

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成22年度  
修士論文

# クライオプラズマ中のパターン形成

2011 年 1 月 25 日提出  
指導教員:寺嶋 和夫 教授

47-096009:江波戸 宣仁

# 目次

1- 緒言 .....	6
1.1- プラズマ .....	6
1.1.1- プラズマとは .....	6
1.1.2- 熱プラズマと低温プラズマ .....	7
1.1.3- パッシェンの法則 .....	8
1.1.4- デバイ長 .....	9
1.1.5- プラズマの生成方法 .....	11
1.1.6- マイクロプラズマ .....	12
1.2- クライオプラズマ .....	13
1.2.1- クライオプラズマとは .....	13
1.2.2- クライオプラズマの過去の研究 .....	14
1.2.3- クライオプラズマに発生する 自己組織 .....	16
1.3- 自己組織化パターン .....	17
1.3.1- チューリングパターン .....	17
1.3.2- 自然界における チューリングパターン .....	18
1.3.3- プラズマ中に見られる チューリングパタ .....	19
1.4- 本研究の目的 .....	21
2- Experimental Setup .....	22
2.1- 実験装置概略 .....	22
2.2- 電極構造 .....	23
2.3- 実験条件 .....	24
3- Results 1 .....	26
3.1- クライオプラズマの生成 (RT-78 K) .....	26
3.2- 印加電圧に対するパターンの応答 .....	27
3.3- 発光分光測定 .....	28
3.4- 発光種の空間的分布の観察 .....	31
3.5- 電流-電圧測定 .....	33
3.6- 結果の考察 .....	35
4- Results 2 .....	36
4.1- クライオプラズマの生成 (78 K 以下) .....	36
4.2- 電圧に対するパターンの応答 .....	37
4.3- 自己組織化パターンのガス温度依存性 .....	38
4.4- プラズマが自己組織化してゆく様子の観察 .....	39
4.5- 発光分光測定 .....	40
4.6- 発光確認時の電圧-温度グラフ .....	43
4.7- 電流-電圧測定 .....	44
5- 結言 .....	46
6- 今後の展望・課題 .....	47
References .....	48

# 図表目次

## 1-緒言

Fig. 1- 1	物質の温度による相転移.....	6
Fig. 1- 2	パッシェンカーブ [11].....	8
Fig. 1- 3	プラズマと温度.....	13
Fig. 1- 4	ジェットタイプの DBD 電極.....	14
Fig. 1- 5	大気中でのジェットタイプ DBD-クライオプラズマの発生[20].....	15
Fig. 1- 6	ジェットタイプ電極を用いた室温から 5 K でのプラズマ生成[21].....	15
Fig. 1- 7	DBD-クライオプラズマのパターンの温度依存性 [23].....	16
Fig. 1- 8	魚の成長による体表面のパターン変化とそのシミュレーション.....	18
Fig. 1- 9	BZ 反応におけるパターン形成.....	18
Fig. 1- 10	ITO-ITO 電極を用いた AC プラズマ中に発生するターゲットパターン.....	19
Fig. 1- 11	ITO-Semiconductor 電極を用いた DC プラズマ中に発生するパターン.....	19
Fig. 1- 12	本研究のロードマップ.....	21
Table 1- 1	クライオプラズマの先行研究.....	14

## 2-Experimental Setup

Fig. 2- 1	クライオチャンバーの装置図.....	22
Fig. 2- 2	ITO を用いた DBD 電極 (a)上からの図、(b)横からの図.....	23
Table 2- 1	実験条件.....	24

## 3-Results 1

Fig. 3- 1	DBD 電極でのパターン生成(ガス温度 240 - 80 K).....	26
Fig. 3- 2	ガス温度 200 K における DBD-クライオプラズマの印加電圧依存性.....	27
Fig. 3- 3	ガス温度 200 K の発光種.....	29
Fig. 3- 4	ガス温度 150 K の活性種.....	29
Fig. 3- 5	ガス温度 100 K の活性種.....	30
Fig. 3- 6	バンドパスフィルターの規格.....	32
Fig. 3- 7	フィルターを用いたパターンの観測.....	32
Fig. 3- 8	ガス温度 192 K の電流-電圧測定.....	33
Fig. 3- 9	ガス温度 170 K の電流-電圧測定.....	33
Fig. 3- 10	ガス温度 150 K の電流-電圧測定.....	34
Fig. 3- 11	ガス温度 100 K の電流-電圧測定.....	34

## 4-Results 2

Fig. 4- 1	DBD-クライオプラズマ温度依存性(ガス温度 80 K-5 K).....	36
Fig. 4- 2	ガス温度 40 K-30 K でのプラズマの温度依存性.....	36
Fig. 4- 3	ガス温度 25 K における DBD-クライオプラズマのパターンの印加電圧依存性.....	37
Fig. 4- 4	ヘリウム雰囲気中の DBD-クライオプラズマ中のパターンの変化.....	38

Fig. 4- 5 自己組織化パターンが時間に伴い成長する様子.....	39
Fig. 4- 6 70 K の発光分光測定 .....	40
Fig. 4- 7 45 K の発光分光測定 .....	40
Fig. 4- 8 ガス温度 25 K における一様なプラズマの発光分光測定 .....	41
Fig. 4- 9 ガス温度 25 K における帯状パターン発生時の発光分光測定 .....	41
Fig. 4- 10 発光確認時の印加電圧の温度依存性 .....	43
Fig. 4- 11 ガス温度 70 K の電流-電圧測定 .....	44
Fig. 4- 12 ガス温度 45 K の電流-電圧測定 .....	44
Fig. 4- 13 ガス温度 30 K での電流-電圧測定 .....	45
Fig. 4- 14 ガス温度 20 K での電流-電圧測定 .....	45

## 研究要約

本研究ではクライオプラズマ中に見られる自己組織化に注目した。実験はまず本研究室の石原、野間、チェらによる先行研究の追試であるクライオプラズマの生成、電流－電圧測定、発光分光測定などを行った。その後新たに行った実験の結果からクライオプラズマ中のパターンが直流放電で生成されるチューリングパターンとは異なる電圧依存性を示すこと、パターンは静的なものではなく生成消滅を繰り返しながら運動すること、発光種に空間的な分布の違いは見られないことを観察した。

その後にこれまで十分な研究が行われてこなかったガス温度 78 K 以下の温度領域において自己組織化パターンの観察を行った。その結果、先行研究同様、電極の形にかかわらずガス温度 40 K 前後において発光種の急激な変化が存在することをまず確認した。さらに、ガス温度 30 K 以下において新たに自己組織化が発生することを明らかにした。この自己組織化パターンは 78 K 以上で観察されるパターンとは異なる構造をしていた。またその自己組織化パターンが、電圧に依存し、電圧降下につれて、格子状のプラズマが成長していく様子を観察することに成功した。この成長は初めに発生した暗点付近から成長していくため反応拡散系との対応が存在する。この温度領域の実験によりクライオプラズマにおいて初めて自己組織化の過程の観察に成功した。30 K 以下においては不純物からの発光がほとんどを含まないヘリウムみのプラズマを観測できることが予想できる。このようなガス種の変化や印加電圧の依存性の違いから先行研究におけるものとは発生の原因が異なると考えられる。

以上のように、室温以下の 2 つの温度領域でそれぞれ異なる構造を持つ自己組織化パターンが発生することを明らかにし、クライオプラズマの自己組織化のガス温度依存性・電圧依存性について新たに一定の知見を得ることに成功した。

# 1- 緒言

はじめにプラズマの基礎と、本研究のテーマであるクライオプラズマ、そしてクライオプラズマ中に観察される自己組織化パターンについて研究背景を述べた後、研究目的を述べる。

## 1.1- プラズマ

### 1.1.1- プラズマとは

プラズマとは固体、液体、気体が続く物質の第四の状態である(Fig. 1- 1)。プラズマは電子、イオン、中性粒子等から構成され、電気的には電気伝導性を持つが全体としては正味の電荷をもたないの準中性状態と呼ばれる。自然界においては雷やオーロラ、太陽や星雲がプラズマの状態である。人工的には雰囲気ガスに熱を与えたり、レーザーを照射したり高電圧を印加することによりプラズマは生成される。プラズマはその高化学反応性、高エネルギー性、発光性や非平衡性から様々な研究や応用がされている、例えばカーボンナノチューブはアーク放電を用いて合成された[1]ほか、フラーレン[2.]やグラフェン[3]もプラズマにより合成されている。物質合成や薄膜の堆積、表面の改質、高アスペクト比のエッチング[4]、紫外線源への応用[5] 等にも応用され、これらのプロセスをプラズマプロセスと呼び、これに用いられるプラズマを特にプロセスプラズマと呼ぶ。

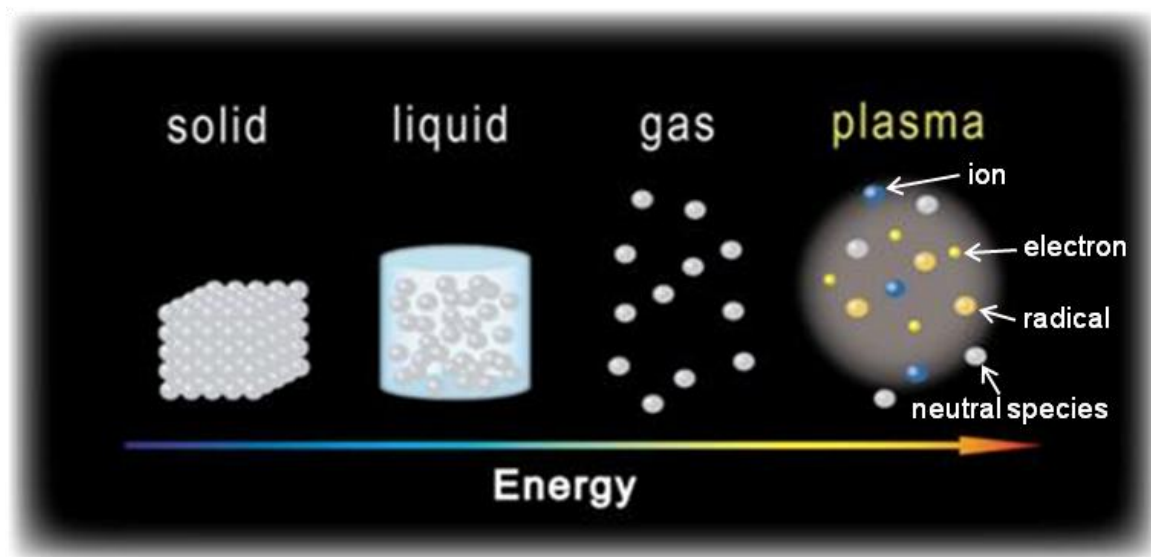


Fig. 1- 1 物質の温度による相転移

## 1.1.2- 熱プラズマと低温プラズマ

プロセスプラズマは、電子と気体粒子との間に熱平衡が成立している熱平衡プラズマと、熱平衡が成立していない非平衡プラズマに大きく分けることができる。

プラズマにおける温度の定義と熱平衡について説明する。プラズマは中性粒子、電子、イオンを含むためそれぞれの粒子について温度を定義できる。温度は古典論により各粒子のエネルギーが次式のボルツマン分布に従うと仮定して定義される。

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1 - 1}$$

但し、 $N$ :粒子数、 $N_0$ :全粒子数、 $e$ :粒子の電荷、 $V$ :ポテンシャル、 $k_B$ :ボルツマン定数、 $T$ :気体粒子の温度である。

各粒子の温度とそれを定義するエネルギーを以下に示す。

- 1 電子温度:電子の並進運動エネルギー
- 2 イオン温度:イオンの並進運動エネルギー
- 3 中性粒子温度:中性粒子の並進運動エネルギー

これらの温度の他、各原子、分子、イオンにおいてそれぞれ電子励起や振動運動、回転運動の内部エネルギーのエネルギー分布が存在し、ボルツマン分布を仮定することにより温度が定義できる。以下にそれを示す。

- 4 電子励起温度:原子中の電子準位のエネルギー
- 5 振動温度:分子の振動準位のエネルギー
- 6 回転温度:分子の回転準位のエネルギー

一般に雰囲気ガスの圧力が大きい、およそ大気圧以上の場合には電子とガス粒子との衝突回数が多くなりエネルギーのやり取りが頻繁になり、電子温度と他の粒子の温度が熱平衡に達しやすくなり熱プラズマになりやすい。熱平衡プラズマはアーク放電に代表されプラズマ中の電子温度と中性粒子のガス温度、回転温度、振動温度、電子励起温度が等しいプラズマである。中性粒子の温度が数千 K 以上と非常に高温であることから平衡プラズマは熱プラズマとも呼ばれる。熱プラズマの応用例としてはアーク溶接や、高温超電導体[6]や微粒子の合成[7]などが挙げられる。

一方で非平衡プラズマは低圧グロー放電に代表されるが、これは電子温度が数 eV 程度と高温なのに対し、電子と気体粒子との衝突回数が少ないために中性粒子のガス温度は数百 K 程度と非常に低温である。低温プラズマにおける各種温度は一般的に次の式の関係にある。

$$T_e > T_{ex} > T_v > T_r > T_g$$

但し、 $T_e$  が電子温度、 $T_{ex}$  が電子励起温度、 $T_v$  が振動温度、 $T_r$  が回転温度、 $T_g$  が中性粒子のガス温度である。低温プラズマの応用例として表面改質[8]、薄膜形成[9]、エッチング[10]などがあり、半導体デバイス製造に広く用いられている。

### 1.1.3- パッシェンの法則

パッシェン(Paschen)の法則とは放電開始電圧が雰囲気ガスの圧力  $p$ [Torr]と電極間距離  $d$ [m]の積により決まるという法則である。パッシェンの法則の公式は電離係数の式

$$\frac{\alpha}{p} = \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ \frac{\varphi}{\lambda(E/p)} \right\}, \quad \text{Eq. 1 - 2}$$

およびタウンゼントの火花条件の式

$$\alpha d = \ln \left( \frac{1}{\gamma} + 1 \right), \quad \text{Eq. 1 - 3}$$

から導かれ放電開始電圧  $V$ は

$$V = \frac{Bpd}{\ln \left( \frac{Apd}{\ln(\gamma^{-1} + 1)} \right)}, \quad \text{Eq. 1 - 4}$$

のように  $pd$  の積の関数として表される。ここで  $A$ 、 $B$  は定数であり

$$A = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Eq. 1 - 5}$$

$$B = \frac{\varphi}{\lambda}, \quad \text{Eq. 1 - 6}$$

である。 $\alpha$ は電子が単位長さ進む間の電離数[1/m]であり、 $\lambda$ は平均自由行程[m]、 $\varphi$ はイオン化ポテンシャル[eV]、 $\gamma$ はタウンゼントの第二係数である。パッシェンの法則は最小の放電開始電圧を示す  $pd$  が存在することを示し次の Fig. 1- 2[11]に示す様な現象を表している。

最小放電開始電圧を示す  $pd_{\min}$ より大きな  $pd$  の範囲では粒子密度の増大や電界強度の不十分さにより電子が衝突する間に電離に十分なエネルギーを得ることができず、結果として放電開始電圧が上昇する。一方で  $pd_{\min}$ より低い値の領域では電極間で十分な衝突回数が得られず、もしくは衝突することなく電極間を移動する電子の割合が上昇するため放電開始電圧の上昇を招く。

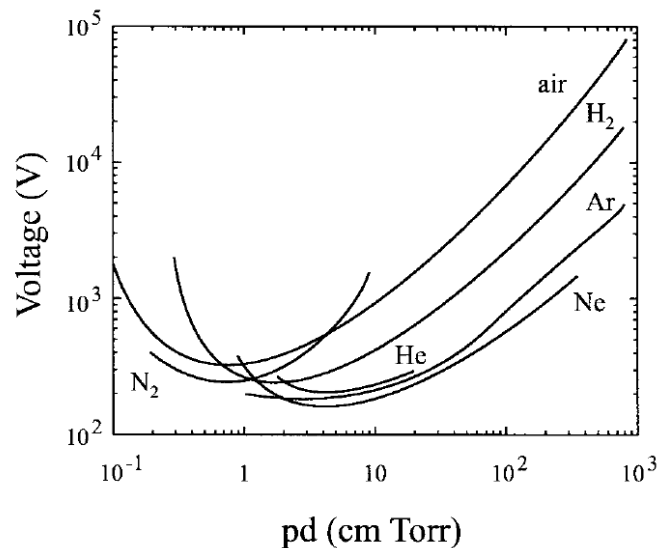


Fig. 1- 2 パッシェンカーブ [11]



