



講座 大気圧プラズマを点けてみよう

4. 大気圧プラズマを点けてみよう

北野勝久, 谷口和成, 酒井道, 高木浩一, 浪平隆男, 服部邦彦

(大阪大学, 京都教育大学, 京都大学, 岩手大学, 熊本大学, 日本工業大学)

(原稿受付: 2007年10月1日)

近頃の大気圧プラズマ生成技術の進展により, 比較的容易, そして安価にプラズマ生成実験が行えるようになってきている. 少し前までは, 大学の研究室レベルでの研究内容だったが, ハンディー型のプラズマ源が開発され高校の理科教育にまで用いられるなど, 大気圧プラズマ研究の裾野は着実に広がりつつある. また, 印加電圧波形の制御法に工夫を凝らして, 大気圧下で非平衡な低温プラズマを生成する技術も多方面から開発されており, 低温プラズマの特徴を生かして熱プラズマでは不可能な高分子表面処理などの研究も精力的に進められている. 本章では, 簡易に大気圧プラズマを生成できる実施例をいくつか紹介しますが, 読者のみなさまに大気圧プラズマに興味を持っていただき, “大気圧プラズマを点けてみよう” と思っただけだと幸いです.

北野勝久 (大阪大学)

Keywords:

atmospheric pressure plasma, glow discharge, corona, pulse streamer, pulse power, surface preparation, science education

4.1 LF プラズマジェット

岡崎らによる大気圧グロープラズマの開発[1]をきっかけとして, 各種の大気圧プラズマ源ならび, その応用研究が盛んに行われることになった. 低圧力下のプラズマプロセスでは圧力容器内にプラズマ生成部と被照射物を入れていたのに対し, そのような装置上の制約がない大気圧プラズマプロセスでは, プラズマ生成部とプロセス部が離れているリモートプラズマ方式であるプラズマジェット方式が数多く採用されている. 燃料ガスに, ヘリウム, アルゴンなどの希ガスを始めとして空気を利用する場合もあり, プラズマ発生用電源には直流からマイクロ波までの幅広い帯域が用いられ, 各種の電極形状を組み合わせることにより, 多種多様な大気圧プラズマジェット生成が実現されている[2]. それらのほとんどは, 誘電体パイプ内で生成された高温のプラズマを, ガス流により大気中へ押し流すことにより冷却されたプラズマを利用するアフターグロー方式である.

一方で, それらとは異なる物理的特徴を有する大気圧マイクロプラズマジェットが独 Wuppertal 大の Engemann らのグループにより報告されている[3]. 図1 (a)に示すように, ヘリウムガスを流した内径数 mm 程度のガラス管に対し, 数 10 mm 程度間隔を開けて上流と下流の外周上に設置した同軸状の2つの電極に低周波高圧電源 (10 kHz, 10 kV 程度)を用いて放電を行うことにより, パイプ先端から細く伸びるプラズマジェットの生成に成功している. 不思議なことに, 高圧電源から2つの電極へ接続する極性方向に応じてプラズマジェットが射出される方向が決まり, 図1 (a)に示すように上流側にグラウンド電極, 下流側に

高圧電極を設置した配置では, ガス流に沿った方向へプラズマジェットが射出されるのに対して, 上流側に高圧電極, 下流側にグラウンド電極を設置した配置では, 高圧電極からガス流の上流側へ向かって, つまりガス流に逆らってプラズマジェットが伸張するという, アフターグロータイプでは考えられない現象が見られる. また, このプラズマジェットを高速カメラにより撮影すると, 球状の小さな

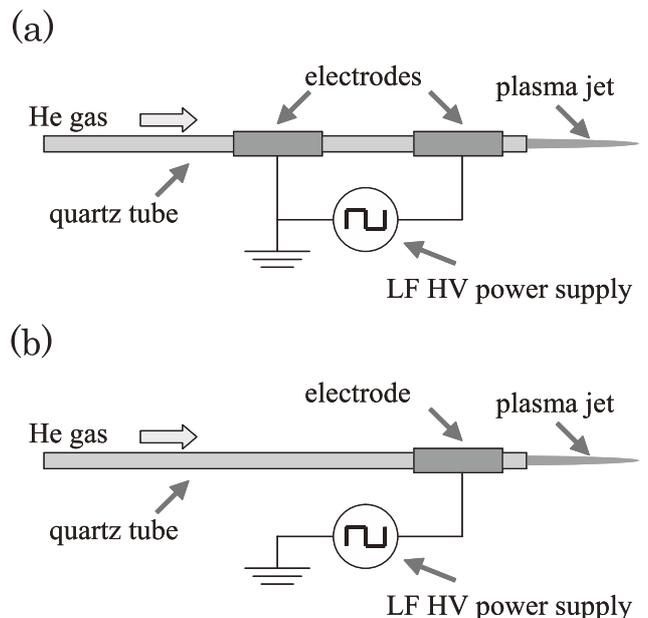


図1 LF プラズマジェットの電極構造. (a) 2電極方式 (b) 単電極方式.

Let's Obtain an Atmospheric Pressure Plasma 4. Practice

KITANO Katsuhisa, TANIGUCHI Kazumari, SAKAI Osamu, TAKAKI Koichi, NAMIHIRA Takao and HATTORI Kunihiko

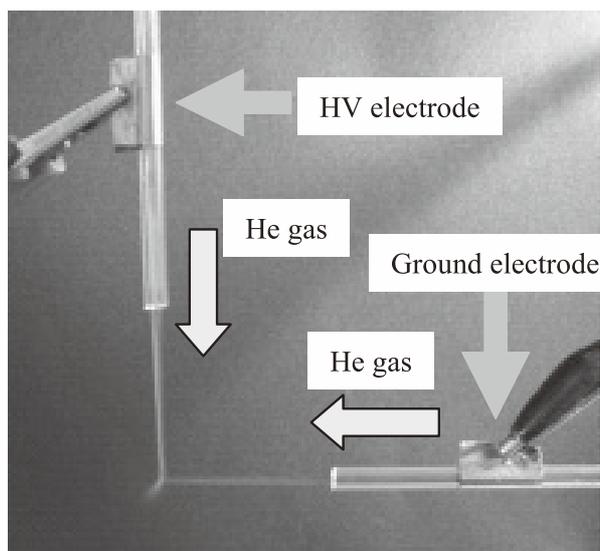


図2 LFマイクロジェットの放電の様子。

発光部分が電源の立ち上がりに同期して高電圧電極近傍より射出され、その速度は10 km/sとガス流に比べて1万倍程度と非常に高速に移動している。

このように物理的に非常に興味深い特徴を有するプラズマジェットであるが、従来、その放電機構に関して十分な説明がなされていなかったが、北野らにより放電機構が明らかにされた[4,5]。図1(b)に示すように、高電圧電極のみからなる単電極形態においても同様のプラズマジェットが生成可能であることを実験的に発見したことにより、その放電機構の解明が進み、それを踏まえて各種のプラズマジェットを生成できるようになった。基本的には10 kHz程度の低周波電源を用いていることから、それらをLF (Low Frequency) プラズマジェットと総称する。

