

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9月10日(水) 13:30 ~ 17:00 | 会場 N323 (共通講義棟北)

■ [10p-N323-1~13] 8.1 プラズマ生成・診断

白井 直機(北大)

13:30 ~ 13:45

[10p-N323-1] ハイパワー密度エキシマランプを用いた裏面照射ナノ膜厚金薄膜光電陰極による気体放電

○大塩 亮太¹、船越 貴太郎¹、近藤 恵志郎¹、八田 章光¹ (1.高知工科大)

◆ 奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[10p-N323-2] 自発的に閉じ込められた光電子制御プラズマの特性評価

○内藤 陽大¹、渡辺 貴之²、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.田辺工業(株))

14:00 ~ 14:15

[10p-N323-3] 準大気圧He/O₂パルスバリア放電における酸素原子の時空間分布○中川 雄介¹、小林 真矢¹、朽久保 文嘉¹ (1.都立大院システムデザイン)

14:15 ~ 14:30

[10p-N323-4] 単一光子計数法によるパルスコロナ放電の時空間分解発光分光計測

○縄田 龍之介¹、朽久保 文嘉¹、中川 雄介¹ (1.都立大院システムデザイン)

14:30 ~ 14:45

[10p-N323-5] 乾燥空気中の誘電体バリア放電の数値解析における各種条件の考察

○朽久保 文嘉¹、野沢 拓登¹、中川 雄介¹ (1.都立大院システムデザイン)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[10p-N323-6] トムソン散乱およびラマン散乱を用いた空気中ストリーマ放電の電子密度・ガス温度の計測：印加電圧の影響

○(DC)睦 承源¹、富田 健太郎²、小野 亮¹ (1.東大工、2.北大工)

◆ 奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[10p-N323-7] 電界誘導二次高調波生成法(E-FISH)を用いた大気圧プラズマの高時間分解電界計測

○内海 亮¹、佐々木 渉太¹、高島 圭介¹、金子 俊郎¹ (1.東北大院工)

◆ 注目講演

15:30 ~ 15:45

[10p-N323-8] NO₃ラジカル計測に基づいた空気プラズマ反応モデルの構築○佐々木 渉太¹、川野 翔平¹、金子 俊郎¹ (1.東北大院工)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[10p-N323-9] 大気圧H₂O/Arプラズマと大気圧H₂/Arプラズマによるアンモニア生成レートの比較○(M2)山川 司¹、稲垣 慶修¹、佐々木 浩一¹ (1.北大工)

◆ 奨励賞エントリー

16:00 ~ 16:15

[10p-N323-10] 高気圧低温ヘリウムプラズマの低濃度不純物制御と分光計測を用いた反応機構解析

○岸本 航一¹、江利口 浩二¹、占部 継一郎¹ (1.京大院工)

◆奨励賞エントリー

16:15 ~ 16:30

[10p-N323-11] 石英被覆内部電極型大気圧プラズマジェット由来の短寿命活性酸素種の周波数依存性

○(M2)佐藤 夏美¹、白藤 立¹、呉 準席¹、章光 八田² (1.大阪公立大工、2.高知工科大)

16:30 ~ 16:45

[10p-N323-12] 質量分析法による大気圧プラズマジェットで生成するイオンの反応過程の解析

○(B)道倉 心音¹、長門 研吉¹、栗田 弘史² (1.高知高専、2.豊橋技科大)

◆奨励賞エントリー

16:45 ~ 17:00

[10p-N323-13] 新規大気圧用プラズマインジケータの開発

○横森 友哉¹、玉木 万美子¹、加納 匠馬¹、大城 盛作¹、采山 和弘¹ (1.(株)サクラクレパス)

ハイパワー密度エキシマランプを用いた 裏面照射ナノ膜厚金薄膜光電陰極による気体放電

Gas Discharge by Back-illuminated Nano-thickness Au Film Photoelectric Cathode Using a High-power Density Excimer Lamp

高知工科大 ○(M2) 大塩 亮太, (M1) 船越 貫太郎, (B) 近藤 恵志郎, 八田 章光

Kochi Univ. Technol., ○Ryota Oshio, Kantaro Funakoshi, Keishiro Kondo, Akimitsu Hatta

E-mail: 285028g@gs.kochi-tech.ac.jp

石英ガラス上のナノ膜厚金薄膜に裏面（ガラス側）からキセノンエキシマランプの深紫外光を照射して光電子を励起する光電陰極を用いて、ヘリウムなど特別な放電ガスを用いることなく、安定な直流放電で大気圧でのプラズマ生成が可能である[1]。光電子励起放電は、グロー放電と異なる放電機構により電子温度の高いプラズマが期待されるが、電子密度は放電電流密度に依存する。放電電流は光電子放出に支配され、従来用いてきた波長 172nm 照射パワー密度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ の Xe エキシマランプ（オーク製作所, OEL-172-040FSS）では、光電子電流密度が $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下で、低圧 (75Pa) 水素中での放電電流密度は $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度、電子密度は $10^8/\text{cm}^3$ 以下と見積もられる。本研究はハイパワー密度の Xe エキシマランプ（エム・ディ・コム, MEUTH2-1-150-WC）、ランプ管面での最大照度 $350\text{mW}/\text{cm}^2$ を用いて光電子放出電流密度を劇的に増加し、グロー放電では得られない高い電子温度かつ十分な電子密度のプラズマ生成を目的とする。

図 1 のように $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 2\text{mm}$ の石英ガラスの中央部 $20\text{mm}\phi$ に DC マグネトロンスパッタ法で膜厚約 15nm の金を成膜して光電陰極面とし、周辺部は約 150nm の電極領域を成膜した。光電陰極面を真空側として 10^{-4}Pa 以下まで真空排気し、光電陰極面から 1.5cm の距離に接地電位の対向電極（SUS 板, $14\text{mm}\phi$ ）を配置する。大気側は窒素置換雰囲気中でハイパワーエキシマランプの管面から石英ガラスまで距離を 7mm とし、光電陰極裏面からエキシマ光を照射した。

図 2 は従来のエキシマランプとハイパワーエキシマランプによる、光電陰極の印加電圧と電流の関係を示す。光電子電流は $7\mu\text{A}$ から $70\mu\text{A}$ と約 10 倍に増加した。講演では放電の電流、電圧特性を報告する。

参考文献[1] Sukma Wahyu Fitriani et al.: APEX 15 (2022) 116001.

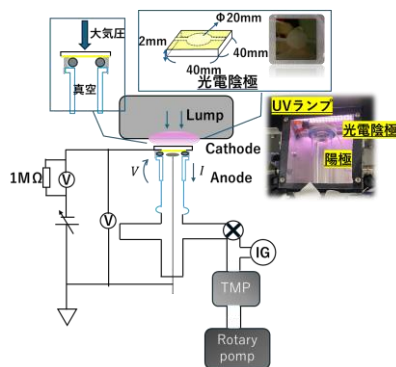


図 1 実験装置図

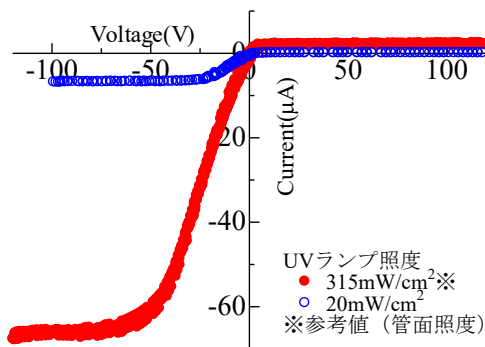


図 2 I-V 特性

自発的に閉じ込められた光電子制御プラズマの特性評価

Characteristics of Spontaneously Confined Photoemission-assisted Plasma

有明高専¹, 田辺工業(株)² ○(B4)内藤 陽大¹, 渡辺 貴之², 鷹林 将^{1*}

NIT, Ariake College¹, Tanabe Engineering², ○(B4)Haruhiro Naito¹, Takayuki Watanabe²,

