開拓すべく、第三の温度領域のプロセスプラズマ、氷点下マイクロプラズマの開発を行った。以下に、大気圧氷点下マイクロプラズマに関する包括的な知見を深める事を目的とし、大気圧氷点下マイクロプラズマの発生(4-1)・大気圧氷点下マイクロプラズマの診断(4-2)、チャンバー内氷点下マイクロプラズマの発生(4-3)、チャンバー内氷点下マイクロプラズマの発生(4-4)を行った。

4-1 大気圧氷点下マイクロプラズマの発生

CHAPTER3 で開発を行った、低温性に優れる低温マイクロプラズマ発生装置を利用し、またプラズマガスとして冷却ガス用いる事で、大気圧氷点下プラズマの開発を行った(図 4.1)。今回は、液体窒素中の銅管を通すことで、冷却ガスを得た。まず、はじめに銅管によるガスの冷却効果を調べた。

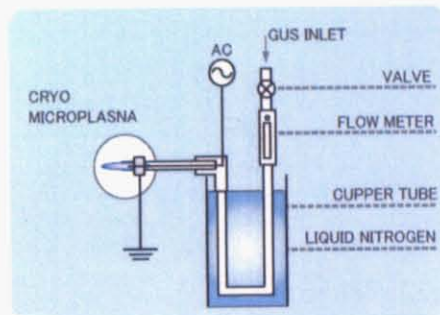


図 4.1 大気圧氷点下マイクロプラズマ発生装置

銅管によるガスの冷却効果

実験に先立ち、液体窒素中の銅管の冷却効果を見積もった。

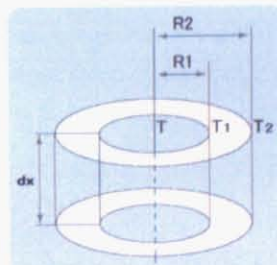


図 4.2 銅管概略図

図 4.2 で、 $r=R_1 \sim R_2$ 領域は銅管部、 $r=0 \sim R_1$ 領域はガス流入部 となっている。管路の微小部分 dx について、気相の熱収支をとると、定常状態では

$$dQ = 2\pi r \cdot dx \cdot (-q_r) = 2\pi R_1 \cdot dx \cdot h(T_1 - T) = C_p W dT \quad \dots (4.1)$$

が成り立つ。ここで、 $T_2=77.3\text{K}$ 、 $T_1=300\text{K}$ 、 $R_1=7.9 \times 10^{-4}\text{m}$ 、 $R_2=1.59 \times 10^{-3}\text{m}$ とし、 $L=0.05$ 、 0.1 、 0.5 、 5mm の場合で計算を行った。

また物性値としては以下のものを用いた。

表 4.1 銅管の冷却能見積りに用いた各種物性値

Cu	熱伝導率 k_{Cu}	403 W/m·K (0°C)
He	密度 ρ	0.1785 kg/m ³
	比熱 CP	5.232×10^3 J/kg·K
	粘性 μ	19.6×10^{-6} Pa·s
	熱伝導率 k_{He}	14.22×10^{-2} W/m·K (0°C)

式(4.1)を解き、ガス流量とガス温度の関係を調べた(図 4.3)。

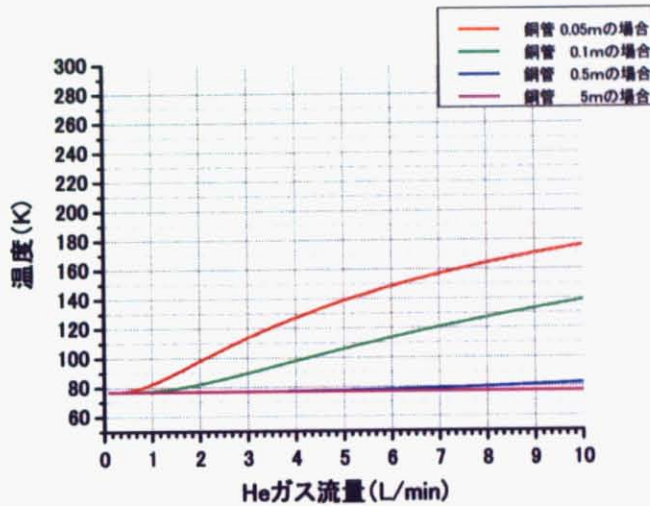


図 4.3 銅管の冷却効果

また、同様のジオメトリーの下、CFD-ACE+を用いて計算した結果が図4.4である。共に、He流量 1slm程度では、5~10 cm 銅管で液体窒素温度まで冷却する事が示された。これは同時に、液体窒素浴から出てきたHeが同様に5~10 cm流れる間に室温に戻ってしまう可能性も示唆している。液体窒素浴からプラズマ発生部までの距離を短縮する、液体窒素浴からプラズマ発生部までのラインを断熱材で覆う等の工夫が求められる。

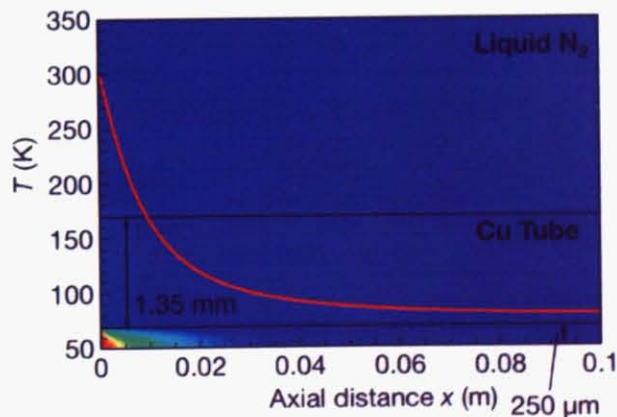


図 4.4 銅管の冷却効果(CFD-ACE+による計算結果)

大気圧氷点下プラズマの発生

以上を踏まえ、大気圧氷点下マイクロプラズマを発生させた様子が図 4.5 である。大気中においてプラズマ照射部に霜を生成する(図 4.5 B)など、大気圧低温マイクロプラズマとは(図 4.5 A) 発生の様子が大きく異なる。また大気圧低温マイクロプラズマと比較して、大気圧氷点下プラズマでは強いオゾン臭が確認された。

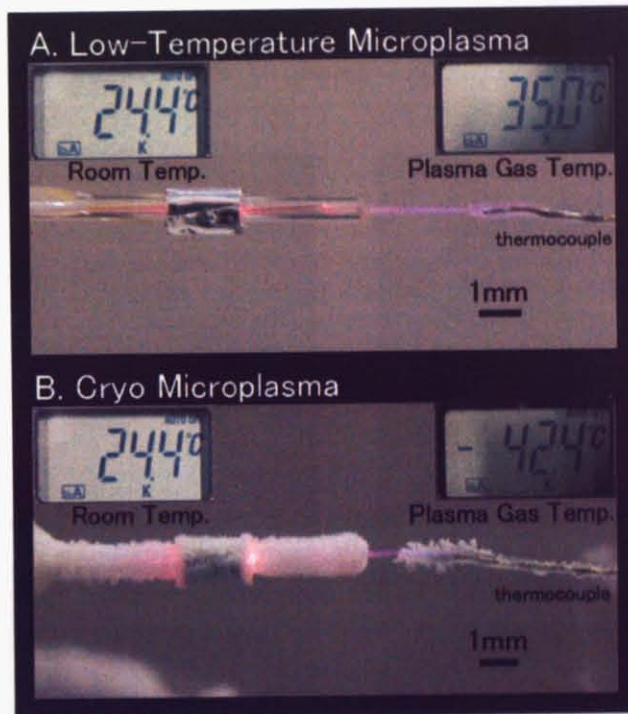


図 4.5 大気圧低温マイクロプラズマ(A)と氷点下プラズマ(B)の発生の様子

大気中氷点下マイクロプラズマの電圧-電流波形

低温化に伴う電圧-電流特性の変化を調べた。石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 3kVp-p の条件下、低温マイクロプラズマを発生させ、その後液体窒素により、ガス温度を低下させていった。図 4.6 は各ガス温度における電圧電流特性である((a) 296.3 K, (b) 248.5 K, (c) 227.4 K, (d) 220.9 K)。ガス温度としては、ガラス管先端から 3mm の地点に置かれた熱電対の測定値を校正した値を用いた(3-2-5 参照)。