図1(b)に示すような単電極構造の場合は、ガス流に対して上下の両方向へプラズマジェットが伸張する。これと図1(a)の実験結果を比較すると、LFプラズマジェットを生成するためには高電圧電極のみが必要条件であって、グラウンド電極は必須ではなく、グラウンド電極はプラズマジェットが伸張するのを抑止しているだけと考えられる。また、大気中へ射出しているプラズマジェットに対して、高電圧電極と高圧電源とを接続している高圧線を近づけたところ、プラズマジェットは伸張しなかったことから、一般的なアフターグロータイプの大気圧プラズマジェットのように、プラズマがガス媒質により押し流されて外部に取り出されている流体的なものではなく、電場に著しく影響を受ける電氣的な放電現象の一種である。つまり、“大気中に作られたヘリウムガス流束の中での部分放電現象”であり、媒質制限型の放電であることが判明した。そして、正電圧を印加した際にみられる高速なプラズマ塊の移動は、正ストリーマーコロナ放電によるイオン化フロントの移動現象であり、負の高電圧印加時には負コロナによるグロー状のプラズマが生成されている。特にグラウンド側の対向電極を必要とせず、周囲のなんらかの物体がグラウンド電極のかわりになっていると考えるとよい。このように媒質

制限型の放電であるために、横からガス流を近づけると(グラウンド電極を接続しているが必須ではない)、図2に示すように横方向からのガス流束にもプラズマが着火しており、高速カメラで撮影すると高電圧電極近傍で生成されたプラズマ塊がガス流束に沿って、直角方向に転進する様子が観察できる。つまり、ガス流束方向には関係なく、プラズマ塊が移動しており、ガス流束に沿った放電現象と考えるとわかりやすい。ここまでLFプラズマジェットの放電機構について説明してきたが、本質的にヘリウムガス(もしくはアルゴンガス)を流したガラス管の表面に単一の高電圧電極を取り付けるのみで生成可能であり、ガス流束方向への放電(部分放電)である。ヘリウムガス流の半径方向のディメンションに関してはパッシェン則にとらわれることなく自由自在に放電が可能となり、例えばガラス管内径が50 μm から30 mmの場合においても放電が可能である。また、ここまではガラス管に対して円周方向に巻き付けた電極により放電を行ってきたが、ガス流束さえ制御すればシート状などのプラズマを生成することが可能であり、例えばガラス板を組み合わせで作った厚さ3 mm、幅50 mmのガス流束に対して、そのガラス板の平面部分の表面の一部分に電極を貼り付けることにより、シート状のプラズマが得られている。

アフターグロータイプのプラズマジェットは放電管よりたかだか5 mm程度しかジェットが伸張しないのに対して、本質的に放電機構が異なるLFプラズマジェットでは誘電体パイプ先端から50 mm程度の長さのプラズマを生成することも簡単であり、ジェットの空間分布が少なくプラズマ照射がより行いやすい。Engemannのプラズマジェットも含め、ここまで記述してきたプラズマジェットは、単電極構造、2電極構造の違いはあれど、高電圧側電極が誘電体によりバリアされた構造であったが、金属パイプのみを用いても同様のプラズマジェットが生成可能である。ただし誘電体バリアなしの単電極配置による放電になり、このプラズマに触れると確実に感電するため利用には気をつける必要がある。そして、高電圧電源の立ち上がり時のみにイオン化部が高速に移動している、時間的にも空間的にも過渡的な現象であることから、中性ガス温度が室温程度である非平衡プラズマが得られており、図3に示すように火傷をせずに指で触れる程度である。ただし、人体に対する長期的な影響は保証されていないので、読者が同様のことをするのは勧めない。このようなプラズマは化学、生体応用への応用に適しており、液体に接触させることで、各種の化学反応を起こすことが可能であり、還元反応によるナノ粒子合成や、重合反応によるポリマー合成や、細菌や芽胞などの滅菌などの研究が進められている[5-7]。

LFプラズマジェットは電極構造が単純であるので小型化が簡単であり、図4に示すようなハンディータイプのプラズマ源も製作可能である。市販のドライヤーの筐体の内部に、電極付きガラス管、高電圧昇圧回路、乾電池を内蔵させた。小型の高圧ポンベのヘリウムポンベを用いることにより、装置すべてを片手で持てる程度の大きさである。そもそも非平衡プラズマであるためにあまり大きな電力は

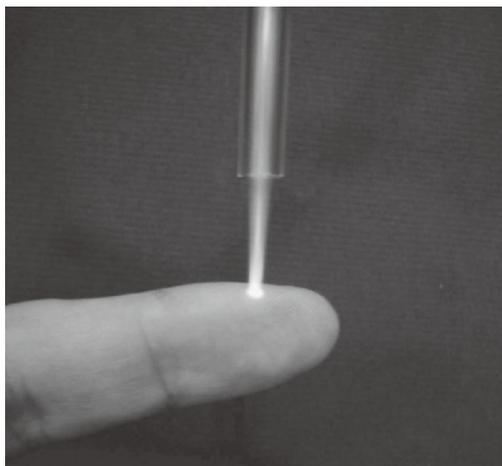


図3 ガス流交差型プラズマジェット。

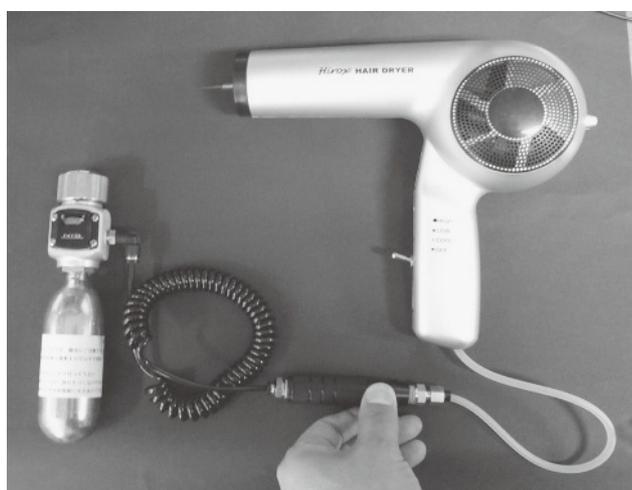


図4 ハンディー型 LF プラズマジェット生成装置。市販のドライヤーの筐体を利用して内部に放電電極、乾電池と高電圧電源を入れてある。左側は小型の高圧ガスボンベとレギュレーターである。

必要とせず、小容量の小型高圧電源を乾電池(単4×8本)で動作可能である。このような小型の装置でも、ポリマー表面の親水化処理などは特に問題なく行えることを確認している。

LF プラズマジェットは、ハンディータイプのプラズマ源を製作できるほど単純な構造であるために、適用範囲が格段に広がり、バイオ、有機合成などをはじめとする他分野との共同研究への垣根を一気に下げることになり、今後、大気圧プラズマの応用研究の発展に貢献できることが期待される。

北野勝久 (大阪大学)

4.2 ファブリックシートプラズマ

大気圧プラズマを大きく均一に作る、しかも熱プラズマにならないようガス温度と電子温度の非平衡性を保つ、というのは放電物理の上でチャレンジングなテーマであり、かつそのようなプラズマは応用面でも非常に利用価値が高いだろう。逆に言うと、そのようなプラズマを、しかも利用価値がありかつある程度広いパラメータ範囲で我々が手

に入れるためには、さらなる研究上の知恵と投資と考察が必要であり、今なお活発に研究が続けられているのは本解説の中でも度々触れられているとおりである。

一方、ここで説明する大気圧プラズマ生成法は、できるだけ簡単に作ろう、という前提に立っている。「簡単に」とは、物理的制約が少ないところで、技術的にもそれほど厳しくないところをねらう、という意味である。物理的制約とは、具体的にはパッシュンの法則とグロー・アーク転移条件を指し、技術的な容易性とはプラズマ生成用印加電圧が低くガス供給が不要なこと(つまり、我々の生活環境の雰囲気としてある大気圧の大気が使えろということ)である。つまり、この「簡単さ」は、残念ながらすべてに万能なプラズマではないが、応用範囲を限定すれば実用化にも近くツールとしてのポテンシャルの高さを示す。