Susumu Takabayashi¹

E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

放電プラズマはプラズマボールに見られるように位置を定めるのが困難であり、その境界も漠然としている。したがって、指定した電圧(熱力学的因子)と電流密度(速度論的因子)でチャンバー中の決まった場所に再現性良くプラズマを生成させることは、一般に困難である。我々は真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV)を用いた光電子制御プラズマ(photoemission-assisted plasma, PAP)と呼んでいる放電プラズマ生成法を開発している[1]。PAPは図1に示すように、VUV光を照射された基板から光電効果により空間中へ放出された多量の光電子を初期電子として用いて放電を開始する。VUV光を照射された領域とそれ以外では初期電子数が桁違いに異なるので、PAPは前者の領域においてのみ選択的に生成される。

さらに我々は、Ar 雰囲気中電源電圧(図1中 V_1) 300 V の一定電圧下において、石英カバーで直径(ϕ)16 mm に面積規制した n -Si(100)陰極上に生成させた PAP の圧力依存性を調べたところ、図2に示すように、自発的に規制面積よりも狭く閉じ込められる現象を見出した[2, 3]。これを、「閉じ込められた光電子制御プラズマ(spontaneously confined photoemission-assisted plasma, SCPAP)」と呼ぶ。

図3に、同時に測定した Ar 発光スペクトルにおける 811 nm と 750 nm の強度比(I_{811}/I_{750})の圧力依存性を示す。この強度比は、プラズマ電子密度に関係している[4]。閉じ込めと同時に電流密度が著しく上昇することに対応して、電子密度の向上が示唆される。圧力を増加していくと電子密度は下がっていくものの、約 10 kPa まで SCAP は維持された。

謝辞: プラズマ発光分光は、高知工科大学 八田 章光教授の指導を受けた。VUV 光照射領域規制のための石英カバーのデザインは、(株)旭製作所の協力の下に行われた。

参考文献: [1] T. Takami, et al., e-J. Surf.

Sci. Nanotech. 7, 882 (2009); [2] 鷹林

他, 特開 2025-035450 (2023).; [3] R.

Tsukazaki et al., J. Vac. Sci. Technol. B

42, 034201 (2024); [4] T. Czerwicz, D.

B. Graves, J. Phys. D 37, 2827 (2004).

図3. 図2測定時の Ar 発光スペクトルにおける 811 nm と 750 nm の強度比(I_{811}/I_{750})の圧力依存性。

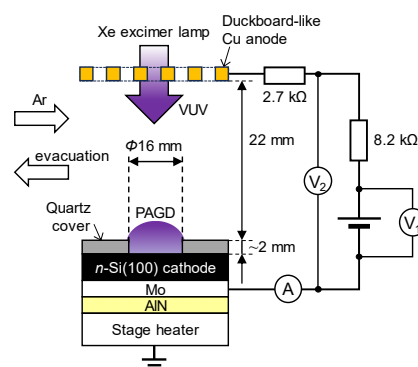


図1. 光電子制御プラズマ装置の模式図。

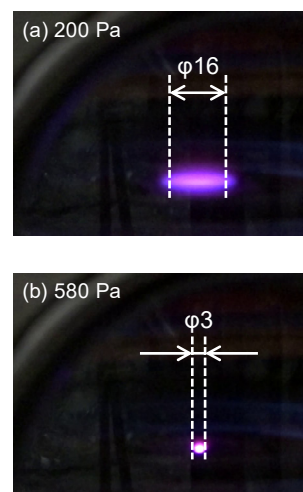
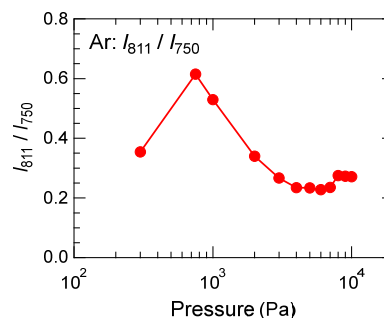


図2. 光電子プラズマの閉じ込め現象: (a) 200 Pa (閉じ込め前)、(b) 580 Pa (閉じ込め直後)。



準大気圧 He/O₂ パルスバリア放電における酸素原子の時空間分布

Spatio-temporal Distribution of Atomic Oxygen in Pulsed Barrier Discharge in

Sub-atmospheric Pressure He/O₂ mixture

都立大院システムデザイン

○中川 雄介, 小林 真矢, 朽久保 文嘉

Tokyo Metropolitan Univ.

○Yusuke Nakagawa, Masaya Kobayashi, Fumiyoichi Tochikubo

E-mail: yu-nkgw@tmu.ac.jp

1. はじめに

大気圧プラズマを用いた酸化反応は表面処理や環境浄化など広い分野での応用が期待されている一方、ラジカルの寿命が短く、処理範囲が限定的という欠点がある。大気圧プラズマの多様な適用対象を維持しつつ、ラジカルを長寿命化して処理範囲を拡大するうえで、大気圧からわずかに減圧した数十 kPa の準大気圧プラズマは有用と考えられる⁽¹⁾。我々はこれまでに、準大気圧下の O₂ 放電で O 原子の寿命が大気圧に比べて延長されるとともに、O 原子生成量も増大することを報告した⁽²⁾。また、原料ガスに希ガスを混合することで、O 原子寿命の更なる延長と、電子エネルギー増大による生成効率向上の可能性がある。本研究では、準大気圧 He/O₂ 放電における O 原子の挙動を二光子励起レーザー誘起蛍光法(TALIF)^(3,4)により観測した。

2. 実験方法

本実験では、150×150×200 mm³ のリアクターに He(50%)/O₂ 混合ガスを 2 L/min で流通し、リアクター内に設置した針対球電極にパルス幅 300 ns のパルス高電圧を 10 pps で印加してプラズマを生成した。圧力はリアクター後段のバルブと減圧ポンプで調整した。高圧電極は SUS 針、接地電極は厚さ 0.4 mm、外径 20 mm のホウケイ酸ガラス半球で覆った SUS 球とし、ギャップ長は 3.0 mm とした。TALIF 測定では、波長 226 nm のパルスレーザーで O 原子を励起し、845 nm の蛍光を光電子増倍管または ICCD カメラで観測した。O 原子絶対密度は Xe の TALIF で校正した⁽³⁾。各圧力において放電エネルギーは 5 mJ 程度に調整した。

3. 結果と考察

圧力 70 kPa の純酸素および He(50%)/O₂ について、放電後 3 μs における O 原子密度の 2 次元分布を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、He を混合した場合に陽極近傍の O 原子密度が増大する一方、陰極近傍の O 原子密度は減少することが分かる。このことから、He/O₂ 放電の陽極近傍において、He 混合による O₂ 減少の効果よりも、電子エネルギー増大による O₂ 解離レート向上の効果の方が O 原子生成に及ぼす影響が大きいと考えられる。陰極近傍において純酸素放電の方が O 原子が高密度となる要因は現時点で不明だが、解離レートと O₂ 密度のバランスによるもの、放電形状や沿面放電によるもの、等の可能性が考えられる。

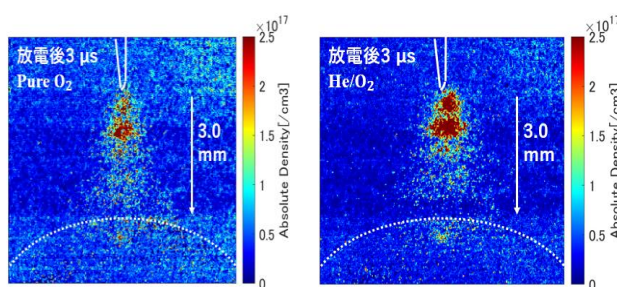


Fig. 1. Spatial distribution of O atom at 70 kPa.

