

ガラス管およびアルミナ管を用いて生成した 大気圧低温プラズマジェットの発光分光計測

高村 紀充*, 王 斗艶**, 浪平 隆男^{*,1}, 秋山 秀典*

(2014年9月8日受付; 2014年11月26日受理)

Emission Spectroscopic Measurements of Atmospheric-pressure Non-thermal Plasma Jets Generated Using Glass- and Alumina- Tubes

Norimitsu TAKAMURA*, Douyan WANG**, Takao NAMIHIRA^{*,1}

and Hidenori AKIYAMA*

(Received September 8, 2014; Accepted November 26, 2014)

Atmospheric-pressure non-thermal plasma jets (APPJs) have been widely studied for the processing of a variety of materials and biomedical applications. In the past, a number of papers related to the APPJs' emission spectra have been already reported. However, the emission spectra of the APPJs generated using different dielectric tubes have not been adequately investigated and reported yet. In this study, therefore, the emission spectra of the APPJs generated using glass- and alumina- tubes were measured to compare how the amount and types of active species changes. In this experiment, an observation system using an ICCD camera coupled to a spectrograph was used to measure the emission spectra. The experimental results showed the amount of active species such as OH^{*} (309 nm), N₂^{*} (C³Π_u - B³Π_g, 337.1 nm), and N₂⁺ (B²Σ_u⁺ - X²Σ_g⁺, 395.1 nm) were increased by using alumina tube compared to glass tube. In addition, the experimental results suggest that there are some different production mechanisms of active species between using glass- and alumina- tubes.

1. はじめに

近年, 大気圧非熱平衡 (低温) プラズマジェット (以降, プラズマジェットと記す.) を用いた材料の表面改質に関する研究¹⁾や, 殺菌, がん治療, 創傷治療などのバイオ・医療応用に関する研究²⁻⁶⁾が盛んに行われている. このプラズマジェットの主な特徴として, 被照射体に熱的負荷をかけることなく, 反応性に富んだ様々な粒子種 (イオンやラジカルなどの活性種) を容易に生成できるといった点が挙げられる. 応用の観点からは, プラズマジェットによって生成される活性種が特に重要な役割を果たしていると考えられており, これまでに, 活性種の計測に関する研究も盛んに行われている⁷⁻⁸⁾. 一方, プラズマジェットを生成するため, 電極構造の違いに

拘らず, 多くの場合, 誘電体としてガラス管や石英管を用いており, その内部にヘリウムやアルゴンなどの希ガスを流した状態で, 電極間に高電圧 (交流またはパルス) を印加することでプラズマを生成している^{1-6), 9)}. しかしながら, プラズマジェットを生成するための誘電体に着目し, その違いによって生成される活性種の種類や量に違いが見られるのかを調査し, 報告している内容の文献はこれまでにほとんど見受けられない.

そこで本研究では, 誘電体に着目し, 静電容量の値が異なるガラス管とアルミナ管を用いてプラズマジェットを生成した. また, 発光分光法により, 各プラズマジェットにおいて生成される活性種の種類や量に違いが見られるかを調査した.

2. 実験装置および実験方法

図1に, 実験装置の概略図を示す. プラズマジェットを生成するための誘電体として, ガラス管 (TE-32Glass, IWAKI, Japan; 内径 3 mm, 外径 6 mm, 比誘電率 4.8) およびアルミナ管 (SSA-S, AGC TECHNO GLASS, Japan; 内径 3 mm, 外径 5 mm, 比誘電率 8.5) を使用した. ガラス管とアルミナ管の外部には, 高電圧電極および接地電極として, 幅 10 mm の銅板を巻き付けた. 電極間隔は 30 mm とし, 出力電圧約 10 kV, 周波数約 10 kHz の高電圧電源 (LHV-13AC, LOGY ELECTORIC, Japan) に接続し

キーワード: 大気圧プラズマジェット, 発光分光, 誘電体, ラジカル

* 熊本大学パルスパワー科学研究所

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1)

Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University,
Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Japan

** 熊本大学大学院先導機構

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1)

Priority Organization for Innovation and Excellence,
Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku,
Kumamoto, Japan

