T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	温度制御プラズマ装置の開発と殺菌および表面処理への応用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大下貴也
Author(English)	Oshita Takaya
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9999号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沖野　晃俊,堀田　栄喜,松本　義久,赤塚　洋,藤井　隆
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9999号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

温度制御プラズマ装置の開発と
殺菌および表面処理への応用に関する研究

2015 年

大下 貴也

目次

第 1 章　序論

1.1 はじめに ---------- 1

1.2 本論文の構成 ---------- 3

参考文献

第 2 章　ガス温度の観点から見た大気圧プラズマ応用の現状

2.1 緒言 ---------- 7

2.2 熱平衡プラズマと非平衡プラズマ ---------- 8

2.3 プラズマの温度 ---------- 9

2.4 ガス温度に着目したときの大気圧プラズマの分類 ---------- 10

2.4.1 大気圧熱プラズマ

2.4.2 大気圧低温プラズマ

2.4.3 大気圧クライオプラズマ

2.5 大気圧低温プラズマの生成方法 ---------- 13

2.5.1 バリヤ放電プラズマ

2.5.2 コロナ放電プラズマ

2.5.3 マイクロプラズマジェット

2.5.4 リモートプラズマ

2.6 大気圧低温プラズマの医療分野への応用 ---------- 17

2.6.1 アルゴンプラズマ凝固装置

2.6.2 ステラッド

2.6.3 浮遊電極型誘電体バリヤ放電装置

2.6.4 マイクロ波アルゴンプラズマ発生装置

2.7 大気圧低温プラズマのガス温度制御の意義 ---------- 21

2.8 結言 ---------- 21

参考文献

第 3 章　温度制御プラズマ装置の開発

3.1　緒言 ---------- 27

3.2　従来のプラズマ装置におけるガス温度の制御方法---------- 27

3.3　温度制御プラズマ装置におけるガス温度の制御方法---------- 29

3.4　ヘリウムプラズマジェットの温度制御実験 ---------- 29

3.4.1　プラズマ生成部

3.4.2　放電波形

3.4.3　ガス温度の測定方法

3.4.4　冷却実験

3.4.5　温度制御実験

3.4.6　温度制御プラズマのガス温度の時間応答

3.4.7　放電電力のプラズマガス温度依存性

3.5　発光分光法による各種プラズマパラメータの測定 ---------- 40

3.5.1　電子密度の測定方法

3.5.2　励起温度の測定方法

3.5.3　OH 回転温度の測定方法

3.5.4　測定システム

3.5.5　プラズマガス温度による発光強度の変化

3.5.6　電子密度のプラズマガス温度依存性

3.5.7　OH 回転温度と熱電対により測定したガス温度の比較

3.5.8　ヘリウム励起温度のプラズマガス温度依存性

3.6　他種のプラズマ生成部を用いての温度制御実験 ---------- 54

3.6.1　マルチガス DBD プラズマジェットの開発

3.6.2　マルチガス DBD プラズマジェットを温度制御した際の分光特性

3.6.3　マルチガスプラズマジェット

3.6.4　冷却機構を用いたマルチガスプラズマジェットの低温制御

3.6.5　加熱によるマルチガスプラズマジェットの高温制御

3.7　結言 ---------- 63

参考文献

第 4 章　表面殺菌技術への応用

4.1 緒言 ---------- 67
4.2 従来の殺菌技術とプラズマ殺菌における温度制御の必要性---------- 68
4.3 寒天培地上の細菌の殺菌におけるプラズマガス温度の影響---------- 74
4.3.1 殺菌効果の評価方法
4.3.2 酸素混合ヘリウムプラズマジェットによる *E. coli* の殺菌効果
4.3.3 殺菌効果のプラズマガス温度依存性
4.3.4 熱とガス流速の影響
4.3.5 分光測定による気相中での活性種生成量の推定
4.4 歯科応用に向けた口腔内細菌の殺菌と生体への影響の調査---------- 83
4.4.1 マルチガスプラズマジェットによる *S. mutans* の殺菌
4.4.2 *S. mutans* 殺菌効果のプラズマガス種依存性
4.4.3 冷却機構による低温制御時の殺菌効果への影響
4.4.4 生体細胞への影響
4.5 結言 ---------- 91
参考文献

第 5 章　高効率液中殺菌技術への応用

5.1 緒言 ---------- 95
5.2 液中殺菌技術における活性種制御の必要性 ---------- 96
5.3 液相中の活性種の制御---------- 101
5.3.1 電子スピン共鳴法
5.3.2 吸光分光法
5.3.3 活性種生成量のプラズマガス温度依存性
5.3.4 ガス流量および水温の影響
5.3.5 空気遮断条件下での活性種生成量
5.4 液相中細菌の殺菌 ---------- 112
5.4.1 殺菌効果へのプラズマガス温度の影響
5.4.2 プラズマバブリング法の提案
5.4.3 従来方法とプラズマバブリング法の *E. coli* に対する殺菌効果の比較

5.4.4 水温の影響
5.4.5 プラズマバブリング法による多種の細菌の殺菌
5.5 ファインバブル技術への応用 ---------- 119
5.6 結言 ---------- 123
参考文献

第 6 章 表面処理技術への応用
6.1 緒言 ---------- 127
6.2 プラズマによる表面親水化処理 ---------- 128
6.3 親水化処理効果へのプラズマガス温度の影響 ---------- 130
6.3.1 親水化効果の評価方法
6.3.2 実験方法
6.3.3 銅板親水化効果のプラズマガス温度依存性
6.3.4 ポリイミド親水化効果のプラズマガス温度依存性
6.4 水素混合プラズマを用いた銅酸化膜の還元 ---------- 134
6.5 酸化膜還元速度へのプラズマガス温度の影響 ---------- 136
6.5.1 実験方法
6.5.2 酸化膜還元効果のプラズマガス温度依存性
6.5.3 分光測定による水素ラジカル生成量の推定
6.6 結言 ---------- 141
参考文献

第 7 章 結論
7.1 総括 ---------- 145
7.2 今後の展望 ---------- 150

謝辞

本研究に関する業績

第 1 章

序論

1.1　はじめに

「プラズマ」という言葉を聞いたとき，まずはじめに何を思い浮かべるだろうか。オーロラや雷などの自然現象が頭に浮かぶ人もいれば，半導体プロセシングにおけるプラズマ処理を連想する人もいるかもしれない。近年ではプラズマディスプレイパネルやシャープ株式会社より販売されているプラズマクラスターイオン発生機が普及したことにより，科学的素養がなくともプラズマという名称のついた製品名を思い浮かべる人は多いだろう。このように製品名にもプラズマという名称が使用されるようになり，プラズマという言葉が広く一般的になったといっても過言ではないが，プラズマに対する認識は人によって大きく異なる。プラズマは蛍光灯やネオンサインに利用する人にとっては光源であり，溶接や廃棄物処理に利用する人にとっては熱源であり，プラズマクラスターイオンのような商品名から名前だけ聞いたことがある人にとってはよくわからないものという認識になる。この状況は，プラズマの応用範囲の広さも示している。

もともとプラズマという用語は，1845 年頃から医学や生理学用語として「血漿」の意味などに用いられてきたが，1923 年にラングミュアとトンクスによって導電状態の気体に対する呼称として命名されてからは，そちらの意味が広く普及することとなった。この時点で医学者や生理学者と物理学者ではプラズマと聞いたときにイメージするものが異なる可能性があるが，ここではもちろんラングミュアらが命名したプラズマについて述べる。プラズマを応用した技術が始めて利用されるようになったのは 19 世紀後半で，アーク灯がその始まりだと言われている[1]。これはプラズマが光を発するという性質を活かしたものであり，現代でもネオンサインやレーザー，冒頭のプラズマパネルディスプレイにも利用されている。アーク灯は直流のアーク放電を光源として利用したものであるが，アーク放電は非常に高温であることでも知られている。発光の強い部分は数千度以上の温度になっており，溶接などにも利用されている。このように，高温を活かしたプラズマ応用も多く，廃棄物処理などがその一例である。現代ではプラズマの持つ性質に対する理解が進み，光源から熱源へ，さらにはその高い化学反応性を活かした半導体プロセシングへの利用など，応用先は広がり続けている。このように，プラズマという言葉が示すものの範囲は極めて広く，それぞれの応用分野に携わる人に応じてその認識が異なるのは自然

なことであるといえる。

上述のプラズマ応用に用いられる装置の多くは低気圧下でプラズマを生成するものであり，その歴史は長く，技術もある程度成熟してきているが，真空容器や排気設備が必要であるため産業応用するうえでの制限がいくつか存在している。しかし，近年大気圧下でのプラズマ生成技術が急速に発展してきた。大気圧プラズマは真空容器や排気システムを必要としないため，プラズマを処理対象物に直接照射することが可能であり，従来の低圧プラズマと比較して大きなメリットがある。まず，真空容器や排気設備を必要としないため処理装置が簡便になり，低コスト化につながる。また，バッチ処理が必要である低圧下とは異なり，連続的な処理が可能で，高密度のプラズマが生成できるため高速処理につながる。さらに真空容器に入れることができない生体やサイズの大きいものを処理することが可能となった。なかでも大気圧低温プラズマと呼ばれるプラズマはガス温度が室温から 100 ℃程度の低温でありながら高い化学反応性を持ち，酸素を含んだプラズマによる半導体表面の親水化や，水素を含んだプラズマによる酸化膜の還元，コーティングなどプラズマ応用の幅はさらに大きく広がることとなった[2]。最も新しい応用分野としては医療における応用があげられる。これは低温であるのみならず手で触れても感電しないプラズマの実現により生体へのプラズマ照射が可能となったためであり，殺菌，創傷治療，血液凝固，細胞増殖などあらゆる応用研究がなされている[3]-[6]。

しかし，数年でこのように目覚しい発展を遂げたことから，その技術的進歩が産業界に十分浸透しているとはいえず，特に大気圧低温プラズマにおいてはその“低温”に関する認識が分野によって大きく異なる。例えば，従来熱プラズマを扱ってきた技術者は，数千℃のプラズマを常時扱うため，百数十℃のプラズマであっても低温という認識になる。一方，生体への照射などを視野に入れる医療従事者にとっては手で触れることができるほど低温でないと低温という認識にはならない。高分子材料や生体など熱に弱い処理対象物にプラズマを照射する場合，当然プラズマの温度は重要な問題になるが，技術導入の検討過程で上述のような認識から大気圧低温プラズマを選択肢から外してしまうようなことが起こりうる。しかし現実は室温程度のプラズマが実現されており，この認識の違いが新たな可能性の芽をつぶしている可能性がある。このような状況は現在市場に出回っている大気圧低温プラズマ装置が“低温”とうたいながらも 100 ℃程度の温度を持つものが少なくないことにも起因している。プラズマ応用のさらなる発展を促進するためにも大気圧低温プラズマの温度について正しく認識し，また理解する必要があるといえる。

さて，大気圧低温プラズマは室温程度の低温が実現可能であるが，一般にプラズマのガス温度はプラズマへの入力電力に比例して上昇するため，低温を実現するためには放電電力

を制限する，ガス流量を増やすなどの方法がとられる。しかしながら，これらの方法ではプラズマの単位体積あたりのエネルギーが減少し，プラズマの密度も減少してしまう。生体や高分子材料など熱に弱い物質に行う場合，対象を傷つけることなく高速に処理するために，低温かつ高密度であるプラズマが望ましい。また逆に，処理対象物の温度制限が緩ければ，活性種との化学反応を促進するために，ある程度高温のプラズマが適している場合もある。そのため，プラズマのガス温度は処理内容に応じて適切に制御できることが理想であるが，現状プラズマのガス温度を精密に制御できるような装置は存在しない。また，ガス温度の変化にプラズマの密度の変化も伴うため，純粋にガス温度のみが処理効果に与える影響はこれまで調査されていなかった。

本研究では，放電電力やガス流量とは独立に室温以下の低温から高温までプラズマガス温度を制御できる装置の開発を行った。開発した装置は，プラズマのガス温度を所望の値に設定することができる。

本論文では，このガス温度を制御できるプラズマ源の開発，開発されたプラズマ源により生成されたプラズマの諸特性，および殺菌と表面処理への応用について記述を行う。

1.2　本論文の構成

本論文は 7 章から構成されている。

第 2 章「ガス温度の観点から見た大気圧プラズマ応用の現状」では，技術の進歩とともに開発されてきた多様な大気圧プラズマを温度の観点から分類したうえでこれまでに産業および医療分野で応用されている大気圧プラズマ装置ついて詳述し，温度制御の必要性についてまとめる。

第 3 章「温度制御プラズマ装置の開発」では，室温以下の低温から 100 ℃以上の高温までプラズマのガス温度を所望の値に制御することができる装置の開発を行い，開発した装置の詳細と，生成されたプラズマの分光特性について記述する。

第 4 章「表面殺菌技術への応用」では，まず，大気圧低温プラズマ殺菌の概要について記述したのち，第 3 章で開発した温度制御プラズマ装置を用いることで，プラズマのガス温度が殺菌効果に与える影響を調査した。また，これまでに報告例のない室温以下に制御したプラズマを殺菌実験に適用し，殺菌効果の調査を行った。さらに，歯科分野において口腔内殺菌に応用することを視野に入れ，口腔内細菌の殺菌実験を行った。

第 5 章「高効率殺菌技術への応用」では，まず従来の液中殺菌研究で明らかになっているこ

とをまとめ，プラズマガス温度を変化させたときの水溶液中に生成する活性種生成量の変化を調査した。また，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで外気を遮断し，生成する活性種を調査した。さらに，それぞれの活性種生成条件において殺菌実験を行い，活性種生成量と殺菌効果の対比を行った。

第 6 章「表面処理技術への応用」では，大気圧低温プラズマを用いた表面処理技術の中でも表面親水化処理と銅酸化膜還元処理に焦点をあて，その処理効果におけるプラズマガス温度の影響を調査した。

第 7 章「結論」では，本研究で得られた成果についてまとめ，今後の展望について述べる。

参考文献

[1] 八坂保能，放電プラズマ工学，森北出版株式会社 (2007).

[2] 柴田哲司，山崎圭一，田口典幸，中園佳幸，澤田康志，大面積処理対応シャワー型常圧プラズマ表面改質装置，松下電工技報，Vol.54, No.2, pp.67-71 (2006).

[3] J. Ehlbeck, U. Schnabel, M. Polak, J. Winter, T. von Woedtke, R. Brandenburg, T. von dem Hagen and K. D. Weltmann, Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.44, No.1, pp.013002-013019 (2011).

[4] S. U. Kalghatgi, G. Fridman, M. Cooper, G. Nagaraj, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, V. N. Vasilets, A. F. Gutsol, A. Fridman and G. Friedman, Mechanism of blood coagulation by nonthermal atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.35, Issue 5, pp.1559-1566 (2007).

[5] S. Iseki, K. Nakamura, M. Hayashi, H. Tanaka, H. Kondo, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa and M. Hori, Selective killing of ovarian cancer cells through induction of apoptosis by nonequilibrium atmospheric pressure plasma, Appl. Phys. Lett., Vol.100, Issue 11, pp.113702-113705 (2012).

[6] J. Heinlin, G. Morfill, M. Landthaler, W. Stolz, G. Isbary, J. L. Zimmermann, T. Shimizu and S. Karrer, Plasma medicine: possible applications in dermatology, J. Dtsch. Dermatol. Ges., Vol.8, Issue 12, pp.968-976 (2010).

第 2 章

ガス温度の観点から見た
大気圧プラズマ応用の現状

2.1 緒言

1.1 で述べたように，大気圧下で低温のプラズマが生成できるようになったことから，産業および医療の分野で大気圧プラズマの利用が注目されつつあるが，現状は表面処理の分野などでは長年多く研究されてきた低気圧下でのプラズマ技術の方が主流となっている。

低気圧下におけるプラズマ技術は，高速電子の発生により，常温の状態で気体中に様々な化学反応を容易に起こすことができるため，半導体リソグラフィー，高分子への接着力の付与，重合物の堆積，素材の表面改質等，各種固体の表面処理法として利用されている。しかし，これらの低気圧プラズマ技術は，気圧を下げるために真空設備を必要とする事が大きな問題となる。真空設備は，真空容器や排気設備から構成され，プラズマ源を含めた装置全体が高価かつ巨大になる。また，処理対象を真空容器に搬入，真空引き後プラズマ処理，常圧に戻して搬出，という手順を踏むため，連続した処理を行う事ができず生産に時間を要する。さらに，大型の対象物を処理する場合，真空設備の大型化が必要となる。大気圧下でプラズマ処理できるということは，それだけで真空容器に関連するすべての問題点を解決することができるが，古くから利用されている大気圧プラズマは溶接や産業廃棄物の分解，微量元素分析などに用いられる高熱を伴うもので，表面処理などに応用できるようなものではなかった。

しかし，1987 年に Okazaki，Kogoma らが種々のプラズマガスの中からヘリウム，アルゴンといった希ガスを用いて誘電体層を隔てた間欠放電を行えば，大気圧拡散グロー放電が可能である事を見いだし，その後放電形式に関する基礎研究が進んだことで，希ガスを用いた大気圧拡散放電は低圧下の非熱平衡放電と同様に低温グロー放電であることが明らかとなり，大気圧プラズマの技術が急激に注目を集めるようになった[1]。この方式を用いることで，従来低圧下で行われていた多くのプラズマ処理が大気圧下でも実現することが可能となった。大気圧下での低温プラズマの生成は，処理対象物の範囲を急激に広め，さらに近年では手で触れることができるほどの低温まで実現できたことから，医療にまで応用範囲が広がることとなった。

このように技術の進歩とともに多種多様なプラズマ源が開発され，生成されるプラズマの温度帯の広がりにともない，大気圧プラズマの応用範囲も拡大してきた。本章では大気圧プラズマを温度の観点から分類し，これまでに産業および医療分野で応用されている大気圧プラズマ装置ついて詳述し，温度制御の必要性についてまとめる。

2.2 熱平衡プラズマと非平衡プラズマ

プラズマの温度を論じるにあたり，まず熱平衡プラズマと非平衡プラズマについて理解する必要がある。高気圧アーク放電や天体大気などのプラズマは電子や気体原子などの粒子が熱力学的に平衡状態にあり，このような状態のプラズマは熱平衡プラズマと呼ばれる。一方，低圧気体中の小電流放電によって発生するプラズマや大気圧下のグロー放電などにより生成されるプラズマは，熱平衡状態からは大きく隔たっている。このように熱平衡状態から外れたプラズマはすべて非平衡プラズマと呼ばれる。

熱平衡プラズマは温度や密度など比較的少数の物理量で状態を記述することができるのに対し，非平衡プラズマの様相は千差万別である。低圧のプラズマを例に挙げると，プラズマ中のイオンは電子に比べて電場で加速されにくく，中性原子は電場で加速されず電子やイオンとの衝突によって間接的にエネルギーを得るため，中性原子やイオンの運動エネルギーは電子の運動エネルギーより低く，非平衡状態になる。また，粒子間の衝突頻度が低いため，原子やイオンの内部エネルギー状態の分布関数がボルツマン分布から外れている。このように，非平衡プラズマの様相はさまざまで，「非平衡」という用語も以下に例示するように種々の意味合いを持つ。1つ目は，電子速度分布関数がマクスウェル・ボルツマン分布ではないという意味で非平衡という表現が用いられる。2つ目は，原子の内部励起状態への分布がボルツマン分布則に従わないということを意味する。3つ目は，電子の平均運動エネルギーと気体原子の平均運動エネルギーが異なるという意味で非平衡という。低圧のプラズマや大気圧低温プラズマは上記3つのすべての意味で非平衡状態である。熱平衡プラズマは「温度」という状態量ですべての分布則を統一的に表現できるのに対し，非平衡プラズマではそれができない。しかし，近似的に温度を定義できる場合があり，便宜的に「温度」の概念を用いている。

2.3 プラズマの温度

前節で述べたように，非平衡プラズマでは次のように様々な温度が定義される。

1. 電子温度

電子の速度分布の形が，ある温度T_eのマクスウェル・ボルツマン分布と同じになるとき，このT_eは電子温度と定義される。電子温度は電子のエネルギー分布全体の形から決められる値であるが，原子の衝突励起あるいは電離に関与する電子は，速度分布の高エネルギー側の端に分布するごく少数の電子のみである場合が多く，大多数を占める低速電子の速度分布の形に合わせて決めた電子温度だけでは，電子衝突励起や電離などのプラズマ中の重要な過程の解析には不十分である。

2. 励起温度

熱平衡状態では，励起原子密度の分布から温度を求めることができるが，非平衡プラズマでは必ずしも電子温度と一致するとは限らない。そこで，励起準位の原子密度分布が温度T_{ex}のボルツマン分布に等しいとき，T_{ex}を励起温度と定義し，電子温度とは区別する。非平衡プラズマでは一部の準位でしかボルツマン分布していないことが多い。[2]したがって，温度測定の際はその方法がどの領域でのボルツマン分布を前提にしたものかに注意する必要がある。例えば，2 本のスペクトルの発光強度比から求めた温度は，その 2 本のスペクトル線の上下準位間でのボルツマン分布を前提にしたものである。

3. 電離温度

電子密度が温度T_iの熱平衡状態の密度に等しいとき，T_iを電離温度と呼ぶ。

4. 回転温度

分子の回転準位間の分布がボルツマン分布のとき，その分布を与える温度を回転温度と呼ぶ。

5. 振動温度

分子の振動準位間の分布がボルツマン分布のとき，その分布を与える温度を振動温度と呼ぶ。

6. 各粒子の温度

ある種類の粒子の速度分布が温度Tのマクスウェル・ボルツマン分布のとき，その温度Tをその粒子の温度と定義する。例えば，イオンの速度分布が温度T_{ion}のマクスウェル・ボルツマン分布のとき，この温度T_{ion}をイオン温度と呼ぶ。同様に中性原子の速度分布が温度T_nのマクスウェル・ボルツマン分布を取るとき，この温度T_nを中性原子温度と呼ぶ。実験室で生成されるプラズマは電離度が低く，中性原子がプラズマの大部分を占めているため，この中性原子温度をガス温度と呼び，T_gで表されることがある。

低圧プラズマでのプロセスでは低媒質密度であるため熱の影響を考慮する必要が少なかったが，大気圧プラズマは高媒質密度のためガス粒子の持つ全体のエネルギーが大きく，処理対象物への熱の影響を無視することができない。そのため，表面処理などのプラズマプロセスで熱に弱い対象物を処理する場合はプラズマのガス温度が低い必要がある。本論文で論じる大気圧低温プラズマはこのガス温度が低いプラズマを指すが，電子温度は高温であるため，化学反応性は高い状態を保っている。

2.4 ガス温度に着目したときの大気圧プラズマの分類

大気圧プラズマでのプロセスではガス温度が重要なパラメータとなる。ガス温度に着目すると大気圧プラズマは Fig. 2-1 のように，大気圧熱プラズマ，大気圧低温プラズマ，大気圧クライオプラズマに分類できる。本節ではそれぞれのプラズマの特徴について記述する。

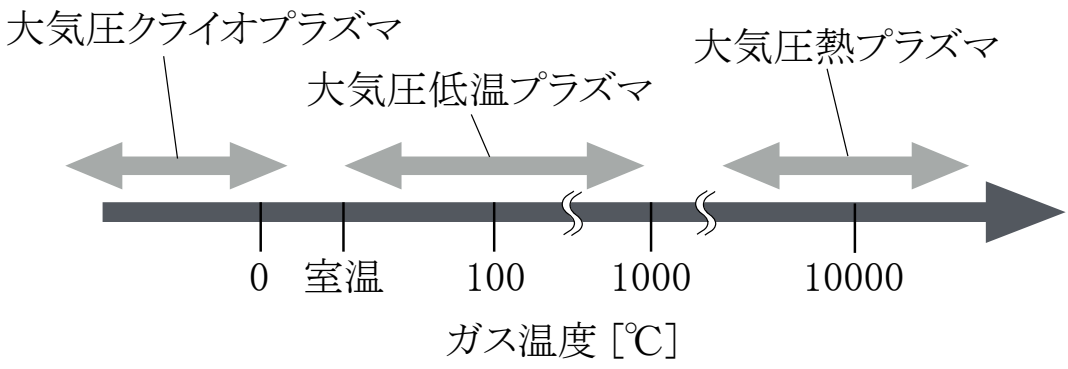


Figure 2-1 ガス温度に着目したときの大気圧プラズマの分類

2.4.1 大気圧熱プラズマ

大気圧下においては，空間中に存在する中性粒子の数密度が大きく，拡散が非常に小さくなるため同種および異種の粒子同士が頻繁に衝突を繰り返す。その結果，電子温度とガス温度が等しい熱平衡状態になったプラズマを熱プラズマと呼び，そのガス温度は数千℃から数万℃にも達する。熱プラズマでは周囲への熱放射が起こり，Fig. 2-2 のように温度分布が存在する。このように熱プラズマが発生している領域では，プラズマ全体が等しい温度である熱平衡とはみなせず，それぞれの領域において温度が等しい局所的熱平衡(LTE: Local Thermodynamic Equilibrium)として取り扱われる。

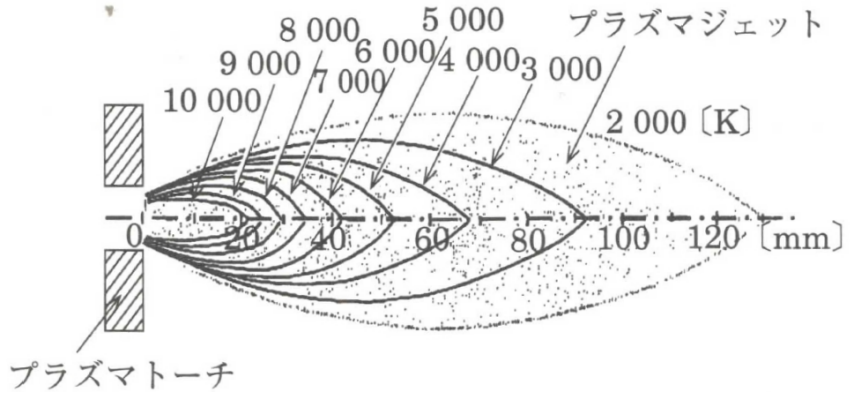


Figure 2-2 熱プラズマの温度分布

熱プラズマの大きな特徴としては，電子だけでなくイオンや原子も高温であることである。エネルギー密度が大きいため，処理対象物を短時間で高温にすることができる。これを利用し，アーク溶接や高融点材料の溶射などの熱源として広く用いられている。さらに化学反応の速度は温度に対して指数関数的に増大し，熱プラズマ中では反応速度が著しく大きくなるため，材料プロセスに利用する試みもなされている。これまでに，熱プラズマは機能性材料の高速合成，機能性薄膜・厚膜の合成，ナノ粒子やナノチューブなどのナノ構造制御材料の合成に加え，環境分野では有害物質や難処理物質の分解，リサイクルプロセスにも応用されている[3]-[7]。

大気圧熱プラズマを得る方法は，大きく分けて電極放電と無電極放電の 2 種類がある[8]。電極放電は，放電がおこりにくい大気圧においても比較的容易にプラズマを安定生成することができるが，電極が直接触れるためにプラズマ中に電極材料が混入し，予期せぬ二次生成物を発生する可能性がある。グロー放電やアーク放電などの直流放電プラズマ(DCP: Direct Current Plasma)や，容量結合プラズマ(CCP: Capacitively Coupled Plasma)は代表的な電極

放電として知られている。このうちアーク放電は，グロー放電の 1,000 倍程度の電流密度を持ち，外見上は火花や雷のような明るく細い放電となる。電極を同軸状に配置し，放電をプラズマガスで吹き出す形状にしたものはプラズマジェットと呼ばれる。電流路が集中するため，大気圧中で 10,000 ℃以上の熱プラズマを生成できる。無電極放電ではプラズマと電極が接触しないので，電極材料を含んだ二次生成物を心配する必要がなく，電極の消耗がないためメンテナンスフリーで連続運転が可能となる。誘導結合プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)，マイクロ波誘導プラズマ(MIP: Microwave Induced Plasma)が，代表的な無電極放電として知られている[9]。ICP では，ガラス管などの周囲にコイルを巻いて高周波を印加すると，ガラス管内の電子が誘導電場によって加速され，プラズマが生成される。この場合，プラズマは電極や誘電体と接触しないため，極めて純度の高いプラズマが生成できる。

熱プラズマを用いたプロセスでは，発生する熱を何らかの形で逃がさなければサンプルや電極，装置にダメージを与えるほど高温のプロセスになる。熱プラズマの表面の熱流束は数 kW/cm^2 以上に達する場合もあるが，これは宇宙ロケットが大気圏再突入時に受ける熱流束に相当する。[10]そのため，ダメージを防ぐために，投入する熱量を調節したり，冷却水などの冷媒循環装置・ファンを設置したり，プラズマを閉じ込めたりするなど工夫が必要であり，設備の大型化や装置・電極の頻繁な交換といった手間をもたらす。数千℃という熱プラズマの非常に高いガス温度領域では，1 ℃単位での厳密な温度制御とういうのは求められず，およその範囲で制御される。

2.4.2 大気圧低温プラズマ

前述のように，熱プラズマでは高温高密度のプラズマを生成できるが，材料プロセスに用いる場合，熱に弱い対象物に照射することができない。そのため，低融点材料などのプロセスにはガス温度の低いプラズマが望まれる。大気圧低温プラズマは電子温度と比較してガス温度が低いプラズマを指し，そのガス温度は室温から 1,000 ℃程度である。1,000 ℃であっても低温プラズマと分類されるため，医療などの分野で新たにプラズマ装置を導入するような場合は，注意する必要がある。熱プラズマが電子温度とガス温度が等しい状態にあるのに対し，大気圧低温プラズマでは，電子，原子，イオン，分子それぞれが異なった運動状態にある非平衡プラズマである。例えばグロー放電の場合，荷電粒子である電子とイオンは電界で加速されるため，高温になりやすい。イオンは原子や分子と弾性衝突して運動エネルギーを失い温度が低くなるが，質量の小さい電子は原子や分子と弾性衝突してもほとんど運動エネルギーを与えないため，高温状態が保たれる。このため，(電子温度) ≫ (ガス温度)となる。高い電子温度

のため化学反応を促進する効果は保ちつつ，低いガス温度のために処理対象物への熱的な損傷を低減できることが，低温プラズマが関心を集める所以である。

非熱平衡プラズマの実現には，放電空間を小さくすること，放電路に直交する気流を流すこと，プラズマがついている時間を短くすることが挙げられ，代表的なものとしては誘電体バリヤ放電やコロナ放電，大気圧プラズマジェットなどがある[11]。誘電体バリヤ放電は，古くはエキシマランプやオゾンを生成する方法として使用されており，現在でも高濃度オゾン発生器やプラズマディスプレイの放電セルなどに使用されている。それぞれの生成方法の詳細については 2.5 で記述する。

2.4.3 大気圧クライオプラズマ[12]

大気圧低温プラズマは，その生成方法の工夫から室温程度の低温は実現できるが，室温程度のガスを放電によりプラズマ化するという原理上，室温以下のプラズマを生成することはできない。大気圧クライオプラズマは，液体ヘリウムなどを用いてプラズマ生成前のガスを冷却し，ヘリウムの液化温度である 4.2 K から室温の間で生成したプラズマを指す。クライオプラズマは非平衡プラズマであり，電離度は低く中性粒子が大部分を占める。数Ｋの温度帯では，ガスの熱伝導率が室温と比較して 1/10 程度となるため，熱が非常に拡散しにくい。大気開放下でクライオプラズマを発生させるとプラズマ周囲に氷がつき，熱電対による温度測定では-42.4 ℃となることが示すように，著しい低温性が確認できる。クライオプラズマは，圧力を大気圧に保ったまま温度を低下させることにより，低温では室温大気圧条件の数倍から数十倍の媒質密度を容易に実現することができる。これにより，温度の低下とともに，電子密度が上昇する。電子密度と電子温度は，一般的な大気圧低温プラズマと概ね同程度の値であり，大気圧低温プラズマ以上の著しい非平衡性をもつ。

2.5 大気圧低温プラズマの生成方法

前説で述べたように,大気圧熱プラズマと大気圧低温プラズマはその性質の違いから用途に応じて使い分けられる。大気圧熱プラズマが数千 K を超える高温である事を生かし，アーク溶接や高融点材料の溶射，廃棄物処理などに使われるのに対して，大気圧低温プラズマのガス温度は室温から千℃程度と低く，表面処理などで重宝される。大気圧低温プラズマはその用途に応じて様々な生成方法が存在する。本節では代表的な大気圧低温プラズマの生成方法である，誘電体バリヤ放電，コロナ放電，マイクロプラズマジェット，リモートプラズマについてその詳細を記述する。

2.5.1 誘電体バリヤ放電

一対の電極の片側もしくは両側の表面を誘電体で覆い，両極間に高電圧を印加して放電を発生させる。電極間の電圧を放電開始電圧以上にすると放電が始まり，誘電体上に一定の電荷がたまると放電がとまる。電極間に逆電圧がかかると，誘電体にたまった電荷により再び放電が起こり，これを繰り返すことで間欠的な放電となる。アーク放電（火花放電）に移行する前に電流の供給が停止するため，大気圧下でも比較的空間的な密度が均一なプラズマが生成できる。誘電体バリヤ放電を表面処理に用いる例として，Fig. 2-3 に示すように被処理物自体を誘電体として電極間に配置し，プラズマを発生させる場合がある。この方法は薄く，均一で，電気を通さない，ビニールシート等の処理には適用できるが，金属等の電気を通す対象や，繊維等の 3 次元構造を持つ対象への適用は困難である。

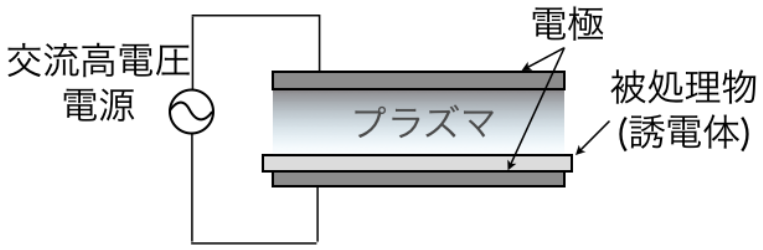


Figure 2-3 誘電体バリヤ放電

2.5.2 コロナ放電プラズマ

一対の対向電極に高電圧を印加すると火花状の放電が生成される。この放電と垂直にプラズマガスを流すと図 2-4 に示すように放電が下流側に吹き流されるため，この放電を処理対象に照射する。前述のバリヤ放電とは異なり，厚みのある物や 3 次元的な構造物の処理にも適用することができ，さらに空気でプラズマを生成できるなどの長所を持つため，高分子材料等の親水性や接着性の改善に広く利用されている。対向電極には棒状の電極を用いて2次元的なプラズマを発生させるものがほとんどであったが，近年では円錐とらせん状の電極を組み合わせる事でプラズマ発生面積を広げ，幅広い処理に活用できる装置も発表されている[13]。また，通常のコロナプラズマ装置は動作気体に空気を用いるが，供給する電力を変調する事で Fig. 2-5 に示すように様々な種類のガスをプラズマ化できる装置も発売されている[14]。ただし，処理対象に放電が接触するため，処理対象に放電による損傷を生じる場合がある。

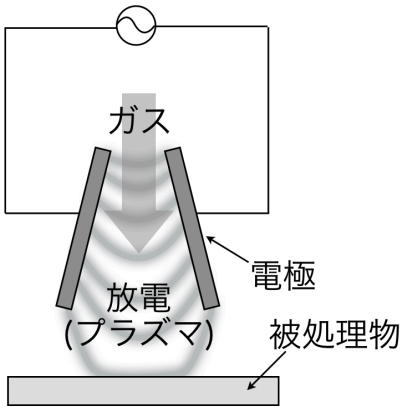


Figure 2-4 コロナ放電プラズマ

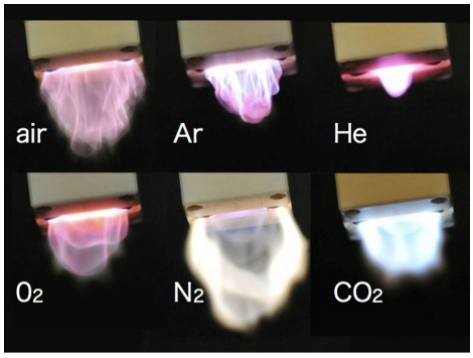


Figure 2-5 マルチガスコロナ

2.5.3 マイクロプラズマジェット

内径数 mm のガラス管にヘリウムやアルゴンなどのガスを流し，ガラス管の外側に数 cm の間隔で配置した電極に約 10 kV，数 kHz の低周波電力を供給すると，Fig. 2-6 に示すようにジェット状にプラズマが生成される[15][16]。プラズマガス流に沿ってプラズマが進展し，ヘリウムでは大気圧下でも数 cm～数 m の室温程度のプラズマが生成できる。このプラズマを高速度カメラで観察するとプラズマが定常的に生成されているわけではなく，弾丸状のプラズマが次々と吹き出している事から，プラズマバレットとも呼ばれている[16]。電源の配置や電力の供給方法を工夫する事で，処理対象に放電損傷を与えず，Fig. 2-7 に示すように人体にも照射できるプラズマを生成する事ができる。

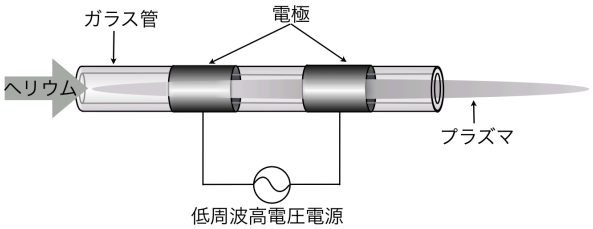


Figure 2-6　マイクロプラズマジェット

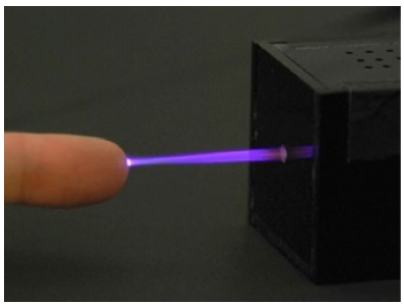


Figure 2-7　放電損傷のないプラズマに手で触れる様子

2.5.4 リモートプラズマ

対向する1組の電極間にヘリウムガスを流し，この間に数MHz，数百Wの高周波電圧を印加すると大気圧下でも安定した高密度グロー放電が得られることが明らかになったため，これをベースにしたさまざまな大気圧プラズマ装置が開発されてきた[17]-[21]。その中でも，Fig2-8 に示すように，生成したプラズマをプラズマガスの流れで処理対象に照射するリモートプラズマ装置が各社から市販され，フラットパネルの洗浄等に利用され始めている[22]。Fig2-9 に示すように，幅 1 mm，長さ 335 mm のスリットからカーテン状のプラズマを吹き出して平面状の処理を可能にした装置や，2 次元に多数の細孔を配置してシャワー状のプラズマを噴出させる装置などが開発されている[18]。こうしたリモートプラズマ装置はプラズマ生成部と処理部が離れているため，処理対象に放電損傷を与えない，処理対象によってプラズマの安定性が変化しないなどの長所がある。

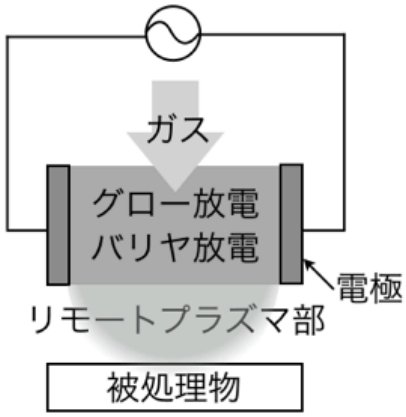


Figure 2-8 リモートプラズマ

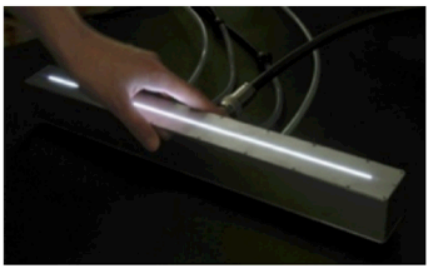


Figure 2-9 リニア型プラズマ源

2.6 大気圧低温プラズマの医療分野への展開

大気圧低温プラズマの中でも，室温程度にまでガス温度を下げられるようなものが実現されたのはここ数年でのことであり，これにより医療分野への応用が進んでいる。例えば酸素を含んだプラズマでは，活性酸素種が生成され，低温で高速な殺菌処理が可能である。また，血液凝固の促進，細胞の活性化などの研究が活発に行われている。本節では現状研究されている大気圧プラズマの応用例の中でも，大気圧低温プラズマの登場により利用の幅が広がった医療分野における研究の概要と具体的な利用例について記述する。

2.6.1 アルゴンプラズマ凝固装置[23]

大気圧プラズマを用いた医療機器の中で最も歴史が長く，また実際の手術に使われている機器にアルゴンプラズマ凝固装置がある。アルゴンプラズマ凝固法は内視鏡と組み合わせることで，消化管の止血，食道腫瘍に対する凝固手術，鼻アレルギーに対する治療などに利用

され，現在では世界中に広く普及している。Fig. 2-10 にプラズマ凝固法の機構と原理を示す。

ガス流路にはアルゴンガスを流し，中心にあるワイヤー電極に高周波電圧を印加することで，ワイヤー電極先端と組織の間のアルゴンガス流路でプラズマが形成される。このとき，電極から組織に電流が流れるため，主にこのジュール熱により組織が凝固する。電流は凝固していない低インピーダンスの組織に流れるため，組織が凝固すると電流が流入する位置がまだ凝固していない組織に自動的に移動する。また，組織が複雑な形状であっても電流が回り込むため，均一な組織の凝固が可能であるといった特徴がある。他にも，非接触で行うため電極と組織の付着がないこと，広範囲を短時間で処置できること，出血点をガスで露出できるため止血が容易であること，凝固組織が浅層に留まること，炭化が少ないなどの長所がある。

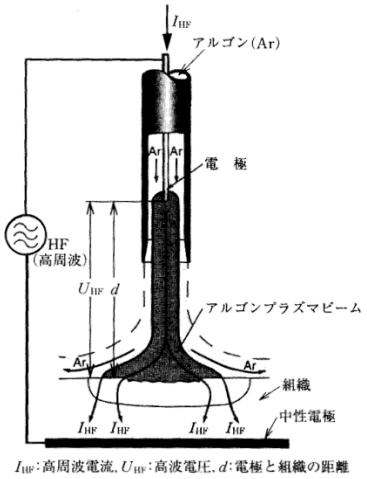


Figure 2-10 アルゴンプラズマ凝固装置

2.6.2 ステラッド[24]

次に，日本で唯一市販されている医療用滅菌装置にステラッド®がある。これは過酸化水素低温プラズマ滅菌法（HLPS: Hydrogen Peroxide Low Temperature Plasma Sterilization）と呼ばれ，1994 年の厚生省の認可以来，医療施設を中心に急速に普及し，プラズマ滅菌の代名詞になりつつある。特徴としては，残留毒性が無く安全性が高い，低温低湿度で滅菌できる，滅菌工程がエチレンオキサイドガス(EOG: Ethylene Oxide Gas)に比べて短い，操作が簡単である，特殊な配管や使用法がなく電源のみで稼働する，などが挙げられる。ステラッド®における反応過程を Fig. 2-11 に示す[25]。

しかし，この HLPS は現在，プラズマではなく過酸化水素の拡散により滅菌が行われ，プラズ

マは過酸化水素を解毒する役割を持つものとされている[26]。このため HLPS は，厳密にはプラズマ滅菌ではなくガス滅菌に分類するのが適当である。Moisan らは，プラズマ滅菌を「処理ガスそれ自体に微生物不活化作用がなく，プラズマ化したときに初めて微生物不活化作用有し，微生物を死滅させること」と定義している[27]。これに従うと，医療用のプラズマ滅菌装置はまだ開発されていないことになる。

そこで近年シートタイプの誘電体バリヤ放電，マイクロプラズマジェットなどで菌に直接プラズマを照射する殺菌研究がなされている。ステラッドとは異なり，プロセスガス自体に毒性はなく低温にもかかわらず高い殺菌の効果を持ち，真空排気装置が不要であること，損傷なく連続的に処理が行えること，さらには生体へ直接照射可能であることなどの多くの利点があるため，プラズマを用いた殺菌研究のスタンダードとなっている。

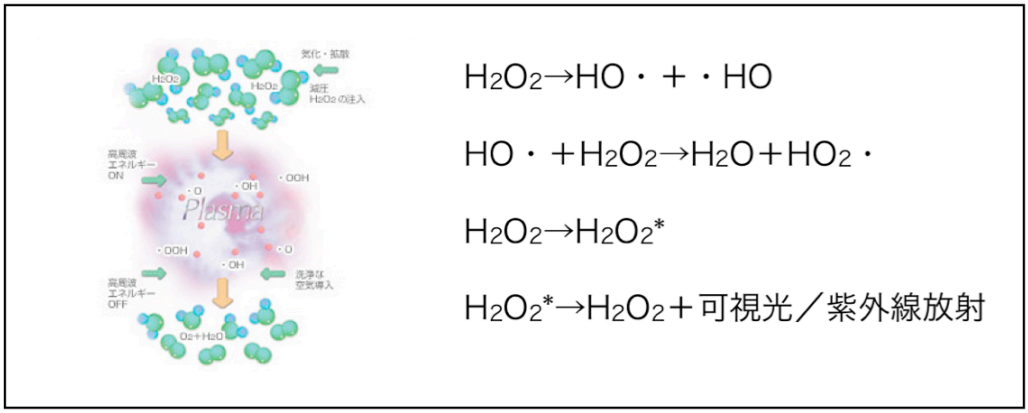


Figure 2-11　ステラッドにおける反応過程

2.6.3 浮遊電極型誘電体バリヤ放電装置[28]

次に，低温プラズマによる血液凝固の促進に関する研究で用いられている浮遊電極型誘電体バリヤ放電装置について記述する。低温プラズマ照射による血液凝固は熱的損傷がなく，外傷処置や外科処置，救急医療において有用な処置となり得るため，関心を集めている。現在，Fig. 2−12 に示すような浮遊電極型誘電体バリヤ放電装置では石英ガラスに被膜された銅の電極を空気中に保持し，周波数 500 Hz～1.5 kHz，電圧数 kV～20 kV，パルス幅 1.5 μs 程度の双極性高電圧パルスを印加すると，プラズマは電極を被覆している石英ガラスと血液サンプルの間で発生する。このプラズマ源では 15 秒の照射で 500 μl の血液の凝固を促進する効果が得られており，これはプラズマが作り出す活性種が血液凝固のカスケードに寄与するためであるとされている[29]。

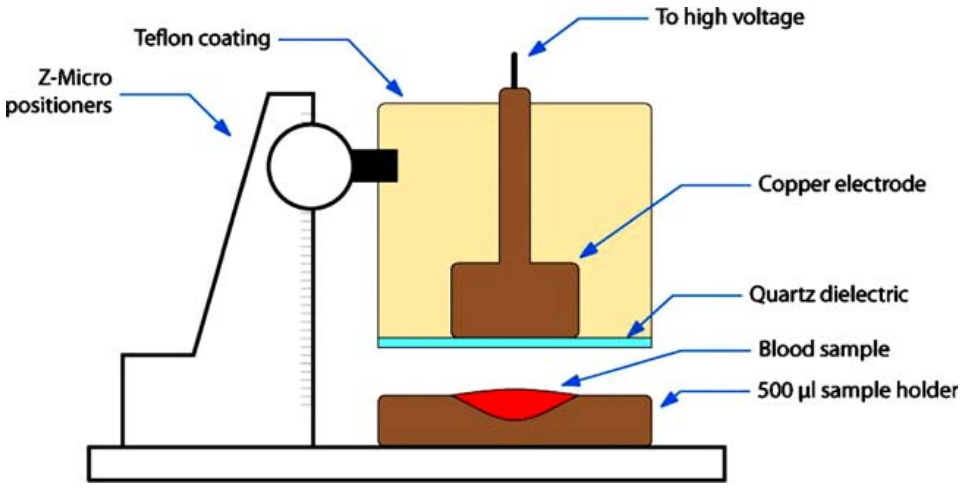


Figure 2-12 浮遊電極型誘電体バリヤ放電装置

2.6.4 マイクロ波アルゴンプラズマ発生装置[23]

最後に，皮膚治療のためのプラズマ源を紹介する。皮膚病のうち難治性創傷は長期的な治療が必要であり，適切な治療法でなければ治癒はなかなか見込めない。その上，治療が長引くと感染症のリスクも高くなり命の危険性まで出てくるため，新たな治療法の開発が急務となっている。そこで，近年プラズマによる創傷治療の研究が行われている。その例として，Fig. 2-13 に示すようなマイクロ波アルゴンプラズマ発生装置が挙げられる。このプラズマ源はアルミニウムのパイプ内に6つのステンレス棒を円周上に配置し，プラズマトーチにアルゴンガスを供給する。パイプとステンレス棒の間に 2.45 GHz, 85 W のマイクロ波を給電するとそれぞれのステンレス棒とパイプ間に放電が生じ，アルゴンガス流によって開口部へ押し流される。この生成したプラズマはトーチ出口では温度が 500 K を超えるが，出口から 10 mm ほど距離を離すと室温程度まで温度が下がり，人体に照射が可能となる。

臨床実験では，処理回数と共に患部が治癒していく結果が得られており，これはプラズマが生成する紫外線や活性種などによる殺菌作用によるものと考えられている[30]。

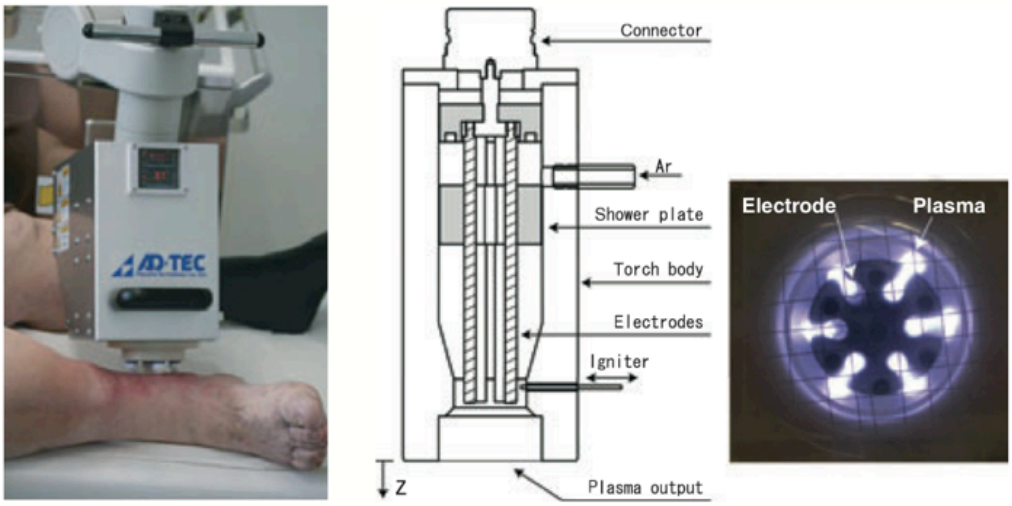


Figure 2-13 マイクロ波アルゴンプラズマ発生装置

2.7 大気圧低温プラズマの温度制御の意義

前節で述べたように生体もプラズマ処理の対象物となり始めているが，現在一般に用いられる大気圧低温プラズマよりもさらにガス温度を低く制御することが求められる。表面処理では基板等を冷却することで，熱を除去する場合もあるが，生体などを扱う場合はプラズマを照射される側の温度の制御が難しく，プラズマの持つエネルギーが問題となる。また，表面処理においても，一部の有機材料は結合が切れたり，修飾基が修飾されたり脱離したりするなどダメージを受けやすいため，ガス温度を制御することは非常に重要である。さらに，ダメージの問題以外でも，基板だけでなくプラズマのパラメータ自体を制御することで，プロセスの制御が容易となるほか，気相中での反応を制御することで処理範囲の高精度化をはかることが可能となる。特に，熱平衡状態では一度活性化エネルギーを超えると連鎖的に反応が進行するようなプロセスにおいて，反応の中間生成物を取り出すことは困難な場合が多いが，ガス温度を制御することで中間生成物を急激にクエンチすることができ，その結果中間生成物の合成が達成できると考えられる。

2.8 結言

本章では大気圧プラズマについて温度の観点から記述した。ガス温度に着目して大気圧プラズマを大気圧熱プラズマ，大気圧低温プラズマ，大気圧クライオプラズマに分類し，その特徴について記述した。特に大気圧低温プラズマについては代表的な生成方法について詳述し，産業や医療の現場で実際に利用されている装置を紹介した。これらの分野では低温プラズマの発生技術の進歩により，利用の幅が広がってきているが，表面処理においてはプラスチック材料など低融点材料の処理やプロセスの制御のために，医療応用においては生体へ安全な温度でのプラズマ照射のために，より精密なガス温度の制御が求められている。この現状をふまえ，次章ではプラズマのガス温度を精密に制御する装置の開発について記述する。

参考文献

[1] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, Stable glow plasma at atmospheric pressure, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.21, No.5, pp.838-840 (1988).