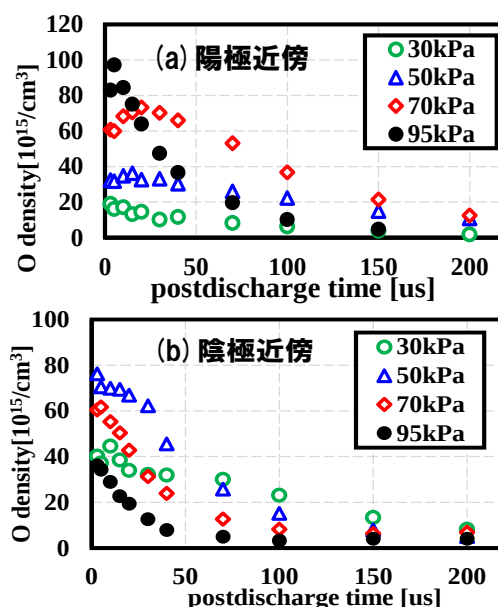


Fig. 2. Temporal profiles of O atom at different pressure.

各電極から 0.05 mm の位置における O 原子量(水平方向 5 × 6.25 mm² の平均値)の時間変化を Fig. 2 に示す。陽極近傍では 50, 70 kPa において放電後 20 μs 程度までの間に O 原子が増加している。また、30 kPa, 50 kPa の陰極近傍においても、放電後 30-70 μs 程度まで O 原子減衰が緩やかな時間帯が見られる。この結果は、He/O₂ 混合ガスの放電において、電子衝突解離による O 原子生成だけではなく、イオンや準安定粒子等による遅い反応で O 原子生成が起こる可能性を示している。

文 献

- (1) Y. Nakagawa et al. J. Appl. Phys. **131**, 113304 (2022)
- (2) 中川雄介 他, R3 年度電気学会 A 部門大会, 2-B-a2-1 (2021)
- (3) A V Klochko, et al. Plasma Sources Sci Technol, **24**, 025010 (2015)
- (4) Y Nakagawa, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., **53**, 135201 (2020)

単一光子計数法によるパルスコロナ放電の時空間分解発光分光計測

Spatiotemporally Resolved Optical Emission Spectroscopy of Pulsed Corona Discharge Using Single Photon Counting

都立大院システムデザイン¹ [○](M1) 縄田 龍之介, 中川 雄介, 朽久保 文嘉

Tokyo Metropolitan Univ.¹, [○]Ryunosuke Nawata, Yusuke Nakagawa, Fumiyoshi Tochikubo

E-mail: nawata-ryunosuke@ed.tmu.ac.jp

非平衡プラズマは高エネルギーの電子が周囲の中性分子を励起・解離することでラジカルを生成する。ラジカルは反応性が高いため汚染物質の除去や医療分野など様々な分野で応用されている。ラジカルは電子衝突によって生成されるので、換算電界、電子温度や電子密度は極めて重要であり、これらプラズマパラメータを定量的に求める必要がある。

空気中のストリーマ放電の換算電界は窒素分子の Second Positive System (SPS) と First Negative System (FNS) の発光強度比から推定される[1,2]。そのため、本研究では、波長 337.1 nm の SPS と波長 391.4 nm の FNS を計測した。発光の時空間分布を計測する際、時間分解能に加え、発光の弱い領域や時間帯での光の検出が課題となるため、時間相関単一光子計数法 (Time-correlated single-photon counting: TC-SPC) による放電発光システムで計測した。TC-SPC では、電流パルスを開始信号(基準信号)、光電子増倍管からの出力(放電発光)をストップ信号として時間波高変換器に入力し、その出力をマルチチャンネルアナライザで波高分析することで放電発光の時間分解計測を行った。

本実験は SUS 製リアクター内にギャップ長 4.0 mm 及び 7.0 mm で針電極 (SUS, 外径 0.5 mm) と球電極 (SUS, 直径 15 mm) を配置し、針電極には 10.0 MΩ の抵抗を介して正極性直流電圧を印加、球電極を接地とすることで針対球電極間に正極性ストリーマコロナ放電を発生させた。

Fig. 1 に SPS、Fig. 2 に FNS の時空間分布を示す。1 次ストリーマが針電極から球電極に向かって伸びていく様子が SPS と FNS の発光からわかる。1 次ストリーマが球電極に達すると同時に 2 次ストリーマが針電極から発生するが、2 次スト

リーマの発光は SPS では確認できるが、FNS では確認できない。これは SPS と FNS の発光に必要なエネルギーが違い 1 次ストリーマと 2 次ストリーマでは電界強度が違うからであると考えられる。

本研究は JSPS 科研費 JP24K07005 の助成を受けて行った。

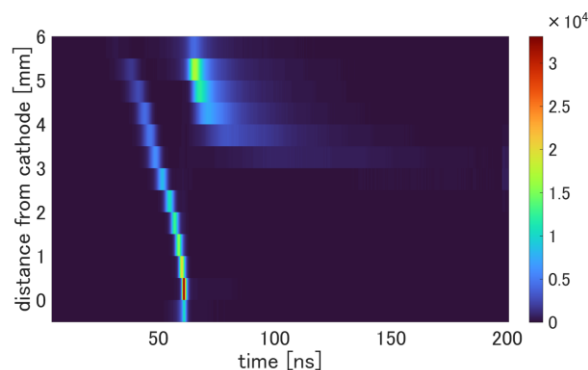


Fig.1 SPS spatiotemporal distribution (applied voltage:7.40 kV)

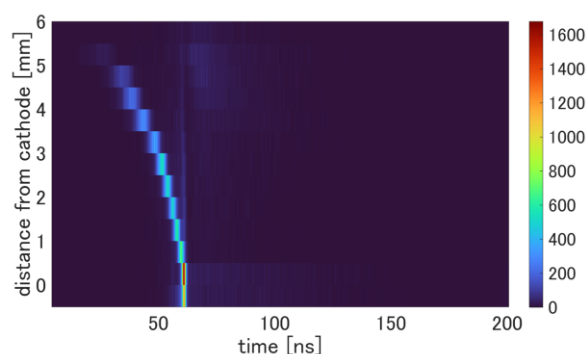


Fig.2 FNS spatiotemporal distribution (applied voltage:7.40 kV)

参考文献

- [1] P. Paris et al, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 3894 (2005)
- [2] T. Hoder et al, Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 025017 (2016)

乾燥空気中の誘電体バリア放電の数値解析における各種条件の考察

Numerical Investigation of Dielectric Barrier Discharge Characteristics under Various Conditions in Dry Air