前置きが長くなったが、ここで説明する「ファブリック型電極」[8,9]は、そのようなことを意識せずとも、実験室(しかもそれは本格的な設備の揃った研究室でなくてもよい)に行けば、その原型は数分で作製できてしまう。図5に、そのようにしてハンドメイドで作製したファブリック型電極を示す、普通に電子回路で使用するビニール被覆線間(被覆厚~0.5 mm)を筆者の両手で編んだものである。おわかりのように、織物・編物・組物といった生地構造を真似て作っているのだから、「ファブリック」と呼称している。ある程度2次元面が欲しければこのようにする必要があるが、ただ単に大気圧プラズマを生成するだけでよければ、2本を捻り合わせた撚線構造で十分である。そして、図5の平織り構造の場合であれば、縦糸と横糸に相当する被覆導線に交流電圧を印加すると、電極構造に密着するように大気圧プラズマが生成する(図5に示すのは、大気圧ヘリウムガスを用いた場合)。また、一方の電極が絶縁被覆線で構成されていれば、他方は露出導体線でもかまわない。その他、市販の「金網」に被覆導線を織り込んで、「金網」と被覆導線間に交流電圧を印加してもよい。

このファブリック型電極の特徴を以下にまとめてみる。まず、形状として、電極のみで構成され、特に電極を支持する構造は必要ない。それを可能にしているのは、絶縁被覆層が2つの役割を兼ねているからである。すなわち、耐電圧の範囲内でプラズマ生成以外の絶縁破壊を防ぎ、また誘電体バリア放電を可能とする誘電体バリア層としても働いている。上記の物理的制約を緩和するため、電極間の距離が両被覆層の接触点に近づくにつれ非常に小さくなる(すなわち接触点を中心として生成されるマイクロプラズマの集合体であり、圧力と電極間距離の積が小さい)ことも重要である。結果として、大気等の分子性ガスに対して

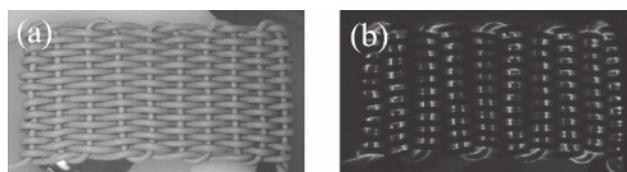


図5 ビニール被覆線構造(a)による大気圧ヘリウムプラズマ(b)。

も低い放電開始電圧を実現する。逆に欠点としては、電極近傍のみに生成されるプラズマであり十分な厚みを得るのは難しいこと、電極にインダクタンス成分を内在するため基本的にはプラズマ生成用電圧波形として低周波（100 kHz 程度まで）しか利用できないことが挙げられる。

上記のごく一般的なビニール被覆線ではさすがに限界があるので、高耐圧で被覆層の厚みが 150 μm のもの（導体線部分は直径 260 μm ）を使い、かつ絶縁被覆線用の手動織機（株式会社エビテック、SET-100）を設計して電極を作製した。すると、図 6 に示すように、大気圧の希ガスだけでなく、大気圧の大気（すなわち通常の室内の空気）中においてもファブリックシートプラズマが生成された。ファブリック型電極の利点の 1 つである柔軟性についても問題なく、曲面状態でも同様のプラズマ生成が見られる。印加電圧をやや落とした状態でアルゴンガスを吹き付けると、吹き付け箇所だけプラズマが生成される。ただし、ただ単に大気中で放電させるとオゾンが発生するので、筐体排気環境での実験が必要である。

ちなみに、類似の構造・放電形態は我々の研究も含めて [10] これまでいくつかあり [11, 12]、我々は放電物理としての新しさを主張するつもりはない。むしろ、このように高耐圧の絶縁被覆導線を利用し組み合わせることで非常に多様な電極形態が可能であること、それに伴って多くの応用が展開できること、それらの応用の中に（つまりファブリック型電極は単なるツールとして扱って）新しい物理をみつけること、このような観点で我々は研究を行っている。例えば、我々はこの電極を用いて、水中プラズマ生成に成功している。電解水溶液内に被覆線（縦糸）-露出線（横糸）構造のファブリック型電極を設置し、3 番目の露出金属電極と横糸である露出線の間数 V 程度の直流電圧を印加して電気分解で発生した水素の小泡を横糸上に整列させ、その状態で縦糸-横糸間に振幅 2 kV 程度の電圧を印加することで、水中にて生成位置が制御されたプラズマの生成に成功した。現在、この内容を含め、多用途への応用研究を進めている。

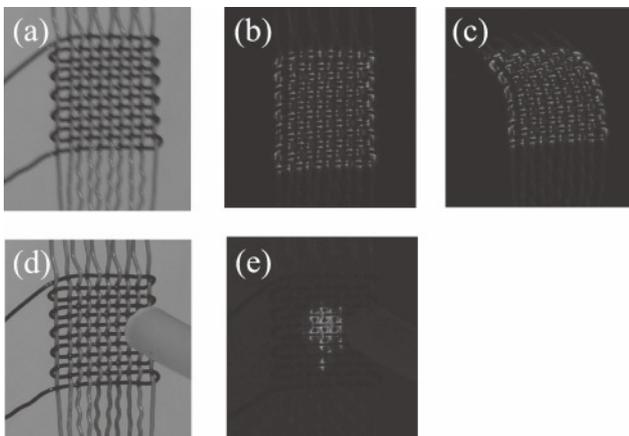


図 6 高耐圧絶縁被覆線による平織構造ファブリック型電極 (a) における大気圧大気組成プラズマの平面構造 (b) と曲面構造 (c)。アルゴンガスを吹き付けた設定 (d) とプラズマ生成の様子 (e)。

最後に、本研究を共同研究者として推進している京都大学工学研究科の橋邦英先生、京都大学産官学連携センターの白藤立先生に日頃のご討論に対し深く感謝申し上げる。

酒井 道（京都大学）

4.3 パルスグロー放電

グロー放電は空間的な均一性に富み、化学的な活性種を多く含む放電形態である。大気圧下でのグロー放電の生成は、1) 真空系の簡略化、2) 活性種の高密度化が可能なことから、幅広い産業応用が期待されている [1, 13-20]。大気圧でプラズマを生成する場合、各粒子の衝突間に移動する平均距離（平均自由行程）が短く、単位時間あたりに衝突する回数（衝突周波数）が多くなる。このため絶縁破壊が起こると、プラズマは電子のエネルギーが高く中性ガス温度が低い非熱平衡（低温）プラズマの状態から、アーク放電に代表される熱平衡（熱）プラズマへと、短時間のうちに移行しやすい [21, 22]。大気圧で非熱平衡プラズマを安定に生成する方法として、1) 電極間に誘電体バリアを挿入する [23-29]、2) 高周波電源を利用する [25, 30, 31]、3) パルス電圧を用いる [22, 23, 32]、4) 短ギャップやホローカソードを利用する [2, 21, 33-35]、5) 電流制限抵抗を用いる [21, 36] などがある。パルス電圧を用いるグロー放電の発生は、従来、高出力ガスレーザの励起に盛んに利用されてきた方法で [22, 37]、1) 高密度プラズマの生成が容易、2) パルス幅や間隔で熱や反応の制御などが可能などの特徴を有する。