## 1.1.4- デバイ長

デバイ長 (Debye length) はプラズマ中の荷電粒子が電場を遮蔽するとき、遮蔽が有効となる距離である。いいかえるとデバイ長は異なる電荷をもつ荷電粒子の集合が電氣的に中性とみなせる最小空間距離であり、これより短い距離においては電氣的中性は保証されない。プラズマ中では電子、イオン、中性粒子がそれぞれある運動エネルギーを持ち飛び回っている。正負の電荷に働くクーロン相互作用と、熱運動により離れようとする影響が釣り合ったとき正負の電荷の持つ相対的距離の平均値がほぼデバイ長に相当するものであると考えればよい。

従って電子の運動エネルギーすなわち電子温度  $T_e$  が大きいほど、また電子密度  $N_e$  が大きくなるほどデバイ長  $\lambda_d$  は大きくなることが予想される。

デバイ長  $\lambda_d$  の計算は次のようになる。粒子の運動によりプラズマ中の微小空間にゆらぎが生じたとする。このとき発生した静電ポテンシャルを  $V$  とする。このポテンシャル  $V$  (負の値とする) によって電子密度が減少しイオン密度が増加する。荷電粒子がボルツマン分布に従うとするとその空間における電子密度  $N_e$  と、イオン密度  $N_i$  はそれぞれ

$$N_e(V) = N_e \exp\left(-\frac{eV}{k_B T_e}\right) \quad \text{Eq. 1 - 7}$$

$$N_i(V) = N_i \exp\left(-\frac{eV}{k_B T_i}\right) \quad \text{Eq. 1 - 8}$$

となる。ここで  $N_e$  および  $N_i$  はゆらぎがないときの電子密度及びイオン密度、 $T_e$  と  $T_i$  はそれぞれ電子温度とイオン温度を表す。 $eV$  が  $k_B T_e$  および  $k_B T_i$  に比べ十分小さい時は次の式の様に近似できる。

$$N_e(V) = N_e \left(1 - \frac{eV}{k_B T_e}\right) \quad \text{Eq. 1 - 9}$$

$$N_i(V) = N_i \exp\left(1 + \frac{eV}{k_B T_i}\right) \quad \text{Eq. 1 - 10}$$

このときの正味の電荷密度  $\rho$  は

$$\begin{aligned} \rho &= -N_e(V) + N_i(V) \\ &= -eN_e \left(1 - \frac{eV}{k_B T_e}\right) + eN_i \left(1 + \frac{eV}{k_B T_e}\right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 1 - 11}$$

ここでゆらぎがない場合、プラズマは準中性が成り立つので

$$\rho = \left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i}\right) \frac{e^2 N_e}{k_B} \quad \text{Eq. 1 - 12}$$

となる。計算で得られた  $\rho$  をポアソン方程式に代入すると

$$\nabla^2 V = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = \left( \frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i} \right) \frac{e^2 N_e}{k_B \varepsilon_0} V \quad \text{Eq. 1 - 13}$$

この右辺に現れるものがデバイ長であり

$$\frac{1}{\lambda_d} = \left( \frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i} \right) \frac{e^2 N_e}{k_B \varepsilon_0} \quad \text{Eq. 1 - 14}$$

である。いま電子の運動のみを考えイオンは無条件で追従できるものとデバイ長は次の様になる。

$$\lambda_d = \left( \frac{\varepsilon_0 k_B T}{e^2 N_e} \right) \quad \text{Eq. 1 - 15}$$

デバイ長  $\lambda_d$  はこの様に電子温度と電子密度で決まる。

## 1.1.5- プラズマの生成方法

プラズマの生成方法には、熱、レーザー、放電など様々な手法があるが、本研究では放電プラズマに着目する。放電プラズマには以下の様な方法がある。

### (a) 直流放電

プラズマは容器に雰囲気ガスを封入し平行平板金属電極間に電圧を加えて生成することができる。放電の起こる原因となるのが $\alpha$ 作用と $\gamma$ 作用である。 $\alpha$ 作用は自然界に存在する高エネルギーの宇宙線、放射線、紫外線が放電容器内のガスの粒子を電離させ発生した種電子が印加電場により加速、衝突、電離を繰り返し雪崩的に増殖する作用である。 $\gamma$ 作用とは発生したイオンが電極に衝突をして2次電子を放出させる作用である。

### (b) 高周波放電

高周波放電においては紫外線や宇宙線によりガス中に発生した電子が高周波電場により加速され気体分子と電子が衝突して新たな電子が発生する。電子が気体分子との衝突で数を増やしついには気体がプラズマ化する。強い発光を伴う放電が維持されることを放電の開始と呼ぶ。高周波により電子が容器の壁に衝突する前に運動の向きを換える場合、電子は空間に長く滞在するので電離の効率は上がる。また直流放電においては電極の壁は導体でなければならなかったが高周波放電においては壁が絶縁体であっても周波数の1周期に壁に到達する電子とイオンの量が等しければ放電の維持が可能である。

### (c) 誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge, DBD)

本研究での放電形態である DBD について説明する。DBD は電極を片方、あるいは両方を絶縁体(誘電体)で被覆した状態で大気圧低温プラズマを発生させる放電方法である。誘電体の材料にはガラス、石英、セラミックが用いられる。電極が直接プラズマに曝されないためプラズマにより電極がスパッタされたり、熱的なダメージを受けたりしにくくなるという利点がある。DBD においては放電により生じた荷電粒子が誘電体表面に堆積するとギャップ間の電位差が低下して放電が停止する。しかし電圧の位相が反転すると電荷による電界は印加電界に重畳されギャップ間の電位差を大きくするので再び放電が生じる。使用電圧は数十 kV<sub>p-p</sub> である[12]。誘電体がない場合に比べ最大の電圧が印加電圧の2倍ほどになるためエネルギーの高い電子を数多く発生することができる。また DBD を用いるとプラズマの放電モードがアーク放電に移行し雰囲気温度が上昇するのを防ぐことができる利点もある。そのため材料反応プロセスにおいては優位なプラズマであると言える。ガス種および圧力、電圧周波数、電極間距離の選択により大気圧グロー放電 (Atmospheric pressure glow discharge: APGD) と呼ばれる空間均一性が極めて高い放電が生成されることが報告され表面改質や薄膜合成 [13, 14, 15] を中心とした応用、研究が進められている。

## 1.1.6- マイクロプラズマ

本研究では DBD-マイクロプラズマを研究の対象とする。マイクロプラズマは「必要な場所に必要なたきさと特徴を持ったプラズマを生成したい」といった需要から研究されてきた。例えばマイクロなスポットでごく微量の材料合成、微細加工や化学分析、超 LSI デバイスの微細化などに応用される。

この観点からプラズマを 1 mm-1 $\mu$ m のスケールまで微小化させ、そのプラズマに新たな特性を見出しそれを利用した新規科学・光学分野を切り開こうと現在多くの研究者たちが研究を行っている。

このような微小なプラズマを「マイクロプラズマ」と呼ぶ。マイクロプラズマについての確定した定義はないがプラズマの特性長  $d$  が 1mm 程度から 1 $\mu$ m のオーダーのものをその範疇に入れている。適切な動作ガス圧力  $p$  は  $10^4 \sim 10^7$  Pa 程度となり、大気圧  $10^5$  Pa (101325 Pa) を含んでいる。そのため電離度が低くてもプラズマの密度は  $10^{12} \sim 10^{16}$  cm $^{-3}$  に達すると考えられる[16]

マイクロプラズマの固有の特性としてはこのようなサイズの微小性、高電子密度、非熱平衡性等がある。またマイクロプラズマを多数集積させ全体として 1 つの機能を持たせることも考えられる。マイクロプラズマの特徴を下に記す。

- i. 極在性  
マイクロプラズマは微小な体積を持つのでプラズマを生成したい場所のみに発生させることができる。
- ii. 非平衡性  
プラズマの体積の微細化に伴い、電極との境界や、プラズマ化していないガスとの相互作用が増加する。
- iii. 高密度雰囲気における発生の容易性  
パッシェンの法則から予想されるプラズマ発生空間の高密度化。
- iv. 省スペース
- v. 低消費電力  
発生に必要なエネルギーは従来のプロセスプラズマ(数 cm-数 m のスケール)の維持には数 100W-数 kW のエネルギーが必要であったがマイクロプラズマの場合は数 10W 程度で発生を行うことができる。
- vi. 低温性  
マイクロプラズマはプラズマの微細化に伴うガス温度の低下により低温性に優れる。
- vii. 温度制御性  
マイクロプラズマは微小な体積を持つため熱容量が小さく、比表面積が大きいいため放熱効率が良いため温度制御性に優れる。

このようなマイクロプラズマの特性を組み合わせることにより、目的に応じた独自のプラズマ反応場を創生することが可能だと考えられる。

本研究では以上を踏まえ、クライオプラズマの生成方法として DBD-マイクロプラズマを用いる。マイクロプラズマが持つ特性と雰囲気ガスの冷却により新規のプロセスプラズマの開発が期待できる。

## 1.2- クライオプラズマ

### 1.2.1- クライオプラズマとは

本研究においてはプラズマプロセスにおけるプラズマとして熱プラズマ、低温プラズマに続く第 3 の温度領域のプラズマとしてクライオプラズマを導入する。従来のプロセスプラズマのパラメータとしては印加電圧の大きさとその周波数、用いるガス種とその圧力等があるが、本研究ではこれらに加え、ガス温度をパラメータとして導入する。クライオプラズマは室温から極低温までのガス温度を持つプラズマであり、ガス温度をパラメータとして連続的に制御できるという特徴がある。

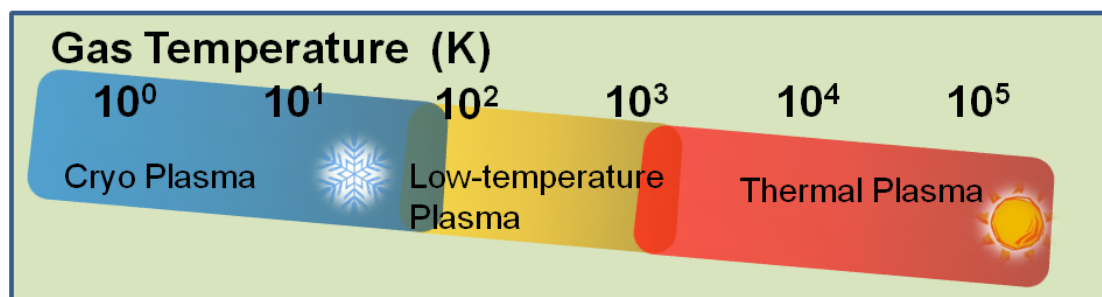


Fig. 1- 3 クライオプラズマ、低温プラズマ、熱プラズマとガス温度

前述したようにプラズマ中には様々な温度が存在するがここではプラズマの温度とは中性粒子の温度を指す。クライオプラズマは室温から極低温 (5 K 以下) までの温度を持つプラズマである。この温度領域には様々なガス種の融点と沸点、また超電導体の転移温度を含むため、従来の低温プラズマには見られなかった現象が期待されている。

低温におけるプラズマの応用例としては、医療においてはアルゴンプラズマ凝固法 (Argon Plasma Coagulation) がある。これは外科手術時の止血法の一つとして用いられてきた[17]。また鼻アレルギーの治療法としてプラズマを鼻腔粘膜に照射する方法[18]、RF 窒素プラズマを用いた皮膚の再生法などがある[19]。

## 1.2.2- クライオプラズマの過去の研究

クライオプラズマについて行われた研究についてまとめると次の様になる。

Table 1- 1 クライオプラズマの先行研究

発表年度	研究者	研究内容	ガス温度[K]	
2008	D. Ishihara <i>et al.</i>	発生、診断	180-300	[20]
2008	Y. Noma <i>et al.</i>	発生、診断	4-300	[21]
2008	J. H. Choi <i>et al.</i>	パターンの温度依存性	172-300	[22]
2009	J. H. Choi <i>et al.</i>	発生、診断、パターンの観察	78-300	[23]
2010	J. H. Choi <i>et al.</i>	発光分光の時間分解	79-300	[24]
2011	Y. Noma <i>et al.</i>	電子温度・電子密度の診断	5-300	[25]

クライオプラズマの初期の研究においてはジェットタイプの DBD が作製された。これは石英ガラスチューブに冷却ガスを流し先端部に取り付けた電極に電圧を印加することによりプラズマのジェットを作り出す設計となっている Fig. 1- 4。ジェットタイプの電極では大気中、土壌中、水中、チャンバー内部での放電が試みられた。ジェットタイプの電極では温度の低下にともない発光種が変化することが室温から 5 K までの温度領域で確認されている[21]。このガス温度の測定はテフロン被覆熱電対を用いた。

水中でのプラズマ生成はカーボン系物質の合成を目的として行われた。プロセスの雰囲気として液体を利用することで急冷効果、合成された物質の分離の容易化が期待できる。合成された物質の観測には透過型電子顕微鏡 (JEM-2010F; Hitachi 200 kV) が用いられた。観察からは CH<sub>4</sub> からグラファイト・結晶性カーボンナノマテリアルの存在が示された。

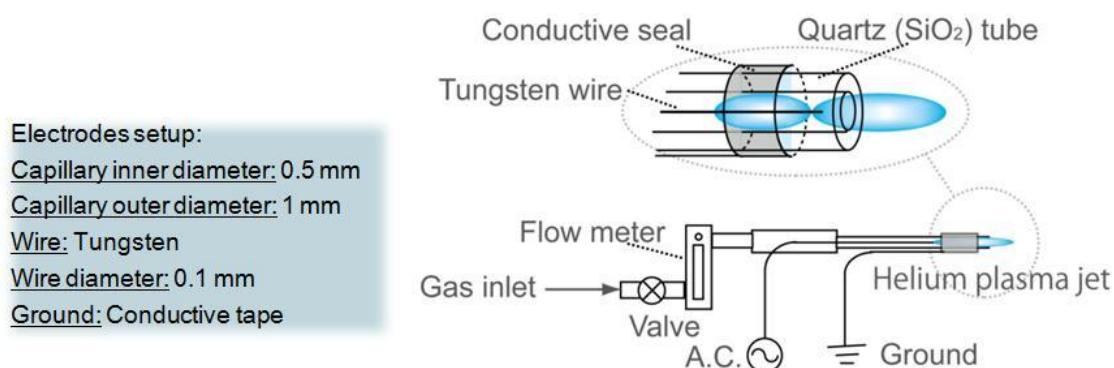


Fig. 1- 4 ジェットタイプの DBD 電極

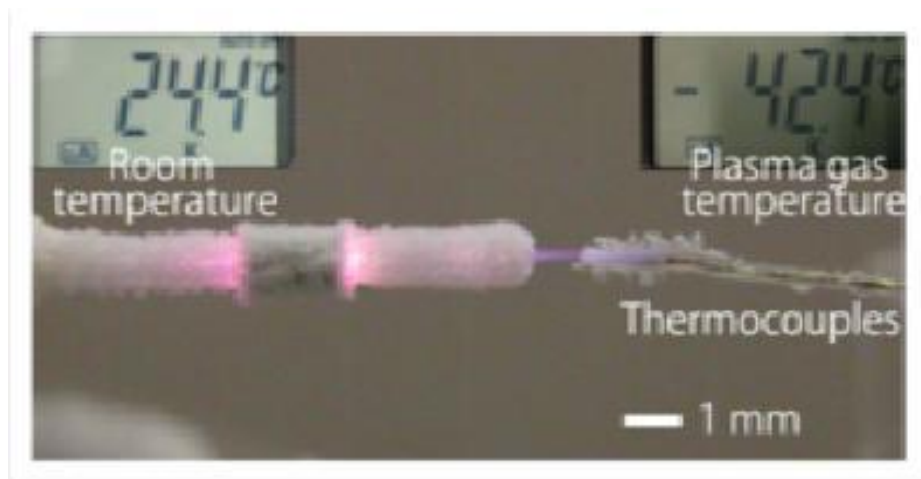


Fig. 1-5 大気中でのジェットタイプ DBD-クライオプラズマの発生[20]

