

# 零下から高温まで温度制御が可能な 大気圧マルチガスプラズマ

沖野 晃 俊

## 1 はじめに

分析化学にかかわる人達は、大気圧プラズマを特別なものとは考えていない。アルゴンを用いた誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma, ICP) が発光分析の励起源や質量分析のイオン源として40年以上前から一般的に使用されている<sup>1)</sup>し、古くは酸素アセチレン炎を用いたフレイム原子発光分析法や電気的なアークやスパーク発光分析法も大気圧プラズマと言える。ところが、プラズマの本家であるはずの電気や物理の分野では、プラズマはつい最近まで1/10000気圧以下の低気圧下で生成して使用されてきた。これは、分析化学では、プラズマによって原子を基底状態から励起して発光させたり、イオン化して質量分析するなど、原子内部のエネルギー変化を利用するものが主である事に対し、半導体製造や核融合反応では、超高速で移動する原子やイオンの運動エネルギー自体を利用するものが主であったためである。つまり、分析試料の励起やイオン化にはプラズマの高密度が重要であり、運動エネルギーの利用にはプラズマの高温が重要であった。このため、分析化学では高密度のプラズマが使用でき、かつ液体や気体などの分析試料の導入が容易な大気圧プラズマが使用され、電気や物理系では、低気圧のプラズマが使用されてきた。20世紀に分析化学以外の分野で大気圧プラズマが使用されていたのは、熱プラズマによる廃棄物分解処理や、アーク放電による加工や溶接といったものや、静電気除去などに限定されていた。

筆者は学生時代、大阪大学応用物理学科に在籍していたが、南茂夫先生の分光計測の研究室に配属され、分光の対象として、大気圧のマイクロ波誘導プラズマを担当させて頂いた。当時、そのプラズマ装置は大阪府立大学の中原武利先生と共同研究されていたものであったため、筆者は物理系ながら分析化学系の論文や教科書と格闘し、ハロゲンなどの気体や、タンタルボート加熱を利用した溶液試料の発光分光分析を研究  
Atmospheric Multi-gas Plasma That Can Control Temperature from Below Zero Degree to High Temperature.

テーマとした<sup>2)</sup>。その後、博士課程ではヘリウムなど、アルゴン以外の誘導結合プラズマの生成や質量分析装置の開発を行った<sup>3)</sup>。そのような大気圧プラズマの研究成果を、分析化学だけでなくプラズマや電気系の学会でも発表していたが、筆者の他には大気圧プラズマの発表をする人はごく少数であった。

## 2 大気圧低温プラズマと温度制御プラズマ

そんな中、今世紀になって急に風向きが変わってきた。アメリカの電気学会のプラズマ部門の国際会議である IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS) では、2005年までは大気圧プラズマの発表は1%未満であったが、2006年以降、1.0%、3.3%、6.0%、13.1%、25.0%と、年に2倍近いペースで急増し、現在は半数に迫っている。これは、低温の大気圧プラズマが利用できるようになったためである。それまでは5000℃以上の高温で廃棄物処理や溶接など行っていたが、急に100℃以下の大気圧低温プラズマが開発されたため、金属やセラミックスだけでなく、プラスチックや布、紙、さらには生体や液体や食品などにもプラズマを照射できるようになった。このため、表面処理や殺菌など、試してみるべき可能性が急に広がり、大気圧プラズマを研究対象とする人も激増した<sup>4)</sup>。ちなみに、大気圧低温プラズマは短い放電を繰り返すことで、励起種や活性種は多く、ガス温度の低い非平衡なプラズマを生成するものである<sup>4)5)</sup>。

筆者は学生時代より、様々なガスで誘導結合プラズマを安定に生成する方法を研究していたため、同様の手法を低温プラズマに適用してみたところ、意外に短時間で様々なガスでプラズマを生成できるマルチガス低温プラズマジェットなどを開発する事に成功した。当時、大気圧低温プラズマのほとんどはヘリウムまたはアルゴンで生成されていたが、この装置では、図1のように窒素、酸素、二酸化炭素、空気や混合ガスでも安定なプラズマを生成でき、図2のように様々な物質にプラズマを照射できた。この装置などを用いて、筆者も殺菌や表面処理などを中心に本格的に低温プラズマの応用研究を開始した。