ここでは、高電圧パルス（パルスパワー）を利用する大気圧グロー放電プラズマの生成について概説する。グロー放電の発生と維持に必要な印加電圧の条件として、空間に一樣に放電を発生させるための早い立ち上がり（数百 ps ~ 数 ns）と、陰極近傍のシース（陰極降下領域）中の熱的不安定性により引き起こされるアーク転移を防ぐための適当なパルス幅があげられる [38]。図 7 に、大気圧窒素中でアーク転移までに放電で消費するエネルギーを示す。エネルギーは、瞬時電流と電圧を積算した瞬時電力を、アーク転移まで時間積分して求めている [32]。アーク転移までに消費するエネルギー、言い換えると、熱的不安定性が起こるエネルギーはおおよそ一定であり、そのエネルギー以下に電源を設定することで、アーク転移することなくグロー放電のみを得ることができる。さらに図 7 より、グロー放電を長時間持続したい場合は小電流で駆動、高密度プラズマが必要な場合、大電流で、短パルス駆動する必要があることを示している。例えば、高密度プラズマを必要とする短波長大出力レーザ励起用の放電生成の場合、数 kA の大電流で、100 ns 以下の短パルス駆動が必要になる [39]。

パルスパワーでのグロー放電生成例として、ファースト・リカバリー・ダイオード (FRD; 図 8 では半導体オープンングスイッチで表記) を用いた、誘導性エネルギー蓄積方式パルスパワー電源の回路構成例を図 8 に、発生した放電の様子を図 9 に示す。充電電圧、キャパシタンス、およびインダクタンスはそれぞれ、 -10 kV 、 4.2 nF 、 $12.6\text{ }\mu\text{H}$ 、封入ガスは窒素 760 Torr である。写真は、パルス電源の線

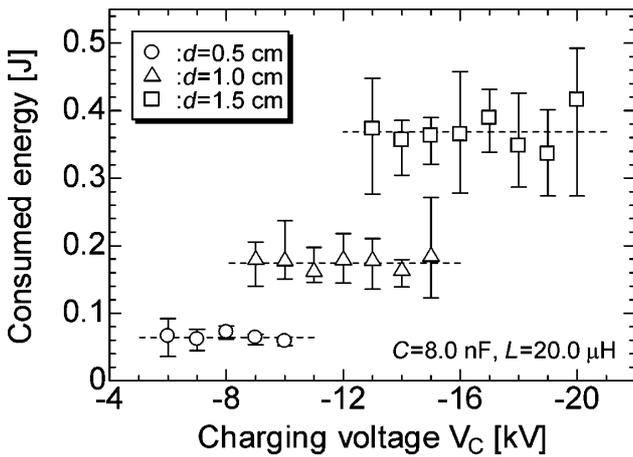


図7 アーク転移までの放電消費エネルギー [32].

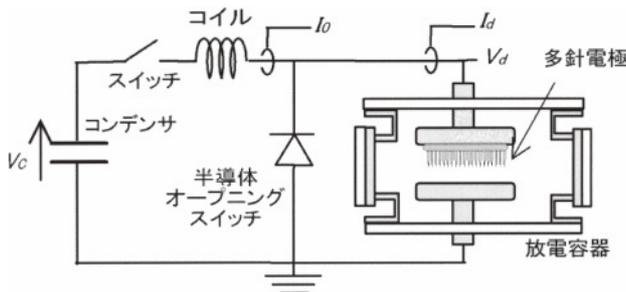


図8 グロー放電生成用パルス電源 [32].

り返し周波数を 50 pps, シャッターの開放時間を 1 秒として撮影した積分写真になる。電極には、多数の突起を有する(剣山型)電極を用いている。これは、多くの場所で一様に放電させるためである [40]。誘導性エネルギー蓄積方式パルス電源は、回路電流を高速で遮断するときに、インダクター両端に発生するサージ電圧を利用する。本装置の場合、FRD が高速で電流を遮断するオープニングスイッチの役割を担う。写真よりアーク転移することなくグロー放電が発生していること、針電極全体で放電が起こっていることがわかる。

図10に、大気圧グロー放電の電流 - 電圧特性を示す。パルス電源のキャパシタンスおよびインダクタンスはそれぞれ 8.0 nF, 20.0 μ H である。図中、比較のために、気圧 10 Torr の場合も示している。図の電流 - 電圧特性では、正特性を示す正規グロー領域と、電流の増加にともない電圧が増加する異常グロー領域が確認できる。放電電流が 0.3 A を超えると放電維持電圧は増加しており、60 A では 14 kV となる。これより、放電電流が 0.3 A までの領域は正規グロー放電、0.3 A を超える領域は異常グロー放電であることがわかる。また、正規グロー領域の維持電圧は、10 Torr の場合約 250 V であるのに対して、760 Torr の場合約 3 kV と大きくなる。また、得られた電流 - 電圧特性を用いて、大気圧グロー放電の空間的に平均化した電子温度と電子密度を見積もったところ、電流 0.3 A 以下の正規グロー領域で、それぞれ 0.9 eV および $0.8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 60 A の異常グロー領域で 1.3 eV および $1.4 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ となる [32].

高木浩一 (岩手大学)

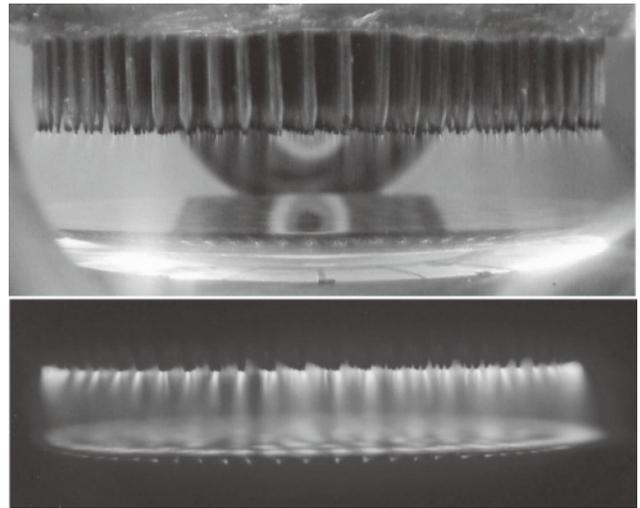


図9 大気圧窒素グロー放電の静止写真 [32].

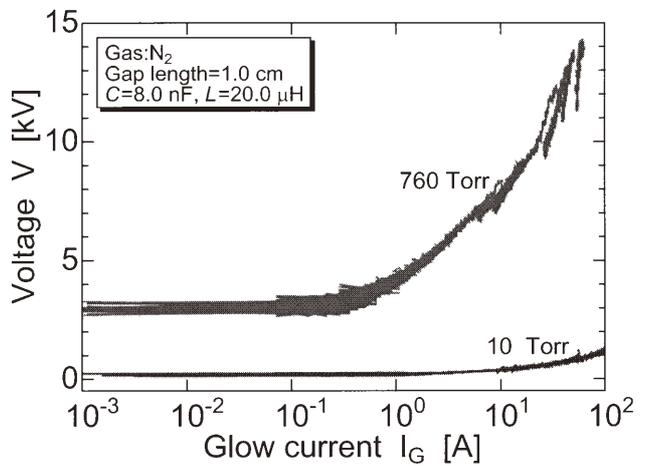


図10 大気圧グロー放電の電流 - 電圧特性.

