



小特集 プラズマが誘導する生体応答とそのバイオ・医療応用

5. バイオ活性化を誘起する液中活性種の生成輸送数値シミュレーション

5. Numerical Simulation for Generation and Transport of Liquid-Phase Chemically Reactive Species that Potentially Trigger Biological Activities

幾世和将, 浜口智志

IKUSE Kazumasa and HAMAGUCHI Satoshi

大阪大学工学研究科

(原稿受付: 2015年8月19日)

生きた生体組織に低温大気圧プラズマを照射すると、生体を取り囲む液体（細胞外液）中に、化学的に活性な分子やフリーラジカル等の反応活性種が生成され、それらと生体組織との相互作用により、生体内反応が誘起される。本稿では、液中の反応活性種の生成と輸送を解析するための数値シミュレーション法について解説する。気相中のプラズマにより生成された化学種は、液体に供給された後、各種の液中化学反応を通して、他の化学種へ変化し、輸送される。この過程を、データベース等に存在する液中化学反応式や反応速度等を用いて溶液中の各化学種の濃度の時間・空間分布の変化という形で、巨視的にモデル化することが可能である。こうして作成したモデルに基づく数値シミュレーションでは、プラズマ照射実験と異なり、特定の反応活性種のダイナミクスを詳細に解析することが可能である。本章では、数値シミュレーション例として、電子と水素原子正イオンを純水中に照射する際、溶液中に生成される各種化学種の生成・消滅・輸送を解析する。気相プラズマから供給される極めて反応性の高い活性種は、気液界面近傍の、厚さが100 nm程度の「反応境界層」において消費され、液体内部にほとんど浸透しないことが、シミュレーションにより示される。

Keywords:

atmospheric-pressure plasma, ROS, RNS, solvated electrons, reaction-diffusion-advection equation, reaction boundary layer.

5.1 はじめに

低温大気圧プラズマ（Cold Atmospheric Plasma；以下CAPと略称）を直接人体に照射することによって、創傷の治癒、止血、がん細胞の選択的死滅、患部の滅菌による感染防止、臓器癒着の阻止等、様々な怪我や病気の治療に役立てる方法の開発がすすめられている。これらは総称して、「プラズマ医療」と呼ばれる。医療現場においては、すでに、アルゴンプラズマ凝固（APC）装置[1-5]を用いた治療も認可され、実際に使われているが、APCが主として放電の熱（ジュール加熱）によって患部を焼灼することで組織を凝固させることを目的とするのに対し、CAPを用いた治療は、プラズマによって生成される反応性の高い化学種（反応活性種）が、治療に必要な生体反応を誘起することを利用する。現段階では、日本の医療機関において、公的な認証・承認を得て創傷や疾病の治療に幅広く使われているCAPによる医療機器は存在しないが、そのような治療機器の新たな開発をめざして、現在、様々な研究活動が行われている。

CAPを生体に照射する際、CAPにより大気中に生成さ

れる反応活性種は、生体に到達する前に、いわゆる細胞外液に接触し、液体中で別の化学種に変化する可能性が高い。このため、プラズマに接触する溶液中で観測されるイオンや反応活性種は、大気中で観測されるものと、一般に大きく異なる。本章では、数値シミュレーションを用いて、このような気液界面（プラズマと液体の接する界面）から液体内部における各種化学種（イオンや水和電子、反応活性種等）の生成・消滅および輸送を解析する手法について、解説する。

5.2 気相中の活性種

CAPとの接触によって溶液中に生成される反応活性種を数値解析を用いて予測するためには、まずは、大気中に生成され、溶液表面に輸送されるイオン・電子・反応活性種等の化学種を、入力パラメータとして、指定する必要がある。

大気中の放電によって生成されるイオンや反応活性種は、非常に多岐にわたっている。反応活性種のうち、不対電子をもつもの（例えば、原子状酸素O、ヒドロキシラジ

Graduate School of Engineering, Osaka University, OSAKA 565-0871, Japan

corresponding author's e-mail: hamaguch@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