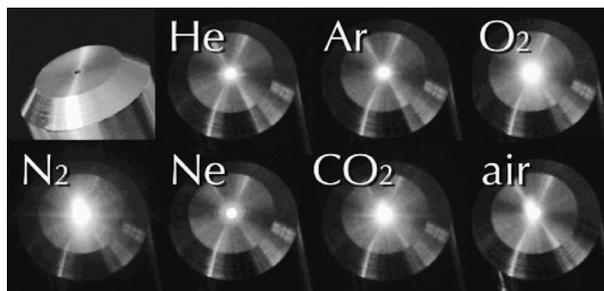


図1 マルチガス低温プラズマジェット  
プラズマコンセプト東京許可を得て掲載

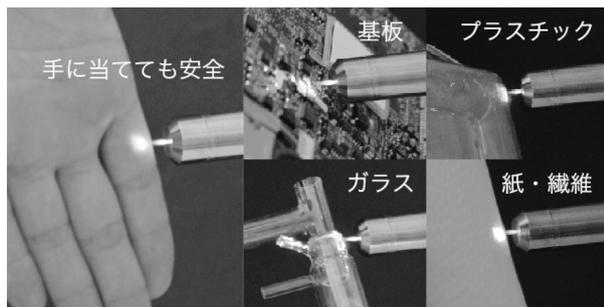


図2 様々な物質にプラズマを照射できる  
プラズマコンセプト東京許可を得て掲載

そんな頃、ヨーロッパで開催された国際会議の帰りの飛行機で北極近くを飛んでいたときのこと、窓からオーロラらしきものが見えて、少し得をした気分を感じていた。飛行機は高度 10000 m 付近を飛んでおり、外気温度は零下 60℃ と表示されていた。それを見て、オーロラってめちゃめちゃ冷たいプラズマだなあと感じた。そして、零下のガスでプラズマを生成したら、当然零下のプラズマができるよなあと、思いついた。飛行機が成田に着陸するまで、新しいプラズマ装置の構成や実験を考えて一人で盛り上がった。

実験室で生成されるプラズマは、プラズマ化したいガスを放電させて生成するため、ガスの温度は放電前よりも必ず高くなる。低温プラズマと言っても、いずれも 40℃ 以上はあった。一般的な低温プラズマ発生装置の装置構成を図 3 に示す。この方法では、室温程度のプラズマガスを使用するため、必然的に室温以上のプラズマが生成されることになるため、人体への照射する場合など、高温化を避けたい場合には放電電力を抑えることなどで調整していた。

これに対し、筆者らの開発した温度制御プラズマでは、放電前のガスの温度を制御しておくことで、プラズマの温度を放電電力とは独立に制御することが可能である。装置構成の一例を図 4 に示す。

例えば、プラズマ生成前のガス温度を零下数 10℃ に冷却しておくことで、零下のプラズマを生成できるはずである。さらに、生成されたプラズマの温度をモニタ

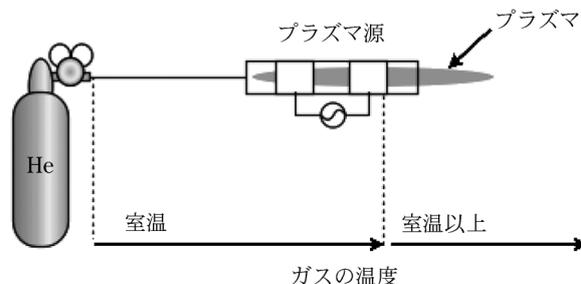


図3 温度制御のないプラズマ装置

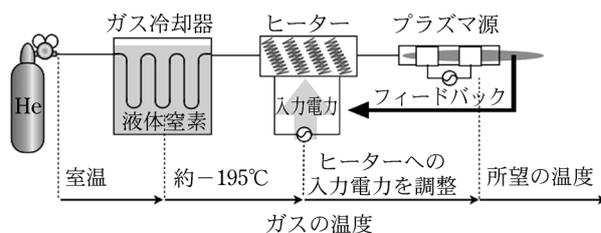


図4 温度制御プラズマ装置の構成

し、それによってプラズマ生成前のガス温度を制御することで、プラズマの温度を精密に制御ができると考えた。元素分析に使われている誘導結合プラズマや核融合のプラズマでは、温度は分光やレーザーを用いて測定し、ああそういう値か、と認識する対象であって、1℃単位で厳密に制御する対象ではない。放電電力などを調整して ICP の温度を変えとしても 100℃ 単位程度のおおまかなものであった。これは、プラズマの温度が ICP では数 1000℃、核融合では 1 億℃ という高温であったため、1℃ すなわち 0.02% 以下の精度で制御する必要もないし、そんな精度の計測も困難であることが理由と考えられる。これに対し、室温程度の低温プラズマにとっては 1℃ は大きな違いである。50℃ も変わると、厳冬と酷暑ほどの違いになる。

### 3 それってあたりまえ？

飛行機で零下のプラズマ生成を思いついて帰国した直後、これは面白いと特許を申請すべく大学の知財の委員会に発明届を提出した。ただ、実験は次年度の新入生にやらしてもらおうと悠長に考えていた。すると、数か月の期間を置かれたあと、委員会から、こんな荒唐無稽なアイデアは実現できないだろう、逆に万が一実現できるとしたら、誰でも思いつくことなので誰かがやっているのも特許にはならないだろうという意見と、大学としてはこの発明の権利は受けないので、どうしても出したければ自費でどうぞという結論が返ってきた。実現できるに決まっていると思ってはいたが、発明に詳しい皆さんがそう考えられるなら確かにそうかも？ と怯んでしまい、共同研究者の宮原秀一君（当時、東工大特任助教）と一緒に、実験による