4.4 パルスストリーマ

パルスストリーマ放電により形成される非熱平衡プラズマは、各種化学的活性種(ラジカル)を多量に含有するため、排ガス処理並びに室内空気浄化、オゾン生成など多岐にわたる環境浄化技術としての応用が進んでいる [41-45]. 図11は内部電極径 1 mm および電極間距離 38 mm の同軸円筒電極中におけるパルスストリーマ放電過程をゲート付 ICCD カメラにてフレーミング撮影した像である [46]. 通常、パルスストリーマ放電の発生には電極間へ高電界を形成する必要があるため、同軸円筒や点对平板、線対平板型など不平等電界を形成する電極形状がよく利用される。なお、図11の放電撮影時、電極間は室内空気にて満たされており、内部電極へ電圧波高値約 70 kV (立ち上がり時間約 50 ns) かつ時間幅(半値全幅)約 100 ns の正極性パルス電圧を印加している。また、ICCD カメラの露光時間はすべての撮影像において 5 ns で一定である。図11より、パルスストリーマ放電は、内部電極近傍(高電界領域)への正の空間電荷(ストリーマヘッド)形成に始まり、その外部電極(接地極)への進展(一般的に「プライマリストリーマ放電」と呼ばれる)、再度の内部電極近傍への正の空間電荷形成およびその外部電極への進展(一般的に「セカンダ

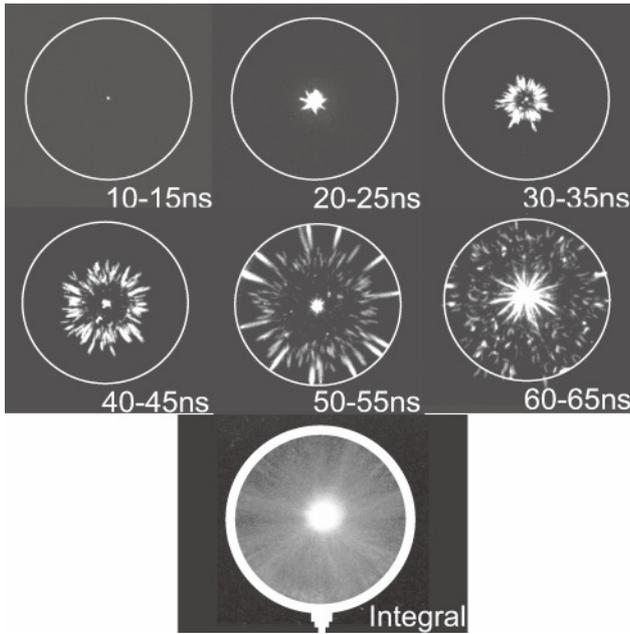


図11 パルスストリーマ放電過程のフレーミング撮影像。

リーストリーマ放電」と呼ばれる), 最終的な電極間全体でのグロー様放電と推移していることが確認できる。

筆者の経験上での話ではあるが, グロー様放電が 200 ns 程度以上継続した場合, 放電はアーク放電へ転移することをここに記しておく。なお, ストリーマヘッドの自己進展開始電界として 10 MV/m 以上の高電界が必要であり, その進展速度は印加電界強度へほぼ比例することが知られている [47]。図11の条件下におけるストリーマヘッドの電極間平均進展速度は約 1.8 mm/ns である [46]。また, 各種の実験およびシミュレーション結果は, パルスストリーマ放電過程におけるプライマリーストリーマ放電が最も効率的にラジカルを生成できることを報告している [48-50]。図12には, 参考として図11同様の放電電極において半径方向へスリットを設けることで撮影されたパルスストリーマ放電過程のストリーク撮影像を示す [47]。図12より, パルスストリーマ放電過程はプライマリーストリーマ放電およびセカンダリーストリーマ放電を経てグロー様放電へと推移していることが再確認される。また, 近年, 高効率な放電プラズマプロセスをめざし, 立ち上がりが超高速かつ時間幅が極短であるパルス電圧による「ナノ秒パルスストリーマ放電」が提案され [51-53], 本放電により得られる排ガス処理エネルギー効率 [54] やオゾン生成収率 [55] が, これまでのパルスストリーマ放電によるものを大きく凌駕していることが報告されている。このナノ秒パルスストリーマ放電は, 図13に示されるストリーク撮影像のように前述したパルスストリーマ放電過程におけるプライマリーストリーマ放電のみを積極的に利用することで, エネルギー効率に直結するラジカル生成効率の向上をもたらしている。

浪平隆男 (熊本大学)

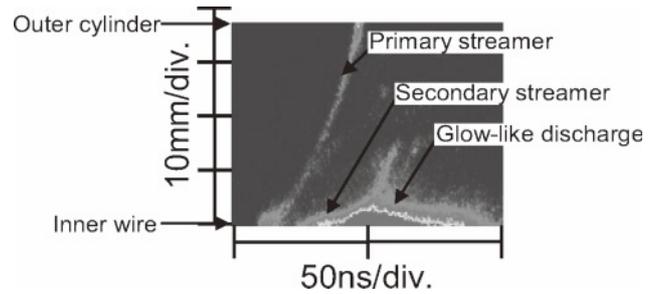


図12 パルスストリーマ放電過程のストリーク撮影像。

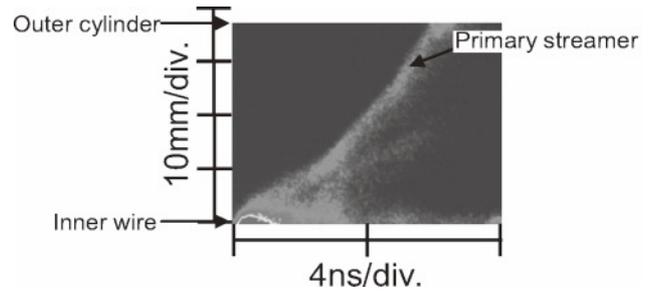


図13 ナノ秒パルスストリーマ放電過程のストリーク撮影像。

4.5 大気圧プラズマを用いた親水性・疎水性表面実験

固体表面処理は, 表面を保護したり装飾などの美観を整えたりする手段として古くから用いられてきた。近年では, 上記に加え材料表面に高機能性を持たせる手段として利用されてきているが, 処理する材質の多種多様化に伴いより複雑で高度な修理が必要となってきた [56]。固体表面処理において対象とする素材は, 金属, 半導体, 高分子材料などが挙げられる。プラスチックなどの高分子表面処理を例にとると, 一般に高分子材料表面の大部分は疎水性を持つものが多い。プラスチックは成形が容易であり軽量で安価であるため非常に需要が高く日常生活で様々な利用されている。このプラスチック表面の親水化は印刷性, 接着性, コーティング性などの改善において必要不可欠な技術である。繊維でも衣服や傘など染色や接着の加工過程では親水性が必要であるが, 製品には疎水性が要求されたりする。車のフロントガラスは視界を確保するために親疎水性の使い分けをしている [57]。このような表面処理は従来, 化学薬剤を用いたウエットプロセスが行われていたが, 近年では低温プラズマ表面処理法を用いたドライプロセスが使われるようになってきた。低温プラズマ処理は, 気体温度が低く, かつ電子温度が高いという熱的非平衡性にあるため, 高分子のような熱に弱い材質の場合でもバルクの性質を阻害することなく表面層のみを短時間で改質することができるため, 工業応用の範囲も広がっている。このドライプロセスも主に低気圧下で行われてきたが大気圧グロー放電の生成維持が可能となり, 真空装置が不要であるため設備費が安価であることやインラインの連続処理が容易などの点から, 大気圧下での処理を行うようになってきている。