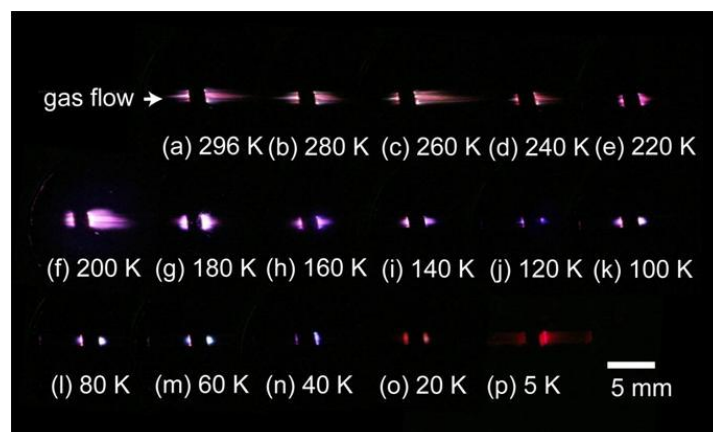


Fig. 1-6 ジェットタイプ電極を用いた室温から 5 K でのプラズマ生成[21]

### 1.2.3- クライオプラズマに発生する自己組織化

クライオプラズマではある温度領域においてプラズマ中に規則正しく並んだ放電が観測されている。このようなプラズマの自己組織化については、クライオプラズマ以外のプラズマにおいても、印加電圧に依存して発生することが知られている[26]。クライオプラズマでは電圧以外にガス温度に依存した自己組織化が見られ、先行研究においてはヘリウムのガス温度が 270 K 付近でプラズマ中に泡状の構造が見え始め、225 K において三角格子状のパターンが形成され、194 K においては消滅することが示されている (Fig. 1- 7)。

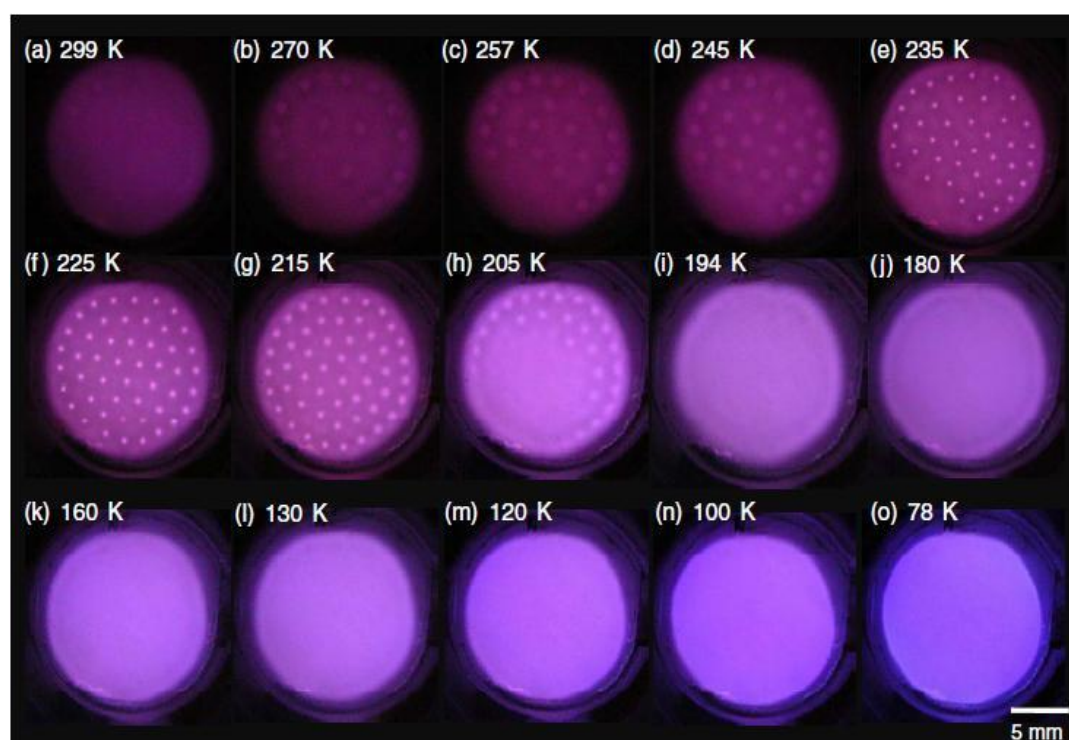


Fig. 1- 7 DBD-クライオプラズマのパターンの温度依存性 [23]



## 1.3- 自己組織化パターン

### 1.3.1- チューリングパターン

自己組織化に関する研究は様々な研究分野において行われてきた。その数理的解析に取り組んだ最も古いものは、チューリングにより 1952 年に発表された研究である[27]。

生物の発生では球形であった胚が時間とともに細胞分裂を繰り返し、やがて生物となる。これは一見孤立系で成立する熱力学第2法則に反する現象に見える。この問題を解決するため、チューリングは次のようなモデルを考えた。

- i. ある系において、拡散と化学反応が同時に起こる。
- ii. 拡散及び反応では活性因子(activator)と、抑制因子(inhibitor)がそれぞれ自己を増幅、減少させる。
- iii. Inhibitor は activator より素早く拡散をする。

チューリングのモデルを微分方程式にすると次の様になる。

$$\frac{du}{dt} = \frac{d^2u}{dx^2} + f(u, v) \quad \text{Eq. 1 - 16}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d^2v}{dx^2} + g(u, v) \quad \text{Eq. 1 - 17}$$

となる。ここで  $u$  が activator、 $v$  が inhibitor を表す。右辺の第2項の  $f, g$  はそれぞれ activator と inhibitor の反応項である。チューリングはこのモデルを用いて初期の単純な構造から、複雑な構造が形成されることを示した。

このチューリングのモデルにおいて一様でない解が得られるのは、activator の拡散係数より inhibitor の拡散係数がある程度大きくかつ反応項の値が有限値の時である。このような解は拡散不安定性と呼ばれている。

生物の発生以外にも自然界においては、孤立系でないとき自らある特徴的な構造を作る現象が多くみられる。この現象は自己組織化と呼ばれ、その構造はチューリングパターンと呼ばれる。

### 1.3.2- 自然界におけるチューリングパターン

生物の領域ではシマウマやキリン、タテジマキンチャクダイ[28]やサケ科の魚[29]の体表面の模様、キャットフィッシュやサメなどの魚類[30]体表面の模様[31]がチューリングパターンとして研究されている。Fig. 1- 8 にその例を載せる。

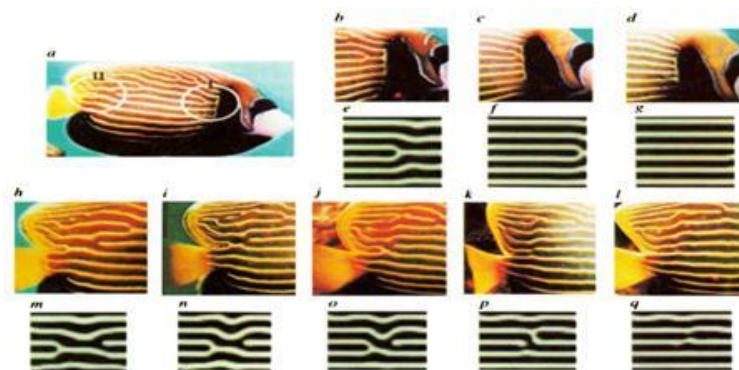


Fig. 1- 8 魚の成長による体表面のパターン変化とそのシミュレーション

Fig.1-8 の a-d が魚のエラ付近のパターン変化、e-g がシミュレーション、h-l が尾の付近のパターンの変化、m-q がそのシミュレーションによる再現である。次に示す BZ 反応同様に魚類に見られるパターンは不変なものではなく移動する、反応拡散の波として表現できることが示されている。

化学の領域においては BZ 反応がチューリングパターンの例として知られている。BZ 反応とは化学反応において時間的・空間的なパターンが発生する反応であり、ペロウソフとシャボチンスキーがそれぞれ独立に発見した。BZ 反応においては様々な空間的なパターンが知られている。BZ 反応においては図 1-9 の様なパターンを見ることができる。[32]

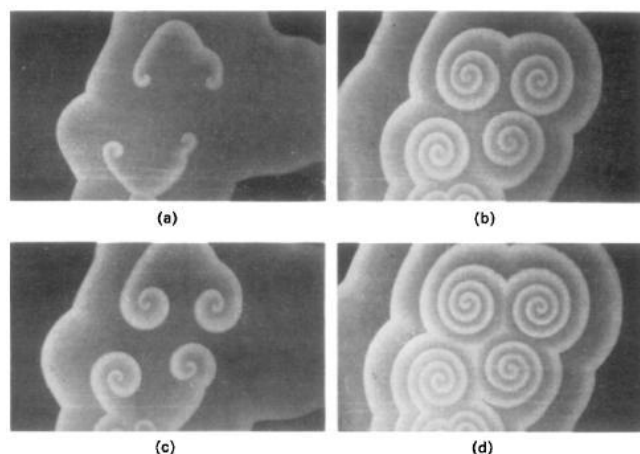


Fig. 1- 9 BZ 反応におけるパターン形成  
(a)-(b)と(c)-(d)はそれぞれパターンの成長を表している。

### 1.3.3- プラズマ中に見られる チューリングパターン

プラズマ中にはある条件の下で放電が規則正しく並ぶ現象が観察される。過去の研究において様々な条件でこのようなプラズマの自己組織化は観測されている。

例えば直流放電において金属電極間で発生する自己組織化は FitzHugh-Nagumo モデルと同様の反応拡散方程式に従うことが報告されている。[33]

FitzHugh-Nagumo モデルは神経細胞などの活動電位を表したモデルである。

交流放電においては発生から数値計算までが行われている。[26]次にその例を示す。

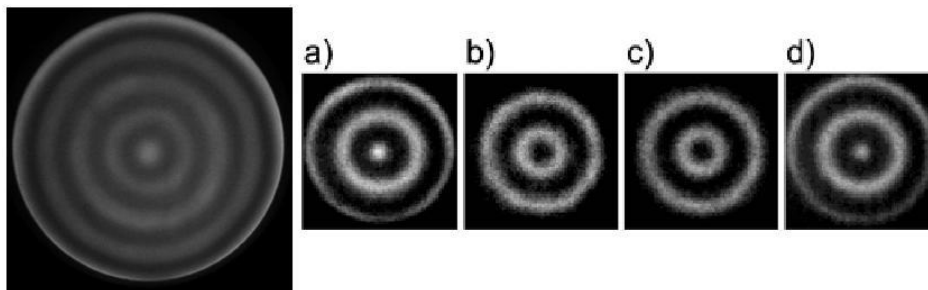


Fig. 1- 10 ITO-ITO 電極を用いた AC プラズマ中に発生するターゲットパターン  
(a)-(d)は CCD カメラを用いた放電の時間変化の写真[34]

Fig. 1- 10 に交流放電におけるターゲットパターンを示す。これは ITO を用いた DBD 電極に交流電圧  $V_{pp}=1050$  V,  $f=50$  kHz を印加したときに得られたパターンである。(a)-(d)は露光時間  $2.5\mu\text{s}$  で連続的に撮影されたものである[34]。

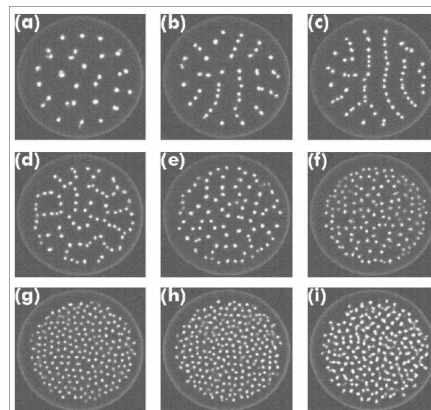


Fig. 1- 11 ITO-Semiconductor 電極を用いた DC プラズマ中に発生するパターン  
(a) 820 V, (b) 850 V, (c) 880 V, (d) 910 V, (e) 940 V, (f) 1000 V, (g) 1060 V, (h) 1120 V, (i) 1210 V[35]

Fig. 1-11 が ITO-Semiconductor 電極を用いた直流放電中に見られるパターンである。印加電圧に

より輝点が増加するようすが見られている[35]。直流放電においては電流が activator、電圧が inhibitor の役割をする。これに対して交流放電では電流が activator、電荷分布が inhibitor の役割をすることが上記の研究などから示唆されている。

マイクロサイズの電極を用いた放電においてはパルス電圧を加えた時そのパルス電圧の大きさだけでなく電極の形状によっても、パターンが変化することが確認されている。[36]

## 1.4- 本研究の目的

以上に、プラズマについての概略、本研究の対象とするクライオプラズマの生成、診断といった背景を説明してきた。そして DBD-クライオプラズマにおいては、ガス温度の変化により自己組織化して三角格子状のパターンが見られることが先行研究において示されていることを述べた。これは窒素などの不純物の影響が排除しきれない、ガス温度 78 K 以上において研究されているが、より低いガス温度ではまだ詳しく調べられていなかった。

以上を背景として、先行研究において調べられてこなかった温度領域の自己組織化の様子を観察し、その時のプラズマの電流-電圧特性や発光種を調べることで、クライオプラズマの特性についての研究をさらに進めることを本研究の目的とする。

なお、今回研究を行った温度領域の中でも特に 30 K 以下の温度領域は、不純物として含まれる窒素や酸素ガス、水分などが凝固するためヘリウムガスだけのプラズマを発生させることができるという特徴がある。そのため、この温度領域における自己組織化の様子を調べ、先行研究と比較することはクライオプラズマの特性理解に大きく寄与することが期待できる。

研究のステップとしては先ず先行研究で調べられてきた温度領域 (RT-78 K) についての追試実験として、クライオプラズマの生成、電流-電圧測定、発光分光測定を行う。さらに発光種の空間的分布とパターンの運動の撮影を行い、パターンの電圧依存性についても観察する。その後に、いままで調べられてこなかったガス温度領域である、78 -5 K までについてクライオプラズマの生成を行い、プラズマの自己組織化パターンの観察を目指す。さらに先行研究同様の測定も行う。



Fig. 1- 12 本研究のロードマップ

## 2- Experimental Setup

### 2.1- 実験装置概略

実験に用いた装置を Fig. 2- 1 に示す。

プラズマの発生にはヘリウムを用いる。

使用したチャンバーは外部チャンバーと内部チャンバーの 2 層構造になっている。外部チャンバーはロータリーポンプとターボポンプにより真空(約  $10^{-3}$  Pa)に保たれ内部チャンバーを断熱している。内部チャンバーにはプラズマ発生のためのガスラインと温度測定のための温度計が設置されている。

ヘリウムの冷却および温度の制御はチャンバー下方に設置された冷凍機(4K Gifford-McMahon (GM)クライオスタット(住友重機械工業(株)製))とヒーターを用いる。この装置はガス温度を 4.2 K まで冷却化することができ、4.2 K において 0.5 W の冷却能を持っている。ただしプラズマを発生させた場合はプラズマとその周辺に存在するガスは温度が上昇する。