都立大院システムデザイン ○ 朽久保 文嘉、野沢 拓登、中川 雄介

Tokyo Metropolitan Univ., ○ Fumiyoshi Tochikubo, Takuto Nozawa, Yusuke Nakagawa

E-mail: tochi@tmu.ac.jp

誘電体バリア放電 (以降、DBD と記述) は最も汎用性の高い非平衡大気圧プラズマの形態であり、オゾナイザを始めとする環境・エネルギー分野での応用、表面処理等の材料分野、また、最近では医療・農業応用のプラズマ源として広く利用されている。我々は、DBD により生成される活性種を含む化学種の定量的把握とその制御を目的として、DBD の数値解析に取り組んでいる。具体的には、プラズマ活性種の種子への照射を意識したデバイスとして、両電極に誘電体層を有する電極間距離 1 mm の平行平板電極間に発生するフィラメント状の放電の解析を行っている。DBD 内のフィラメント状放電の 2 次元解析は以前より行われている [1]。また、DBD の数値解析は希ガス中も含めると数多く行われているが、大気圧空気あるいはそれに類するガス中で両電極に誘電体層を有する平行平板電極間の解析はそれほど多くない。

前回、我々は、乾燥空気中の DBD におけるフィラメント状放電形成過程、及び、これに伴う一次活性種の数値解析を行った。この中で、種電子を起点とした陽極への電離増殖、及び、Meek の条件に従う陰極向きストリーマの形成・進展の過程などを再現した [2]。しかし、ストリーマが陰極に近接するに従い、ストリーマヘッド部の電界が極めて大きくなり、これに伴って電離係数も大きくなるために過剰に電離が起こり、プラズマ密度が想定以上に高くなる状況に直面した。また、ストリーマ進展に伴う陰極前面での高い電子密度に起因し、陰極側誘電体が電子の拡散によって瞬時に負に帯電するために、DBD で期待されるギャップ電圧の低下が起こりにくくなった。前者は放電開始 (特に最初のブレイクダウンではなく準定常状態でのフィラメント放電形成) のための初期条件をどのように設定すべきかという問題であり、また、後者は 2 次電子放出や蓄積電荷の再放出を含めた境界条件をどのように設定すべきかという問題として捉えられる。そこで、今回は、特に初期条件 (初期電子の配置と印加電圧)、及び、誘電体における境界条件について検討を行った。初期電子数を増やすと絶縁破壊に必要な電圧は低下し、結果として陰極前面の過度な電離が一定レベル抑制された。詳細な結果の比較については当日に報告する。

なお、本研究は科研費 (24H02249) の支援を得て進めている。

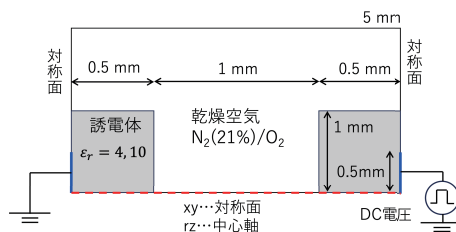


図 1: 誘電体バリア放電のモデル図

参考文献

- [1] D. Braun *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 166 (1992)
- [2] 朽久保、中川、第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-K303-3 (2025)

トムソン散乱およびラマン散乱を用いた空气中ストリーマ放電の 電子密度・ガス温度の計測：印加電圧の影響

Electron density and gas temperature measurements in air streamer discharge using

Thomson and Raman scattering: effect of applied voltage

東大工¹, 北大工² ◯(D)睦 承源¹, 富田 健太郎², 小野 亮¹

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

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

ストリーマ放電は、大気圧非平衡プラズマの代表的な例として、古くから多くの基礎研究および応用研究が行われてきた。たとえば、スパークやアークなどガス絶縁破壊の初期放電として、高電圧機器における信頼性確保に重要な役割を果たしている。一方で、生成される活性種の高い反応性を活かして多様な産業技術への応用も進められており、電圧パルスや電極構成により放電特性を自在に制御できる点も大きな利点である。しかしながら、ストリーマ放電は時間変化が非常に速く、かつ一般的に枝分かれしたフィラメント状で形成されることから、高精度な計測に必要な時空間的再現性の確保が技術的に困難であるとされてきた。本研究グループではこの課題に対し、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、極めて良好な時空間再現性で安定に生成することに成功し、レーザートムソン散乱（LTS）を含む様々なレーザー計測を高精度に実現した^{1,2)}。

本研究では、この放電装置および LTS 法を用いて、空气中ストリーマ放電の電子密度、電子エネルギー分布関数 (EEDF)、ガス温度に対する印加電圧の影響を調べた。計測システムの概略図を Fig. 1 に示す。ギャップ長 13 mm の針-平板電極構成において、中心ストリーマの枝分かれを抑制するため、周囲にダミー針電極を配置し、正極性パルスを印加した。532 nm の Nd:YAG レーザーを用いて LTS 計測を行い、ストリーマ内の電子密度および EEDF の時間変化を計測した。また、同時に観測される回転ラマン散乱信号からガス温度の時間変化も調べた。

計測結果、印加電圧の増加に伴い、放電電流、放電エネルギー、発光強度、さらに二次ストリーマの半径および長さがいずれも増加する傾向が確認された。特に約 38 kV では、二次ストリーマが放電ギャップ全体を覆い、それ以上の電圧ではスパーク放電が発生し始めた。また、LTS 強度 ($\propto$ 電子密度) およびガス温度も印加電圧の増加に伴い上昇する傾向を示した。なお、放電パルス中に観測された高速なガス加熱の主要因としては、酸素原子および窒素分子の励起種に対するクエンチング反応、あるいは酸素分子の解離反応に伴う発熱が挙げられる³⁾。

1) Ono R and Komuro A, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 035202 (2020)

2) Tomita K et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 08LT01 (2020)

3) Komuro A and Ono R, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 155202 (2014)

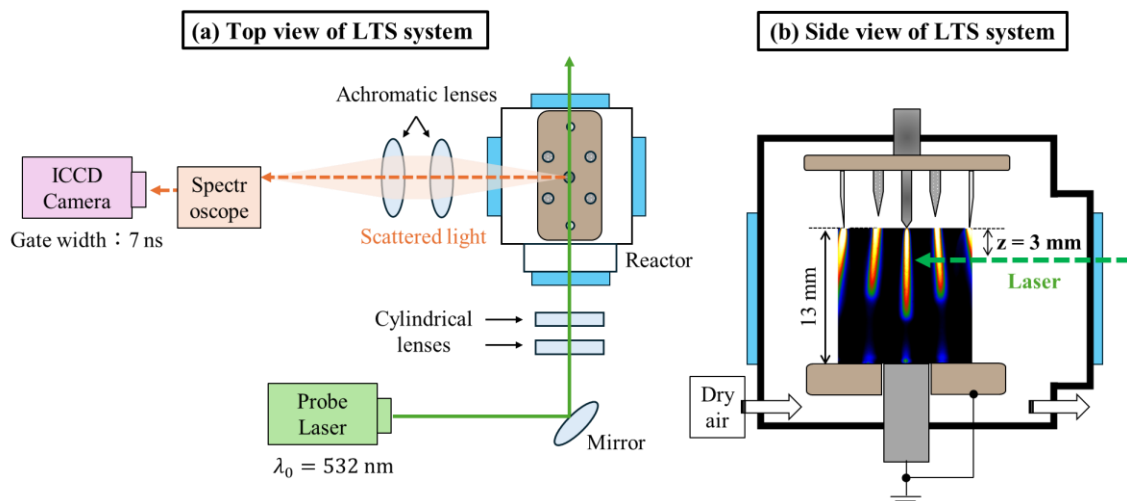


Fig. 1. LTS measurement system by (a) top view, (b) side view.