大気圧グロー放電は, 様々な手法で生成されている [17, 58-60] が, その一つとして服部らは直流高電圧を簡単な電

極形状の針対平板電極間に印加し、放電領域に高速気流を流すことでグロー放電を安定に維持する手法を用いた。特に陽極近傍に高速の気流を流すことがグロー放電の安定維持に有効であることを初めて実験的に明らかにした[61]。その応用例として、この手法で生成した大気圧プラズマでプラスチックやガラスなどの固体試料の親水化処理実験を行った。この実験に用いたガスは、空気である。材料をプラズマに直接さらすことなく、グロー放電プラズマ下流域10 mmの位置に試料を固定し放置した。

簡便な親水性の評価方法は、改質面に純水を滴下して水滴の接触角を測定する方法である[62]。この接触角が小さいほど親水性がある。接触角 θ が 10° 以下のときに超親水性といい、 150° 以上のときに超撥水性という。図14はプラズマ処理前後にガラス表面に滴下した純水の様子を示した。

また、図15にソーダ石灰ガラスの表面処理の処理時間特性を示す。およそ数秒程度で容易にガラス表面を超親水化することができた。このガラスと同じ条件でポリエチレンテレフタレート (PET) の表面処理を行ったが、2分程度で、接触角は 20° 程度まで下がることが確認された。材料の撥水性に関してもガス中にフッ素系のガスを導入することによりこの手法での表面処理の可能性はあるが、まだ実験を行っていない。

撥水性の実験に関しては、小駒らは高周波を用いた誘電体バリア放電装置を用いHeを主体とするガスに少量のCFガスを混合した大気圧グロープラズマを生成し、PETの表面処理を行った[56]。その結果を図16に示す。フッ素化表面処理を行うことで疎水性を実現している。表面処理は、単に親水性・疎水性ばかりでなく接着強度や経時変化などの要求があり実用化のための開発研究要素が多い[63-70]。

服部邦彦 (日本工業大学)

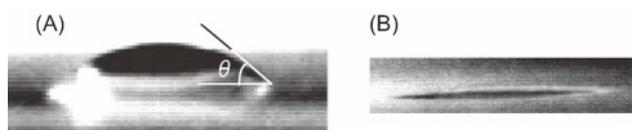


図14 接触角測定による親水性の評価(A)プラズマ処理前、(B)プラズマ処理後。

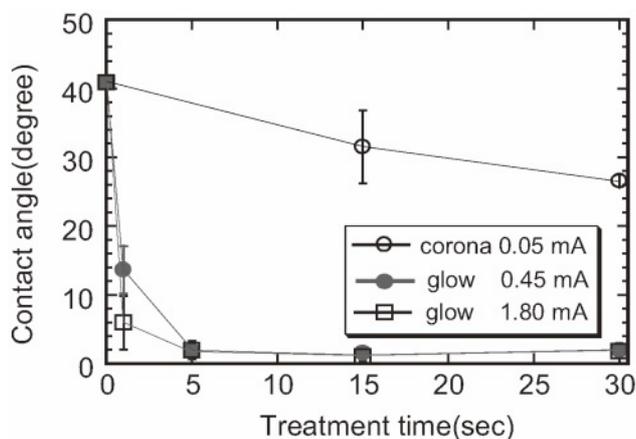


図15 ガラス表面の水滴接触角と放電時間。

4.6 LFプラズマジェットの教育的活用

近年、青少年の理科離れへの危機感に端を発した、科学啓発活動の一環として、プラズマに関連するさまざまな活動が行われるようになった[71]。そこでは、異なるガスを用いた放電管の発光 (スペクトル) の観察や電子レンジを用いた火の玉の生成、放電を用いた人工オーロラの観察など基本的なものから、最近では材料加工のみならず環境や医療・バイオなどさまざまな分野への応用例に至るまで積極的に紹介されている。いずれの活動とも、その発光や放電の色、形状の派手さ、または子どもの予想を超える効果などにより興味関心を集め、さらに担当者の丁寧な説明も加わって大盛況となっている。しかしながら、これらの活動の大半は、対象に小学生を含むことが多く安全の確保のために、実物の展示や担当者による演示実験の観察と説明を聞くことが中心で、子どもが自分で積極的に実験し、考える体験型の活動例は少ない。一方、科学について一定の知識を持ち、結果を考察することが可能な生徒、例えば高校生を対象とする場合においては、実際に自分で実験し、既知の知識を使って結果を考察させるような探究的な活動や、その結果が実際にどのように応用されているか (役に立っているか) がわかるような活動が、教育現場から求められている。したがってその際、プラズマ源に求められるのは、安全性と簡便性に加え、実用性となる。このような現状において、4.1節において紹介された“LFプラズマジェット”はこれらの要求を実現できる可能性を秘めている。すなわち、熱的に非平衡であること、構造がシンプルで大気圧における動作が可能であり、操作が容易であること (※高電圧に対する注意と配慮は徹底する必要あるが、高校生の場合は可能である)、さまざまな分野への応用の可能性が示されつつあり、多様な興味関心をもつ高校生に対応できることなどである。そこで、今年8月に、京都府内のSSH (Super Science High school) 校および英国の高校生 (20名ずつ計40名) を対象に開催された「日英サイエンスワークショップ」における3日間 (のべ21時間) の研修活動「プラズマの世界—その基礎から応用まで—」の最終日において、LFプラズマジェットの物理的特性を学習し、それを用いた高分子材料のプラズマ処理に関する研究の一

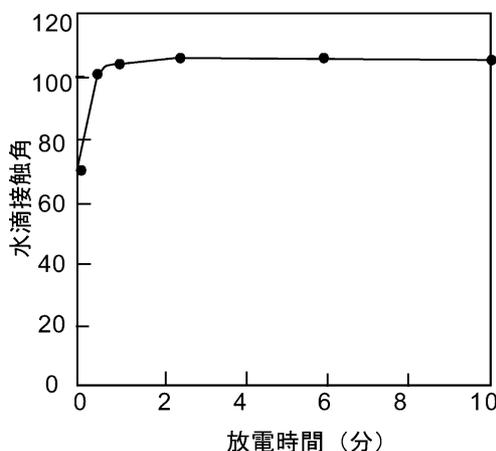


図16 CF/He 処理した PET の水滴接触角と放電時間[57]。

端（処理とその定量的評価と考察まで）を体験させ、プラズマのみならず“研究”に興味を持たせることを目的とした5時間の授業を行った。なお、ここで用いたLFプラズマジェットは、現在、共同研究を行っている、大阪大学大学院工学研究科の北野氏の協力を得て製作したものである。

授業では、最初にLFプラズマジェットを実演して生成のメカニズムについて説明し、大気圧においてもプラズマを生成できることを示した。ここで、生徒は2日目までに低圧下におけるグロー放電や高周波放電を用いて、プラズマの生成条件に関する探究実験や温度・密度計測実験を行っており、プラズマの基礎については学習済みである。そこでここでは、大気圧非平衡プラズマであることを利用して、実演において担当者がプラズマジェットを直接、指先で触れて見せたところ（この実演は担当者のみである）、生徒は非常に驚いていた。4.1節にもあるように、この実演は推奨されるものではないが、教育的意義においては、日常では見られない熱平衡でない状態（熱平衡については高校物理で学習する）を生徒の目の前で見せ、考えさせることができるという長所がある。