ヘリウムガスはチャンバーに入る前にガスラインを液体窒素に挿入することによって不純物として含まれる水分を除去する。

ガス温度はサンプルホルダー付近に設置された温度計の測定値から評価した。

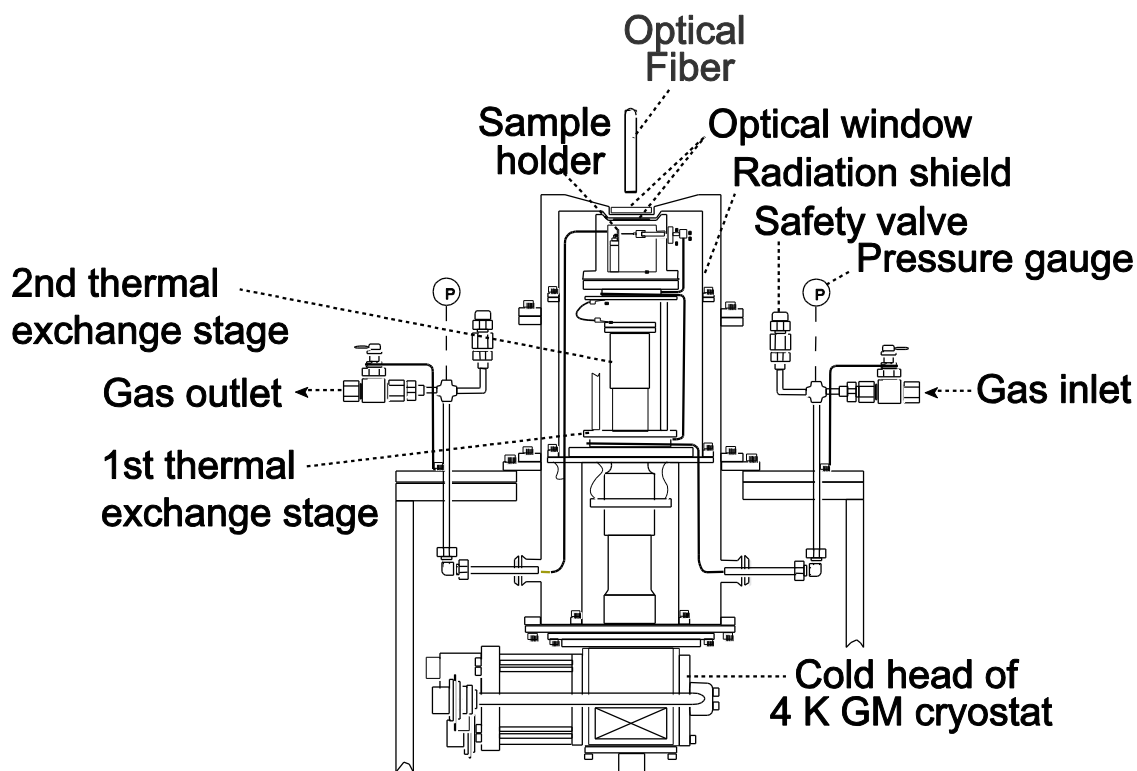


Fig. 2- 1 クライオチャンバーの装置図

## 2.2- 電極構造

本研究に用いた電極の概略を図 2.2 に示す。電極には ITO 薄膜を堆積させたガラスを用いた。本実験では放電モードがアークに移行することを防ぐことができるため低温プラズマの生成によく用いられている、DBD 電極を電極の構造として採用した。電極間距離は  $100\ \mu\text{m}$  および  $300\ \mu\text{m}$ 、電極半径は  $5\ \text{mm}$  でありこのように比表面積を大きくすることによりプラズマの放熱効率の向上が期待できる。ガラスの間に厚さ  $100\ \mu\text{m}$  のカプトンスペーサーを挟むことにより、電極間距離を一定に保った。

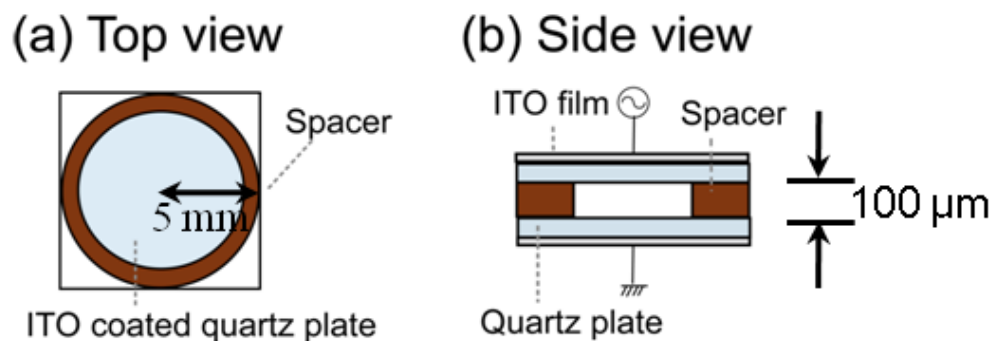


Fig. 2-2 ITO を用いた DBD 電極 (a)上からの図、(b)横からの図

## 2.3- 実験条件

本研究における実験条件を Table 2- 1 に示す。

Table 2- 1 クライオプラズマ生成の実験条件

Experimental conditions	
Gap distance	100~300 $\mu\text{m}$
Atmosphere gas	Helium
Ambient gas temperature	300 K~25 K
Pressure	$1.9 \times 10^4$ ~ $2 \times 10^5$ Pa
Applied voltage	~2.5 kV
Frequency	9~30 kHz

実験は全て周囲のガス温度を制御して行い、ガス温度は 25 - 300 K の範囲で制御を行った。

雰囲気ガスの圧力は室温において 2 気圧とし、粒子数密度を保ったまま温度を変化させた。その結果 25 K では  $1.9 \times 10^4$  Pa まで下降したが、今回の実験の圧力はマイクロプラズマの発生において適切な圧力範囲とされる  $10^4 \sim 10^7$  Pa に含まれている[16]。

電源はファンクションジェネレータ(エヌエフ回路設計ブロック社製、WF1974)により発生させた交流電圧を増幅器(エヌエフ回路設計ブロック社製、HVA4321)を用いて増幅させて印加した。印加電圧は 0-2.5 kV、周波数は 9-30 kHz とした。交流電源を用いるのはガス温度が低温ながらも高い電子密度の実現が期待できるためである。

測定は、カメラによる放電の様子の観察、発光分光測定(Optical Emission Spectroscopy OES)、電流・電圧( $I$ - $V$ )測定を行った。

放電の様子の観察はチャンバーの上部に設けられた観察窓から行い、デジタルカメラ(Canon 社製、DS126181)および Intensified Charge-Coupled Device (ICCD)カメラ(Princeton Instruments 社製、PI-Max2)で観察・撮影した。

OES は、活性種の変化の測定のため行った。OES では、スペクトロメータ(ACTON 社製、Spectra Pro® 500i)とバンドパスフィルタ(Band Pass Filter, BPF)を利用した。

また、 $I$ - $V$  測定はプラズマの放電モードを調べるために行った。 $I$ - $V$  測定には、高電圧プローブ(Tectronix 社製、P-3000)、電流プローブ(Tektronix 社製、TCP312A)、オシロスコープ(Agilent Technology 社製、DSO5052A、周波数 500 MHz、サンプリング周波数 4 GSa/s)を用いた。



また、発光分光測定により窒素の回転スペクトルを求め、それを各温度における理論値と比較しフィッティングを行うことでガス温度を見積もることが可能である。以下にその診断方法を示す。

分子の回転温度  $T_r$  について P および R ブランチのみが現れる 2 原子分子の  $^1\Sigma - ^1\Sigma$  遷移においては数式一とが成立する。I が発光強度、 $J', J''$  がエネルギー準位の高い方と低い方の回転量子数、 $B'$  が  $J'$  準位に関する回転定数、 $Q_r$  が回転の分配関数、 $C$  が  $A_{v', v''}$  に相当する定数を表す。

$$I^{J', J''} = \frac{Cv^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) \exp\left(\frac{-B'J'(J' + 1)hc}{k_B T_r}\right) \quad \text{Eq. 2 - 1}$$

$$\ln\left(\frac{I^{J', J''}}{J' + J'' + 1}\right) = \ln\left(\frac{Cv^4}{Q_r}\right) - \frac{-B'J'(J' + 1)hc}{k_B T_r} \quad \text{Eq. 2 - 2}$$

回転エネルギーの占有密度分布は回転温度を与えるが、回転温度と並進温度と容易に平衡状態に達するとされておりこれを利用して分子の温度を評価できる。

## 3- Results 1

### 3.1- クライオプラズマの生成 (RT-78 K)

本章には、クライオプラズマを液体窒素温度(77 K)以上の温度領域で発生させ、観察を行った。この温度領域は、本研究室のチェラにより、同様の研究が既に発表されており、新たな測定を行うとともに追試実験としての意味も持つ。この温度領域の実験ではまず、電極間距離を 300  $\mu\text{m}$  として実験を行い、次の Fig. 3- 1 に示す様なパターンの観測に成功した。先行研究同様に温度を室温から低下させると発光種の変化とパターンの発生と消滅が確認できた。先行研究で得られている結果より本研究で生じたパターンの輝点のサイズの方がやや大きかったがこれは電極間距離を先行研究の 3 倍にしたことが原因と考えられる。また電極全体でパターンができるのではなく、電極の一部においてしか観測できなかったのは電極間距離が制御できていなかったためだと考えられる。

図からわかるように、110 K と 100 K の間において自己組織化の生成と消滅の境目が存在することが分かった。(100 K においては印加電圧を変化させても自己組織化は起こらなかった。)パターンが観察される場合の輝点以外のバックグラウンドの発光と比較して、パターンが消滅すると、背景に存在する発光の強度には明瞭な増加が見られた。この観察においては輝点の発生・消滅は瞬時に起こった。

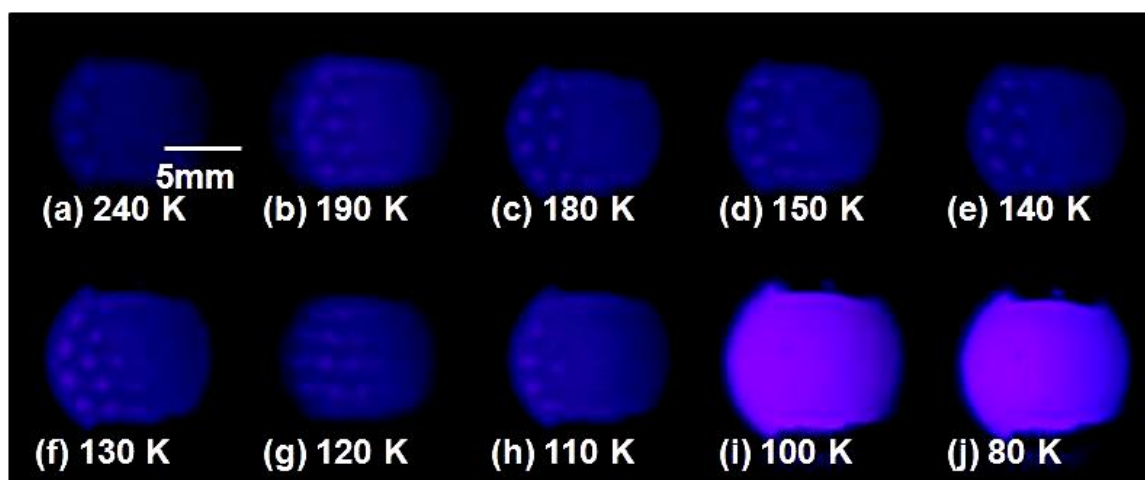


Fig. 3- 1 DBD 電極でのパターン生成 (ガス温度 240 - 80 K)  
デジタルカメラ(露光時間 6 秒)で撮影した写真。印加電圧は 2 kV,周波数は 30 K Hz

## 3.2- 印加電圧に対するパターンの応答

プラズマに見られるパターンは印加電圧に対して応答を示すことが知られている[37]

クライオプラズマにおいてこれを確かめるための実験を行った。電極間距離  $300\text{ }\mu\text{m}$  の電極においてクライオプラズマの自己組織化が発生した状態から印加電圧の大きさを変化させた結果を Fig. 3-2 に示す。印加電圧を変化させるとパターンが消滅した。このとき先に述べた温度に依存した変化と同様に、パターン消滅と同時に背景のプラズマがより明るくなった。この結果からクライオプラズマにおいてもパターンは電圧依存性を示すことが確認できた。

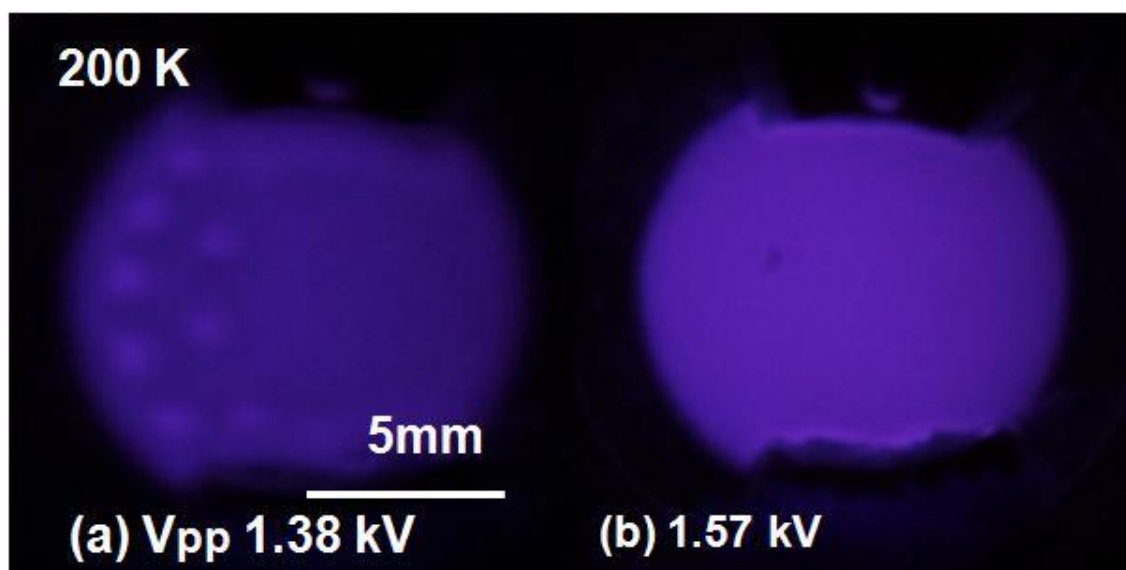


Fig. 3-2 ガス温度 200 K における DBD - クライオプラズマの印加電圧依存性  
周波数 30 kHz で電圧を変化させパターン発生時の写真(a)と消滅時の写真(b)

Strumpelらの研究における直流放電では電圧が 820 V から 1210 V の間で輝点の数がにより変化することが示されているが、本研究で得られたプラズマでは電圧を変化させた時 1.57 kV において瞬時にパターンが消滅する点が異なっている。

### 3.3- 発光分光測定

以下の Fig.3-3 から Fig.3-5 に示すのは、ガス温度を室温から液体窒素温度付近まで低下させていった時の発光分光測定の結果である。この測定には電極間距離 100  $\mu\text{m}$  の DBD 電極を使用した。測定は 20 kHz の周波数の電圧を印加して一様な放電が確認できた時に行った。

#### 結果と考察

ガス温度の低下とともにヘリウム原子からの発光の強度が増加する一方で窒素などからの放射の強度が減少するためプラズマの色の変化が確認できる。これはジェットタイプの電極を用いた先行研究[21]で得られている知見と一致しており、クライオプラズマの発光種はガス温度には依存するが、電極の構造に依存しないことが示唆されている。

これについてさらなる知見を得るためにはジェットタイプの DBD、並行平板タイプの DBD 以外の構造の電極、例えばマイクロホローカソードを用いた実験をする必要がある。

ガス温度が室温付近では発光の強度は弱い。ガス温度が低下するとヘリウム及び窒素からの発光の強度が増加することが確認できた。特に波長 400 nm 付近の強度の著しい増加が見られた。雰囲気中のヘリウムガス以外からの発光はチャンバー内に不純物として残っていた窒素や酸素が原因であると考えられる。