¹ namihira@cs.kumamoto-u.ac.jp

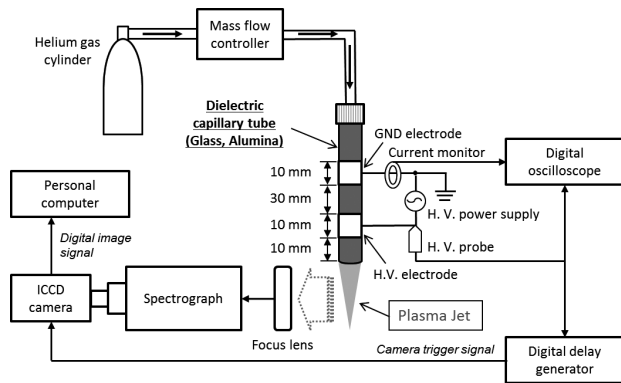


図1 実験装置の概略図

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup.

た. プラズマ原料には乾燥ヘリウムガスを使用した. 乾燥ヘリウムガスの流量は, マスフローコントローラー (8500MC, KOFLOC, Japan) を用いて 3.0 L/min (0.1 MPa) に制御した. 尚, 本実験に用いた電極構造においては, ガラス管とアルミナ管を誘電体と見立てること, その内外にてコンデンサが形成されることとなる. この円筒型コンデンサの静電容量 C は, 真空の誘電率を ϵ_0 (≈ 8.854 pF/m), 誘電体の比誘電率を ϵ_r , 誘電体の内径を a , 外径を b , 高電圧電極の幅 (長さ) を l とすると,

$$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r l / \log \frac{b}{a} \quad (1)$$

で示される. (1) 式に, ガラス管とアルミナ管の各々の値を代入すると, 静電容量 C はそれぞれ 8.87 pF, 21.31 pF となり, アルミナ管の方が静電容量の値が大きくなることがわかる. 本論文では特に, この静電容量の違いについて着目して議論を進めることとする.

実験では, 電極間の印加電圧および放電電流を, 高電圧プローブ (P6510A, Tektronix, USA) とカレントモニター (Model 2878, Pearson Electronics, USA) を介してデジタルオシロスコープ (TDS3054B, Tektronix, USA) で計測した. また, 高電圧プローブからの電圧信号をデジタルディレイジェネレータ (DG535, Stanford Research System, USA) へ入力し, その出力信号を高速ゲート付 ICCD カメラ (C8484-05C, Hamamatsu Photonics, Japan) のトリガ信号として入力することで, 放電とカメラを同期させた. ICCD カメラはツェルニターナ型分光器 (C5094, Hamamatsu Photonics, Japan) に接続されており, フォーカスレンズと分光器のスリットを通して得られたプラズマジェットの発光スペクトルを画像として記録することができる. 分光器のスリット幅は 1 mm, グレーティングは 300 gr/mm, 露光時間は 159.59 ms に設定した. ICCD カメラで撮影した発光スペクトル画像は, 電子データとしてパーソナルコンピュータへ送信される.

本システムでは, 任意の波長 (250~1000 nm) を指定することで, その波長から ± 64 nm の領域における発光スペクトル画像を取得することができる. 本実験では, 337~837 nm の波長を指定することで, 273~901 nm の領域における発光スペクトル画像を取得した. また, 各々の発光スペクトル画像は縦横 1024 × 1344 ピクセルで構成されており, 各ピクセルには発光強度の数値情報が含まれている. この画像を, 画像解析ソフトウェア (U9317, Hamamatsu Photonics, Japan) を用いて解析することで, 撮影した空間領域の位置および波長ごとに対応した発光強度の数値情報を得た.

3. 実験結果および考察

図2に, ガラス管とアルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの典型的な ICCD 画像を示す. また, 図3に, 任意の波長として 337 nm を指定した場合 (273~401 nm) における発光スペクトル画像を示す. 両図より, ガラス管に比べ, アルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が, 管の先端からより遠くの位置までプラズマジェットが到達していることがわかる. これは, 静電容量の値が大きいアルミナ管を用いた方が, 放電空間中 (ここではプラズマジェット中) に供給されるエネルギーが高くなるためだと考えられる. 本実験では図3に, 代表される発光スペクトル画像 (273~901 nm) を解析し, プラズマジェット全体の発光スペクトルとガラス管およびアルミナ管の先端 (0 mm) から 10, 20, 30 mm の位置における発光スペクトルを算出し, 励起種の種類と発光強度 (生成量) を評価したので, それらの結果を以下に記す.