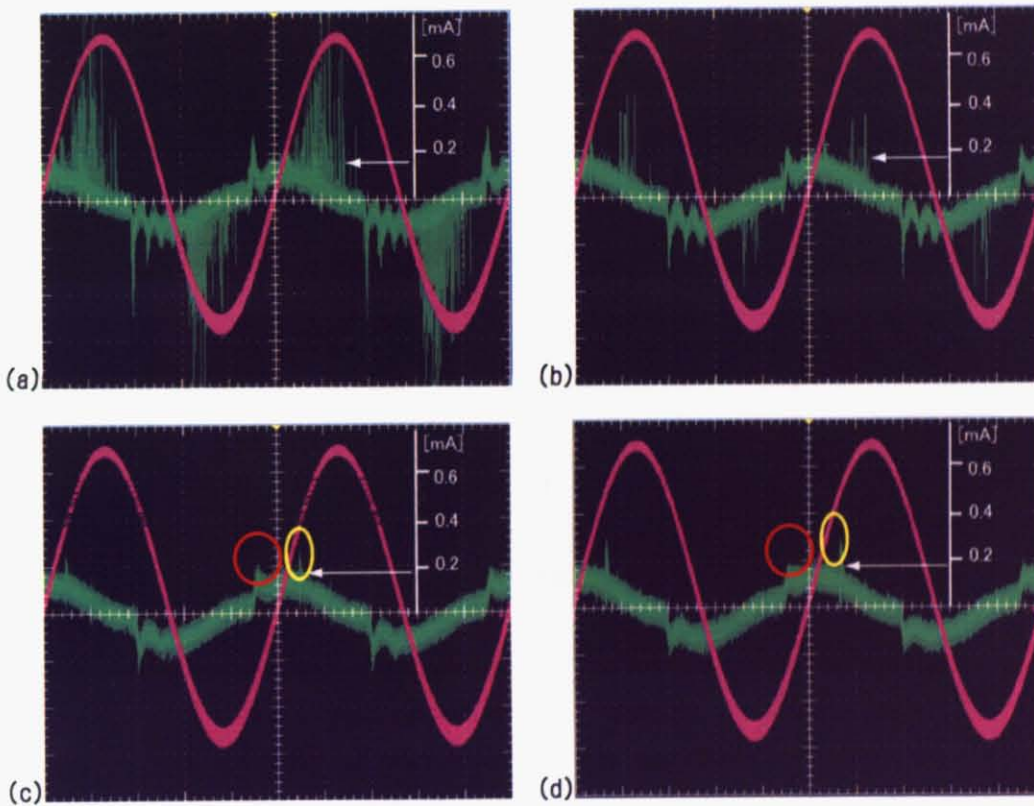


図 4.6 各ガス温度における電圧-電流波形
 (a) 296.3 K, (b) 248.5 K, (c) 227.4 K, (d) 220.9 K

ガス温度が低温マイクロプラズマ領域、(a) 296.3 K では、複数の数 μs の電流パルスと、ストリーマ状のナノ電流パルスが確認されている。低温化に伴い、放電電流が徐々に弱まり、(b) 248.5 K では特にストリーマ状のナノ電流パルスが、(a) 296.3 K の時と比べて大きく減少した。更に低温化すると((c) 227.4 K, (d) 220.9 K)、半周期に一回、数 μs 程度の比較的長い電流パルス(赤丸)とナノ秒パルス(黄丸)が一回ずつ確認された。放電電流値の減少の一要因として、低温化に伴う、pd の増加、つまり放電開始電圧の増大の影響が示唆される。

4-2 大気圧氷点下マイクロプラズマの診断

新領域のプロセスプラズマである氷点下プラズマの知見を得る事を目標に、大気圧氷点下マイクロプラズマの診断として、発光分光測定(4-2-1)、熱電対によるガス温度測定(4-2-2)、QCM測定(4-2-3)を行った。

冷却ガスを用いた大気中氷点下マイクロプラズマでは、徐々にプラズマ発生装置系が冷却されていくため、霜の付着量や結露が時間を追って増加していく。結果、プラズマは経時変化している。そこで本研究では、大気圧氷点下マイクロプラズマの各種測定結果を関連付けるために、上記の発光分光測定、熱電対によるガス温度測定を同時に行った。図 4.17 のような測定系を用い、各種診断の同時計測を行い、また、低温マイクロプラズマとの比較を行った。

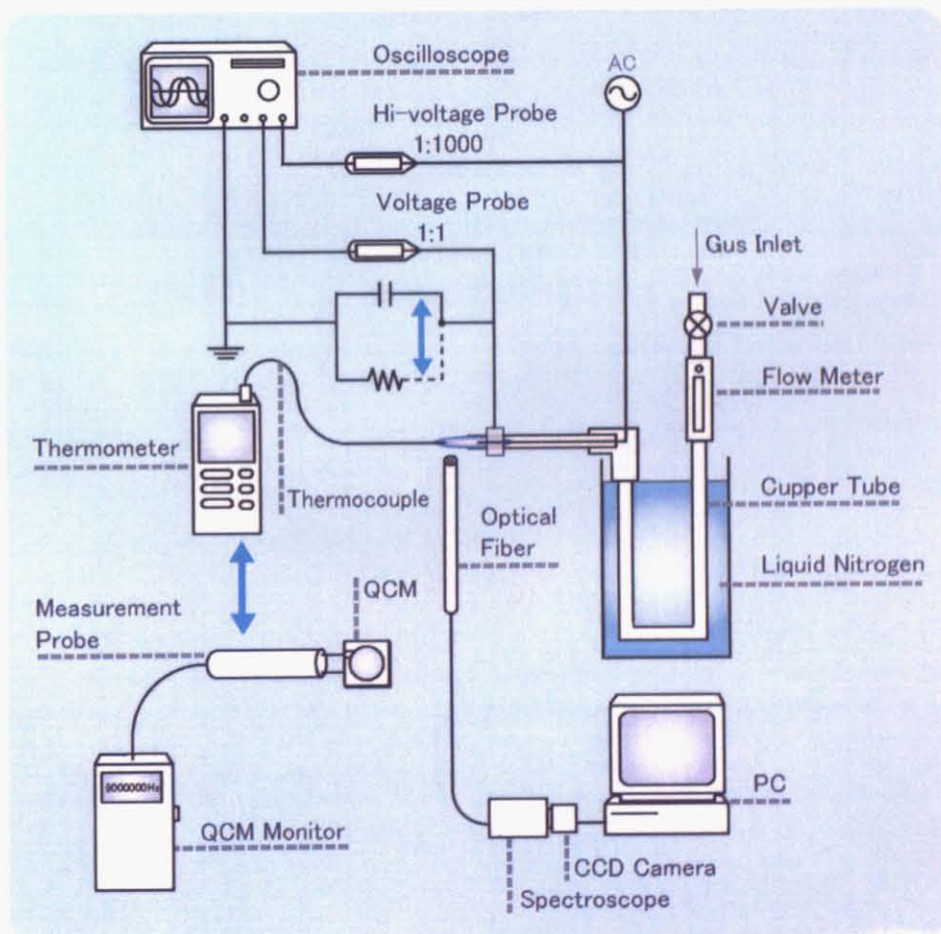


図 4.7 大気圧氷点下プラズマ測定系

4-2-1 大気圧氷点下マイクロプラズマの発光分光測定

石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 3kVp-p の条件下、大気圧氷点下マイクロプラズマの発光分光測定を行った。また同条件下で発生させたマイクロプラズマと比較を行った。

発光スペクトルの観察

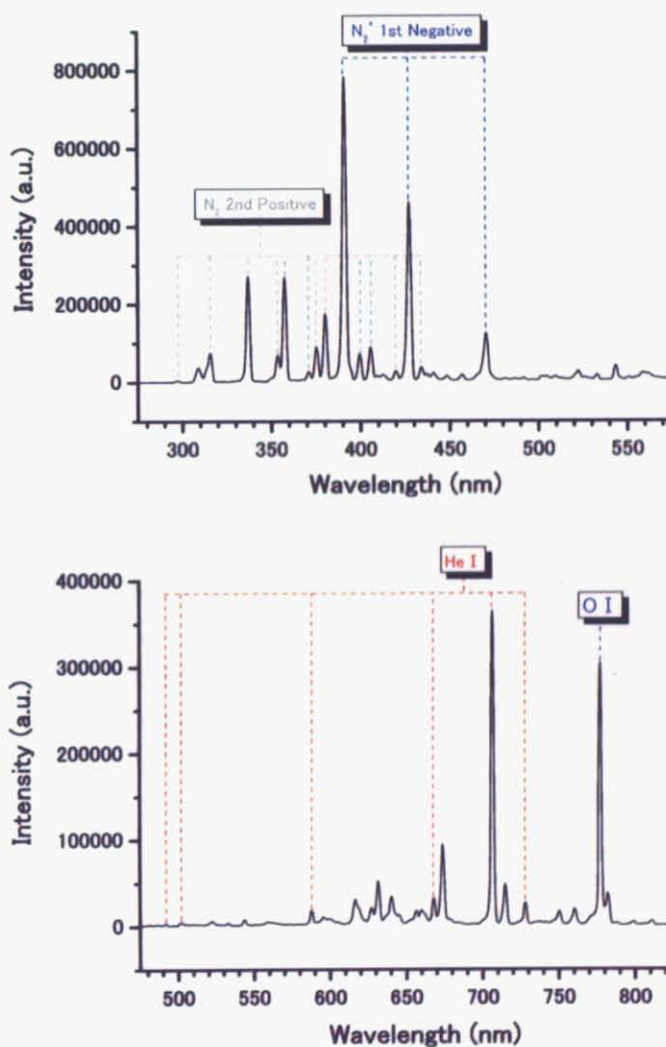


図 4.8 大気圧氷点下マイクロプラズマ噴出部の発光スペクトル

図 3.20 の低温マイクロプラズマ噴出部の発光スペクトルと比較すると、大きな変化が確認される。大気圧氷点下マイクロプラズマは低温マイクロプラズマと比較して、N₂⁺ 1st Negative, O I からの発光が N₂ 2nd Positive, He I に対して相対的に強くなっていることが分かる。