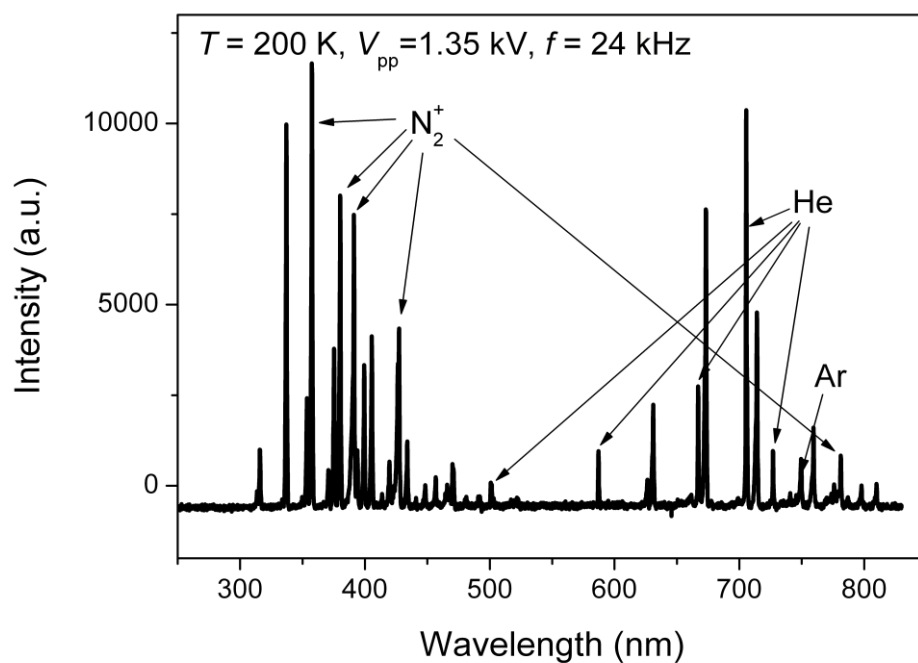


Fig. 3-3 ガス温度 200 K の発光種

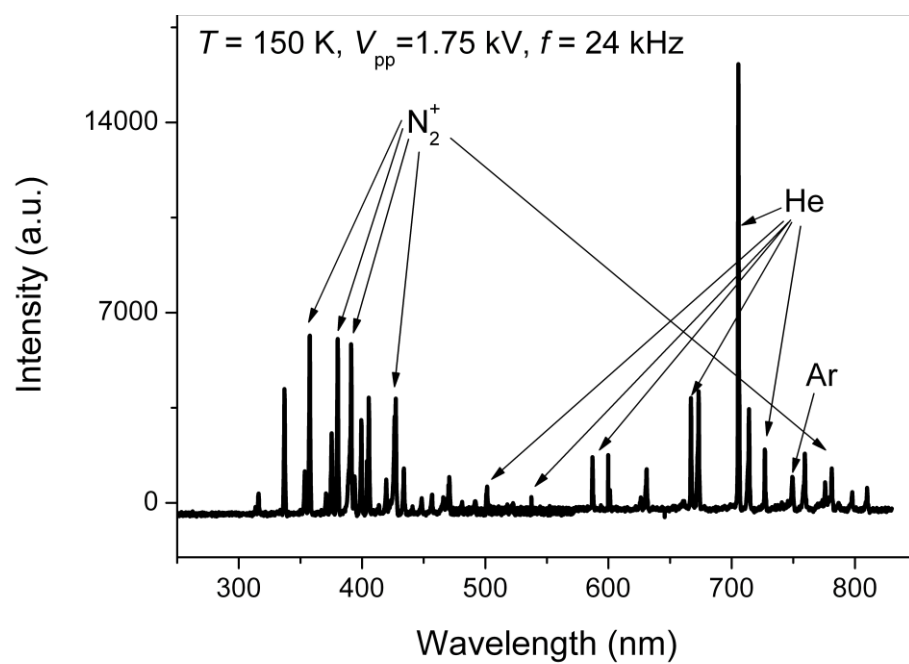


Fig. 3-4 ガス温度 150 K の活性種

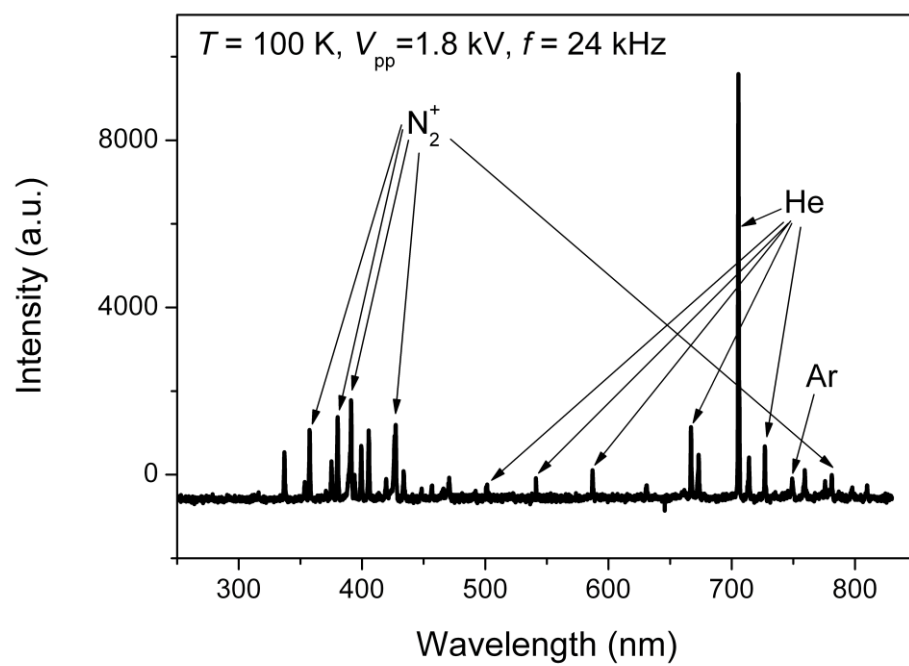


Fig. 3- 5 ガス温度 100 K の活性種

### 3.4- 発光種の空間的分布の観察

自己組織化パターンの形成に、不純物として含まれる窒素が影響しているかを調べるため、バンドパスフィルター(BPF)を用いた観察を行った。観測はパターンが鮮明に現れたガス温度 240 K において行った。電極間距離は先行研究と同じ 100  $\mu\text{m}$  とした。観察はバンドパスフィルターを通じた ICCD カメラを用いた。

生成したプラズマの内部においてヘリウムと窒素の空間分布を調べるために透過中心波長 377 nm のバンドパスフィルターを用いて観察を行った。これはヘリウムの波長を遮断しつつ、それに続いて強い強度を持つ窒素分子イオンからの 391 nm の波長の光を観測するためである。

この時パターンの時間変化を観測するために ICCD カメラを用いた動画の撮影も試みた。

Fig. 3- 7(a)がバンドパスフィルターを用いず撮影したパターンであり、Fig. 3- 7(b)がバンドパスフィルターを用いて撮影したパターンである。両者を比較すると光の強度以外に明らかな差は確認できない。発光分光測定の結果から、プラズマからの放射強度はヘリウムの 706 nm の放射の値が 3200 であり、次に高い強度を持つ窒素のイオンの 391 nm の波長の放射は 500 程であるため、ヘリウムが主な放射だと考えられる。そのため写真(a)は主にヘリウムからの放射であり、写真(b)は窒素分子イオンからの放射であると考えられる。

また、この観察において、パターンの輝点の位置が時間により変化することが明らかとなった。そしてこの時間変化を行なう際、輝点は一定の距離を保ちながら運動をしている様子が観察できた。また、輝点同士の距離が離れた場所では新たに輝点が生成すること、距離が近づいた場所では輝点が消滅することも明らかとなった。このことから観測された輝点にはその距離を一定に保つ相互作用が存在すると考えられ、相互作用の結果として輝点は粒子の様な振る舞いをするのだと考えられる。

プラズマ中のパターンについて Astrov らによれば、プラズマ中の輝点がある距離まで近づくと散乱する現象や分子的な結合を形成する現象、3つから5つの輝点の間に相互作用が存在するとき、輝点同士の間に新たな輝点が生成される現象[38] が明らかにされており本実験での結果はこれに類似した相互作用の結果として、輝点が格子を形成したのと考えられる。