電界誘導二次高調波生成法 (E-FISH) を用いた 大気圧プラズマの高時間分解電界計測

High Time-Resolved Electric Field Measurement in Atmospheric Pressure Plasma Using Electric-Field Induced Second Harmonic Generation (E-FISH)

東北大院工 °内海 亮, 佐々木 渉太, 高島 圭介, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ. ° Ryo Utsumi, Shota Sasaki, Keisuke Takashima, Toshiro Kaneko

E-mail: utsumi.ryo.s8@dc.tohoku.ac.jp

非平衡大気圧プラズマ, なかでも液体との界面を有するプラズマは, 医療や農業などの生命科学の分野での応用が期待されている[1]. しかし, 界面層においては界面電荷・界面形状・化学反応が複雑に相互作用しており, その詳細なメカニズムは未解明である. 特に, 生成活性種の組成・密度や, 界面電荷に関連する電界は, 活性種制御のために必要不可欠である. E-FISH(Electric-field induced second harmonic generation)は数少ない大気圧環境下に適した電界計測法の一つであり[2], 我々の研究グループはこの手法を用いて大気圧プラズマの高時間分解電界計測を行った.

Figure 1 に E-FISH の実験装置図を示す. 波長 1064 nm のレーザー(パルス幅 30 ps)が, ガスセル内の電極間で集光され, 電界強度の二乗に比例する二次高調波を生成する. 二次高調波はダイクロイックミラーとプリズムを用いて基本波から分離され, PMT(Photomultiplier tube)で検出される.

本研究では, 大気圧環境下において, ガスセル内にHe + 5% N₂を封入し, 針-針形状の電極に500Hz ナノ秒パルス電圧を印加して放電させた. 針電極中心軸の鉛直上方向を z 軸とし, $z = \pm 0.9$ mm がそれぞれ針先端となるように配置した. E-FISH 測定は $z = -0.8, -0.6, \dots, 0.8$ mm の各点で行った. Figure 2 にプラズマ中の電界計測の結果($z = -0.8$ mm)を示す. 赤のプロットは, E-FISH で測定した電界強度(時間間隔 0.2 ns)であり, 黒の実線は, 高電圧プローブで測定した電圧波形から算出した電界強度である. E-FISH による電界強度は, 黒の実線を大きく上回った後, 急激に減少している. これは電離フロントの接近による電界強度の増大と, フロント通過後の電界遮蔽を捉えたものであると考えられる. 本講演では, 詳細な測定方法と, ICCD で観察したプラズマ発光の時空間発展についても併せて議論する.

[1] T. Kaneko, K. Takashima, and S. Sasaki, Plasma Chem. Plasma Process. **44**, 1165 (2024).

[2] B.M. Goldberg, T.L. Chng, A. Dogariu, and R.B. Miles, Appl. Phys. Lett. **112**, 064102 (2018).

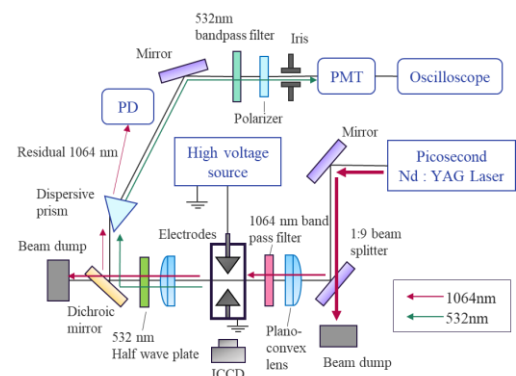


Figure 1. Schematic of the E-FISH setup.

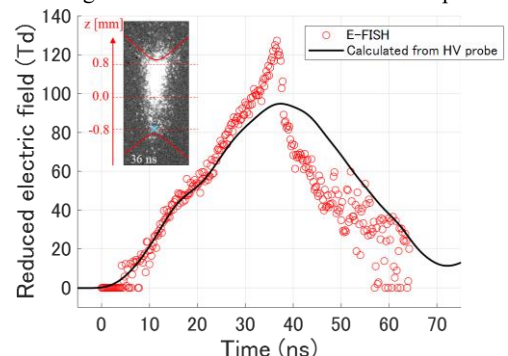


Figure 2. Result of time-resolved electric field measurement in plasma ($z = -0.8$ mm) and plasma emission observed with ICCD.

NO₃ ラジカル計測に基づいた空気プラズマ反応モデルの構築

Validation of Chemical Kinetic Model Based on Measurement of NO₃ radical in Air Plasma Activated Gas

東北大院工 °佐々木 渉太, 川野 翔平, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

°Shota Sasaki, Shohei Kawano, and Toshiro Kaneko¹

E-mail: s.sasaki@tohoku.ac.jp

空気プラズマは、無尽蔵な資源である空気から、所望の水素・窒素・酸素から成る活性種 $H_xN_yO_z$ を電氣的にその場合成することが可能であり、医療・農業・環境分野等における幅広い応用が期待されている。しかしながら、空気プラズマ中の $H_xN_yO_z$ 組成制御には未だ大きな課題があり、高密度に、もしくは選択的に合成できる活性種は限られている。特に、オゾン (O₃) や一酸化窒素 (NO)・二酸化窒素 (NO₂) の選択合成は比較的容易であったが、それ以外の活性種の制御合成についての報告はほとんどない。これまで我々は、フーリエ変換赤外線分光法 (FT-IR) による化学種の同時定量計測と空気プラズマ（特にアフターグロー領域）の反応モデルの構築により反応場の理解を深め、2020 年には五酸化二窒素 (N₂O₅) の選択合成に成功してきた [1]。

一方で、化学種の実測結果と反応モデルにはわずかな乖離が見られており、反応モデルには改善の余地が残っていた。三酸化窒素 (NO₃) ラジカルは、低濃度に維持されながらも、反応セットによって大きく変動する活性種であり、この実測は信頼性の高い反応モデルの構築に向けて非常に重要である。また、 $H_xN_yO_z$ の中でも、極めて高い反応性を有しており、応用潜在性も非常に高い。そこで、今回 NO₃ ラジカルの実測と高精度反応モデルの構築を試みた。

概して NO₃ ラジカルは、ppm を下回る低濃度に維持されることが多いため、これを計測するために、高感度な光学計測法である広帯域キャビティ増強吸収分光法 (BB-CEAS) を採用した。NO₃ ラジカルは 660 nm 付近に高い吸収断面積を有しており、このピークを捉えるようにキャビティ透過光を形成した。また、数 10 nm 程度にわたる広帯域でスペクトルを得ることで、 $H_xN_yO_z$ の分離計測を可能となる。典型的な空気プラズマ活性ガスの CEAS 吸収スペクトルを図 1 に示す。特徴的な NO₃ ラジカル由来の吸収ピークを捉えることに成功した。様々な条件で得た NO₃ ラジカルの数密度と FT-IR で同時定量した N₂O₅, NO₂, O₃ の数密度を指標に、反応モデルの改良を重ね、これらを説明可能な高信頼性の反応モデル構築に至った。講演では、CEAS 測定系や、温度変化やガスセル滞在時間等を考慮した 0 次元反応モデルの詳細についても報告する。

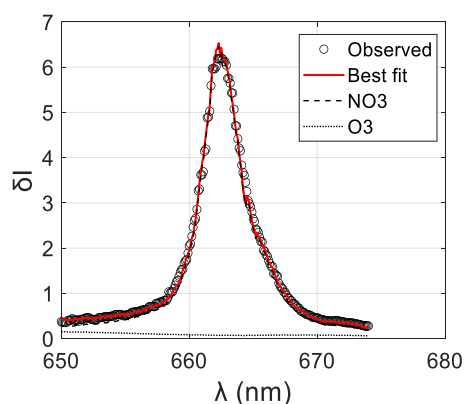


図 1: 空気プラズマ活性ガスの吸収スペクトルと各化学種の成分スペクトル。

[1] S. Sasaki, K. Takashima, and T. Kaneko, Ind. Eng. Chem. Res. **60** (2021) 798.