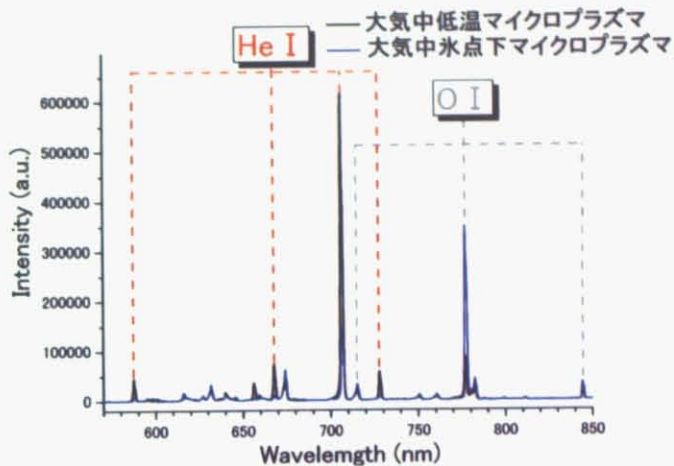


図 4.9 大気圧低温マイクロプラズマと氷点下マイクロプラズマの比較

図 4.9 は同様の条件の下、液体窒素投入前と投入後のプラズマの発光スペクトルを重ねた図である。このケースでは O I (777.3 nm)/He I (706.5 nm) の強度比が、ガス温度の低下 (300 K → 200 K) に伴い、0.14 → 2.35 と大きく変化している。

励起温度の算出

励起準位のボルツマンプロットから励起温度を算出しようと試みたが、低温マイクロプラズマの場合と同様、直線近似できなかった (ボルツマン分布から外れた) ので励起温度算出に至らなかった (図 4.10 参照)。しかし、前述のように励起状態が高エネルギー側になるにつれて、プラズマからの発光が弱くなっていることから、氷点下マイクロプラズマジェットは低温マイクロプラズマジェットよりも励起温度が (定義できるのなら) 低下している事が示唆される。

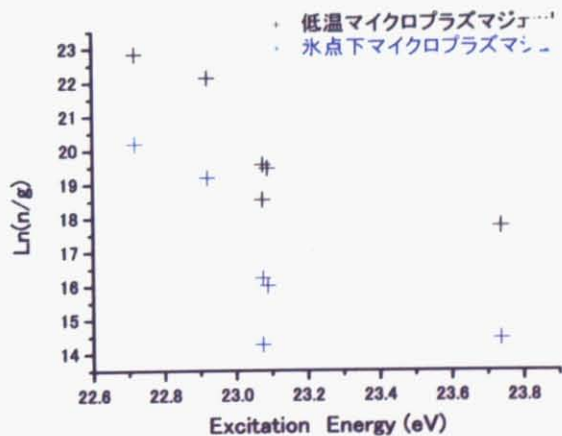


図 4.10 大気圧低温マイクロプラズマと氷点下マイクロプラズマの He I のボルツマンプロット

振動温度、回転温度の算出

図 4.11 は大気圧低温マイクロプラズマと氷点下マイクロプラズマの窒素の回転-振動スペクトルを比較したものである。この窒素の回転-振動スペクトルから振動温度、回転温度算出を行った。

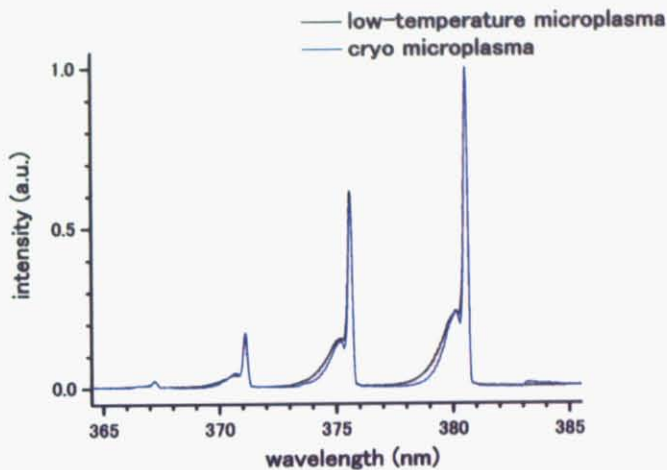


図 4.11 大気圧低温マイクロプラズマと氷点下マイクロプラズマの窒素の回転-振動スペクトル比較

大気圧氷点下マイクロプラズマの振動温度をボルツマンプロットから算出したところ、2800 K と低温マイクロプラズマ（振動温度 2700 K）と同程度であった。

理論スペクトルのフィッティングから算出した回転温度は、氷点下マイクロプラズマ噴出部で $T_r = 220$ K、低温マイクロプラズマ噴出部で $T_r = 300$ K となった(共に FWHM = 0.18 nm)。図 4.12 は氷点下マイクロプラズマ(a)と低温マイクロプラズマ(b)の理論スペクトルとのフィッティングの結果を表している。

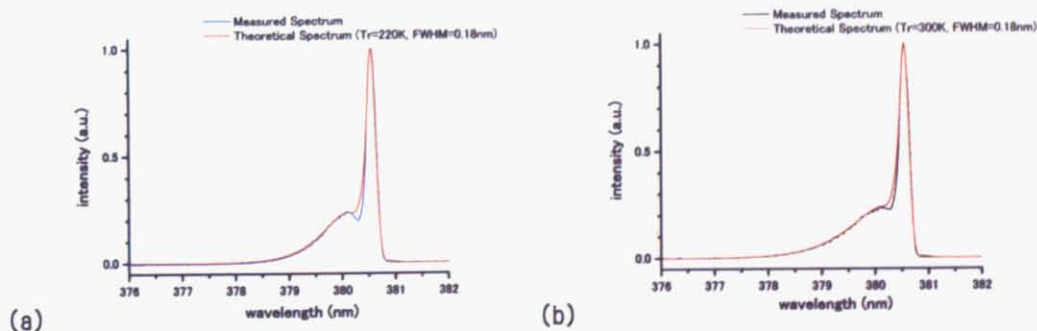


図 4.12 大気圧氷点下マイクロプラズマ(a)と大気圧低温マイクロプラズマ(b)の理論スペクトルとのフィッティング

4-2-2 大気圧氷点下マイクロプラズマの

熱電対によるガス温度測定

今回、氷点下マイクロプラズマ噴出部(ガラス管先端から 3mm)におけるテフロン被覆微小熱電対の測定値は 243.4 K(-29.8℃)で、校正値は 226.4 K であった。これは分光結果($T_r=220\text{K}$)とも良い一致を示す。表 4.2 はこれまで大気圧氷点下プラズマにおいて測定された、微小熱電対の測定値をシミュレーションにより校正した値と回転温度の比較した表である。従来のプラズマと比較し、遥かに低温のガス温度有するプラズマの発生が確認され、いずれの場合も氷点下プラズマの発生に成功したと言える。同時に熱電対測定、発光分光測定、両者の結果とも非常に良い一致を示しており、室温以下領域、氷点下領域においても、それぞれがプラズマのガス温度測定手法として使用できる事を確認した。

表 4.2 微小熱電対の測定値をシミュレーションにより校正した値と回転温度の比較
(大気圧氷点下プラズマ)

校正値 [K]	回転温度 [K]	誤差 [K]
239.1	240	0.9
227.4	230	2.6
213.1	220	6.9
226.3	220	6.3
203.8	200	3.8

4-2-3 大気圧氷点下マイクロプラズマの QCM 測定

プラズマ材料プロセスにおいて非常に重要な役割を果たすラジカルの定量的な計測をおこない、低温マイクロプラズマのデータと比較した。

石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 100 μm 、交流周波数 10 kHz、プラズマガス He 1 L/min、印加電圧 1.5 kVp-p、照射時間 10 s、ガラス管先端と QCM との距離 3 mm、という条件の下、液体窒素を投入し、大気圧氷点下プラズマを発生させ、QCM 測定を行った。

表 3.10 の⑤(低温マイクロプラズマ)と同条件だが、付着速度は 11.6 ng/s、ここで付着確率を 1 と仮定すると、0 原子フラックスは $2.3 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ となった。低温マイクロプラズマ中の 0 フラックス($1.4 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)と比較し 1.6 倍程度となった。発光測定でも観察された氷点下プラズマ中の 0 の増大に加え、低温化に伴う付着確率の増加も予想される。

4-3 チャンバー内

氷点下マイクロプラズマの発生

大気圧氷点下マイクロプラズマはその発生に伴い、霜・結露が発生するため、安定で定常的な状態を維持するのが困難であった。より詳細な氷点下プラズマの発生・診断実験を行うべく、氷点下マイクロプラズマ用チャンバーを作製した。このチャンバーを用いる事で、霜・結露の伴わない、氷点下マイクロプラズマの安定発生が期待される。

チャンバー内氷点下マイクロプラズマは、(冷却ガスを用いる)大気圧氷点下プラズマの場合とは異なり、プラズマ発生雰囲気全体を冷却する事で、氷点下マイクロプラズマの発生を行った。実験に先立ち、まずプラズマ発生雰囲気全体を冷却する事が可能な、氷点下マイクロプラズマ用チャンバーの作製を行った。