[2] 山本学, 村山精一, プラズマの分光計測, 学会出版センター (1995).

[3] 石垣隆正, 熱プラズマ材料プロセッシングによる機能性粉末の合成, 真空, Vol.43, No.9, pp863-868 (2000).

[4] 村上秀之, 永井燈文, 色川徹, 吉田豊信, 明石和夫, セラミックスの熱プラズマ超高速 CVD 法に関する研究, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.97, No.1, pp.49-55 (1989).

[5] 明石和夫, 熱プラズマプロセシングの進歩と今後の課題, Vol.110, No.15, pp.1155-1163 (1994).

[6] 坂野美菜, 田中元史, 高周波熱プラズマ特性の周波数依存性と廃棄物処理応用, プラズマ・核融合学会誌, Vol.76, No.8, pp.748-753 (2000).

[7] 花田幸太郎, 松崎邦男, 初鹿野寛一, 清水透, 加藤正仁, プラズマ溶射法を利用したステンレス系研削スラッジのリサイクル, 精密工学会誌, Vol.72, No.5, pp.563-566 (2006).

[8] 林泉, プラズマ工学, 朝倉書店 (1987).

[9] 沖野晃俊, 大気圧プラズマの技術とプロセス開発, シーエムシー出版 (2011).

[10] 結城和久, 核融合炉における熱流体工学研究の最前線, プラズマ・核融合学会誌, Vol.85, No.8, pp.558-560 (2009).

[11] 板谷良平, 非平衡大気圧プラズマ (NTAPP) の課題と展望, プラズマ・核融合学会誌, Vol.79, No.10, pp.1029-1031 (2003).

[12] D. Ishihara, Y. Noma, S. Stauss, M. Sai, T. Tomai and K. Terashima, Development of a

dielectric barrier discharge (DBD) cryo-microplasma: generation and diagnostics, Plasma Source Science and Technol., Vol.17, No.3, pp.035003-035009 (2008).

[13] J. C. Sagas, A. H. Neto, A. C. P. Filho, H. S. Maciel and P. T. Lacava, Basic Characteristics of Gliding-Arc Discharges in Air and Natural Gas, IEEE transaction on plasma science, Vol.39, Issue 2, pp.775-780 (2011).

[14] マルチガスコロナ, http://www.pc-tokyo.co.jp/adcorona.html

[15] 北野勝久，谷口和成，酒井道，高木浩一，浪平隆男，服部邦彦，大気圧プラズマを点けてみよう，プラズマ・核融合学会誌, Vol.84, No.1, pp.19-28 (2008).

[16] 北野勝久，浜口智志，低周波大気圧マイクロプラズマジェット，応用物理, Vol.77, No.4, pp.383-389 (2008).

[17] 佐々木良太，熊谷航，宮原秀一，嶋田隆一，堀田栄喜，沖野晃俊，表面処理用大気圧大型リモートプラズマ源，電気学会論文誌 A, Vol.129, No.12, pp.903-908 (2009).

[18] 柴田哲司，山崎圭一，田口典幸，大面積処理対応シャワー型常圧プラズマ表面改質装置，松下電工技報, Vol.54, No.2, pp.67-71 (2006).

[19] 柳沢雄太，吉岡芳夫，大気圧バリア放電によるプラスチックのリモート表面改質，電気学会論文誌 A, Vol.127, No.6, pp.303-308 (2007).

[20] Z. Fang, X. Qiu and Y. Qiu, Dielectric barrier discharge in atmospheric air for glass-surface treatment to enhance hydrophobicity, IEEE Trans on Plasma Science, Vol.34, Issue 4, pp.1216-1222 (2006).

[21] W. Kumagai, H. Miyahara, E. Hotta and A. Okino, Atmospheric line remote plasma source for surface treatment, The Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 310, p.4007 (2007).

[22] Y. Duan, C. Huang and Q. Yu, Low-temperature direct current glow discharges at atmospheric pressure, IEEE Trans on Plasma Science, Vol.33, Issue 2, pp.328-329 (2005).

[23] G. Isbary, G. Morfill, H. U. Schmidt, M. Georgi, K. Ramrath, J. Heinlis, S. Karrer, M. Landthaler, T. Shimazu, B. Steffes, W. Bunk, R. Monetti, J. L. Zimmermann, R. Pompl and W. Stols, A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients, British Journal of Dermatology, Vol.163, Issue 1, pp.78-82 (2010).

[24] S. Leroge, M. Tabrization, M. R. Wertheimer, RMarchand and L`H. Yahia, Safety of plasma-based sterilization: Surface modifications of polymeric medical devices induced by Sterrad® and Plazlyte™ processes, Slivka, Peterbio-mecanina Materials and Engineering, Vol.12, No.1, pp.3-13 (2002).

[25] ステラッドの原理, http://www.jjasp.jp/products/sterrad/main/genri.html

[26] 玉澤かほる, プラズマ滅菌の特徴と問題点および新しいプラズマ滅菌の将来展望, 防菌防黴誌, Vol.32, No.1, pp.13-30 (2004).

[27] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian, L'H. Yahia, Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms, International Journal of Pharmaceutics, Vol.226, Issue 1-2, pp.1-21 (2001).

[28] G. Fridman, M. Peddinghaus, H. Ayan, A. Fridman, M. Balasubramanian, A. Gutsol, A. Brooks and G. Friedman, Blood coagulation and living tissue sterilization by floating-electrode dielectric barrier barrier discharge in air, Plasma Chem. and Plasma Processing, Vol.26, Issue 4, pp.425-442 (2006).

[29] S. U. Kalghatgi, G. Fridman, M. Cooper, G. Nagaraj, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, V. N. Vasilets, A. F. Gutsol, A. Fridman and G. Friedman, Mechanism of blood coagulation by nonthermal atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.35, Issue 5, pp.1559-1566 (2007).

第 3 章

温度制御プラズマ装置の開発

3.1 緒言

第 2 章で述べたように，ここ数年で室温から 100 ℃程度の大気圧低温プラズマを生成可能になったことから，熱に弱い物質も処理対象に含まれることになった。産業分野では，酸素を含んだプラズマによる表面の親水化，水素を含んだプラズマによる酸化膜の還元，コーティングなどの処理を低融点材料にも施すことが可能となった。また，医療分野では，殺菌，創傷治療，血液凝固の促進などの研究のために，プラズマの生体への直接照射も行われるようになった。このように熱に弱い対象物を処理する場合，対象に熱的損傷を与えることなく高速に処理するためには低温かつ高密度であるプラズマが望ましい。一方，処理対象に温度の制約がなければ，活性種の化学反応を促進するために，高温のプラズマが適している場合もある。そのため，処理内容に応じてプラズマのガス温度は適切に制御するべきである。しかしながら，通常のプラズマのガス温度は入力電力に比例して上昇し，精密な制御は行われていない。そのため，例えば低温のプラズマを生成したい場合は放電電力を制限する，ガス流量を増やす，などの手法がとられる。しかしながら，これらの方法ではプラズマの単位体積あたりのエネルギーが減少し，プラズマの密度が減少してしまう。また，このため，純粋にガス温度のみが処理効果に与える影響を調査するのは困難であった。

そこで本研究では，室温以下の低温から 100 ℃以上の高温までプラズマのガス温度を所望の値に制御することができる装置の開発を行った（特許番号 4611409）。本章では，開発した装置の詳細と，生成されたプラズマの分光特性について記述する。

3.2 従来のプラズマ装置におけるガス温度の制御方法

Fig.3-1 に一般的な大気圧低温プラズマ装置におけるガス温度の推移を示す。通常，室温程度でボンベから供給されるガスを放電によりプラズマ化するため，ガス温度は放電前の温度よりも必ず高い値となる。そのため，低温のプラズマを生成するためには，プラズマ化後の上

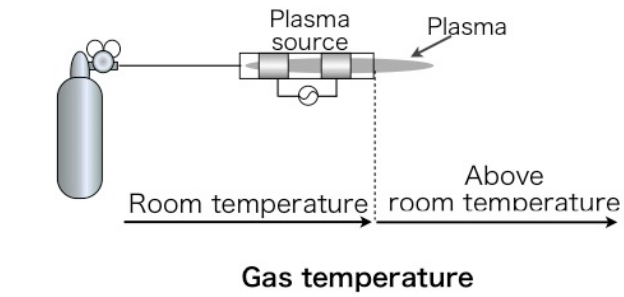


Figure 3-1　一般的な大気圧低温プラズマ源のガス温度推移

昇温度を抑えるための手法がとられる。例えば，パルス放電を用いたプラズマでは，放電周波数を下げることで温度は減少するが，もちろんこの手法ではプラズマの時間平均密度が減少する。また，ガス流量を増加させることで熱を拡散させる手法もしばしばとられるが，この場合単位体積の気体に入力される電力が減少するため，プラズマの密度は減少する。このように時間的，空間的にプラズマの密度が減少することは，プラズマによる処理効果の低下をまねく場合がある。逆に，高温のプラズマを生成したい場合はプラズマへの入力電力を増加させることで，プラズマの温度も増加するが，際限なく入力電力を増加できるわけではない。

このように，一般的なプラズマ装置においては，放電波形やガス流量等により間接的にプラズマのガス温度を制御しているため，ガス温度の変化にプラズマの密度の変化もともなっていた。一方，2.4.3 で紹介した大気圧クライオプラズマはこれとは違った方法で低温のプラズマを実現している[1]。Fig.3-2 に大気圧クライオプラズマにおけるガス温度の推移を示す。ボンベから供給されたガスは液体窒素などで冷却されたのち，プラズマ化される。この方法では，プラズマへの入力電力を変化させることなく，ガス温度を低温に制御することができる。

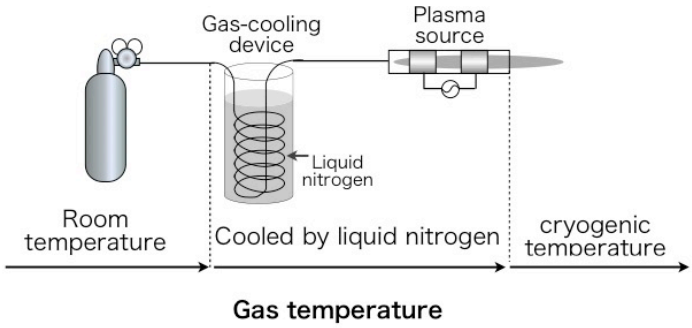


Figure 3-2　大気圧クライオプラズマのガス温度推移

3.3 温度制御プラズマ装置におけるガス温度の制御方法

大気圧クライオプラズマではプラズマ化する前のガスそのものを冷却することでプラズマ化後のガス温度を低く制御しているが，本研究ではさらに冷却後のガスをヒーターで加熱することで，室温以下の低温のみならず，室温以上の高温までプラズマガス温度を制御できる装置を開発した。Fig.3-3 に温度制御プラズマ装置の概略図を示す。ガスボンベから供給されたガスはガス冷却器により冷却されたのち，ヒーターにより所望の温度に熱せられ，プラズマ化される。発生したプラズマのガス温度はヒーターの入力電力にフィードバックされ，プラズマのガス温度は所望の値に制御される。このように，本装置では従来のようにプラズマへの入力電力を変化させることなく，ガスそのものの温度を制御してプラズマのガス温度を制御する。

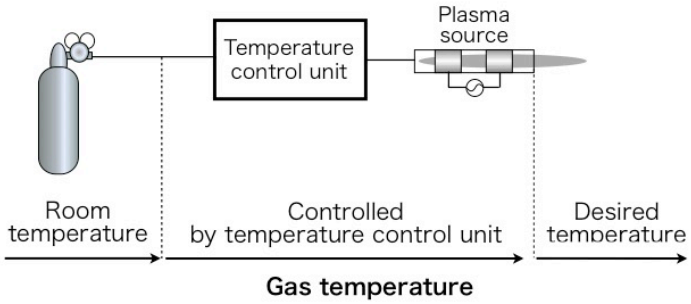


Figure 3-3 温度制御プラズマ装置の概略図

3.4 ヘリウムプラズマジェットの温度制御実験

まず，開発した温度制御プラズマ装置を用い，ヘリウムプラズマジェットの温度制御実験を行った。Fig.3-4 に本実験の温度制御プラズマ装置の構成を示す。ガス冷却器には液体窒素を用いた。銅パイプを液体窒素に浸し，この銅パイプ中にヘリウムガスを流すことで，ボンベから室温で供給されるガスの温度は-195 ℃まで低下する。冷却されたガスはヒーターに導入され，ヒーターの加熱電力を調整することにより，ガス温度は所望の温度に制御される。ヒーターには 15 Ωのニクロム線を用い，印加電圧を変えることにより入力電力を変化させた。ヒーターで調温されたガスはプラズマ生成部に導入され，最終的にプラズマが生成される。

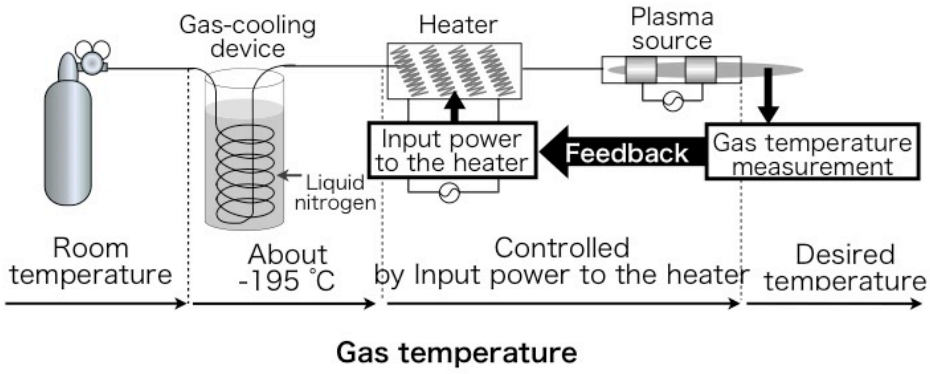


Figure 3-4 本実験の温度制御プラズマ

3.4.1 プラズマ生成部

本実験では，プラズマ生成部に 2.5.3 で紹介した，マイクロプラズマジェットを用いた。マイクロプラズマジェットは大気圧低温プラズマ源の中でも比較的低温のプラズマが生成可能で，温度制御しなくても手で触れることができる程度のプラズマが生成できる。また，アフターグローを利用するリモートプラズマでは，プラズマ生成部の金属電極にガスが直接触れるため，プラズマ生成前に調温したガスとプラズマ源の間での熱の移動が大きくガス温度の制御が難しいが，マイクロプラズマジェットでは電極の金属がガラスなどの誘電体の外側に配置されているため，ガスが比較的熱伝導率の低いガラスにしか触れず，直接金属に触れる場合と比較して熱の移動を抑えることができる。

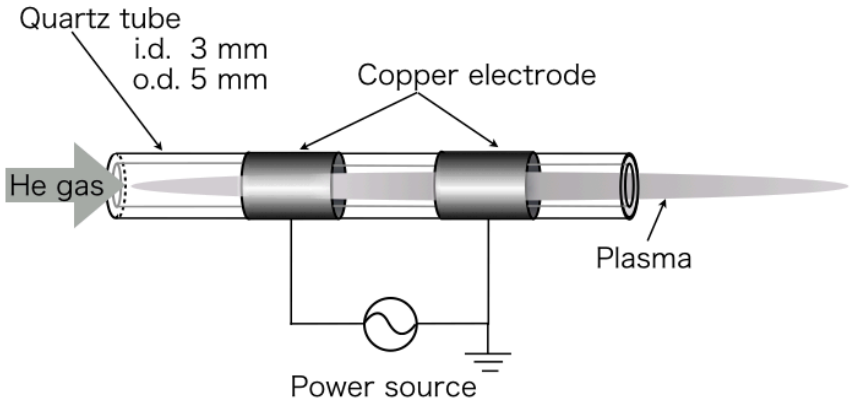


Figure 3-5 本研究で用いたマイクロプラズマジェット

Fig.3-5 に本実験で用いたマイクロプラズマジェットの詳細を示す。内径 3 mm，外径 5 mm のガラス管の周囲に銅のリング状電極を10 mm 間隔で配置し，交流高電圧を印加することでプラズマを生成した。印加電圧波形に関しては，次項で詳述する。ヘリウムのガス流量を 10 slm としてプラズマを生成すると，Fig.3-6 に示すように 30～40 mm 程度プラズマが伸長する。また，Fig.3-7 に示すように皮膚に対して直接プラズマを照射することができる。

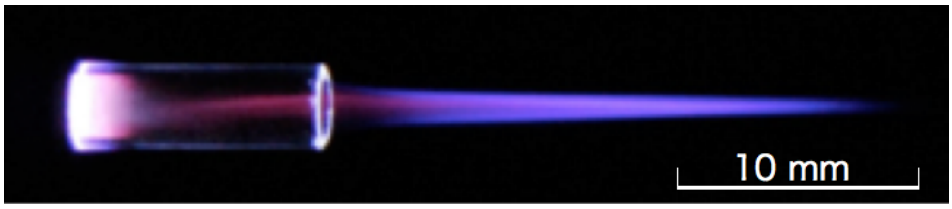


Figure 3-6 ヘリウムマイクロプラズマジェットの放電の様子

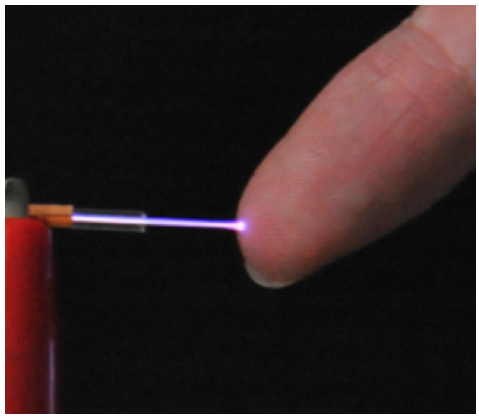


Figure 3-7 生成されたプラズマに手で触れる様子

3.4.2 放電波形

今回実験に使用したヘリウムプラズマジェットの放電特性を調べるために，放電時の電流および電圧の測定を行った。Fig.3-8 に示すように，プラズマ源の下流側の電極に 5 kΩの抵抗を接続し，抵抗両端の電圧から電流値を測定した。シャント抵抗の抵抗値が比較的大きいが，抵抗値を下げるとプラズマ源の発するノイズから S/N が大きくなり，正確な測定ができないためである。放電電圧はプラズマ源の上流側の電極と接地電位間の電圧と，シャント抵抗の電圧

の差から求めた。各電圧の測定にはオシロスコープ（TDS−680B，Sony/Tektronix Corporation，Tokyo，Japan）を用い，プラズマ源の上流側の電極と接地電位間の電圧の測定には高電圧プローブを使用した。

まず，ピーク電圧 4 kV，周波数 16 kHz の正弦波を印加すると，Fig.3-9 に示すように，電圧の立ち上がり部分と立ち下がり部分に電流のパルスが観測される。マイクロプラズマジェットは定常的な放電ではなく，イオン化部分が繰り返し発生，移動することが知られているが[2]，観測された電流パルスはイオン化部の発生に同期していることが考えられる。ピーク電圧を 9 kV に増加させ，周波数 16 kHz の正弦波を印加すると，Fig.3-10 に示すように 4 kV 印加時と同様の電流パルスが観測される。

本論文でプラズマ生成に用いた交流高圧電源（PCT-DFMJ02，Plasma Concept Tokyo，Tokyo，Japan）の開放時の電圧波形は，Fig.3-11 に示すように 16 kHz の周波数で正弦波がピーク電圧 1 kV から 9 kV の間で脈動しており，脈動の周波数は 100 Hz となっている。そのため，プラズマ生成時の電流パルスはピーク電圧によって時間的な変動がある。プラズマの特性を測定する上ではこのような変動がない電源を使うことが望ましいが，後述の殺菌実験などではクリーンベンチ内などの狭い空間にプラズマ源を持ち込む必要があり，電源の取り回しの容易さが非常に重要となる。今回用いた電源は非常に小型でありことが特徴であり，プラズマの特性と後述の殺菌実験の結果との対比を行うことに鑑み，この電源を選択した。

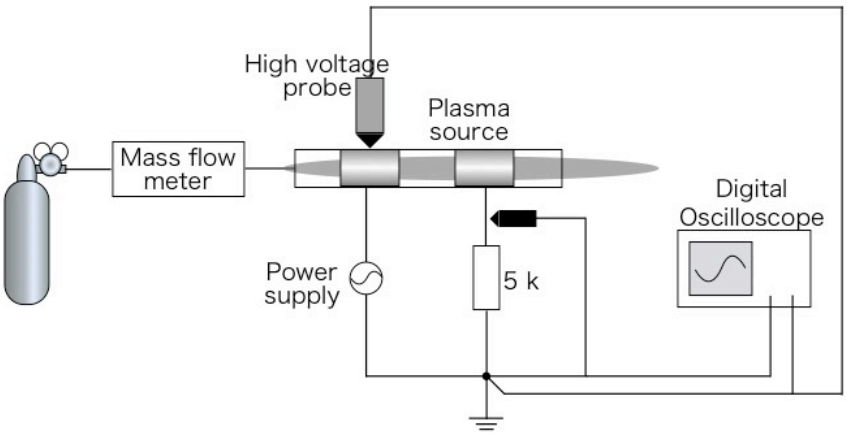


Figure 3-8 電流電圧測定のセットアップ

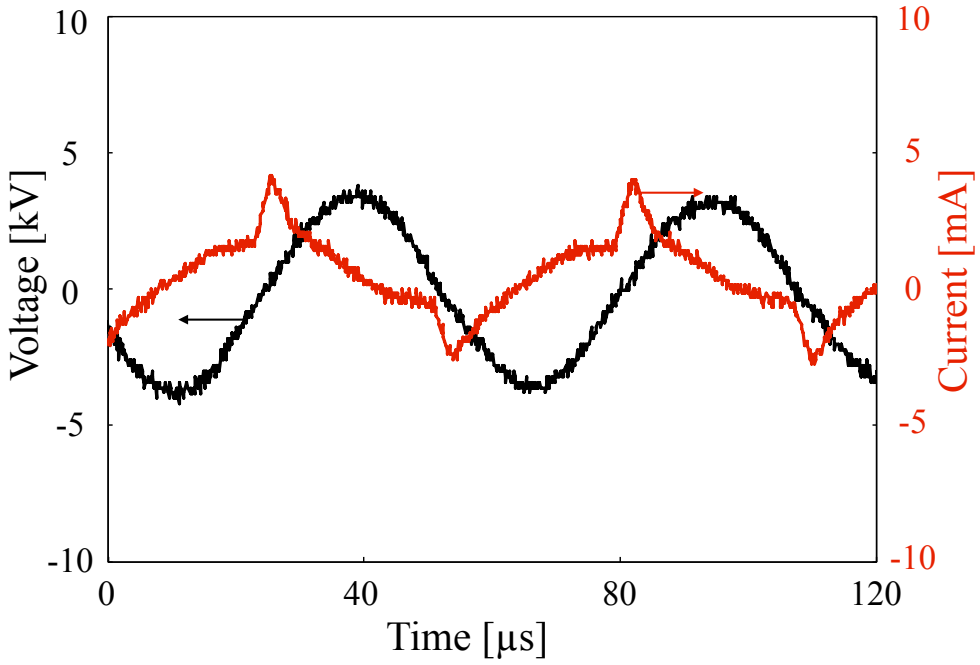


Figure 3-9　4 kV 印加時の放電波形

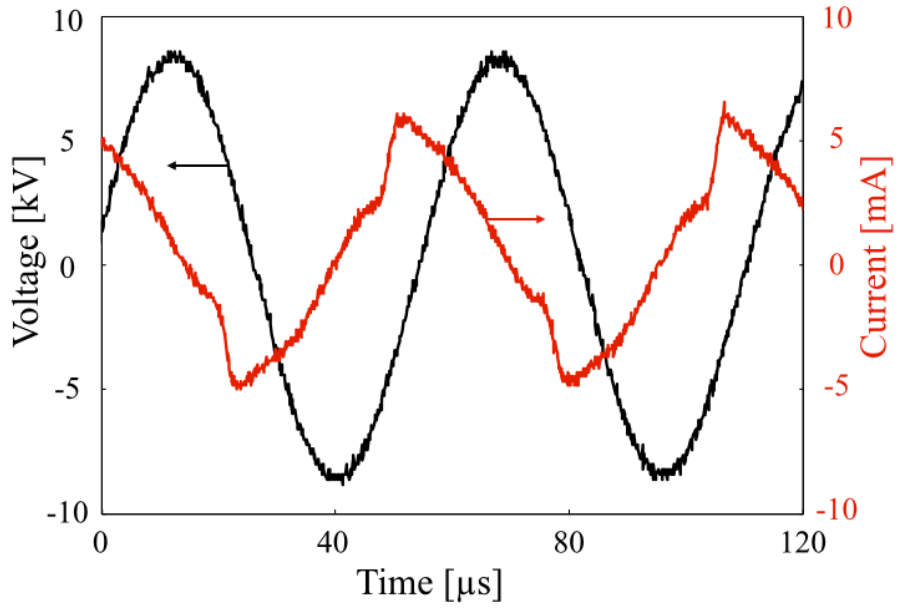


Figure 3-10　9 kV 印加時の放電波形

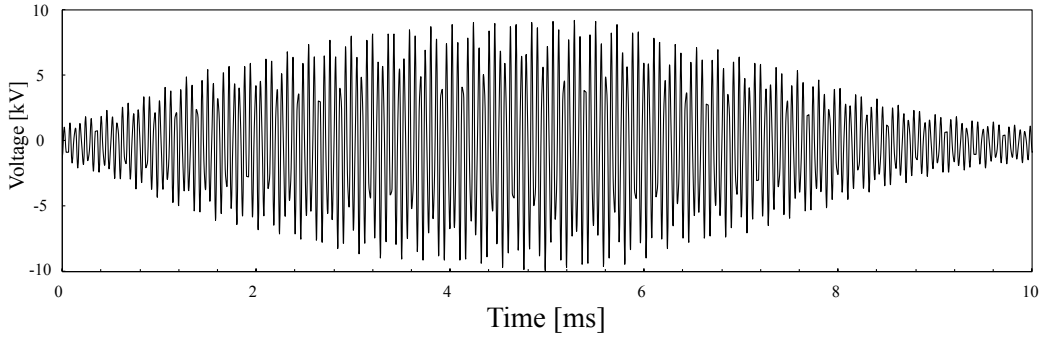


Figure 3-11 電源の開放電圧波形

3.4.3 ガス温度の測定方法

本研究における温度測定対象のプラズマは，細管内を流れ，出口の噴出口からジェット状に吹き出す流体であり，その温度の測定にはいくつか方法がある。まず，比較的簡易的に測定する方法として，熱電対などの接触式温度計を用いる方法がある。この方法では，温度センサと測定対象を直接接触させるため熱の移動が起こるため，測定誤差を十分に考慮する必要がある。一方，非接触の温度計測法としてはプラズマの発光を利用した発光分光法があるが，光学系を必要とするため簡便な測定とはいかず，また，温度の算出に計算が必要なためリアルタイムな測定もできない。そこで本研究においては，プラズマガス温度と各種処理効果の関係を調査するにあたり，温度測定の簡便さを重視し，熱電対によりガス温度の測定を行った。

ここで直径Lの管を流速Uで流れるプラズマのガス温度T_gを熱電対で測定する場合を考える。熱電対の測定値は，流体中に挿入される熱電対の温度T_1となるが，通常T_gとT_1の間には温度差があり，単位面積，単位時間あたりに固体表面を通過する熱量，すなわち熱流束qは次の式(3.1)のように表される。

$$q = (T_g - T_1)\, h \tag{3.1}$$

ここで比例係数hは熱伝達率[W/(m^{2}K)]という。熱流束は温度差だけでなく，流体の種類，流速，流動状態，固体表面の形状など多くの要因の影響を受けるため，hは非常に複雑な性質の係数であるといえる。このhを無次元化したしたものをヌセルト数Nuといい，次式で表される。

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} \tag{3.2}$$

λは流体の熱伝導率を示す。熱電対によるプラズマガス温度の測定はプラズマの強制対流による熱伝達であり，このときNuは同じく無次元数であるレイノルズ数Reとプラントル数Prの関数となる。ここでReとPrはそれぞれ次式で表される。

$$Re = \frac{UL}{\nu} \tag{3.3}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \tag{3.4}$$

ここでνは動粘性係数，αは温度伝導度を示す。

このようにプラズマと熱電対の間では強制対流による熱の移動が生じており，熱電対の測定値は正確な値であるとはいえないが，T_gとT_1の間に相関関係はあるといえる。

本研究では前述したとおり温度計測の簡便さが重要視されるため，熱電対による測定値をプラズマのガス温度とし，その正確性については後述の分光実験による分子の回転温度の測定結果をふまえて考察する。

なお，以降の実験におけるガス温度の測定は，SUS316 のステンレススチールで作られたシースタイプの熱電対（長さ 50 mm，外径 1 mm）を用い，プラズマ源出口から 2 mm の位置で行った。

3.4.4 冷却実験

まず，ヒーターは用いずに，ガス冷却部のみでプラズマガス温度がどの程度減少するかの検証実験を行った。この実験では，Fig.3-12 に示すようにガス冷却器とプラズマ源の間にヒーターは配置せず，ガスの冷却のみを行い，プラズマ化後のガス温度を測定した。この構成は，大気圧クライオプラズマと同一の構成である。温度変化の過程を観察するために，はじめはガス冷却器に液体窒素を充填しない状態でプラズマを生成し，ガス冷却器に液体窒素を導入した直後から，一定時間ごとに温度の測定を行った。

Fig.3-13 にガス冷却開始からのプラズマのガス温度の時間変化を示す。プラズマのガス温度は冷却開始から連続的に減少し，500 秒経過後に-90 ℃に達した。プラズマが冷却されていく過程で，少なくとも目視の範囲ではプラズマが不安定になる，あるいは消

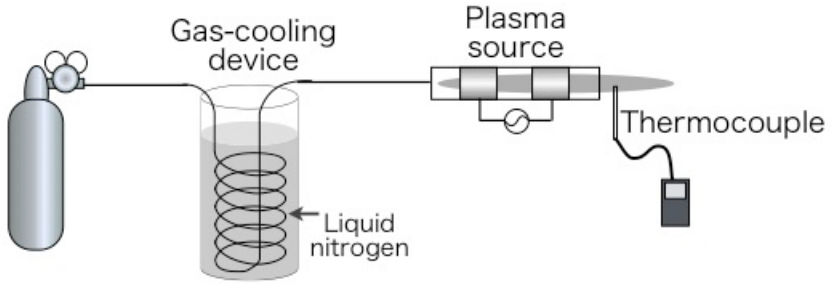


Figure 3-12 冷却実験のセットアップ

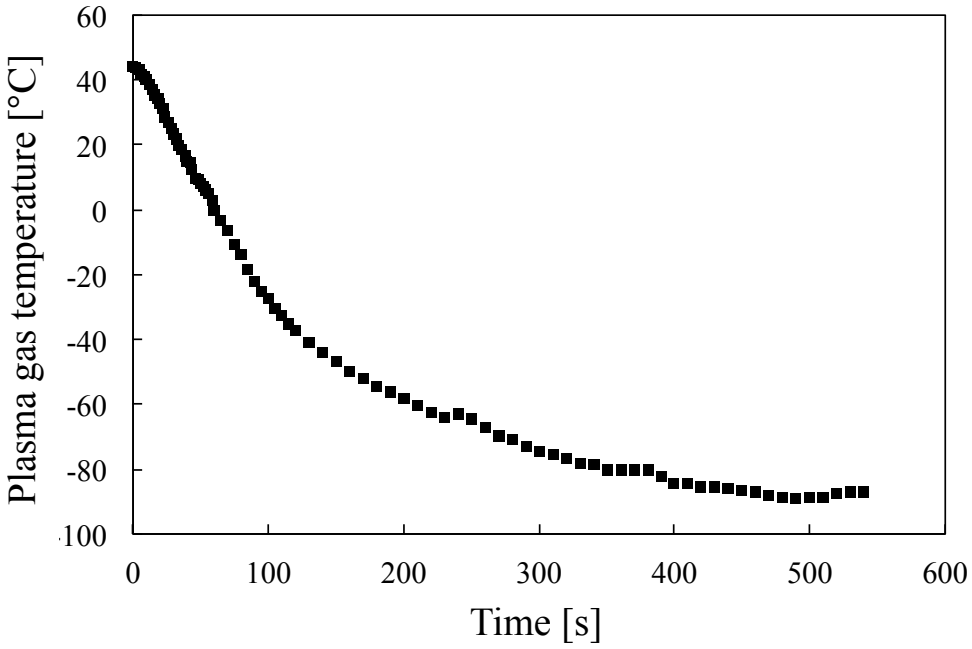


Figure 3-13 冷却実験におけるガス温度の時間変化

滅するようなことはなかった。ガス温度が-90 ℃に下がるまでに 500 秒かかる理由としては，ガス冷却器の出口からプラズマの照射口までの配管が熱を吸収してしまうことによるものと考えられる。この配管が十分冷却されるとガス温度は一定の値に達すると考えられる。

3.4.5 温度制御実験

次に，ヒーターをガス冷却器とプラズマ生成部の間に配置し，ヒーターへの印加電圧を変化させることでプラズマガス温度の制御を行った。Fig.3-14 にヒーターへの入力電力とプラズマガス温度の関係を示す。ヒーターに電圧を印加しない場合，3.4.3 の冷却実験では-90 ℃までガス温度が減少したが，本実験では冷却器とプラズマ生成部の間にヒーターを配置したため，冷却された後のガスがプラズマ照射口に達するまでの間に吸収する熱量が増加し，プラズマを生成していない状態でも出口のガス温度が-69.5 ℃まで上昇し，プラズマの最低ガス温度は-54 ℃となった。このように，冷却時の最低温度は，ガス冷却器からプラズマ照射口までの経路の長さと材質などに依存して変化する。-54 ℃で生成したプラズマを約 10 μL の水滴に照射すると，Fig.3-15 に示すように，10 秒間で氷結した。ヒーターに電圧を印加すると，入力電力に比例してプラズマガス温度は上昇し，ヒーター電力 60 W でガス温度は 160 ℃まで上昇した。プラズマ生成前後でのガス温度の変化は，Fig.3-16 に示すようにどの温度領域でも約 14 ℃で大きな変化はなかった。本実験では，ヘリウムプラズマジェットのガス温度を-54～160 ℃の範囲，±1 ℃の範囲で制御することに成功した。本実験で製作したプラズマ生成部は，使用した接着剤の耐熱温度など材料的な問題から最高温度を 160 ℃までしか上げることができなかったが，この問題を解決すれば原理的には放電前のガスをさらに加熱することでより高い最高温度を実現可能である。

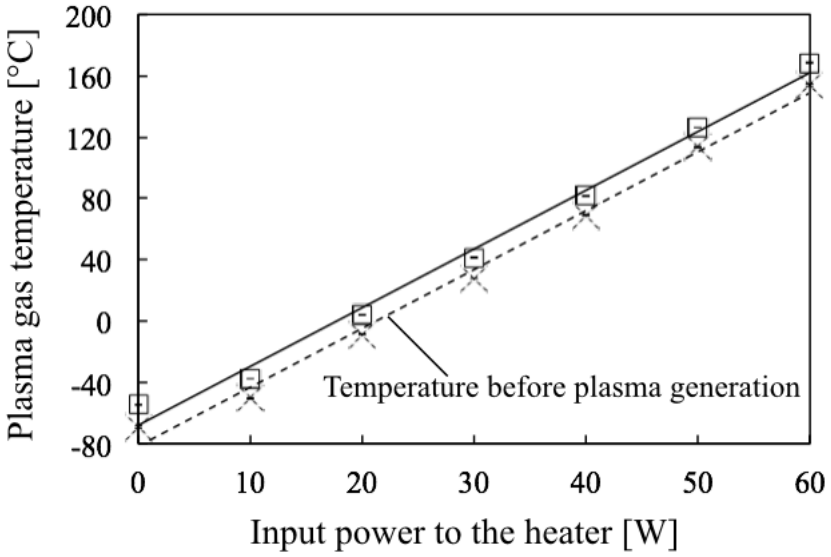


Figure 3-14 ヒーターへの入力電力とプラズマガス温度の関係

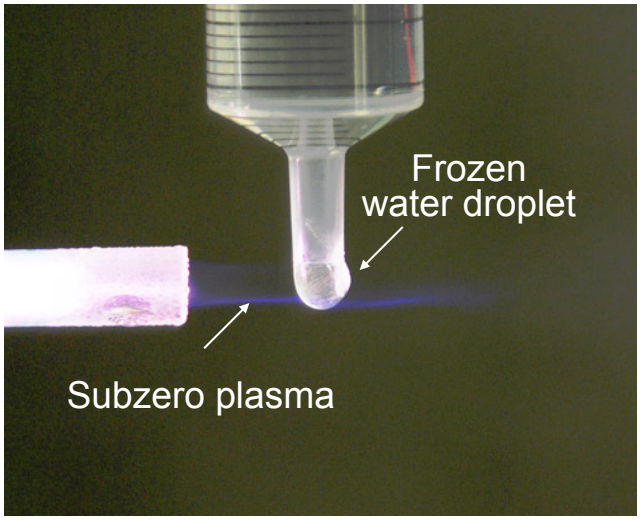


Figure 3-15　零下のプラズマで水滴が氷結する様子

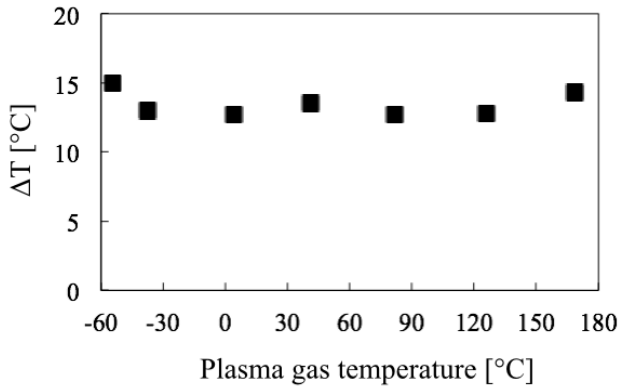


Figure 3-16　プラズマ生成前後の温度変化

3.4.6 温度制御プラズマのガス温度の時間応答

Fig.3-17 にヒーターの入力電力を変化させたときの，プラズマガス温度の応答を示す。入力電力の変化後，ガス温度はすぐに変化を始め，10～15 分程度で一定の値となった。本実験ではヒーターへの入力電力を固定して，ガス温度の測定をしているため，ガス温度が一定の値になるまでに時間を要するが，測定したプラズマガス温度をヒーターの入力にフィードバックして制御することで，より高速な制御が可能になると考えられる。

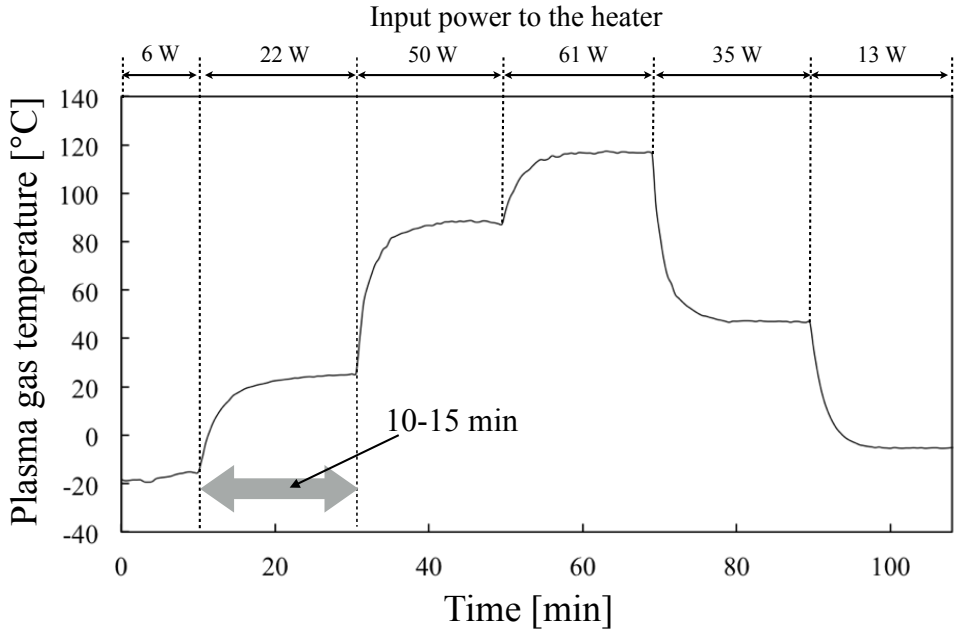


Figure 3-17 ガス温度制御時の時間応答

3.4.7 放電電力のプラズマガス温度依存性

温度制御プラズマ装置ではプラズマへの入力電力を変化させることなく，プラズマガス温度を制御することが可能となった。しかし，意図的なプラズマへの入力電力の制御は行わなくとも，ガス温度の変化にともないガスの密度や流速が変化するため，放電電力が変化することが予想される。そこで，プラズマガス温度を変化させたときの放電電力を測定した。測定は，3.4.2で行った放電波形の測定実験と同様の系で行った。

Fig.3-18 にプラズマガス温度と放電電力の関係を示す。プラズマガス温度の上昇にともない，放電電力は減少した。プラズマのガス温度が上昇するとガスが膨張して密度が減少するため，電子密度も減少し放電電力の低下に寄与していることが予想される。電子密度の測定については次節の発光分光法による各種プラズマパラメータの測定にて記述する。

プラズマのガス温度を変化させると放電電力が変化したことから，入力電力の影響を排除してプラズマのガス温度のみの効果を見るという開発目的にそぐわない結果となった。しかし，通常のプラズマ源ではプラズマの放電電力が上昇するとガス温度も上昇する場合が多いことに鑑みると，放電電力が上昇したときにガス温度が減少する傾向にある温度制御プラズマ装置で高温のプラズマを生成し処理効果が上昇した場合，少なくとも放電電力の影響ではなくプラズマガス温度の影響であることを示唆することが可能である。

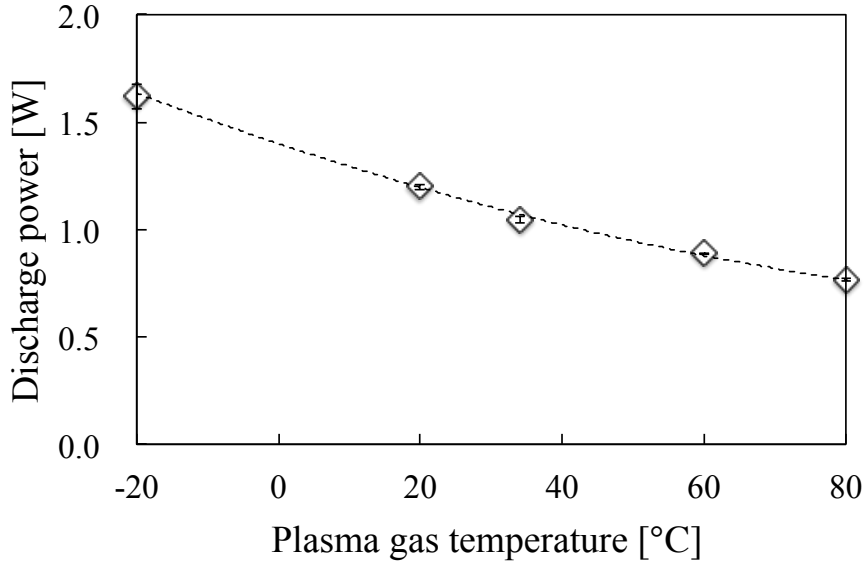


Figure 3-18 放電電力のプラズマガス温度依存性

3.5 発光分光法による各種プラズマパラメータの測定

温度制御プラズマ装置によりガス温度を制御されて生成されたプラズマの特性を調べるために，各種プラズマパラメータの測定を行った。プラズマを計測する手法としてはプローブ法，レーザー法，発光分光法などがあげられる。プローブ法は安価で簡便であるが，プローブが物理的にプラズマに接触するため，プラズマが影響を受けてしまう。レーザー法は非接触であるためプラズマへの影響は少ないものの，装置が高価で測定に高い技術を要する。そこで，本研究では発光分光法による測定を行った。発光分光による計測においてもレーザーを用いる場合と同様プラズマに影響を与えることなく，比較的安価な装置で計測することができる。本研究では，電子密度，OH 回転温度，励起温度の測定を行った。

3.5.1 電子密度の測定方法

プラズマの電子密度は，プラズマと処理対象物の反応頻度の目安になることに加え，各種の正イオンのプラズマ中での生成量の指標となるため，温度とともにプラズマの重要なパラメータの一つであり，その測定には種々の測定法が用いられている。本研究では，温

度の低いプラズマに適用できる，スペクトル線のシュタルク広がりを用いて測定を行った。その測定方法について以下に記述する。

孤立した一個の原子の場合，束縛電子は原子核の周りの一定の軌道を運動しているが，プラズマの中では発光原子の近くに存在する多数の電子やイオンの作る微視的な電界の影響を受け，電子の軌道は複雑に変化する。その結果，エネルギー準位の広がりやずれを生じ，放射される線スペクトルに広がりや波長のずれが生じる。そのため，分光測定により実際に測定されるスペクトルは線スペクトルにはならず，以下のような広がりを含むことになる[3][4]。

1．シュタルク広がり

原子，イオンがプラズマ中の多数の荷電粒子の作る微視的電場の影響を受けて生じるスペクトル線の広がり。また，この影響をシュタルク効果という。

2．ドップラー広がり

スペクトル線を与える原子，イオンが運動しているために，観測系に対してドップラー効果が生じ，スペクトル線が広がる。粒子の運動エネルギーがボルツマン分布をしている場合，ドップラー広がりはガウス型関数になる。

3．自然広がり

高いエネルギー準位に励起された電子は約 10^{-8}〜10^{-9} 秒程度の寿命で低い準位に遷移する。この寿命の不確定性に起因するスペクトル線の広がりを自然広がりという。自然広がりはローレンツ型の関数である。

4．ローレンツ広がり

原子やイオンが他の原子や分子と衝突するために生じるスペクトルの広がりをローレンツ広がり，または圧力広がりという。

5．ホルツマーク広がり

光を発光する原子が同種の原子と衝突するために生じるスペクトルの広がりをホルツマーク広がりという。ホルツマーク広がりはローレンツ広がりの一種である。

6．装置関数

以上の物理的原因以外に，実際にスペクトル幅を測定する系に起因したスペクトルの広がりが生じる。これを装置関数または装置幅といい，ガウス型関数として扱う場合が多い。分光測定においては，主に測定に用いる分光器の入射スリットの幅が装置関数を決定する。

大気圧低温プラズマでは，自然広がり，ドップラー広がり，ローレンツ広がり，ホルツマーク広がりは十分に小さい。一方，シュタルク広がりは電子密度の影響を受け，その広がりが変化する。大気圧低温プラズマのように，プラズマの温度が低く，高速の電子衝突よりも動きの遅いイオンの影響が大きい場合，イオンの運動を無視してイオンの作る静的な電界が支配的と考える準静的近似を用いてシュタルク効果を扱う。この場合，シュタルク効果は線形的になる。このとき，電界Eと相互作用で起こる粒子のエネルギー変化は

$$\Delta W \propto E \tag{3.5}$$

で表す事ができる。また，電子密度がn_eのとき，各イオンの平均間隔$\bar{r}$は

$$\frac{4}{3}\pi r^3 n_e = 1 \tag{3.6}$$

より，

$$\bar{r} = \left(\frac{3}{4\pi n_e}\right)^{1/3} \tag{3.7}$$

で与えられるので，この平均間隔に対応する平均電界は

$$\bar{E} = \frac{|q_e|}{\bar{r}^2} \propto |q_e| n_e^{2/3} \tag{3.8}$$

となる。よって式(3.5)および式(3.8)より

$$\Delta W \propto n_e^{2/3} \tag{3.9}$$

が得られる。ここでシュタルク広がり$\Delta\lambda_s$が，エネルギー変化に対応する事を考えると

$$\Delta\lambda_s \propto n_e^{2/3} \tag{3.10}$$

すなわち，

$$n_e \propto \Delta\lambda_s^{3/2} \tag{3.11}$$

を求めることができる。現実のプラズマは電子の熱運動のため，式(3.10)は厳密には成り立たず，次式に示す関係が Moselhy らによって理論計算されており[5]，スペクトルのシュタルク広がり$\Delta\lambda_s$を用いることで，電子密度を測定することができる。ここで$\Delta\lambda_s$の単位は[nm]とした。

$$n_e = 1.03 \times 10^{16} (\Delta\lambda_s)^{1.488} \ [\mathrm{cm}^{-3}] \tag{3.12}$$

このようにしてスペクトルのシュタルク広がりを用いて電子密度を測定することができる。しかし，実際に測定されるスペクトルの形状はシュタルク広がりの他に装置関数による広がりを含んでいるため，その影響を補正する必要がある。以下にその補正方法について記述する。

一般に観測されるスペクトル波形$y(t)$は真のスペクトル波形 $x(t)$と，光学系の装置関数$h(t)$のコンボリューション，すなわち

$$y(t) = h(t) \otimes x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \cdot x(\tau - t) d\tau \tag{3.13}$$

である。ただし，

$$\int_{-\infty}^{\infty} h(t) dt = 1 \tag{3.14}$$

したがって，装置関数$h(t)$が既知であれば，デコンボリューション処理によって観測波形$y(t)$から真の波形$x(t)$を求めることができる。しかし，実際に得られたすべての波形についてデコンボリューション処理を行う事は煩雑であるため，本研究ではより簡易的な方法を用いた。

まず，あらかじめ水銀ランプを用い，Hg I 435.83 nm の発光スペクトルを観測する。水銀ランプの発光は装置関数以外の広がりを無視できるため，得られたスペクトルの広がりはほぼ装置関数によるものである。装置関数はガウス関数であるため，得られたスペクトルをガウス関数でフィッティングし，半値全幅を求める。プラズマから観測されるスペクトルは，シュタルク広がりと装置関数，すなわちローレンツ関数とガウス関数のコンボリューションで表される。そこで，ローレンツ関数とガウス関数のコンボリューションで表されるフォークト関数でプラズマからの測定波形をフィッティングし，あらかじめ求めた装置関数の半値全幅からローレンツ関数の半値全幅を決定する。これにより得られたローレンツ関数をシュタルク広がりとして電子密度の算出に用いた。

本測定ではスペクトル広がりが比較的大きい水素の β 線を用いた。ヘリウムプラズマであっても，空気由来の水分がプラズマ中に含まれ H_β線が観測される。H_β線はバルマー系