続いて、応用研究の体験活動として、プラズマ照射によるポリエステル布の染色性の向上およびPETフィルム表面の親水化に関する実験を設定した。ここでは、後者の展開と結果（高校生の反応）について紹介する。PETは飲料水や食品の容器や包装材料など身近であるが、生徒はその性質として経験的に表面が疎水性であることを知っているだけである。そこで導入では、PETの基本的な性質について生徒の知識を引き出しながら、実用的な側面からその特徴を紹介した。ここでは、その疎水性が他の材料との接着性や印刷におけるインクの付着性を低下させ、用途を狭めていること、したがって表面を親水化する研究が世界中で行われており、その手段として非平衡プラズマが注目されていることなどの背景を強調した。その上で「その研究の一端を実際に体験してみよう」と動機づけ、生徒実験に移った。はじめに、LFプラズマジェットを操作する上での注意を徹底し、その後、生徒一人ひとりにPETフィルムを配布して表面処理を体験させた。図17(a)にその様子を示す。ここで、図の左端にLFプラズマジェットがあり、下向きにプラズマを噴射している。生徒は緊張した面持ちで真剣に処理を行っていた。処理後は「接触角計測システム（sessile drop法）」を用いて、処理したPETフィルムを定量的に評価させた。生徒はすぐに計測の原理を理解して計器を正確に扱うようになり、 30° 前後の接触角（未処理は 83° ）を得て驚いていた。解析中の生徒の様子を図17(b)に示す。

PETの処理実験の最後には、ジェットの細長い形状を活かして局所的な親水化処理を利用した簡単なゲームを行った。短冊状（ $3\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ 程度）に切ったPETフィルムを個々に配布し、図18(a)に示すように、蛇行する任意の経路を処理させ、その後、色を付けた水滴をその上に落とし、処理した経路に沿って水滴を導くことができるかといったものである。ゲーム的に設定しているが、これはマイクロ化学・生化学等の分野で研究されている“マイクロ流路”のマクロ版を作成させていることになり、この技術もまた現

在、この分野において研究中の重要な技術である。この処理にあたっては、通常のLFプラズマジェットだけでなく、希望者には、北野氏によって製作されたハンディタイプのもの（図4参照）も用いた。これは生徒達に大人気で、使いたがる生徒が多く、さらにはこのジェットを自分で作ってみたいという生徒まで現れるほどであった。図18(b)に生徒が処理を行っている様子を示す。

この実験のまとめでは、PET表面がプラズマによって親水化される理由について、生徒の考えを聞きながら議論しつつ説明するとともに（親水基、疎水基の概念は高校化学で学習するため理解は可能である）、これまでの研究により現在では、超親水化（接触角が 10° 以下）も可能であること、その一方で処理後の親水性が時間とともに元の疎水性へと戻ってしまう“疎水性回復”という現象があり、その問題を解決するため、現在も研究者によって研究であることを紹介した。今回は時間の関係で省略したが、この現象も生徒に確認させることができれば“研究”という視点をより意識させることになり効果的であると思われる。

このように、LFプラズマジェットの簡便性と実用性は、生徒達にプラズマの実用的な側面を直接体験させることを可能にする。授業では実際に行われている研究の一端を、その問題点も含めて体験させることを意識的に設定し、プラズマの可能性について興味を持たせることをねらった。授業後の生徒アンケートや感想には、「プラズマがテレビ以外でも（工業的に）役に立っていることがわかった」「実

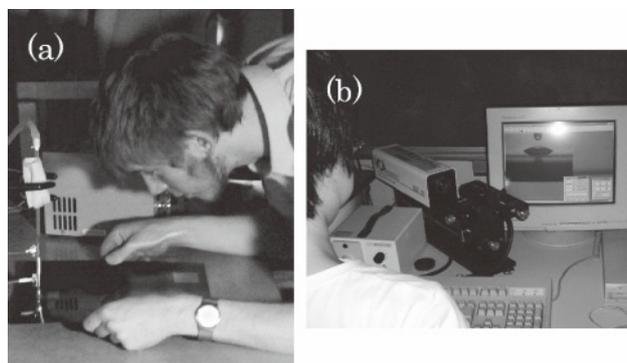


図17 PETフィルムの表面処理実験中の生徒の様子。(a)親水化処理、(b)接触角分析（画面内は親水化表面上の液滴の画像）。

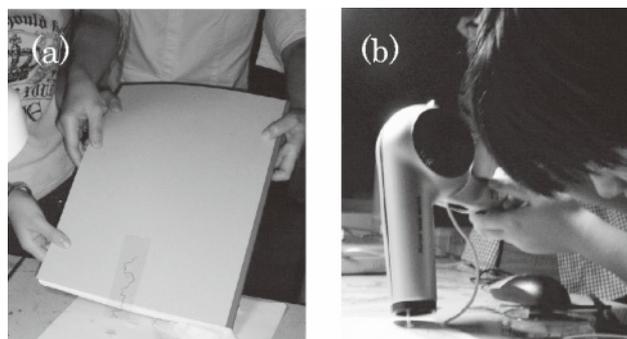


図18 流路作製実験。(a)作製した流路（中央下の蛇行）と(b)ハンディタイプのLFプラズマジェットで処理している様子。

際に自分の手で処理ができたのでとても印象に残った」などが多数あり、ある程度ねらいどおりの成果が得られたと考えている。さらには「この分野に関心を持ち、将来その方面の研究をしてみたいと思った」など、小数ではあるが“研究”を意識した感想もあった。これは、大気圧プラズマを用いたこのような実用的な体験を視野に入れた活動が、高校生にとって単なる興味付けのみにとどまらず、将来への動機付けとなる可能性を示している。今後、大気圧プラズマの産業応用はさらなる発展と広がりが予想されるが、それとともに、各々の応用における成果が高校生の科学啓発のための体験活動にも活用されることが期待される。

谷口和成 (京都教育大学)