氷点下マイクロプラズマ用チャンバーの作製

図 4.13 は氷点下マイクロプラズマ用チャンバー、測定系の概略図、図 4.8 はその写真である。

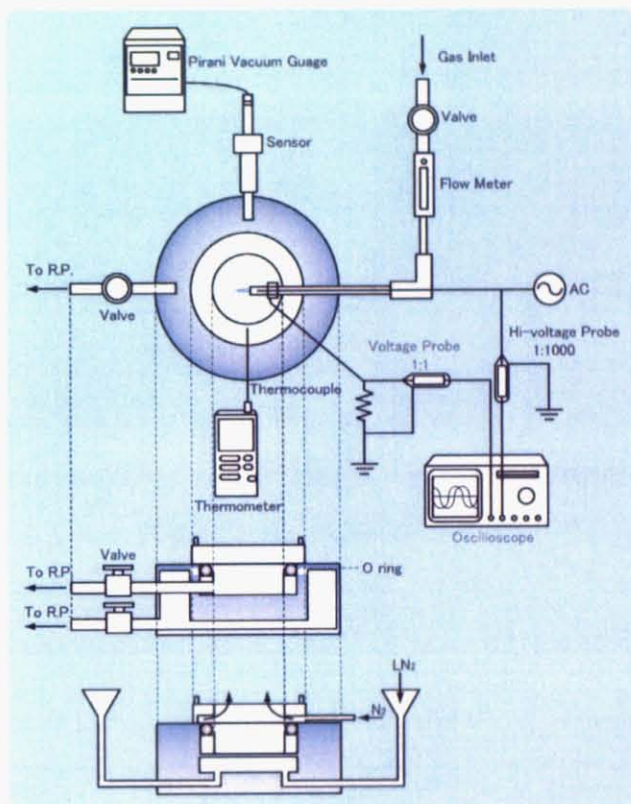


図 4.13 氷点下マイクロプラズマ用チャンバー及び、測定系の概略図

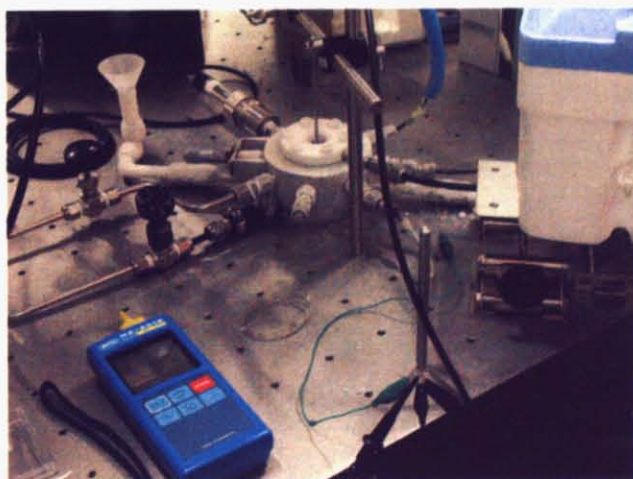


図 4.14 氷点下マイクロプラズマ用チャンバー及び、測定系の写真

CHAPTER 4 大気圧氷点下マイクロプラズマの開発

資料室底部に寒剤用のスペースがあり、そこに液体窒素等を入れることで、チャンバー自体を冷却する事が出来る。効率的な冷却のために寒剤用スペース、及び資料室の周りのスペースは真空引きが可能になっている。また資料室の窓への霜の付着・結露を防ぐために、窒素ガスの吹きつけラインも取り付けました。窒素ガスを吹きつけパージする事で、霜の付着・結露を防ぐ。図 4.9 は液体窒素投入後(a) 0分と(b) 5分後の資料室の窓の様子を観察したものだ。霜の付着・結露がない事が確認できる。

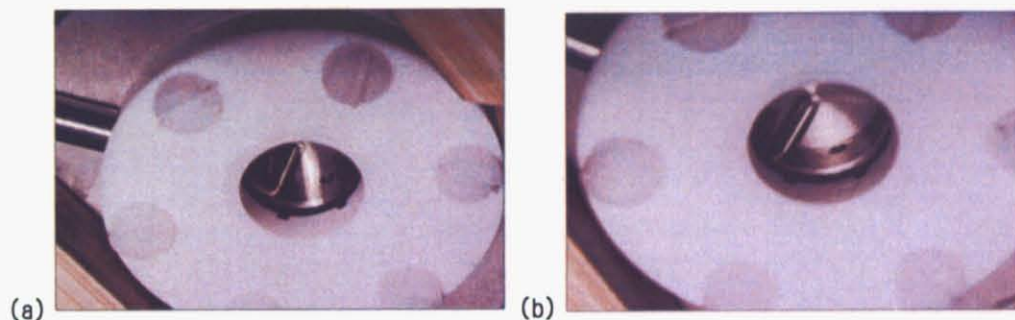


図 4.15 液体窒素投入後(a) 0分と(b) 5分後の資料室の窓の様子
(資料室の大きさはφ20.5×8.5 mm)

チャンバー内における大気圧氷点下プラズマの発生

まず石英ガラス管内径0.5mm(外径1mm)、タングステンワイヤ径0.1mm、プラズマガスHe 44sccm, O₂ 10 sccm, N₂ 1.0 sccm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 1.1 kVp-p、チャンバー内圧力 8.0×10^4 Pa ($=6.0 \times 10^2$ Torr)、チャンバー内温度 21.5 °Cの条件の下、低温マイクロプラズマの発生を行った。その後、液体窒素を投入し、氷点下プラズマ領域まで資料室温度を冷却する事で、氷点下マイクロプラズマの発生を行った。

図 4.16 は液体窒素投入後の資料室温度の時間変化を表している。図中の①~⑤で、プラズマの観察・電圧-電流測定を行った。①~⑤におけるプラズマ発生条件はそれぞれ表 4.2 に記載した。資料室の温度はチャンバーに取り付けられた熱電対により測定した。

CHAPTER 4 大気圧氷点下マイクロプラズマの開発

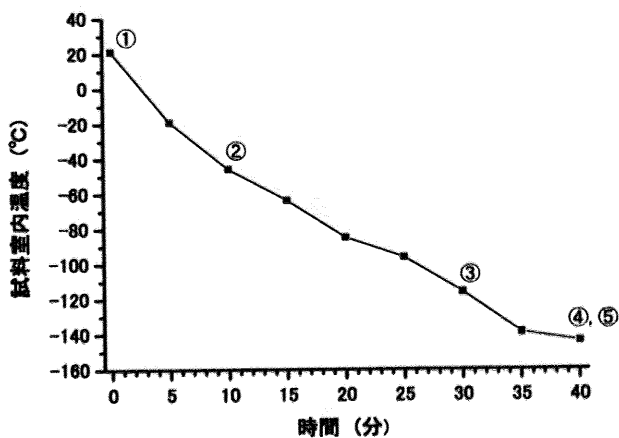


図 4.16 資料室内温度の時間変化

表 4.3 ①～⑤におけるプラズマ発生条件

発生条件	資料室内温度	印加電圧 [kVp-p]
①	294.7 K 21.5 °C 低温マイクロプラズマ領域	1.1
②	227.4 K -45.8 °C 氷点下マイクロプラズマ領域	1.1
③	157 K -116 °C 氷点下マイクロプラズマ領域	1.1
④	129 K -144 °C 氷点下マイクロプラズマ領域	1.1
⑤	129 K -144 °C 氷点下マイクロプラズマ領域	1.3

CHAPTER 4 大気圧氷点下マイクロプラズマの開発

各条件におけるプラズマの様子

発生条件①～④の間でプラズマの発光が徐々に弱くなっていった。それ以外特に目立った変化は観察されなかった。図 4.11 は資料室内温度 294.7 K (条件①、低温マイクロプラズマ領域)時の、図 4.12 は資料室内温度-129 K (条件④、氷点下マイクロプラズマ領域)時の、プラズマ発生の様子である。

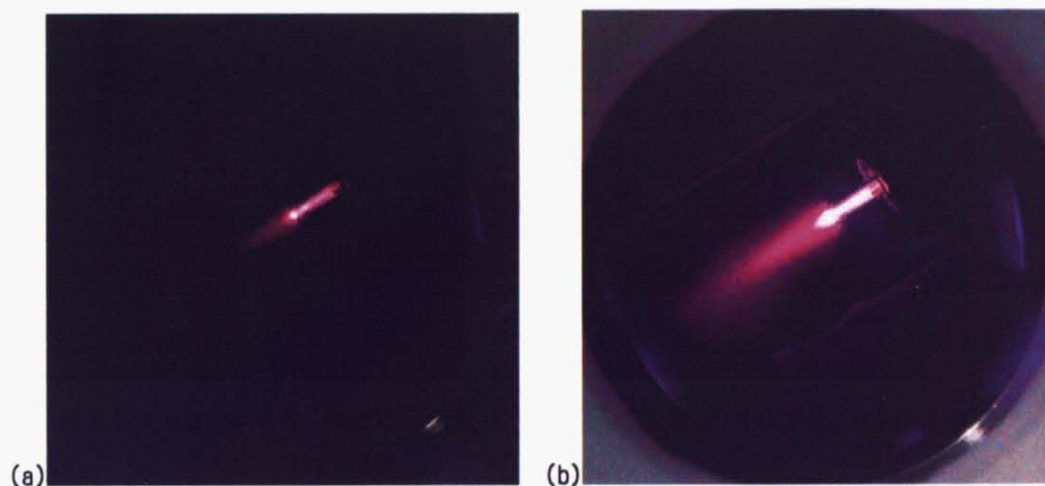


図 4.17 資料室内温度 294.7 K (条件①、低温マイクロプラズマ領域)時のプラズマ発生の様子
(露光時間 (a) 1/8s、(b) 1/60 s)