カル OH, 一酸化窒素 NO 等) をフリーラジカルという。フリーラジカルでなくても、一重項酸素 $^1\text{O}_2$ 、過酸化水素 H_2O_2 、ペルオキシナイトライト ONOO^- のように、比較的高い反応性をもつ分子も反応活性種である。医学・生物学の分野では、酸素や窒素を含む反応活性種のことを、それぞれ、活性酸素 (ROS)・活性窒素 (RNS) と呼ぶ。生体の細胞は、これら ROS/RNS を自ら作り出すと同時に、外部から供給される ROS/RNS を感知し、応答する。医学・生物学の分野では、ROS/RNS に対する生体応答が非常に詳しく研究されている[6]。

大気中の放電は、様々な ROS/RNS を気相中に生成する。CAP により生成される ROS/RNS のうち、よく知られている例を挙げると、 $^1\text{O}_2$ 、オゾン O_3 、OH、スーパーオキシドアニオンラジカル O_2^- 、ヒドロペルオキシラジカル HO_2 、 H_2O_2 、NO、二酸化窒素 NO_2 、亜酸化窒素 N_2O 、その他のいわゆる NO_x と呼ばれる窒素酸化物等がある。これらのうち、水素原子 H を含むものは、大気中に存在する水 H_2O 由来であり、当然、大気中の湿度により生成量は変化する。また、上記の化学種には、反応性が極めて高いものも多く、例えば、OH ラジカルは、プラズマから溶液面に到達する前に、大半が H_2O_2 に変化する[7]。

5.3 気液界面

プラズマにより生成され、溶液表面に到達した荷電粒子や化学種は、ある確率で液相に取り込まれる。本章で扱うモデルでは、原子・分子・中性ラジカル等の電気的に中性な気相中の化学種は、それぞれの熱速度で気液界面に到着し、すべて液面に取り込まれると仮定する。安定した化学種については、熱平衡状態において、それぞれの化学種の気相中の密度と水溶液中の濃度の関係は、ヘンリーの法則によって、比例関係にあることが知られている。このため、化学種 A の気相中の密度を n_A 、その入射速度の気液界面法線成分を v_A^{th} 、溶液中のその化学種の濃度(密度)を $[A]$ とすると、気相から液相へのフラックス(単位時間に液面の単位面積に到達する原子・分子等の化学種の数)の気液界面法線成分 Γ_A^{in} および液相から気相への脱離フラックスの気液界面法線成分 Γ_A^{out} は、それぞれ、

$$\Gamma_A^{\text{in}} = n_A v_A^{\text{th}}, \quad \Gamma_A^{\text{out}} = \alpha [A]$$

で表される。ここで、気液界面から脱離する化学種 A のフラックスが、その化学種の水溶液中の濃度 $[A]$ に比例すると仮定し、その比例定数を α としている。熱平衡状態においては、気相中の化学種 A の分圧 $p_A = n_A k_B T_g$ に対して、ヘンリーの法則

$$p_A = [A]/H_A$$

が成り立つ。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T_g は気体温度、 H_A は化学種 A のヘンリー定数である。 $\Gamma_A^{\text{in}} = \Gamma_A^{\text{out}}$ の熱平衡条件から、 $\alpha = v_A^{\text{th}}/H_A k_B T_g$ を得る。(本章では、液中の濃度 $[A]$ やヘンリー定数の単位系も、MKSで表す。また、ヘンリー定数の定義は、文献により大きく異なるので、注意が必要である。)

また、気液界面に到達する荷電粒子に関しては気液界面を通して、自発的に液相から気相中に荷電粒子が離脱することがないと仮定する。そこで、境界条件として、それぞれの荷電粒子(イオンおよび電子)に対して、液中に取り込まれる電流密度の値を指定する。すなわち、荷電粒子種 B に対して、境界条件は、

$$\Gamma_B^{\text{in}} = j_B/q_B, \quad \Gamma_B^{\text{out}} = 0$$

を仮定する。ここで、 j_B は荷電粒子種 B の気液界面に到達する電流密度ベクトルの気液界面法線成分であり、 q_B は荷電粒子種 B の(1粒子あたりの)電荷を表す。