列の n=4 から n=2 の間の遷移によって放射されるスペクトルで，中心波長は 486.13 nm である。Fig.3-19 に水銀ランプより観測された Hg I 435.83 nm の発光スペクトルをガウス関数で，Fig.3-20 に温度制御プラズマ装置によりガス温度を 20 ℃に制御して生成されたプラズマより観測された H_β 線のスペクトルをフォークト関数でフィッティングした例を示す。これにより得られた装置関数の半値全幅は 82 pm であった。この値から Fig.3-20 のフォークト関数におけるローレンツ関数成分の半値全幅は 87 pm と算出され，この値を用いて電子密度を計算すると 3.0 x 10^{14} cm^{-3} となる。この実験の際の光学系については後述する。

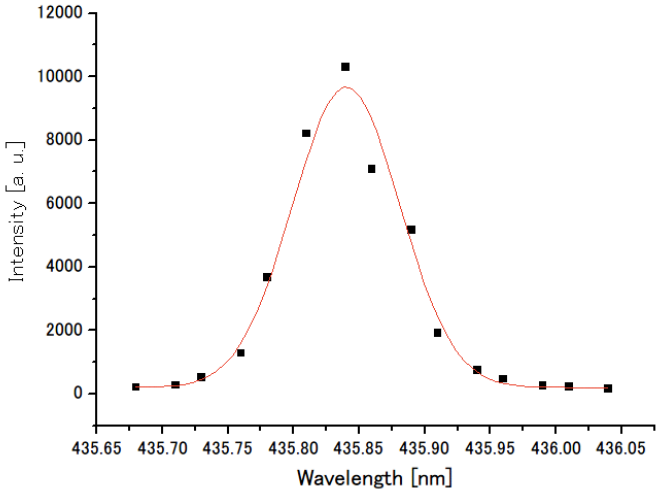


Figure 3-19 Hg I 435.83 nm 発光スペクトルのガウス関数によるフィッティング

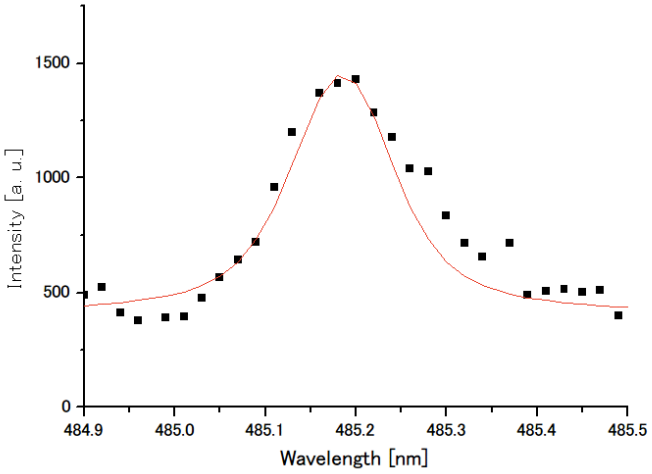


Figure 3-20 20 ℃に制御して生成したプラズマの H_β 線のスペクトルをフォークト関数でフィッティングした例

3.5.2 励起温度の測定方法

プラズマの励起温度は，処理対象物を励起，原子化，イオン化する能力の指標となり，プラズマを評価する際に重要なパラメータとなる。本研究ではボルツマンプロットを用いて，励起温度の測定を行った。以下にその測定方法について記述する。

大気圧プラズマは熱力学的平衡が保たれていない非平衡な状態にあり，光学的に薄いプラズマである場合が多いが，原子密度や電子密度が十分に高く，衝突による励起や脱励起の発生頻度が光の吸収や自然放出による遷移の発生頻度よりもはるかに大きくなると，プラズマは放射過程に依存することなく，衝突過程だけで熱平衡状態を維持できる。このようなプラズマでは，温度や密度が空間的に一様ではないとしても，局所的な熱力学的平衡（Local Thermodynamic Equilibrium，LTE）が成り立つので，熱平衡状態を維持できる。熱平衡状態のプラズマではz価イオンの準位iの占有密度$n_z(i)$は次式で表されるマクスウェルーボルツマン分布に従う[5][6]。

$$\frac{n_z(i)}{n_z(1)} = \frac{g_z(i)}{g_z(1)} exp(-\frac{E_z(i)}{kT}) \tag{3.15}$$

ここで，$g_z(i)$は準位iの統計的重率，$E_z(i)$は z 価イオンの準位iの基底状態からのエネルギー，kはボルツマン定数，Tは温度を表す。また，z価のイオン密度は Saha の熱電離式

$$\frac{n_e n_z}{n_{z-1}} = 2\frac{B_z}{B_{z-1}}(\frac{2\pi m_e kT}{h^2})^{3/2} exp(-\frac{\chi_{z-1}(1)}{kT}) \tag{3.16}$$

で表される。ここで，n_eは電子密度，$\chi_{z-1}(1)$は（z−1）価からz価へのイオンの電離エネルギー，m_eは電子の質量，hはプランク定数，B_zは分配関数で，

$$B_z(T) = \sum_i g_z(i) exp\,(-\frac{E_z(i)}{kT}) \tag{3.17}$$

である。したがって，（z−1）価イオンの励起準位の占有密度は，次式の Saha-Boltzmann の式で表すことができる。

$$n_e \frac{n_z(1)}{n_{z-1}(i)} = 2\frac{g_z(1)}{g_{z-1}(1)}(\frac{2\pi m_e kT}{h^2})^{3/2} exp(-\frac{\chi_{z-1}(1)}{kT}) \tag{3.18}$$

このように，LTE を仮定すると，理論的取り扱いを著しく単純化することが可能である。ここ

で，以上の LTE におけるモデリングを元に励起温度の測定方法を記す[6]-[8]。

プラズマ中の中性原子において，異なるエネルギー準位の原子密度分布がボルツマン分布にしたがっていると仮定するとき，式(3.15)を書き直すと，

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i(i)}{B} exp(-\frac{E_i}{kT}) \tag{3.19}$$

が得られる。ここで，n_iは準位iの粒子密度，nは粒子の密度，g_iは準位iの統計的重率，E_iは準位iの励起エネルギー，Bは分配関数である。また，プラズマが光学的に薄いと仮定すると，プラズマ中の中性粒子において準位iから準位jへの遷移によって放射される光の単位時間あたりの強度I_{ij}は以下のように表される。

$$I_{ij} = n_i A_{ij} h\nu \tag{3.20}$$

ここで，A_{ij}は準位iから準位jへの遷移確率，νは放射される光の振動数である。したがって，式(3.19)および式(3.20)より，

$$I_{ij} = n \frac{g_i}{B} A_{ij} h\nu exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{3.21}$$

となる。さらに，式(3.21)を変形して両辺の対数をとると，

$$log(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij} \nu}) = C - \frac{E_i}{kT} \tag{3.22}$$

が得られる。したがって，g_i，A_{ij}およびE_iが既知である同一粒子の複数のスペクトル線について相対強度を測定し，式(3.22)の左辺を縦軸に，E_iを横軸にとると直線が得られ，その傾きが$-1/\mathrm{k}T$に比例する事から，温度Tを求めることができる。プラズマが熱平衡状態であるかどうかに関わらず，同種粒子のエネルギー準位間ではボルツマン分布が成立している事が多く，プロットした点はほぼ直線上に位置するため，励起温度を推定することができる。また，2 本のスペクトル強度比のみを用いるときは特に 2 線法または 2 線強度法と呼ばれる。

3.5.3 OH 回転温度の測定方法

分子が励起されたとき，電子配置の変化は起こるが回転の角運動量はほとんど変化しない。したがって，励起分子の各エネルギー準位の存在確率は，基底状態の分子の対応する準位の存在確率に比例する。このため，励起分子の回転スペクトルから求めた温度は，分子の運動エネルギーに対応するガス温度に相当することになる。3.4.3 で述べたように，本研究においては熱電対を用いてガス温度を計測しているが，接触式の温度計測である以上その測定誤差は無視することができない。そこで本研究では，プラズマに影響を与えない手法である分光測定から回転温度を測定し，熱電対で測定した値と比較を行うことで熱電対による温度測定値の正確性について調査した。回転温度は，分子の回転スペクトルを用い，励起温度と同様にボルツマンプロットから求めることができる。しかし，ヘリウムプラズマジェットではプラズマガスとして単原子分子であるヘリウムを用いているため，回転温度を定義できない。しかし，実際は電子密度の測定の際に空気中の水分由来の H_β 線が観測されていたのと同様，空気中の水分由来の OH 回転スペクトルが観測されるため，そのスペクトルを用いて OH 回転温度を算出した。

3.5.4 測定システム

Fig.3-21 に発光分光測定の測定システムを示す。ガス温度を変化させたときの発光の様子の変化を観察する実験では，分光器に光学分解能 0.54 nm，波長範囲 200～645 nm，スリット幅 25 μm のマルチチャネル分光器（Maya2000 PRO, Ocean Optics Inc., FL, USA）と光学分解能 0.52 nm，波長範囲 597～1036 nm，スリット幅 25 μm のマルチチャネル分光器（HR4000, Ocean Optics Inc., FL, USA）を用いた。電子密度の測定実験では光学分解能 0.05 nm，波長範囲 424～507 nm，スリット幅 5 μm のマルチチャネル分光器（HR4000, Ocean Optics Inc., FL, USA）を，また，励起温度の測定実験では光学分解能 0.54 nm，波長範囲 200～645 nm，スリット幅 25 μm のマルチチャネル分光器（Maya2000 PRO, Ocean Optics Inc., FL, USA）を用いた。回転温度の測定実験では，分光器に光学分解能が 0.027 nm で 500 mm の焦点距離を持つ Czerny-Turner 型のモノクロメーターを用い，モノクロメーターの入射スリット幅は 40 μm に設定した。分光器付属の光電子増倍管（R928, Hamamatsu Photonics Company, Hamamatsu, Japan）からの信号はデジタルオシロスコープ（TDS-680B, Sony/Tektronix Corporation, Tokyo, Japan）で観察，記録した。プラズマの発光は軸方向から，光ファイバーをガラス管の端部から 5 mm に位置に厚み 1 mm の石英ガラス板を介して観測した。この石英ガラスはファイバーを直接プラズマに曝さないように保護するためのものである。モノクロメーターからの信号はデジタルオシロスコープで観測，記録した。

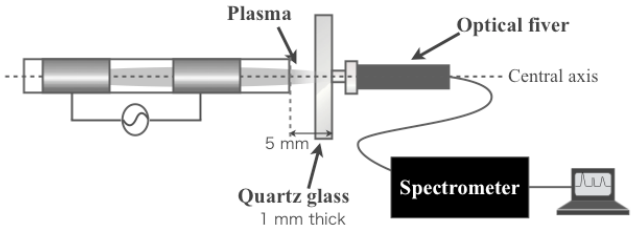


Figure 3-21 分光実験の測定システム

3.5.5 発光強度の変化

Fig.3-22とFig.3-23にヘリウムプラズマの可視光と赤外光の発光スペクトルを示す。プラズマガス温度は 0，60，120 ℃に制御した。いずれのガス温度でもヘリウムの原子線と酸素の原子線が観測された。プラズマは大気開放下で生成しているため，酸素の原子線は空気由来のものであると考えられる。プラズマガス温度の上昇にともない，これらの原子線の発光強度は減少した。このことから電子密度の減少が予想され，3.4.6 の実験でガス温度の上昇に伴い放電電力が減少していたことも相関している。

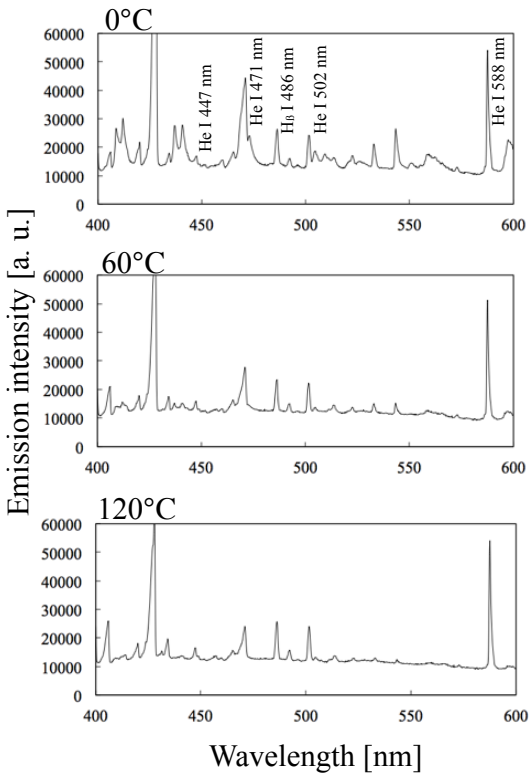


Figure 3-22 ガス温度による可視光スペクトルの変化

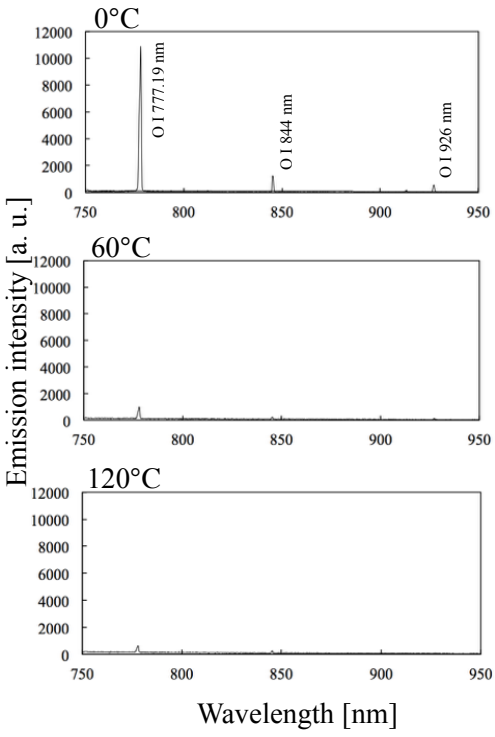


Figure 3-23 ガス温度による赤外光スペクトルの変化

3.5.6 電子密度のプラズマガス温度依存性

Fig.3-24 にプラズマガス温度と電子密度およびヘリウムガスの密度の関係を示す。図中に実線で示す電子密度は 2.4 x 10^{14}～3.4 x 10^{14} cm^{-3} 程度で，ガス温度の上昇にともない減少した。この原因としてプラズマガス温度が上昇にともないヘリウムの密度が減少することが考えられるが， -20 ℃のときのヘリウム密度を基準とするとプラズマガス温度上昇に伴いヘリウム密度は図中に破線で示すように減少する。このことからヘリウム密度の減少に起因し，電子密度が減少していることが示唆された。また，このようにプラズマガス温度の上昇に伴ない電子密度が減少したことから，放電電力および発光強度も減少したと考えられる。

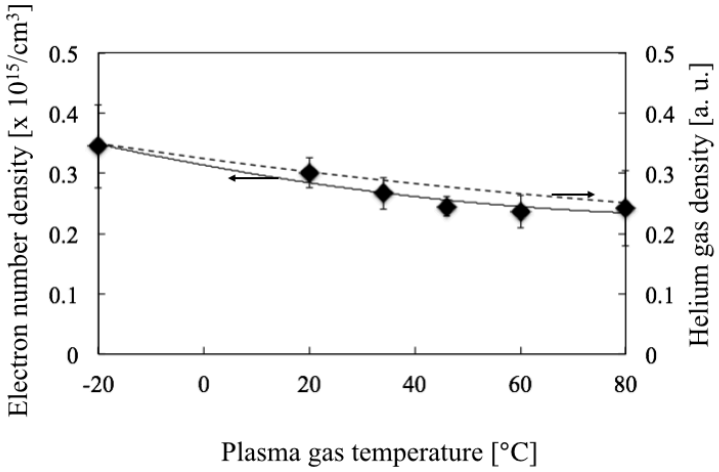


Figure 3-24 電子密度のプラズマガス温度依存性

3.5.7 OH 回転温度と熱電対により測定したガス温度の比較

OH 回転温度の算出には，Q1branch の 3 つの線（308.32，308.52，308.73 nm）を用いた。使用した OH 発光線の情報を Table3-1 に示す。測定例として，Fig.3-25 に熱電対で測定したガス温度が 40 ℃であったプラズマの OH 回転スペクトルを，Fig.3-26 に得られた回転スペクトルのボルツマンプロットを示す。このとき OH 回転温度は 62 ℃となる。

Fig.3-27 に熱電対で測定したプラズマガス温度と OH 回転温度の関係を示す。熱電対による測定値の上昇にともない，OH 回転温度も上昇し，その傾きはプラズマガス温度の傾きと概ね等しくなった。また，回転温度は熱電対で測定した温度より 6～28 ℃高い値となったが，これは 3.4.3 で述べたとおり真のプラズマガス温度と熱電対の温度は熱の移動により等しくならないことによるものと考えられる。本実験における熱電対での温度計測では，温度計測部の熱

は熱電対の外気に触れている部分に向かって常に移動するため，熱電対の温度は常にプラズマの真のガス温度よりも低い温度となることが予想される。このため，分光法により測定したOH 回転温度は熱電対により測定したガス温度よりも高いガス温度を示したと考えられる。また，熱電対での測定は出口から 2 mm の位置で行っているのに対し，分光測定では軸方向から全ての光を積算していることも高い温度を示した要因と考えられる。

Table 3-1　OH の回転スペクトル

Wavelength λ/nm	Excitation energy $E_i/10^{-19}$J	Degeneracy g	A-factor A_{ij}
308.32	6.5114	10	701
308.52	6.5449	12	724
308.73	6.585	14	736

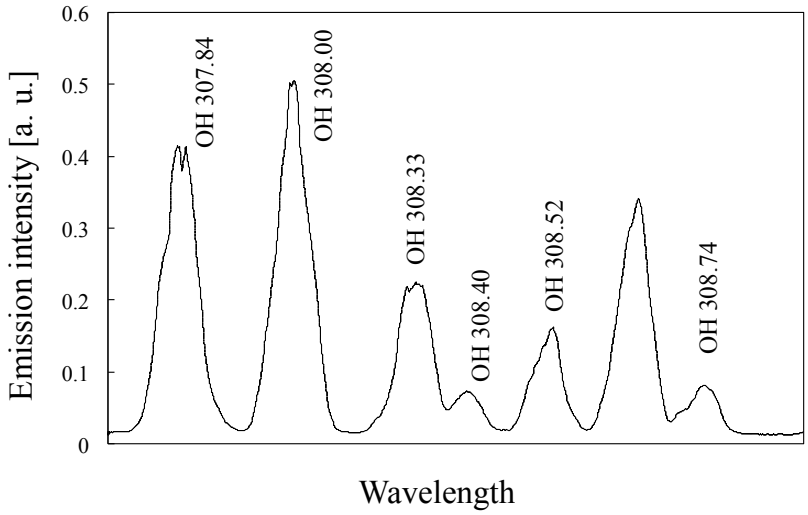


Figure 3-25　熱電対で測定したガス温度が 40 ℃のプラズマの OH 回転スペクトル

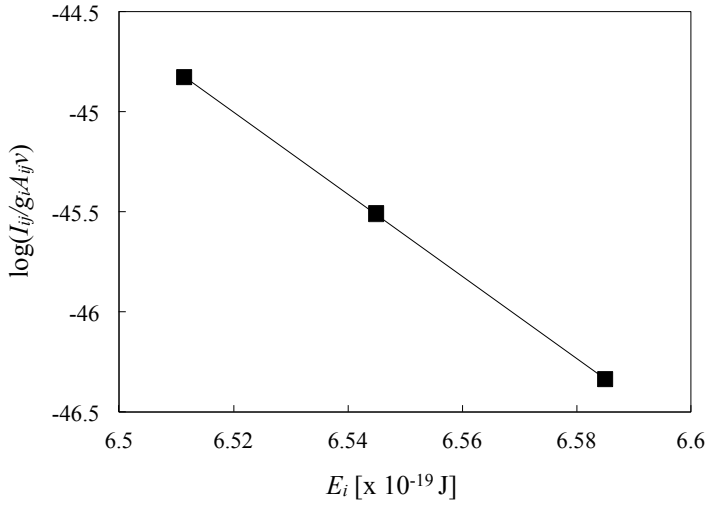


Figure 3-26 熱電対で測定した温度が 40 ℃のプラズマにおける
OH 回転スペクトルのボルツマンプロット(この時 OH 回転温度は 62 ℃)

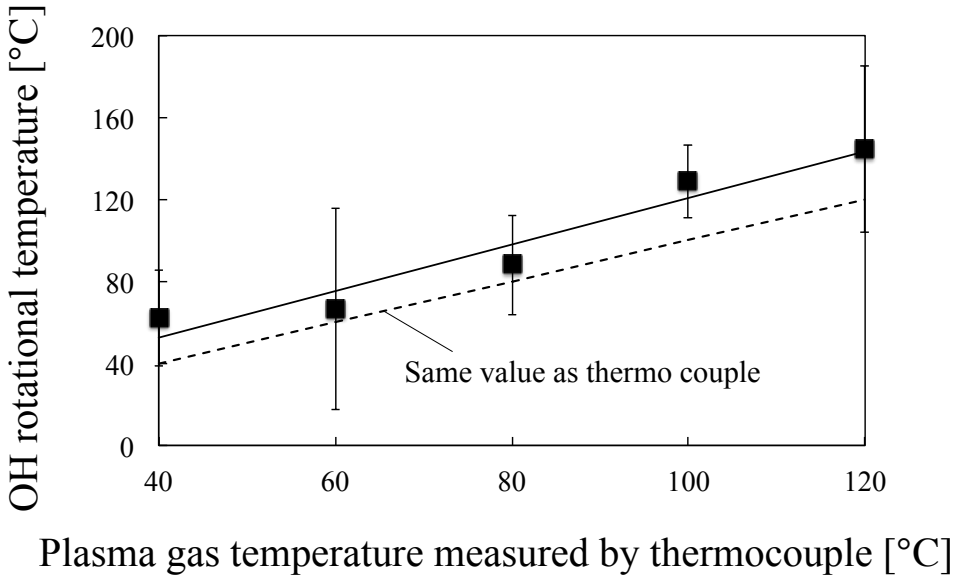


Figure 3-27 熱電対で測定したガス温度と OH 回転温度の関係

3.5.8 ヘリウム励起温度のプラズマガス温度依存性

ヘリウム励起温度は 447.15 nm と 501.57 nm の原子線を用い，二線法により算出した。使用した原子線の情報を Table3-2 に示す。測定例として，Fig.3-28 にガス温度が 40 ℃のときのボ

ルツマンプロットを示す。このときヘリウム励起温度は 1610 ℃となる。

Fig.3-29 にプラズマガス温度とヘリウム励起温度の関係を示す。プラズマガス温度を 0 ℃から 120 ℃まで増加させると，ヘリウム励起温度は 1200 ℃から 1900 ℃まで上昇した。このように，生成されたプラズマの非平衡さが示され，ガス温度の上昇にともない非平衡さは上昇した。また，室温以下に制御されたプラズマにおいても励起温度は十分高く，低温であっても高い処理効果を持つことが期待できる。

Table 3-2 励起温度測定に使用したヘリウム原子線

Wavelength λ/nm	Excitation energy $E_i/10^{-18}$J	Degeneracy g	A-factor A_{ij}
447.15	3.8029	15	0.314
501.57	3.6989	3	0.134

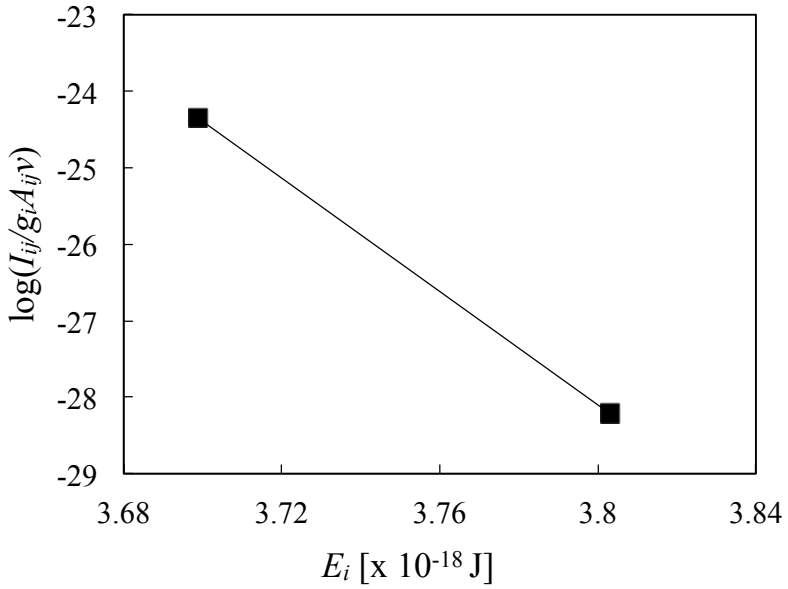


Figure 3-28 40 ℃のプラズマにおけるヘリウム原子線のボルツマンプロット

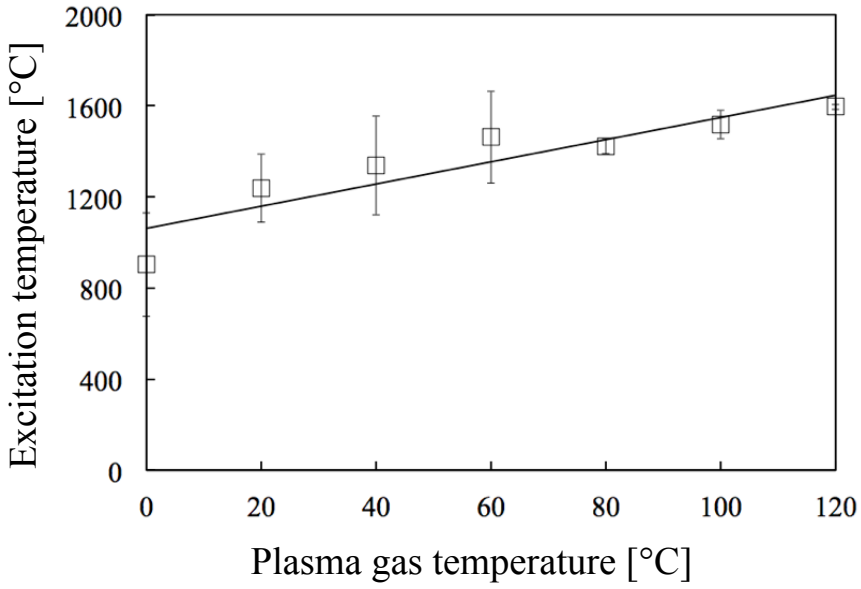


Figure 3-29 ヘリウム励起温度のプラズマガス温度依存

3.6 他種のプラズマ生成部を用いての温度制御実験

前節までの実験に用いていた，マイクロプラズマジェットは，プラズマの生成が容易である反面，プラズマガスにヘリウムとアルゴンといった希ガス，もしくはそこに酸素などの反応ガスを少量しか混合できず，プラズマガスの選択性に乏しい。これまでの研究で，大気圧低温プラズマによる種々の処理効果はプラズマガス種に大きく依存することが明らかになっていることから[9]，他種のプラズマ生成部を用いた場合においても本研究で開発した装置により温度制御が可能であるかを調べる必要がある。前節までの実験で温度制御プラズマ装置により，マイクロプラズマジェットにおいてはガス温度の制御が可能であること示されたため，本節では，プラズマ生成部としてマルチガス DBD プラズマジェットとマルチガスプラズマジェットを用いて温度制御実験を行った。

3.6.1 マルチガス DBD プラズマジェットの開発

マイクロプラズマジェットは大気圧低温プラズマ源の中でも比較的低温のプラズマが生成可能であり，電極の金属がガラスなどの誘電体の外側に配置されているためガスが比較的熱伝導率の低いガラスにしか触れず，直接金属に触れる場合と比較して熱の移動を抑えることができるという利点があるため，ガス温度の制御が比較的容易であった。しかし，マイクロプラズ

マジェットは前述のとおりプラズマを生成するガス種に制限があり，生成できるプラズマの選択性に乏しいという問題があった。

そこで本研究では，誘電体バリヤ放電(Dielectric barrier discharge，DBD)を用いながらも，様々なガスをプラズマ化できるマルチガス DBD プラズマジェットの開発を行った。開発したマルチガス DBD プラズマジェットの外観を Fig.3-30 に示す。外径 3 mm，内径 2 mm のガラス管に，線状の銅電極を 2 本対向させながら螺旋状に巻き付け，それぞれの電極の端部はリング状の電極に接続されている。螺旋部分の電極の幅は 2 mm，間隔は 2 mm となっており，電極の外側は絶縁のために接着剤で固めた。本プラズマ源も電極の金属がガラス管の外側に配置されているため，マイクロプラズマジェット同様プラズマ源との間の熱の移動を低減することができる。

Fig.3-31 に実際に生成したプラズマの写真を示す。電源には，マイクロプラズマジェットの生成時と同様の交流高圧電源（PF-DFMJ02, Plasma Concept Tokyo, Tokyo, Japan）を用いている。図に示すように，希ガスであるアルゴン，ヘリウムだけでなく，酸素，窒素，空気，二酸化炭素でのプラズマ生成を確認した。それぞれガスで生成したプラズマの発光スペクトルを Fig.3-32 に示す。分光測定は 3.5.4 で示した，ヘリウムマイクロプラズマでの実験と同じ測定系で行った。分光器には，波長範囲 424～507 nm，スリット幅 5 μm のマルチチャネル分光器(HR4000, Ocean Optics Inc., FL, USA）と，波長範囲 200～1100 nm，スリット幅 25 μm のマルチチャネル分光器（Maya200Pro, Ocean Optics Inc., FL, USA）を用いた。いずれのガスのプラズマにおいても，各ガスに由来する原子および分子線の発光が観測された。また，Fig.3-33 に示すように，マルチガスDBDプラズマジェットも皮膚にプラズマを直接照射することができる。。

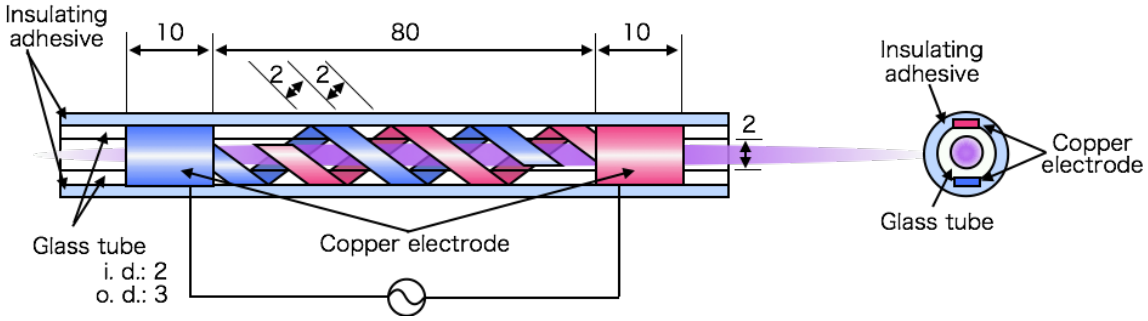


Figure 3-30　マルチガス DBD プラズマジェットの構造

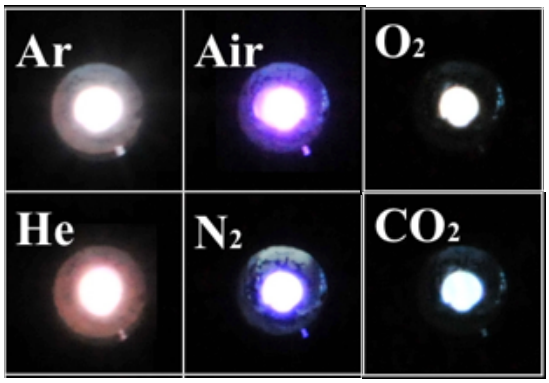


Figure 3-31　マルチガス DBD プラズマジェットで生成したプラズマの様子

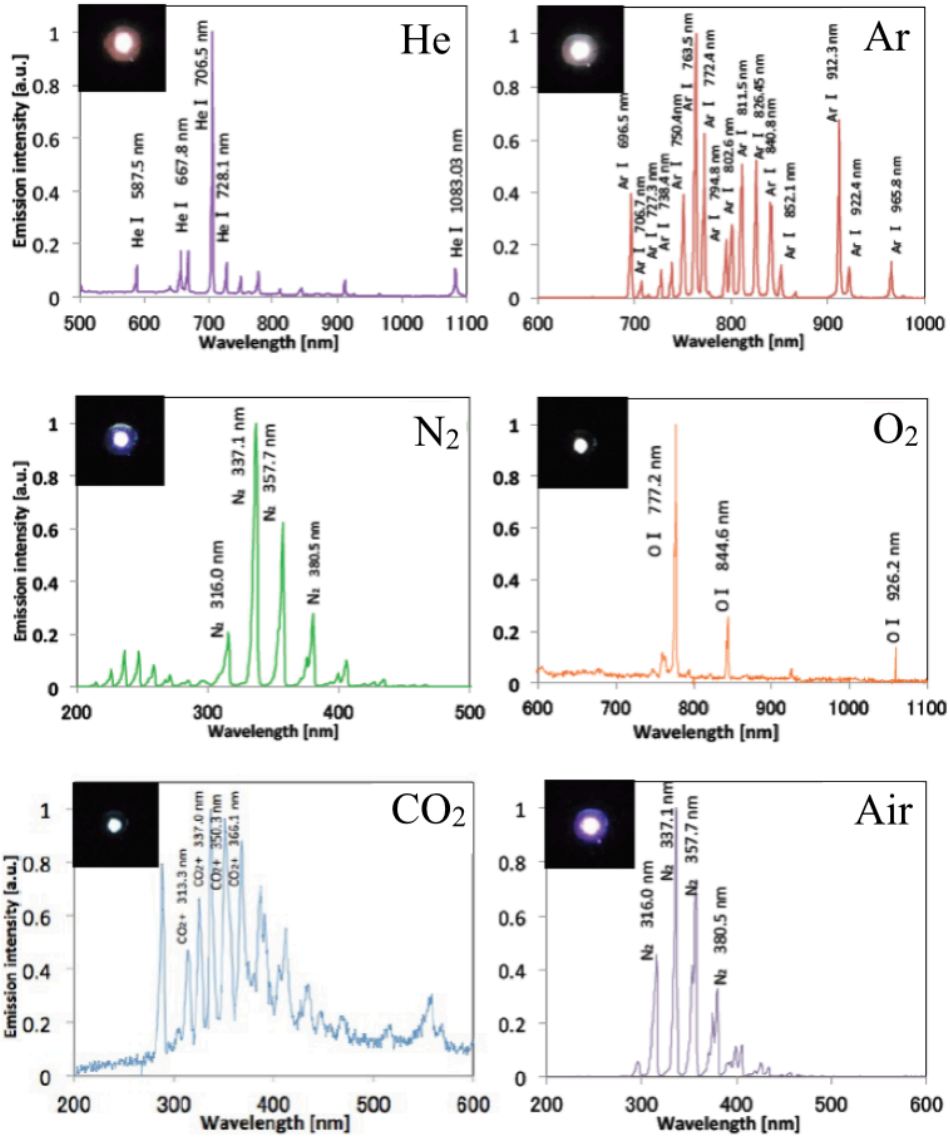


Figure 3-32　各ガス種で生成したプラズマの発光スペクトル

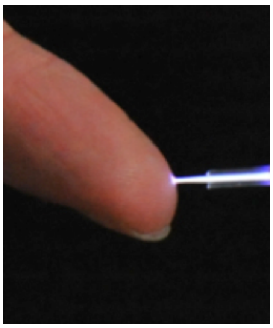


Figure 3-33　マルチガス DBD プラズマジェットで生成したプラズマに触れる様子

3.6.2 マルチガス DBD プラズマジェットを温度制御した際の分光特性

マルチガス DBD プラズマジェットをプラズマ生成部として用い，温度制御プラズマ装置によりガス温度を制御したプラズマの分光測定を行った。Fig.3-34 にガス流量 5 slm で生成したヘリウムプラズマを温度制御した際のヘリウム原子線の発光スペクトルの変化を示す。マイクロプラズマジェットを用いたときと同様，ガス温度の上昇にともない，発光強度は減少した。また，測定されたヘリウム原子線のうちの 3 本（447.14，471.31，501.57 nm）を用い，ヘリウム励起温度を算出した。Fig.3-35 のマルチガス DBD プラズマジェットにおけるヘリウム励起温度のプラズマガス温度依存性を示す。20～70 ℃の範囲では励起温度はほぼ一定の値を示し，70 ℃を越えると上昇傾向が見られた。いずれのガス温度でも励起温度は 2,100 ℃を超え，マイクロプラズマジェット同様生成されたプラズマの非平衡さが示された。

これらの結果から，マルチガス DBD プラズマジェットにおいても，プラズマの反応性を保ったままガガス温度の制御が可能であることが確認された。このように，他種のプラズマ源であっても温度制御プラズマ装置の適用は可能であることが示された。

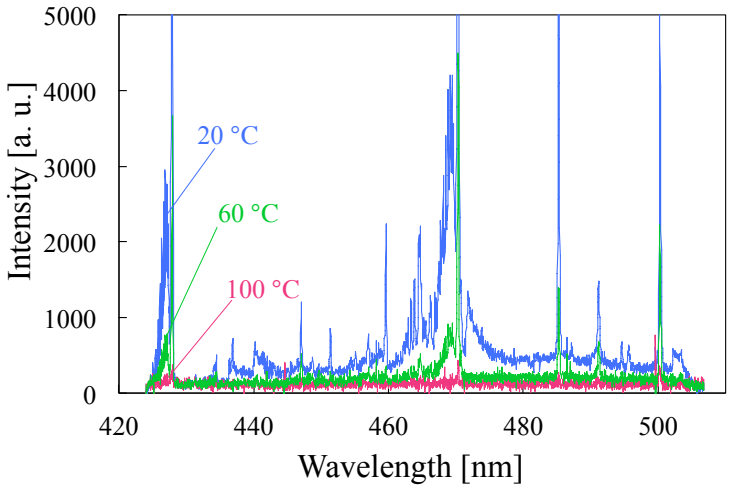


Figure 3-34　マルチガス DBD プラズマジェットのヘリウム発光スペクトルのガス温度による変化

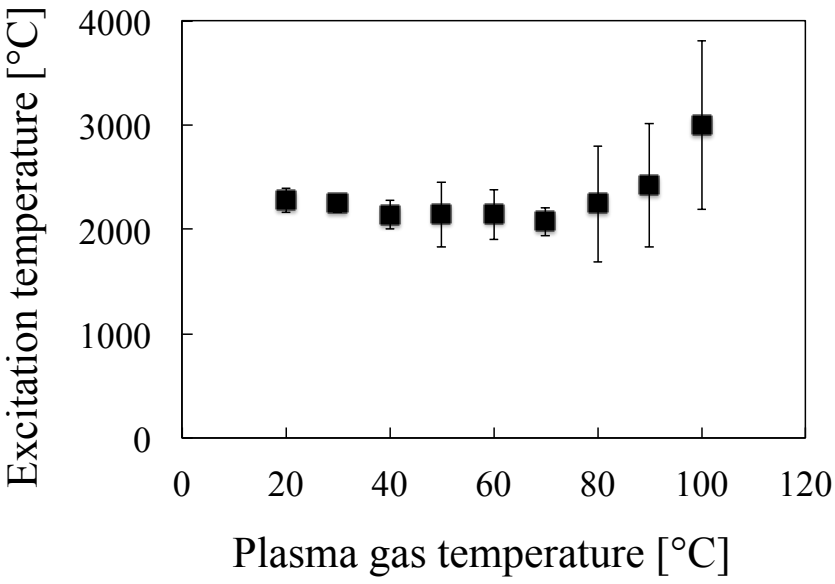


Figure 3-35 マルチガス DBD プラズマジェットにおける
ヘリウム励起温度のプラズマガス温度依存性

3.6.3 マルチガスプラズマジェット

マルチガス DBD プラズマジェットは誘電体バリヤ放電を用いているため，温度制御プラズマ装置を用いた場合にプラズマ源との間で熱の移動が低減できるという利点があった。しかし，誘電体バリヤ放電である以上，生成できるプラズマの密度に限界がある。我々のグループでは電極間に誘電体を挟まない構造で様々なガスをプラズマ化できるマルチガスプラズマジェットを開発しており[10]，本研究ではこのマルチガスプラズマジェットに温度制御プラズマ装置を適用した。

本項でマルチガスプラズマジェットの特性について記述した後，次項以降でその温度制御法について記述する。

Fig.3-36 にマルチガスプラズマジェットの構造を，Fig.3-37 にマルチガスプラズマジェットの放電の様子を示す[10]。このプラズマ源で生成したプラズマは，アルミ製の筐体先端部と内部電極の間に高電圧を印加して生成したプラズマをガス流によって直径 1 mm の穴から吹き出すリモートプラズマの一種である。筐体は接地されているため，高電圧を印加してもプラズマ噴出口外部に電界が漏れず，処理対象に放電による損傷を与えない。電源には 50 Hz から RF に至るまで幅広い周波数の交流電源が利用できるが，本研究では他のプラズマ生成部と同様の交流高圧電源（PCT-DFMJ02, Plasma Concept Tokyo, Tokyo, Japan）を用いた。使用してい

る電源は同じであるが，プラズマ生成時の放電波形はマイクロプラズマジェットとは大きく異なる。Fig.3-38 にマルチガスプラズマジェットにてガス流量 5 slm で生成したヘリウムプラズマの放電波形を示す[9]。回路をオープンした際の電源の出力電圧は 3.4.2 で示したようにピーク電圧が 1～9 kV の間で脈動するような波形であったが，マルチガスプラズマジェットの放電波形を見ると，500 V 以上の電圧値にはならない。マイクロプラズマジェットでは電極間に誘電体があるため，電流が制限され，プラズマ生成時に電圧が降下するほどの電流は流れないが，マルチガスプラズマジェットは電流を制限するような素子がないため，絶縁破壊時に大電流が流れ電圧が降下するものと考えられる。放電波形を拡大すると，Fig.3-39 に示すように，電圧降下のタイミングと電流増加のタイミングが同期していることがわかる[9]。また，このように大電流が流れていることからも高密度のプラズマが生成されていることが予想され，これまでに表面処理や殺菌実験などで高い処理効果が報告されている[9][11]。また，高い処理効果を持ちながらも生成されるプラズマのガス温度は Table.3-3 に示すように比較的低温である[9]。

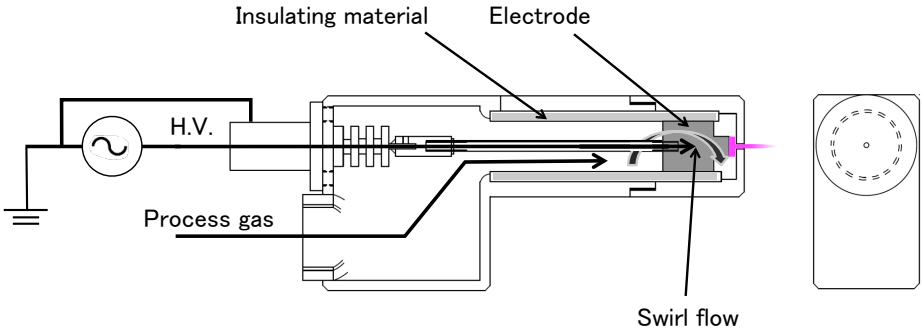


Figure 3-36　マルチガスプラズマジェットの構造

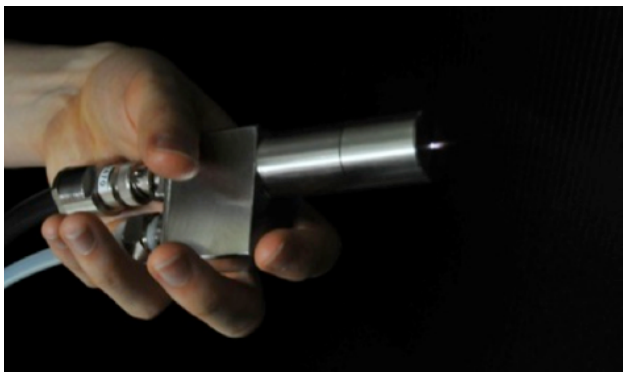


Figure 3-37　マルチガスプラズマジェットの放電の様子

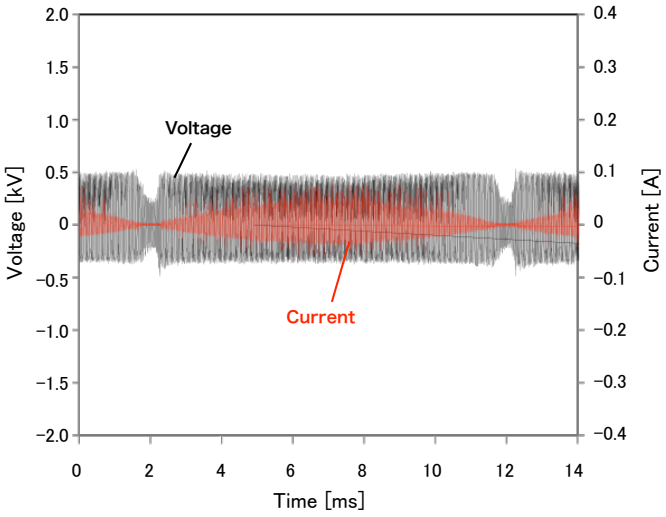


Figure 3-38　マルチガスプラズマジェットで生成したヘリウムプラズマの放電波形[9]

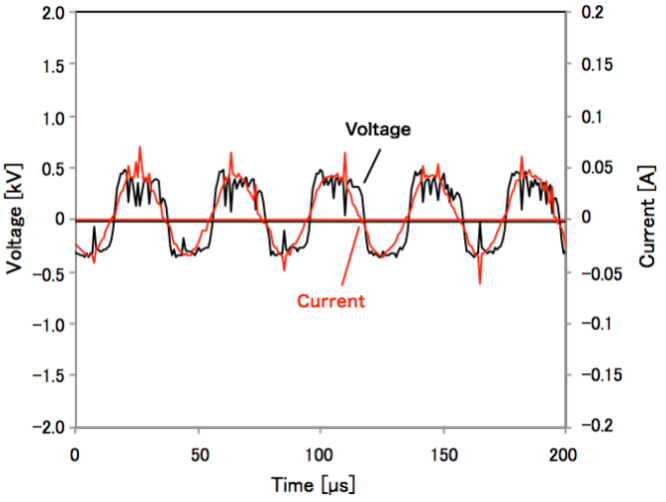


Figure 3-39　マルチガスプラズマジェットで生成したヘリウムプラズマの放電波形の拡大図[9]

Table 3-3　マルチガスプラズマジェットのガス温度[9]

Distance [mm]	Temperature [ºC]						
	Ar	He	O_2	N_2	Air	CO_2	Ar/O_2 90-10
1	37.3	50.9	60.5	61.0	64.2	66.5	48.6
5	35.8	48.0	53.3	57.1	59.0	60.5	46.5
10	33.6	45.8	50.5	49.9	53.3	59.7	41.7

3.6.4 冷却機構を用いたマルチガスプラズマジェットの低温制御

前述のようにマルチガスプラズマジェットは低温でありながら高い処理効果を持つため有用であるが，プラズマを生成するガス種によっては照射口から 1 mm の位置で 60 ℃を越える場合もあり，本章の冒頭でも述べた通り医療応用などにおいては，より低温に制御できることが望ましい。しかしながら，マルチガスプラズマジェットは筐体が全て金属で構成されており，マイクロプラズマジェットと同様の系で低温に温度制御をしようとした場合，プラズマ生成部で筐体の金属から熱を吸収してしまい，十分に冷却することができない。

そこで，Fig.3-40 に示すように，プラズマ生成部の筐体にガス冷却機構を設け，液体窒素で冷却したヘリウムガスを流すことで低温のプラズマを実現した。冷却用のヘリウムガスの流量を変化させることで，0 ℃の低温まで冷却可能である。ただし，マイクロプラズマジェットとは異なり，周囲気体と筐体の間での熱の出入りが激しいため，±1 ℃の精度での温度制御は困難である。本方法により低温に制御したプラズマを第 4 章で記述する歯科応用に向けた口腔内細菌の不活化実験に用いた。

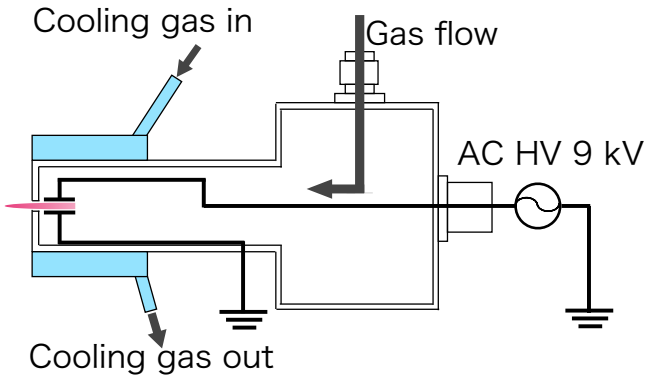


Figure 3-40 マルチガスプラズマジェットの冷却機構

3.6.5 加熱によるマルチガスプラズマジェットの高温制御

マルチガスプラズマジェットは，低温制御する場合と同様に高温に制御する場合も筐体から放熱してしまうため，マイクロプラズマジェットと同様の方法では温度制御が困難である。そこで高温制御する場合においては Fig.3-41 に示すように筐体に加熱機構を設け，入力電力を制御することでガス温度の制御を行った。本方法により高温に制御したプラズマは第 6 章で記述する酸化膜の還元実験に用いた。この実験ではアルゴンと水素の混合プラズマを用いているため，本項ではその温度制御について記述する。

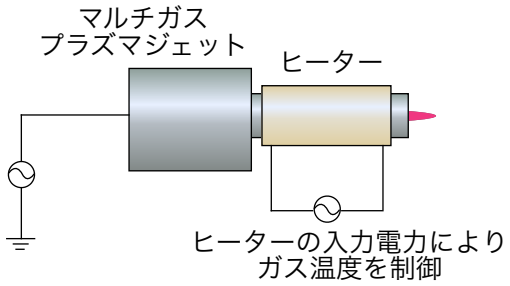


Figure 3-41　マルチガスプラズマジェットの加熱機構

プラズマはアルゴン 95%, 水素 5%の割合で混合したガスで生成し, ガス流量は 10 slm とした。酸化膜還元の実験では処理対象物上のプラズマが照射される箇所の表面温度が重要となるため, Fig.3-42 に示すようにプラズマ源直下 1 mm の位置にヒートラベル（ミクロン株式会社, Tokyo, Japan）を固定し, 十分な時間プラズマを照射した後, 変色が見られた温度をガス温度とした。未加熱時に 42 ℃であったプラズマガス温度は, FIg.3-43 に示すように加熱部への入力電力の増加にともない線形に上昇し, 150 W で 237 ℃まで上昇した。このように, マルチガスプラズマジェットにおいてもガス温度の高温制御が可能であることが示された。

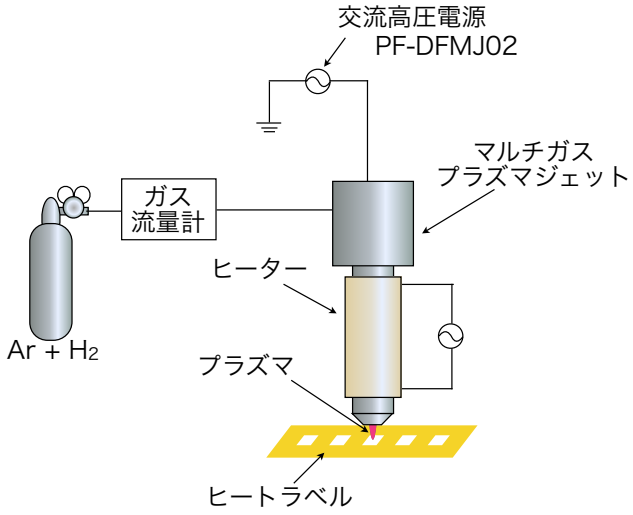


Figure 3-42　高温制御の温度測定

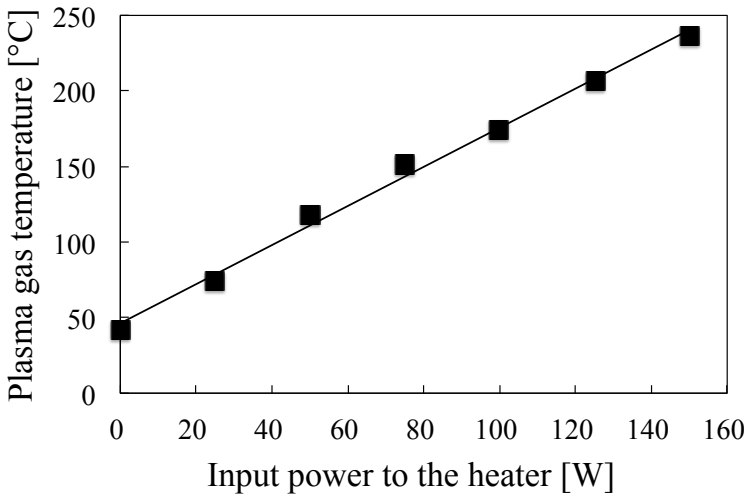


Figure 3-43 高温制御の温度測定

3.7 結言

本章では室温以下の低温から 100 ℃以上の高温までプラズマのガス温度を所望の値に制御することができる温度制御プラズマ装置の開発を行い，生成されたプラズマの分光特性を調査した。

温度制御プラズマ装置では従来のようにプラズマへの入力電力を変化させることなく，ガスそのものの温度を制御してプラズマのガス温度を制御する。ヘリウムプラズマジェットの温度制御実験では，ガスボンベから供給されたガスをガス冷却器により冷却し，ヒーターにより所望の温度に熱した後，プラズマ化することで，プラズマガス温度を-54 ℃～160 ℃の範囲，±1 ℃の精度で制御することに成功した。温度制御プラズマ装置で生成したプラズマの放電電力はプラズマガス温度の上昇にともない減少した。プラズマのガス温度を変化させると放電電力が変化したことから，入力電力の影響を排除してプラズマのガス温度のみの効果を見るという開発目的にそぐわない結果となったが，通常のプラズマ源ではプラズマの放電電力が上昇するとガス温度も上昇する場合が多いことに鑑みると，放電電力が上昇したときにガス温度が減少する傾向にある温度制御プラズマ装置で高温のプラズマを生成し処理効果が上昇した場合，少なくとも放電電力の影響ではなくプラズマガス温度の影響であることを示唆することが可能である。

発光分光測定から各種プラズマパラメータの測定を行ったところ，プラズマの発光強度と電子密度はガス温度の上昇にともない減少し，放電電力の減少と相関が見られた。OH 回転温度は，熱電対で測定したプラズマガス温度と同程度の変化の割合で増加し，その値は熱電対

で測定した温度より 6～28 ℃高い値となった。ヘリウム励起温度はガス温度を 0 ℃から 120 ℃まで増加させると，1200 ℃から 1900 ℃まで上昇した。これにより，生成されたプラズマが非平衡性の高いプラズマであることが示された。

次に，マイクロプラズマジェットを用いての実験で温度制御プラズマ装置によりガス温度の制御が可能であることが示されたため，他種のプラズマ生成部であるマルチガス DBD プラズマジェットとマルチガスプラズマジェットを用いて温度制御実験を行った。

誘電体バリヤ放電でありながら様々なガスをプラズマ化できるマルチガス DBD においては，マイクロプラズマジェットと同様，いずれの温度に制御された場合でもガス温度と比較してヘリウム励起温度が 2000 ℃以上高く，生成されたプラズマの非平衡さが示された。この結果から，マルチガス DBD プラズマジェットにおいても，プラズマの反応性を保ったままガス温度の制御が可能であることが確認され，他種のプラズマ源であっても温度制御プラズマ装置の適用が可能であることが示された。

マルチガスプラズマジェットは筐体が金属であるため，マイクロプラズマジェットやマルチガス DBD プラズマジェットと同様の温度制御方法ではガス温度の制御が困難であったが，低温制御したい場合はプラズマ源にガス冷却機構を設けることで，0 ℃までの低温を実現した。また，高温制御したい場合は，プラズマ源に加熱機構を設け，入力電力を制御することでアルゴンと水素の混合プラズマを 42～273 ℃の範囲で制御することに成功した。

従来のプラズマを用いたプロセスで熱に弱い対象物を処理したい場合，処理対象物の温度上昇を防ぐために，プラズマへの入力電力を抑制するだけでなく，処理対象物そのものの冷却を行う場合もあった。しかしながら，熱容量とコストの観点から実用は難しかった。本研究で開発した温度制御プラズマ装置では，入力電力と独立にプラズマのガス温度を制御できる。そのため，それぞれのプロセスに求められる最適の温度のプラズマを照射することができる。例えば，高いガス温度のプラズマを生成することでプラズマの化学反応を促進し，処理効果を高めることができる可能性がある。一方，医療応用などで低温のプラズマ照射が必要な場合に，プラズマの密度を減少させることなく低温のプラズマを生成することができる。信頼性のある温度制御が求められる医療分野での応用においては，温度制御プラズマ装置のような精密な温度制御は大きな利点となる。次章以降では本装置を殺菌および表面処理に応用した結果について報告する。

参考文献

[1] D. Ishihara, Y. Noma, S. Stauss, M. Sai, T. Tomai and K. Terashima, Development of a dielectric barrier discharge (DBD) cryo-microplasma: generation and diagnostics, Plasma Source Science and Technol., Vol.17, No.3, pp.035003-035009 (2008).