参考文献

- [1] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara and Y. Kimura, *J. Phys. D: Al. Phys.* **26**, 888 (1993).
- [2] 橘 邦英: 応用物理学会誌 **75**, 399 (2006).
- [3] M. Teschke *et al.*, *IEEE. trans. Plasma Sci.* **33**, 310 (2005).
- [4] K. Kitano and S. Hamaguchi, *Proc. the 24th Symposium on Plasma Processing; (SPP-24)* (Osaka, Japan, 2007), p.217.
- [5] K. Kitano and S. Hamaguchi, *Proc. 18th Int. Conf. Plasma Chem.* (Kyoto, Japan, 2007), 27A-a5.
- [6] H. Furusho, D. Miyamoto, Y. Nagasaki, K. Kitano and S. Hamaguchi, *J. Photopoly. Sci. Tech.* **20**, 229 (2007).
- [7] K. Kitano, H. Furusho, Y. Nagasaki, S. Ikawa and S. Hamaguchi, *Proc. XXVIII Int. Conf. Phenomenain Ionized Gases.* (Praha, Czech, 2007), 3P10-83.
- [8] O. Sakai, T. Shirafuji and K. Tachibana, *Proc. 18th Int. Conf. Plasma Chem.* (Kyoto, Japan, 2007), 27A-a2.
- [9] O. Sakai and K. Tachibana, *J. Phys. Conf. Series.* **86**, 012015 (2007).
- [10] O. Sakai, Y. Kishimoto and K. Tachibana, *J. Phys. D.* **38**, 431 (2005).
- [11] M. Kogoma, Y. Babukutty, H. Nomiyama, M. Kogoma and S. Okazaki, *Polym. Prepr.* **36**, 109 (1995).
- [12] H. Eto, Y. Ono, A. Ogino and M. Nagatsu, *Proc. 18th Int. Conf. Plasma Chem.* (Kyoto, Japan, 2007), 27P-118.
- [13] D. Trunec, A. Brablec and F. Astny, *Contrib. Plasma Phys.* **38**, 435 (1998).
- [14] E.E. Kunhardt, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28**, 189 (2000).
- [15] J. Laimer and H. Stori, *Plasma Process Polym.* **4**, 266 (2007).
- [16] 小特集「大気圧グロー放電の発生と応用」プラズマ・核融合学会誌 **79**, 1000 (2003).
- [17] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *Proc. Japan Symlasma Chemistry* **3**, 1839, Tokyo, (1987).
- [18] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 828 (1988).
- [19] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Ségur, C. Mayoux, *J. Appl. Physics* **83**, 2950 (1998).
- [20] T. Nozaki, Y. Unno and K. Ozaki, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 431 (2002).
- [21] E.E. Kunhardt, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28**, 189 (2000).
- [22] Y.D. Korolev and G.A. Mesyats, *Physics of Pulsed Break-down in Gases* (URO, Yekaterinburg, 1998).
- [23] 小駒益弘監修: 大気圧プラズマの生成制御と応用技術 (サイエンス&テクノロジー, 2006).
- [24] J.R. Roth, J. Rahel, X. Dai and D.M. Sherman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 555 (2005).
- [25] A.P. Mapartovich, *Plasma Polymers* **6**, 1 (2001).
- [26] K. Tanaka and M. Kogoma, *Int. J. Adhes Adhes* **23**, 515 (2003).
- [27] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran and E. Croquesel, *Plasma Polymers* **6**, 35 (2001).
- [28] S. Paulussen, R. Rego, O. Goossens, D. Vangeneugden and K. Rose, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 568 (2005).
- [29] F. Fang, Y. Qiu and Y. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 2980 (2003).
- [30] H. Yoshiki, A. Oki, H. Ogawa and Y. Horiike, *Thin Solid Films* **407**, 156 (2002).
- [31] K. Hirai, T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama and H. Yoshiki, *J. Plasma Fusion Res.* **81**, 417 (2005).
- [32] K. Takaki, H. Kirihara, C. Noda, S. Mukaigawa and T. Fujiwara, *Plasma Processes and Polymers* **3**, 734 (2006).
- [33] R.J. Stark and K.H. Schoenbach, *J. Appl. Phys.* **85**, 2075 (1999).
- [34] A. Ohsawa, *J. Electrostatics* **63**, 45 (2005).
- [35] L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, C. Geßner, K.-H. Gericke and S. Buttgenbach, *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 519 (2003).
- [36] D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol and A. Fridman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 700 (2005).
- [37] L. J. Denes and J. J. Lowke, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 130 (1973).
- [38] K. Takaki, D. Kitamura and T. Fujiwara, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1369 (2000).
- [39] E.H. Baksht, A.N. Panchenko, V.F. Tarasenko, T. Matsunaga and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 3701 (2002).
- [40] K. Takaki, M. Hosokawa, T. Sasaki, S. Mukaigawa and T. Fujiwara, *Al. Phys. Lett.* **86**, 151501 (2005).
- [41] T. Namihira, S. Tsukamoto, D. Wang, H. Hori, S. Katsuki, R. Hackam, H. Akiyama, M. Shimizu and K. Yokoyama, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **29**, 592 (2001).
- [42] W.J.M. Samaranayake, Y. Miyahara, T. Namihira, S. Katsuki, T. Sakugawa, R. Hackam and H. Akiyama, *IEEE Electrical Insulation Magazine* **17**, 17 (2001).
- [43] 秋山秀典, 勝木 淳, 浪平隆男: 放電学会誌 **45**, 2 (2002).
- [44] T. Namihira, D. Wang, T. Sakugawa, S. Katsuki and H. Akiyama, *J. Advanced Oxidation Technol.* **10**, 325 (2007).
- [45] G. Winands, K. Yan, A. Pemen, S. Nair, Z. Liu and E. Heesch, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34**, 2426 (2006).
- [46] T. Namihira, D. Wang, S. Katsuki, R. Hackam and H. Akiyama, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31**, 1091 (2003).
- [47] D. Wang, M. Jikuya, S. Yoshida, T. Namihira, S. Katsuki and H. Akiyama, *IEEE Transactionson Plasma Science*, 2007 (*in print*).
- [48] T. Namihira, S. Tsukamoto, D. Wang, S. Katsuki, R. Hackam, H. Akiyama, Y. Uchida and M. Koike, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28**, 434 (2000).
- [49] F. Tochikubo and H. Arai, *J. J. Apl. Phys.* **41**, 844 (2002).
- [50] Y. Kim, W. Kang, J. Park, S. Hong, Y. Song and S. Kim, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32**, 18 (2004).
- [51] T. Namihira, T. Tokuchi, D. Wang, S. Katsuki, H. Akiyama, *IEEE Pulsed Power and Plasma Science Conference*, Albuquerque, USA, 2007 (*in print*).
- [52] T. Namihira, D. Wang and H. Akiyama, *1st Euro-Asian Pulsed Power Conference*, Chengdu, China, Thu-O 20, Vol.2, 574 (2006).

- [53] T. Namihira, T. Tokuichi, H. Tamaribuchi, D. Wang, S. Katsuki and H. Akiyama, *10th Inter. Symp. High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry*, Saga, Japan 17-20, 2006.
- [54] T. Tokuichi, D. Wang, T. Namihira, S. Katsuki, H. Akiyama, 2007 IEEE Pulsed Power and Plasma Science Conference, Albuquerque, USA, 2007 (in print).
- [55] 平嶋雅義, 徳一隆晃, 王斗艶, 浪平隆男, 勝木 淳, 秋山秀典: “nsパルスストリーマ放電を用いたオゾン発生器の生成特性”, 電気関係学会九州支部第60回連合大会, 2007 (*in print*).
- [56] 水町 浩, 鳥羽山 満監修: 表面処理技術ハンドブック (エヌ・ティー・エス, 2000).
- [57] <http://glass-business.jp/index.html>
- [58] A.H. Mohamed, R. Block and K.H. Schoenbach, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 182 (2002).
- [59] H. Mase, T. Fujiwara and N. Sato, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32**, 380 (2004).
- [60] Yu. S. Akishev, M.E. Grushin, I.V. Kochetov, A.P. Napartovich, M.V. Pan'kin and N.I. Trushkin, *Plasma Phys. Rep.* **26** 157 (2000).
- [61] K. Hattori, Y. Ishii, H. Tobar, A. Ando and M. Inutake, *Thin Solid Films*, **506-507**, 26, 440 (2006).
- [62] 大場洋一: ガラス表面設計-洗浄と表面処理- (近代編集社, 1990).
- [63] G.S. Selwyn, H.W. Herrmann, J. Park and I. Henins, *Contrib. Plasma Phys.* **6**, 610(2001).
- [64] N.K. Cuong, N. Saeki, S. Kataoka and S. Yoshikawa, *Hyomen Kagaku* **23**, 202 (2002).
- [65] K. Odagawa and M. Sadamoto, *IEEJ Trans. FM* **126**, 813 (2006) [in Japanese].
- [66] C.-K. Jung, I.-S. Bae, S.-B. Lee, J.-H. Cho, E.-S. Shin, S.-C. Choi, J.-H. Boo, *Thin Solid Films* **506-507**, 316 (2006).
- [67] G. Borcia, C.A. Anderson and N.M.D. Brown, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 335 (2003).
- [68] Z. Fang, Y. Qiu and Y. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 2980 (2003).
- [69] M. Shenton and G.C. Stevens, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2761 (2001).
- [70] R. Dorai and M.J. Kushner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 666 (2003).
- [71] 小特集 “科学啓発活動とプラズマの世界” *プラズマ・核融合学会誌* **79**, 551 (2003).