まず, 図4に, プラズマジェット全体の発光スペクトルを示す. 図4より, ガラス管に比べ, アルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が, 全体的な発光強度が強いことがわかる. 雰囲気ガスの条件が等しい場合には, 発光強度の強弱は励起状態粒子の密度 (生成量) に比例するため, アルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が, 粒子の密度が高く, 生成量が多いことがわかる. また, 粒子の種類としては, 双方とも, 315.9

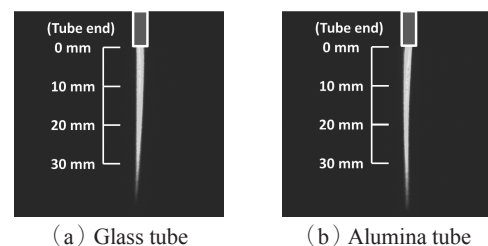


図2 プラズマジェットの典型的な ICCD 画像: (a) ガラス管, (b) アルミナ管.

Fig.2 Typical images of the plasma jets taken by ICCD camera: (a) glass tube, (b) alumina tube.

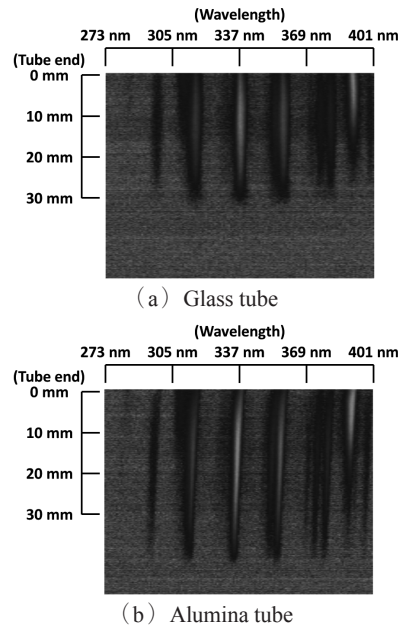


図3 プラズマジェットの典型的な発光スペクトル画像 (273 ~401 nm) : (a) ガラス管, (b) アルミナ管.

Fig.3 Typical emission spectrum images of the plasma jets (273 ~401 nm) : (a) glass tube, (b) alumina tube.

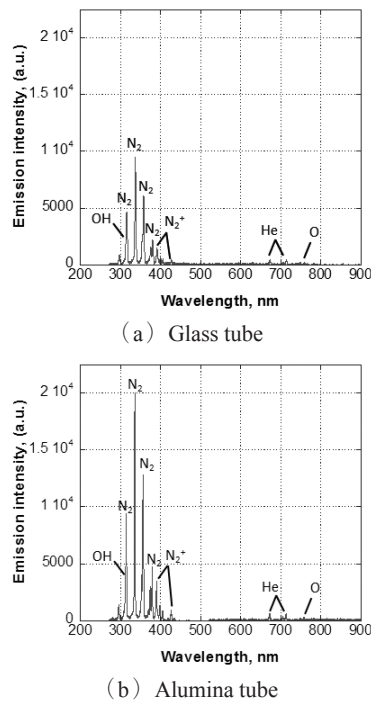


図4 プラズマジェットの発光スペクトル (発光領域全体) : (a) ガラス管, (b) アルミナ管.

Fig.4 Emission spectrum of the plasma jets (whole of discharge region) : (a) glass tube, (b) alumina tube.

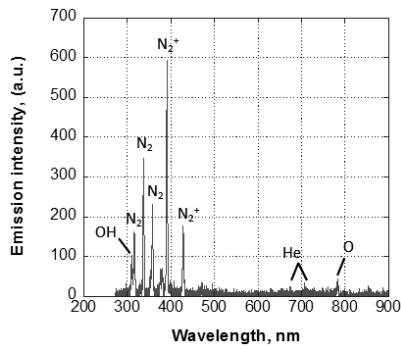
nm, 337.1 nm, 357.7 nm, 375.5 nm, 380.5 nm などの励起窒素分子 (N_2^*) 第二正帯 (Second Positive System: SPS) による発光が支配的であり, 391.5 nm, 427.8 nm などの励起窒素分子イオン (N_2^{+*}) 第一負帯 (First Negative System: FNS) および 309 nm 付近の励起ヒドロキシ (OH^*)

ラジカルによる発光が確認できることから, これらの粒子が生成されていることがわかる. 一方, 667 nm, 706 nm, 728 nm などの励起ヘリウム (He^*) および 777 nm の励起酸素 (O^*) ラジカルによる発光は極めて弱く, プラズマジェット全体に対する生成割合は低いことがわかる.