プラズマから比較的高い運動エネルギーをもって入射するイオンや電子が、溶液(溶媒及び溶質)の分子を分解したり、原子を活性化したりすることにより、気液界面での化学反応を促進する可能性も考えられる。しかしながら本稿では、単純化のため、この効果は考慮しない。

また、気相中のプラズマから放出される光子(紫外線等の高エネルギー電磁波)が、気液界面から溶液の表面近傍において、溶液の分子を分解し、例えば、OH ラジカル等を生成する可能性も議論されている[8]が、以下の議論では、モデルを単純化するため、紫外線照射の影響も考慮しない。より精度の高い解析には、これらの効果を考慮する必要がある。

5.4 溶液中の反応輸送方程式

プラズマによって生成された荷電粒子や反応活性種が、気液界面に達し、液体中に取り込まれると、液体におけるそれら化学種の輸送と生成消滅等の巨視的振る舞いは、流体方程式(ナビエ-ストークス方程式)で記述できる。化学種 A に対して、その溶液中濃度 $[A]$ と流体中の速度 $\mathbf{v}_A$ の時間変化は、

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} + \nabla \cdot ([A] \mathbf{v}_A) = \tilde{R}_A \quad (1)$$

$$m_A [A] \frac{d\mathbf{v}_A}{dt} = -k_B T_w \nabla [A] + q_A [A] \mathbf{E} - \nu_A m_A [A] (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_c) \quad (2)$$

の関係を満たす。ここで、 $\tilde{R}_A$ 、 $\mathbf{v}_c$ 、 m_A 、 T_w 、 q_A 、 $\mathbf{E}$ 、 ν_A は、それぞれ、化学種 A の化学反応による生成・消滅項、溶媒の流体速度、化学種 A の(1粒子あたりの)質量、溶媒温度、化学種 A の(1粒子あたりの)電荷、溶液中の電場、化学種 A の粒子と溶媒分子との衝突周波数を表す。化学種 A が荷電粒子でない場合は、当然、 $q_A = 0$ である。また、化学種 A の溶媒中での分圧 P_A は、理想気体の状態方程式 $P_A = k_B T_w [A]$ に従うと仮定した。これは、化学種 A の溶液中での濃度が十分に小さいために、化学種 A 同士の相互作用は無視でき、溶媒中では、溶媒と同じ温度 T_w における理想気体のように振る舞うと考えられるためである。式(2)の左辺の時間微分 d/dt は、流速 $\mathbf{v}_A$ に沿った微分(ラグランジュ微分)、即ち、

$$d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}_A \cdot \nabla$$

を表す。

化学種 A の温度は、溶媒の温度と等しく T_w で与えられ、時間・空間に依存しない定数と仮定しているため、化学種 A の温度（あるいは、圧力）の時間方程式は解く必要がない。したがって、運動方程式(1)および(2)は、Poisson の方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (3)$$

と連立して解くことで、閉じる。ここで、全電荷密度 ρ は、溶液中の各位置におけるすべての荷電粒子の電荷密度の総和より得られる。また、 ϵ は、溶媒の誘電率を表す。

さて、溶液中の化学種 A と溶媒分子との衝突の頻度が十分に高い場合、式(2)の左辺の慣性項は無視（0 とみなすことが）でき、化学種 A の流体速度は、

$$\mathbf{v}_A = \mathbf{v}_c + \mu_A \mathbf{E} - \frac{D_A}{[A]} \nabla [A] \quad (4)$$

で表すことができる。ここで、 $\mu_A = q_A / \nu_A m_A$ および $D_i = k_B T_w / \nu_A m_A$ は、化学種 A の移動度と拡散係数で、これらの間には、Einstein の関係といわれる $\mu_A = q_A D_A / k_B T_w$ が成り立つ。溶媒の流れが非圧縮性 ($\nabla \cdot \mathbf{v}_c = 0$) であると仮定して、式(4)を式(1)に代入すると、化学種 A の濃度の時間発展方程式