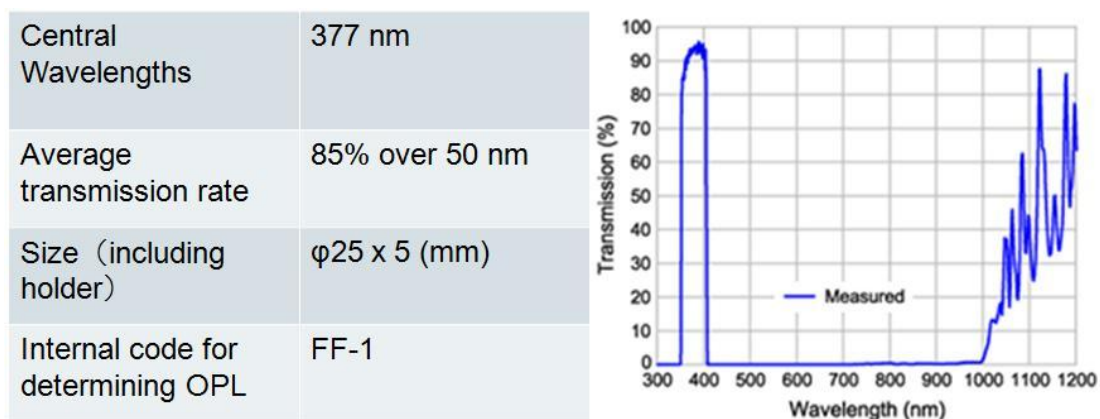


Fig. 3- 6 バンドパスフィルターの規格

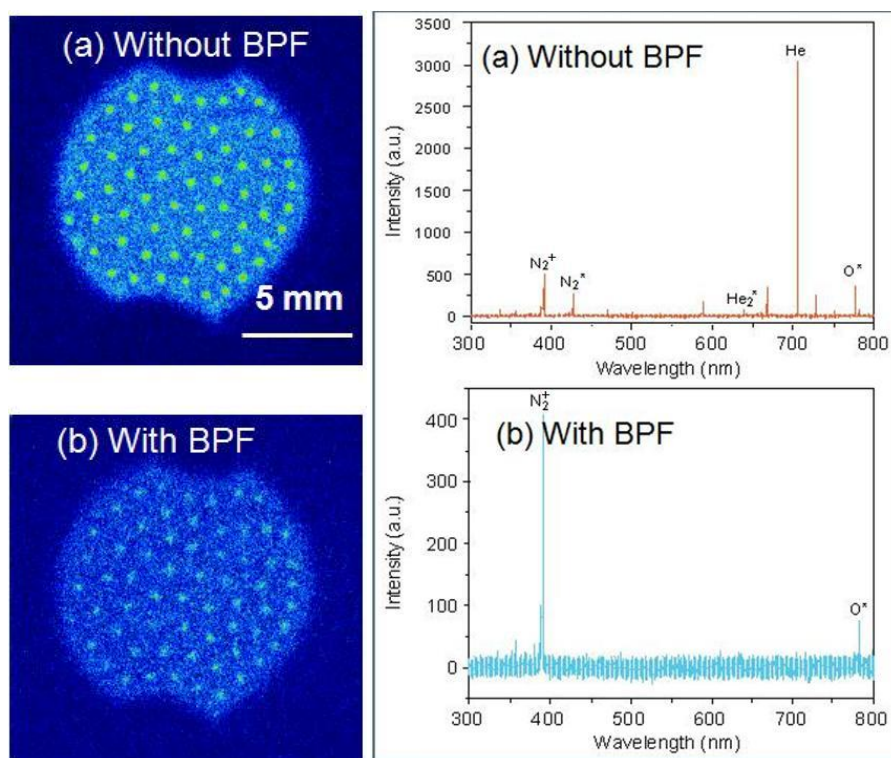


Fig. 3- 7 バンドパスフィルター（BPF）を用いたパターンの観測  
撮影した写真と発光分光測定の結果、(a) フィルター不使用、(b) フィルター使用



### 3.5- 電流-電圧測定

電流-電圧測定の結果を示す。

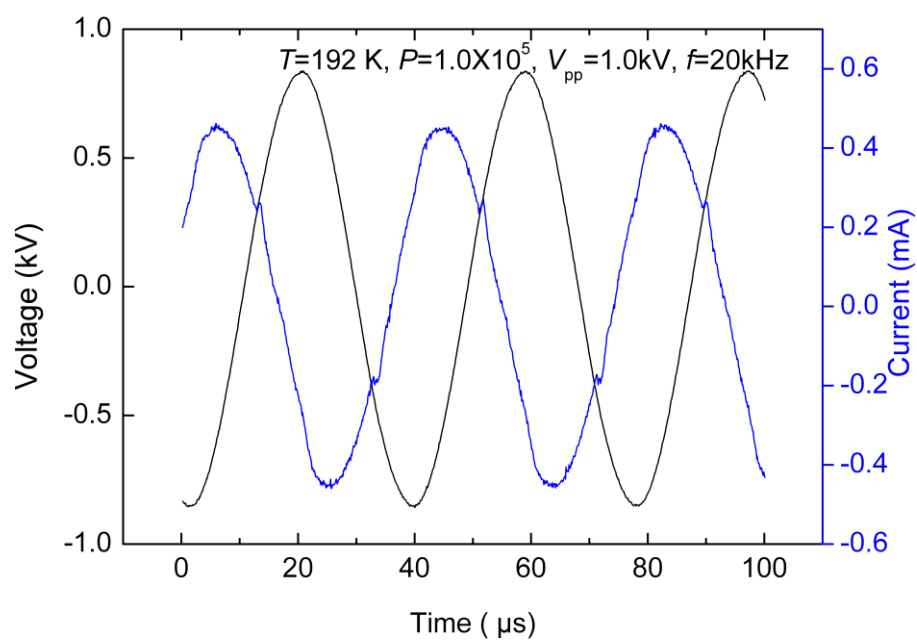


Fig. 3- 8 ガス温度 192 K の電流 - 電圧測定

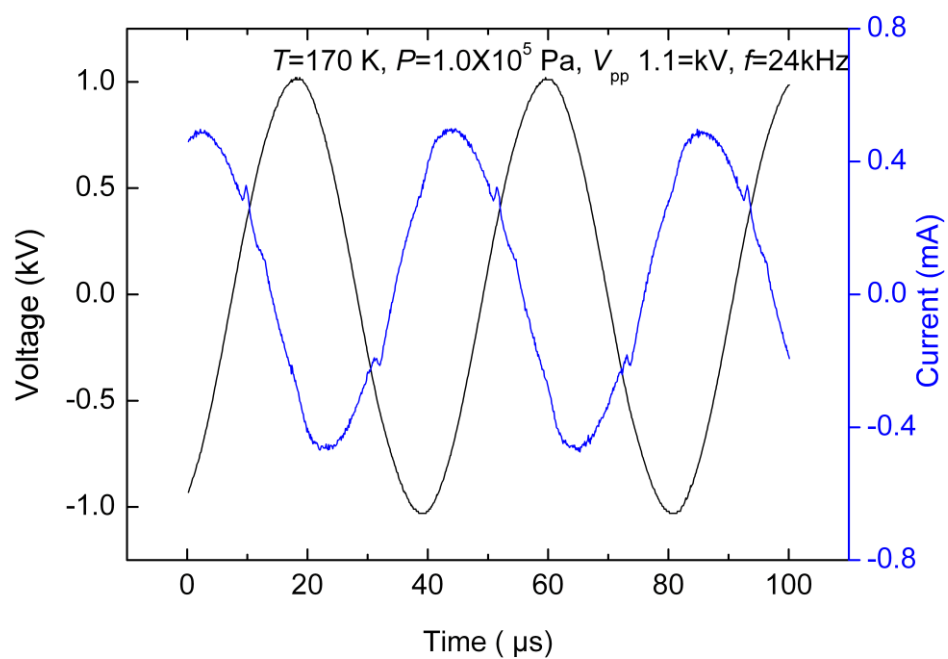


Fig. 3- 9 ガス温度 170 K の電流 - 電圧測定

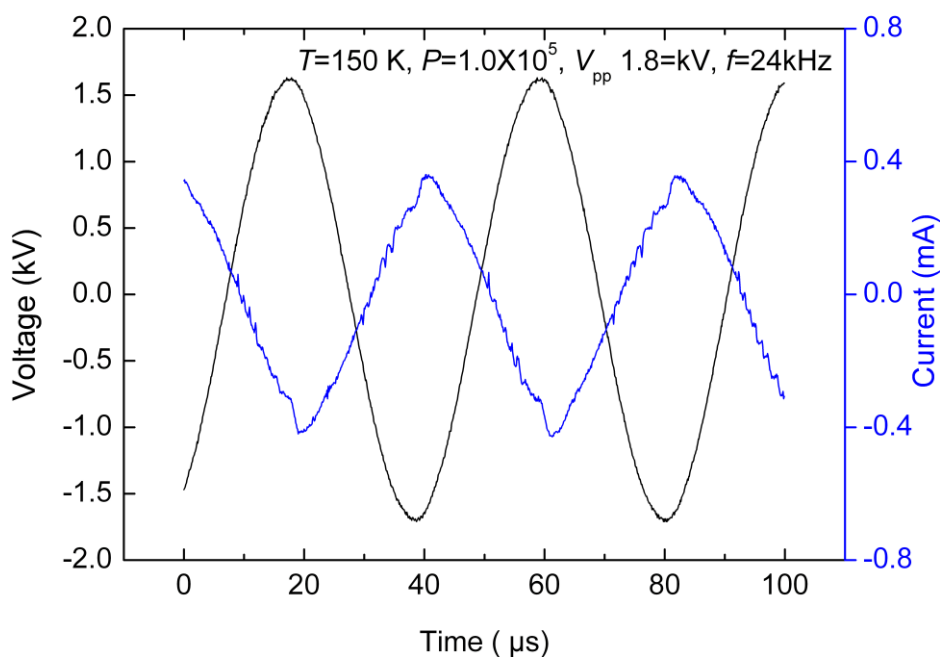


Fig. 3- 10 ガス温度 150 K の電流 - 電圧測定

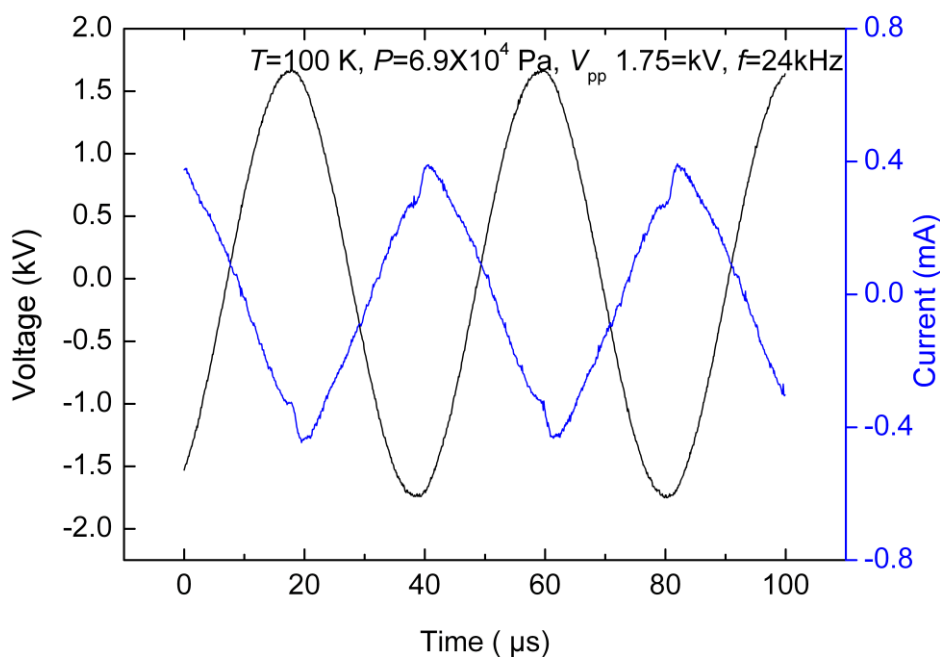


Fig. 3- 11 ガス温度 100 K の電流 - 電圧測定

電流-電圧測定の結果からガス温度 192 K から 170 K と 150 K から 100 K では放電のモードが異なることが確認できる。今回の実験では 192 K から 170 K ではグロー放電であった。グロー放電の特徴は明るく均一な放電であるが今回の実験で得られたプラズマの特徴とも一致している。150 K から 100 K の間ではタウンゼント放電となっていた。タウンゼント放電とは種電子が雰囲気ガスの原子や分子に衝突し、イオンと電子を生成する反応が雪崩的に起こる放電である。

## 3.6- 結果の考察

ここまで行った追試実験と新たに行った実験の結果をまとめる。

### (a) 追試実験

ヘリウム雰囲気を用いた DBD-クライオプラズマの生成を室温から 78 K の間で行った。ガス温度 240 K から 110 K の領域においてパターンの生成と消滅を確認できた。

発光分光測定では発光種がガス温度により変化することを確認できた。ヘリウムと窒素からの発光強度は室温付近ではほぼ同じ強度を持っていたがガス温度が低下するとヘリウム原子からの発光強度は増加の傾向を示し、ヘリウム以外のガスからの発光強度は減少する傾向を示すことが確認できた。

電流-電圧測定からは雰囲気ガス温度の変化により放電のモードがグロー放電からタウンゼント放電に変化することが確認できた。

### (b) 追加実験

このとき印加電圧の大きさを変化させたところ、パターンの消滅とパターンの背景に存在するプラズマの明るさの変化がクライオプラズマでは初めて確認できた。他のグループの行った直流放電の結果とは異なりパターンの生成が瞬時に起こる点で違いが見られた。

この電圧依存性の原因としては直流放電の場合、フィラメント放電の電流と電圧が FitzHugh-Nagumo 方程式従いチューリングパターンを形成するのに対して、交流放電では直流放電に比べ、電子が電極間に長く滞在するので電離の効率が上がり電流と電圧が FitzHugh-Nagumo 方程式で記述されるものからずれることが考えられる。次に示す式が FitzHugh-Nagumo 方程式である。

$$\dot{u} = D_u \Delta u + a(-v + u - u^3 + I)$$

$$\dot{v} = D_v \Delta u + u - bv + c$$

それぞれ  $u$  が電流、 $v$  が電圧を表す、 $a, b, c$  は適当な定数である。

バンドパスフィルターによる観察からはヘリウムと窒素に空間的な分布は確認できなかったがこの時に輝点が三角格子状のパターンを保ちながら運動する様子と生成・消滅をする様子を捉えることに成功した。

## 4- Results 2

### 4.1- クライオプラズマの生成(78 K 以下)

ガス温度をさらに低下させた状態でのプラズマ生成を試みた。電極の構造、雰囲気ガスなどは変えずガス温度のみを低下させた。ガス温度の低下に伴い雰囲気圧力は減少した。Fig. 4- 1 にガス温度 80 K から 5 K までのプラズマの写真を示す。

ガス温度 40 K から 30 K の温度領域でプラズマの色の急激な変化が観測できた。Fig. 4- 2 にプラズマの色が紫色から赤色に変化してゆく過程を示す。この観察から発光種が 40 K から 30 K において変化することが示唆された。

このため、OES 測定を行った。OES 測定の結果は、4.5-にて詳しく述べる。

また、40 K 以下の温度領域において、78 K 以上のプラズマとは異なる模様の自己組織化パターンが観察され、暗点が三角格子状に配列していることが初めて観察できた。プラズマの生成方法としては、ガス温度 40 K においてプラズマを生成し、発光確認できた後に電圧一定のもと連続的にガス温度を減少させていった。

ガス温度 78 K 以上のクライオプラズマで発生された時との実験条件の相違は、4.5-で述べる OES の結果で述べるように不純物ガスを含まないことである。またガス温度 78 K 以上のプラズマでは格子点が輝点であるのに対し、今回得られたプラズマは格子点が暗点であった。

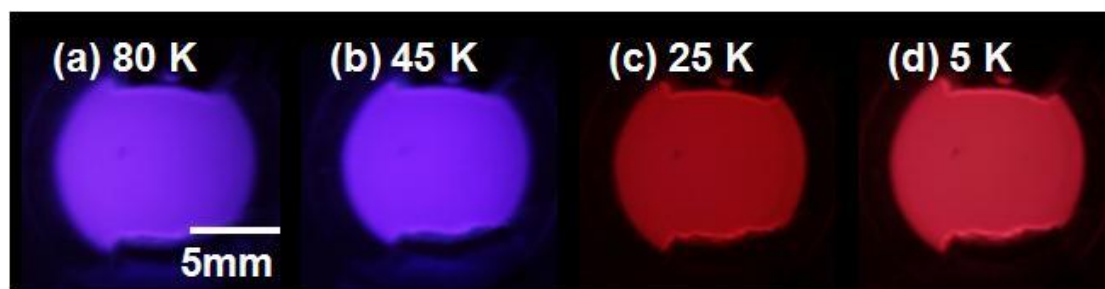


Fig. 4- 1 DBD-クライオプラズマ温度依存性 (ガス温度 80 K-5 K)

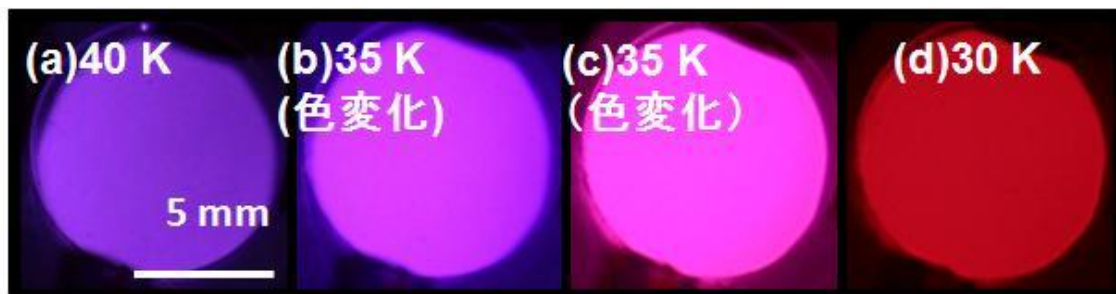


Fig. 4- 2 ガス温度 40 K - 30 K でのプラズマの温度依存性  
ガス温度 40 K(a)を境として 35 K(b)-(c)でプラズマの色の急激な変化を示した。30 K(d)以下の

## 4.2- 電圧に対するパターンの応答

今回生成されたプラズマのパターンは過去に研究されたプラズマと同様に電圧に対し依存性を持つことが確認できた。ガス温度 25 K において生成したプラズマと印加電圧に対する応答を Fig. 4- 3 に示す。

30 K 以下の雰囲気温度で生成されたパターンは、ガス温度 200 K 付近で生成されるプラズマパターンと比較して、印加電圧依存性について相違が見られた。ガス温度 200 K 付近で得られるパターンは印加電圧により、一様な放電から格子点が輝点である三角格子状のパターンへと変化するのに対し、今回得られたパターンは印加電圧に対し一様なプラズマから格子点が暗点である三角格子状のプラズマ、そして帯状のプラズマへと変化した。

ガス温度 200 K 付近で得られるパターンは印加電圧の減少により、一様な放電から輝点が三角格子の格子点に並ぶパターンへと変化するのに対し、今回得られたパターンは印加電圧の低下に伴い一様なプラズマから格子点が暗点である三角格子状のプラズマ、そして帯状のプラズマへと変化した。この自己組織化パターンの成長は、数 V 程度のわずかな電圧の違いで起こることが明らかになった。

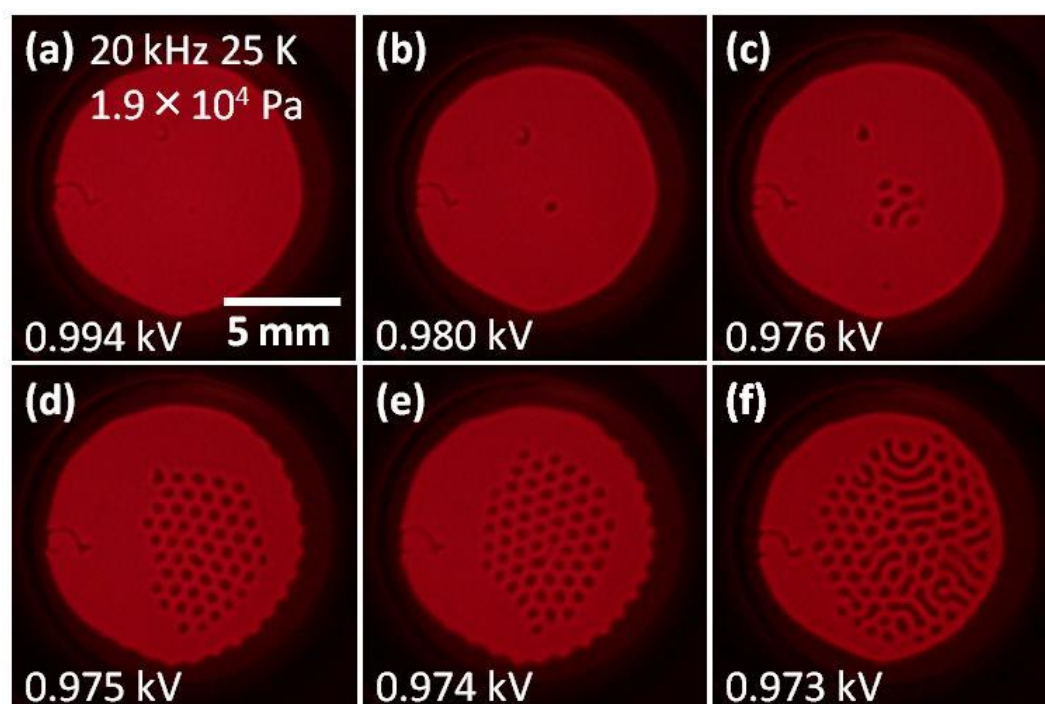


Fig. 4- 3 ガス温度 25 K における DBD-クライオプラズマのパターンの印加電圧依存性  
温度 25 K、圧力 1.9×10<sup>4</sup>Pa、周波数 20KHz、電圧 0.973-0.994 kV

### 4.3- 自己組織化パターンのガス温度依存性

5K から 25K の間で 5K ごとにプラズマの発生を行ったが、全ての温度領域でプラズマの自己組織化が観察された。

クライオプラズマの温度変化を室温付近から 5 K までの温度領域について Fig. 4- 4 に示す。ガス温度の変化によるクライオプラズマの自己組織化は室温から 5 K の間において 2 度起こる。一度目はガス温度が 240 K 付近において輝点が三角格子状のパターンを形成する。二度目は 30 K 以下のガス温度で観測され、このプラズマは暗点が三角格子状に並び、さらに電圧を減少させると帯状へと変化してゆく。本研究により室温から 5 K までの温度領域のクライオプラズマのパターンが観察され、整理されたことになる。

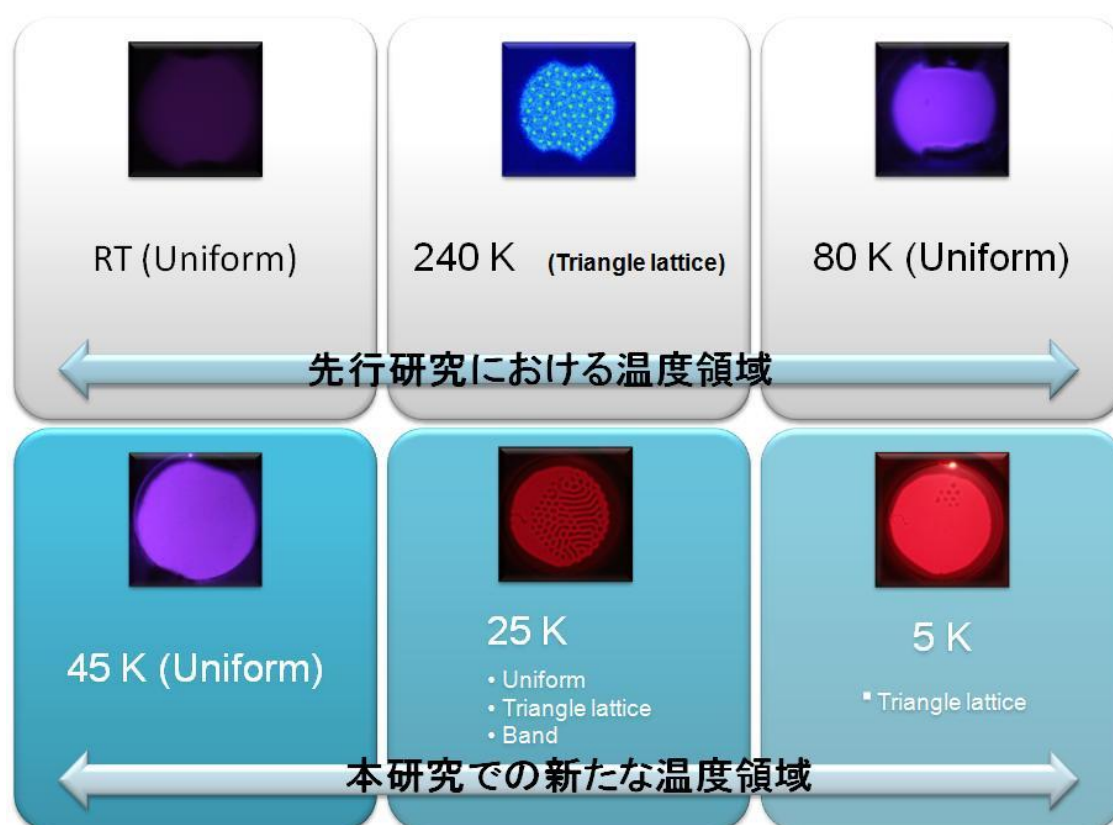


Fig. 4- 4 ヘリウム雰囲気中の DBD-クライオプラズマ中のパターンの変化

## 4.4- プラズマが自己組織化してゆく様子の観察

一様なプラズマから自己組織化が時間の経過に伴い成長する様子を次の Fig. 4- 5 に示す。これを見ると一様なプラズマ中のある微小な領域においてプラズマの暗点が生じると次にその近傍において新たな暗点が生じることが確認できる。従ってこのプラズマのパターンは、ある微小な領域でのプラズマの変化が時間とともに周囲に影響を与えてゆく反応拡散系[39, 40]としての振る舞いをすることが示唆される。本研究室のチェらの研究ではプラズマの自己組織化は瞬時に起こりその発生過程は明らかでなかったが、この実験により初めてクライオプラズマが格子を形成してゆく過程の観察に成功した。