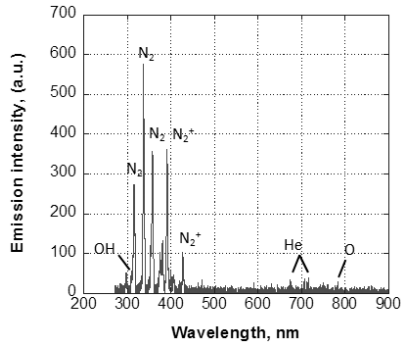
次に, 図5および図6に, ガラス管とアルミナ管の先端 (0 mm) から 10, 20, 30 mm の位置におけるプラズマジェットの発光スペクトルを示す. ここで, 337.1 nm の発光を伴う N_2^* ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) および 391.5 nm の発光を伴う N_2^{+*} ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) に着目すると, 双方とも, 管の先端付近 (0 mm) では N_2^{+*} による発光の方が強く, 先端からの位置が遠ざかるにつれ, N_2^* による発光が強くなっていることがわかる. また, 30 mm の位置において, 全体的な発光強度を比較すると, ガラス管を用いた場合には発光強度が極めて弱くなっているのに対し, アルミナ管を用いた場合には, 発光強度が強く保たれており, 励起状態粒子の密度が高いことがわかる.

図7に, ガラス管およびアルミナ管の先端からの位置に対する (a) OH^* (309 nm), (b) N_2^* (337.1 nm), (c) N_2^{+*} (391.5 nm) の発光強度の推移を示す. 図7(a)より, OH^* (309 nm) の発光強度は, 双方の管の先端 (0 mm) 付近が最も強く, 先端からの位置が遠ざかるにつれ, 徐々に弱くなっていることがわかる. また, 30 mm の位置では, 若干ではあるが, アルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が, OH^* (309 nm) の発光強度が強いことがわかる. 次に, 図7(b)より, N_2^* (337.1 nm) の発光強度は, ガラス管を用いて生成したプラズマジェットでは, 管の先端 (0 mm) から 10 mm の位置までは徐々に強くなり, その後, 徐々に弱くなっていることがわかる. 一方, アルミナ管を用いて生成したプラズマジェットでは, 管の先端 (0 mm) から 20 mm の位置までは徐々に強くなり, その後, 徐々に弱くなっているが, 30 mm の位置においてもその強度が比較的強く保たれていることがわかる. 更に, 図7(c)より, N_2^{+*} (391.5 nm) の発光強度は, ガラス管を用いて生成したプラズマジェットでは, 管の先端 (0 mm) 付近が最も強く, 先端からの位置が遠ざかるにつれ, 徐々に弱くなっていることがわかる.

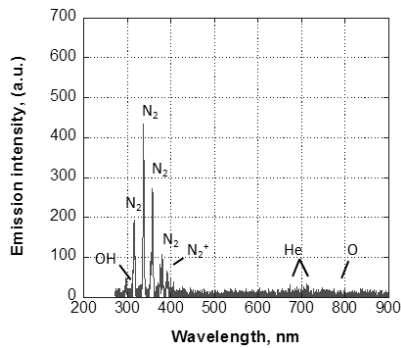
このように, 特に N_2^* (337.1 nm) と N_2^{+*} (391.5 nm) の発光強度の推移に顕著な違いが見られる理由としては, 管の先端 (0 mm) 付近では電子エネルギーが最も高く, 比較的高い励起エネルギーを必要とする N_2^{+*}