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = \tilde{R}_A - \mathbf{v}_c \cdot \nabla [A] - \mu_A \nabla \cdot ([A] \mathbf{E}) + D_A \Delta [A] \quad (5)$$

が得られる。式(4)からわかるように、溶媒が非圧縮性でも、化学種 A の流体は、一般に、圧縮性 ($\nabla \cdot \mathbf{v}_A \neq 0$) である。また、電気的に中性な化学種では、当然、 $\mu_A = 0$ であるため、輸送は、拡散と移流のみに支配される。

5.5 境界条件

以下では、図1で示すように、深さ d の容器に蓄えられた液体が、無限に広い気液界面でプラズマに接する1次元問題を考え、式(3)と(5)を連立して解く際の境界条件を考える。深さ方向に x 軸をとり、気液界面の位置を原点 ($x=0$) とする。境界条件は、電気的に中性な化学種 A に対しては、 $\mu_A = 0$ が成り立ち、気液界面において、粒子フラックスが連続であることを要求して、

$$v_A^{\text{th}} \left(n_A - \frac{[A]_{x=0}}{H_A k_B T_g} \right) = -D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

を得る。ここで、 $[A]_{x=0}$ は、気液界面における化学種 A の液中濃度を表し、また、気液界面において、その垂直方向（深さ方向）への溶媒の流速 ($\mathbf{v}_c$ の x 成分) は0であることを用いた。また、荷電粒子種 A については、その電流密度 j_A から、電流の保存条件から、境界条件

$$\frac{j_A}{q_A} = -D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} \Big|_{x=0} + \mu_A E [A]_{x=0}$$

となる。ただし、ここで、気液界面における表面電荷の蓄

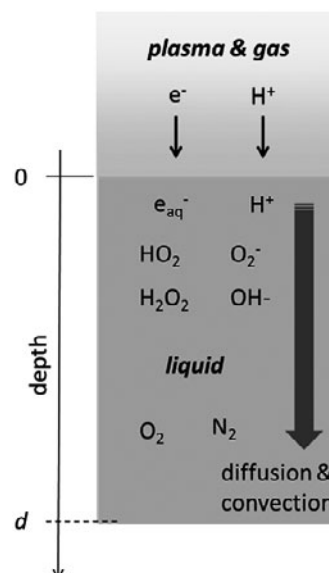


図1 本研究で用いた1次元モデルの模式図。プラズマ（気相）から気液界面に供給される各種化学種（本稿では、電子および水素原子正イオン）が、液体（純水中）に生成する化学種の輸送と溶液中における化学反応を計算する。

積はないと仮定した。

また、容器の底においても、その垂直方向（深さ方向）への溶媒の流速は0であるので、もし化学種 A が壁面に吸収されることがなければ、次の境界条件を得る。

$$0 = -D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} \Big|_{x=d} + \mu_A E [A]_{x=d}$$

容器底面に電極が配置され、伝導電流が電極に流入する場合等は、適宜、底面における境界条件を変更する必要がある。

尚、電場 E に対する境界条件は、その気液界面 $x=0$ における値を与えれば十分である。気液界面における表面電荷はないと仮定しているため、気液界面気相側の外部電場を E_{ext} として、境界条件は、 $E(0) = E_{\text{ext}}$ となる。

5.6 シミュレーション例

以下では、溶媒を純水 H_2O とし、これらの方程式を数値シミュレーションで解いた結果を紹介する。シミュレーションに用いた化学反応式、反応速度、拡散係数、移動度、ヘンリー定数等のリストは、文献[9]に挙げられており、化学反応は、荷電粒子も含む37の化学種に対する111の化学反応式から構成される。初期条件は、1気圧の大気と平衡が成り立つように O_2 および N_2 分子が溶存している純水を仮定する。また、プラズマにより生成される気相中の化学種の情報は、実験値あるいは文献[8, 10, 11]等にある気相シミュレーション結果等から得られる。大気中で生成されるヒドロキシラジカル (OH) や過酸化水素 (H_2O_2)、窒素酸化物 (NO_x) 等、電気的に中性な活性種のみが溶液中に生成する化学種のシミュレーション例は、文献[12-14]に挙げられているので、本章では、プラズマからの荷電粒子が純水中に照射される場合のシミュレーション例について示す。