大気圧 H₂O/Ar プラズマと大気圧 H₂/Ar プラズマによる アンモニア生成レートの比較

Comparison of ammonia production rates

using atmospheric-pressure H₂O/Ar and H₂/Ar plasmas

北大工 °(M2) 山川 司, 稲垣 慶修, 佐々木 浩一

Hokkaido Univ. , °Tsukasa Yamakawa, Yoshinobu Inagaki, and Koichi Sasaki

E-mail: yamakawa.tsukasa.x6@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】

現在エネルギーキャリアとして注目されているアンモニアは、ハーバー・ボッシュ法によって製造されている。しかし、原料として用いられる水素は生成過程で二酸化炭素が排出される問題がある。電気分解により生成されたグリーン水素を用いれば、二酸化炭素排出の問題は解決するがコストが非常に高くなる。

そこで本研究では、大気圧非平衡プラズマを用いて水と窒素からアンモニアを合成するアプローチを検討する。これまでの研究により、H₂O/Ar プラズマの放電部から 1.5cm 離れた位置で、アンモニアの合成に正の効果を持つ H の密度が負の効果を持つ OH の密度より 7 倍高いことがわかっている。今回は、H₂O/Ar プラズマおよび H₂/Ar プラズマに大気圧 N₂ プラズマを併用した場合のアンモニアの生成レートの比較について報告する。また、アンモニア生成時における H₂O/N₂ プラズマと H₂/N₂ プラズマの水素原子密度についても比較した。

【実験方法】

内径 4mm の石英管の軸中心に位置するタングステン棒に高圧パルス電源を接続し、石英管の外側に円筒電極をおいてそれを接地し、それらを放電電極として大気圧プラズマを生成した。このプラズマ源を 2 台準備し、一方を H₂O/Ar (Ar: 2.8 slm, H₂O: 34 sccm) または H₂/Ar (Ar: 1.4 slm, H₂: 100ccm~200ccm) で動作させ、他方を N₂ (2.0slm) で動作させた。これらのプラズマの空間アフターグロー部がほぼ交差する位置に触媒(Ru/Al₂O₃)を設置し、アンモニアを生成した。アンモニア密度を深紫外吸収分光によりその場測定し、生成レートを求めた。また、反応空間における H 原子密度を 2 光子吸収レーザー誘起蛍光法により測定した。

【実験結果と考察】

図 1 は、水素源に H₂/Ar プラズマを用い、H₂ の流量を 150ccm とした場合のアンモニアの吸光スペクトルを示している。このスペクトルか

ら、アンモニアの密度は $8.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、生成レートは $4.5 \times 10^{16} / \text{s}$ であることが分かった。同様に、H₂O/Ar プラズマにおける H₂O の流量を 34ccm とした場合のアンモニアの吸光スペクトルから、アンモニアの密度は $5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であり、生成レートは $4.5 \times 10^{15} / \text{s}$ であることが分かった。

次に、アンモニアが生成されている反応空間における H 原子密度を測定したところ、H₂O/Ar プラズマにおける水素原子密度は H₂/Ar プラズマにおける水素原子密度の 1/30 以下であることが分かった。また、H₂O/Ar プラズマの H 原子密度は、H₂O/Ar プラズマの空間アフターグロー部より N₂ プラズマの空間アフターグロー部の方が 2 倍程度高かった。これらの結果から、H₂O/Ar プラズマの放電部における H 原子の生成は H₂/Ar プラズマのそれと比較して非常に弱く、現状におけるアンモニアの生成レートの違いは H 原子密度の違いに帰着できる。H₂O/Ar プラズマの H 原子密度が低い理由の一つは、H₂O/Ar プラズマと N₂ プラズマの各タングステン電極間での放電を避けるために放電電圧を高くできないことであり、今後はプラズマ源を改良して H₂O/Ar プラズマの H 原子密度を増加させることを試みる。

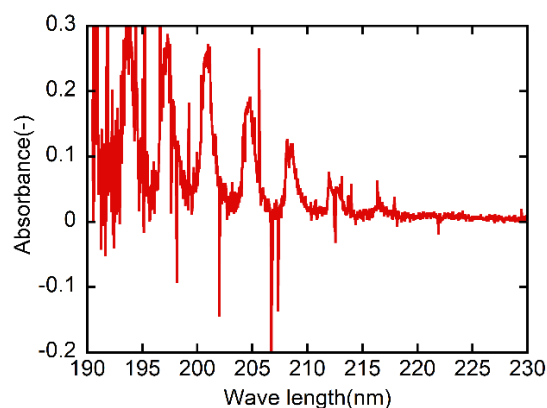


Fig.1 Absorption spectrum of ammonia.

高気圧低温ヘリウムプラズマの低濃度不純物制御と 分光計測を用いた反応機構解析

Spectroscopic Study of Reaction Systems in High-Pressure Low-Temperature Helium Plasma with a Small Fraction of Air Impurity

京大院工, °岸本 航一, 江利口 浩二, 占部 継一郎

Kyoto Univ., °Koichi Kishimoto, Koji Eriguchi, and Keiichiro Urabe

E-mail: kishimoto.koichi.23x@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】 高気圧低温プラズマでは原子分子同士の衝突頻度が高く, 低濃度 (ppm オーダー) の不純物気体が系の反応機構に大きな影響を及ぼすことが知られている. この低濃度不純物の影響に関する研究は数値計算を中心に進められてきた[1,2]. 我々は, 不純物濃度を ppm オーダーで制御可能な系を構築し, プラズマ中の反応機構に関する実験的理解を深めることを目指した研究を行っている. 本研究では, He ガスに合成空気を不純物として導入し, He 準安定励起原子 (He^m) 密度と発光の挙動を計測した. 不純物濃度が数百 ppm 以下の場合に着目し, He^m を起点とした反応機構について考察を行った.

【実験】 本研究で構築した実験装置を Fig. 1 に示す. ガラス管内に He ガス (10 kPa) を封入し, 誘電体バリア放電を行った. ガラス管に接続したオリフィス (リークレート: $5.21 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3/\text{s}$) を通じて合成空気 ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$) を一定流量で導入し, He 中の合成空気濃度を制御した. 放電時の電圧, 電流, レーザ吸収分光 ($2^3\text{S}-2^3\text{P}$, 1083 nm) により得られた He^m 吸光度, および He ($3^3\text{S}-2^3\text{P}$, 707 nm), N_2 (C-B, 337 nm), N_2^+ (B-X, 391 nm) の発光の時間変化を Fig. 2 に示す. アフターグロー領域における He^m 吸光度の減衰時間から He^m クエンチ周波数 f を求めた. また, 時間平均 OES によって得た発光スペクトルから N_2 と N_2^+ の発光強度比 $R_{337/391}$ を求めた.

【結果・考察】 Fig. 3(a) に He^m クエンチ周波数 f の合成空気濃度依存性を示す. 濃度増加に伴う f の増加は, アフターグロー中の He^m と N_2 , O_2 間の衝突頻度増加を示している. f の傾きは He^m と合成空気の反応速度定数 k ($= 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$) を表しており, 報告例 ($0.8\text{--}1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$) の範囲に収まっている[3,4]. 次に, Fig. 3(b) に $R_{337/391}$ の合成空気濃度依存性を示す. 300 ppm 以上では, 濃度減少に伴い先行研究[5]と同様に $R_{337/391}$ が減少していくが, 300 ppm 以下の低濃度領域では増加に転じることが分かった. これは, 濃度が減少するにつれて, He^m が He との衝突により He_2 を形成する割合が増加し, その結果 N_2 のペニングイオン化により生成される N_2^+ の励起準位の割合が変化することを示唆している.