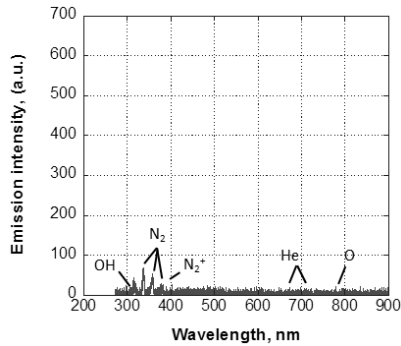
(a) 0 mm



(b) 10 mm



(c) 20 mm

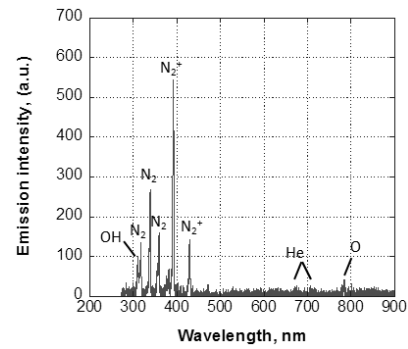


(d) 30 mm

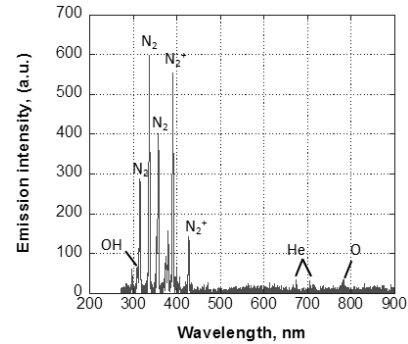
図5 ガラス管先端からの位置毎のプラズマジェットの発光スペクトル: (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30 mm.

Fig.5 Emission spectrum from different position of the glass tube plasma jet: (a) 0, (b) 10, (c) 20, and (d) 30 mm.

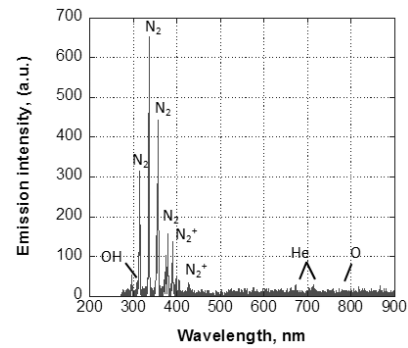
(18.7 eV 以上) による発光が支配的となり、管の先端からの位置が遠ざかるにつれ、比較的低い励起エネルギーで生成できる N_2^* (11 eV 以上) による発光が強くなり、その後、周囲の原子や分子との衝突によってエネルギー



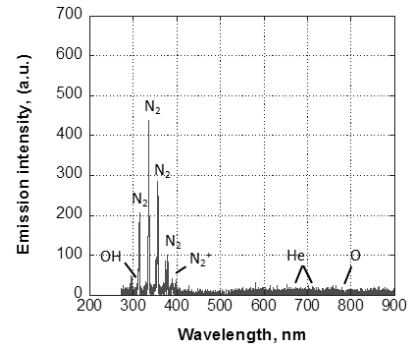
(a) 0 mm



(b) 10 mm



(c) 20 mm



(d) 30 mm

図6 アルミナ管先端からの位置毎のプラズマジェットの発光スペクトル: (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30 mm.

Fig.6 Emission spectrum from different position of the alumina tube plasma jet: (a) 0, (b) 10, (c) 20, and (d) 30 mm.

を失うためだと考えられる。また、ガラス管に比べ、静電容量の値が大きいアルミナ管を用いた方が、放電空間中 (プラズマジェット中) に供給されるエネルギーが高くなり、比較的高い励起エネルギーを必要とする N_2^+*

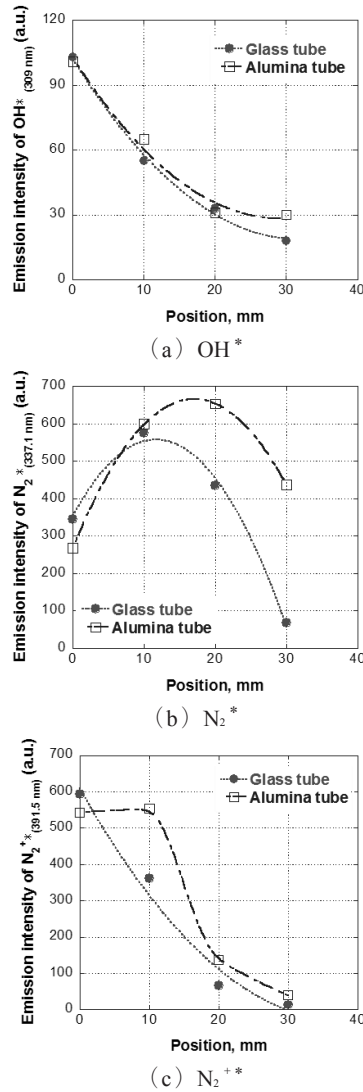


図7 ガラス管およびアルミナ管先端からの位置に対する (a) OH*, (b) N₂*, (c) N₂⁺*の発光強度の推移。
Fig.7 Dependences of the emission intensities from different active species on the distance from the glass- and alumina-tube ends: (a) OH*, (b) N₂*, and (c) N₂⁺*.