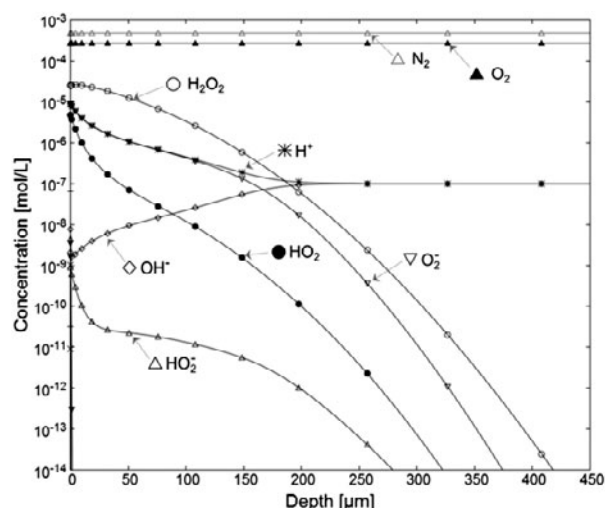
話を極めて単純化するために、以下の例では、時刻

$t = 0$ から、気相中の電子と水素原子正イオン H^+ が、同時に純水の表面に照射される場合を考察する。電子電流および H^+ イオン電流の大きさはいずれも同じで、時間的に一定の値 $0.1 \mu A/cm^2$ をとり、両者の電流の向きは逆方向であると仮定する。この場合、電子と H^+ イオンが同じ電荷量だけ溶液中に供給されるため、正味の電流はなく、溶液中の電荷の総量は 0 のままである。実際、プラズマジェット [15-17] のようにパルス状に生成されるプラズマが液体表面に照射される場合、電子・負イオンと正イオンが、ある程度の時間のずれをもって、溶液面に照射されると考えられるが、時間的に平均すると、正負等量の荷電粒子が液体表面に到達すると考えられる。ここで考える例は、このようなパルスプラズマ照射を単純化した例と解釈してよい。

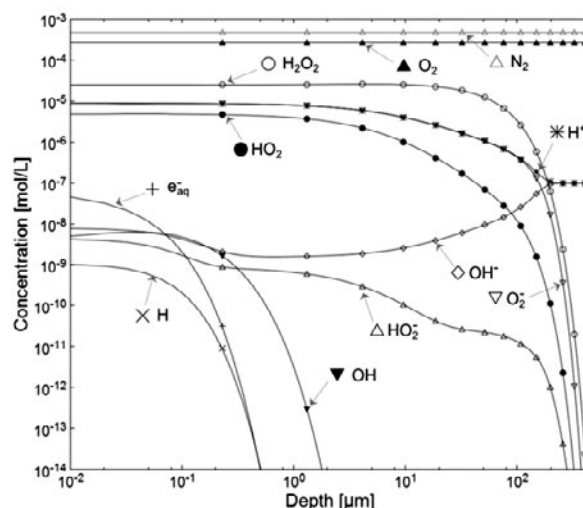
時刻 $t = 0$ に、上記の条件で、電子と H^+ イオンを同時に気液界面に照射し始めた場合の、 $t = 1$ sec における純水中の各種活性種の濃度分布を図 2 に示す。図 2 (a) は、横軸（深さ方向）を線形表示、図 2 (b) は、対数表示したものである。ここで、溶媒の対流はない ($v_c = 0$) とした。