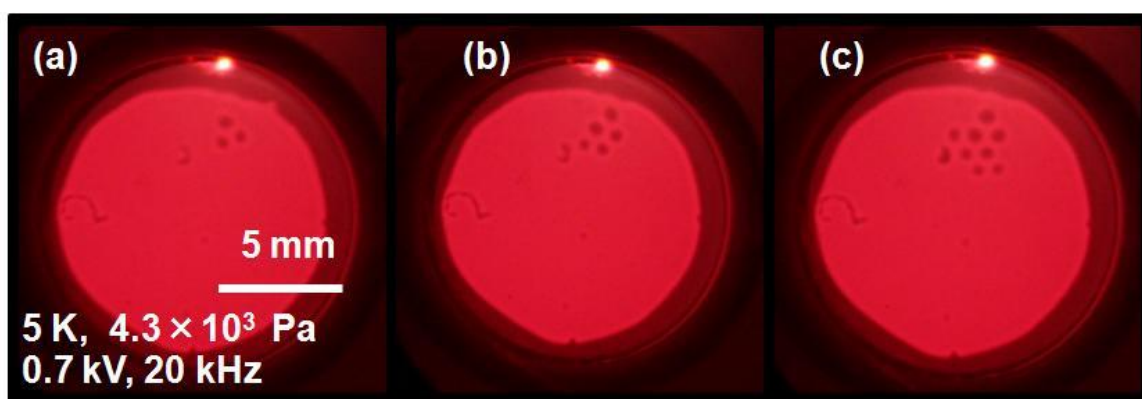


Fig. 4- 5 自己組織化パターンが時間に伴い成長する様子

(a) 暗点生成直後の写真、時間経過とともに(b),(c)と自己組織化が進行してゆく。



## 4.5- 発光分光測定

ガス温度 78 K 以下における発光分光測定の結果を示す。

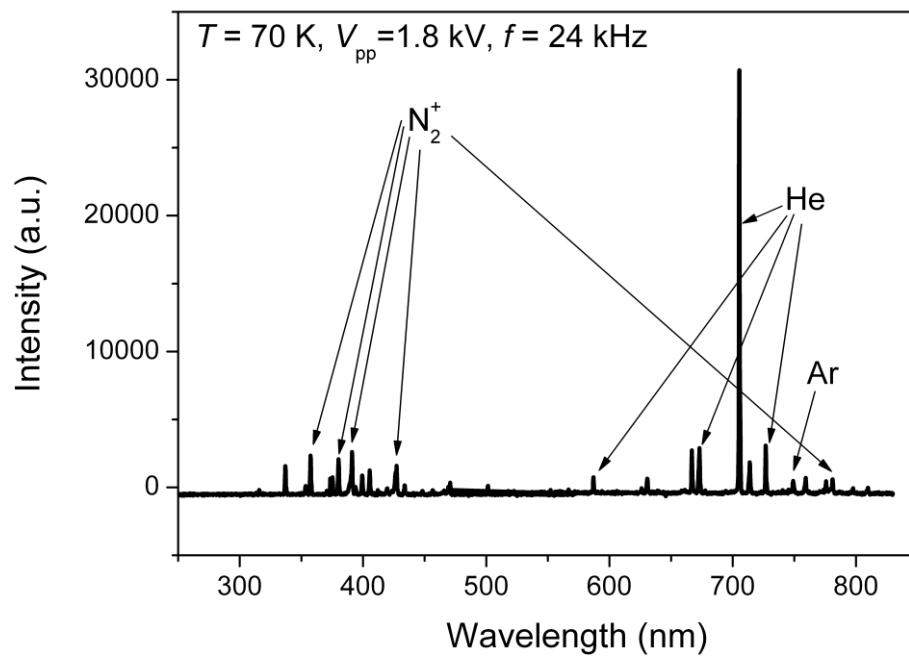


Fig. 4- 6 70 K の発光分光測定

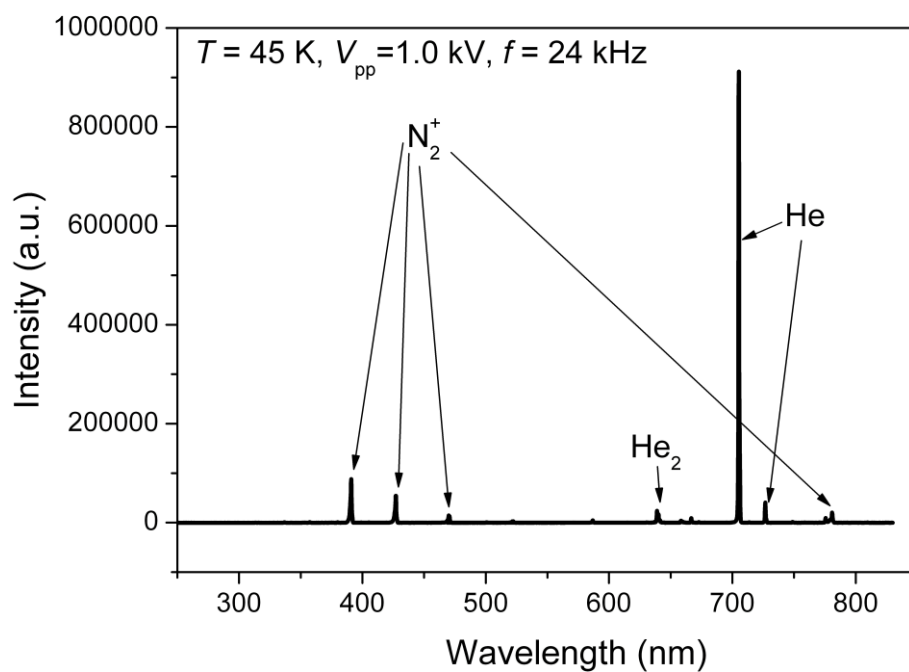


Fig. 4- 7 45 K の発光分光測定



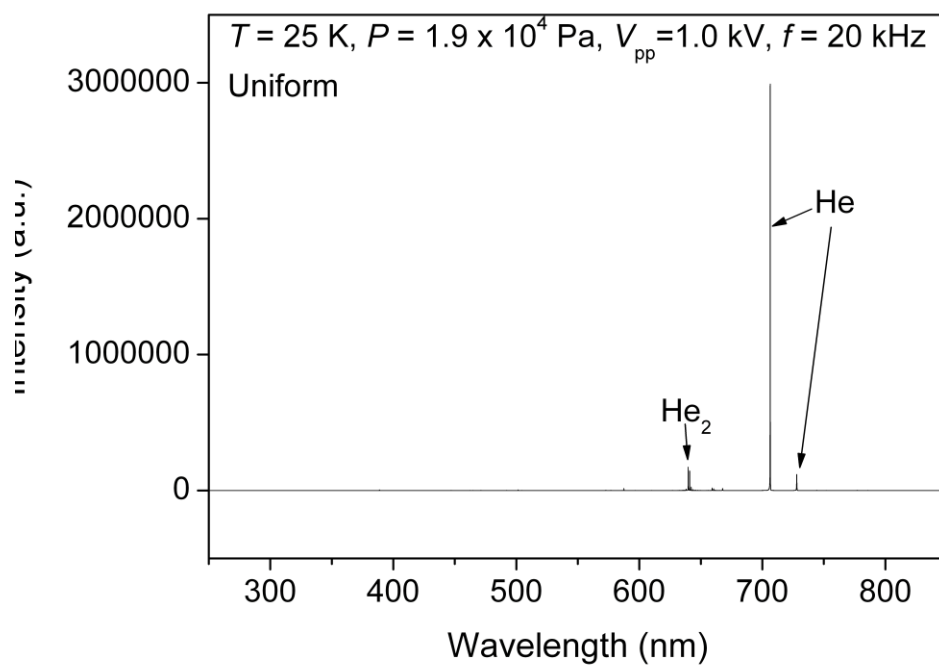


Fig. 4- 8 ガス温度 25 K における一様なプラズマの発光分光測定

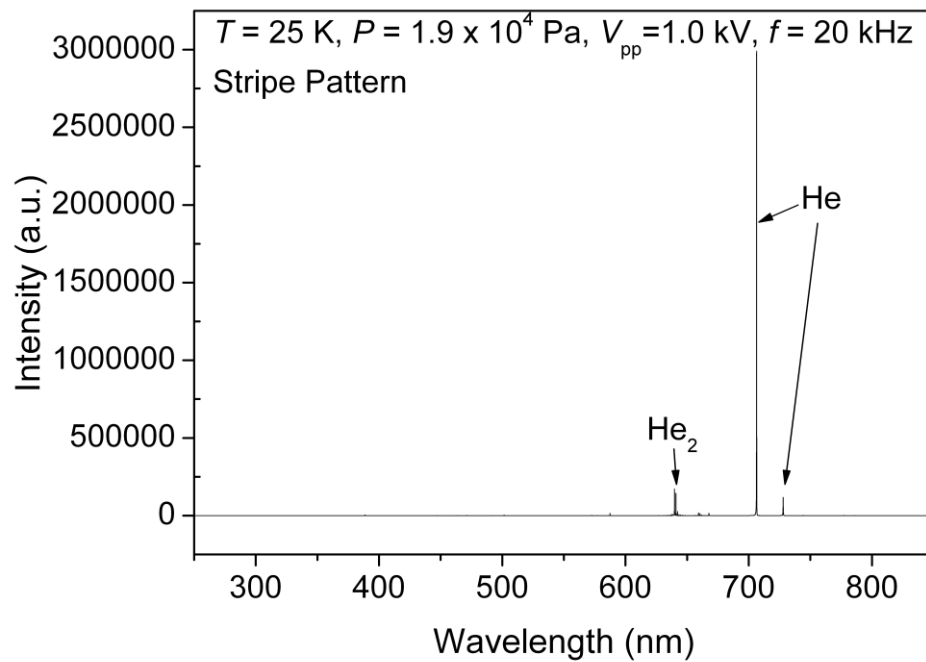
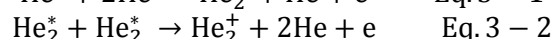
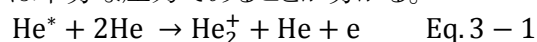


Fig. 4- 9 ガス温度 25 K における帯状パターン発生時の発光分光測定

## 結果の考察

雰囲気ガス温度が 40 K 以下でプラズマの色は急激に変化する。35 K で測定した結果では窒素ガスの発光領域である波長 400 nm 付近の光はごくわずかに確認できる程度なので窒素ガスからの放射は確かに減少していることが確認できる。残った波長 640 nm の光はヘリウムダイマー $\text{He}_2$ からの放射である。(ダイマーとは基底状態では分子を構成しない原子がプラズマ中などでエネルギーを与えられ同種の原子と結合し寿命の短い分子となったものである。[41])そして励起状態のダイマーは励起状態を持ち励起されたダイマーをエキシマーと呼ぶ。

ダイマーが生成される過程は複数存在するが、下に示した反応式の様に三体衝突が主な生成過程となることが多い[42][43][44]。エキシマ光は三体衝突によるため圧力が高いほど強い発光となる[45]。今回の実験ではガス温度減少とともに温度が 25 K のとき、圧力は  $1.9 \times 10^4$  Pa まで減少したが三体衝突が発生するためには十分な圧力であることが分かる。



また窒素からの放射がない温度領域においてダイマーからの放射が増加するため、プラズマ内における衝突の過程がヘリウムと窒素による衝突から、三体衝突も含むヘリウム同士の衝突へ変化したと考えられる。

今後のヘリウムダイマーからのエキシマ光の測定としては、圧力を変化させてその強度変化が圧力を高くするほど上昇することを確認することが考えられる。

25 K において得られたようなプラズマと帯状のプラズマの発光種を調べたが両者に違いは見られなかった。そのため自己組織化の前後においてヘリウム同士の衝突に違いはないと予想できる。今後考えられる実験としてはヘリウムとヘリウムダイマーからの発光の空間的分布を調べることが考えられる。

## 4.6- 発光確認時の電圧-温度グラフ

放電による発光が確認できた時の電圧-温度のグラフを Fig. 4- 10 に示す。

電圧を上げて発光が確認できた電圧を温度に対してプロットした。測定は電圧の周波数 20 kHz と 24 kHz で行った。

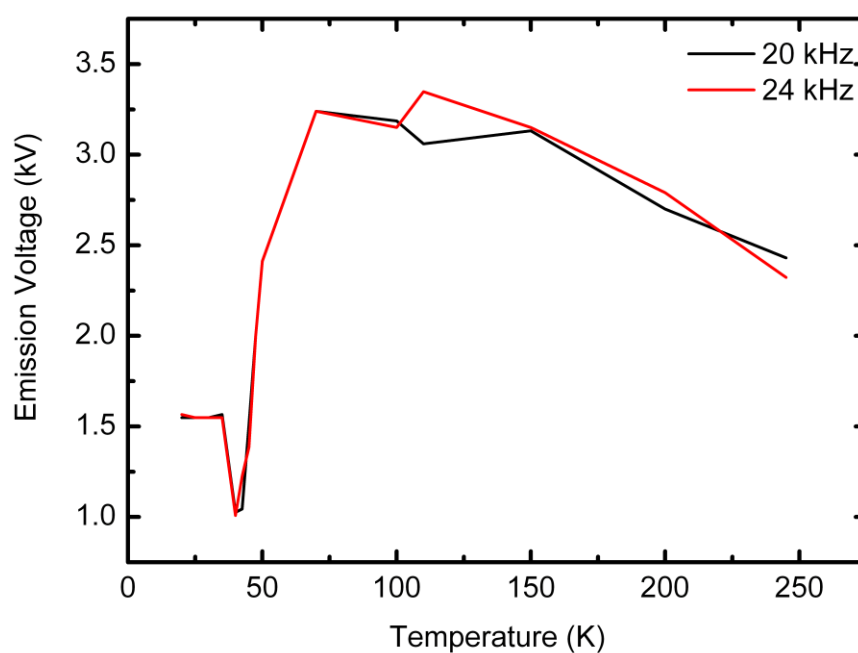


Fig. 4- 10 発光確認時の印加電圧の温度依存性

### 結果と考察

発光が確認できた電圧は 20 K から 35 K まではほぼ一定であり、40 K において急激に減少、40 K から 110 K までは急激な上昇を示し、110 K 以上の温度領域においては緩やかに減少をした。