[2] 北野勝久，谷口和成，酒井道，高木浩一，浪平隆男，服部邦彦，大気圧プラズマを点けてみよう，プラズマ・核融合学会誌, Vol.84, No.1, pp.19-28 (2008).

[3] H. R. Griem, Principles of plasma spectroscopy, Cambridge University Press (1997).

[4] W. Dembtroeder, Atoms, Molecules and Photons, Springer-Verlag Berlin, 7, pp.241-281 (2006).

[5] 原口紘樹, ICP 発光分析の基礎と応用，講談社サイエンティフィック (1986).

[6] 沖野晃俊，大気圧気流安定化無電極プラズマに関する研究，博士論文，東京工業大学 (1993).

[7] 山本学，村山精一，プラズマの分光計測，学会出版センター (1995).

[8] 高橋務，村山精一，液体試料の発光分光分析ーICP を中心として，学会出版センター (1983).

[9] 高松利寛，微生物の不活化および生体作用に対するプラズマガス種の影響に関する研究，博士論文，東京工業大学 (2014).

[10] T. Takamatsu, H. Hirai, R. Sasaki, H. Miyahara and A. Okino, Surface hydrophilization of polyimide films using atmospheric damage-free multigas plasma jet source, IEEE Trans. on Plasma Sci., Vol.41, Issue 1, pp.119-125 (2012).

[11] 宮原秀一，柴田萌，大下貴也，高松利寛，沖野晃俊，ダメージフリーマルチガスプラズマジェットによるポリイミドフィルムの親水化処理，化学工学論文集，Vol.39， No.4, pp.372-377 (2013).

第 4 章

表面殺菌技術への応用

4.1 緒言

医療現場では院内感染や医原病を防ぐために，殺菌および滅菌への取り組みが日常的に行われている。殺菌の対象は手術器具に始まり，シーツなどの繊維，飲食物，さらには医療従事者や患者の身体にまで及び，多岐にわたっている。これらすべての対象に適用できる殺菌技術はなく，対象に応じていくつかの方法が使い分けられている。比較的小型で熱に強い器具に対しては，高圧蒸気滅菌（オートクレーブ）や乾熱滅菌などの熱を利用した物理的手法が用いられる。しかし，医療器具に使われることの多いプラスチックやゴムなどでは熱による素材劣化や故障が問題となるため，加熱による殺菌方法は利用できない。この場合，常温で処理することができるエチレンオキサイドガス（Ethylene oxide gas; EOG）による滅菌が行われるが，EOG は毒性が強く，残留ガスが人体に悪影響を及ぼすという問題がある。当然これらの熱や危険な化学物質を用いた滅菌方法は，皮膚や傷口など人体そのものを対象とすることはできない。このように，それぞれの処理方法に一長一短があるため，新たな殺菌方法の開発が期待されており，プラズマを用いた殺菌技術はその一つに数えられる[1]。とりわけ，熱に弱い対象物の滅菌方法として大気圧低温プラズマが注目されている。大気圧低温プラズマは，室温から100 ℃程度の低温でありながら様々な菌に対して高い殺菌効果を有しており[2]-[6]，EOG のような残留毒性もない。さらには，直接手で触れても感電しないプラズマの登場により，生体の直接殺菌なども視野に入り，活発に研究が行われている。

生体に直接プラズマを照射するような場合，生体組織に熱的な損傷を与えないように精密なガス温度制御が求められる。3.2 で述べたように，従来のプラズマ源は，プラズマへの入力電力を制限することでガス温度の上昇を抑えているため，プラズマの密度も減少し，殺菌効果も減少する可能性がある。そのため，生体に限らず熱に弱い物質の表面を効率的に殺菌するためには，できるだけ放電電力を落とさずに低温のプラズマを生成できることが望ましい。また，これまでは放電電力によりガス温度が変化していたため，純粋にガス温度のみが殺菌効果に与える影響は調べられていなかった。プラズマによる殺菌は生成された活性種によるケミカル

なプロセスであると考えられているため，プラズマのガス温度は殺菌効果に少なからず影響するはずである。

本章ではまず，大気圧低温プラズマ殺菌の概要について記述したのち，第 3 章で開発した温度制御プラズマ装置を用いることで，プラズマのガス温度のみが殺菌効果に与える影響を調査した。厳密には 3.4.7 で述べたように，プラズマガス温度の変化に応じて放電電力の変動があるが，4.5 で後述するように入力電力を変化させてガス温度を変化させた場合と比較するとその影響は小さい。また，これまでに報告例のない室温以下に制御したプラズマを殺菌実験に適用し，殺菌効果の調査を行った。さらに，歯科分野において口腔内殺菌に応用することを視野に入れ，口腔内細菌の殺菌実験を行った。

4.2 従来の殺菌技術とプラズマ殺菌における温度制御の必要性

現在，医療現場や医療関連製品に対して用いられている主な殺菌および滅菌方法として，火炎滅菌や乾熱滅菌，高圧蒸気滅菌，煮沸滅菌などの加熱による滅菌法，高エネルギーの電子線，γ 線などの放射線，紫外線を用いる照射滅菌法，EOG や過酸化水素ガスを用いるガス滅菌法，ろ過フィルターを用いるろ過滅菌法などがあり，対象物の材質や形状に合わせて，適切な方法が選択される。Table.4-1 に，主要な殺菌方法の特徴を示す。

Table 4-1 既存の殺菌技術の特徴

殺菌方法 / 項目	高圧蒸気	電子線	ガンマ線	紫外線	EOG
装置設備	小～中型	大型	大型	小～中型	小～大型
使用用途	滅菌	滅菌	滅菌	殺菌	滅菌
材料の選択	耐熱・耐水性	耐放射線性	耐放射線性	幅広	幅広
温度	121℃	常温	常温	常温	50～60℃
処理時間	数時間	数十分	数時間	数分	数時間
後処理	乾燥	不要	不要	不要	ガス抜き
デメリット	樹脂材の使用不可	材料改質の問題	材料改質の問題	表面のみの殺菌	毒性ガスの問題 通気性包装が必要

オートクレーブを代表とする高圧蒸気滅菌法は，短時間で滅菌でき，有毒なガスなどは発生せず，滅菌コストが低いなどの利点があるが，高温高圧になるため，医療器具などによく使われるプラスチックやゴムなどの材料は熱により劣化する場合がある。

放射線法は，熱に弱いものに対しても適用でき，包装したままでも滅菌できる利点があるが，設備が極めて大型になるため，一般に滅菌コストが高くなる等の問題がある。さらに滅菌対象物の品質変化も考慮する必要があるため，デリケートな器具などには適さないといわれている。

EOG 滅菌は，低温での処理が可能であるため，プラスチックのような加熱ができないものの滅菌ができるが，爆発性をもつために通常二酸化炭素などで 10～30%に希釈して用いられる。また EOG 自身に毒性があるため，滅菌後の残留 EOG や他の二次生成有毒ガスの濃度をエアレーション等により安全なレベルまで下げる必要がある。

ここまで紹介した方法の適用が難しい生体や非耐熱性の医療器具を殺菌対象とする場合は，「消毒」という概念が適用される。この消毒とは，対象物に存在している病原性のある微生物を無害なレベルまで減らすこと，を意味し，必ずしもすべての微生物を殺滅，除去するものではない。消毒には一般に消毒薬が用いられ，抗菌スペクトルと呼ばれる菌の種類に応じた消毒薬の作用範囲が存在する。Fig.4-1 に示すように，消毒薬の水準により抗菌スペクトルは異なり，菌の耐性や処理対象物の材質に応じて使い分けられている。菌側の視点に立つと，菌種に応じて消毒薬への抵抗性が異なり，消毒薬抵抗性が低い順に菌種を並べると，一般細菌・酵

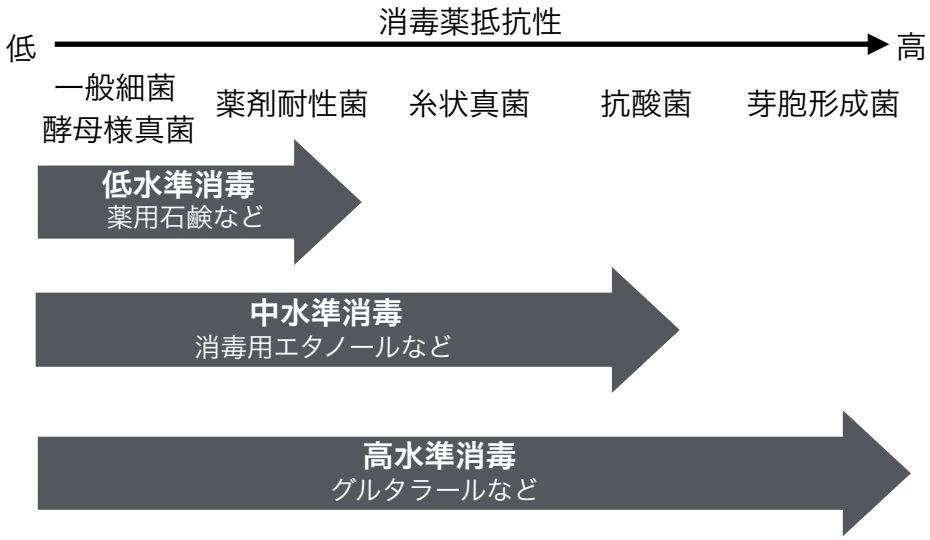


Figure 4-1 微生物の消毒薬抵抗性と消毒薬の作用範囲

母様細菌，薬剤耐性菌，糸状真菌，抗酸菌，芽胞形成菌となる。例えば，手指殺菌などの目的でも一般的に使われる中水準消毒薬である消毒用エタノールは，抗酸菌までは作用するが，消毒薬抵抗性の高い芽胞形成菌は殺菌できない。芽胞形成菌を殺菌することが可能な高水準の消毒薬としてグルタラールなどが存在するが，毒性が高く，生体に適用することはできない。

このように，既存の殺菌方法にはそれぞれ長所と短所が存在するため，より汎用的な殺菌技術が医療機関などで求められており，その一つとして大気圧低温プラズマを用いた殺菌方法が注目されている。

プラズマを用いた殺菌装置としては 2.6.2 で紹介したステラッドなどがすでに市販されているが，滅菌自体はプラズマ生成前に高濃度の過酸化水素（58%）を噴霧する工程で完了しており，プラズマ生成の工程は過酸化水素を分解するためだけに利用されているという報告がある[1]。このような殺菌装置とは異なり，使用ガス自体に殺菌作用がなく，プラズマ化したときに初めて殺菌作用をもたらすようなプラズマ滅菌装置の開発が，装置取扱者への危険性，残留毒性，環境負荷の低減等の理由から求められている。

このような状況の中，近年，室温から 100 ℃程度の大気圧低温プラズマを生成できるようになったことから，新たな殺菌技術として注目されるようになった。大気圧低温プラズマは，低温でありながら様々な菌に対して高い殺菌効果を有しており，EOG のような残留毒性もない。さらには，直接手で触れても感電しないプラズマが開発されたことにより，生体の直接殺菌なども視野に入り，活発に研究が行われている。

例えば歯科の分野では，従来の歯周病，齲蝕治療に代わる治療法のひとつとして大気圧低温プラズマが注目されている。Goreeらは口腔内細菌の一種である *S. mutans* にヘリウムプラズマジェットを 30 秒間の照射することで，直径 5 mm の範囲の *S. mutans* が死滅することを報告している[7]。

また，Yamazaki らによる報告では，ヘリウムマイクロプラズマジェットを用いた実験系で，*S. mutans*, *E. faecalis*, *C. albicans* が殺菌できることが明らかになっている[8]。この研究では寒天培地上の *S. mutans* をプラズマ照射したのちに培養し，寒天培地上に形成される阻止円の直径を計測することで殺菌効果を評価しており，プラズマの照射時間の増加に伴い，殺菌範囲が拡大し，いずれの菌種も 180 秒間のプラズマ照射により直径 10 mm 程度の阻止円が形成されている。

このように，処理対象物の表面を殺菌することを目的とした気相条件での殺菌研究が盛んに進められている。ただし，生体などを処理対象とする場合は，水分の多い環境下で殺菌を行う

必要があり，液相中の細菌の殺菌も重要となる。液相中における細菌のプラズマ殺菌については第 5 章で詳述する。

プラズマは，その生成条件により温度，密度，生成される活性種の種類など多様なパラメータを持ち，その殺菌メカニズムも多様である。Fig.4-2 に主要な殺菌メカニズムを示す[9]。例えば紫外線殺菌に一般的に用いられている水銀灯は，水銀プラズマが発する UV-C（254 nm）を利用しており，広義ではプラズマ殺菌であるといえる。大気圧低温プラズマを用いた殺菌では，これらの殺菌メカニズムのうち，プラズマによって生成される活性酸素種や活性窒素種などの反応活性種による細菌表面のエッチングが支配的であるという説が有力である。マイクロプラズマジェットやリモートプラズマなど，プラズマを吹き出す形式のプラズマ源では，吹き出し口内部の放電部分と周辺気体に触れる吹き出し口付近および吹き出し口の外側部分で，違った様態で活性種が生成される。内部の放電部分では，プラズマ生成用のガス中に酸素や窒素を含む場合，電子衝突等によりそれぞれの分子が励起もしくは原子化，さらにはイオン化し，種々の原子やイオン，励起種，活性種が生成される。吹き出し口付近や吹き出し口の外側部分では，プラズマ生成用のガスだけでなく，周辺空気中の酸素，窒素，水分を巻き込むことで，放電部で生成された励起種や原子，活性種と相互作用してさらなる活性種が生成される。Table.4-2 にヘリウム，窒素，酸素をプラズマ生成用のガスとして用いた場合に生じる反応の例を示す。液相中の細菌を殺菌する場合，さらに溶液との相互作用を考慮する必要があるが，これについては第 5 章で詳述する。

大気圧低温プラズマによる殺菌において処理効率を上げたい場合，細菌に作用する活性種

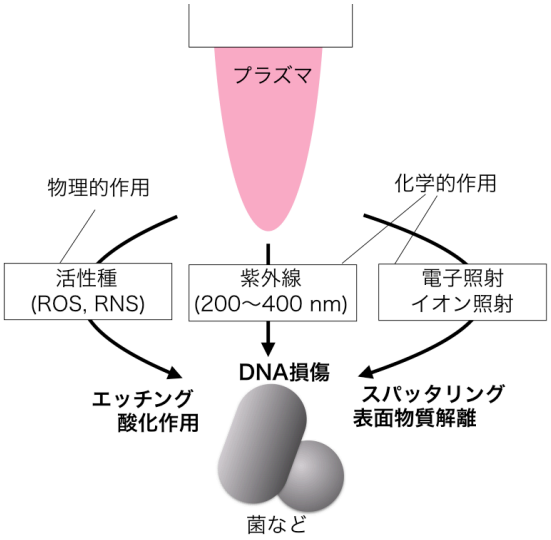


Figure 4-2 プラズマによる殺菌メカニズム

Table 4-2 プラズマ中での反応の例

Electron impact reactions	Active species reactions
$He + e \rightarrow He^* + e$	$He^* + O_2 \rightarrow He + 2O$
$O_2 + e \rightarrow 2O + e$	$He^* + N_2 \rightarrow He + 2N$
$N_2 + e \rightarrow 2N + e$	$N + O \rightarrow NO$
$CO + e \rightarrow C + O + e$	$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$
$H_2O + e \rightarrow H\cdot + HO\cdot + e$	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
	$NO + O \rightarrow NO_2$
	$O + O_2 \rightarrow O_3$
	$2O \rightarrow {}^1O_2$
	$2HO\cdot \rightarrow H_2O_2$

の生成量を増加させることが有効であると考えられる。生成される活性種の種類や量は，ガス種，放電電力，温度など様々な要因で変化することが予想される。生成量に関して言えば，プラズマへ入力電力が大きいほど生成する活性種量が増加することが報告されており[10]，高効率殺菌のためにはより高い電力をプラズマに投入するのが望ましい。しかしながら，第 3 章で述べたように通常のプラズマ源は，プラズマへの入力電力の増加に伴い，ガス温度も上昇してしまうため，生体の殺菌などに適用するために低温への制御が必要な場合，入力電力は制限せざるを得ない。

第 3 章で温度制御実験に用いたヘリウムマイクロプラズマジェットを例にとると，Fig.4-3 に示すように，プラズマのガス温度を 40 ℃から 30 ℃に下げるためには，放電電力を半分以下にする必要がある。このとき，放電電力は電源の出力電圧を変えることで制御している。このように入力電力により温度制御したプラズマの電子密度とヘリウム励起温度を，温度制御プラズマ装置により生成したプラズマと比較すると Fig4-4，Fig4-5 のようになる。プラズマ生成部以外の測定系は 3.5.4 で記述したものと同一である。温度制御プラズマ装置では低温に制御したときに電子密度が上昇するのに対し，放電電力で制御した場合は顕著に減少している。一方，いずれの場合も低温に制御すると励起温度は減少するが，放電電力で制御した場合の方が減少率は大きい。ここまで放電電力を落とさずとも放電周波数の制御で低温を実現できる場合も考えられるが，あくまで一例として紹介した。

このように，温度制御プラズマ装置を用いることで，放電電力を落とすことなく低温のプラズマを生成できるため，低温でも高い殺菌効率を実現できる可能性がある。また，これまでは放電

電力によりガス温度が変化していたため，純粋にガス温度のみが殺菌効果に与える影響は調べられていなかったが，より放電電力の影響が少ない条件でガス温度が殺菌効果に与える影響を調査することができる。さらには，これまでに報告例のない室温以下に制御したプラズマを殺菌実験に適用可能である。

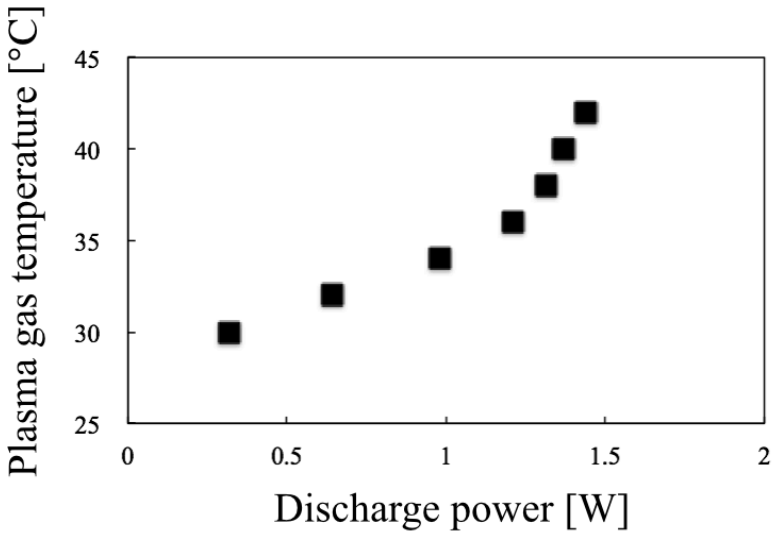


Figure 4-3 プラズマガス温度と電子密度の関係

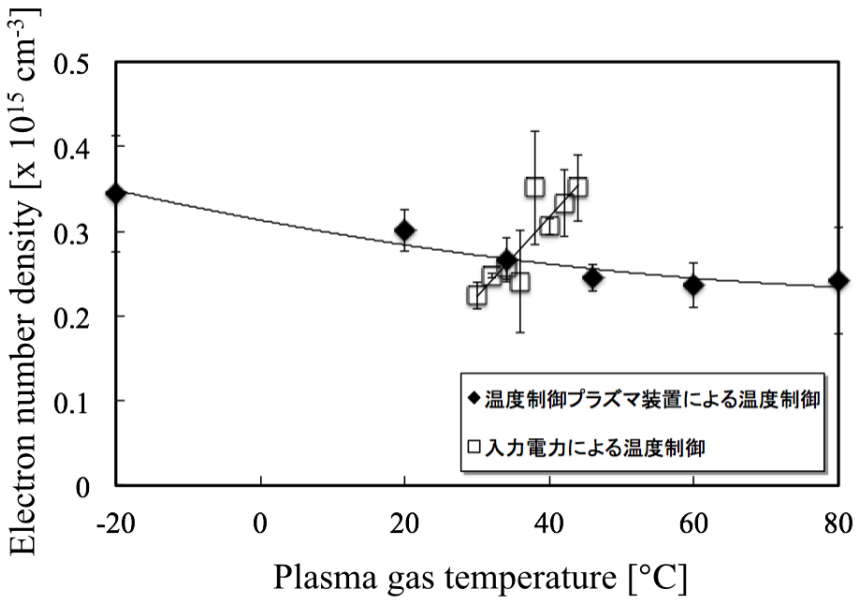


Figure 4-4 プラズマガス温度と電子密度の関係

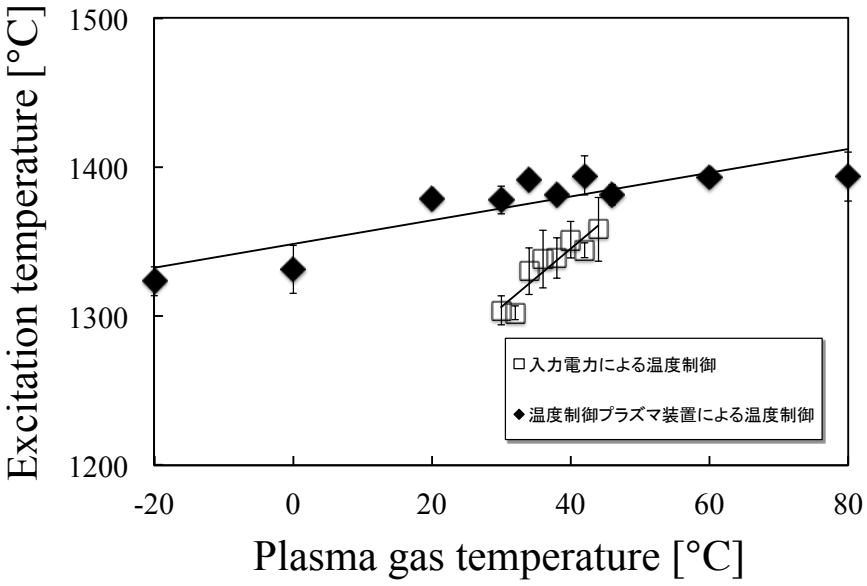


Figure 4-5 プラズマガス温度と励起温度の関係

4.3 寒天培地上の細菌の殺菌におけるプラズマガス温度の影響

本節では温度制御プラズマ装置を用い，寒天培地上に頒布した *E. coli*（MG1655 株）に対してプラズマを照射し，プラズマガス温度が殺菌効果に与える影響の調査を行った。

4.3.1 殺菌効果の評価方法

プラズマによる殺菌効果は次の 2 つの方法により評価した。一つ目は 4.3 でも紹介したように寒天培地上に頒布した細菌に対してプラズマを照射し，その培地を培養後に形成される阻止円の面積で評価を行った。もう一つは，プラズマを照射後の寒天培地上の菌を一度回収したのち，段階希釈して再度寒天培地に頒布し，培養後のコロニーをカウントすることで菌の回収を行った箇所の生存菌数を定量的に評価した。

Fig.4-6 に実験のセットアップを示す。プラズマの照射口をシャーレ中央部上に固定し，*E. coli*を塗布した LB 寒天培地表面から 3 mm の高さからプラズマを照射した。プラズマ生成部には 3.4 の実験に使用したヘリウムプラズマジェットを用い，ガス流量は 10 slm とした。また，ヘリ

ウムプラズマジェットを用いて殺菌を行う場合，プラズマガスに酸素を混合することで殺菌効果が改善されることが知られているため[11]，ヘリウムと酸素の混合プラズマも生成した。

阻止円の観察実験では直径 90 mm の寒天培地上に約 10^6 cfu の *E. coli* を塗布し，プラズマを照射して 37℃で 24 時間培養した後，コロニーの様子を観察した。

定量測定では，シャーレ中心部直径 15 mm の範囲に菌数が約 10^6 cfu となるよう *E. coli* を塗布しプラズマを照射した。プラズマ照射後の培地から滅菌綿棒を用いて菌を回収し段階希釈を行い，再度寒天培地にまいて 37℃で 12 時間培養したのちコロニーカウントを行った。

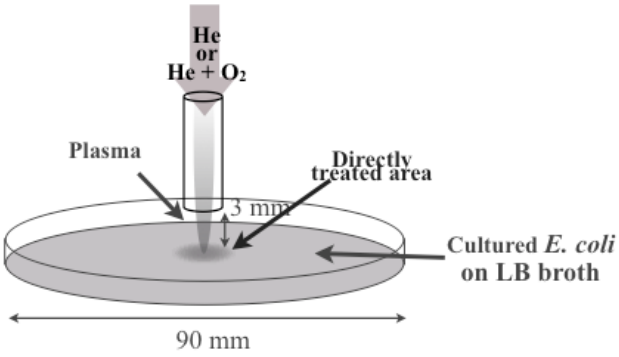


Figure 4-6 殺菌実験のセットアップ

4.3.2 酸素混合ヘリウムプラズマジェットによる *E. coli* の殺菌効果

まず，ヘリウムプラズマジェットの殺菌効果を調査するために，温度制御せずに大腸菌にプラズマを照射し，殺菌効果を調査した。まず，ヘリウムのみで生成したプラズマを 3 分間照射した場合，Fig.4-7 に示すようにプラズマ照射口の直下の直径 3mm ほどの範囲のみしか殺菌されないが，酸素を添加することで殺菌範囲は大きく広がった。また，酸素濃度を 1～5%の間で変化させても殺菌範囲に大きな変化は見られなかった。

酸素を 3%混合したヘリウムプラズマで照射時間を変化させると，Fig.4-8 に示すように殺菌された面積は照射時間とともに増加した。

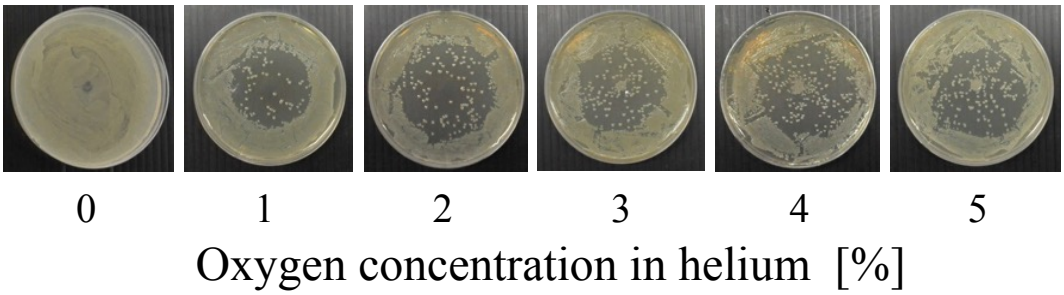


Figure 4-7 酸素混合濃度と殺菌範囲の関係

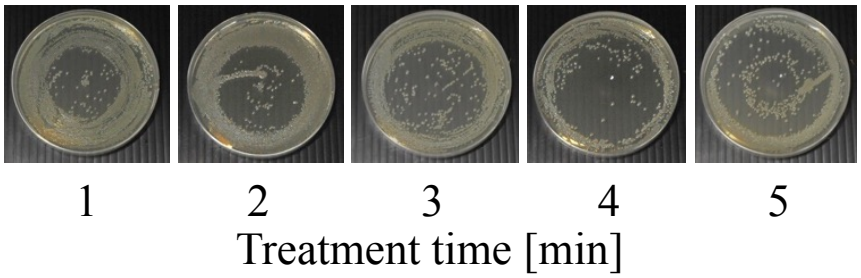


Figure 4-8 照射時間と殺菌範囲の関係

4.3.3 殺菌効果のプラズマガス温度依存性

酸素を 3%添加したヘリウムプラズマを用い，プラズマガス温度が殺菌効果へ与える影響を調査した。プラズマガス温度は-15～80 ℃の範囲で制御した。Fig.4-9 にプラズマ照射後のコロニーの様子を示す。1 分間のプラズマ照射では，ガス温度が高いほど広い範囲が殺菌されたが，室温以下のガス温度では阻止円が形成されなかった。しかしプラズマの照射時間を 3 分間に延ばすと，いずれのガス温度でも 90 mm のシャーレ全面に殺菌効果が確認された。-15 ℃のプラズマで 3 分間照射したときの寒天培地中央部に殺菌されずに残っている領域がある。これは，プラズマ照射時に空気中の水分が氷結して Fig.4-10 に示すように培地表面に氷の膜を形成したため，プラズマが十分な時間菌に照射されなかったためであると考えられる。

3 分間プラズマを照射した後の寒天培地表面をサーモグラフィー(Ti10, Fluke Corporation, USA)で観察すると，Fig.4-11 に示すようにシャーレ中心の表面温度はプラズマガス温度が -15 ℃の場合を除き制御したプラズマガス温度より低い値となった。サーモグラフィーによる測定温度は表面の放射率が 1 の場合に正しい測定値を示すが，一般的に表面の放射率は 0～

1の値をとるため，ガス温度の値よりも低い値を示していると考えられる。また，-15 ℃では表面温度がガス温度よりも高い値を示したが，これは周辺空気の温度が 20 ℃程度であったため，プラズマ照射直後から温度上昇することに起因すると考えられる。

プラズマ照射後の寒天培地中央部直径 15 mm の範囲の定量測定では，Fig.4-12 に示すように同じ照射時間ではプラズマガス温度が高いほど *E. coli* の生存菌数は減少し，5 分間のプラズマ照射ではいずれのガス温度でも 5 桁以上生存菌数が減少した。

これらの結果から，室温以下，さらには零下に温度制御されたプラズマでも大腸菌の殺菌が可能である事が明らかになった。また，入力電力を増加させずとも，高温では殺菌効果が高くなることが示された。

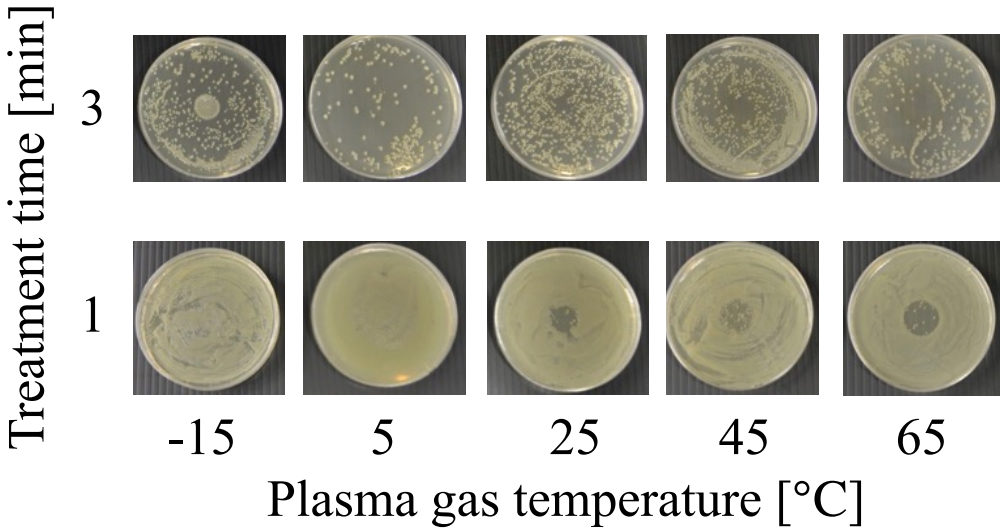


Figure 4-9 殺菌範囲のプラズマガス温度依存性



Figure 4-10 寒天培地表面が氷結した様子

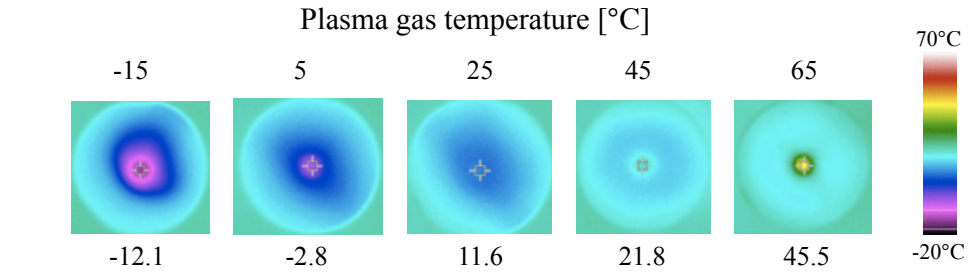


Figure 4-11 サーモグラフィーによる寒天培地の表面温度観察

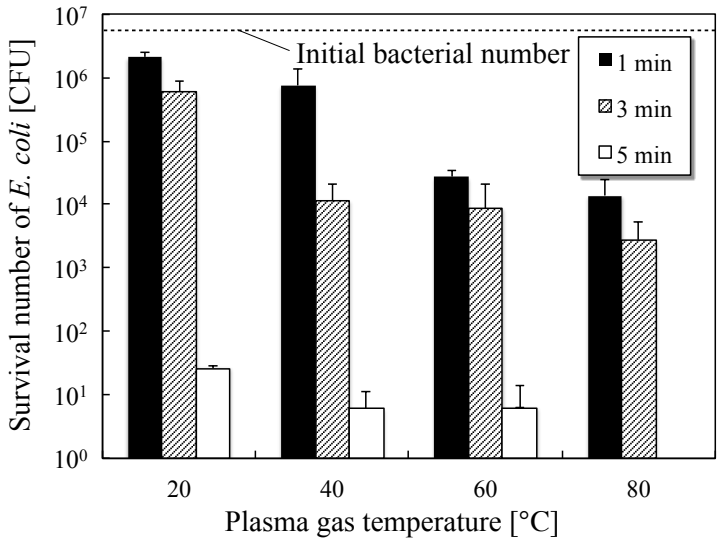


Figure 4-12 寒天培地中央部直径 15 mm の範囲の生存菌数

4.3.4 熱とガス流速の影響

ガス温度を高温に制御した際に殺菌範囲が広くなり，単位面積あたりの生存菌数が減少する理由としては，熱の寄与，温度の上昇に伴うガス流速の増加，活性種の生成量の増加などが考えられる。熱の寄与については，Fig.4-13 に示すように 65℃に熱したガスのみを 3 分間照射しても阻止円が形成されないため，影響は少ないと考えられる。ガス流速については，-15 ℃の時のガス流速と比較すると 25 ℃では 1.15 倍，65 ℃では 1.30 倍となる。そこで，ガスの流量を変化させることで流速の変化を模擬し，プラズマのガス温度を 45 ℃に制御してプラズマを照射すると，Fig.4-14 に示すように流速の増加に伴い殺菌範囲は拡大した。流量が

増加するとプラズマの単位体積に入力されるエネルギーが減少するにもかかわらず殺菌範囲は拡大していることから，流速の増加は殺菌範囲の拡大に寄与すると考えられるが，この理由は処理面に到達する活性種の流束が増加することに起因すると考えられる。活性種は化学的に不安定であるため寿命があり，生成した直後から時間とともに周囲の粒子と反応して数が減少していく。そのため，初期に生成する活性種量が同じであってもガス流速が速いと寿命を迎える前に遠くまで到達できる粒子数が増加し，処理表面に到達する活性種の流束は増加する。これにより，殺菌範囲が拡大したと考えられる。初期に生成される活性種量については，次節の分光測定から考察する。

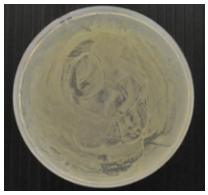


Figure 4-13　65 ℃のガスのみを 3 分間吹き付けた寒天培地の様子

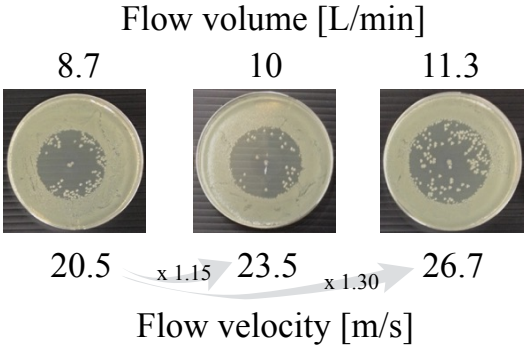


Figure 4-14　ガス流速と殺菌範囲の関係

4.3.5 分光測定による気相中での活性種生成量の推定

プラズマガス温度により殺菌効果が異なる理由を明らかにするために，発光分光測定から活性種の生成量の変化の推定を行った。測定系については 3.5.4 と同一の系を用いた。まず，Fig.4-15 にヘリウムのみで生成したプラズマの発光スペクトルと，酸素を 3%混合したヘリウムガスで生成したプラズマの発光スペクトルを示す。ヘリウムのみの場合，ヘリウムの原子線の他に空気由来の窒素の分子線，酸素の原子線などが観測された。酸素混合時は発光強度が大きく減少し，ヘリウムと酸素の原子線以外はほぼ観測できなくなった。殺菌効果が明らかに高か

った酸素混合時の方が，OH の発光や酸素原子線の発光強度が大きく減少する結果となった。発光強度が減少したということは励起した粒子が減少したことを意味するが，殺菌に必要なのは基底状態を含めた原子や活性種であり，発光強度のみでそれらの生成量について論じることはできない。

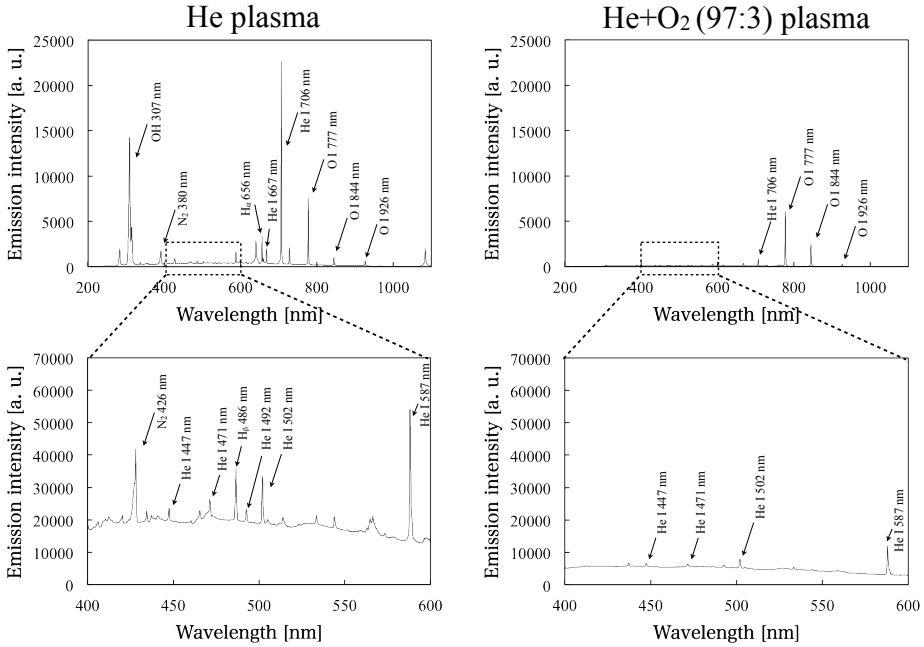


Figure 4-15　ヘリウムプラズマと酸素混合ヘリウムプラズマの発光スペクトル

そこで本研究では，酸素原子線とヘリウム原子線の発光強度比に着目し，プラズマ中の酸素原子密度の変化をおおまかに推定する方法を提案する。

コロナ平衡を仮定できる場合は，プラズマ中に密度が既知である希ガスを加え，原子と希ガスの発光強度比から測定対象原子の密度を定量的に測定する方法としてアクチノメトリー法がある。コロナ平衡が成立する場合，準位pの酸素原子密度の時間変化は

$$\frac{dn_{O_p}}{dt} = C_{1p} n_{O_1} n_e - A_{pq} n_{O_p} = 0 \qquad (4.1)$$

となる。ここで，n_{O_p}は準位pの酸素原子の密度，C_{1p}は電子衝突励起の速度係数，n_{O_1}は基底状態の酸素原子の密度，n_eは電子密度，A_{pq}は準位qへの遷移確率を示す。一方，単位時間に準位p からqへの遷移によって放射される酸素原子線の発光強度$I_{O_{pq}}$は，式(4.2)で表される。

$$I_{O_{pq}} \propto A_{pq} n_{O_p} h\nu \tag{4.2}$$

ここで，式(4.1)と式(4.2)から，

$$I_{O_{pq}} \propto C_{1p} n_e n_{O_1} \tag{4.3}$$

となる。同様にヘリウムについても次式(4.4)が成り立ち，式(4.3)と式(4.4)から式(4.5)が導かれ，ヘリウムと酸素原子の発光強度比から酸素原子密度を測定することができる。

$$I_{He_{ij}} \propto C_{1i} n_e n_{He_1} \tag{4.4}$$

$$\frac{I_O}{I_{He}} = \frac{C_{1p}\, n_O}{C_{1i}\, n_{He}} \tag{4.5}$$

しかしながら，大気圧下ではコロナ平衡は成り立たず，周囲気体との衝突による緩和が無視できないため，準位pの酸素原子密度の時間変化は式(4.6)のようになる。

$$\frac{dn_{O_p}}{dt} = C_{1p} n_{O_1} n_e - C'_p n_{O_p} n_{gas} = 0 \tag{4.6}$$

ここでC'_pは周辺空気との衝突により緩和する速度係数を示し，n_{gas}は周囲気体の密度を示す。ヘリウム原子密度の時間変化においても同様に式(4.7)が成り立ち，式(4.6)，式(4.7)と発光強度の式から式(4.8)が導かれる。

$$\frac{dn_{He_i}}{dt} = C_{1i} n_{He_1} n_e - C'_i n_{He_i} n_{Air} = 0 \tag{4.7}$$

$$\frac{I_{O_p}}{I_{He_i}} = \frac{C_{1i} C'_i n_O}{C_{1p} C'_p n_{He}} \tag{4.8}$$

周囲気体との衝突緩和の速度係数C'_pとC'_iは気体のガス温度に依存するため，ガス温度の変化の影響を受けるものの，ヘリウム原子の密度が大きく変化しない場合，酸素原子線とヘリウ

ム原子線の発光強度比の変化から酸素原子密度の変化をある程度推定することが可能であると考えられる。

本推定の適用例として，Fig.4-16 に混合する酸素濃度を変化させた時のヘリウム原子線（706 nm）と酸素原子線（777，844 nm）の発光強度の変化を示す。酸素を混合していないときヘリウム原子線の発光強度が最も高いが，酸素を0.2%混合すると酸素の原子線の発光強度が大きく増加し，その後は酸素添加量の増加に伴ってすべての原子線の発光強度が減少した。図中に点線で示した酸素原子線（777 nm）とヘリウム原子線（706 nm）の発光強度比を見ると酸素添加後に急激に増加し，その後は大きな変化は見られなかった。これは，殺菌実験において酸素添加時に殺菌効果が大きく上昇し，酸素濃度の変化にはあまり影響を受けないという結果と一致していることから，発光強度比の変化から推定した酸素原子密度の変化は殺菌効果との相関が見られたといえる。このことから，混合酸素を増加させていくと発光強度は減少していき励起した酸素原子の密度は減少するが，基底状態を含めた酸素原子の密度は減少しないことが推定される。

そこで次に，酸素混合量 3%のヘリウムプラズマのガス温度を変化させたときの酸素原子線とヘリウム原子線の発光強度比を測定することで，ガス温度変化時の酸素原子密度の変化の推定を行った。Fig.4-17 に示すように，低温の領域ではガス温度の上昇に伴ってヘリウム原子線，酸素原子線ともに発光強度が増加したが，プラズマガス温度が 45 ℃をこえると酸素の原子線の発光強度が減少し，酸素原子線とヘリウム原子線の発光強度比もプラズマガス温度が25 ℃以上の領域で大きく減少した。これは，殺菌実験において高温に制御したときに殺菌範囲が大きくなるという結果との相関は見られなかった。このことから，プラズマガス温度の上昇による殺菌範囲の拡大および処理効果の向上には初期的に生成する活性種量は影響していない可能性が示唆された。ただし，今回の推定は酸素原子密度の変化のみを推定するものであり，他の活性種の生成量についてはさらなる調査をする余地がある。また，本推定における活性種生成量は，あくまでプラズマ中での生成量を推定するものであり，寒天培地上の菌を殺菌する場合，プラズマと寒天培地が保持する水分との相互作用も考慮する必要がある。プラズマを寒天培地表面に照射した場合，寒天培地から蒸発する水分とプラズマの相互作用により生成される活性種量が変化するという報告もあるため[12]，プラズマガス温度が変化した場合，これらの相互作用にどのような影響を及ぼすかを今後調べる必要がある。

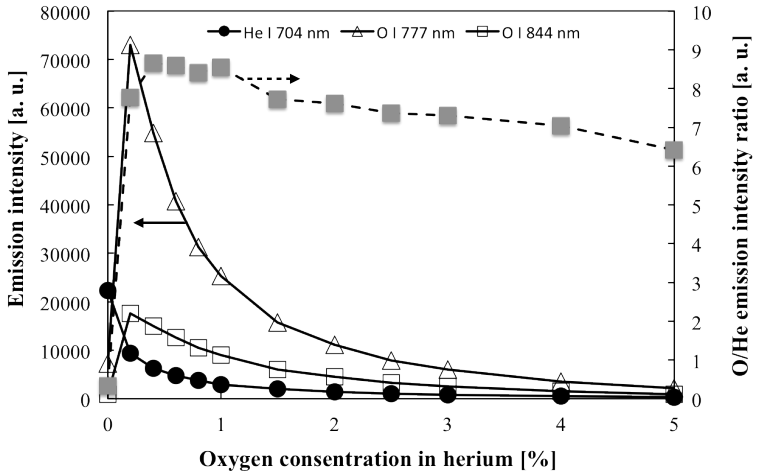


Figure 4-16 酸素混合濃度と発光強度比の関係

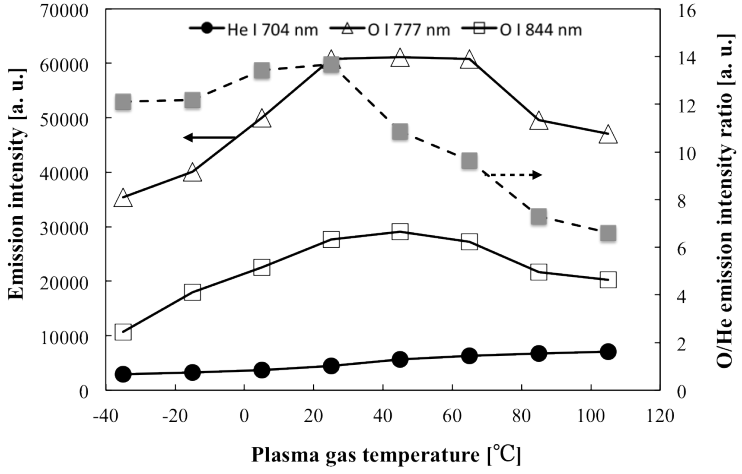


Figure 4-17 プラズマガス温度と発光強度比の関係

4.4 歯科応用に向けた口腔内細菌の殺菌と生体への影響の調査

前節での実験において，*E. coli* を指標菌として温度制御プラズマ装置の基礎的な殺菌特性を明らかにしたので，本節では歯科分野への応用に向けてマルチガスプラズマジェットを用いた殺菌実験を行った結果について記述する。