図 2 (a) が示すように、気相から供給された電子は、溶液中には水和電子 e_{aq}^- としてもほとんど存在せず、 O_2^- 等の負イオン生成により消費されている。一方、気相から供給された H^+ イオンは、溶液中でも、ある程度の濃度で、 H^+ イオン（より正確には、ヒドロニウムイオン H_3O^+ ）として存在する。これらが溶液中の更なる化学反応を通して、過酸化水素 H_2O_2 の生成にいたる。 H_2O_2 の分解反応は反応速度が低いため、最終的に、一連の反応の生成物のうち、 H_2O_2 の濃度が最も高くなる。また、すべての化学種の拡散は極めて遅いので、溶媒の対流がない場合、最も濃度の高い H_2O_2 でも、照射開始 1 秒後では、深さ方向に $150 \mu m$ ほどしか拡散していない。液中の電荷分布をみると、領域の大半で H^+ イオンはスーパーオキシドアニオンラジカル O_2^- とほぼ同数存在して電気的中性を保っており、荷電粒子は両極性拡散していることがわかる。

気液界面近傍での化学反応をよりみやすくするために、深さ方向を対数表示することにより、気液界面近傍の化学種の濃度分布をより詳しく表示したのが図 2 (b) である。この図から分かるように、気相から供給された電子は、水和して水和電子 e_{aq}^- となって溶液中に溶け込むが、その濃度は、深さ方向に拡散するにつれて、急激に減少し、気液界面から 100 nm 程度の深さまでにしか、ほとんど、存在しない。また、水和電子とヒドロニウムイオンが結合して生成する水素原子 H も非常に不安定で、水和電子と同じく、気液界面から 100 nm 程度の深さまでにしか存在しない。このように、反応性の高い化学種が存在しうる、表面近傍の 100 nm 程度の厚さの層を、「反応境界層」と呼ぶ。反応境界層における電子と H^+ イオンの化学反応を詳しく調べると、電子は、水溶液中の溶存酸素と反応して、スーパーオキシドアニオンラジカル O_2^- を生成するか、照射された H^+ イオンと反応して、水素原子 H を生成し、それが、溶存酸素と反応して、ヒドロペルオキシラジカル HO_2 を生成する。 O_2^- と HO_2 は、可逆反応

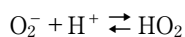


(a)



(b)

図 2 時刻 $t = 0$ から、電子と H^+ イオンが、同時に、時間的に一定の電流値 $0.1 \mu A/cm^2$ （ただし、電流の向きは互いに逆方向のため、正味の電流は 0）で気液界面に照射される系を考察。液体は純水 H_2O で、一気圧で大気と平衡になる溶存酸素・溶存窒素が存在すると仮定する。この時、 $t = 1$ sec における純水中の各種活性種の濃度分布を、横軸（深さ方向）線形表示(a)および対数表示(b)でプロットしたもの。



を通して、酸解離定数 $pK_a = 4.8$ の化学平衡にあるので、 O_2^- と HO_2 のいずれが生成されても、溶液中の pH に応じて、 O_2^- と HO_2 のいずれかが主要な化学種となるように、存在する。ここで挙げた例では、気液界面においても、pH が 5 程度なので、スーパーオキシドアニオンラジカル O_2^- の濃度のほうが、ヒドロペルオキシラジカル HO_2 の濃度より高くなっている。更に、 O_2^- は水 H_2O と反応して、また、 HO_2 は自らと反応（不均化反応）して、 H_2O_2 を生成する。

尚、ここで挙げた例では、入射種として電子と H^+ イオンのみを考慮したが、液中の反応速度の大きな他の原子種、例えば、 OH ラジカルが気液界面に供給された場合でも、同様に、反応境界層が生成される [13]。