【おわりに】 He ガス中の不純物濃度を制御可能な放電実験系を構築し, 低濃度不純物領域において He^m と合成空気間の反応に He_2 を介した反応機構が存在していることを示した. 本研究で構築した実験系と計測結果は高気圧低温プラズマの高精度反応制御の実現に貢献するものであると考えられる.

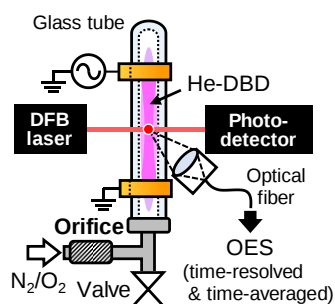


Fig. 1 Schematic diagram of the experiment setup.

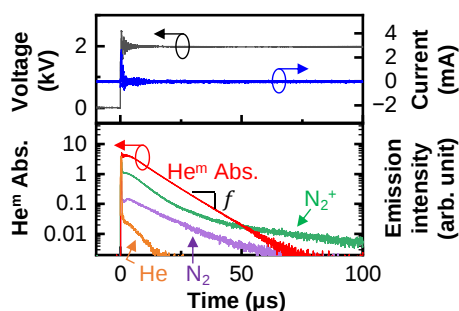


Fig. 2 Time evolution of voltage, current, He^m absorbance, and emission intensities (He, N_2 , N_2^+) measured at 37 ppm of air.

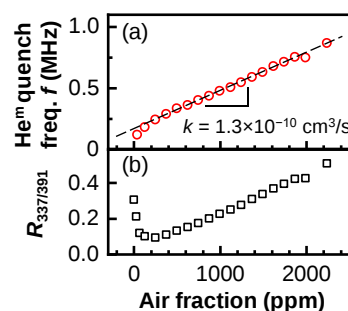


Fig. 3 (a) He^m quench frequency f and (b) $R_{337/391}$ as a function of air fraction.

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 (24H02247, 19K21864) の助成を受けて遂行したものです.

参考文献 [1] T. Martens *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 041504 (2008). [2] T. Murakami *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 015003 (2013). [3] J. M. Pouvesle *et al.*, J. Chem. Phys. **88**, 3061 (1988). [4] W. Lindinger *et al.*, J. Chem. Phys. **61**, 2890 (1974). [5] 岸本ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A32-6 (2024).

石英被覆内部電極型大気圧プラズマジェット由来の短寿命活性酸素種の周波数依存性

Frequency dependence of short-lived reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure plasma jet with the quartz-coated internal electrode

大阪公大工¹, 高知工科大² ○(M2) 佐藤 夏美¹, 白藤 立¹, 呉 準席¹, 八田 章光²

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ.¹, Kochi Univ. Technol.²,

○Natsumi Sato¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹, and Akimitsu Hatta²

E-mail: sk24427y@st.omu.ac.jp

大気圧プラズマジェット(APPJ)は、大気との相互作用により反応性が非常に高い短寿命の活性酸素窒素種(RONS, reactive oxygen and nitrogen species)を吹き付けることができるプラズマ源である。ある条件下ではガス温度が常温で使用できるため、生体への照射が可能である。このことから、近年バイオ・医療分野への応用が注目を集めている。Szili らは皮下の腫瘍に直接照射し、腫瘍の細胞死を明らかにした。[1] この結果より、RONS がプラズマがん治療において重要な要素であることが示唆された。ESR を用いた実験では、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルと $\text{O}_2\cdot$ ラジカルの生成を確認し、水溶液中のメチレンブルー(MB)分解に相関があることを報告した。[2,3]

本研究ではオーク製作所と共同で開発した石英被覆内部電極型のプラズマジェット(Fig.1 に示す)で生成される短寿命活性酸素種(ROS, reactive oxygen species)の供給量を見積もった。ROS の数は、プラズマ照射前の既知の MB の数からプラズマ照射によって分解された MB の数を吸収分光計測結果で求めることで、定量評価を行った。本稿では短寿命 ROS の生成量の 1) 垂直方向の照射距離依存性と 2) 1~60 kHz 範囲での周波数依存性の結果を報告する。Fig. 2 は、周波数が 33 kHz と 60 kHz における短寿命 ROS の垂直方向のプラズマ照射距離依存性を示す。プラズマが直接 MB 水溶液に接する近距離ではより低周波数の 33 kHz の方が短寿命 ROS の供給量が多いのに対し、リモート条件となる遠距離では 60 kHz の方が供給量が多いことが分かった。発表の際は、電流電圧や光学の放電特性に加え、短寿命 ROS の周波数及び距離依存性について従来のプラズマジェットとの比較結果を報告する。

本研究は、関西スタートアップアカデミア・コアリション事業(KSAC)と科研費の支援を受けた。

[1] E. Szili et al, *Plasma Sources Science and Technology* **27**, 014001 (2017).

[2] 松本 雄太他, 第 84 回応用物理学会 秋季学術講演会 21p-P01-12 (2023).

[3] 鳥居 岳大他, 第 70 回応用物理学会 春季学術講演会 16a-A402-1 (2023).

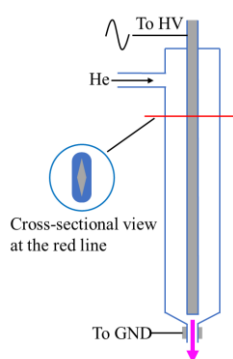


Fig. 1 Schematic diagram of plasma jet with the quartz-coated internal electrode.

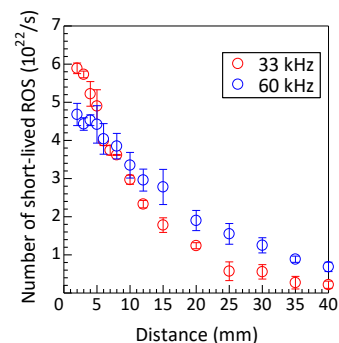


Fig. 2 Distance dependence of the number of short-lived ROS with a frequency at 33 kHz and 60 kHz, respectively.