歯科の分野においては 2 大疾患である歯周病と齲蝕について，その予防および治療法として大気圧低温プラズマが注目されている。歯周病と齲蝕の原因は，口腔内の食べかすに細菌が住みついたプラーク(歯垢)と呼ばれるものであり，歯周病と齲蝕では病原菌の種類が異なる。歯周病の病原菌は数十種類存在するが，主に *A. actinomycetemcomitance*, *P. gingivalis*, *T.*

forsythensis が歯周病と関係が深いと言われている。一方で，齲蝕に関しては *S. mutans* が病原菌であるとされている。これらの菌は，口腔内ではバイオフィルムという形態で存在する。バイオフィルムとは，様々な菌が組織をつくった固まりである。単一の菌種より，耐性が強くなる。歯科治療においては，このバイオフィルムをいかに取り除くかが重要となる。

もともと歯周病や齲蝕は，歯がなくなることを防ぐために予防や治療が行われてきたが，近年ではアルツハイマー病や心臓病等にも関係があるとされ，治療の重要性は増してきている。

歯周病や齲蝕の治療として，現在最も使われる方法はスケーリング・ルートプレーニングである。スケーリング・ルートプレーニングは，歯周病の原因となるプラークを機械的に取り除く手法である。しかし，重度の歯周病であると感染しやすい状態になっているため，プラークを除去しても再度感染し他の歯にまで影響が広がる可能性があり，抜歯をせざるを得なくなる。このため，より確実な細菌の除去方法が求められている。

本節では，齲蝕の原因菌である *S. mutans* を殺菌対象に，温度制御プラズマ装置によりガス温度を制御したマルチガスプラズマジェットの殺菌能を評価した。

4.4.1 マルチガスプラズマジェットによる *S. mutans* の殺菌

歯科分野で従来研究に用いられているプラズマ源は，4.2 で述べたガス温度の問題の他に，プラズマを生成するガス種を自由に選択できないという問題がある。通常，4.3 の実験で用いたマイクロプラズマジェットのようにヘリウムやアルゴンといった希ガスに少量の酸素や窒素などの反応ガスを混合することでしかプラズマを安定して生成することができない。しかしながら，マルチガスプラズマジェットを用いた殺菌実験においてガス種に応じて殺菌効果が大きく異なること，菌種によっても最適なガス種が異なることなどが明らかとなっており[13]，より効率的な殺菌を実現するにはこれらのパラメータを最適に設定することが望ましい。そこで本研究では，マルチガスプラズマジェットを用いて最適なガス種を選定したうえで，3.6.4 で記述した冷却機構により低温制御したプラズマの殺菌効果を調査した。

Fig.4-18 にマルチガスプラズマジェットによる *S. mutans* 殺菌実験のセットアップを示す。*E. coli* の殺菌実験と同様，プラズマの照射口をシャーレ中央部上に固定し，*S. mutans* を塗布した THB 寒天培地表面から 3 mm の高さからプラズマを照射した。プラズマ生成用のガスにはアルゴン，酸素，10%の酸素を混合したアルゴン，窒素，二酸化炭素を用い，ガス流量は 5 slm とした。殺菌効果は 4.3.1 と同様の方法で，阻止円の大きさ，シャーレ中心部の単位面積あたりの生存菌数により評価した。ただし，*S. mutans* の増殖速度は *E. coli* と比較して遅いため，プラズマ照射後の培養時間は 48 時間とした。

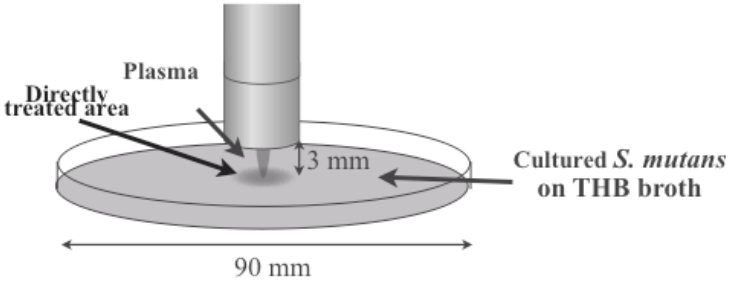


Figure 4-18 マルチガスプラズマジェットの殺菌実験セットアップ

4.4.2 *S. mutans* 殺菌効果のプラズマガス種依存性

Fig.4-19 に各ガス種のプラズマを照射後 48 時間培養した寒天培地の様子を示す。60 秒間のプラズマ照射では阻止円は形成されなかったが，照射時間を 120 秒に伸ばすと窒素，二酸化炭素，酸素混合アルゴンプラズマで阻止円が確認された。照射時間を 300 秒まで伸ばすと，いずれのガス種でも阻止円が確認できたがその様態は大きく異なった。アルゴン，窒素，二酸化炭素のプラズマでは中心部付近の狭い範囲のみ阻止円が形成されたが，酸素と酸素混合アルゴンプラズマでは中心部付近のみならずシャーレ全体の菌の密度が薄くなっていることが確認できる。このことから，酸素と酸素混合アルゴンプラズマではオゾンなどの比較的寿命の長い活性種が多く生成されているものと考えられる。

プラズマ照射後の寒天培地中央部直径 15 mm の範囲の定量測定では，Fig.4-20 に示すように二酸化炭素プラズマが他のガス種と比較して速く *S. mutans* の生存菌数を減少させた。

阻止円の様子からは酸素プラズマと酸素混合アルゴンプラズマの殺菌効果が高いと評価できるが，本研究では照射部位のピンポイントな殺菌を想定しているため，プラズマ源直下の領域の殺菌速度が最も速い二酸化炭素を *S. mutans* を殺菌する際の最適ガス種とし，以降の実験を行った。

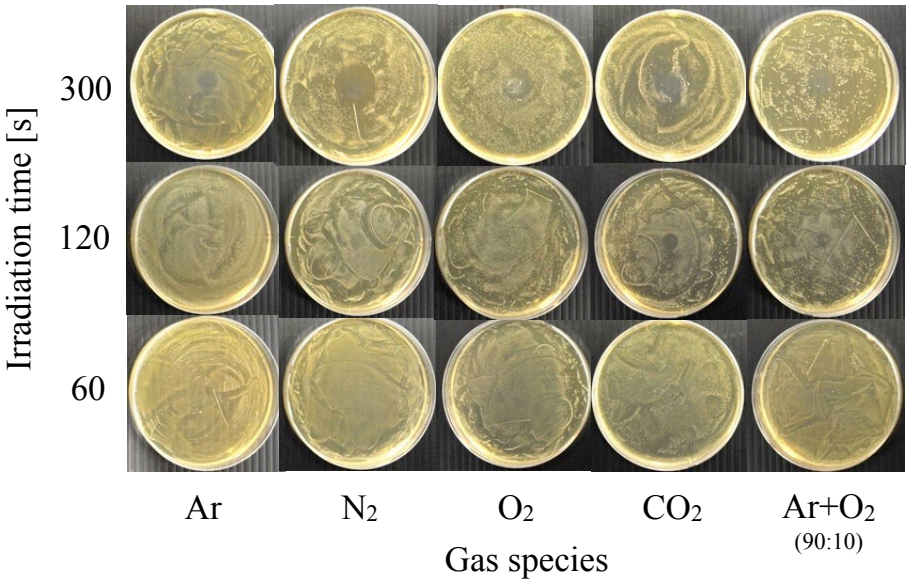


Figure 4-19 殺菌範囲のプラズマガス種依存性

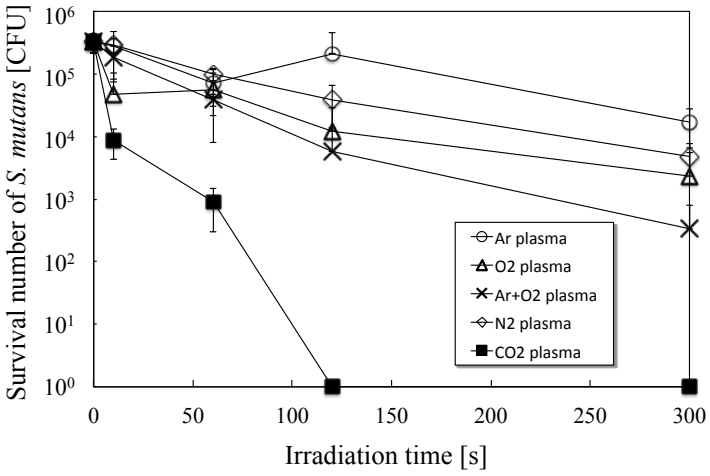


Figure 4-20 ガス種による生存菌数の違い

4.4.3 冷却機構による低温制御時の殺菌効果への影響

二酸化炭素プラズマを用い，マルチガスプラズマジェットを冷却機構により低温制御した際の殺菌効果への影響を調査した。未冷却時のプラズマガス温度は照射口から 1 mm 離れた位置で 60 ℃を示す。本実験では同位置でプラズマガス温度が 0, 20, 40 ℃になるよう冷却機構に流すヘリウムガスの流量を制御し，殺菌実験を行った。

Fig.4-21 に各ガス温度のプラズマを照射後 48 時間培養した寒天培地の中心部付近を拡大

した様子を示す。図中に点線で示すのは，直径 10 mm の円である。目視で確認する限りでは，0 ℃のプラズマを除いてガス温度による大きな変化はなかった。0 ℃のプラズマにおいて中心部分が殺菌されずに残っているのは，*E. coli* のときと同様，空気中の水分が氷結して培地表面に氷の膜を形成したため，プラズマが十分な時間菌に照射されなかったことに起因すると考えられる。 プラズマ照射後の寒天培地中央部直径 15 mm の範囲の定量測定では，氷の膜が形成される 0 ℃のプラズマ以外では Fig.4-22 に示すように生存曲線がほぼ一致する結果となった。以上の結果から，冷却機構を用いてマルチガスプラズマジェットを低温に制御した場合，効率を落とすことなく *S. mutans* を殺菌できることが明らかになった。

マイクロプラズマジェットを用いた *E. coli* の殺菌実験においては，プラズマガス温度が高いほど，殺菌効果が高くなる傾向にあったが，本実験では異なる傾向を示した。理由としては，低温にした場合でも *S. mutans* を殺菌できる十分な量の活性種が生成されていることなどが考えられるが，今後マルチガスプラズマジェットを用いた場合，気相での活性種の生成量がどのように変化するかについて検証する必要がある。また， 4.3.5 で述べたように寒天培地由来の水分との相互作用なども考慮する必要がある。

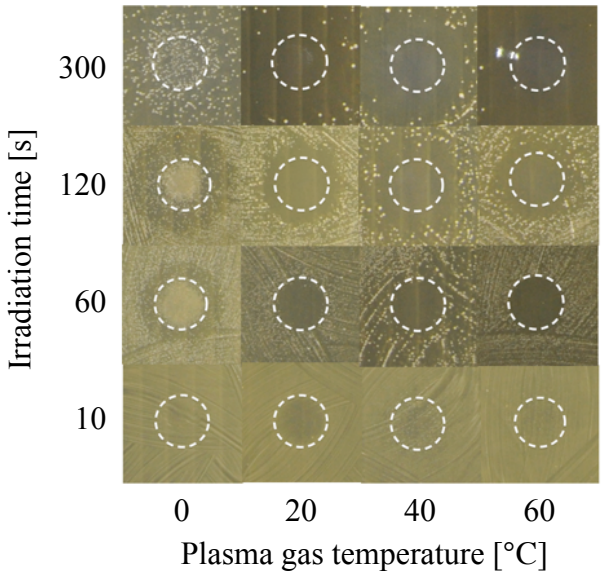


Figure 4-21 殺菌範囲のプラズマガス温度依存性

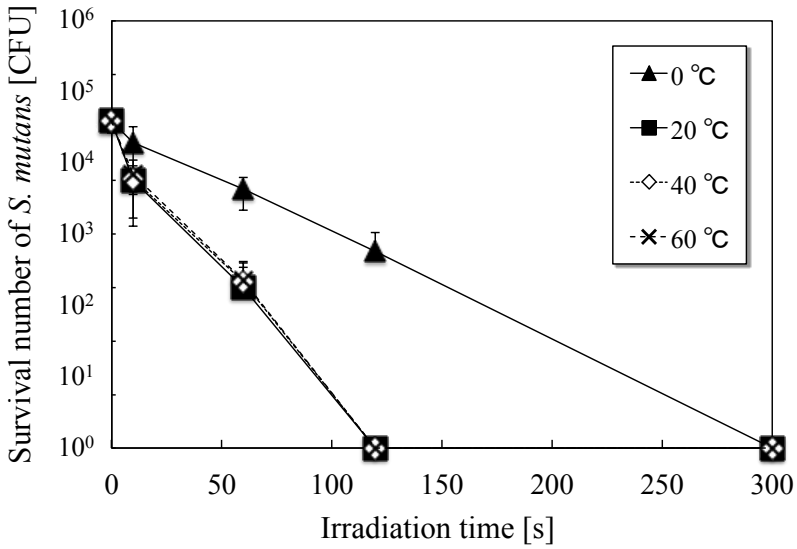


Figure 4-22 ガス温度による生存菌数の違い

4.4.4 生体細胞への影響

ここまでの実験でプラズマのガス温度を低温に制御していたのは，生体表面にプラズマを照射した場合に生体に損傷を与えることなく殺菌することを目的としているからである。つまりは，低温制御したプラズマが高い殺菌効果を示すことと同時に，生体表面の細胞に損傷を与えないことが要求される。そこで，本研究では正常細胞であるマウス胎仔線維芽細胞に対して二酸化炭素プラズマを照射し，照射後の生存率を調査した。

実験に用いたマウス胎仔線維芽細胞 NIH3T3-3-4 細胞はマウスの胎児皮膚から分離した培養細胞である NIH3T3 細胞を RIKEN BRC CELL BANK にてクローニングしたものである。培養は D-MEM 培地（Life Technologies)に，ウシ胎仔血清 5%（Life Technologies），ペニシリン 100 units/mL 及びストレプトマイシン 0.5%（Life Technologies）を添加したものを用い，5%CO_2 存在下，湿潤状態 37 ℃で行なった。

96 well のプレートに細胞を 3×10^5 cell/mL 含んだ懸濁液を 100 µL ずつ分注し，細胞がプレートに張り付いてから，一度培養液を取り除き，プレート底面から 12 mm の高さからプラズマを照射した。プラズマは二酸化炭素で生成し，ガス流量は 1 slm とした。プラズマ照射後，プレートに再び 100 µL の培養液を加え，2 日間培養したのちの細胞生存率を MTT 法[14]により測定した。

MTT 法は細胞のミトコンドリア活性を指標とした生細胞数の測定方法で，一般的によく用いられている。以下にその手順について記述する。2 日間経過後の培養液に MTT 試薬(ナカライテスク株式会社)を 50 µL 加えし，インキュベーター内で 4 時間静置すると MTT が生細胞に

取り込まれ，ミトコンドリア中にある脱水素によりホルマザンに変化して呈色反応を示す。反応終了後の培養液に可溶化溶液（イソプロピルアルコール）を加え，呈色反応したホルマザンを溶解させる。ホルマザンは 570 nm の吸収波長を持つので，吸光度測定を行うことでランベルトベールの定理[15]から初期濃度を測定することができる。すなわち，プラズマ照射をせずに培養した溶液における初期濃度と比較することで，細胞の生存率が算出できる。

Fig.4-23 に 0, 20, 40, 60 ℃に制御した二酸化炭素プラズマを照射後，培養した溶液中のマウス線維芽細胞の生存率を示す。40，60 ℃のプラズマでは 30 秒以上プラズマを照射すると生存率が 20%以下に減少した，20 ℃以下に制御したプラズマでは 60 秒間プラズマを照射しても70%以上の生存率が保たれた。このことから，温度制御プラズマ装置により低温制御することで細胞への損傷を防ぐという観点でも一定の効果があることが示された。

今回の実験ではマウスの胎児皮膚由来の正常細胞を用いたが，細胞の感受性は組織の部位などによっても異なる。また，マウス細胞かヒト細胞かによっても異なるため，人体への応用を視野に入れるとヒト細胞への影響も調査する必要がある。これまでに Takamatsu らが行った実験でヒトの子宮頸がん由来のがん細胞である HeLa 細胞においても Fig.4-24 に示すようにガス温度の低温化により生存率が保たれることが確認されており[13]，ヒト細胞マウス細胞を問わずガス温度の制御により生体への損傷を低減できる可能性がある。ヒトの正常細胞についてはまだ検証を行っていないため，今後調査する必要がある。

また，プラズマが本当に生体に対して安全であるかどうかを評価するには，プラズマガス温度の影響を調査するだけでは十分であるとはいえず，細胞が活性種に曝されることによる影響やDNA の損傷なども考慮しなくてはならない。これまでに，プラズマ照射時間とDNA の二本鎖切断数に相関があることなども明らかになっており[13]，実用化を視野に入れた場合，十分な安全性を確保するためには細胞に影響を与える活性種量のしきい値なども調査する必要がある。

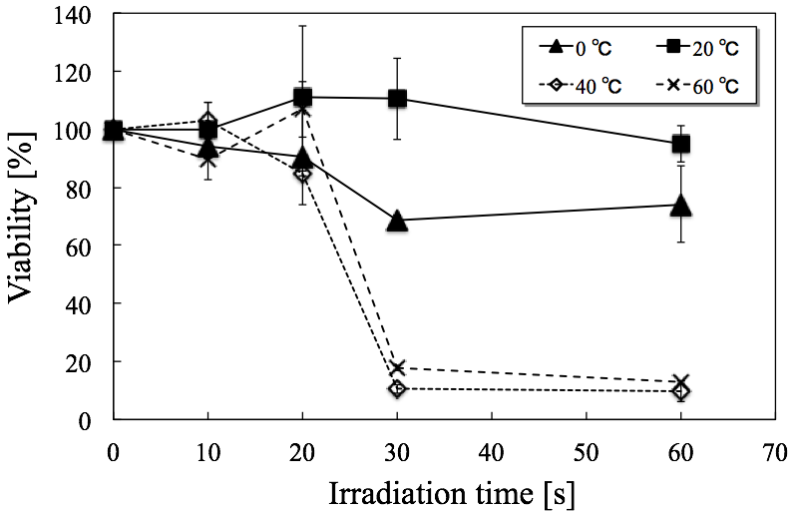


Figure 4-23 NIH3T3-3-4 細胞の生存率とプラズマガス温度の関係

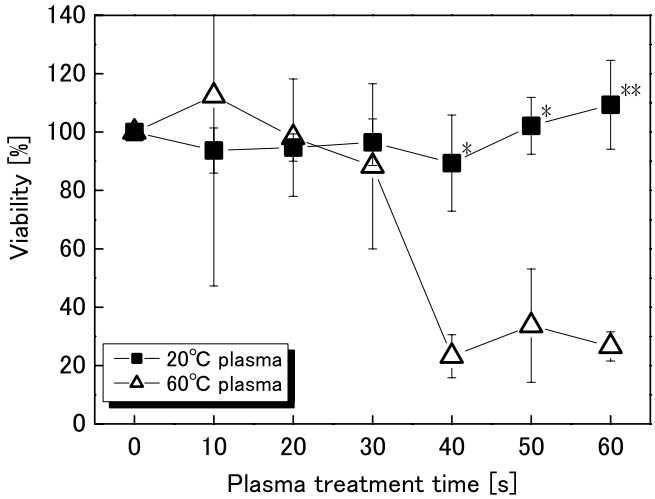


Figure 4-24 アルゴン二酸化炭素混合プラズマ照射後の
HeLa 細胞の生存率にプラズマガス温度が与える影響[13]

4.5 結言

本章ではまず，大気圧低温プラズマ殺菌の概要について記述したのち，第 3 章で開発した温度制御プラズマ装置を用いることで，プラズマのガス温度が殺菌効果に与える影響を調査し，歯科分野において口腔内殺菌に応用することを視野に入れ，口腔内細菌の殺菌実験を行った。

まず，酸素混合ヘリウムプラズマジェットを用い，プラズマガス温度が *E. coli* の殺菌効果に与える影響を調査した。その結果，プラズマガス温度が室温から零下の低温のプラズマにおいても *E. coli* に対して殺菌効果が認められること，高温に制御したプラズマのほうが同じ照射時間で広い範囲が殺菌され，単位面積あたりの生存菌数が減少することを明らかにした。これらの結果から，入力電力を増加させずとも，プラズマガス温度が高温の場合，殺菌効果が高くなることが示された。

このプラズマガス温度の増加による殺菌効果の向上は，熱，ガス流速，活性種の生成量の影響が考えられるが，熱の影響は見られず，ガス流速を増加させた場合は殺菌効果が向上した。この理由は処理面に到達する活性種の流束が増加することに起因すると考えられる。活性種は化学的に不安定であるため寿命があり，生成した直後から時間とともに周囲の粒子と反応して数が減少していく。そのため，初期的に生成する活性種量が同じであってもガス流速が速いと寿命を迎える前に遠くまで到達できる粒子数が増加し，処理表面に到達する活性種の流束は増加する。これにより，殺菌範囲が拡大したと考えられる。活性種の生成量についてはヘリウム原子線と酸素原子線の発光強度比から気相における活性種の生成量の推定を行ったが，殺菌実験において高温に制御したときに殺菌範囲が大きくなるという結果との相関は見られなかった。このことから，プラズマガス温度の上昇による殺菌範囲の拡大および処理効果の向上には初期的に生成する活性種量の影響は少ないと考えられる。

次に，歯科応用を視野に入れ，齲蝕の原因菌である *S. mutans* を殺菌対象に，温度制御プラズマ装置によりガス温度を制御したマルチガスプラズマジェットの殺菌能を評価した。その結果，プラズマ照射後の寒天培地上の単位面積あたりの生存菌数の減少率が最も高かった二酸化炭素プラズマが *S. mutans* 殺菌において有効なガス種であることが明らかになった。そのため，同じ条件下でマルチガスプラズマジェットを低温制御し，殺菌効果を調査したところ，表面が氷結する温度のプラズマを除いてプラズマ照射後の *S. mutans* の生存曲線が一致する結果となった。これらの結果から，冷却機構を用いてマルチガスプラズマジェットを低温に制御した場合効率を落とすことなく *S. mutans* を殺菌できることが明らかになった。

そこで正常細胞であるマウス胎仔線維芽細胞の NIH3T3-3-4 細胞に対して二酸化炭素プラズマを照射し，照射後の生存率を調査することで，生体に与える損傷の評価を行った。その結果，40, 60 ℃のプラズマでは 30 秒以上プラズマを照射すると生存率が 20%以下に減少したのに対し，20 ℃以下に制御したプラズマでは 60 秒間プラズマを照射しても 70%以上の生存率が保たれたことから，温度制御プラズマ装置により低温制御することで細胞への損傷を防ぐという観点でも一定の効果があることが示された。これまでにヒトの子宮頸がん由来のがん細胞である HeLa 細胞においてもガス温度の低温化により生存率が保たれることが確認されていることから，ヒト細胞マウス細胞を問わずガス温度の制御により生体への損傷を低減できる可能性が示された。

これまで，殺菌実験に使われているプラズマ源の多くは，室温のガスを放電によりプラズマ化するという原理上，室温以下の温度で処理することはできなかった。また，処理対象物の温度制限が厳しい場合，プラズマの入力電力を落とす，ガス流量を増やすなどの方法をとっていたため，プラズマの単位体積のエネルギーを減少させる必要があり，処理効果の低減を招いていた。さらに，温度の変化には入力電力の変化が伴っていたため，ガス温度のみが純粋に処理効果に与える影響は調べられていなかった。本研究で用いた温度制御プラズマ装置は，プラズマへの入力電力を変化させずにガス温度を制御できる新しい装置であり，実験で得られたプラズマによる殺菌効果のガス温度依存性は，これまでの装置では確認できなかった新たな知見である。室温以下に制御したプラズマの殺菌効果については本研究で初めて確認された。また，高温にすることで殺菌効果が高くなることが明らかとなったため，処理対象に温度制限がない場合はプラズマへの入力電力を増加させずとも，温度を制御することで処理効率を高めることができることが示された。このように，プラズマガス温度を制御することは，プラズマによる殺菌処理において処理効果を制御する有効な手法となる事が期待される。

参考文献

[1] 玉澤かほる，プラズマ滅菌の特徴と問題点および新しいプラズマ滅菌の将来展望，防菌防黴, Vol.32，No.1, pp.13-30 (2004).

[2] S. Moreau, M. Moisan, M. Tabrizian, J. Barbeau, J. Pelletier, A. Richard and L'H Yahia, Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate *Bacillus subtilis* spores: Influence of the operating conditions, J. Appl. Phys., Vol.88, Issue 2, pp.1166-1174 (2000).

[3] K. Kelly-Wintenberg, A. Hodge, T. C. Montie, L. Deleanu, D. Sherman, J. R. Roth, P. Tsai and L. Wadsworth, Use of a one atmosphere uniform glow discharge plasma to kill a broad spectrum of microorganisms, J. Vac. Sci. Technol., Vol.17, Issue 4, pp.1539-1544 (1999).

[4] B. R. Gadri, J. R. Roth, T. C. Montie, K. Kelly-Wintenberg, P. Tsai, D. J. Helfritch D J, P. Feldman, D. M. Sherman, F. Karakaya and Z. Y. Chen, Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUDGDP), Surface and Coatings Tech., Vol.131, Issue 1-3, pp.528-541 (2000).

[5] T. C. Montie, K. Kelly-Wintenberg and J. R. Roth, An overview of research using the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUDGDP) for sterilization of surfaces and materials, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.28, Issue 1, pp.41-50 (2000).

[6] J. Goree, B. Liu, D. Drake and E. Stoffels, Gas flow dependence for plasma-needle disinfection of *S. mutans* bacteria, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.39, No.16, pp.3479-3486 (2006).

[7] J. Goree, B. Liu, D. Drake and E. Stoffels, Killing of *S. mutans* bacteria using a plasma needle at atmospheric pressure, IEEE Trans. on Plasma Sci., Vol.34, Issue 4, pp.1317-1324 (2006).

[8] H. Yamazaki, T. Ohshima, Y. Tsubota, H. Yamaguchi, J. A. Jayawardena and Y. Nishimura, Microbicidal activities of low frequency atmospheric pressure plasma jets on oral pathogens, Dental Materials Journal, Vol.30, No.3, pp.384391 (2011).

[9] 永津雅章, 高密度プラズマの医療分野への応用, 精密工学会誌, Vol.73, No.9, pp.988-992 (2007).

[10] M. Sahni and B. R. Locke, The effects of reaction conditions on liquid-phase hydroxyl radical production in gas-liquid pulsed-electrical-discharge reactors, Plasma Process. Polym., Vol.3, Issue. 9, pp.668-681 (2006).

[11] M. Laroussi, C. Tendero, X. Lu, S. Alla and W. L. Hynes, Inactivation of bacteria by the plasma pencil, Plasma Proc. Polym., Vol.3, Issue 6-7, pp.470-473 (2006).

[12] I. Yagi, R. Ono, T. Oda and K. Takaki, Two-dimensional LIF measurements of humidity and OH density resulting from evaporated water from a wet surface in plasma for medical use, Plasma Source Sci. and Technol., Vol.24, No.1, pp.015002-0150009 (2014).

[13] 高松利寛, 微生物の不活化および生体作用に対するプラズマガス種の影響に関する研究, 博士論文, 東京工業大学 (2014).

第 5 章

高効率液中殺菌技術への応用

5.1 緒言

第 4 章では表面殺菌技術への応用を想定して，寒天培地上の菌に対して気相での殺菌実験を行ったが，微生物が育成する場所は一般的に水分が多く，よりウェットな環境で殺菌を行う必要がある場合も少なくない。例えば生体組織にプラズマを照射する場合，皮膚などは表面が乾燥しているため直接プラズマが処理対象表面に接触するが，傷などによって露出した皮下組織は血液等の体液に覆われており，その体液を介してプラズマが処理対象に作用することになる。このようなプラズマと液体の相互作用を考慮しなくてはならない。4.2 で述べたように，大気圧低温プラズマによる殺菌効果は，主にプラズマによって生成される活性種によるものであると考えられているが，液体中の菌を殺菌する場合，プラズマ中で一次的に生成され液体中に導入される活性種だけでなく，それらの活性種やプラズマが溶液と反応することで二次的に生成される活性種も菌に作用する。そのため，液体中に生成する活性種を計測し制御することは液体中の菌を殺菌する上で非常に重要である。また，殺菌だけにかぎらず創傷治療，血液凝固，細胞増殖などのプラズマの医療応用の分野ではプラズマと生体の相互作用を解明する上でも重要な役割を果たすと考えられる。

我々のグループではこれまでにプラズマを生成するガスの種類に応じて水溶液中に生成される活性種の種類と量が大きく異なり，それにより各種細菌，真菌，ウィルスに対する不活化効果が影響を受けることを明らかにしている[1]。ついで，実用化を志向してより高効率な殺菌を目指すためには，それぞれの条件に最適になるように活性種を制御することが望ましいといえる。

そこで本章ではプラズマガス温度も含め様々な条件下において効果的な活性種の制御方法について検討を行い，それぞれの条件における殺菌効果と対比を行った。

5.2 液中殺菌技術における活性種制御の必要性

気相においてはプラズマを吹き出す形式のプラズマ源では，プラズマ吹き出し口内部の放電部分と外気に触れる吹き出し口の外側部分で，違った様態で活性種が生成されることを 4.2 で述べたが，液相においてはそれに加えて液相とプラズマの界面での反応で活性種が生成されると考えられる。ヘリウムプラズマジェットを例にとると，Fig.5-1 に示すように，プラズマ生成部では電子衝突などによりヘリウム原子の励起および電離が起こる。プラズマ噴出口付近とプラズマ噴出口外部では電子衝突に加えて励起されたヘリウムも空気中の酸素と反応し，原子状酸素や一重項酸素，オゾンなどの活性酸素種が生成される。水溶液中には，気相で生成された活性種が直接導入されることに加えて，溶媒である水と反応してヒドロキシルラジカルや過酸化水素などの水素を含んだ活性酸素種も生成される。ここで示したものは一例にすぎず，実際は気相における空気中の水分との反応や水溶液中の溶媒との反応など，より複雑な過程で様々な活性種が生成するものと考えられる。このように最終的に水溶液中の細菌に作用する活性種がどのような構成になるかは，プラズマそのものの生成条件だけでなく，噴出口外部の空気や水溶液の溶媒，溶質など様々な要因で変化する。

例えば，溶液の pH が活性種量に大きな影響を及ぼすという報告がある[2]。この研究では，pH の影響を評価するために，バッファーを使って pH を一定の条件にした水溶液中に 10^7 cfu/mL 分散させた大腸菌に対してヘリウムマイクロプラズマジェットを照射した結果，Fig.5-2 に示すように pH を一定以下の酸性に調整することで，殺菌力が劇的に向上することが確認された。[2]これは，pH によって濃度，あるいは安定性が変化するなんらかの活性種の存在を示唆しており，Fig.5-2 の実験結果から pH4.7 以下にすることで殺菌作用を持つ粒子の量が増加することが予想され

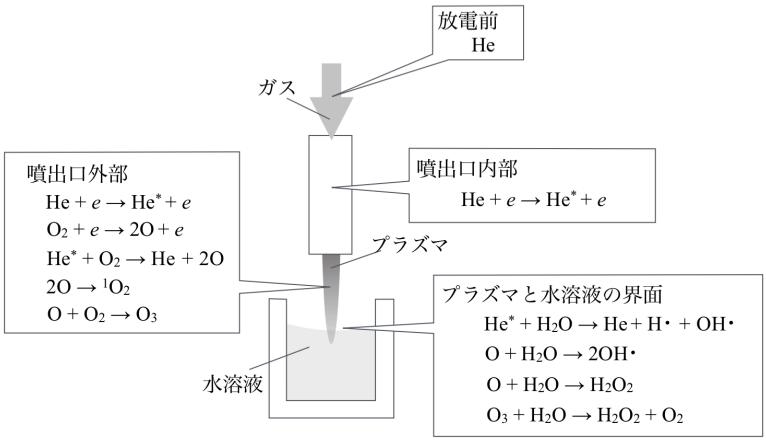


Figure 5-1 ヘリウムプラズマジェットの反応例

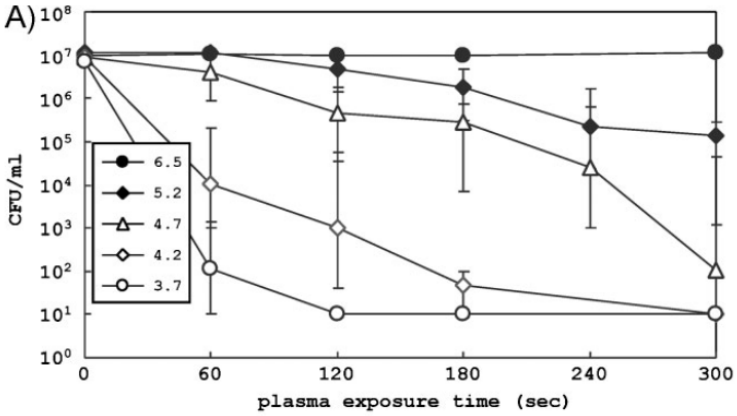


Figure 5-2　大腸菌の殺菌時における pH 依存性[2]

る。Kitano らは活性種のなかでも寿命が 10 秒程度と比較的長いスーパーオキシドアニオンラジカル(O_2^-·)に注目している。O_2^-·は水溶液中で水素イオンと結合し，ヒドロペルオキシラジカル(HOO·)を形成する。HOO·は電荷を持たないため微生物の細胞膜を容易に通過でき，その結果，O_2^-·と比較して極めて高い殺菌力を持つことが知られている。この O_2^-·と HOO·は式(5.1)で示すような化学平衡の状態にある。

$$HOO\cdot \rightleftarrows O_2^-\cdot + H^+ \qquad (5.1)$$

Kitano らはこの平衡における酸解離定数(pKa)が 4.8 であり[3]，殺菌実験において殺菌効果が大きく変化した pH の値と近い値であったことから，O_2^-·の関与を確認するために O_2^-·を消去する酵素であるスーパーオキシドディスムターゼ(SOD)を菌液に加え殺菌実験を行ったところ，殺菌力が低下することが確認されたため，O_2^-·がこの実験におけるプラズマによる殺菌効果に大きく寄与していると結論づけている。

この実験に用いているプラズマ源はヘリウムでプラズマを生成しているため，O_2^-·は空気中もしくは水溶液中に含まれる酸素に由来すると考えられる。これらの関与を調べるために雰囲気ガスを制御可能なチャンバー内で行った実験では，Fig.5-3 に示すように，酸素を含まないヘリウム雰囲気下では殺菌効果が大きく低下することが確認されている[4]。

これらの実験は，水溶液中の菌を殺菌する場合，殺菌効果の向上のためには溶液の制御とプラズマ源噴口周辺雰囲気の制御が重要であることを示す典型的な例であるといえる。しかし，雰囲気ガスについては積極的な制御をしなくとも空気中の酸素によりある程度活性種が生成されるため，最適条件などの検討はあまり行われておらず，制御するにしてもチャンバーなど

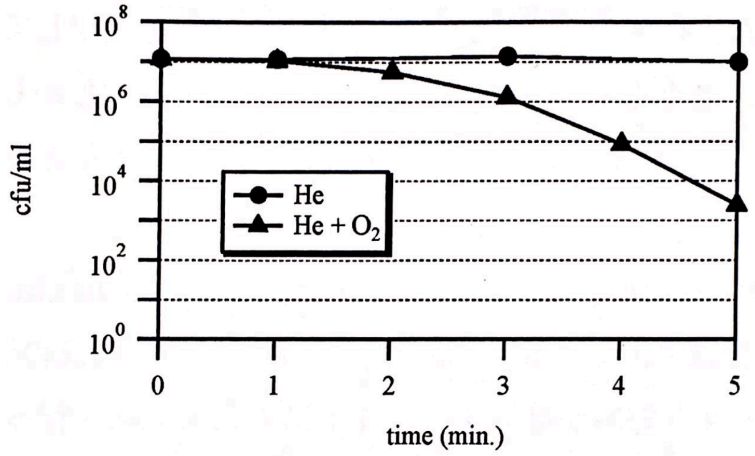


Figure 5-3 大腸菌の殺菌時における雰囲気ガス依存性[4]

の大がかりな装置が必要となり，実用化を視野に入れると現実的ではない。このため，雰囲気ガスの能動的な制御はあまり行われていない。溶液中に導入もしくは生成する活性種を増加させたい場合，気相での実験同様にヘリウムやアルゴンといったプラズマ生成用のガス中に数パーセント程度の酸素を混合することで一定の成果を得られているが[5]，安定にプラズマを生成できる条件には制限があるため十分な検証はなされていない。

以上のように液中に生じる活性種を制御するための手段はいくつか存在するが，様々な制限から検討できる内容は限られていた。我々のグループでは，マルチガスプラズマジェットを用いることで，これまでに検証されていなかった多様なガス条件下でプラズマを生成し，殺菌効果と液中に生成する活性種の調査を行ってきた。

マルチガスプラズマジェットを用いて生成したアルゴン，窒素，酸素，空気，二酸化炭素のプラズマを *E. coli* を分散させたリン酸緩衝液(PBS)に照射したところ，Fig.5-4 に示すようにガス種により殺菌効果は大きく異なり，この実験では二酸化炭素のプラズマが最も高い殺菌効果を示した[1]。酸素ガス 100%のプラズマよりも窒素や二酸化炭素のプラズマのほうが高い殺菌効果を示したことから，液中での活性種生成にあたり必ずしも酸素リッチな条件が最適であるわけではないことが示唆されている。なお，この実験では溶媒に PBS を用いているため，二酸化炭素の溶解等による pH の変動の影響は排除している。また，Fig.5-5 に示すように，薬剤耐性菌である MRSA に対しては二酸化炭素よりも窒素のプラズマのほうが高い殺菌効果を示しており[1]，ガス種によって水溶液中に生成する活性種の種類が異なること，もしくは菌によって活性種に対する感受性が異なることが示唆されている。

これらのマルチガスプラズマジェットによる殺菌実験では pH が低下せずとも高い殺菌効果を得られていることから，Kitano らの系とは異なる活性種が溶液中に生成されていることが予想さ

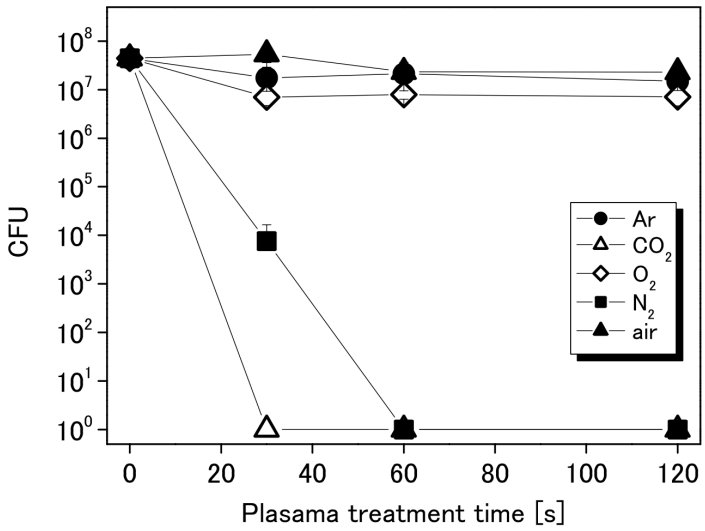


Figure 5-4 大腸菌殺菌効果のガス種依存性[1]

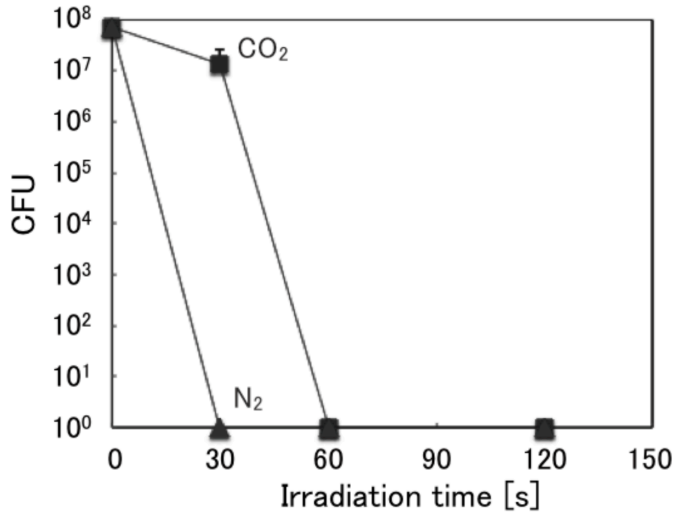


Figure 5-5 MRSA に対する殺菌効果のガス種依存性[1]

れる。生体への作用が強い活性種は O_2^-·, HOO·の他に一重項酸素($^1O_2$), オゾン(O_3), ヒドロキシルラジカル(OH·), 過酸化水素(H_2O_2), 一酸化窒素(NO·), 二酸化窒素(NO_2)等があるが, なかでも酸化力の高い O_2^-·, $^1O_2$, OH·, H_2O_2 の関与を調べるために, 黄色ブドウ球菌を分散させた PBS にそれぞれの活性種の消去剤である SOD, アジ化ナトリウム, ジメチルスルホキシド, カタラーゼを混合し, 窒素と二酸化炭素のプラズマを照射したところ, Fig.5-6 に示すように O_2^-·, H_2O_2 を消去しても殺菌効果には影響が見られなかったが $^1O_2$, OH·を消去した場合はいずれのガス種でも殺菌効果が低下するという結果が得られた。[1]このことから, マルチガスプラズマジェットにより生成した窒素, 二酸化炭素のプラズマでは $^1O_2$ と OH·が殺菌に寄与している

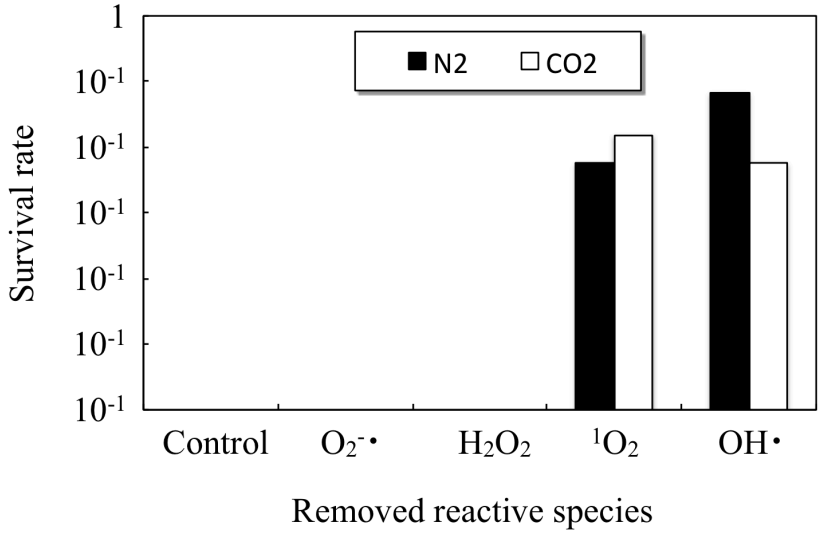


Figure 5-6 活性種を消去したときの殺菌効果[1]

ことが明らかとなり，また，窒素と二酸化炭素のプラズマでは $^1O_2$ を消去した場合と OH·を消去した場合で殺菌効果の低下の度合いが異なるため，ガス種に応じて生成する活性種の比率が異なることも示唆された。

そこで，ガス種に応じた各種活性種の水溶液中での生成量を電子スピン共鳴法(ESR)と吸光分光法により調査したところ，Fig.5-7 に示すように，ガス種によって大きく異なる結果となった。[1]また，黄色ブドウ球菌に対する殺菌効果が $^1O_2$ と OH·を消去することで大きく減少した窒素プラズマと二酸化炭素プラズマについては，窒素プラズマで OH·が，二酸化炭素プラズマでは $^1O_2$ が相対的に多く検出されたことからも，$^1O_2$ と OH·の生成が水溶液中の菌の殺菌において重要であることが示されたといえる。

このように液中に生成する活性種を制御するうえで，プラズマを生成するガス種を適切に選択することは極めて重要であることが明らかになったが，ガス中に酸素を含まないアルゴンや窒素のプラズマにおいても活性酸素種が生成されたことから，やはり雰囲気ガスの影響は十分に考慮する必要がある。マルチガスプラズマジェットを用いた実験系においてもプラズマ照射口と照射対象の水溶液の間に空気が介在しているため，空気中の酸素由来で生成されている活性種も存在するはずである。このことからも，水溶液中の菌の高効率殺菌にむけて液中に生成する活性種を制御するためには，さらにもう一歩踏み込んだ検証が必要である。

そこで本研究においては，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで外気を遮断し，生成する活性種を調査した。また，第 4 章で気相における殺菌実験においてプラズマガ

ス温度の上昇にともない殺菌効果が向上したことから，プラズマガス温度も活性種制御の一因になりうると考え，プラズマガス温度を変化させたときの水溶液中に生成する活性種生成量の変化を調査した。

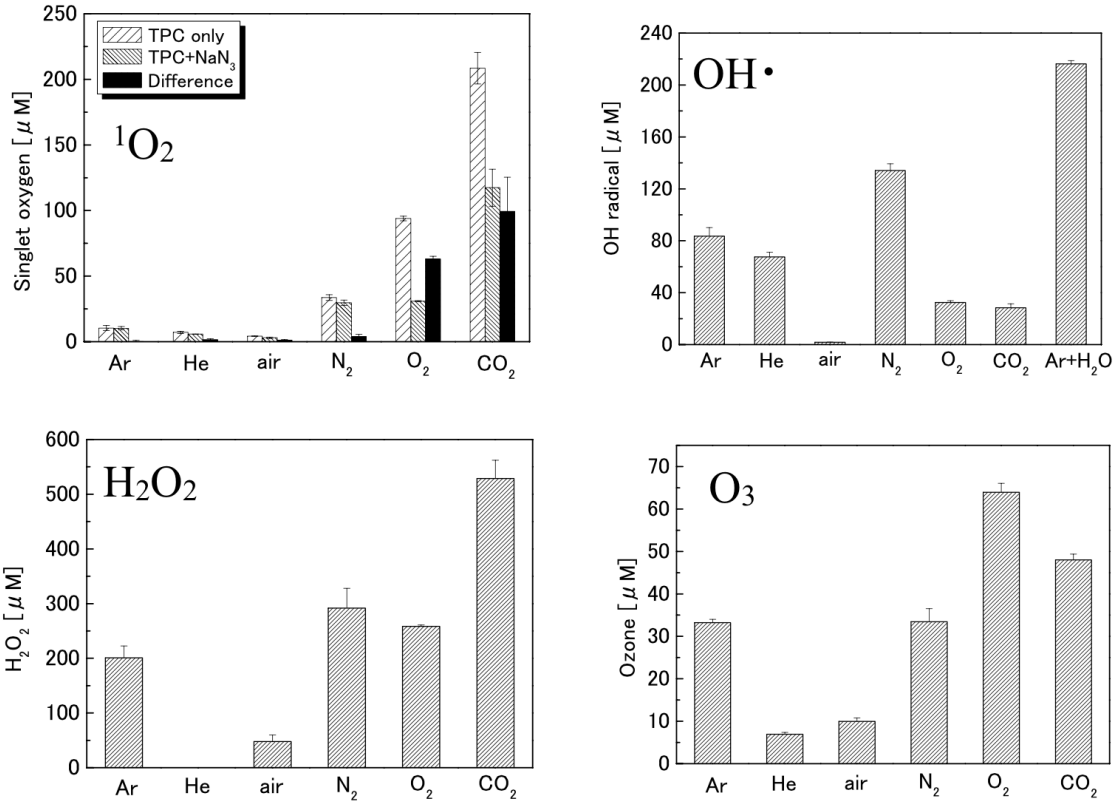


Figure 5-7　活性種生成量のガス種依存性

5.3　液相中の活性種の制御

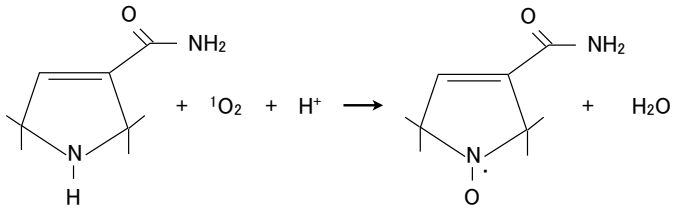
本節ではまず，本研究で水溶液中の活性種の測定方法として利用した電子スピン共鳴法と吸光分光法についてその詳細を記述したのち，プラズマガス温度を変化させたときの水溶液中に生成する活性種量の変化とプラズマの照射口を水溶液中に配置したときに生成する活性種について調査した結果について報告する。

5.3.1 電子スピン共鳴法

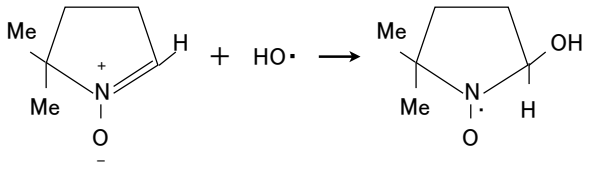
電子スピン共鳴法(ESR)は不対電子を有する分子や原子といったいわゆるフリーラジカルを磁場でゼーマン分裂させ，磁気共鳴させることで固有のゼーマンエネルギーを情報として得る手法であり，液相中の活性種を測定する方法の一つとして知られている。通常活性種の寿命

は非常に短く測定は困難であるが，いくつかの活性種は固有の捕捉剤と反応することでスピンアダクトと呼ばれる安定で長寿命な活性種を形成するため，スピンアダクトの定量を行うことでもとの活性種の生成量を測定することができる。本研究ではマルチガスプラズマジェットを用いた従来研究で殺菌効果との相関が高かった，$^1O_2$ と OH·について測定を行った。

$^1O_2$ はその捕捉剤である 2,2,5,5-テトラメチル-3-ピロリン-3-カルボキサミド(TPC)と式(5.2)のように反応し，スピンアダクトである TPC-$^1O_2$ を形成する。一方，OH·は 5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド(DMPO)と式(5.3)のように反応し，スピンアダクトである DMPO-OH を形成する。



(5.2)



(5.3)

生成されたスピンアダクトは固有の磁場で共振する。TPC-$^1O_2$，DMPO-OH は 330.5～340.5 mT の磁場でゼーマン分裂して固有のスペクトルが観測される。Fig.5-8 に TPC-$^1O_2$ の ESR スペクトルを，Fig.5-9 に DMPO-OH の ESR スペクトルを示す。これら ESR で得られるスペクトルはマイクロ波の微分系の吸収スペクトルを示しており，得られたスペクトルを 2 回積分した値が活性種の濃度に比例することになる。定量のためには濃度が既知である試料を用い検量線を作成する必要があるが，本研究では濃度が既知の標準試料として 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル(TEMPO)を用いた。測定には ESR 装置(JES-FA100, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)を用い，Table.5-1 に示す条件に設定した。