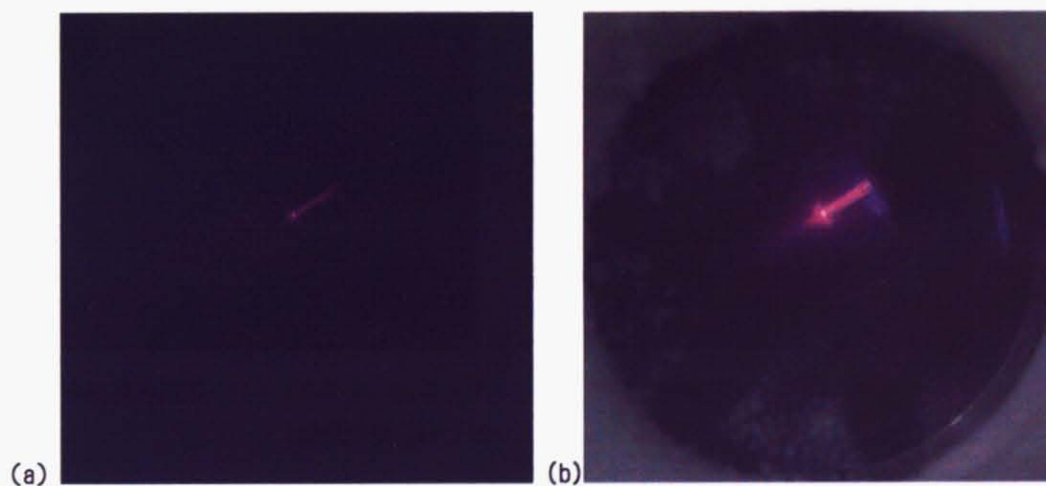


図 4.18 資料室内温度 129 K (条件④、氷点下マイクロプラズマ領域)時のプラズマ発生の様子
(露光時間 (a) 1/8s、(b) 1/60 s)

CHAPTER 4 大気圧氷点下マイクロプラズマの開発

チャンバー内における氷点下マイクロプラズマの電圧-電流特性

発生条件①～④の下、発生させたプラズマの電圧-電流特性を調べた(図 4.19～4.22)。

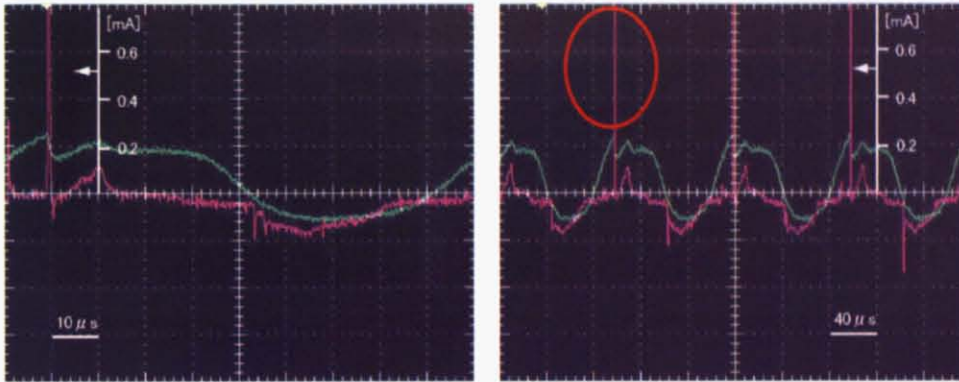


図 4.19 資料室内温度 294.7 K (条件①、低温マイクロプラズマ領域)時の電圧-電流波形

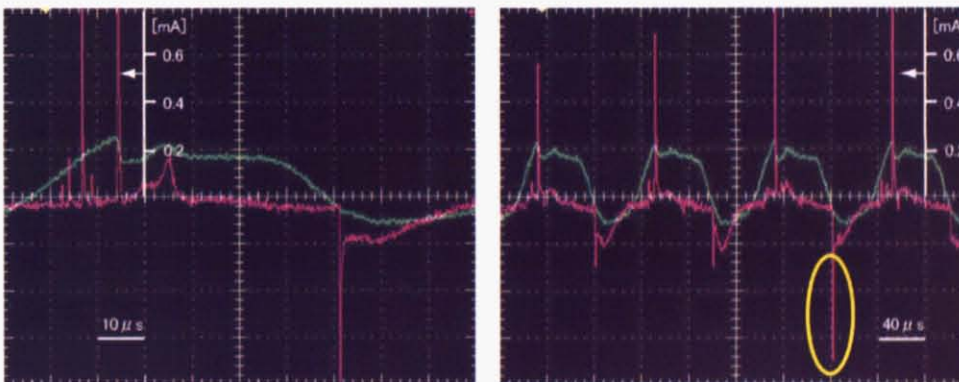


図 4.20 資料室内温度 224.7 K(条件②、氷点下マイクロプラズマ) 時の電圧-電流波形

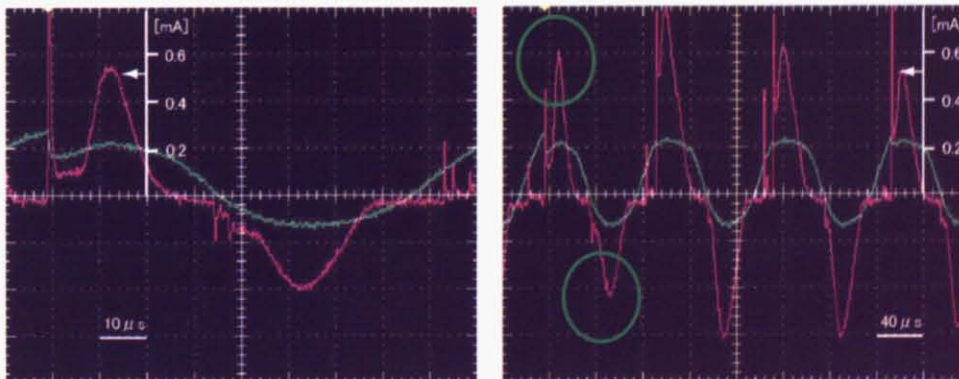


図 4.21 資料室内温度 157 K(条件③、氷点下マイクロプラズマ)時の電圧-電流波形

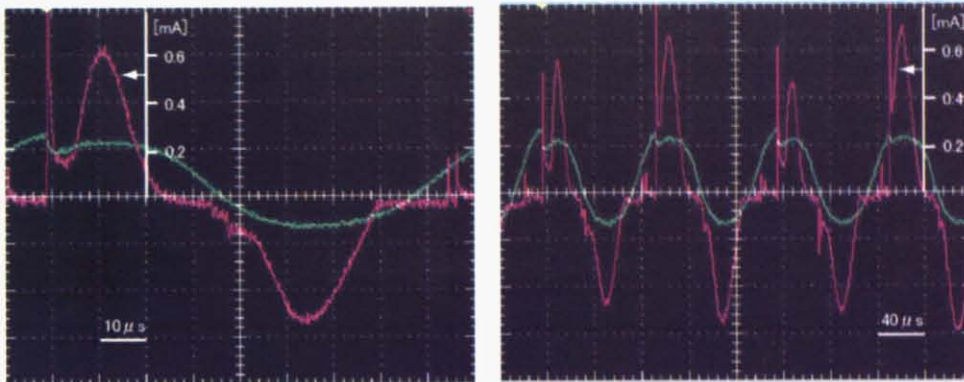


図 4.22 資料室内温度 129 K (条件④、氷点下マイクロプラズマ領域)時の電圧-電流波形

チャンバーの低温化に伴い、電流電圧波形に大きな変化が観察された。まずチャンバー内温度 294.7 K (①)時、低温マイクロプラズマの電流波形は一周期毎に上向き大きな電流パルスが観察されるが(赤丸)、①(低温マイクロプラズマ領域)→②(氷点下マイクロプラズマ領域)へとチャンバー内温度が低下するに従い、下向きの電流パルスも非常に大きくなっていく(黄丸)。さらにチャンバー内温度が低下すると、次第に鋭い電流パルスの後に生じる、緩やかなの山のような波形が大きくなる(緑丸)。放電の様子に変化が観察されないだけに、現段階ではこの一連の現象に関して詳しい情報は得られていない。プラズマの発光が弱まっている事から、緑丸の電流パルスはプラズマ中の放電とは異なるもの(経路外放電)である可能性も指摘される。

大気圧氷点下マイクロプラズマの電圧電流特性の変化とも併せて、今後より詳細な解析による氷点下プラズマの放電特性の解明が期待される。

4-4 チャンバー内

氷点下マイクロプラズマの診断

新領域のプロセスプラズマである氷点下プラズマの知見を得る事を目標に、チャンバー内氷点下マイクロプラズマの診断として、発光分光測定(4-4-1)を行った。

4-4-1 チャンバー内氷点下マイクロプラズマの発光分光測定

発光スペクトルの観察

表 4.3 の条件①(294.7 K, 1.1 kVp-p)、③(157 K, 1.1 kVp-p)、④(129 K, 1.1 kVp-p)、⑤(129 K, 1.5 kVp-p)の下、プラズマの発光分光測定を行った。