質量分析法による大気圧プラズマジェットで生成するイオンの反応過程の解析

Mass Spectrometric Analysis of Reaction Processes of the Ions Generated

by Atmospheric Pressure Plasmas

高知高専¹, 豊橋技科大² ○(B)道倉 心音¹, 長門 研吉¹, 栗田 弘史²,Natl. Inst. Tech. Kochi Col.¹, Toyohashi Univ. Tech.²,°Kokone Michikura¹, Kenkichi Nagato¹, Hirofumi Kurita²

E-mail: s2512@gm.kochi-ct.jp

大気圧プラズマの医療や農業への応用技術では、プラズマが生成する反応活性種(RONS)が重要な役割を果たしていると考えられている。プラズマで生成される RONS の種類と濃度はキャリアガスに窒素や酸素を加えると変化することが報告されているが¹, その詳細なメカニズムはわかっていない。本研究では、キャリアガスに少量の窒素や酸素などを添加した場合に、プラズマで生成されるイオンにどのような変化が現れるのかを大気圧イオン化質量分析装置(API-MS)を用いて調べた。

本研究に用いたプラズマ発生装置を Fig.1 に示す。石英ガラス管(内径 4 mm, 外径 6 mm)の外側の 2 箇所幅 10 mm の銅テープを巻いて電極とし、それらの間にシリコンシートを挟むことで電極間を絶縁させたものである。放電電圧は 10-14 kV_{p-p}, 10 kHz の両極性パルス電圧を用いた。生成したプラズマジェットを API-MS のサンプリングオリフィスに向けて照射し、イオンの質量スペクトルの測定を行った。

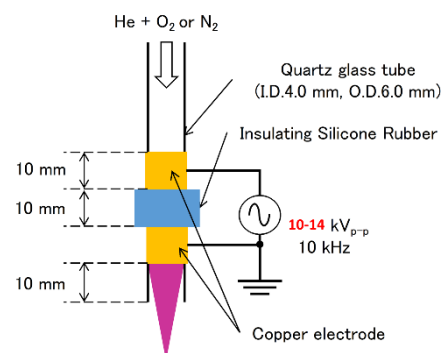


Fig.1 Schematics of plasma generator

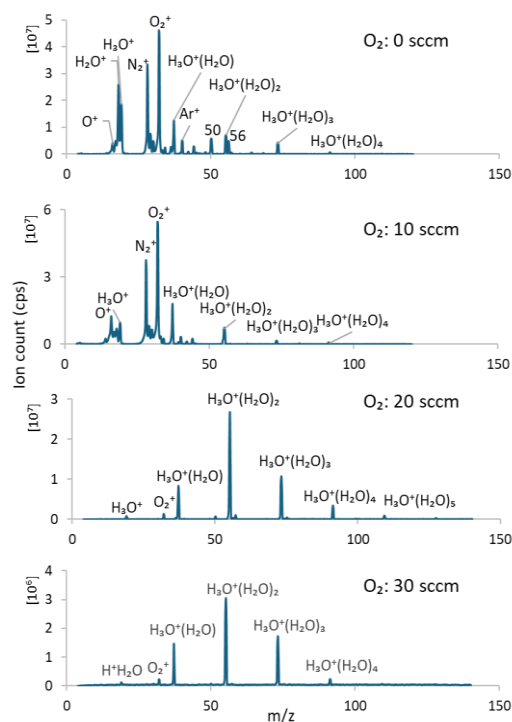
Fig. 2 Mass spectra of positive ions generated by helium plasma jets at different O₂ flow rates

Fig.2 は、ヘリウム(3.0 slm)に異なる流量の酸素(10-30 sccm)を添加した場合の正イオン質量スペクトルの変化を示している。

酸素を添加しない場合には、 O^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , N_2^+ , O_2^+ などの複数のイオンピークが観測された。酸素を 10 sccm 添加した場合にはイオン種の変化はそれほどなかったが、酸素流量を 20-30 sccm に増加させると観測されるピークは大きく変化し、 O_2^+ を除くすべてのピークが水和クラスターイオン $H_3O^+(H_2O)_n$ ($n = 0-5$) であった。これらのクラスターイオンの相対強度には酸素流量 20-30 sccm の範囲で顕著な変化は見られず、このような正イオンスペクトルの変化の傾向は、ヘリウムに窒素 (10-30 sccm) を添加した際のスペクトルでも同様に見られた。一方で、ヘリウム 3.0 slm に対して窒素 30 sccm と異なる流量の酸素 (10-30 sccm) を同時に添加した場合、酸素流量が 10 sccm であったときのみ、水和クラスターイオンは観測されなかった。このことから酸素と窒素を同時に添加した場合はそれぞれ単独で添加した場合と異なるイオン反応が起こることが示唆された。

参考文献

1) Lotfy, K : AIP advances 10, 015303 (2020)

新規大気圧用プラズマインジケータの開発

Development of a Novel Plasma Indicator for Atmospheric Pressure

(株) サクラクレパス

○横森 友哉, 玉木 万美子, 加納 匠馬, 大城 盛作, 采山 和弘

Sakura Color Products Corp.

Tomoya Yokomori, Mamiko Tamaki, Shoma Kano, Seisaku Ohshiro, Kazuhiro Uneyama

E-mail: yokomori@crapas.co.jp

1. 緒言

プラズマインジケータTMPLAZMARK[®](以下インジケータと略す)は、プラズマ中のラジカルやイオンが照射されると変色する色材を用いたプラズマ処理効果を評価するツールである¹⁾。大気圧プラズマ用インジケータは大気圧プラズマに特化した検知能を持ち²⁾、相対的な強度に対応する感度ラインナップがある。しかし、従来の高感度品でも、一部の大気圧プラズマ装置において変色しづらいという課題があった。この課題は、従来品が活性酸素の一種である O_3 を含む酸素系ラジカルで変色する色材を使用していることに起因する。一方、従来品が変色しない大気圧プラズマ装置では、 O および OH ラジカルに加え、 NO や NO_2 由来の化学発光が確認されているものの³⁾、活性種として O_3 の生成が抑制されていることが特徴である。そこで、従来のインジケータが変色しなかった装置(以下、低オゾン型大気圧プラズマ装置とする)の活性種で反応する変色色材を検討し、新規の大気圧プラズマ用のインジケータを開発したので報告する。

2. 実験方法

作製したインジケータ開発品(基材: クリーンペーパー、サイズ: $15 \times 30 \text{ mm}$ 、変色部直径: 10 mm)は、 O_3 処理と低オゾン型大気圧プラズマ装置で処理し、処理前後のインジケータの色度($L^*a^*b^*$ 表色系)を測色計にて測定し、変色色差(ΔE^*ab)を算出して評価した。

3. 結果および考察

大気圧プラズマ処理および O_3 処理前後の色差を Fig.1 に、インジケータの変色挙動を Fig.2 に示す。従来品は大気圧プラズマ処理 1 回の変色性が、 $\Delta E^*ab=5.8$ に対し、開発品は $\Delta E^*ab=13.2$ とより顕著な変色が確認された。さらに、処理を 2 回行った場合、より大きな変色が観測されたことから、処理回数や強度に伴うプラズマ処理効果の評価も可能であると考えられる。一方、 O_3 処理による変色性は、従来品が $\Delta E^*ab=22.5$ 、開発品は $\Delta E^*ab=5.0$ と算出された。以上の結果より、開発品は従来品と比較して、 O_3 への反応性が低く、低オゾン型大気圧プラズマ装置では顕著な変色を示すことが確認された。当日は、変色挙動の考察に関しても報告する予定である。

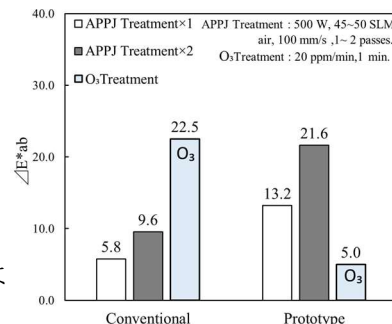


Fig.1 ΔE^*ab of Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ) and ozone treatments

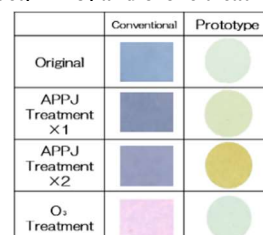


Fig.2 Color change samples

1) 采山和弘: 計測技術, 44, p.13 (2016)

2) 玉木万美子, 津村清子, 大城盛作, 采山和弘: 表面技術協会第 149 回講演大会要旨集, 05B-08 (2024)

3) José Antonio, et.al. Plasma Process. Polym. Vol.13(2016)459-469.