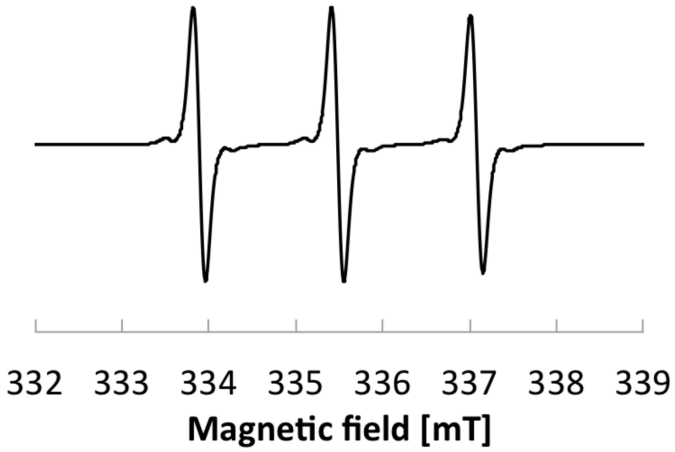


Figure 5-8 TPC-$^1O_2$ の ESR スペクトル

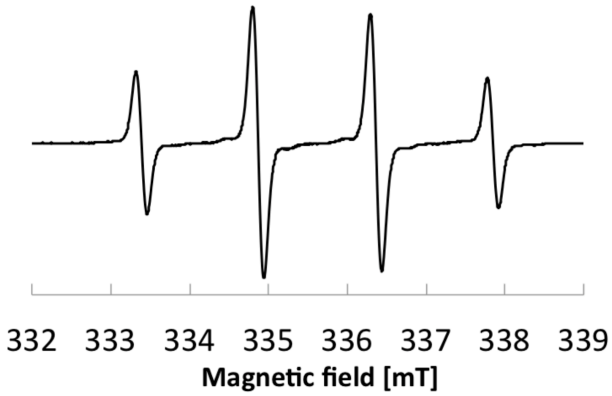


Figure 5-9 DMPO-OH の ESR スペクトル

Table 5-1 ESR の測定条件

Microwave frequency [GHz]	9.43
Power [mW]	1
Magnetic field [mT]	335.5±5
Sweep time [min]	2
MOD frequency [kHz]	100
MOD width [mT]	0.1
Time constant [sec]	0.1

5.3.2 吸光分光法

吸光分光法では，活性種と反応して呈色あるいは脱色する試料を水溶液中に溶かし，反応後の吸光度を測定することで活性種量を定量することができる。本研究では，この吸光分光法によりH_2O_2とO_3の測定を行った。H_2O_2の測定には鉄イオンの酸化にともなうキシレノールオレンジ(XO)の呈色反応を利用した。H_2O_2は酸性条件下で式(5.4)に示すようにFe^{2+}をFe^{3+}に酸化する。

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^- \quad (5.4)$$

Fe^{3+}は式(5.5)に示すようにXOと定量的に結合し，560 nmの波長に吸収をもつ安定な色素複合体を形成する。ため，この波長の吸光度を測定することでH_2O_2の生成量を定量することができる。

$$Fe^{3+} + XO \rightarrow Fe^{3+}\text{-}XO \quad (5.5)$$

測定に用いた試料はXOを200 μM，硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)を500 μM，硫酸を200 mM，ソルビトールを200 mMに調整し，検量線の作成には濃度が既知の過酸化水素水(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan)を用いた。

一方，O_3の測定にはインディゴ試薬を用いた。インディゴの水溶液は600 nmの波長に吸収をもつが，式(5-6)に示すようにO_3と反応することで分解し，イサチンとなる。インディゴが分解することで600 nmの吸光度は減少するため，これによりO_3の定量を行うことができる。

$$2O_3 + C_{16}H_{10}N_2O_2 \rightarrow 2C_8H_5NO_2 + 2O_2 \quad (5.6)$$

本研究ではまずオゾナイザーで生成したオゾン水の濃度をオゾン計（HACH, Colorado, USA）にて測定し，その既知の濃度のオゾン水を希釈した溶液の吸光度を測定することで検量線を作成した。吸光光度計にはダブルビーム型の可視-紫外域吸光分光度計(U-2010, Hitachi High-Technologies Co., Tokyo, Japan)を用いた。

5.3.3 活性種生成量のプラズマガス温度依存性

まず，プラズマガス温度が水溶液中に生成する活性種生成量に与える影響を調べるために，温度制御プラズマ装置を用いてプラズマガス温度を 10～80 ℃に変化させ，各種活性種の生成量の変化を測定した。Fig.5-10 に実験系を示す。ESR による測定では，直径 7 mm のすり鉢状の容器に各種捕捉剤を溶解した 200 μL のダルベッコリン酸緩衝生理食塩水(DPBS)をいれ，液面から 3 mm 離れた位置から 30 秒間プラズマを照射したのち，その溶液を ESR 装置により測定した。$^1O_2$ の測定では捕捉剤である TPC の濃度を 75 mM に，OH·の測定では捕捉剤である DMPO の濃度を 200 mM に調整した。吸光分光法による測定では，ESR による測定に用いたものと同じ容器に入れた純水 200 μL に対してプラズマを 30 秒間照射したのち，各試薬を調整した溶液 200 μL と混合し，反応が終わるまで十分な時間をおいたのち吸光分光度計により測定した。プラズマ生成部には，精密な温度制御が可能なマイクロプラズマジェットを用い，気相における殺菌実験で殺菌効果のガス温度依存性を調査したときと同条件である 3%の酸素を混合したヘリウム 10 slm にてプラズマを生成した。なお本実験は空気雰囲気下で行っている。

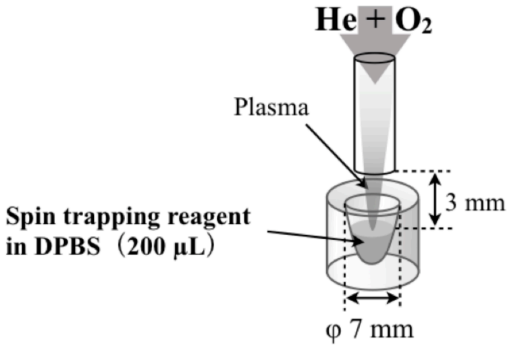


Figure 5-10 活性種測定実験の実験系

Fig.5-11～Fig.5-14 にプラズマガス温度とプラズマ照射後に生成された各種活性種の濃度を示す。OH·の生成量はプラズマガス温度の上昇に比例して増加した。$^1O_2$ も同様にプラズマガス温度の上昇にともない生成量が増加したが，ガス温度が 40 ℃よりも高い領域では急激な増加がみられた。5.2 で述べたように，OH·と $^1O_2$ はプラズマによる殺菌効果に大きく寄与しているため，プラズマガス温度を高温に制御することで殺菌効率を向上できる可能性が示唆された。一方，H_2O_2 は 10～60 ℃の間では目立った増加はみられず 60 ℃以上で大きく増加した。O_3 については高温側でむしろ減少した。高温で生成量が増加した活性種に関しては，気相において殺菌効果が向上したことについての考察同様，ガス流速の増加や気相における活性種

生成量の増加が原因として考えられるが，本実験ではプラズマと水溶液が反応した結果生成された活性種も存在すると予想されるため，温度上昇によりこれらの反応速度が上昇したことも原因として考えられる。これらの原因については次項での実験による結果も交えて考察する。O_3 についてはプラズマガス温度の上昇にともない生成量が減少したが，これは温度上昇により O_3 の分解速度が上昇したことに起因すると考えられる。

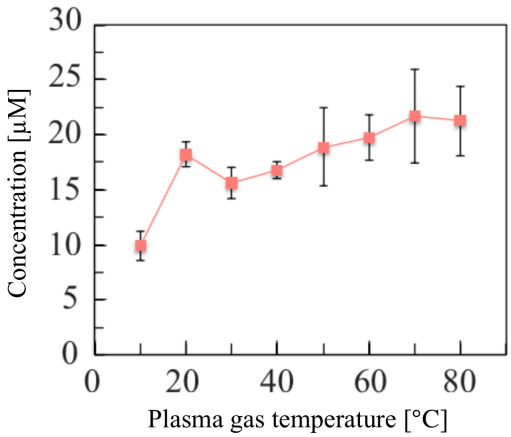


Figure 5-11　OH·生成量のプラズマガス温度依存性

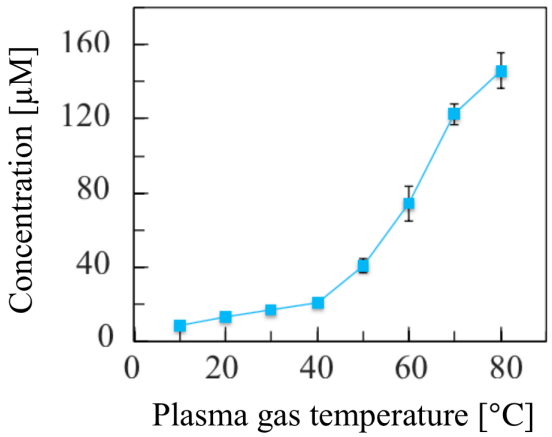


Figure 5-12　$^1O_2$ 生成量のプラズマガス温度依存性

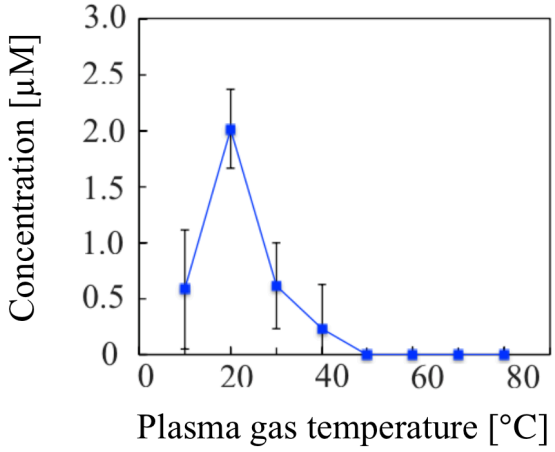


Figure 5-13　O_3 生成量のプラズマガス温度依存性

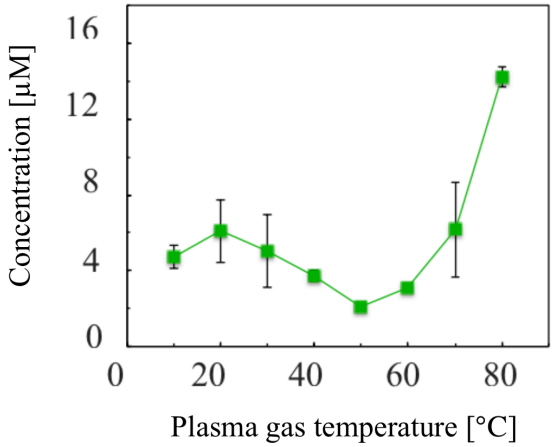


Figure 5-14　H_2O_2 生成量のプラズマガス温度依存性

5.3.4 ガス流量および水温の影響

気相での殺菌実験と同様にプラズマガス温度の上昇にともなうガス流速の増加が活性種生成量に寄与しているかを確認するために，ガス流量を変化させることで流速の変化を模擬し，プラズマ照射後の OH·と $^1O_2$ を測定した。プラズマの生成条件以外の実験系は 5.3.3 と全て同一である。0 ℃におけるガス流速を基準とすると，40 ℃では 1.15 倍，80 ℃では 1.29 倍にガス流速が増加するため，酸素 3%混合ヘリウムのガス流量を 10，11.5，12.9 slm に調節することで流速の増加を模擬し，プラズマを生成した。

Fig.5-15 にガス流量と OH·生成量の関係を，Fig.5-16 にガス流量と $^1O_2$ 生成量の関係を示す。10 slm から 11.5 slm にガス流量を増加させると，いずれの活性種も液中の濃度が増加した。これは 4.3.4 の表面殺菌実験においてガス流量が増加すると殺菌効果が向上していたこと

からも，液面に到達する活性種の流束が増加することに起因すると考えられる。一方，いずれの活性種も 11.5 slm から 12.9 slm にガス流量を増加させると生成量が低下した。これは，流速の増加による影響を，単位体積あたりのプラズマに入力されるエネルギーが減少することによる初期的な活性種生成量低下の影響が上回ったと考えられる。流量の増加により流速の増加を模擬しているとはいえ，$^1O_2$ 濃度はプラズマガス温度の上昇にともない急激に増加したにもかかわらず，目立った活性種濃度の上昇傾向は見られないため，ガス流速の増加が液中の活性種生成量に与える影響は少ないと考えられる。ガス温度による気相中での活性種の生成量の変化については 4.3.5 で行った分光実験から顕著な増加はないと予想される。

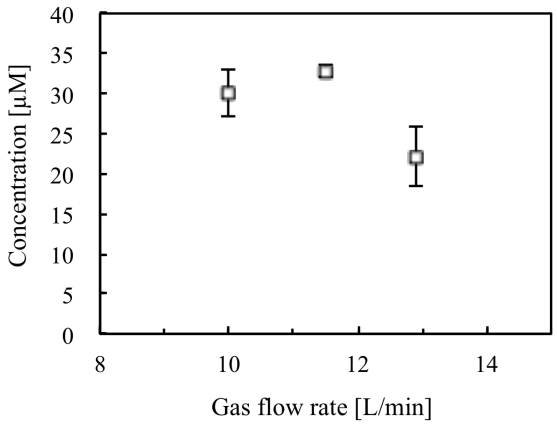


Figure 5-15 ガス流量と OH·生成量の関係

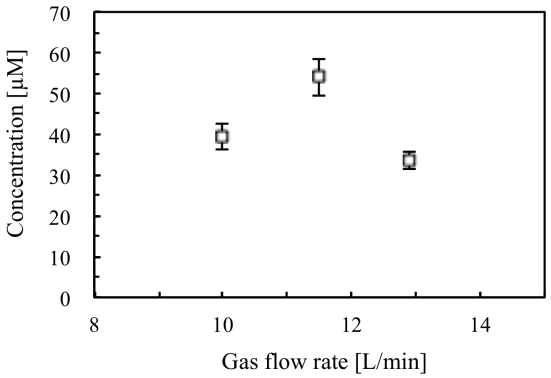


Figure 5-16 ガス流量と $^1O_2$ 生成量の関係

次に，プラズマ照射前の DPBS の水温を変化させ，42 ℃のプラズマを 30 秒間照射した後の OH·と $^1O_2$ の生成量を測定したところ，Fig.5-17，Fig.5-18 に示すようにいずれの活性種の生成量も大きな変化は認められなかったことから，水温の影響も小さいと考えられる。ただし，プラズマのガス流量が 10 slm であるのに対し，捕捉剤を含んだ溶液の体積が 200 μL と少なかったため，プラズマ照射後の水温は 42 ℃に近づく方向に変動している。

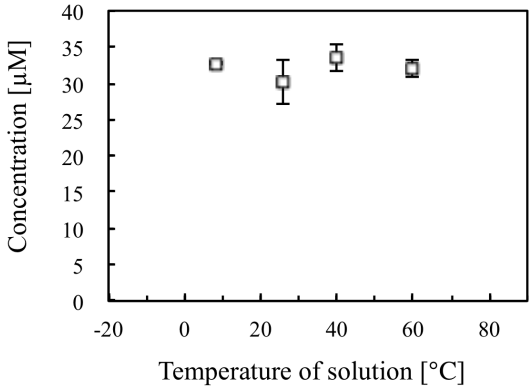


Figure 5-17　水温と OH·生成量の関係

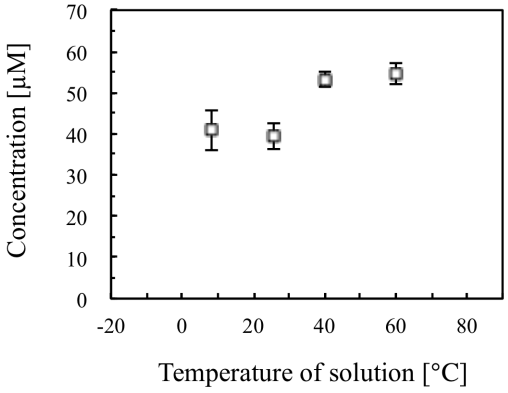


Figure 5-18　水温と $^1O_2$ 生成量の関係

以上の結果をまとめると，液面に到達する活性種の流束，初期的に生成される活性種量，水温の影響はいずれも見られなかったことから，プラズマガス温度の上昇にともない水溶液中に生成する OH·と $^1O_2$ の増加は，反応速度の上昇に起因する可能性が高いと考えられる。

5.3.5 空気遮断条件下での活性種生成量

次に，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで空気の影響を除外し，生成する

活性種を調査した。Fig.5-19 に実験系を示す。本実験においては水溶液上部から空気を介してプラズマを照射するのではなく，水溶液の入った容器の底部に上向きにプラズマ照射口を設置することでプラズマに空気が触れないようにした。ESR による測定では，直径 13 mm，高さ 60 mm の筒状の容器に捕捉剤を混合した生理食塩水 3 mL を入れ，プラズマを 30 秒間照射したのち，ESR 装置にて測定を行った。$^1O_2$ の測定では捕捉剤である TPC の濃度を 75 mM に，OH·の測定では捕捉剤である DMPO の濃度を 100 mM に調整した。吸光分光法による測定では，直径 37.5 mm のガラス容器に入れた生理食塩水 200 mL に対してプラズマを 300 秒間照射したのち，その溶液を 500 µL 採取して各試薬を調整した溶液 500 µL と混合し，反応が終わるまで十分時間をおいて吸光分光度計により測定した。プラズマを照射する液量が他の実験と比較して多いことについては，次節の殺菌実験における実験系と統一しているためであり，その理由については次節で詳述する。本実験では，プラズマ源にマルチガスプラズマジェットを用いることで Fig.5-7 に示した空気が介在する条件下で生成する活性種との対比を行った。プラズマ生成用のガスにはアルゴン，窒素，空気，酸素，二酸化炭素を用い，ガス流量は 3 slm に設定した。

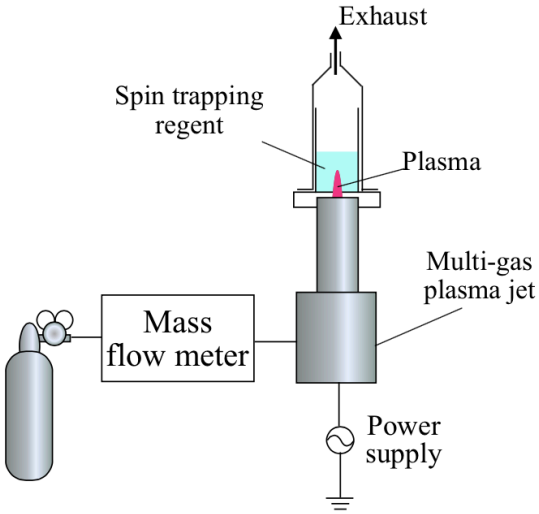


Figure 5-19 空気遮断条件下での活性種測定の実験系

Fig.5-20 にプラズマガス種と水溶液中に生成した各種活性種の生成量を示す。Fig.5-7 に示す空気が介在する条件下では，二酸化炭素のプラズマにより最も多くの $^1O_2$ が生成されたが，空気遮断条件下では酸素プラズマが最も多くの $^1O_2$ を生成した。このことから，空気が介在する条件下では二酸化炭素プラズマによる $^1O_2$ の生成には空気中の酸素が大きく寄与していることが示唆された。また，マルチガスプラズマジェット酸素プラズマや二酸化炭素プラズマによ

る殺菌効果の要因が $^1O_2$ であるという仮説が正しければ，空気遮断条件下で殺菌実験を行った場合に最も殺菌効果が高くなることが予想される。OH·については空気が介在するしないにかかわらず窒素プラズマで最も多く生成されたことから，OH·は主に水溶液中の水分との反応で生成されることが示唆された。また，DMPO を捕捉剤として用いた場合，酸素プラズマと空気プラズマにおいて OH·よりも酸化力の高い活性種により生成されるスピンアダクトである DMPO-X のスペクトルが Fig.5-21 に示すように観測された。この DMPO-X についても空気介在下では，空気プラズマでしか検出されなかったが，本実験では酸素プラズマにおいても空気の 5.9 倍検出された。O_3 については，空気介在下ではすべてのガス種で検出されたが，空気を遮断した場合，酸素プラズマやガスの組成に酸素を含む空気プラズマ，分子組成に酸素を含む二酸化炭素のプラズマでしか検出されず，また，酸素プラズマにおいて最も多くの O_3 が生成された。H_2O_2 の生成量は $^1O_2$ の生成量と同様，二酸化炭素プラズマと酸素プラズマで生成量が逆転した。このことから，空気が介在する条件下では二酸化炭素プラズマによる H_2O_2 の生成量は空気中の酸素が大きく寄与していることが示唆され，$^1O_2$ と同様の傾向であるといえる。

以上の結果から，空気が介在する条件下と空気を遮断した条件下では生成する活性酸素種の種類や量が大きく異なることが明らかとなった。また，$^1O_2$ と O_3 についてはその生成に空気中の酸素が大きく関与しているのに対し，OH·については水溶液中の水分が関与している可能性が高いことが示唆された。

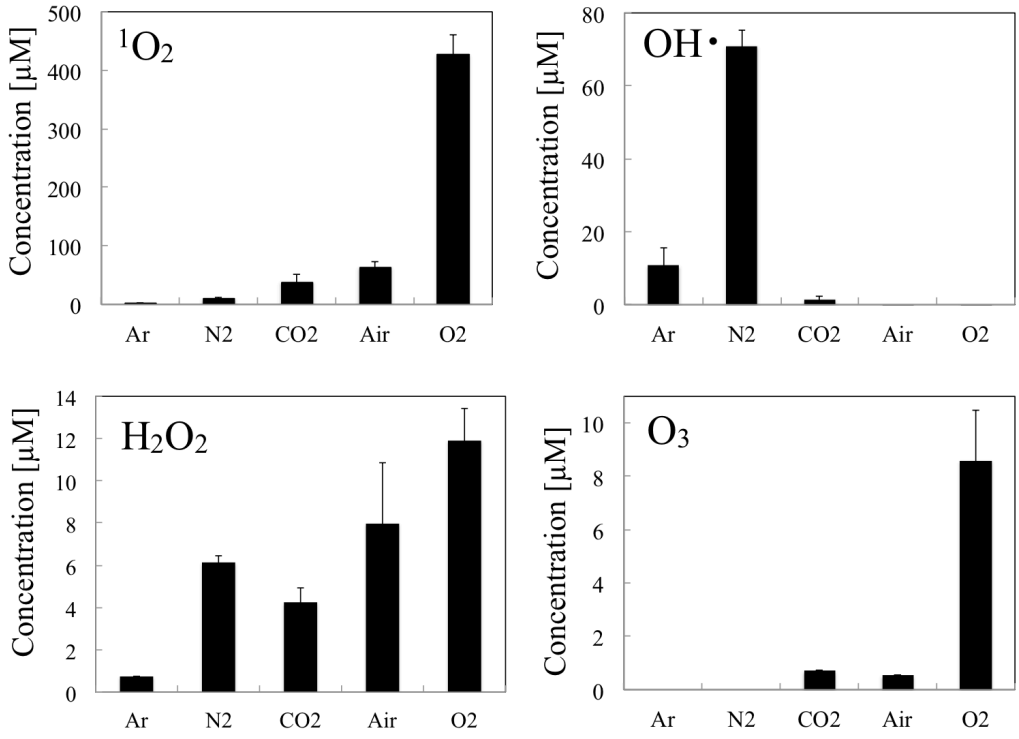


Figure 5-20 空気遮断条件下での活性種生成量

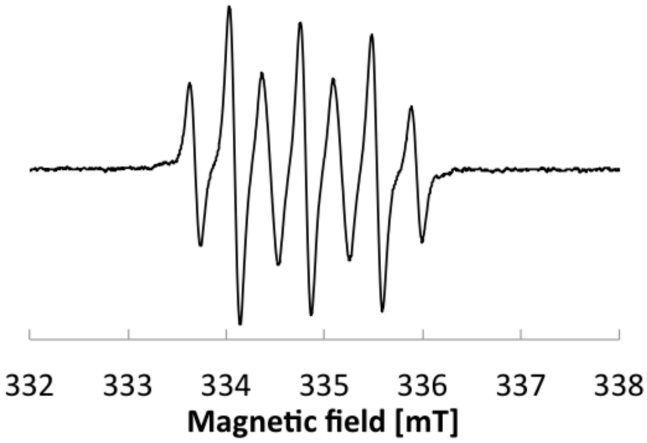


Figure 5-21 DMPO-X の ESR スペクトル

5.4 液相中細菌の殺菌

前節でプラズマガス温度により活性種の生成量が変化すること，空気が介在する条件下と空気を遮断した条件下では生成する活性酸素種の種類や量が大きく異なることが明らかになった。本節ではこれらの活性種の生成量の変化が殺菌効果に与える影響について調査を行った。

5.4.1 殺菌効果へのプラズマガス温度の影響

まず，プラズマガス温度の影響については $^1O_2$ の生成量がガス温度の上昇にともない大きく増加したことから，殺菌効果も増加することが予想される。そこで，5.3.3 と同一の実験系で，容器中に入れる溶液を *E. coli* を分散させた DPBS200 μL とし，-10～80 ℃に温度制御したプラズマを照射した。この細菌懸濁液を段階希釈し，それぞれの希釈液を寒天培地に頒布して 35 ℃で 15 時間培養後，コロニーカウントにより殺菌効果を評価した。

Fig.5-22 にプラズマガス温度とプラズマを照射したのちの細菌懸濁液中の大腸菌の生存菌数の関係を示す。15 秒間のプラズマ照射ではプラズマガス温度が高温であるほど生存菌数が減少，すなわち高い殺菌効果を示し，80 ℃のプラズマでは初期菌数から検出限界である 2 桁まで生存菌数が減少した。照射時間を 40 秒間に伸ばすと低温における殺菌効果も向上し，60 ℃のプラズマにおいても検出限界まで生存菌数の減少が確認された。Fig.5-23 に示すよう 20 ℃のプラズマにおいても照射時間をさらに伸ばしていくことで *E. coli* の生存菌数は減少し

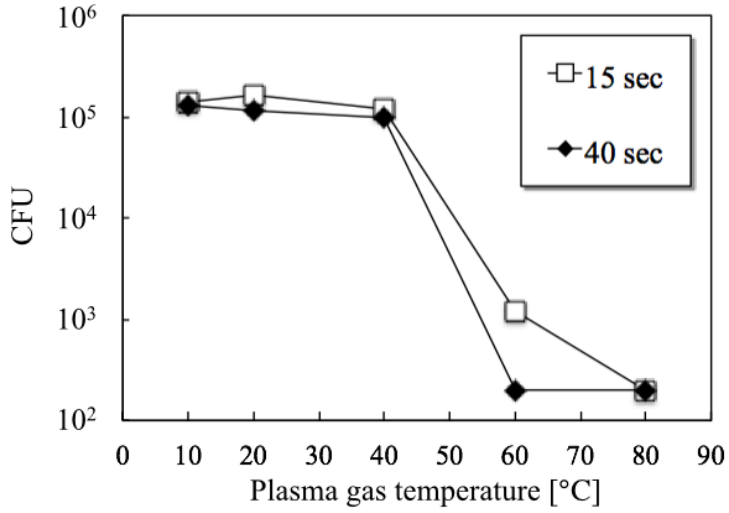


Figure 5-22　液中殺菌効果のプラズマガス温度依存性

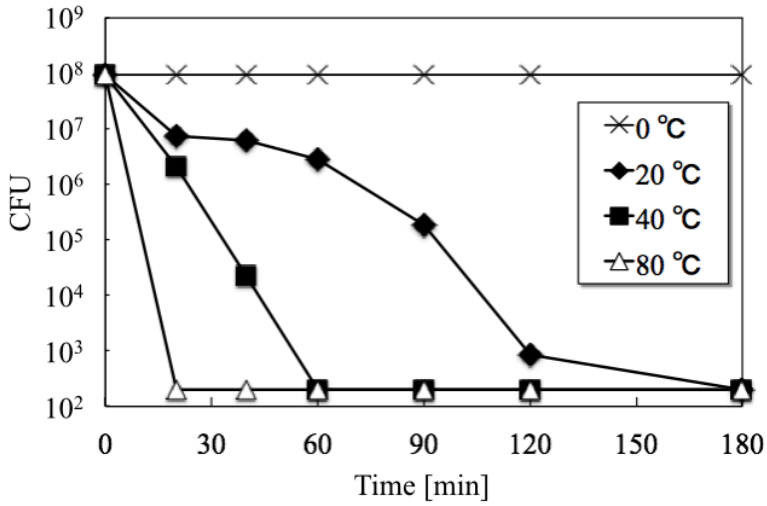


Figure 5-23　長時間照射時の殺菌効果

180 秒間のプラズマ照射で検出限界まで達した。一方，0 ℃のプラズマにおいては全く菌数が減少しなかった。これは，0 ℃のプラズマを照射した場合照射開始後数秒で細菌懸濁液が凍結し，実質的にはほとんどプラズマが照射されていないことが原因であると考えられる。また，プラズマを生成せずに 80 ℃に熱したガスのみを吹き付けても生存菌数は全く減少しなかったことから，熱のみにより殺菌されたとは考えられないため，酸素混合ヘリウムプラズマジェットにおけるプラズマガス温度による殺菌効果の向上には活性種の生成量の増加が関与しており，中でも生成量に大きな変化のあった $^1O_2$ による作用が支配的であると考えられる。

5.4.2 プラズマバブリング法の提案

次に空気遮断条件下での殺菌実験を行うにあたり，新たな実験系の提案を行う。従来方法のように水溶液の上方からプラズマを照射するような方法では，プラズマと水溶液の間に空気が介在するという問題のほかに，プラズマと水溶液の接触面積が狭いという懸念があった。少し湿った表面や傷口などを処理する場合はこの方法でも十分かもしれないが，例えば多量の水を殺菌処理して浄化したい場合などはより効率よく液中に活性種を導入できるように工夫するのが望ましい。そこで，Fig.5-24 に示すように処理対象の水溶液を含む容器の底部にプラズマ源を設置しプラズマを生成することでプラズマの生成と同時に気体が気泡として水溶液中に導入されるため，接触面積が劇的に増大し，液中への活性種の導入効率が向上することが期待される。5.3.5 における空気遮断条件下での活性種測定実験は実質的にはこの系を用いている。以降この処理法は“プラズマバブリング法”と呼び，従来の処理方法と区別する。

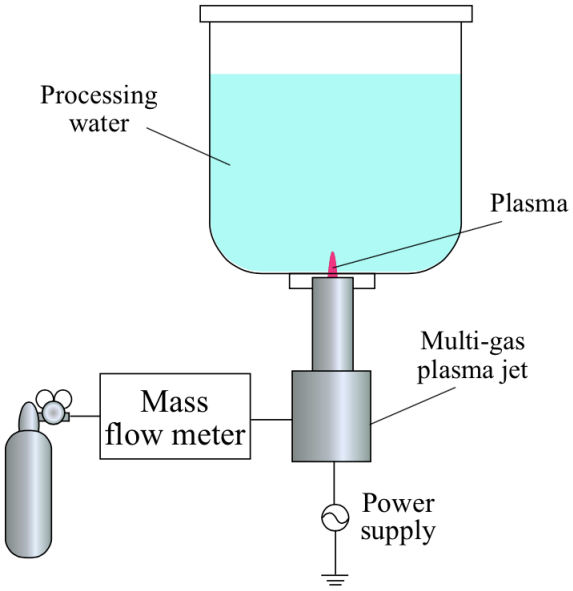


Figure 5-24 プラズマバブリング法の概略図

5.4.3 従来方法とプラズマバブリング法の *E. coli* に対する殺菌効果の比較

従来の空気介在条件下での殺菌実験では，*E. coli*に対して二酸化炭素のプラズマが最も高い殺菌効果を示し，その二酸化炭素プラズマは最も多くの $^1O_2$ を生成していたが，プラズマバブリング法による活性種の生成では酸素のプラズマで最も多くの $^1O_2$ が生成されたため，殺菌

効果にも影響があると予想される。そこで，プラズマバブリング法により水溶液中の大腸菌の殺菌実験を行い，従来方法との殺菌効果の比較を行った。

実験系は5.3.5の空気遮断条件下での吸光分光実験と同様，直径75 mmのガラス容器の底部にマルチガスプラズマジェットを設置し，バブリングを行った。殺菌対象となる *E. coli* は200 mLの生理食塩水中に約 10^6 cfu/mLとなるように調整した。プラズマ生成用のガスにはアルゴン，窒素，空気，酸素，二酸化炭素を用い，ガス流量は3 slmに設定した。バブリング後1 mL採取した細菌懸濁液を段階希釈し，それぞれの希釈液を寒天培地に頒布して37 ℃で18時間培養後，コロニーカウントにより殺菌効果を評価した。

その結果，Fig.5-25に示すように酸素プラズマでは10秒以内に検出下限値である4桁以上生存菌が減少し，最も高い殺菌効果を示した。プラズマバブリング法による活性種の生成実験では酸素のプラズマで最も多くの $^1O_2$ が生成されていたことから，マルチガスプラズマジェットによる殺菌効果は $^1O_2$ による作用が支配的であるという仮説をさらに裏付ける結果となった。酸素に次いで殺菌効果が高かったのが二酸化炭素のプラズマで，その後は窒素，空気，アルゴンの順に続く。殺菌効果の高さは $^1O_2$ の生成量の順とはならなかったがこれはOH·など他の活性種が複合的に作用しているからであり，そのことはFig.5-6に示した消去剤を用いた実験でも明らかになっている。しかしながら，二酸化炭素のプラズマについては $^1O_2$，OH·ともに生成量が他のガス種に比べて少ないにもかかわらず，高い殺菌効果を示した。これにはpHの変動が影響している可能性がある。プラズマバブリング法による殺菌実験においては，200 mLの溶液を消費するため生理食塩水を用いており，二酸化炭素のプラズマをバブリングした場合Fig.5-26に示すように時間とともにpHが低下する。5.2で述べたようにpHの低下が殺菌効果を大きく向上させる場合があるが，本研究においては O_2^-·の測定は行っていないため，プラズマバブリング法において二酸化炭素プラズマが高い殺菌効果をもつ理由については，今後pHによる活性種生成量の変化などについても検証する必要がある。

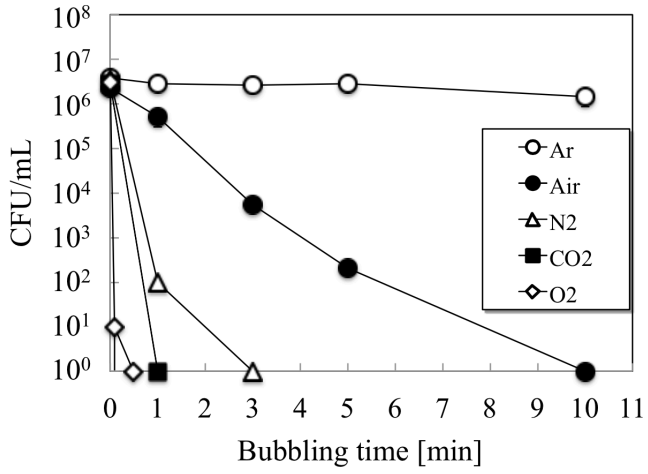


Figure 5-25 *E.coli* に対するプラズマバブリング法による殺菌効果

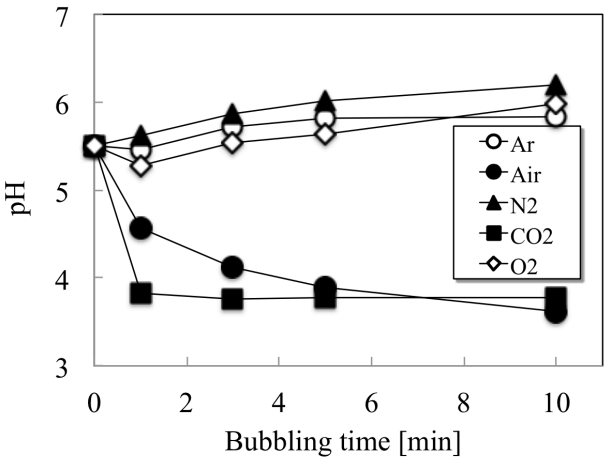


Figure 5-26 プラズマバブリングによる pH の変化

5.4.4 水温の影響

次に水温の影響について調査を行った。5.3.4 の活性種の生成量における水温の影響は，プラズマのガス流量が 10 slm であるのに対し，捕捉剤を含んだ溶液の体積が 200 µL と少なかったため，照射後の水温が大きく変動していたが，本実験では 200 mL の細菌懸濁液を扱うため，プラズマによる水温の変動は緩和されるはずである。そこでプラズマバブリング法による処理を行う前に，細菌懸濁液の水温を 7，20，60 ℃に調整し，殺菌実験を行った。殺菌対象の *E. coli* を 200 mL の生理食塩水中に約 10^7 cfu/mL となるように調整した。プラズマ生成用のガスには酸素を用い，ガス流量は 3 slm に設定した。バブリング後の細菌懸濁液中の *E. coli* の生存菌数は 5.4.3 の実験と同じ手順で定量した。

その結果，Fig.5-27 に示すように水温が 7 ℃のときと 20 ℃のときではまったく殺菌効果は変わらなかったが，60 ℃で殺菌効果が上昇した。しかし，バブリング時間が 0 秒のときの生存菌数が 7，20 ℃の時と比較して 2 桁以上少ないことから，水温を 60 ℃に温める過程で菌数が減少したと考えられる。また，生存菌数減少の変化の割合もほぼ等しいことからも，実際の殺菌効果への影響は少ないと考えられる。なお，水量が多いために水温の変動が緩和されるとはいえ，変動を 0 にすることは困難であり，本実験で 120 秒間バブリングする前後で水温は最大で 11 ℃変動した。

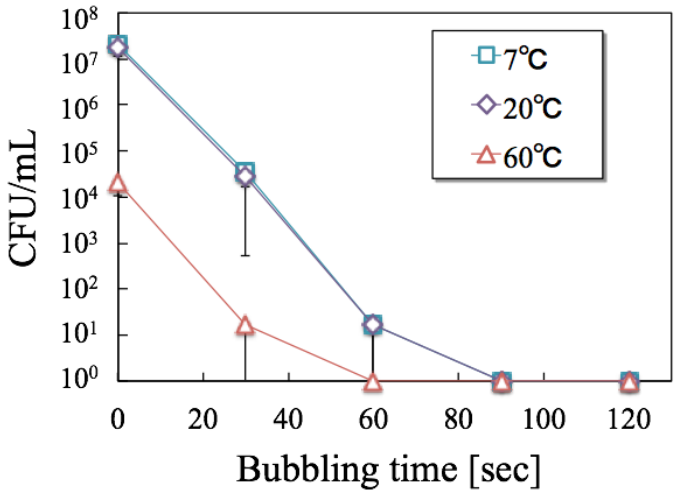


Figure 5-27　水温による殺菌効果の変化

5.4.5 プラズマバブリング法による多種の細菌の殺菌

ここまでの実験でプラズマバブリング法の基礎的な特性が明らかになったので，次に *E. coli* 以外の菌種に対する殺菌効果の調査を行った。殺菌対象の菌は，*E. coli* と同様グラム陰性菌である *P. aeruginosa*(緑膿菌)，グラム陽性菌である *S. aureus*(黄色ブドウ球菌)と *E. faecalis*(腸球菌)，グラム陽性菌でなおかつ芽胞形成菌である *B. safensis* を用いた。それぞれの菌を 200 mL の生理食塩水中に約 10^7 cfu/mL となるように調整した。プラズマ生成用のガスにはアルゴン，窒素，空気，酸素，二酸化炭素を用い，ガス流量は 3 slm に設定した。バブリング後の細菌懸濁液中の細菌の生存菌数は 5.4.3 の実験と同じ手順で定量した。

Fig.5-28～Fig.5-31 に各種細菌に対するプラズマバブリングによる殺菌効果を示す。*P. aeruginosa*, *S. aureus*, *E. faecalis* に対しては *E. coli* への殺菌効果同様，酸素，二酸化炭素，窒素，空気，アルゴンの順に殺菌効果が低くなった。グラム陽性菌である *S. aureus* と *E. faecalis* に対しては最も殺菌効果の低いアルゴンプラズマでも 10 分間で 3 桁以上生存菌数が減少したことから，グラム陰性菌と比較して活性種に対する感受性が高いことが認められる。また，酸素プラズマによるバブリングでは芽胞形成菌である *B. safensis* も 3 分以内に 4 桁以上生存菌数を減少させることに成功している。

以上の結果から，プラズマ照射口と水溶液の間に空気が介在しないバブリング法においては，酸素プラズマがあらゆる菌に対して最も高い殺菌効果を示し，活性種生成量の測定実験において酸素プラズマでバブリングした場合に最も多量の $^1O_2$ が生成されたことと相関がみられた。

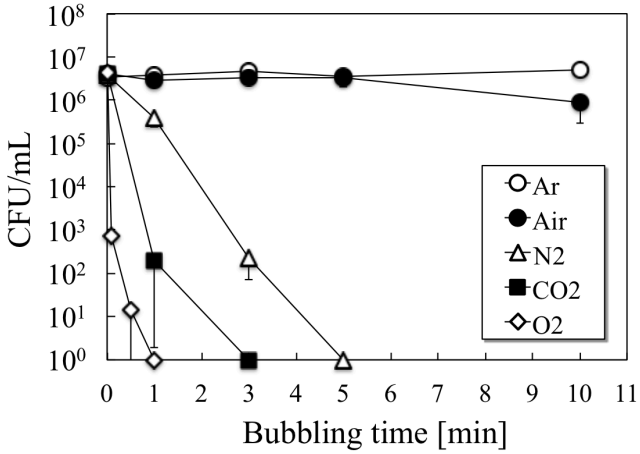


Figure 5-28 プラズマバブリング法による *P. aeruginosa* の殺菌

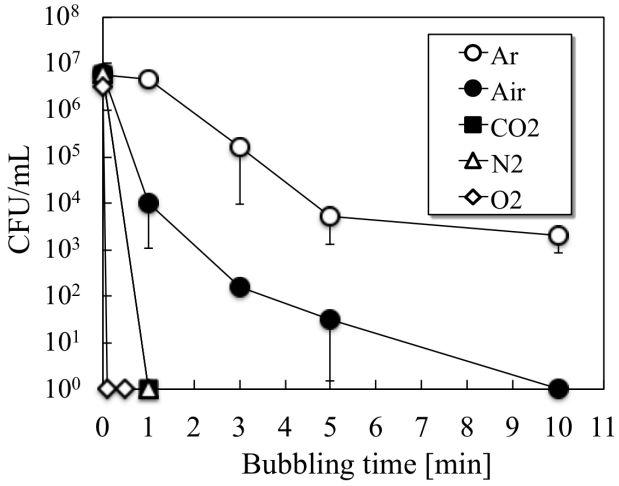


Figure 5-29 プラズマバブリング法による *S. aureus* の殺菌

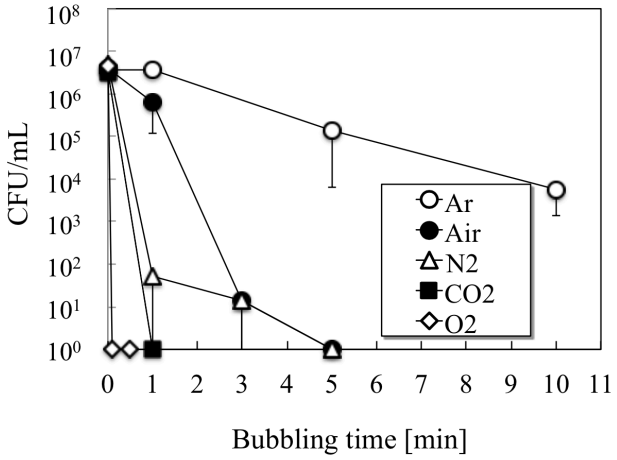


Figure 5-30 プラズマバブリング法による *E. faecalis* の殺菌

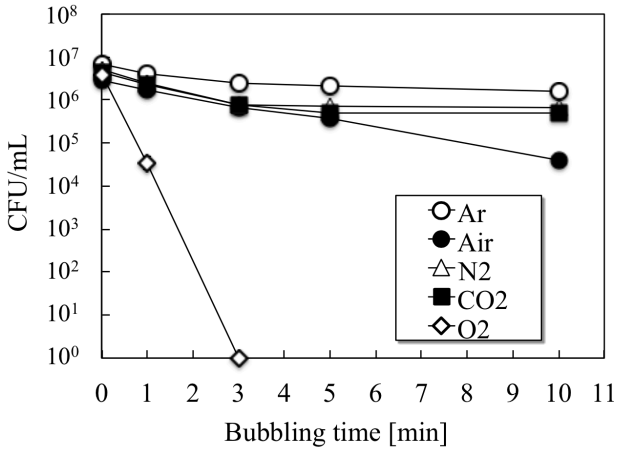


Figure 5-31 プラズマバブリング法による *B. safensis* の殺菌

5.5 ファインバブル技術への応用

前節の実験結果から，プラズマバブリング法は活性種の制御法としての活用に加えて多量の水を処理する手段としてもその有効性が示された。本節ではこの手法の活用先としてウルトラファインバブル(Ultrafine bubble; UFB)と呼ばれる微細気泡の生成技術に注目し，プラズマバブリング法の応用を検討した。

UFB は直径 100 nm 程度の超微細気泡を指し，近年レーザー回折・散乱法やナノ粒子トラッキング解析法など微細な気泡の測定技術が発達してきたことから，その生成技術も発展してきている。UFB は気泡体積が小さいため，長期間液中に存在できることや，気泡が電荷を帯びること[6]，気体内部が高圧状態になることなど[7]，通常の気泡にはなかった特徴をもつ。このため，UFB を用いた殺菌や洗浄といった応用技術が食品分野をはじめ，化粧品，薬品，医療，半導体や植物育成等，幅広い産業分野で注目されている。

通常 UFB に内包させる気体には空気や酸素などを用いるが，O_3を用いて UFB を生成した場合，殺菌効果を生じることが報告されている[8]。このことから，プラズマバブリング法のように気泡生成用の気体として大気圧低温プラズマを利用することで，UFB の生成と同時にプラズマによる殺菌効果を付加できると考えた。そこで Fig.5-32 に示すような実験装置を組み，プラズマを気泡生成用のガスとして用い，UFB の生成を行った。UFB の発生装置には UltrafineGALF(IDEC Corp., Osaka, Japan)を用いた。この装置は，図中に示すようにガス吸引部から吸気した気体をミキシングボックスで加圧溶解させ，ノズルで減圧して気泡を生成する。

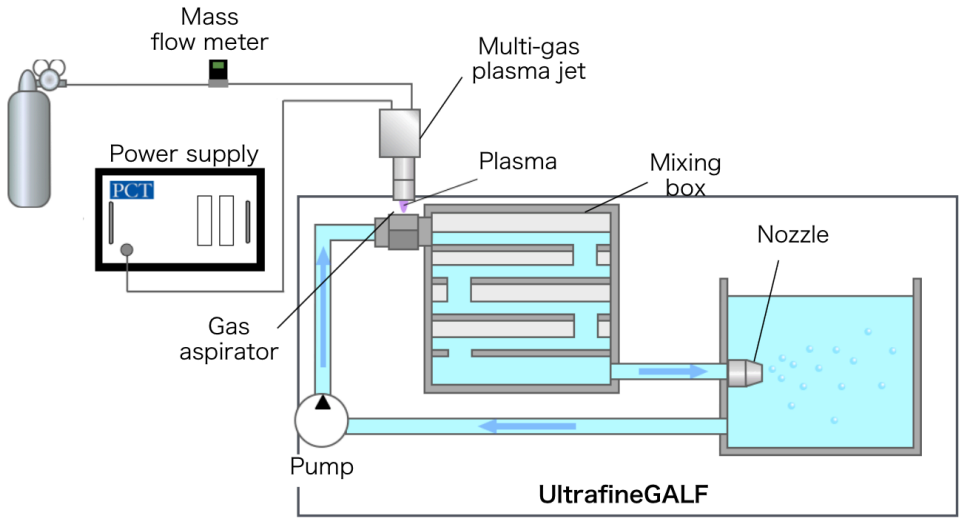


Figure 5-32 プラズマを用いた UFB 生成用実験装置

マルチガスプラズマジェットを吸引部に接続し，プラズマバブリング法同様外気が触れないように液中にプラズマを導入した。プラズマはアルゴン，窒素，二酸化炭素，酸素でそれぞれ生成し，ガス流量は 1.5 slm とした。処理する純水の量を 2.5 L とし，10 分間装置を稼動して UFB の生成を行った。なお，その間プラズマは導入し続けている。

このようにして生成した UFB の殺菌効果を検証するために，*E. coli* が約 10^6 cfu 含まれるように調整した細菌懸濁液と各種ガスのプラズマで生成した UFB 水 990 µL を混合したのち段階希釈し，それぞれの希釈液を寒天培地に頒布して 38 ℃で 18 時間培養後，コロニーカウントにより殺菌効果を評価した。

Fig.5-33 に各ガス種のプラズマにより生成した UFB 水で生成した UFB 水を混合したのちの細菌懸濁液中の *E.coli* の生存菌数を示す。酸素，空気，二酸化炭素のプラズマで生成した UFB 水で殺菌効果が認められ，酸素，空気に関しては生存菌数が 6 桁減少した。前節のプラズマバブリングによる実験においては，殺菌効果は酸素，二酸化炭素，窒素，空気，アルゴンの順に低くなったが，今回の実験結果では異なる傾向となった。その原因としては細菌に作用する活性種の寿命が関係していると考えられる。前節のプラズマバブリングの実験では，水溶液中に分散する細菌に対して直接バブリングを行ったが，本実験ではバブリングにより生成した UFB 水を後から細菌懸濁液と混合するといった二次的な利用方法をとっているため，寿命の長い活性種しか細菌に作用することができない。逆にいうと，ある程度の時間保たれる活性種が本実験における殺菌効果に寄与しているということであり，5.3.5 で測定した活性種の中では O_3 が比較的長寿命の活性種に相当する。また，プラズマバブリング法によりオゾンが生成されたのは酸素，空気，二酸化炭素のプラズマであり，本実験で殺菌効果を示したガス種と一

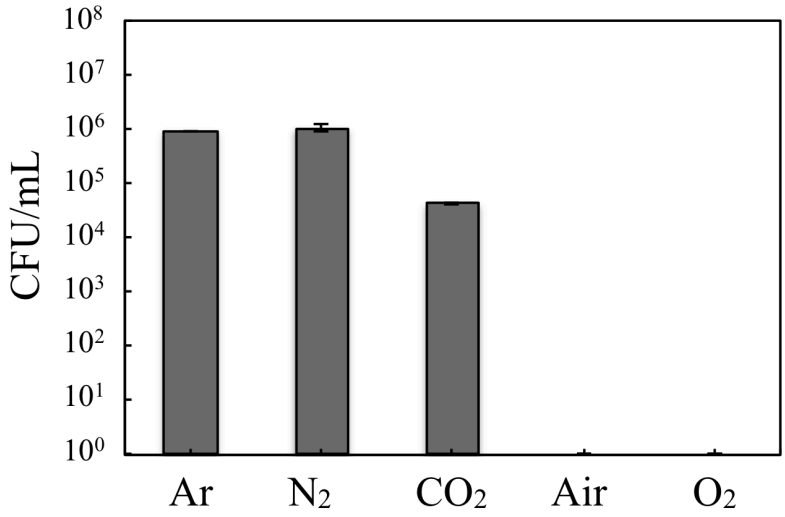


Figure 5-33 プラズマを用いて生成したUFB水の殺菌効果

致した。そこで，酸素プラズマを用いて生成した UFB 水における殺菌効果の持続時間と，酸素プラズマによるバブリングにより水溶液中生成する O_3 生成量の時間変化を測定し，対比を行った。酸素プラズマを用いて生成したUFB水における殺菌効果の持続時間は，バブルを生成し終わってから時間をおいたのち，細菌懸濁と混合して殺菌効果を調べることで調査した。その結果，Fig.5-34 に示すように，20 分までは殺菌効果が持続したが，それ以降殺菌効果は減少し，60 分経過後のUFB水では1桁程度しか生存菌数は減少しなかった。一方，酸素プラズマバブリングにより液中に生成したオゾンの量は Fig.5-35 に示すように時間経過とともに減少し，20 分後には初期値の 30%に，60 分後には 6.8%になった。このように殺菌効果の持続時間と水溶液中の O_3 量の間に相関がみられ，本実験における殺菌効果に O_3 が寄与しているという仮説は支持された。