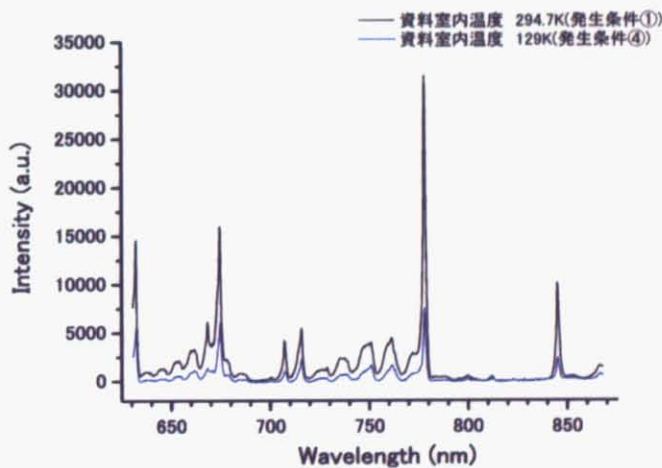


図 4.23 条件①(294.7 K, 1.1 kVp-p)と④(129 K, 1.1 kVp-p)の時の、発光スペクトルの違い

チャンバー内低温マイクロプラズマ(条件①)とチャンバー内氷点下マイクロプラズマ(条件④)の発光スペクトルを比較したのが図 4.23 である。低温化に伴いプラズマからの発光は一様に弱まった。これは低温化に伴う、pd の増加、つまり放電開始電圧の増大により放電が抑制されたものと考えられる。大気圧氷点下マイクロプラズマのように(図 4.), $O I$ 、 N_2^+ 1st Negative の発光が強くなっているといった変化は観察されなかった。

回転温度の算出

①、③、④、⑤の各条件において窒素の回転温度から、プラズマのガス温度を算出した。図 4.24 は、条件④ (129 K, 1.1 kVp-p)における測定スペクトルと理論スペクトル($T_r = 180$ K)のフィッティングの様子である。

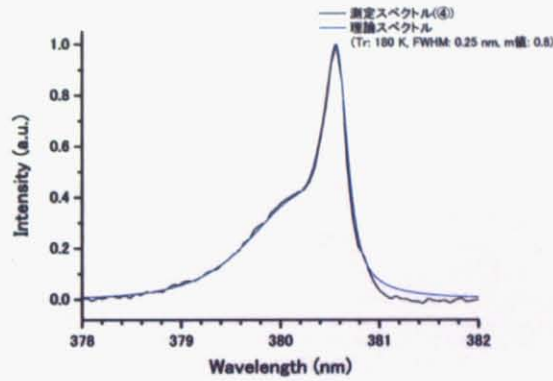


図 4.24 条件④(-144 °C, 1.1 kVp-p)の測定スペクトルと理論スペクトル($T_r = 180$ K)のフィッティング

表 4.4 に各条件の回転温度をまとめた。大気圧氷点下マイクロプラズマのように発光スペクトルに特異的な変化は観察されなかったものの、条件③~⑤ではガス温度の低下が確認され、氷点下プラズマの発生が確認された。

表 4.4 条件①, ③, ④, ⑤における回転温度

発生条件	印加電圧 [kVp-p]	資料室内温度 [K]	回転温度 [K]
①	1.1	294.7	350
③	1.1	157	200
④	1.1	129	180
⑤	1.3	129	230

4-5 氷点下マイクロプラズマ総括

低温性に優れる低温マイクロプラズマを利用し、大気圧氷点下マイクロプラズマの発生を行った。熱電対測定、及び発光分光測定からそれぞれガス温度の低下を確認した。今回開発した、大気圧低温マイクロプラズマ、氷点下マイクロプラズマのガス温度領域は 180-310 K と、従来の大気圧低温プラズマと比べてはるかに低く、第三の温度領域のプラズマといえる(図 4.25)。

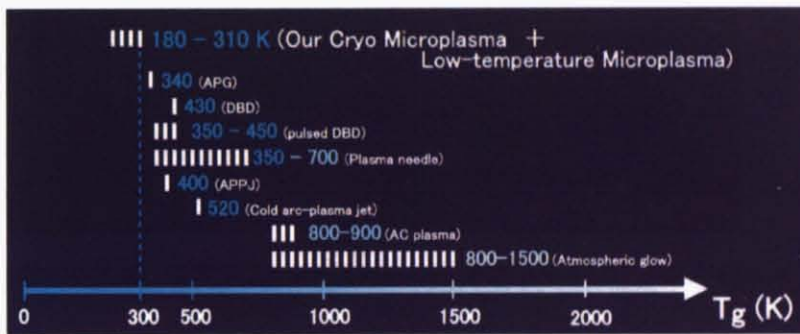


図 4.25 一般的な大気圧低温プラズマと大気圧低温-氷点下マイクロプラズマ[4.1-2]

低温化に伴い、He-氷点下マイクロプラズマの発光強度の減少、及び放電電流値の減少が確認され、pd の増加に伴う放電開始電圧増加の影響等が示唆された。また電圧-電流特性にも低温化に伴う変化が確認され、放電機構の変化が示唆された。

大気圧氷点下マイクロプラズマ中においてはさらに、大気圧低温マイクロプラズマと比較した場合、ガス温度の低下(~180K)に加え、発光分光測定、QCM 測定から空気中より混入した O 原子からの発光が著しく増加しているのが確認された。一方で、チャンバー内氷点下マイクロプラズマでは O 原子の増加は確認されなかったことから、大気圧氷点下マイクロプラズマにおける O I の増加は、H₂O の凝固と言った大気中特有の現象が影響している事が示唆された。

以上のように氷点下プラズマは、処理対象の拡大、プラズマ及びプロセス雰囲気物の物性変化を実現する新領域のプロセスプラズマであり、今後更なる研究により、その新規性の発現が期待される。

CHAPTER 5

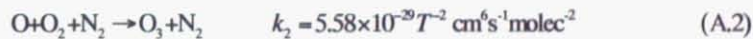
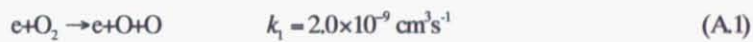
総括

- I. 氷点下プラズマ開発の 1st STEP として、大気圧下(高密度雰囲気)においても優れた低温性を有する、ガス温度 300 ~ 310 K の大気圧低温マイクロプラズマの開発を行った
- II. 現在までに、最小 20 μm までの低温マイクロプラズマ、及び低温マイクロプラズマファイバーを作製した。生体内を始めとする様々な環境下において三次元的微細(ϕ 20 μm)プラズマ処理の実現が期待される。
- III. 以上のように発生させた大気圧低温マイクロプラズマの診断と材料プロセスへの応用を行うことで、包括的な知見を深めた。大気圧低温マイクロプラズマを応用することで、大気圧氷点下マイクロプラズマの発生を行った。熱電対測定、及び発光分光測定からそれぞれガス温度の低下を確認した。今回発生した氷点下マイクロプラズマのガス温度は最低で 180-300 K と従来の大気圧低温プラズマと比べて、はるかに低く、第三の温度領域のプラズマといえる。
- V. 大気圧氷点下マイクロプラズマではガス温度の低下に加え、発光分光測定、QCM 測定からプラズマ中の O 原子の増加が示唆された。一方で、チャンバー内氷点下マイクロプラズマでは O 原子の増加は確認されなかったことから、大気中氷点下マイクロプラズマにおける O I の増加は、H₂O の凝集と言った大気中特有の現象が影響している事が示唆された。
- VI. 氷点下マイクロプラズマは、処理対象の拡大、プラズマ及びプロセス雰囲気の物性変化を実現する新領域のプロセスプラズマであり、今後更なる研究による詳細な解析が期待される。

APPENDIX

大気中氷点下プラズマの O 増大メカニズム についての簡単な考察

O 原子増加等、大気中氷温プラズマの反応プロセスを調べるために、以下に簡単なモデルを仮定した。放電時間を電流電圧測定実験で測定された電流パルスの 100 ns (10^{-7} s) とし、放電後、半周期 (50 μ s) 間の O 原子と O₃ の密度変化を調べた。今回式(A.1)-(A.4)を仮定[A.1]し、Euler 法により数値解析を行った。放電後は電子密度を 0 と仮定することで放電停止状態とした。



計算の結果、式(A.1)-(A.4)の反応プロセスでは低温化に伴う O 原子密度の増加は確認されなかった(図 A.1)。一方で、低温化に伴うオゾン密度の増大も示唆された(図 A.2)。

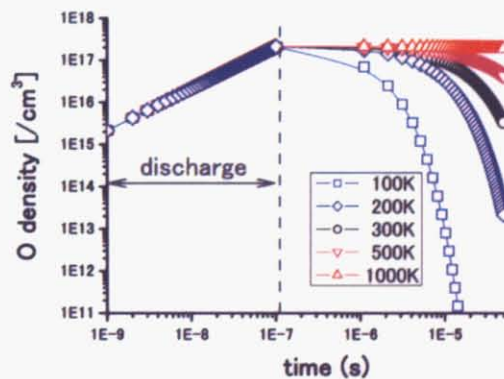


図 A.1 計算結果(O 密度変化)

APPENDIX

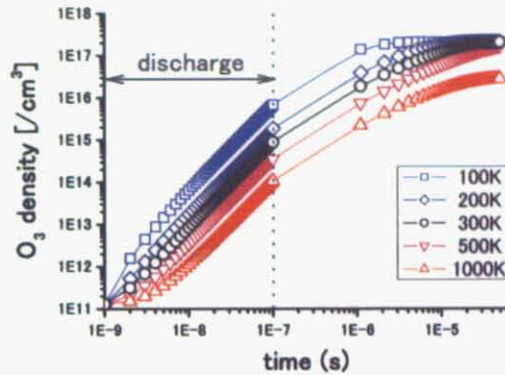


図 A.2 シミュレーション結果(O₃密度変化)