発光の周波数による違いは確認できなかった。

## 4.7- 電流—電圧測定

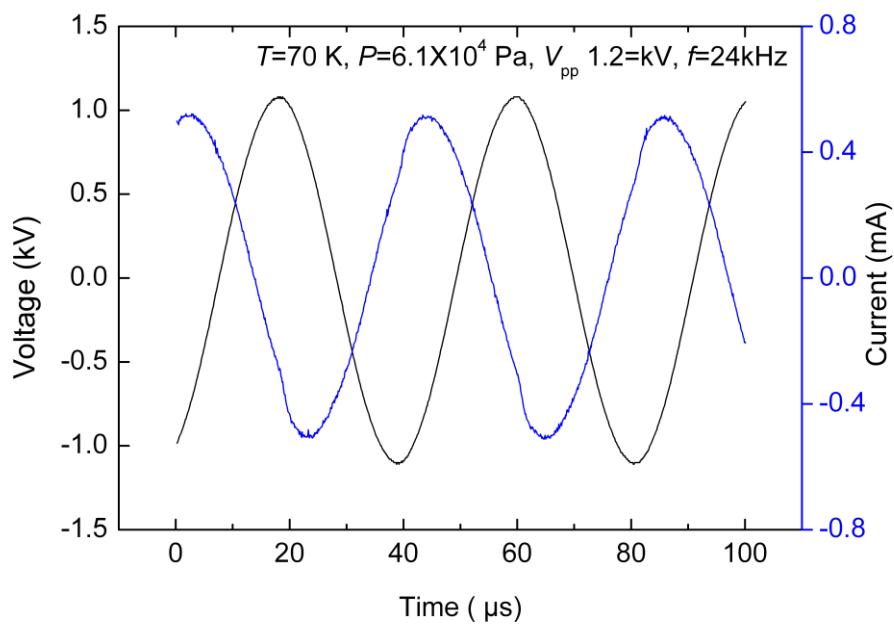


Fig. 4- 11 ガス温度 70 K の電流 - 電圧測定

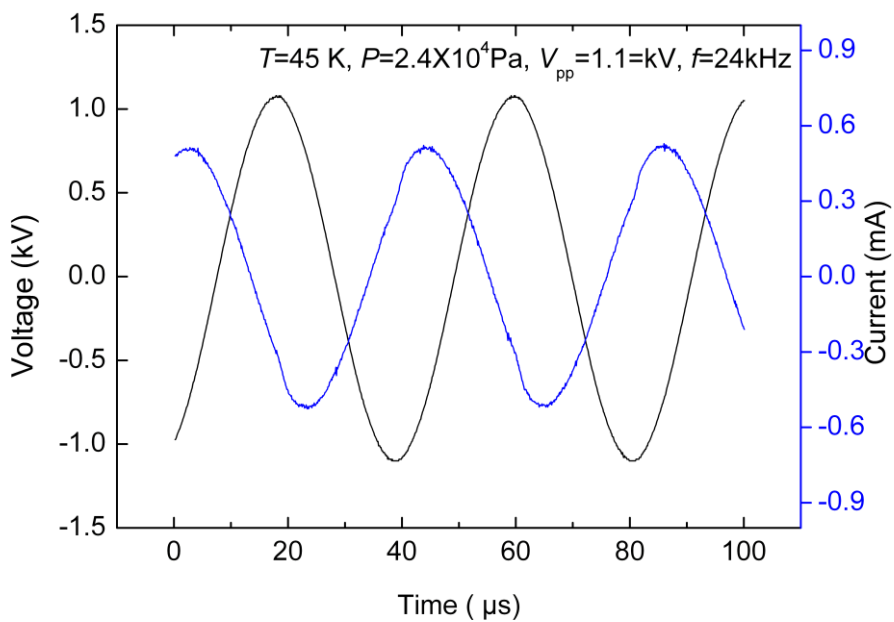


Fig. 4- 12 ガス温度 45 K の電流 - 電圧測定

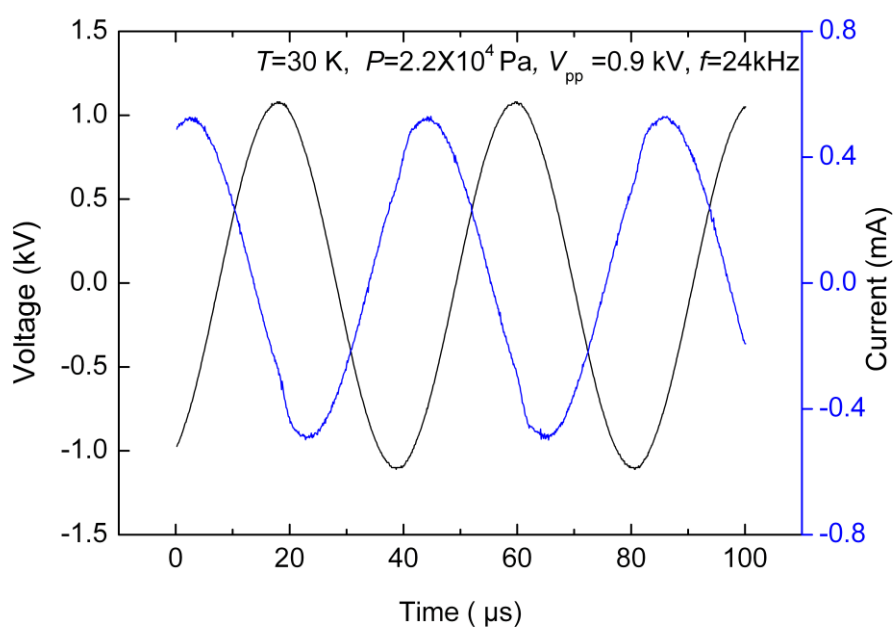


Fig. 4- 13 ガス温度 30 K での電流 - 電圧測定

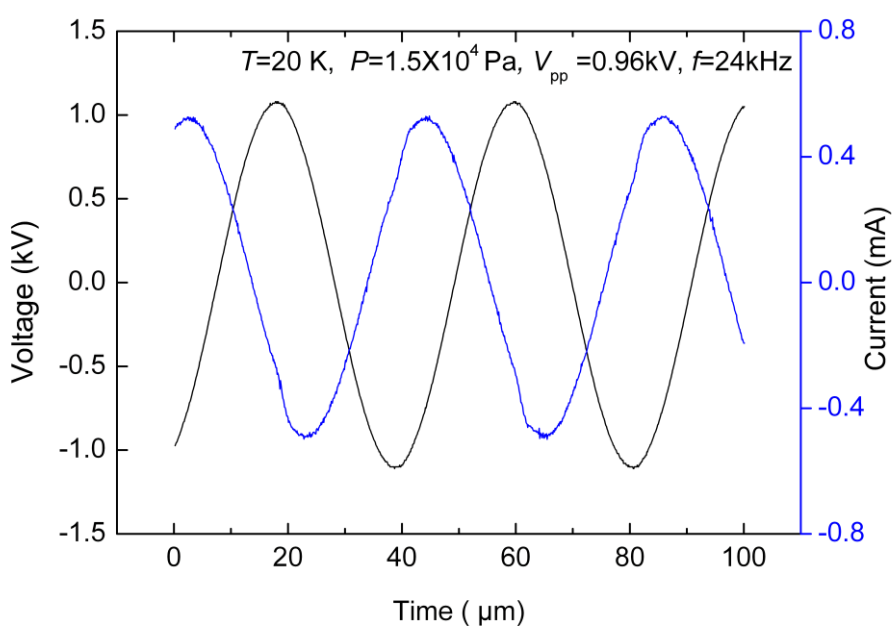


Fig. 4- 14 ガス温度 20 K での電流 - 電圧測定

## 考察

70 K 以下の温度で電流-電圧測定を行った。測定は一様な放電が見られたときに行った。70 K から 20 K までの温度領域で波形の変化を観測することはできなかった。

## 5- 結言

本研究では自己組織化に注目した。実験はまず先行研究の追試であるプラズマの発生、電流－電圧測定、発光分光測定などを行った。その結果クライオプラズマ中のパターンが電圧依存性を示すこと、パターンは静的なものではなく生成消滅を繰り返しながら運動すること、発光種に空間的な分布の違いは見られないことを観察した。

その後これまでに十分な研究が行われてこなかったガス温度 78 K 以下の温度領域において自己組織化パターンの観察を行った。その結果、先行研究同様、電極の形にかかわらずガス温度 40 K 前後において発光種の急激な変化が存在することをまず確認した。さらに、ガス温度 30 K 以下において新たに自己組織化が発生することを明らかにした。この自己組織化パターンは 78 K 以上で観察されるパターンとは異なる構造をしていた。またその自己組織化パターンが、電圧に依存し、電圧降下につれて、格子状のプラズマが成長していく様子を観察することに成功した。この成長は初めに発生した暗点付近から成長していくため反応拡散系との対応が存在する。この温度領域の実験によりクライオプラズマにおいて初めて自己組織化の過程の観察に成功した。30 K 以下においては不純物からの発光がほとんどを含まないヘリウムみのプラズマを観測できることが予想できる。このようなガス種の変化や印加電圧の依存性の違いから先行研究におけるものとは発生の原因が異なると考えられる。

以上のように、室温以下の 2 つの温度領域でそれぞれ異なる構造を持つ自己組織化パターンが発生することを明らかにし、クライオプラズマにおけるガス温度依存性について新たに一定の知見を得ることに成功した。

## 6- 今後の展望・課題

本実験では自己組織化後のプラズマパターンは温度依存性と電圧依存性を示すことが示された。

一方でヘリウムを雰囲気として用いたプラズマの自己組織化は片側の ITO だけをガラスで被覆した DBD 電極において周波数依存性を持つことが確認されている[46]。今回用いた電極でもパターンの周波数依存性を観察することがクライオプラズマ中の自己組織化の研究の課題としてあげられる。

発光分光測定 of 課題としては空間的に発光種の分布を調べることと、30 K 以下の温度で、ガスの圧力が高いほどヘリウムのエキシマ光が強い強度を示すということを確認すること等が考えられる。

また本実験で用いた雰囲気はヘリウムであるが、他のガスを用いて自己組織化の観察をすることも今後の実験として考えられる。

キセノン雰囲気のマイクロホローカソード電極においては電流値と雰囲気ガスの圧力に対して自己組織化パターンの変化が報告されている[47]。この結果にクライオプラズマの特徴の温度変化を加えることによっても自己組織化の研究の更なる発展が期待できる。

# References

- <sup>1</sup> S. Iijima: *Nature* **354** (1991) 56
- <sup>2</sup> R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, *et al.*: *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8634
- <sup>3</sup> A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips and M. Frenklach: *Nano Lett.*, **8** (2008) 2012
- <sup>4</sup> J. Y. Jeong, S. E. Babayan, V. J. Tu, J. Park, I. Henins, R. F. Hicks and G. S. Selwyn, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** (1998) 282
- <sup>5</sup> B. Eliasson and U. Kogelschatz: *Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem.*, **46** (1988) 299
- <sup>6</sup> K. Terashima, H. Komaki and T. Yoshida: *IEEE T. Plasma Sci.* **18** (1990) 980
- <sup>7</sup> P. Fauchais, A. Vardelle, A. Denoirjean: *Surf. Coat. Technol.* **97** (1997) 66
- <sup>8</sup> P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang: *Mater. Sci. Eng. R*, **36** (2002), 143
- <sup>9</sup> Alan R. Reinberg: *Ann. Rev. Mater. Sci.* **9** (1979) 341
- <sup>10</sup> S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai and T. Kure: *J. Vac. Sci. Technol. A* **93** (1991) 796
- <sup>11</sup> A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, P. Jaeyoung, G. S. Selwyn, R. F. Hicks: *IEEE T. Plasma Sci.* **26** (1998) 1685
- <sup>12</sup> U. Kogelschatz: *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** (2003) 1
- <sup>13</sup> T. Mori. K. Tanaka, T. Inomata, A. Takeda and M. Kogoma: *Thin Solid Films*, **89** (1998) 316
- <sup>14</sup> Y. Babulutty, R. Prat, K. Kogoma, S.Okazaki and M. Kodama: *Langumuir*, **15** (1999) 7055
- <sup>15</sup> F. Massines and G. Gouda: *J.Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) 3411
- <sup>16</sup> 橘 邦英, 寺嶋 和夫, 白藤 立, 石井 彰三 :マイクロプラズマ 基礎と応用 3, オーム社。
- <sup>17</sup> J. Raiser and M. Zenker: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 3520
- <sup>18</sup> 深澤啓次郎、小笠原宏、藤井恵美、友藤誠一、坂上雅史:アルゴンプラズマ凝固法による下甲介焼灼術、耳鼻臨床、**92**, (1999) 1063
- <sup>19</sup> M. A. Bogle, K. A. Arndt and J. S. Dover: *Archives of Dermatology*, **143** (2007) 168
- <sup>20</sup> D. Ishihara, Y. Noma, S. Stauss, M. Sai, T. Tomai, and K. Terashima: *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** (2008) 035008
- <sup>21</sup> Y. Noma, J. H. Choi, T. Tomai, and K. Terashima: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 101503.
- <sup>22</sup> J. H. Choi, Y. Noma, T. Tomai, and K. Terashima: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 081504
- <sup>23</sup> J. H. Choi, Y. Noma and K. Terashima: *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** (2009) 025023
- <sup>24</sup> J. H. Choi, TY. Noma, M. Sano and K. Terashima: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 072001
- <sup>25</sup> Y. Noma, J. H. Choi, H. Muneoka and K. Terashima: *J. Appl. Phys.* (2011) in press
- <sup>26</sup> L. Stollenwerk, Sh. Amiranashvill, J. -P. Boeuf, and H. -G. Purwins: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 255001
- <sup>27</sup> A.M. Turing: *Philos. Trans. R. Soc. London B*, **237** (1952) 37
- <sup>28</sup> S. Kondo and R Asai: *Nature* **376** (1995) 765
- <sup>29</sup> S. Miyazawa, M. Okamoto and S. Kondo: *Nature Communications* **1** (2010) 66
- <sup>30</sup> S. Kondo, R. Asai: *Seminars in Cell & Developmental Biology* **20** (2000) 82
- <sup>31</sup> N. Suzuki, M. Hirata, and S. Kondo:
- <sup>32</sup> A. M. Zhabotinsky and A. N. Zaikin: *J. theor. Biol.* **40**, (1973) 45
- <sup>33</sup> C. Radehaus, R. Dohmen, H. Willebrand, and F.-J. Niedernostheide: *Phys. Rev. A* **42** (1990) 7426
- <sup>34</sup> E. L. Gurevich, A. L. Zanin, A. S. Moskalenko, and H. G. Purwins: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 154501
- <sup>35</sup> C. Strumpel and H. -G. Purwins: *Phys. Rev. E*. **63** (2001) 026409
- <sup>36</sup> X. Duan, J Ouyang, X. Zhao, and F He: *Phys. Rev.* **80** (2009) 016202
- <sup>37</sup> L. Stollenwerk, Sh.Amiranashvill, J. -P. Boeuf, and H. -G. Purwins: *Eur.Phys. J. D* **44**, (2007) 133
- <sup>38</sup> Y. A. Astrov, H. -G. Purwins: *Phys. Lett. A* **283** (2001) 349-354
- <sup>39</sup> A. L. Lin, M. Bertram, K. Martinez, and H. L. Swinney: *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4240
- <sup>40</sup> P. S. Hagan: *SIAM J. Appl. Math.* **42** (1982) 762
- <sup>41</sup> (日本学術振興会)大気圧プラズマ 基礎と応用 278, オーム社.
- <sup>42</sup> K. Kimura: *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 2002
- <sup>43</sup> R. Deloche, P. Monchicourt, M, Cheret and F. Lambert: *Phys. Rev. A* **13** (1976) 1140



- 
- <sup>44</sup> X. H. Yuan and L. L. Raja: *IEEE T. Plasma Sci.* **31** (2003) 495
- <sup>45</sup> M. Jinno, H. Motomura, K. H. Loo and M. Aono: *J. Light & Vis. Env.* **29** (2005) 91
- <sup>46</sup> L. Stollenwerk, S. V. Gurevich, J. G. Laven, and H. -G. Purwins: *Eur. Phys. J. D* **42** (2007) 273
- <sup>47</sup> K. H. Schoenbach, M. Moselhy, and W. Shi: *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** (2004) 177