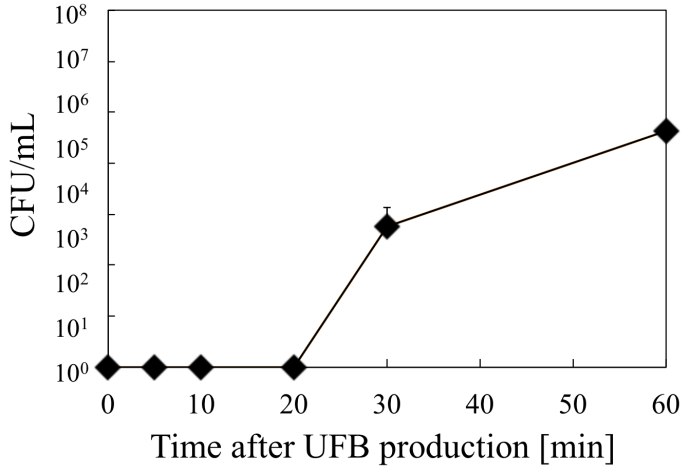


Figure 5-34 殺菌効果の持続時間

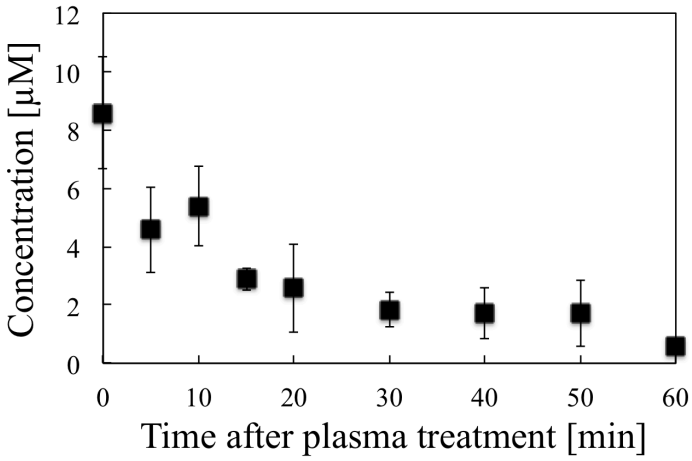


Figure 5-35 時間経過によるオゾン濃度の減衰

これらの結果から，プラズマを利用して生成した UFB 水は，はじめ高い殺菌効果を持ちながらも時間とともに殺菌効果がなくなり通常の水に戻ることから，薬剤などと比較すると環境負荷の低い殺菌剤としての利用が期待できる。また，酸素プラズマで生成した UFB 水中の一定時間経過後の気泡数をナノ粒子解析システム(NanoSight ，Malvern Instruments Ltd.，Worcestershire，UK)により測定したところ Fig.5-36 に示すように 180 分経過後もほぼ変動がないことから，UFB 水としての特徴は十分保たれているといえる。また，殺菌効果に関しては UFB の有無に依存しないため，プラズマバブリング法は細菌により汚染した液体を直接処理するような用途だけでなく，バブリング後の水を二次利用して洗浄を行うような応用への展開も期待される。ただし，今回得られた結果では，酸素プラズマでバブリングした後の水を二次利用する場合は液中での寿命が長い O_3 が殺菌効果に支配的であることが示唆されたが，これはオゾナイザーにより直接オゾンを液中に導入した場合と明確な区別はできない。一方，二酸化炭素プラズマや空気プラズマの場合は，5.3.5 で示したように酸素プラズマと比較して O_3 生成量は少ないにもかかわらず殺菌効果を示したことから，これらのガス種で生成した UFB 水では別の活性種が殺菌に寄与している可能性がある。O_3 による殺菌ではその特徴的な臭気が問題となる場合も多いため，二酸化炭素や空気のプラズマで O_3 を生成しなくとも殺菌効果を得られることは，オゾナイザーにはない特徴であるといえる。今後，二酸化炭素や空気のプラズマで処理した水の殺菌メカニズムを調査する必要がある。

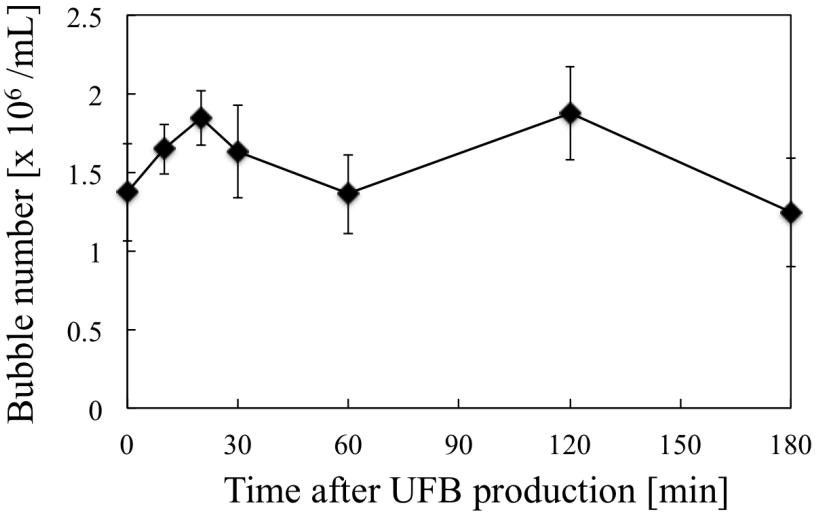


Figure 5-36 一般的なプラズマ源のガス温度推移

5.6 結言

本章ではまず高効率殺菌に向けた水溶液中の活性種の制御のために，プラズマガス温度を変化させたときの水溶液中に生成する活性種生成量の変化を調査した。また，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで外気を遮断し，生成する活性種を調査した。

まず，プラズマガス温度が水溶液中に生成する活性種生成量に与える影響を調べるために，温度制御プラズマ装置を用いてプラズマガス温度を 10～80 ℃に変化させ，各種活性種の生成量を測定した。その結果，OH·と $^1O_2$ の生成量がプラズマガス温度の上昇にともない増加した。OH·と $^1O_2$ はプラズマによる殺菌効果に大きく寄与しているため，プラズマガス温度を高温に制御することで殺菌効率を向上できる可能性が示唆された。

これらの活性種の生成量が増加する要因として，ガス流速の増加，初期的な活性種の生成量の増加，水温の上昇について検討を行ったが，いずれの影響も認められなかったため，高温で分解が促進する O_3 以外の活性種は反応速度の上昇に起因して生成量が増加すると結論づけた。

次に，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで空気の影響を除外し，生成する活性種を調査した。その結果，従来研究のように空気が介在する条件でプラズマを照射した場合と，本研究における空気を遮断した条件下では生成する活性酸素種の種類や量が大きく

異なることが明らかとなった。また，$^1O_2$とO_3についてはその生成に空気中の酸素が大きく関与しているのに対し，OH·については水溶液中の水分が関与している可能性が高いことが示唆された。

そこで次に，これらの活性種の生成量の変化が殺菌効果に与える影響について調査を行った。まず，ガス温度を変化させて殺菌実験を行ったところ，15 秒間のプラズマ照射ではプラズマガス温度が高温であるほど生存菌数が減少，すなわち高い殺菌効果を示し，80 ℃のプラズマでは初期菌数から検出限界である 2 桁まで生存菌数が減少した。照射時間を 40 秒間に伸ばすと低温における殺菌効果も向上し，60 ℃のプラズマにおいても検出限界まで生存菌数の減少が確認された。20 ℃のプラズマにおいても照射時間を伸ばしていくことで *E. coli* の生存菌数は減少し，180 秒間で検出限界まで達した。プラズマを生成せずに 80 ℃に熱したガスのみを吹き付けても生存菌数は全く減少しなかったことから，熱のみにより殺菌されたとは考えられないため，酸素混合ヘリウムプラズマジェットにおけるプラズマガス温度による殺菌効果の向上には活性種の生成量の増加が関与しており，中でも生成量に大きな変化のあった $^1O_2$ による作用が支配的である可能性が示唆された。次に，空気を遮断した条件下での殺菌方法としてプラズマバブリング法を提案し，*E. coli* の殺菌実験を行った結果，従来の空気介在条件下での殺菌実験では *E. coli* に対して二酸化炭素のプラズマが最も高い殺菌効果を示し，その二酸化炭素プラズマは最も多くの $^1O_2$ を生成していたのに対し，プラズマバブリング法では最も多くの $^1O_2$ を生成した酸素プラズマの殺菌効果が最も高かったことから，マルチガスプラズマジェットによる殺菌効果は $^1O_2$ による作用が支配的であるという仮説を裏付ける結果が得られた。また，プラズマバブリング法では 200 mL という多量の水であっても十分に殺菌されることが明らかとなった。このように，プラズマバブリング法は活性種の制御法としての活用に加えて多量の水を処理する手段としてもその有効性が示された。

そこでプラズマバブリング法の活用先として UFB の生成技術に注目し，プラズマによる UFB 水の作成を行った。プラズマにより生成した UFB 水を用い殺菌実験を行ったところ，酸素，空気，二酸化炭素のプラズマで生成した UFB 水で殺菌効果が認められ，殺菌効果の持続時間と水溶液中の O_3 量の間に相関がみられたことから，プラズマで生成した UFB 水における殺菌効果には O_3 が寄与していると結論づけた。プラズマを利用して生成した UFB 水は，はじめ高い殺菌効果を持ちながらも時間とともに殺菌効果がなくなり通常の水に戻ることから，環境負荷の低い殺菌剤としての利用が期待できる。また，殺菌効果に関しては UFB の有無に依存しないため，プラズマバブリング法は細菌により汚染した液体を直接処理するような用途だけでなく，バブリング後の水を二次利用して洗浄を行うような応用への展開も期待される。今回得ら

れた結果では，酸素プラズマでバブリングした後の水を二次利用する場合は液中での寿命が長いO_3が殺菌効果に支配的であることが示唆されたが，これはオゾナイザーにより直接オゾンを液中に導入した場合と明確な区別はできない。一方，二酸化炭素プラズマや空気プラズマの場合は，別の活性種が殺菌に寄与している可能性があり，今後，二酸化炭素や空気のプラズマで処理した水の殺菌メカニズムを調査する必要がある。

参考文献

[1] 高松利寛，微生物の不活化および生体作用に対するプラズマガス種の影響に関する研究，博士論文，東京工業大学 (2014).

[2] S. Ikawa, K. Kitano and S. Hamaguchi, Effects of pH on bacterial inactivation in aqueous solutions due to low-temperature atmospheric pressure plasma application, Plasma Process. Polym., Vol.7, Issue 1, pp.33-42 (2010).

[3] 中野稔，浅田浩二，大柳善彦，活性酸素，共立出版 (1989).

[4] 沖野晃俊，大気圧プラズマの技術とプロセス開発，シーエムシー出版 (2011).

[5] M. Laroussi, C. Tendero, X. Lu, S. Alla and W. L. Hynes, Inactivation of bacteria by the plasma pencil, Plasma Proc. Polym., Vol.3, Issue 6-7, pp.470-473 (2006).

[6] F. Y. Ushikuboa, T. Furukawa, R. Nakagawa, M. Enari, Y. Makino, Y. Kawagoe, T. Shiina and S. Oshita, Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water, Colloids and Surfaces A, Vol.361, Issue 1-3, pp.31-37 (2010).

[7] M. Matsumoto and K. Tanaka, Nano bubble—Size dependence of surface tension and inside pressure, Fluid Dynamics Research, Vol.40, Issue 7-8, pp.546-553 (2008).

[8] S. Hayakumo, S. Arakawa, Y. Mano and Y. Izumi, Clinical and microbiological effects of ozone nano-bubble water irrigation as an adjunct to mechanical subgingival debridement in periodontitis patients in a randomized controlled trial, Clinical Oral Investigations, Vol.17, Issue 2, pp.379-388 (2013).

第 6 章

表面処理技術への応用

6.1 緒言

第 4 章と第 5 章では温度制御プラズマ装置を殺菌処理に応用し，これまで明らかになっていなかった殺菌効果のプラズマガス温度依存性について調査した結果，プラズマガス温度が高温の場合，殺菌効果が高くなり，その原因はプラズマと処理対象物の反応速度が上昇することもしくは活性種の生成量が増加することによるものであることが示唆された。このことから，基材保護の観点から出力を落とさずに低温プラズマを照射したい場合だけでなく，処理効率の向上のために本研究における温度制御技術が応用可能であると予想される。本章では大気圧低温プラズマの代表的な応用の一つである表面処理技術におけるプラズマガス温度の影響について調査を行う。

プラズマによる表面処理は，プラズマ中の活性種やイオン，分子，電子を固体表面と相互作用させて，固体表面の化学的・物理的性質を変える技術である。例えば，基板表面に薄膜を形成する化学蒸着法（Chemical vapor deposition; CVD）やスパッタリング，基板表面の薄膜を除去するエッチング，基板表面の表面改質などがある。これらプラズマを用いた表面処理技術は，半導体製造プロセスや鉄鋼生成部品の表面硬化，ガラス表面の洗浄，高分子材料の接着性の改善など，幅広い産業で利用されており，表面改質の種類によって，酸素，水素，アルゴン，ヘリウム，メタン，アンモニア，炭化水素蒸気など多くの気体がプラズマに用いられる。これらの表面処理技術に利用されるプラズマは低圧下で生成されるものが主流だったが，真空設備を必要としない大気圧プラズマが表面処理に利用され始めており，大気圧熱プラズマを用いた熱プラズマ CVD やプラズマ溶射などが行われている。非常に高温である熱プラズマを用いた手法は熱に弱い材料には適用できないが，近年は大気圧低温プラズマが開発されたことにより処理対象物の幅は広がり，半導体やフラットパネルディスプレイの表面洗浄などに利用され始めている[1]。

本章では大気圧低温プラズマを用いた表面処理技術の中でも表面親水化処理と銅酸化膜還元処理に焦点をあて，その処理効果におけるプラズマガス温度の影響を調査した。

6.2 プラズマによる表面親水化処理

表面親水化処理は接着，塗装，コーティングなどの前処理として，工業的に非常に重要な役割を果たす。例えば，基板実装の分野でフレキシブル基板の材料として広く用いられているポリイミドフィルムは，その表面が難親水性であるため，接着剤の流れが悪く，良好な接着を得ることができない。このため，銅をはじめとする配線材料が時間の経過とともに剥離する恐れがあると指摘されており，ウェットプロセスによる表面処理が行われている。ウェットプロセスは水溶液または非水溶液を用いて処理することを指すが，その特徴として，大面積の処理が可能かつ処理・設備コストが安価である反面，処理に時間がかかり廃液処理が必要であるため，環境汚染の問題が指摘されている。大気圧低温プラズマによる親水化処理が注目されている最大の理由は，ドライプロセスであるという点である。水溶液などの湿式系を用いないことで洗浄や乾燥などの工程を必要とせず，廃液も出ないため環境への負荷が少ない。このことから，各種産業で接着や塗装の前工程として大気圧低温プラズマの利用が検討されている。

大気圧低温プラズマによる表面親水化の主な原理は活性酸素種による表面洗浄によるものであると言われている。Fig.6-1 にプラズマによる表面洗浄の模式図を示す。プラズマ中で生成された活性酸素種が処理対象物表面の有機汚染物と反応し，有機物は二酸化炭素，水，窒素酸化物などに化学変化することで気化除去される。有機汚染物が除去された処理対象物は，表面の清浄度が改善されたことにより親水化され，表面の塗装性や接着性が向上する。

処理対象物が高分子材料の場合は，洗浄効果に加えて処理対象物そのものの改質効果も加わる場合がある。この場合，Fig.6-2 に示すように，プラズマによって生成された活性酸素種が，処理対象物表面に衝突して高分子材料の分子鎖を切断し，表面の炭素原

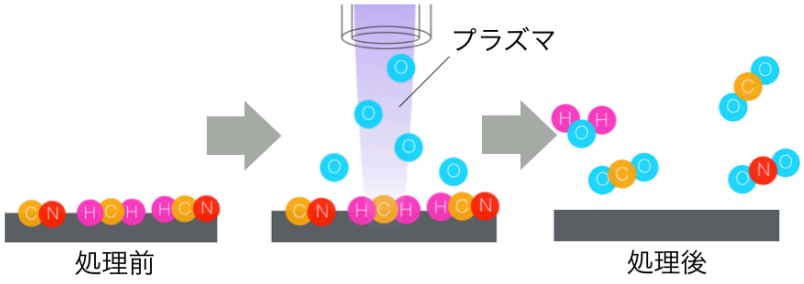


Figure 6-1 プラズマによる表面洗浄の模式図

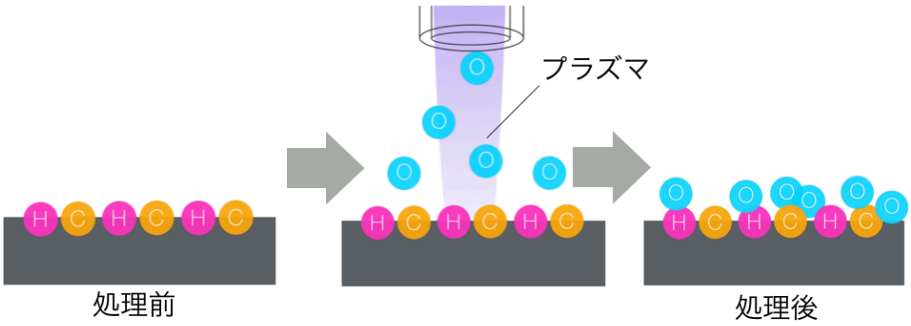


Figure 6-2　プラズマによる官能基付与の模式図

子と反応して新たな官能基を生成する。これらの官能基には，親水性であるカルボキシル基やカルボニル基が含まれることから表面の親水性が向上し，塗料や接着剤との親和性が高まる。

このような原理から Fig.6-3 に示すように，様々な基材が親水化できる。大気圧低温プラズマ装置を実際に工場のラインなどに組込むことを考える場合，当然より高いスループットが望まれる。すでに大気圧低温プラズマを用いた装置がいくつか市場に出回っており，装置選定の際に，スループット向上のために電源の出力電力が注目されがちであるが，これまでの研究でプラズマのガス種によりその処理効率が大きく異なることが明らかになっている[2]。Fig.6-4 にマルチガスプラズマジェットをポリイミドに照射した際の，ガス種の違いに対する表面親水化効果を示す。横軸は搬送速度から求められる，ポリイミド上の任意点における実質的なプラズマ照射時間，縦軸は処理後の純水の接触角を示す。上述したように，プラズマによる親水化効果はプラズマ中で生成される活性酸素種によるものと考えられているため，低気圧プラズマによる処理では，酸素もしくはアルゴンと酸素の混合ガスが一般的に用いられているが，この実験では窒素プラズマで最も高い親水化効果が認められた。これは，プラズマガスを適切に選択することでより，高い親水化効果を得ることができる事を示唆している。このように，大気圧低温プラズマでは未知のパラメータも多く，より高いスループットを実現するためにはあらゆるパラメータを最適に設定する必要がある。

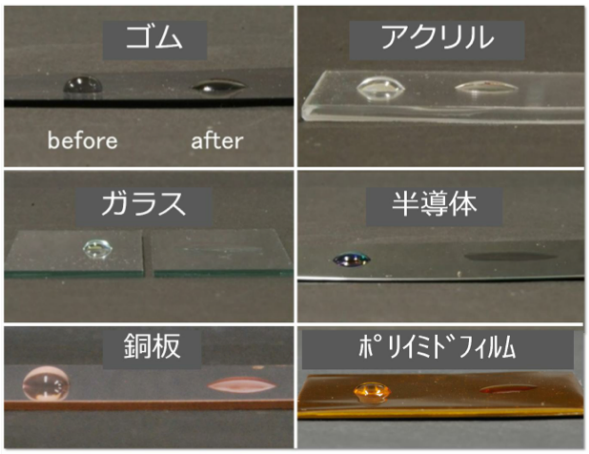


Figure 6-3　プラズマによる様々な基材の親水化

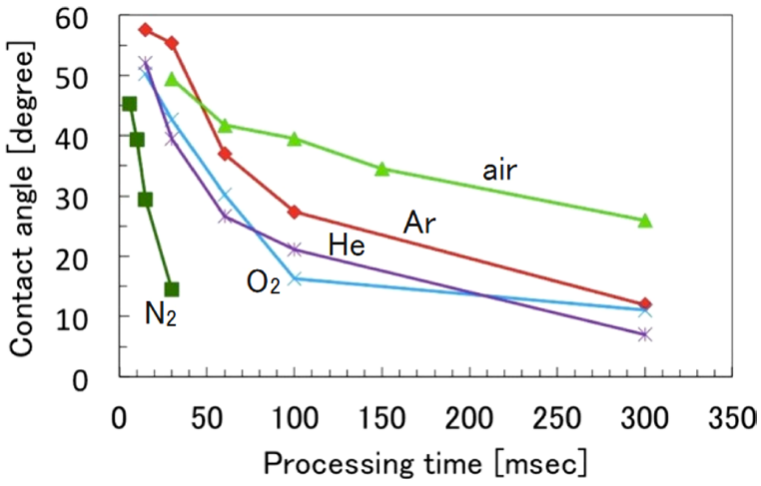


Figure 6-4　ポリイミドフィルム親水化効果のガス種依存性

6.3　親水化処理効果へのプラズマガス温度の影響

第 5 章の実験で水溶液中に生成する活性種量がプラズマガス温度に依存して変化していたことから，処理対象物にある程度耐熱性がある場合はガスを加熱することで処理効率の向上につながる可能性がある。また，低温での処理が必要な場合でも，電源出力を上げた状態でガスを冷却することで，処理効率が改善される可能性もある。そこで本研究では，温度制御プラズマ装置を用いることで，ガス温度が表面親水化効果に与える影響の調査を行った。

6.3.1 親水化効果の評価方法

固体表面の親水性（以下，ぬれ性と表す）は，主に（1）表面の清浄度，（2）化学的性質，(3) 表面粗さ（幾何学的な凹凸構造）によって決定される[3]。固体表面のぬれ性の評価は，固体表面に接触させた水滴の水接触角を測定する方法が用いられるが，目視による接触角の判定は難しい。そこで，最近では自動制御の接触角測定装置を用いて測定が行われる。

接触角を用いたぬれ性の評価は，固体表面に静置した水滴の水接触角を測定し，その大小で評価を行う。固体表面の接触角が小さいほどぬれ性が高く，水などの溶液が表面にぬれやすい表面状態であり，逆に大きいほどぬれ性が低く，水を弾きやすい表面状態である。

接触角の測定方法は，JIS により「JIS R 3257 基板ガラス表面のぬれ性試験方法」として定められている[4]。接触角の測定方法の原理を Fig.6-5 に示す。水平に置いた試験片上に水滴を静置する。水滴の容量が 4 μL 以下の場合には，水滴の形状は球の一部とみなせるので，接触角θと水滴の形状との間に，次式（6.1）のような関係が成り立つ。

$$\theta = 2\tan^{-1}\frac{h}{r} \tag{6.1}$$

ここで，r は水滴の試験片に接している面の半径（mm），h は試験片表面から水滴の頂点までの高さ（mm）である。このr とh を測定し，式(6.1)より接触角を求める。

本実験では接触角の測定に接触角計（PG-X, MATSUBO Co., Tokyo, Japan）を用い，試料表面と水滴の接触角を求め，親水化の程度を評価した。滴下する水滴の体積は 2 μL とした。

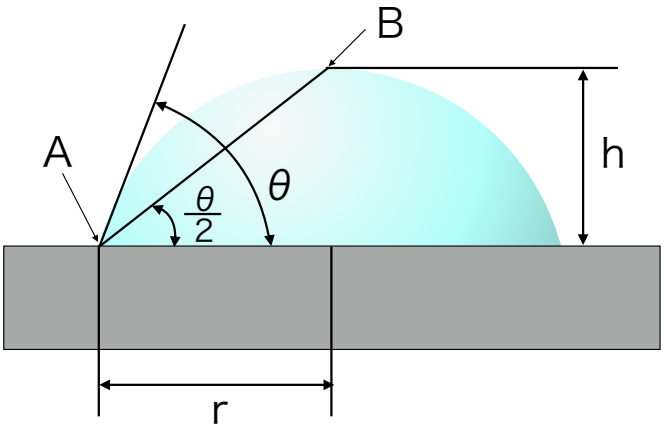


Figure 6-5 接触角測定方法の原理

6.3.2 実験方法

実験系をFig.6-6に示す。プラズマ生成部には3.4で用いたマイクロプラズマジェットを用い，ガス流量を10 slmに調整し，ヘリウムプラズマを生成した。プラズマの噴出口は図に示すように下向きに設置され，発生したプラズマは噴出口から3 mmの距離をもって搬送装置（THK Co. LTD, Tokyo, Japan）上に貼付された試料へと照射される。搬送装置は10, 30, 50 mm/sの速度で試料を搬送する。これまでの研究でプラズマ処理の影響は目視で確認できるプラズマの幅である3 mmよりも広い範囲まで及んでいることが明らかとなっているが，本実験では目視でプラズマが照射されていることが確認できる3 mmの幅を有効処理幅とし，その中心部に純水を滴下したときの接触角を測定した。

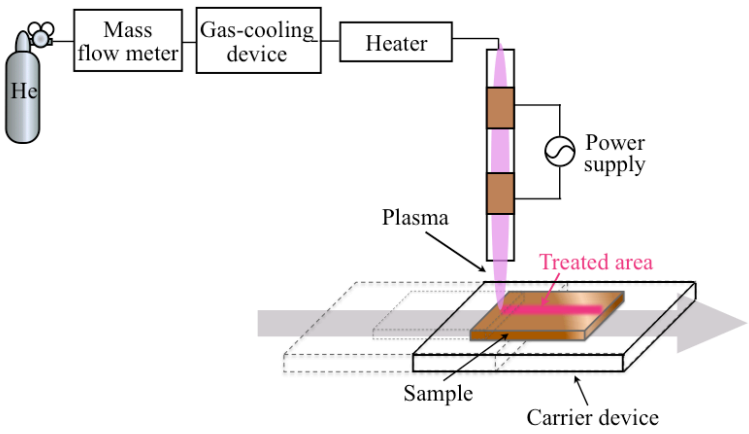


Figure 6-6 親水化実験のセットアップ

6.3.3 銅板親水化効果のプラズマガス温度依存性

通常，金属など無機材料表面は，表面エネルギーが高く，大気中の有機物や不純物が付着しやすい。そこでまず，無機材料である銅に対してガス温度を-47～130 ℃に制御したプラズマを照射し，親水化効果のプラズマガス温度依存性を調べた。銅は電子基板材料や配線材料として広く用いられており，ハンダとの接着性向上などのため親水性の向上が求められている。処理対象物となる銅板は，新日本製鐵株式会社製で，大きさ25 x 50 mmの無酸素銅を用いた。プラズマ処理前の銅板の水接触角は80度であった。

Fig.6-7 にプラズマガス温度とプラズマ処理後の銅板の水接触角の関係を示す。搬送速度

50 mm/s としたとき，プラズマ処理後の接触角は 7～14 度低下し，どの温度領域においても銅板表面は親水化された。また，ガス温度の上昇に伴って親水化効果は向上した。また，搬送速度を遅くすることで親水化効果は向上し，-47 ℃の低温においても搬送速度を 10 mm/sec とすると接触角は 58 度まで低下した。

無機材料の親水化原理は表面の有機物除去によるものであるため，以上の結果からプラズマガス温度の高温化が有機物の除去効率を高めることが明らかになった。この理由としては，殺菌実験の際に考察したガス流速の増加による処理表面への活性酸素種到達数が増加すること，プラズマ中での活性酸素種生成量が増加することに加え，活性酸素種と有機物の反応速度が上昇することなどが考えられる。4.3.4 で考察した通り，プラズマガス温度が上昇するとガス流速が増加するため，寿命を迎える前に遠くまで到達できる粒子数が増加し，処理表面に到達する活性種の流束は増加する。これにより，処理効果が向上したと考えられる。一方，4.3.5 の分光実験においてガス温度が上昇したときに推定される酸素原子生成量が減少したことに加え，本実験では殺菌実験における寒天培地のように処理対象物周辺に水分を保有するものがないため，プラズマ中で生成される活性種量は大きく変化しないことが予想される。ただし，空気中の水分由来の活性種の生成量についてはガス温度の影響を考慮する必要がある。また，5.3 においてプラズマガス温度の上昇に伴い，水溶液との反応で生成する活性酸素種の生成量が増加していたことから，反応速度の上昇も処理効果の向上に寄与している可能性がある。以上をまとめると，ガス温度の上昇による処理表面に到達する活性種の流束の増加と，活性種と銅板表面の有機物の反応速度の上昇が処理効果の向上に寄与していると考えられる。

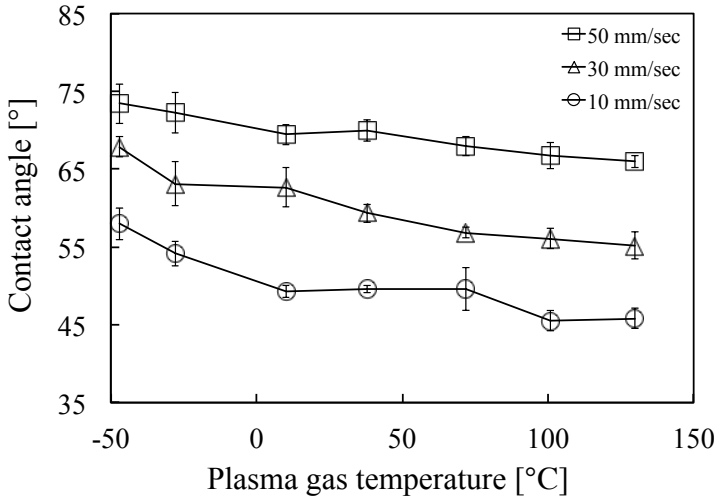


Figure 6-7 銅板におけるプラズマガス温度とプラズマ処理後の水接触角の関係

6.3.4 ポリイミド親水化効果のプラズマガス温度依存性

ポリイミドは 4.2 で述べたようにフレキシブル基板などの材料によく用いられるがその表面は難親水性である。表面洗浄のみでぬれ性が大きく向上する無機材料とは異なり，高分子材料であるポリイミドの場合は表面への官能基付与の効果がぬれ性の向上に大きく影響すると考えられる。そこで，銅板の親水化実験と同様ポリイミドフィルム（TGK 280-18-16-13，DU PONT-TORAY CO., LTD., Tokyo, Japan）に対してもガス温度を-47～130 ℃に制御したプラズマを照射し，親水化効果のプラズマガス温度依存性を調べた。プラズマ処理前のポリイミドフィルムの水接触角は 61 度であった。

Fig.6-8 にプラズマガス温度とプラズマ処理後のポリイミドの水接触角の関係を示す。銅板同様にポリイミドフィルムもプラズマ処理後は接触角が低下し，プラズマガス温度の高温化に伴い親水化効果は向上した。その理由については 6.3.3 における考察と同様である。

これらの結果から，有機物除去，親水性官能基の付与のいずれの原理による親水化処理においてもプラズマガス温度の高温化により処理効率が向上することが明らかになった。

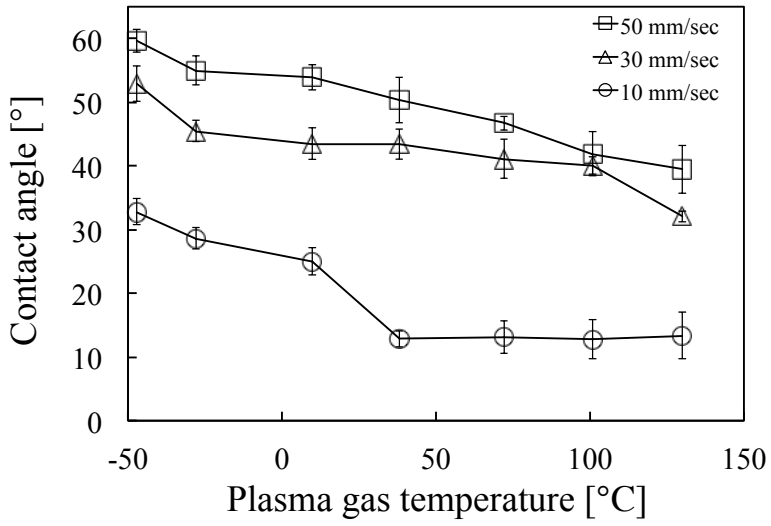


Figure 6-8 ポリイミドフィルムにおけるプラズマガス温度とプラズマ処理後の水接触角の関係

6.4 水素混合プラズマを用いた銅酸化膜の還元

前節でプラズマガス温度の上昇に伴い親水化処理効果が向上したことから，プラズマによる表面処理効果がガス温度により制御できる可能性が示された。本節では大気圧低温プラズマを用いた銅酸化膜の還元処理について記述する。

6.3.3 で銅が基盤や配線材料として広く用いられていることを述べたが，その接着性の改善のためには表面の有機物除去だけでなく酸化膜の除去が必要とされる。銅は大気下において表面に酸化膜を容易に形成してしまうことが知られている。ハンダによる接合を例にとると，Fig.6-9 に示すように酸化膜や有機物の汚れで覆われている金属表面に溶解したハンダを載せた場合，溶解したハンダと金属が直接接することができないため，接合が不完全で強度が不足してしまう。現在はこの金属表面の酸化膜を除去するために，ロジンを主成分としたフラックスという化学物質が主に使用されている。Fig.6-10 にフラックスの働きを示す。室温では半固体であることの多いフラックスは，ハンダごて等からの熱によって柔らかくなり液体となって活性化し，金属とハンダの表面の酸化皮膜を徐々に溶かし除去する。

プリント配線板へのフラックスの塗布する場合，スプレー式，発砲式，浸漬式といった方法がとられる。しかし，発砲式の場合，使用するにつれフラックス内の有機溶剤が蒸発して全体の粘度が変化してしまい，安定した発泡ができなくなるなど，常に均一なフラックス塗布を行うことが課題となっている。また，最近ではフラックス塗布後の洗浄工程が省略されることが多く，フラックスの酸化膜除去能力を強めるため加えられるアミンのハロゲン塩や有機酸などが製品に付着したままとなり，腐食や絶縁抵抗の劣化リークの原因ともなっている[5]。

そのため，ドライプロセスでの代替技術の確立が望まれており，新たな技術の一つとして大気圧低温プラズマの応用が期待されている。これまでに，アルゴンプラズマの発生後に水素を混合する手法や[1]，マルチガスプラズマジェットを用いて水素混合アルゴンプラズマを生成す

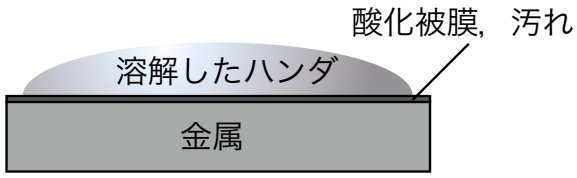


Figure 6-9 酸化した金属表面にハンダ付けした様子

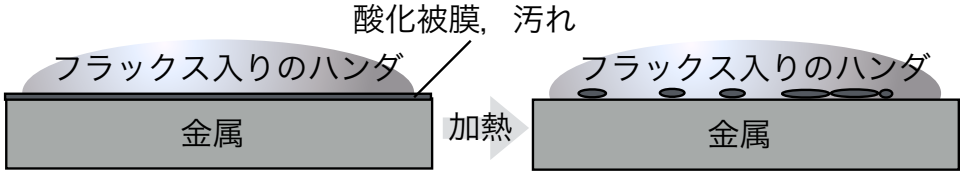


Figure 6-10 フラックスの働き

る手法などが報告されている[6]。後者では 5%の水素を混合したアルゴンプラズマを用い，膜厚 2 μm 程度の自然酸化膜を持つ銅板を走査したところ，Fig.6-11 に示すように，走査速度に応じた幅の酸化膜が還元された。この装置では最大で深さ方向に 93 μm/s の酸化膜還元速度を達成している。しかし，この実験では高出力の RF 電源でプラズマを生成しており，出口付近のプラズマガス温度は 300 ℃を越える場合もある。基盤実装後の銅表面の還元に適用する場合，ガス温度が高すぎる場合周りの樹脂材料等を劣化させてしまうという問題が生じる。

そこで，本研究ではプラズマの生成自体は低温となるように低出力の電源で行い，ガス温度を制御することで処理効果の向上を行った。

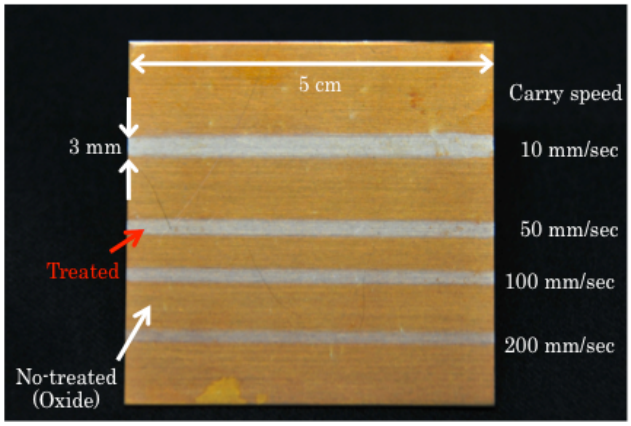


Figure 6-11 水素混合アルゴンプラズマにより自然酸化膜を還元した様子[6]

6.5 酸化膜還元速度へのプラズマガス温度の影響

6.4 で例示したマルチガスプラズマジェットによる銅酸化膜の還元効果は，高速処理のために 27.12 MHz の RF 電源を用いてプラズマを生成しているが，この場合，ガス温度が高温になる他，高周波を用いているためマッチングが取れなくなるようなガスの条件では安定なプラズマを維持することができない。例えば，酸素 100%や窒素 100%といった条件ではプラズマが生成できなくなる。一方，殺菌実験にも用いた電源（PCT-DFMJ02，Plasma Concept Tokyo，Tokyo，Japan）では，5%の水素を混合したアルゴンプラズマの出口から 1 mm の位置のガス温度は 42 ℃であり，また，他のガス条件でも安定してプラズマを生成できる。

そこで本研究では，マルチガスプラズマジェットを用いて低温のプラズマを生成し，3.6.5 で記述した加熱機構を用いることでガス温度を制御し，処理効果への影響を調査した。

6.5.1 実験方法

実験系を Fig.6-12 に示す。マルチガスプラズマジェットを用い，水素を 5%添加したアルゴンガスの流量を 10 slm に調整しプラズマを生成した。プラズマの噴出口は図に示すように下向きに設置され，発生したプラズマは噴出口から 1 mm の距離をもって搬送装置（THK Co. LTD, Tokyo, Japan）上に貼付された銅板へと照射される。搬送装置は 0.1～50 mm/s の速度で試料を搬送する。プラズマガス温度は 3.6.5 の加熱機構を用い，42～237 ℃に制御した。

銅板はあらかじめ 210 ℃のホットプレートにより加熱することで酸化膜を作成した。加熱をしていくと銅板表面の色はその酸化膜の厚みに応じて Fig.6-13 に示すように変化していく。本実験では酸化膜の厚さが 80～100 nm となる黄色の状態になるまで加熱した銅板を用いた。

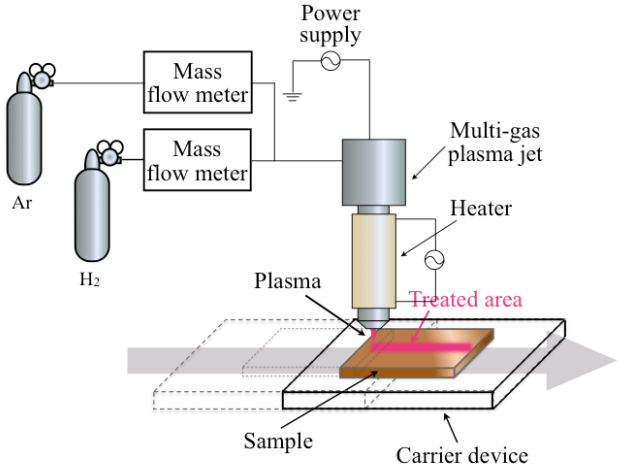


Figure 6-12 酸化膜還元実験のセットアップ

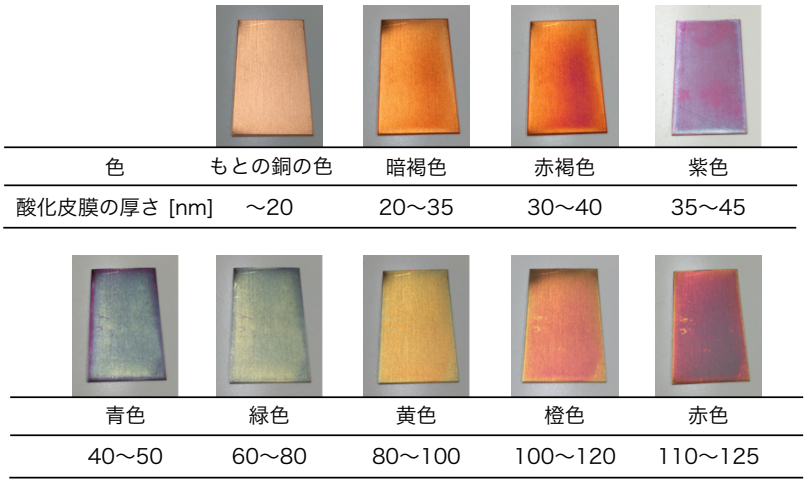


Figure 6-13 銅表面の色と酸化被膜厚みの関係

6.5.2 酸化膜還元効果のプラズマガス温度依存性

まず，搬送速度を変えて未加熱である 42 ℃のプラズマを照射した後の銅板の様子を Fig.6-14 に示す。搬送速度が 0.1 mm/s ではもとの銅の色が見えるまで還元され，搬送速度を速めると処理幅，処理深さはともに減少した。次に 42 ℃のプラズマで処理した銅板と 152 ℃に加熱したプラズマで処理した銅板を並べた様子を Fig.6-15 に示す。152 ℃に加熱したプラズマで処理した銅板の方が明らかに処理効果は高くなり，152 ℃のプラズマでは 0.2 mm/s まで銅板の搬送速度をあげても，もとの銅の色が見えるまで還元されるようになった。これはつまり，処理速度が 42 ℃のプラズマと比較して 2 倍になったことを意味し，ガス温度を高温に制御することで酸化膜還元速度を向上できることが明らかになった。また，プラズマの有効処理幅を 2 mm，処理前の酸化膜の厚みを 80 nm として深さ方向の還元速度を算出すると， Fig.6-16 に示すようにプラズマガス温度の上昇にともない還元速度は指数関数的に上昇し，237 ℃のプラズマでは 42 ℃のプラズマの 5 倍となった。

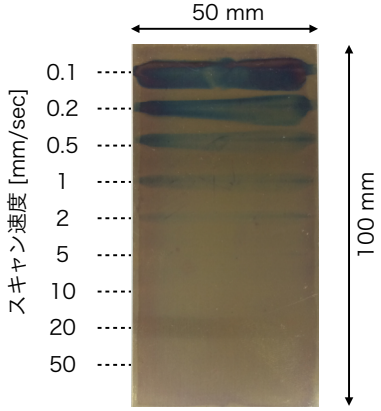


Figure 6-14 42 ℃（未加熱）のプラズマで処理した銅板の様子

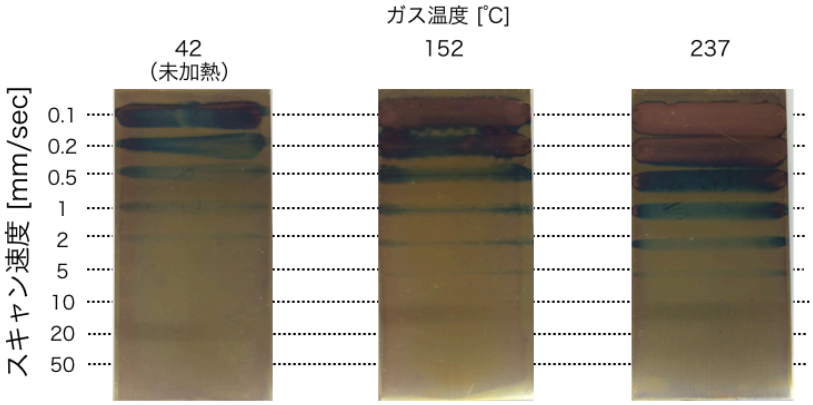


Figure 6-15 プラズマガス温度による還元効果の違い

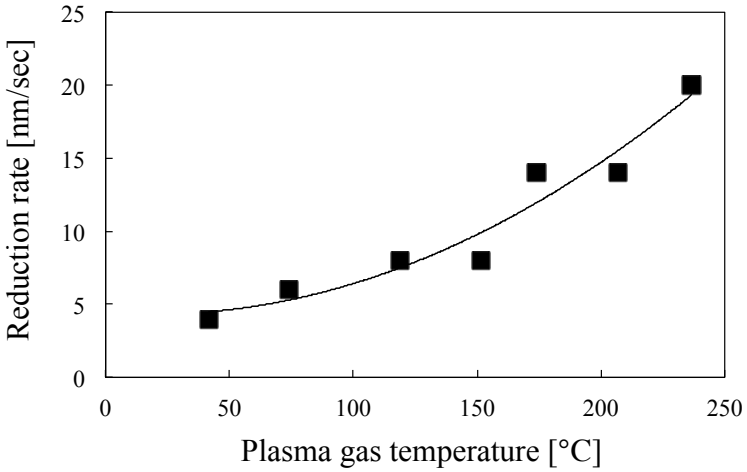


Figure 6-16　プラズマガス温度と還元速度の関係

6.5.3 分光測定による水素ラジカル生成量の推定

次に，ガス温度の上昇により処理速度が向上する理由を明らかにするために，4.3.5 と同様の手法で水素ラジカル生成量の変化を推定した。測定は 3.5.4 と同じ系で行い，分光器には波長範囲 200～1100 nm，スリット幅 25 μm のマルチチャネル分光器（Maya2000 PRO, Ocean Optics Inc., FL, USA）を用いた。

Fig.6-17 に 42 ℃の水素混合アルゴンプラズマの発光スペクトルを示す。多数のアルゴン原子線と H_α, H_β, H_γ の発光線が観測できる。水素ラジカル生成量の推定にあたり，比較的発光強度の強い Ar I 811 nm と H_α の発光強度比を測定した。

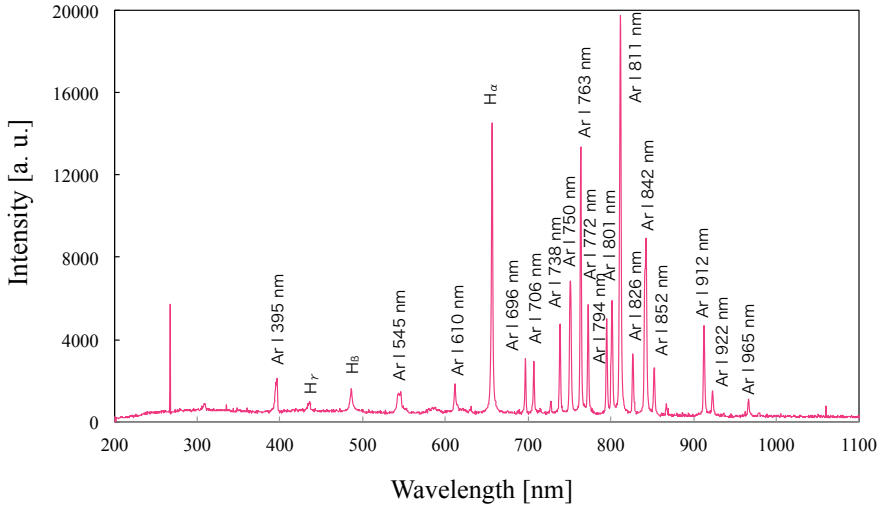


Figure 6-17　水素混合アルゴンプラズマの発光スペクトル

まずアルゴン原子線と H_β の発光強度比による水素ラジカル生成量変化の推定の妥当性を調べるために，水素濃度を0～5%の間で変化させたときの Ar I 811 nm と H_α の発光強度比を測定を行った。その結果，Fig.6-18 に示すように，アルゴンの発光強度が水素濃度の増加に伴い減少し，プラズマが全体的に暗くなっていくのに対し，発光強度比は単調に増加した。Fig.6-19 は過去に行った高出力の電源を用いたマルチガスプラズマジェットの実験において水素濃度を変化させて銅酸化膜還元実験を行った結果であるが[6]，0～5%の間では水素濃度の増加に伴い酸化膜還元速度が単調に増加しており，発光強度比から推定した水素ラジカル生成量の変化と相関が見られた。

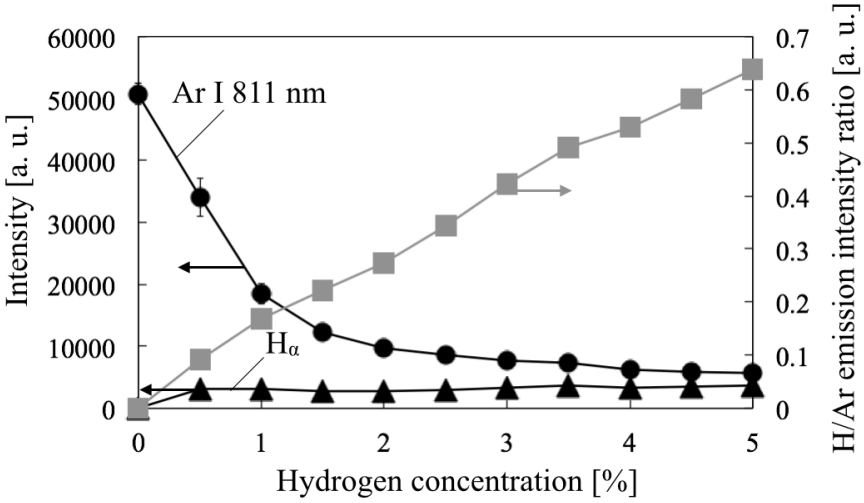


Figure 6-18　混合酸素濃度とH/Ar 発光強度比の関係

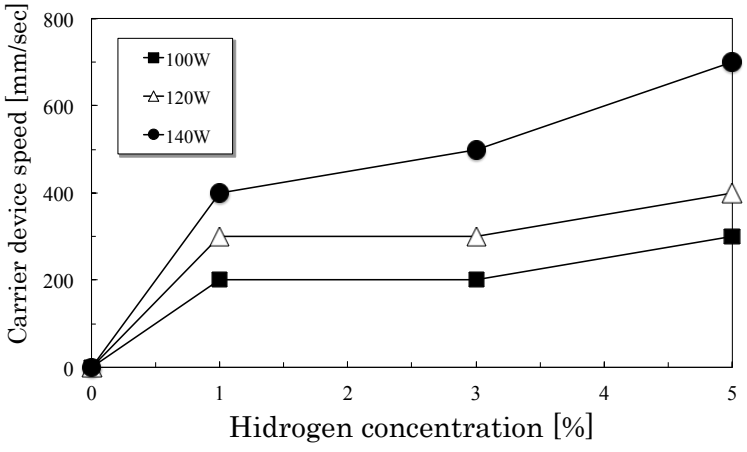


Figure 6-19　混合酸素濃度と還元処理速度の関係[6]

そこで次に，プラズマガス温度を変化させ，発光強度比の測定を行った。その結果，Fig.6-20 に示すように 4.3.5 で行った酸素原子生成量の推定と同様，銅酸化膜還元効果との相関は見られず，むしろ高温側では発光強度比が減少する傾向にあった。ただし，酸化膜還元実験の実験系は，親水化実験と同様に殺菌実験のような寒天培地から蒸発する水分の影響はないため，ガス温度の上昇による処理表面に到達する水素ラジカルの流束の増加と，水素ラジカルと酸化銅の反応速度の上昇が処理効果の向上に寄与していると考えられる。

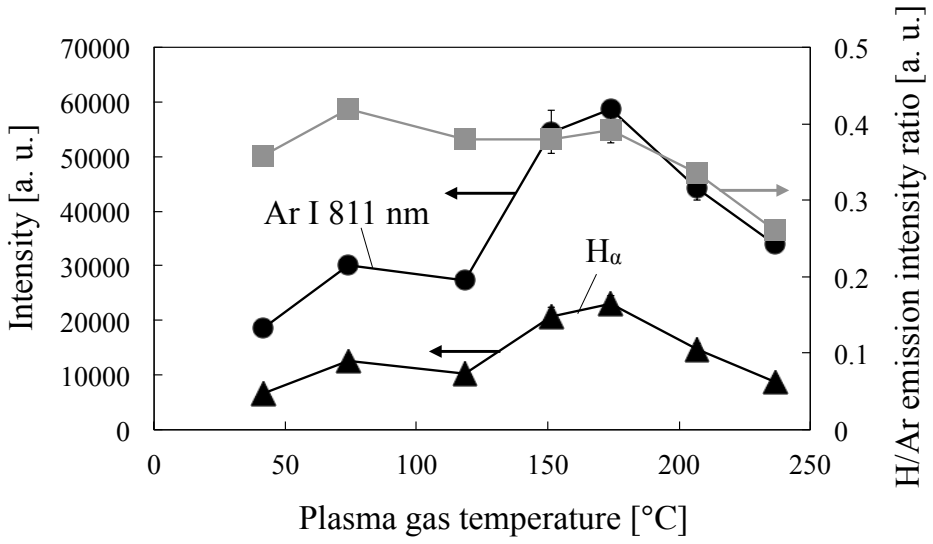


Figure 6-20 プラズマガス温度と H/Ar 発光強度比の関係

6.6 結言

本章では大気圧低温プラズマを用いた表面親水化処理と銅酸化膜還元処理ににおけるプラズマガス温度の影響を調査した。

まず，無機材料である銅に対しガス温度を-47～130 ℃に制御したプラズマを照射したところ，どの温度領域においても銅板表面は親水化され，ガス温度の上昇に伴って親水化効果は向上した。無機材料の親水化原理は表面の有機物除去によるものなので，以上の結果からプラズマガス温度の高温化が有機物の除去効率を高めることが明らかになった。

次に，表面洗浄のみでぬれ性が大きく向上する無機材料とは異なり，表面への官能基付与の効果がぬれ性の向上に大きく影響すると考えられるポリイミドフィルムに銅板の親水化実験と同様ガス温度を-47～130 ℃に制御したプラズマを照射し，親水化効果のプラズマガス温度依存性を調べた。その結果，ポリイミドフィルムの処理においてもプラズマ処理後は接触角が

低下し，プラズマガス温度の高温化に伴い親水化効果は向上した。

以上の結果から，有機物除去，親水性官能基の付与のいずれの原理による親水化処理においても，プラズマガス温度の高温化により処理効率が向上することが明らかになった。この理由として，殺菌実験の際に考察したガス流速の増加による処理表面への活性酸素種到達数が増加すること，プラズマ中での活性酸素種生成量が増加することに加え，活性酸素種と有機物の反応速度が上昇することなどが考えられる。プラズマガス温度が上昇するとガス流速が増加するため，寿命を迎える前に遠くまで到達できる粒子数が増加し，処理表面に到達する活性種の流束は増加するため，処理効果が向上したと考えられる。一方，4.3.5 の分光実験においてガス温度が上昇したときに推定される酸素原子生成量が減少したことに加え，本実験では殺菌実験における寒天培地のように処理対象物周辺に水分を保有するものがないため，プラズマ中で生成される活性種量は大きく変化しないことが予想される。ただし，空気中の水分由来の活性種の生成量についてはガス温度の影響を考慮する必要がある。また，5.3 においてプラズマガス温度の上昇に伴い，水溶液との反応で生成する活性酸素種の生成量が増加していたことから，反応速度の上昇については処理効果の向上に寄与している可能性がある。以上から，ガス温度の上昇による処理表面に到達する活性種の流束の増加と，活性種と銅板表面の有機物の反応速度の上昇が処理効果の向上に寄与していると結論づけた。

次にマルチガスプラズマジェットを用いて低温の水素混合アルゴンプラズマを生成し，加熱機構により温度制御することで，銅酸化膜還元処理におけるプラズマガス温度の影響を調査した。 その結果，ガス温度を高温に制御することで，酸化膜還元速度を向上できることが明らかになり，237 ℃の高温に制御したプラズマの還元処理速度は加熱を行っていない 42 ℃のプラズマの 5 倍となった。この原因について水素とアルゴン原子線の発光強度比から水素ラジカル生成量の推定を行ったが，処理効果との相関が見られなかったことから，プラズマガス温度の高温化にともなうガス流速の向上とプラズマと銅酸化膜の反応速度の上昇が酸化膜還元速度の向上に寄与していると結論付けた。

参考文献

[1] 柴田哲司，山崎圭一，田口典幸，中園佳幸，澤田康志，大面積処理対応シャワー型常圧プラズマ表面改質装置，松下電工技報，Vol.54，No.2，pp.67-71 (2006).