放電雰囲気低温化に伴うオゾン生成量の増大の効果については、すでに多数報告がなされている[A.2-A.5]。図 A.3 は酸素ガス流量ごとの電極表面温度とオゾン生成のエネルギー効率の関係を表したものである[A.2]。

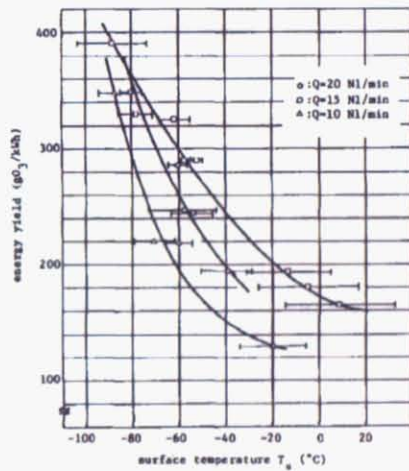


図 A.3 酸素ガス流量ごとの電極表面温度とオゾン生成のエネルギー効率の関係 [A.2]

実際、大気圧氷点下マイクロプラズマ発生中には著しいオゾン臭が確認された。

O₂-N₂ 系の計算結果からは、低温化に伴う α の増加は確認されず、やはり大気圧氷点下マイクロプラズマにおける α の増加は、H₂O の凝固と言った大気中特有の現象が影響している事が示唆された。

BIBLIOGRAPHY

CHAPTER 1

- [1.1] R. Itatani, J. Plasma Fusion Res., 79 10 (2003) 1029-1031
- [1.2] G. Francis, "Similarity Laws in the Glow Discharge at Low Pressure in Gas Discharge II", Encyclopedia of Physics, Edtd by S. Fluegge, Springer-Verlag, (1956)
- [1.3] W. Shi, R. H. Stark, and K. H. Schoenbach, IEEE Trans. Plasma. Sci., 27 1, (1999) 16-17
- [1.4] J. Park, I. Heinins, H. W. Hermann, G. S. Selwyn, J. Y. Jeong, R. F. Hicks, D. Shim and C. S. Chang, Appl. Phys. Lett., 78 (2000) 288
- [1.5] A. Kono, T. Sugiyama, T. Goto, H. Furuhashi and Y. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L238
- [1.6] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, Proc. Japan Symp. Plasma Chem. 3 (1987) 1839
- [1.7] M. Kogoma, R. Prat, T. Suwa, S. Okazaki and T. Inomata, Plasma Processing of Polymers, NATO ASI Series E, Applied Science 346 (1997) 379
- [1.8] 野崎智弘, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 (SP部会) 第87回定例研究会, (2004)
- [1.9] Yu. D. Korolev and G. A. Mesyates, Physics of Pulesed Breakdown in Gases (URO-Press, ISBN5-7691-0779-0 Urals, 1998) 133
- [1.10] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno and K. Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 3383-3390
- [1.11] 以下にまとめて記載。K H Becker et al, 'Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure' Institute of Physics, Series in Plasma Physics (2005)
- [1.12] K. Takaki, T. Fujiwara, and F. Tochikubo J. Plasma Fusion Res., 79 10 (2003) 1002-1008
- [1.13] P. Segur and F. Massines, Proc. 13t Int Conf. On Gas Discharge and their Applications, Gasflow (2000) 15
- [1.14] 日経産業新聞 平成 15 年 9 月 26 日

BIBLIOGRAPHY

- [1.15] H. Makino, T. Tajiri, T. Nomura, M. Miyashita, R. Futami, H. Makino, H. Maruyama, K. Sasajima, and K. Yamashita, *J. Nippon Med. Sch.* 69 4 (2002) 383-385
- [1.16] S. Katsuki, *J. Plasma Fusion Res.*, 79 1 (2003) 20-25
- [1.17] M. Vleugels, G. Shama, X. T. Deng, E. Greenacre, T. Brocklehurst, and M. G. Kong, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 33 2 (2005) 824-828
- [1.18] E. Stoffels, A. J. Filkweert, W. W. Stoffels and G. M. W. Kroesen, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002)383-388
- [1.19] I. E. Kieft, J. L. V. Broers, V. Caubet-Hilloutou, D. W. Slaaf, F. C. S. Ramaekers, and E. Stoffels, *Bioelectromagnetics* 25 (2004) 362-368.
- [1.20] E. A. Sosnin, E. Stoffels, M. V. Erofeev, I. E. Kieft, and S. E. Kunts, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32 4 (2004) 1544-1550
- [1.21] R. E. J. Sladek, E. Stoffels, R. Walraven, P. J. A. Tielbeek, and Ruben A. Koolhoven, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32 4 (2004) 1540-1543
- [1.22] R. E. J. Sladek and E. Stoffels, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1716-1721
- [1.23] E. Stoffels, I. E. Kieft, and R. E. J. Sladek, *J. Phys. D: Appl. Phys* 36 (2003) 2908-2913
- [1.24] L. Zach and G. Cohen, *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, 19 (1965) 515-530
- [1.25] R. E. J. Sladek, E. Stoffels, R. Walraven, P. J. A. Tielbeek, and R. A. Koolhoven, *IEEE TRANS. PLASMA SCI.*, 32 4 (2004) 1540-1543
- [1.26] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, and T. Kure, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9 3 (1991) 796-803
- [1.27] S. Aachboun and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17 4 (1999) 2270-2273
- [1.28] S. Aachboun, P. Ranson, C. Hilbert, and M. Boufnichel, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 4 (2000) 1848-1852
- [1.29] B. Schuppert, E. Brose, and K. Petermann, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 2 (2000) 385-387
- [1.30] M. J. D. Boer, J. G. E. H. Gardeniers, H. V. Jansen, E. Smulders, M-J. Gilde, G. Roelofs, J. N. Sasserath, and M. Elwenspoke, *J. Micro Electro Mech. Syst.* 11 4 (2002) 385-401
- [1.31] M. A. Blauw, T. Zijlstra, and E. van der Drift, *Proceedings of the SeSens workshop*, (2000) 617-622
- [1.32] H. Fujita, T. Kouno, Y. Noguchi and S. Ueguri, *Cryogenics* 18 (1978) 195-200
- [1.33] S. Masuda, S. Koizumi, J. Inoue, and H Araki, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 24 5 (1988) 928-933,
- [1.34] S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu, and Y. Shibuya, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 24 2 (1988) 223-231
- [1.35] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 20 (1987) 1421-1437
- [1.36] S. Masuda and E. Kiss, "Ceramic-made electric curtain devices and their

BIBLIOGRAPHY

- applications," (invited talk), in Proc. Znt. Conf. Industrial Electrostatics, Budapest, Hungary, (1984)
- [1.37] M. Hasa, J. Suehiro, H. Matsumoto, and T. Kaneko, IEEE. Trans. Electric. Ins., 24 4 (1989) 609-626
- [1.38] K. Minami, S. Watanabe, W. Qin, F. Tomimoto, S. Kuwabara, M. R. Amin, K. Kato, and T. Satow, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 271-276
- [1.39] C. Kojima, K. Minami, W. Qin, and O. Ishihara, IEEE Trans. Plasma. Sci., 31 6 (2003) 1379-1383
- [1.40] T. Ito and K. Terashima, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2854
- [1.41] T. Ito, H. Fujiwara and K. Terashima, J. Appl. Phys. 94 (2003) 5411
- [1.42] T. Ito, K. Katahira, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki and K. Terashima, J. Mater. Chem., 14 (2004) 1513
- [1.43] T. Ito, H. Nishiyama, K. Terashima, K. Sugimoto, H. Yoshikawa, H. Takahashi and T. Sakurai J. Phys. D: Appl. Phys.37(2004)445-448
- [1.44] Sven Stauss-Ueno, private communication

CHAPTER 2

- [2.1] H. E. Wagner, R. Brandenbura, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michela, and J.F. Behnke, Vacuum 71 (2003) 417-436
- [2.2] K. Takaki, D. Taguchi, and T. Fujiwara, Appl. Phys. Lett., 78, 18, (2001) 2646-2468
- [2.3] K. Takaki, J. Chang, and K. G. Kostov, IEEE Trans Dielect. Insul., 11, 3, (2004) 481-490
- [2.4] 高木浩一, 藤原民也, 向川政治, プラズマを用いたマイクロ反応場の創成とその応用 研究成果報告書, (2005)
- [2.5] 関口忠, 現代プラズマ理工学, オーム社出版局, (1979)
- [2.6] A. Kono, and K. Iwamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 43 8A (2004) 1010-1013
- [2.7] A. Kono and K. Nakatani., Rev. Sci. Instrum. 71, (2000) 2716
- [2.8] A. Kono and H. Funahashi., J. Appl. Phys. 92, (2002) 1757
- [2.9] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編『プラズマ材料科学ハンドブック』オーム社 (1992)
- [2.10] プラズマと成膜の基礎 / 小沼光晴著 東京 : 日刊工業新聞社 (1986)
- [2.11] A. W. Czandera, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2765
- [2.12] W. R. Henderson, and H. I. Schiff; Planet. Space Sci. 18 (1970) 1527
- [2.13] G. Saurbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206
- [2.14] V. Matijasevic, E. L. Garwin, and R. H. Hammond; Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 1747