がより遠く (10 mm 付近) まで生成され, かつ, N₂*の生成量 (20 mm 以降) も増えたと考えられる。

以上の通り, 静電容量の値が異なるガラス管とアルミナ管を用いてプラズマジェットを生成した場合, プラズマ中で生成される粒子種の生成量に違いが見られることがわかった。特に, プラズマジェット全体の発光スペクトルより, 静電容量の値が大きいアルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が, 全体的な発光強度が強く, N₂* (SPS) や N₂⁺* (FNS) などの励起状態粒子の密度が高い (生成量が多い) ことがわかった。また, プラズマジェットの進展方向に対して, N₂* (337.1 nm) および N₂⁺* (391.5 nm) の発光強度の推移に違いが見られた。

N₂* (337.1 nm) および N₂⁺* (391.5 nm) の発光を得るためには, それぞれ 11 eV と 18.7 eV 以上の電子エネ

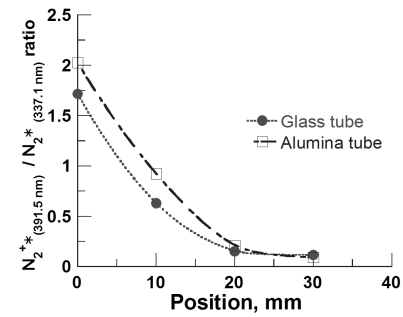


図8 ガラス管およびアルミナ管先端からの位置に対する窒素分子とイオンからの発光強度比 ($R_{391.5/337.1}$) の推移
Fig.8 Dependences of the emission intensity ratio of nitrogen molecule and ion bands ($R_{391.5/337.1}$) on the distance from the glass- and alumina-tube ends.

ルギーが必要とされており¹⁰⁾, 一般に, 図8に示している発光強度比 ($R_{391.5/337.1}$) は電界の時空間分布 (または電子エネルギー) の大きさに依存することが知られている¹¹⁻¹²⁾。また, N₂⁺* (391.5 nm) は, 励起状態の He* (19.8 eV, 21.0 eV) と N₂ との衝突 (ペニング効果) によって生成されることが知られている¹³⁻¹⁴⁾。これらのことから, 静電容量の値が大きいアルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が, より高いエネルギーを持った電子や励起状態の He* が多く生成され, その結果, N₂* や N₂⁺* などの励起状態粒子の密度が高くなった (生成量が多くなった) と考えられる。

尚, 本研究では, プラズマジェットの発光部分における放電電流は測定できていないが, 電極間の印加電圧および放電電流を測定したので, その結果を図9に参考と

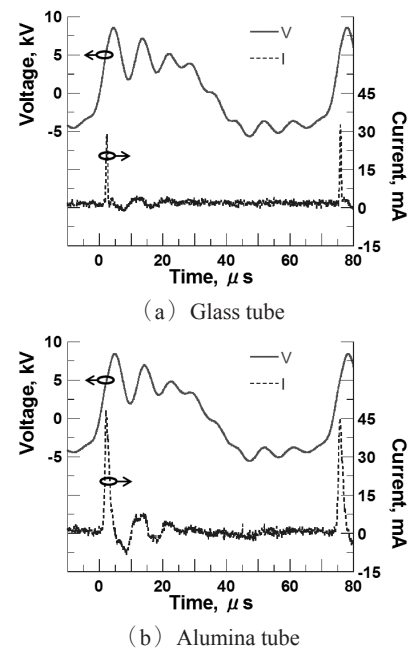


図9 プラズマジェットの電極間の印加電圧および放電電流波形: (a) ガラス管, (b) アルミナ管。
Fig.9 Applied voltage to and discharge current into the plasma jet electrodes: (a) glass tube, (b) alumina tube.