[2] 宮原秀一，柴田萌，大下貴也，高松利寛，沖野晃俊，ダメージフリーマルチガスプラズマジェットによるポリイミドフィルムの親水化処理，化学工学論文集，Vol.39， No.4，pp.372-377 (2013).

[3] 石井淑夫，小石眞純，角田光雄，ぬれ技術ハンドブック，株式会社テクノシステム (2001).

[4] 日本規格協会，JIS ハンドブック 33 ガラス (2007).

[5] 河野英一， 絵とき「マイクロソルダリング」基礎のきそ，日刊工業新聞社 (2006).

[6] 柴田萌，大気圧マルチガスプラズマを用いた表面親水化および酸化膜還元処理，修士論文，東京工業大学，(2012).

第 7 章

結論

7.1 総括

本研究では，放電電力やガス流量とは独立に室温以下の低温から高温までプラズマガス温度を制御できる装置の開発を行い，開発されたプラズマ源により生成されたプラズマの諸特性，および殺菌と表面処理への応用について記述を行った。まず，第 2 章では大気圧プラズマを温度の観点から分類したうえでこれまでに産業および医療分野で応用されている大気圧プラズマ装置ついて詳述し，現在抱えている課題についてまとめた。

第 3 章以降の各章で得られた結果を以下にまとめる。

第 3 章では，室温以下の低温から 100 ℃以上の高温までプラズマのガス温度を所望の値に制御することができる温度制御プラズマ装置の開発を行い，生成されたプラズマの分光特性を調査した。

温度制御プラズマ装置では従来のようにプラズマへの入力電力を変化させることなく，ガスそのものの温度を制御してプラズマのガス温度を制御する。ヘリウムプラズマジェットの温度制御実験では，ガスボンベから供給されたガスをガス冷却器により冷却し，ヒーターにより所望の温度に熱した後，プラズマ化することで，プラズマガス温度を-54 ℃～160 ℃の範囲，±1 ℃の精度で制御することに成功した。温度制御プラズマ装置で生成したプラズマの放電電力はプラズマガス温度の上昇に伴い減少した。

発光分光測定から各種プラズマパラメータの測定を行ったところ，プラズマの発光強度と電子密度はガス温度の上昇に伴い減少し，放電電力の減少と相関が見られた。OH 回転温度は，熱電対で測定したプラズマガス温度と同程度の変化の割合で増加し，その値は熱電対で測定した温度より 6～28 ℃高い値となった。ヘリウム励起温度はガス温度と比較して 900～1500 ℃高温となり，生成されたプラズマが非平衡性の高いプラズマであることが示された。

次に，マイクロプラズマジェットを用いての実験で温度制御プラズマ装置によりガス温度の制御が可能であることが示されたため，他種のプラズマ生成部であるマルチガス DBD プラズマジ

ェットとマルチガスプラズマジェットを用いて温度制御実験を行った。

誘電体バリヤ放電でありながら様々ガスをプラズマ化できるマルチガス DBD においては，マイクロプラズマジェットと同様，いずれの温度に制御された場合でもガス温度と比較してヘリウム励起温度が 2000 ℃以上高く，生成されたプラズマの非平衡さが示された。この結果から，マルチガス DBD プラズマジェットにおいても，プラズマの反応性を保ったままガス温度の制御が可能であることが確認され，他種のプラズマ源であっても温度制御プラズマ装置の適用が可能であることが示された。

マルチガスプラズマジェットは筐体が金属であるため，マイクロプラズマジェットやマルチガス DBD プラズマジェットと同様の温度制御方法ではガス温度の制御が困難であったが，低温制御したい場合はプラズマ源にガス冷却機構を設けることで，0 ℃までの低温を実現した。また，高温制御したい場合は，プラズマ源に加熱機構を設け，入力電力を制御することでアルゴンと水素の混合プラズマを 42～273 ℃の範囲で制御することに成功した。

第 4 章では，大気圧低温プラズマ殺菌の概要について記述したのち，第 3 章で開発した温度制御プラズマ装置を用いることで，プラズマのガス温度が殺菌効果に与える影響を調査し，歯科分野において口腔内殺菌に応用することを視野に入れ，口腔内細菌の殺菌実験を行った。

酸素混合ヘリウムプラズマジェットを用い，プラズマガス温度が *E. coli* の殺菌効果に与える影響を調査した結果，プラズマガス温度が室温から零下の低温のプラズマにおいても *E. coli* に対して殺菌効果が認められること，高温に制御したプラズマのほうが同じ照射時間で広い範囲が殺菌され，単位面積あたりの生存菌数が減少することを明らかにした。これらの結果から，入力電力を増加させずとも，プラズマガス温度が高温の場合，殺菌効果が高くなることが示された。

このプラズマガス温度の増加による殺菌効果の向上は，熱，ガス流速，活性種の生成量の影響が考えられるが，熱の影響は見られず，ガス流速を増加させた場合は殺菌効果が向上した。この理由は処理面に到達する活性種の流束が増加することに起因すると考えられる。活性種は化学的に不安定であるため寿命があり，生成した直後から時間とともに周囲の粒子と反応して数が減少していく。そのため，初期に生成する活性種量が同じであってもガス流速が速いと寿命を迎える前に遠くまで到達できる粒子数が増加し，処理表面に到達する活性種の流束は増加する。これにより，殺菌範囲が拡大したと考えられる。活性種の生成量についてはヘリウム原子線と酸素原子線の発光強度比から気相における活性種の生成量の推定を行っ

たが，殺菌実験において高温に制御したときに殺菌範囲が大きくなるという結果との相関は見られなかった。このことから，プラズマガス温度の上昇による殺菌範囲の拡大および処理効果の向上には初期に生成する活性種量の影響は少ないと考えられる。

歯科応用を視野に入れ，齲蝕の原因菌である *S. mutans* を殺菌対象に，温度制御プラズマ装置によりガス温度を制御したマルチガスプラズマジェットの殺菌能を評価した。その結果，プラズマ照射後の寒天培地上の単位面積あたりの生存菌数の減少率が最も高かった二酸化炭素プラズマが *S. mutans* 殺菌において有効なガス種であることが明らかになった。そのため，同じ条件下でマルチガスプラズマジェットを低温制御し，殺菌効果を調査したところ，表面が氷結する温度のプラズマを除いて，プラズマ照射後の *S. mutans* の生存曲線が一致する結果となった。これらの結果から，冷却機構を用いてマルチガスプラズマジェットを低温に制御した場合効率を落とすことなく *S. mutans* を殺菌できることが明らかになった。

そこで正常細胞であるマウス胎仔線維芽細胞の NIH3T3-3-4 細胞に対して二酸化炭素プラズマを照射し，照射後の生存率を調査することで，生体に与える損傷の評価を行った。その結果，40, 60 ℃のプラズマでは 30 秒以上プラズマを照射すると生存率が 20%以下に減少したのに対し，20 ℃以下に制御したプラズマでは 60 秒間プラズマを照射しても 70%以上の生存率が保たれたことから，温度制御プラズマ装置により低温制御することで細胞への損傷を防ぐという観点でも一定の効果があることが示された。これまでにヒトの子宮頸がん由来のがん細胞である HeLa 細胞においてもガス温度の低温化により生存率が保たれることが確認されていることから，ヒト細胞マウス細胞を問わずガス温度の制御により生体への損傷を低減できる可能性が示された。

第 5 章では，高効率殺菌に向けた水溶液中の活性種の制御のために，プラズマガス温度を変化させたときの水溶液中に生成する活性種生成量の変化を調査した。また，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで外気を遮断し，生成する活性種を調査した。

まず，プラズマガス温度が水溶液中に生成する活性種生成量に与える影響を調べるために，温度制御プラズマ装置を用いてプラズマガス温度を 10～80 ℃に変化させ，各種活性種の生成量の変化を測定した。その結果，OH·と $^1O_2$ の生成量がプラズマガス温度の上昇にともない増加した。OH·と $^1O_2$ はプラズマによる殺菌効果に大きく寄与しているため，プラズマガス温度を高温に制御することで殺菌効率を向上できる可能性が示唆された。

これらの活性種の生成量が増加する要因として，ガス流速の増加，初期的な活性種の生成

量の増加，水温の上昇について検討を行ったが，いずれの影響も認められなかったため，高温で分解が促進する O_3 以外の活性種は反応速度の上昇に起因して生成量が増加すると結論づけた。

次に，雰囲気ガスによる影響を排除することで水溶液中に生成する活性種をより厳密に制御するために，プラズマの照射口を水溶液中に配置することで空気の影響を除外し，生成する活性種を調査した。その結果，従来研究のように空気が介在する条件でプラズマを照射した場合と，本研究における空気を遮断した条件下では生成する活性酸素種の種類や量が大きく異なることが明らかとなった。また，$^1O_2$とO_3についてはその生成に空気中の酸素が大きく関与しているのに対し，OH·については水溶液中の水分が関与している可能性が高いことが示唆された。

そこで次に，これらの活性種の生成量の変化が殺菌効果に与える影響について調査を行った。まず，ガス温度を変化させて殺菌実験を行ったところ，15 秒間のプラズマ照射ではプラズマガス温度が高温であるほど生存菌数が減少，すなわち高い殺菌効果を示し，80 ℃のプラズマでは初期菌数から検出限界である 2 桁まで生存菌数が減少した。照射時間を 40 秒間に伸ばすと低温における殺菌効果も向上し，60 ℃のプラズマにおいても検出限界まで生存菌数の減少が確認された。20 ℃のプラズマにおいても照射時間を伸ばしていくことで *E. coli* の生存菌数は減少し，180 秒間で検出限界まで達した。プラズマを生成せずに 80 ℃に熱したガスのみを吹き付けても生存菌数は全く減少しなかったことから，熱のみにより殺菌されたとは考えられないため，酸素混合ヘリウムプラズマジェットにおけるプラズマガス温度による殺菌効果の向上には活性種の生成量の増加が関与しており，中でも生成量に大きな変化のあった $^1O_2$ による作用が支配的である可能性が示唆された。次に，空気を遮断した条件下での殺菌方法としてプラズマバブリング法を提案し，*E. coli* の殺菌実験を行った結果，従来の空気介在条件下での殺菌実験では *E. coli* に対して二酸化炭素のプラズマが最も高い殺菌効果を示し，その二酸化炭素プラズマは最も多くの $^1O_2$ を生成していたのに対し，プラズマバブリング法では最も多くの $^1O_2$ を生成した酸素プラズマの殺菌効果が最も高かったことから，マルチガスプラズマジェットによる殺菌効果は $^1O_2$ による作用が支配的であるという仮説を裏付ける結果が得られた。また，プラズマバブリング法では 200 mL という多量の水であっても十分に殺菌されることが明らかとなった。このように，プラズマバブリング法は活性種の制御法としての活用に加えて多量の水を処理する手段としてもその有効性が示された。

そこでプラズマバブリング法の活用先として UFB の生成技術に注目し，プラズマによる UFB 水の作成を行った。プラズマにより生成した UFB 水を用い殺菌実験を行ったところ，酸素，空

気，二酸化炭素のプラズマで生成した UFB 水で殺菌効果が認められ，殺菌効果の持続時間と水溶液中の O_3 量の間に相関がみられたことから，プラズマで生成した UFB 水における殺菌効果には O_3 が寄与していると結論づけた。プラズマを利用して生成した UFB 水は，はじめ高い殺菌効果を持ちながらも時間とともに殺菌効果がなくなり通常の水に戻ることから，環境負荷の低い殺菌剤としての利用が期待できる。また，殺菌効果に関しては UFB の有無に依存しないため，プラズマバブリング法は細菌により汚染した液体を直接処理するような用途だけでなく，バブリング後の水を二次利用して洗浄を行うような応用への展開も期待される。今回得られた結果では，酸素プラズマでバブリングした後の水を二次利用する場合は液中での寿命が長い O_3 が殺菌効果に支配的であることが示唆されたが，これはオゾナイザーにより直接オゾンを液中に導入した場合と明確な区別はできない。一方，二酸化炭素プラズマや空気プラズマの場合は，別の活性種が殺菌に寄与している可能性があり，今後，二酸化炭素や空気のプラズマで処理した水の殺菌メカニズムを調査する必要がある。

第 6 章では，大気圧低温プラズマを用いた表面親水化処理と銅酸化膜還元処理ににおけるプラズマガス温度の影響を調査した。

まず，無機材料である銅に対しガス温度を−47～130 ℃に制御したプラズマを照射したところ，どの温度領域においても銅板表面は親水化され，ガス温度の上昇に伴って親水化効果は向上した。無機材料の親水化原理は表面の有機物除去によるものなので，以上の結果からプラズマガス温度の高温化が有機物の除去効率を高めることが明らかになった。

次に，表面洗浄のみでぬれ性が大きく向上する無機材料とは異なり，表面への官能基付与の効果がぬれ性の向上に大きく影響すると考えられるポリイミドフィルムに銅板の親水化実験と同様ガス温度を−47～130 ℃に制御したプラズマを照射し，親水化効果のプラズマガス温度依存性を調べた。その結果，ポリイミドフィルムの処理においてもプラズマ処理後は接触角が低下し，プラズマガス温度の高温化に伴い親水化効果は向上した。

以上の結果から，有機物除去，親水性官能基の付与のいずれの原理による親水化処理においても，プラズマガス温度の高温化により処理効率が向上することが明らかになった。この理由として，殺菌実験の際に考察したガス流速の増加による処理表面への活性酸素種到達数が増加すること，プラズマ中での活性酸素種生成量が増加することに加え，活性酸素種と有機物の反応速度が上昇することなどが考えられる。プラズマガス温度が上昇するとガス流速が増加するため，寿命を迎える前に遠くまで到達できる粒子数が増加し，処理表面に到達する活性種の流束は増加するため，処理効果が向上したと考えられる。一方，4.3.5 の分光実験

においてガス温度が上昇したときに推定される酸素原子生成量が減少したことに加え，本実験では殺菌実験における寒天培地のように処理対象物周辺に水分を保有するものがないため，プラズマ中で生成される活性種量は大きく変化しないことが予想される。ただし，空気中の水分由来の活性種の生成量についてはガス温度の影響を考慮する必要がある。また，5.3 においてプラズマガス温度の上昇に伴い，水溶液との反応で生成する活性酸素種の生成量が増加していたことから，反応速度の上昇については処理効果の向上に寄与している可能性がある。以上から，ガス温度の上昇による処理表面に到達する活性種の流束の増加と，活性種と銅板表面の有機物の反応速度の上昇が処理効果の向上に寄与していると結論づけた。

次にマルチガスプラズマジェットを用いて低温の水素混合アルゴンプラズマを生成し，加熱機構により温度制御することで，銅酸化膜還元処理におけるプラズマガス温度の影響を調査した。 その結果，ガス温度を高温に制御することで，酸化膜還元速度を向上できることが明らかになり，237 ℃の高温に制御したプラズマの還元処理速度は加熱を行っていない 42 ℃のプラズマの 5 倍となった。この原因について水素とアルゴン原子線の発光強度比から水素ラジカル生成量の推定を行ったが，処理効果との相関が見られなかったことから，プラズマガス温度の高温化にともなうガス流速の向上とプラズマと銅酸化膜の反応速度の上昇が酸化膜還元速度の向上に寄与していると結論付けた。

以上が本研究により得られた結果である。

従来のプラズマを用いたプロセスで熱に弱い対象物を処理したい場合，処理対象物の温度上昇を防ぐために，プラズマへの入力電力を抑制するだけでなく，処理対象物そのものの冷却を行う場合もあったが，実用化は現実的ではなかった。さらに，温度の変化には入力電力の変化が伴っていたため，ガス温度のみが純粋に処理効果に与える影響は調べられていなかった。本研究で開発した温度制御プラズマ装置は，プラズマへの入力電力を変化させずにガス温度を制御できる新しい装置であり，実験で得られたプラズマによる殺菌効果のガス温度依存性は，これまでの装置では確認できなかった新たな知見である。

7.2 今後の展望

大気圧低温プラズマの産業および医療分野での利用は年々拡大しており，応用先に応じて多様なプラズマ装置が開発されている。本研究で開発した温度制御技術は，原理的にガス流でプラズマを吹き出す形式の装置には全て応用できるが，マルチガスプラズマジェットのように

筐体が金属の場合，そのまま適用することができない。実際の装置として実用化するためにはプラズマ発生部を含めたすべてのガス経路の断熱など熱設計を十分に行う必要がある。また，本研究ではガス冷却のために液体窒素を用いているが，過度に冷却する必要のない場合はペルチェ素子による電気的な冷却などで十分低温を実現でき，装置全体を小型化できる可能性もある。

本研究で得られた成果の利用がもっとも期待されるのは医療分野である。低融点材料や生体を扱うというその特性上，特に精密な温度制御が求められる。2.6.4 で紹介したマイクロ波アルゴンプラズマ発生装置はプラズマ発生部から処理部までの距離を十分離すことで安全性を保っているが，時間とともに減数する活性種を輸送して利用している以上，距離によって熱の影響を緩和するのは好ましくない。しかし，このような方法をとっている装置に対し本研究における温度制御方法を適用することで，より効率の良い活性種の輸送を行うことができる可能性がある。また，温度の制御を行うこと自体が活性種を制御する有効な手段となりうることが明らかとなったため，第 5 章で述べた雰囲気ガスの遮断による液中活性種の制御法とあわせて，処理効果の改善のみならず，プラズマと処理対象の相互作用解明の一助となることも期待される。

謝辞

本研究は，東京工業大学大学院総合理工学研究科創造エネルギー専攻沖野研究室で行われたものです。多くの方々のご指導，ご協力により，博士後期課程における研究を遂行することができました。末尾になりましたが，皆様に厚く御礼を申し上げます。

まず，4 年間にわたり本研究をご指導いただいた同研究科准教授 沖野晃俊先生に心より感謝申し上げます。東工大に入学する以前日々物足りなさを感じていた私にとって，沖野研究室に来てからの日々は常に刺激的なものでした。国内外様々な都市への出張や他大学・企業との共同研究，ベンチャー企業の手伝いなど様々な経験をさせていただきました。また，ほぼ 365 日 24 時間体制で実験，執筆，発表をご指導いただき本当に感謝しています。この 4 年間で多くのことを学ぶことができたと感じる反面，一歩別の分野に足を踏み入れれば一瞬で無知な人間にもなりうるということも実感できました。今後新しい分野で活躍するためには少しでも多くのことを学び，吸収していかなくてはならないと感じています。沖野研究室ではこれから学び続けていくための土台を固めることができたのだと思っています。ここで満足して足を止めることなく，これからも日々精進いたします。本当にありがとうございました。

本論文を作成するにあたり，細胞関連実験の研究をご指導頂き，また審査教員として数多くの貴重なご助言をくださいました同専攻准教授 松本義久先生に心より感謝申し上げます。修士の頃は何度も実験室を使わせていただき，また，細胞を用いた実験に関してご指導いただきました。ここに深く感謝いたします。

学位審査にあたり，同専攻教授 堀田栄喜先生，同専攻准教授 赤塚洋先生，同専攻連携教授 藤井隆先生には審査員を御担当頂き，たくさんのご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

歯科関連の実験に関してご指導いただきました昭和大学歯学部歯周病学講座教授 山本松男先生，同大学歯学部歯周病学講座教授 滝口尚助先生，同大学歯学部歯周病学講座 山田純輝氏に心より感謝申し上げます。歯科応用を視野に入れ，様々な実験プロトコルをご提案いただきました。またミュータンス菌を提供していたき，培養方法に関して助言していただきました。ここに深く感謝いたします。

東京工業大学大学院生命理工学研究科生物プロセス専攻特任准教授 岩澤篤郎先生に心より感謝申し上げます。細菌の実験においてご助力いただきました。はじめてお会いしたのは医歯工学連携シンポジウムのときでしたが，当時は研究室ぐるみでここまでの付き合いになるとは予想していませんでした。ここに深く感謝いたします。

ESR 測定においてご指導いただいた同研究科特任講師 松村有里子先生に心より感謝申し上げます。急な実験をお願いしてしまいご迷惑をおかけしたこともありますが，あたたかくご指

導いただき感謝しています。

同研究科特任助教，株式会社プラズマコンセプト東京代表取締役社長 宮原秀一先生に心より感謝申し上げます。宮原さんは締めるところは締めてくださるので，だれることなく 4 年間研究を続けることができました。ベンチャー企業の手伝いをしていたこともあり，宮原さんがいかに多量の仕事を颯爽とこなしているかが身にしみてわかり，自分はまだまだだなと感じています。将来を見据えて様々なアドバイスをしていただいたので，それを活かすためにもこれからより一層努力していきたいと思います。

沖野研究室元秘書の井筒優子さんに深く感謝いたします。学生と同室なので数々の聞くに堪えない話を聞いてしまわれたかと思いますが，いつも笑顔で対応してくださった井筒さんには申し訳ないという思いと感謝の気持ちでいっぱいです。

沖野研究室秘書の大関杏子さんに深く感謝いたします。出張申請の手続きなどで大変お世話になりました。煩雑な書類の記入をいつもありがとうございます。

沖野研究室秘書の河合富美さんに深く感謝いたします。プラズマ分光分析研究会にはあまり関わりがなかったのでご一緒する機会は少なかったですが，来客時の対応などではお世話になりました。

沖野研究室修了生の佐々木良太博士に深く感謝いたします。大学院に入学したてで右も左もわからないときに実験に関するご指導とご助言をいただき，ありがとうございました。

沖野研究室修了生の岩井貴弘博士(現在，警察庁科学警察研究所所属)に心から感謝申し上げます。岩井さんの思慮深さには刺激を受けることが多く，意見を求めた際には自分が無意識に思考を妥協していることに気付かされたことが何度かあった気がします。私生活はだらしない部分も多かったですが，研究に関して妥協を許さない姿勢はこれからも見習っていきたいと思います。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の鏑木結貴博士(現在，株式会社クニエ所属)に深く感謝いたします。研究室と MOT，科学者維新塾など複数の活動を両立されている姿は印象的でした。今だからわかりますが複数の活動を並行して行うことは非常に困難であったと思います。それでも研究室の事務的な作業を滞りなく遂行していただきありがとうございました。

沖野研究室修了生の高松利寛博士(現在，神戸大学所属)に深く感謝いたします。入学してからずっと直属の先輩であるということもあり，実験，執筆，発表等様々な面でご助力をいただきました。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の柴田萌女史(現在，パナソニック株式会社所属)に深く感謝いたします。論文作成の際には英語を添削していただき，本当にありがとうございました。プレゼンテーションは日本語よりもむしろ英語の方が流暢で刺激を受けた覚えがあります。3 年たっても追いつけた気がしませんが，これからも努力を続けたいと思います。

沖野研究室修了生の根岸祐多氏(現在，株式会社ブリジストン所属)に深く感謝いたします。何度か愛車のインプレッサに乗せていただいたのはいい思い出です。話を聞いているようで聞いていないそのふわふわしたキャラクターが魅力的でした。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の鈴木雄太氏(現在，横河電気株式会社所属)に深く感謝いたします。同期で席が隣だったということもあり，研究のことに限らず色々な話をしました。研究テーマが違うのに実験を手伝っていただいたこともありました。声は通らないけど，意見はしっかりしていて，ストイックな研究姿勢に日々刺激を受けていました。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の高妻智一氏(現在，株式会社サイバーエージェント所属)に深く感謝いたします。はじめは真面目かと思っていたけど，長く付き合っていくうちに芯はちゃらちゃらしていることに気づきました。いい意味で。閉ざされた研究室生活で程よく外気に触れることができたのは高妻くんのおかげだと思います。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の鍋野幸大氏に深く感謝いたします。理系らしからぬ幅広い分野での人脈と巧みな話術に戸惑うことも多かったですが，研究室に残していった数々の名言の中には卒業して 2 年経った今でも使われているものもあり，我々の記憶に刻まれています。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の奥村健祐氏(現在，株式会社アドバンテスト所属)に深く感謝いたします。研究だけでなく，富士山登頂やマラソンなど休日もいろいろつきあってもらいました。研究には黙々と取り組んでいましたが，時折見せる毒のあるシュールな笑いのセンスにより一部のストレスは発散されました。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の野村亮仁氏(現在，千代田化工建設株式会社所属)に深く感謝いたします。サッカーの話がわかる数少ない人間の一人で，何度か観戦にもつきあってもらいました。自分の意見をはっきりと言うので，研究室内で衝突も何度かありましたが，問題を顕在化させるという点ではよかったのかもしれません。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の尾崎健氏(現在，株式会社ワークスアプリケーションズ所属)に深く感謝いたします。同期のメンバーよりも遊んだ時間が長かった気がします。癖のある人間が多い代でしたが，芯の部分では最も常識的で冷静な判断力を持っていたと思います。何度も自宅の猫の世話をしていただきありがとうございました。

沖野研究室修了生の上原広大氏(現在，沖縄電力株式会社)に深く感謝いたします。直属の後輩ということもあり，1年目は数々の実験を手伝っていただきました。修士2年になってからは後輩から尊敬されるような頼もしい存在になってくれて嬉しいです。陰でいろいろとお願いをして負担をかけたこともあったかもしれませんが，それを引きうけてくれたおかげで本当に助かりました。ありがとうございました。

沖野研究室修了生の川手彬嗣氏(現在，川崎重工株式会社所属)に深く感謝いたします。川手くんには何度も偉そうに説教してしまったこともあったけど，最後まで研究をやり遂げてくれて感謝しています。道具の管理や実験データの整理，スライド作成などすべての作業が丁寧でそれを扱う第三者としては非常に助かりました。ありがとうございました。

沖野研究室博士課程 1 年の掛川賢氏に深く感謝いたします。修士論文執筆時の尋常ならざるストイックさには刺激を受け，研究室に来たばかりの頃の新鮮な気持ちを思い出すことができたと同時に，もう一度気を引き締め直し日々の研究に取り組もうという気持ちになることができ

ました。ありがとうございました。

沖野研究室修士 2 年の石原由紀子女史に深く感謝いたします。日々淡々と実験とデスクワークをこなし，締め切りに間に合わせる要領のよさは見習いたいと思っています。プレゼンのスライドが綺麗で発表も安定感があり，安心して見ていることができました。男ばかりの研究室で大変なこともあったと思いますが，あまりフォローできず反省しています。

沖野研究室修士 2 年の宇都宮嘉孝氏に深く感謝いたします。普段の柔らかい人柄と細やかな気遣いには心を癒されました。一方，お酒を飲むとアグレッシブになり，違った一面を見ることができるのも面白かったです。学会ラッシュで追い込まれていた時期もありましたが，最後までやり遂げた姿を見て自分も頑張らねばと思いました。ありがとうございました。

沖野研究室修士 2 年の渡辺洋輔氏に深く感謝いたします。ドイツに行った際にレンタカーでアウトバーンを時速 200 km で疾走したのはいい思い出です。実験に対して非常に熱心で，積極的に取り組む姿勢には刺激を受けました。心無い言葉で傷つけてしまったこともあり，反省していますが，数々の実験をこなし最後まで助けになってくれて本当に感謝しています。ありがとうございました。

沖野研究室修士 2 年の佐々木洋太氏に深く感謝いたします。この 2 年間で数々のコースを 2 人で走りぬきました。飛騨高山の 72 km を完走できたのはその練習の成果であったと思います。ベンチャー企業の手伝いでは，同じサンプルを延々と処理し続ける苦行に付き合ってくれたことで大変助かりました。ありがとうございました。

沖野研究室修士 1 年の川野浩明氏に深く感謝いたします。日付をまたぐような長時間の実験を何度も手伝っていただき，本当に感謝しています。実験だけでなく，マラソン，猫の世話など休日関係なく様々な部分で助けられました。七輪で焼いたお餅の味は忘れません。ありがとうございました。

沖野研究室修士 1 年の相田真里女史に深く感謝いたします。入学したての頃は掛川君の指導のもと連日夜遅くまで残っている姿が印象的でした。博士課程に進学されるとのことですが，その研究に対する積極性を保ち続けることができれば，よき研究者になるものと確信しています。ありがとうございました。

沖野研究室修士 1 年の井上裕貴氏に深く感謝いたします。初めて沖野研に来たときの声が大きく覇気あふれる様子は今でも鮮烈に印象に残っています。入学後も積極的に実験に取り組み，毎日の活動的な様子を横の席で見ていて元気をもらいました。また，様々ないたずらを一身に受けてくれてありがとうございました。

沖野研究室修士 1 年の小林智裕氏に深く感謝いたします。真面目といいかげんの間でゆらゆらしていてつかみどころが無い印象でしたが，結局は真面目なのかなと最近は思っています。同じ医療応用班でしたが，小林君の実験は渡辺君に任せきりであまり関わることができずすいませんでした。

沖野研究室修士 1 年の鎗柄直人氏に深く感謝いたします。修士の途中から大学を移籍してきたその行動力には感銘を受けました。今一度自分のチャレンジ精神を見直す機会となりまし

た。ありがとうございました。

文末となりましたが，自由な学生生活を送らせてくれた，父，母，姉に深く感謝いたします。高校卒業後すぐに家を出て，大学院受験も博士課程進学も何の相談もせずに勝手に決めてきましたが，そんな私に文句を言うこともなく，常に応援し続けてくれたことは本当に感謝しています。

最後に，私の研究生活を支えてくださいましたすべての方々に，厚くお礼申し上げます。どうもありがとうございました。

大下　貴也

本研究に関する業績

学術論文，書籍

第一著者

1. Takaya Oshita, Hiroaki Kawano, Toshihiro Takamatsu, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Temperature Controllable Atmospheric Plasma Jet, IEEE Transaction on Plasma sciences, 43, 1987 (2015).
2. Takaya Oshita, Hiroaki Kawano, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Influence of plasma gas temperature on sterilization effect, Plasma Sources Science and Technology. (under review)
3. Takaya Oshita, Hiroaki Kawano, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Plasma gas temperature dependence of sterilizing effect and active-species generation, IEEE Transaction on Plasma sciences. (in preparation)
4. Takaya Oshita, Hiroaki Kawano, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Effect of plasma gas temperature on copper oxide reduction, Plasma Sources Science and Technology. (in preparation)
5. 大下貴也，川野浩明，小林智裕，宮原秀一，沖野晃俊，“大気圧プラズマによる繊維の改質”，高機能性繊維の最前線～医療，介護，ヘルスケアへの応用～，シーエムシー出版 (2014).

共著

1. Toshihiro Takamatsu, Akitsugu Kawate, Kodai Uehara, Takaya Oshita, Hidekazu Miyahara, Danil Dobrynin, Gregory Fridman, Alexander Fridman and Akitoshi Okino, Bacterial Inactivation in Liquids using Multi-gas Plasmas, Plasma Medicine, 2, 237 (2014).
2. 宮原秀一，柴田萌，大下貴也，高松利寛，沖野晃俊，ダメージフリーマルチガスプラズマジェットによるポリイミドフィルムの親水化処理，化学工学論文集，39，372 (2013).

国際会議における発表

第一著者

1. Takaya Oshita, Yosuke Watanabe, Toshihiro Takamatsu, Masakazu Kashiwa, Hidekazu Miyahara, Toshihiro Fujita and Akitoshi Okino, Bacterial Inactivation Using Ultrafine Bubble Water Produced by Atmospheric Multi-gas Plasma, Particulate System Analysis 2014, P4 (2014).

2. Takaya Oshita, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Effect of Plasma Gas Species and Plasma Gas Temperature on Copper Oxide Removal, The XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, P3-04-01 (2014).
3. Takaya Oshita, Akitsugu Kawate, Toshihiro Takamatsu, Junki Yamada, Hidekazu Miyahara, Takashi Takiguchi, Matsuo Yamamoto and Akitoshi Okino, Influence Investigation of Gas Temperature on Inactivation of Oral Bacteria using Temperature-controllable Plasma Jet, 5th International Conference on Plasma Medicine, 19-P03-07 (2014).
4. Takaya Oshita, Yosuke Watanabe, Toshihiro Takamatsu, Masakazu Kashiwa, Hidekazu Miyahara, Toshihiro Fujita and Akitoshi Okino, Production of Plasma Ultrafine Bubble and Application for Sterilization, 第2回 ファインバブル国際シンポジウム (2013).
5. Takaya Oshita, Kodai Uehara, Toshihiro Takamatsu, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Sterilization of *E. coli* Using Temperature Controllable Plasma Jet, 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases, PS2-063 (2013).
6. Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Kodai Uehara, Akitsugu Kawate, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Investigation of Sterilization Effect of Plasma Gas Temperature Using Temperature Controllable Plasma Jet, 9th International Bioelectrics Symposium, P-2A-6 (2012).
7. Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto, Akitoshi Okino. Temperature Controllable Cold Plasma Source for Medical Application, The 39th IEEE International Conference on Plasma Science, P2-137 (2012).
8. Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Ryota Sasaki, Naoki Nakashima, Hidekadzu Miyahara and Akitoshi Okino, Development of Temperature Controllable Plasma Jet Source, Plasma Conference 2011, 22P036-P (2011).
9. Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Ryota sasaki, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Effect of Plasma Gas Species on HeLa Cell Treatment, International Symposium on Dry Process, P2-29 (2011).
10. Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Ryota Sasaki, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Investigation of Plasma Irradiation Effect on Human Cell Line using Damage-Free Multi-Gas Plasma Jet, 20th International Symposium on Plasma Chemistry, MED 61 (2011).

共著

1. Tomohiro Kobayashi, Yosuke Watanabe, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Hiroki Matsubara, Satoru Oshima, Tetsu Kamiya, Yuriko Mtsumura, Hidekazu Miyahara, Atsuo Iwasawa, Takeshi Azuma and Akitoshi Okino, Sterilization effect of various gas plasma

bubbled-up water, 第 24 回日本 MRS 年次大会, A-P10-021 (2014).

2. Yosuke Watanabe, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Tomohiro Kobayashi, Hiroki Matsubara, Satoru Oshima, Tetsu Kamiya, Yuriko Mtsumura, Hidekazu Miyahara, Atsuo Iwasawa, Takeshi Azuma and Akitoshi Okino, Water sterilization and clarification by multi-gas plasma-bubbling, 第 24 回日本 MRS 年次大会, A-P10-012 (2014).
3. Yota Sasaki, Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Hidekazu Miyahara, Yuriko Matsumura, Atsuo Iwasawa, Masahiro Kohno, Keiko Ikeda and Akitoshi Okino, Investigation of Sterilization Effect by Various Gas Plasmas and Electron Microscopic Observation of Bacteria, 56th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, GP8 118 (2014).
4. Hiroaki Kawano, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Yuriko Matsumura, Hidekazu Miyahara, Atsuo Iwasawa, Takeshi Azuma and Akitoshi Okino, Influence of Plasma Gas Temperature on Sterilizing Effect and Active-Species Generation, 5th Euro-Asian Pulsed Power Conference, P1-41 (2014).
5. Yosuke Watanabe, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Effect of reactive species on plasma-bubbling sterilization, The XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, P2-04-06 (2014).
6. Yosuke Watanabe, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Kodai Uehara, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Effect of gas species on plasma-bubbling sterilization, 5th International Conference on Plasma Medicine, 19-P03-10 (2014).
7. Yota Sasaki, Toshihiro Takamatsu, Kodai Uehara, Takaya Oshita, Hidekazu Miyahara, Yuriko Matsumura, Atsuo Iwasawa and Akitoshi Okino, Investigation of Singlet Oxygen ($^1O_2$) and OH radical in Bacterial Sterilization, 5th International Conference on Plasma Medicine, 19-P10-11 (2014).
8. Hiroaki Kawano, Yota Sasaki, Toshihiro Takamatsu, Kodai Uehara, Takaya Oshita, Hidekazu Miyahara, Yuriko Matsumura, Atsuo Iwasawa and Akitoshi Okino, Contribution of Active Species to Sterilization Effect, International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine 2014, p-14 (2014).
9. Tomohiro Kobayashi, Yousuke Watanabe, Kodai Uehara, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Influence of plasma gas species on bacterial inactivation by plasma-bubbling, International Workshop on Diagnostics and Modelling for Plasma Medicine 2014, p-15 (2014).
10. Kodai Uehara, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Akitsugu Kawate, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino. Development of multi-gas DBD plasma jet source and its applications for medical field, 19th International Colloquium on Plasma Processes, SE/PST/TF/BI-P1-04 (2013).
11. Akitsugu Kawate, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Junki Yamada, Hidekazu

Miyahara, Takashi Takiguchi, Matsuo Yamamoto and Akitoshi Okino, Microbicidal Activity of Temperature-Controllable Multi-Gas Plasma Jet against Oral Bacteria, 10th International Bioelectrics Symposium, P-Ⅱ-12 (2013).

12. Toshihiro Takamatsu, Akitsugu Kawate, Takaya Oshita, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino and Gregory Fridman, Investigation of Reactive Species in Various Gas Plasma Treated Liquid and Sterilization Effects, 21st International Symposium on Plasma Chemistry, 7.42 (2013).
13. Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Akitsugu Kawate, Kodai Uehara, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Investigation of Sterilization and Biological Effect using Temperature Controllable Multi-Gas Plasma Jet Source, 34th International Symposium on Dry Process, P-71 (2012).
14. Akitsugu Kawate, Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Kodai Uehara, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Effect of Plasma Gas Temperature and Plasma Gas Species on Sterilization of *E. coli*, 34th International Symposium on Dry Process, P-73 (2012).
15. Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Akitsugu Kawate, Kodai Uehara, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Irradiation Effect of Temperature Controlled 20℃ Multi-Gas Plasma on Bacteria and Human Cell, 9th International Bioelectrics Symposium, P-1B-23 (2012).
16. Kodai Uehara, Takaya Oshita, Toshihiro Takamatsu, Akitsugu Kawate, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Fundamental Properties of Multi-gas DBD Plasma Source for Medical Applications, 9th International Bioelectrics Symposium, P-2B-20 (2012).
17. Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Ryota Sasaki, Naoki Nakashima, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Plasma Gas Temperature Effect on Survival Ratio of Human Cells, 4th International Conference on Plasma Medicine, P1 (2012).
18. Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Ryota Sasaki, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto, Akitoshi Okino; Biological Effect of Radicals and Ultraviolet Rays in Various Gas Atmospheric Plasmas, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, WW6.2 (2012).
19. Takahiro Iwai, Yuta Suzuki, Takaya Oshita, Yuta Negishi, Hidekazu Miyahara and Akitoshi Okino, Fundamental Investigations of Sampling Plasma Properties in Atmospheric Plasma Soft Ablation Method (APSA), 2012 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, WP11 (2012).
20. Toshihiro Takamatsu, Takaya Oshita, Masaki Ichikawa, Hideyuki Hirai, Ryota Sasaki, Moe Shibata, Hidekazu Miyahara, Yoshihisa Matsumoto and Akitoshi Okino, Sterilization Effect of Various Gas Non-thermal Plasma, 38th International Conference on Plasma

Science, IP2H-23 (2011).

国内学会における発表

第一著者

1. 大下貴也, 上原広大, 高松利寛, 川手彬嗣, 宮原秀一, 沖野晃俊, 温度制御－酸素混合ヘリウムプラズマジェットを用いた大腸菌の殺菌, 電気学会プラズマ研究会, PST-13-009 (2013).
2. 大下貴也, 高松利寛, 佐々木良太, 中島尚紀, 宮原秀一, 松本義久, 沖野晃俊, 医療応用のための温度制御大気圧プラズマ装置の開発, 平成23年度 日本分光学会年次講演会, P-28 (2011).
3. 大下貴也, 高松利寛, 佐々木良太, 中島尚紀, 宮原秀一, 沖野晃俊, 温度制御大気圧プラズマ装置の開発, 応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会 20 周年記念特別シンポジウム, P-03 (2011).

共著

1. 川野浩明, 大下貴也, 高松利寛, 松村有里子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 東健, 沖野晃俊, 殺菌効果および活性種生成量のプラズマガス温度依存性の調査, 電気学会 プラズマ/パルスパワー/放電 合同研究会, PST-14-078, PPT-14-062, ED-14-148 (2013).
2. 川野浩明, 大下貴也, 高松利寛, 松村有里子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 東健, 沖野晃俊, プラズマガス温度が殺菌効果および活性種生成量に与える影響, 日本防菌防黴学会第41回年次大会, 25Pa-13 (2014).
3. 小林智裕, 渡辺洋輔, 大下貴也, 高松利寛, 松村有里子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 東健, 沖野晃俊, 各種ガスのプラズマを導入した水による一般細菌の殺菌効果検証, 日本防菌防黴学会第 41 回年次大会, 25Pa-15 (2014).
4. 渡辺洋輔, 大下貴也, 高松利寛, 松村有里子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 東健, 沖野晃俊, プラズマバブリングによる活性酸素種の水中導入と各種細菌の不活化, 日本防菌防黴学会第 41 回年次大会, 25Pa-14 (2014).
5. 渡辺洋輔, 大下貴也, 高松利寛, 松村有里子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 東健, 沖野晃俊, プラズマバブリングによる活性酸素種の水中導入と各種細菌の不活化, 日本防菌防黴学会第 41 回年次大会, 25Pa-14 (2014).
6. 佐々木洋太, 高松利寛, 上原広大, 大下貴也, 松村有里子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 沖野晃俊, 各種ガスプラズマの活性種測定と抗菌スペクトル調査, 電気学会プラズマ研究会, PST-14-001 (2014).

7. 佐々木洋太, 高松利寛, 上原広大, 大下貴也, 宮原秀一, 松村有里子, 岩澤篤郎, 東健, 河野雅弘, 沖野晃俊, 各種ガスプラズマ照射で生成される液中活性酸素種の ESR 測定, 日本防菌防黴学会第 41 回年次大会, 25Pa-24 (2014).
8. 川野浩明, 渡辺洋輔, 佐々木洋太, 大下貴也, 高松利寛, 松村有理子, 宮原秀一, 岩澤篤郎, 沖野晃俊, プラズマ医療の実現に向けたマルチガス低温プラズマの殺菌メカニズム調査, 筑波セミナー (2014).
9. 渡辺洋輔, 大下貴也, 高松利寛, 宮原秀一, 沖野晃俊, 各種ガスプラズマによる液中殺菌効果の検証及び ESR によるラジカル測定, 平成26 年度日本分光学会年次講演会, P33 (2014).
10. 佐々木洋太, 高松利寛, 上原広大, 大下貴也, 宮原秀一, 松村有里子, 岩澤篤郎, 沖野晃俊, 様々なガスプラズマ中の活性酸素種の測定と殺菌効果への影響, 平成26 年度日本分光学会年次講演会, P34 (2014).
11. 渡辺洋輔, 大下貴也, 高松利寛, 川手彬嗣, 上原広大, 柏雅一, 藤田俊弘, 宮原秀一, 沖野晃俊, プラズマウルトラファインバブルの基礎特性調査および ESR によるラジカル測定, 平成25 年度日本分光学会年次講演会, P07 (2013).
12. 佐々木洋太, 高松利寛, 上原広大, 大下貴也, 宮原秀一, 松村有里子, 岩澤篤郎, 沖野晃俊, 電子スピン共鳴法による各種プラズマガス中の活性種測定と殺菌効果の調査, 平成25 年度日本分光学会年次講演会, P06 (2013).
13. 佐々木 洋太, 高松 利寛, 上原 広大, 大下 貴也, 宮原 秀一, 松村 有里子, 岩澤篤郎, 伊藤 典彦, 沖野 晃俊, FDA-TFM に指定された代表菌株に対する各種ガスプラズマの殺菌効果の検証, 第26回 プラズマ材料科学シンポジウム(SPSM26), P-11 (2013).
14. 沖野晃俊, 川手彬嗣, 大下貴也, 高松利寛, 宮原秀一, 山本松男, 大気圧温度制御プラズマによる口腔内細菌の殺菌, 日本歯周病学会 第 65 回春季学術大会, p.90 (2013).
15. 川手彬嗣, 高松利寛, 大下貴也, 上原広大, 中島尚紀, 宮原秀一, 沖野晃俊, 大気圧プラズマ殺菌におけるガス温度およびガス種の影響評価, 平成24 年度日本分光学会年次講演会, P41 (2012).
16. 上原広大, 大下貴也, 高松利寛, 川手彬嗣, 鏑木結貴, 中島尚紀, 宮原秀一, 沖野晃俊, 医療応用を目的としたマルチガス DBD プラズマジェットの基礎特性評価, 平成24 年度日本分光学会年次講演会, P43, Nov. 2012. (ポスター発表, 査読なし)
17. 沖野晃俊, 大下貴也, 高松利寛, 中島尚紀, 宮原秀一, 新しい大気圧プラズマ装置の開発と表面処理および医療分野への応用, 化学工学会第 44 回秋季大会, シンポジウム「プラズマプロセッシングによる化学工学の新展開」, N208 展望講演 (2012).
18. 高松利寛, 大下貴也, 上原広大, 川手彬嗣, 宮原秀一, 松本義久, 沖野晃俊, 大気圧混合ガスプラズマを用いた高効率殺菌と生体への影響調査, 日本防菌防黴学会第 39 回年次大会, P-1B-23 (2012).
19. 岩井貴弘, 大下貴也, 鈴木雄太, 宮原秀一, 沖野晃俊, ダメージフリーマルチガスプラ

ズマジェットを用いた大気圧プラズマソフトアブレーション法(APSA)の基礎特性調査，第72回分析化学討論会，Y1201 (2012).

20. 高松利寛，大下貴也，平位英之，佐々木良太，宮原秀一，松本義久，沖野晃俊，マルチガスプラズマによる殺菌および医療応用の検討，プラズマ/パルスパワー合同研究会，PST-11-112/PST-11-113 (2011).

受賞

1. ’14 筑波セミナープラズマ分光分析研究会奨励賞 (2014).(共著)
2. 平成 26 年度日本分光学会年次講演会若手ポスター賞 (2014).(共著)
3. 平成 25 年度電気学会優秀論文発表賞（基礎・材料・共通部門表彰）(2013).
4. Bioelectrics 2012 Best Poster Award (2012).(共著)
5. PLASMA 2011 若手優秀発表賞 (2011).

特許

1. 沖野晃俊，宮原秀一，大下貴也，大気圧プラズマを用いた生物細胞および外皮系のケア方法および大気圧プラズマを用いた生物細胞および外皮系のケア装置，特許公開 2014-212839
2. 萬谷俊一，沖野晃俊，宮原秀一，中島尚紀，高松利寛，大下貴也，対向電極型プラズマ発生装置，特許公開 2014−118604
3. 沖野晃俊，宮原秀一，大下貴也，中島尚紀，マルチガスプラズマジェット装置，特許公開 2013−225421
4. 沖野晃俊，宮原秀一，大下貴也，渡辺洋輔，高松利寛，柏雅一，平野正浩，西原一寛，前田重雄，殺菌液生成装置，特許出願 2013-238206
5. 沖野晃俊，宮原秀一，東健，大下貴也，渡辺洋輔，高松利寛，上原広大，ラジカル機能液およびその製造法並びにラジカル機能液の使用方法，特許出願 2013-235639