BIBLIOGRAPHY

- [2.15] K. Yamamoto, B. M. Larison, C. B. Eom, and R. H. Hammond, *Appl. Phys. Lett.* 57 18 (1990) 29
- [2.16] K. Yamamoto, B. M. Larison, J. C. Bravman, and T. H. Geballe, *J. Appl. Phys.* 69 (10) 15 (1991)7189
- [2.17] A. K. Srivastava, and P. Sakthivel, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 1 (2001) 97-100
- [2.18] 高村禅 博士論文 東京大学 (1994)
- [2.19] 黒澤千佳子 学士論文 茨城大学 (2004)

CHAPTER 3

- [3.1] A von Engel: "Ionized Gases" , Oxford press, (1955)
- [3.2] 特願 2004-216572
- [3.3] PCT/JP2005/011860
- [3.4] H N Kucukarpaci, H T Saelee and J Lucas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 14 (1981) 9
- [3.5] Eliasson B, *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, 19, 2, (1991) 309
- [3.6] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* 92 5 (2002) 2783-2788
- [3.7] Yu Lin Hsin, Kuo Chu Hwang, Fu-Rong Chen, and Ji-Jung Kai, *Adv. Mater.* 13 11 (2001)
- [3.8] N. Sano, T. Kikuchi, H. Wang and M. Chhowalla, *Carbon* 42 (2004) 95-99
- [3.9] 野崎 智洋ら, *高温学会誌 解説*, 28(3), 2002
- [3.10] E. Stoffels et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002)383
- [3.11] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno and K. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 3383-3390
- [3.12] 以下にまとめて記載。K H Becker et al, 'Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure'Institute of Physics, Series in Plasma Physics (2005)

CHAPTER 4

- [4.1] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno and K. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 3383-3390
- [4.2] 以下にまとめて記載。K H Becker et al, 'Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure'Institute of Physics, Series in Plasma Physics (2005)

BIBLIOGRAPHY

APPENDIX

- [A.1] Stefanovic et al. Plasma Sources Sci. Technol. 10 (2001) 406
- [A.2] S. Masuda, S. Koizumi, J. Inoue, and H Araki, IEEE Trans. Ind. Appl., 24, 5, 928-933, (1988)
- [A.3] S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu, and Y. Shibuya, IEEE Trans. Ind. Appl., 24, 2, 223-231, (1988)
- [A.4] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 1421-1437, (1987)
- [A.5] S. Masuda and E. Kiss, "Ceramic-made electric curtain devices and their applications," (invited talk), in Proc. Znt. Conf. Industrial Electrostatics, Budapest, Hungary, (1984)

謝辞

本研究は2004年4月から2006年2月にかけて、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻寺嶋研究室で行われたものです。

研究に際し、数々の助言、ご指導をしていただきました寺嶋和夫先生に深く感謝いたします。思えば、3年前の研究室配属の際、「うちの研究室に入れば、『幸福力』が身につく」とおっしゃられた先生に魅かれ、寺嶋研究室に入りました。それから3年間、寺嶋先生のご指導のおかげで、研究室に入る前の頃の自分からは想像もつかないくらい成長できた気がします。研究分野以外にも、社会や経済まで様々な分野のお話を聞かせていただき、とても勉強になりました。また特許や学会の発表等、とにかく幾度となく成長の機会を与えていただき、本当に感謝しています。寺嶋研究室に入って本当に『幸福力』を身につける事ができた気がします。本当に3年間ありがとうございました。

研究室の皆さんにも、大変お世話になりました。皆さんの愛に囲まれて、なんとかここまでたどり着くことができました。

とまい君。寺嶋研究室で一番お世話になりました。言うこと聞かない生意気な後輩だったと思いますが、それにもかかわらずたくさん面倒見ていただいて本当に感謝しています。とまい君は研究においては最も優秀なリーダーで、それ以外では単なる悪人ですね。そのギャップが大好きです。とまい君と澤田は僕の研究生生活において一番長く一緒にいた訳で、思い出がたくさんあります。ワタミ、カラオケ、テニス、ボーリング、合コン、福岡、朝霧・・・。

とまい君は将来、立派な研究者になってくれるものと期待しています。これからもずっと良き友でいましょう。目指せノーベル賞！！

宮副君。4年の研究室訪問の時、宮副君を見て「この人のいる研究室ならつまらないはずがない」と思ったけど、やっぱり間違っていないでした。宮副君は、周りの雰囲気をも明るくする力をすごく持っていて、それは宮副君にしかない力だと思います。研究室に入った当時は、宮副君をただ単なる面白い人かと思っていただけ、実際にはとても優秀で驚いたのを覚えています。これからも研究室の良きムードメイカー、良き兄貴、バカブタでいてください。

そしてふさえさんにご結婚おめでとうございます。スイス行ってもお幸せに。いつかまたみんなで朝霧 JAM 行きたいね。結婚式楽しみに待っています。

謝辞

久保。長い付き合いすぎてあんま言うことないけど、君は色んな意味でなかなかすごい奴だと思います。まあでも、いつまでたってもお互い「こいつには負ける気がしない」って思っているんでしょね。これからは別々の道を歩む事になりましたね、一応。これからも良きライバルでいてください。

さい。整理整頓ができないし、お酒飲めないし、後輩のくせに年上だけど、研究ではめちゃくちゃ頼りにしていました。天才肌で、手先の器用なさいに、幾度と無く助けられました。優しいし、気遣いもできるんだし、後は整理整頓 & お酒が飲めれば完璧だと思うのですが・・・まずはそれを克服してください。

緒方。たぶん今までの4年生の常識を覆したと思います。本当に緒方のエネルギーはすごいと思います。緒方の物事に取り組む姿勢・エネルギーは相当、刺激になりました。それでも緒方はまだノビシロがたくさんあるし、これからも食欲に頑張ってください。RAPの方は全然だめなので、もっと修行してください。あと朝霧 JAM や緒方邸で作ってくれた料理、また食いたいなあ。

菊池。院試に落ちるわ、卒論提出遅れるわで、星が弱すぎだけど、実はすっげー優秀だって事知っています。ポテンシャルは研究室一だと思います。もっと自信持って、もっと元気にいけば、敵無しだと思います。とりあえず来年から俺の代わりにバカブタを食いまくってください。緒方もそうだけど、自分の4年生の頃と比べると、めちゃくちゃ優秀だと思います。今後も二人の力で研究室をもっともっと盛り上げててください。期待しています。

野間。野間は同じグループということもあって、研究はもちろん、精神的にもかなり助けてもらいました。本当に感謝しています。2年前、野間が研究室にやってきた頃、俺と澤田は「なんてすごい奴が入ってきたんだ」ってかなりビビってたけど、今でもその気持ちは変わらないです。今後どういう道を歩んだとしても、「野間らしさ」は絶対捨てずに、元気に頑張ってください。たぶん人生は戦いみたいなもんだし、負けんなよ。まあ僕はこれからも東京にいるわけで、なんかあったら相談乗りますよ。僕の大切な同期、誇れる同期です。

澤田。おそらく今まで会ってきた同年代の人の中で最も尊敬しているかな、たぶん。そしてめちゃくちゃ影響を受けた気がします。なんでも知っている、なんでも出来るっていうイメージがやっぱあって、僕は影で目標にしてみました。出会って3年経ちますが、まだ澤田の後ろを追っかけている気がします。本郷から柏へ車でドライブしたり、パーミヤン行ったり、半分遊びながら院試勉強したり、ワタミ入ったり、カラオケ行ったり、テニスしたり、AGEHA 行っ

謝辞

り、合コンしたり、就活したり、ボーリングしたり、ビリヤードしたり、マレーシア行ったり、3年間とにかく楽しかったです。これからあんな会えなくなるのは寂しいですが、今後ともよろしくお願いします。

そして花岡さんとおご結婚おめでとうございます。末永くお幸せに。いつか遊びに行きます。

片平さん。B4、M1の間お世話になりました。片平さんともたくさん思い出があります。とまい君と、澤田と4人で遊んでいた頃が懐かしいです。そんな僕も4月からは社会人です。東京にいらした時は是非飲みましょう。

スベンさん。研究では多く協力していただきありがとうございました。また、飲み会とかで、たくさん英語で語り合いましょう。

松本さん。とにかくたくさんお礼を言わなきゃいけない気がします。2年間本当にありがとうございました。松本さんは、友達みたいな感覚で接する事が出来たし、おかげで楽しい研究室生活が送れました。今後とも是非よろしく願います。

島本さん。M1の1年間、松本さん同様、友達感覚で接していただき本当にありがとうございました。この前のマレーシア卒業旅行の際も、何から何までお世話していただき、ありがとうございました。マレーシアから帰られた時は必ず呼んでください。楽しみにしています。

最後に・・・。

M2になっても、最後まで周りに迷惑かけっぱなしでしたが、優秀な先輩・同期・後輩囲まれて、最後まで笑いながら、頑張れた気がします。実験の失敗とか、プログレス前の徹夜とか、何度やっても直らないアブストとか、なかなかうまくいかない後輩の指導とか、苦手な発表とか、大変だった事はたくさんありましたが、それでも頑張ることができたのは皆さんのおかげです。充実した3年間、そしてとても幸せな3年間をありがとうございました。寺嶋先生、寺嶋研究室の皆さん、本当に3年間ありがとうございました。これから社会に出ますが、寺嶋研究室の名に恥じないよう、がんばります！！

石原大輔

2006年 2月