して示す。図9より、同一の印加電圧であるにも拘らず、アルミナ管を用いた方が放電電流のピーク値が高くなっていることがわかる。この理由として、誘電体の静電容量の値が大きい場合には、誘電体表面に蓄積する電荷やエネルギーが増加し、その結果、放電電流が増加したのではないかと考えられる。また、このことから、前述の通り、静電容量の値が大きいアルミナ管を用いた方が、プラズマジェット内部へも高エネルギー電子が多数供給され、励起状態粒子の密度が高くなり、それらの粒子種が高いエネルギーを保ったまま、より遠方まで到達しているのではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究では、プラズマジェットを生成するための誘電体に着目し、誘電体内外に形成されるコンデンサの静電容量の値がそれぞれ異なるガラス管およびアルミナ管を用いてプラズマジェットを生成した。また、発光分光法により、各プラズマジェットで生成される活性種の種類や量に違いが見られるかを調査した。その結果、以下のことがわかった。

- ・プラズマジェット全体の発光スペクトルより、静電容量の値が大きいアルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が、全体的な発光強度が強く、励起状態粒子の密度が高く（生成量が多く）なることがわかった。また、励起状態粒子の種類に違いは見られなかった。
- ・プラズマジェットの進展方向に対して、特に、 N_2^* (337.1 nm) および N_2^{+*} (391.5 nm) の発光強度の推移に違いが見られた。
- ・ガラス管に比べ、アルミナ管を用いて生成したプラズマジェットの方が、電界の時空間分布（または電子エネルギー）が大きくなることが示唆された。

今後は、活性種の生成機構の詳細を調査し、プラズマジェットの発光位置ごとの電子温度や電子密度、分子の回温温度や振動温度などを算出する予定である。また、実際の応用研究に用いることで、各プラズマジェットによって異なる効果が得られるか、更には、照射位置によってその効果に違いが見られるかなどを確認することが望まれる。

謝辞

本研究は、独立行政法人日本学術振興会（JSPS）特別研究員奨励費（25・115）の支援を受けて行ったものである。

参考文献

- 1) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧プラズマジェットによる石英ガラス表面の超親水化. 日本表面科学学会誌, **30** [3] (2009) 174-179

- 2) 小野亮: 放電で病気やけがを治すプラズマ医療の研究動向. 電気学会誌, **133** [5] (2013) 290-293
- 3) 北野勝久, 井川聡, 谷篤史, 大島朋子: プラズマジェットを用いた殺菌メカニズムの消毒応用－低pH法を用いた効果的殺菌技術の物理・化学・分子生物学－. 静電気学会誌, **37** [3] (2013) 112-116
- 4) N. Takamura, D. Wang, D. Seki, T. Namihira, K. Yano, H. Saitoh, and H. Akiyama: Protein transduction into eukaryotic cells using non-thermal plasma. *Int. J. Plasma Environmental Sci. Tech.*, **6** [1] (2012) 59-62
- 5) 筒井千尋, 平田孝道, 小町俊文, 岸本拓巳, 森晃, 秋谷昌宏, 山本俊昭, 田口亮: マイクロスボット大気圧プラズマ源による細胞および生体組織の活性化. 静電気学会誌, **35** [1] (2011) 20-24
- 6) 柴原大輝, 安田八郎, 藤井直斗, 栗田弘史, 高島和則, 水野彰: 小型アルゴンプラズマジェットによる殺菌効果の検証. 静電気学会誌, **34** [1] (2010) 2-7
- 7) W. C. Zhu, Q. Li, X. M. Zhu, and Y. K. Pu: Characteristics of atmospheric pressure plasma jets emerging into ambient air and helium. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** [20] (2009) 202002 (4pp)
- 8) B. L. Sands, B. N. Ganguly, and K. Tachibana: A streamer-like atmospheric pressure plasma jet. *Appl. Phys. Lett.*, **92** [15] (2008) 151503 (3pp)
- 9) M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finatu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann: High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33** [2] (2005) 310-311
- 10) R. Ono and T. Oda: Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **93** [10] (2003) pp. 5876-5882
- 11) P. Paris, M. Aints, F. Valk, T. Plank, A. Haljaste, K. V. Kozlov, and H.-E. Wagner: Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38** [21] (2005) 3894-3899
- 12) 朽久保文嘉: コロナ放電の発光分光計測. 静電気学会誌, **28** [5] (2004) 238-242
- 13) Z. Xiong, X. Lu, Y. Xian, Z. Jiang, and Y. Pan: On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses. *J. Appl. Phys.*, **108** [10] (2010) 103303 (4pp)
- 14) S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, R. Ichiki: Measurement of OH radicals in aqueous solution produced by atmospheric-pressure LF plasma jet. *Int. J. Plasma Environmental Sci. Tech.*, **6** [2] (2012) 166-171