5.7 まとめ

本章では、過去の様々な研究により知られている酸素・水素・窒素原子のみから構成される純水中の各種反応活性種の反応式を整理し、その反応速度定数、ヘンリー定数、拡散係数等の情報を過去の文献から集めることにより、純水がCAPに暴露された際に純水中に生成される各種化学種の濃度（密度）分布の時間変化を、数値シミュレーションで評価できることを示した。例として、電子電流と水素原子正イオン電流が、大気中のプラズマにより生成され、定常的に気液界面へ供給される現象の数値シミュレーションを行った。実際のCAP照射実験では、電子や水素原子正イオンばかりでなく、多様な荷電粒子や中性粒子が大気中で生成され、それらがほぼ同時に気液界面に供給される。従って、現実的な系に比較すると、本章で考察した例は、非常に理想的で、ある意味、非現実的である。しかし、本稿で考察したような理想的な系のほうが、特定の化学種の気液相互作用の詳細を突き詰めて調べるのに適している。

本数値シミュレーションは、気相中のプラズマが液体表面に接する際に、純水中に生成される化学種のダイナミクスを計算する。しかし、本シミュレーションの結果だけでは、これらの化学種がどのような影響を生体に与えるかという疑問には答えられない。例えば、シミュレーション結果に表れる O_2^- や HO_2 のようなROSは、生体反応に深く関与しているはずだが、本モデルには、溶液中のROS/RNSと生体の相互作用は含まれていない。

一般に、ROS/RNSは、ラジカル連鎖反応を通して、生体内で容易に酸化される物質を次々に変質させ、生体にダメージを与える。例えば、細胞膜の脂質二重層構造の主要な構成物質であるリン脂質は、ROSによって過酸化され、これにより細胞膜構造が損傷されることが知られている。ラジカル反応は、連鎖的であるため、プラズマにより純水中に生成されたROSが直接細胞と相互作用しなくても、細胞を取り囲む細胞外液（間質液、血漿、あるいは、培養液等）中の有機分子をラジカル化することにより、生体へ影響を与える。こうした酸化による生体への刺激は、一般に、酸化ストレスといわれるが、酸化ストレスを受けた生体は、ストレスによる生体へのダメージを最小限に抑え

るために、外部から供給された活性種を不活化したり（抗酸化作用）、ダメージをうけた生体を修復したりする。このため、適度な酸化ストレスは、生体の活性を高める。

生体反応は、一般に極めて複雑で反応過程の詳細や反応速度定数等の定量的なデータが十分に知られていない場合が多いが、プラズマ照射による生体への影響をより詳しく解析するためには、こうした生体反応を含むモデルの解析が重要となる。今後は、生体反応モデルを連成した数値シミュレーションの開発が期待される。

参考文献

- [1] G. Lloyd *et al.*, Plasma Process. Polym. **7**, 194 (2010).
- [2] A. Postgate *et al.*, Endoscopy **39**, 361 (2007).
- [3] E. Stoffels, Contrib. Plasma Phys. **47**, 40 (2007).
- [4] J. Raiser and M. Zenker, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 3520 (2006).
- [5] 浜口智志：プラズマ・核融合学会誌 **87**, 696 (2011).
- [6] D.B. Graves, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 263001 (2012).
- [7] J. Winter *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 285401 (2014).
- [8] W. Tian and M.J. Kushner, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 165201 (2014).
- [9] 金澤龍也：「大気圧低温プラズマ誘起水中化学反応シミュレーション」大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻修士論文（2013年2月）
- [10] Y. Sakiyama and D. B. Graves, Plasma Source Sci. Technol. **22**, 012003 (2013).
- [11] T. Murakami *et al.*, Plasma Source Sci. Technol. **23**, 025005 (2014).
- [12] S. Hamaguchi, AIP Conf. Proc. 1542 Eighth International Conference on Atomic and Molecular Data and Their Applications ICAMDATA-2012 (ed. by John D. Gillaspay *et al.*, (2013) 214.
- [13] 佐藤岳彦他：機械の研究 **67**, 673 (2015).
- [14] K. Ikuse and S. Hamaguchi, in *Proceedings of the 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC: 5 - 10 July, 2015, Antwerp, Belgium)* P-I-3-8.
- [15] M. Laroussi, and X. Lu, Appl. Phys. Lett. **87**, 113902 (2005).
- [16] M. Teschke *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 310 (2005).
- [17] S. Ikawa *et al.*, Plasma Process. Polym. **7**, 33 (2010).