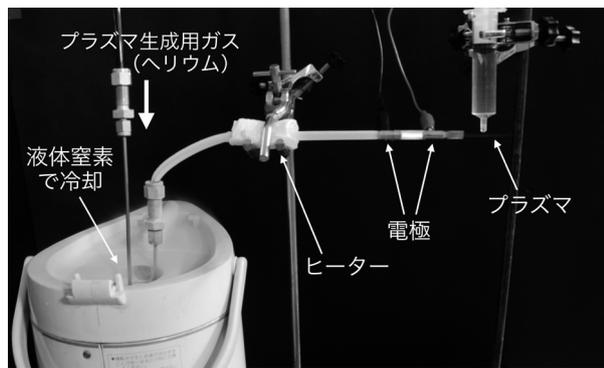


図5 温度制御プラズマの最初の実験のセットアップ

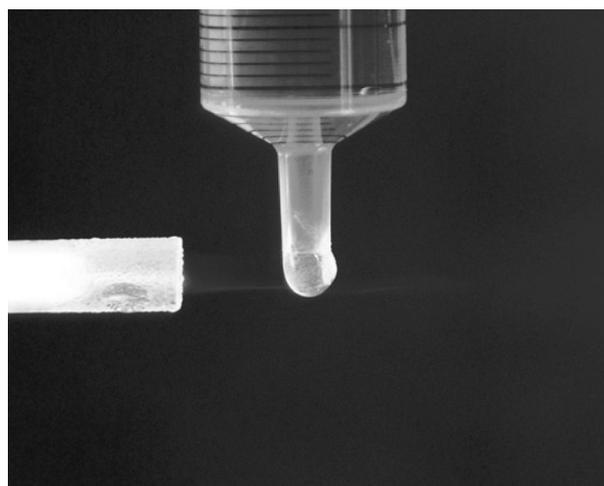


図6 約10秒間のプラズマ照射で水滴が凍った  
プラズマコンセプト東京許可を得て掲載

検証と、特許や先行研究の調査を開始した。すると、検証実験はあっさりと成功し、特許も論文も出ていないらしいことがわかってきた。これは大変だと思い、自費で特許事務所をお願いして本格的な特許調査と明細書の作成を開始した。弁理士の先生も、最初は半信半疑であったが、確かにそのような研究や特許はないので、いけそうだということになってきた。

試作した温度制御プラズマでは、図5に示す構成でバリヤ放電（プラズマバレット）を用いてヘリウムプラズマを生成した。プラズマ生成前のヘリウムを液体窒素を用いて冷却したのち、ヒーターで温度を制御することで、 $-90\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で、 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内の精度で大気圧プラズマを供給することに成功した。零下のプラズマを水滴に数秒間照射すると、図6のように氷を作ることができた。さらに、ヒーターのパワーを制御することで、図7のようにプラズマの温度を制御することができた。

しかし、ここで大きいピンチが訪れた。我々が特許出願をめぐって悠長にしている間に、東大の寺嶋和夫先生のグループから2008年に、零下のほぼ大気圧のプラズマを用いた素晴らしい研究論文が複数発表され

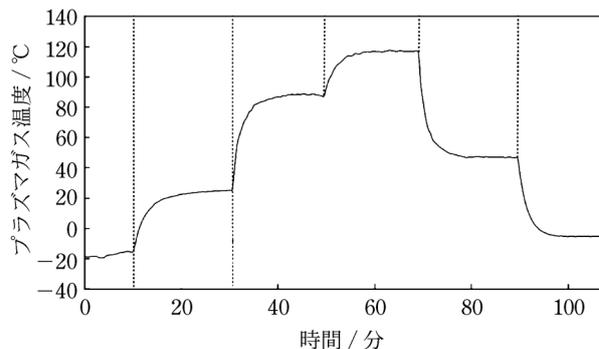


図7 プラズマガス温度の制御例

た<sup>6)~9)</sup>。まさにやられたなあという感じであった。最先端のナノや材料の分野と違ってプラズマの分野は、核融合の実用化がなかなか見えてこないなど、少しゆっくりした時間が流れていると思い込んでいたが、それは大きな勘違いであることを実感した。零下の大気圧プラズマを生成する部分の発表は東大のグループの論文に先を越されたが、温度制御プラズマの生成装置の特許は2008年に出願し、2010年に国内外で取得することができた（特許第4611409号など）。

照射対象物の温度制限や、目的とする化学反応に最適な温度のプラズマを生成して利用することが可能である。例えば、人体にプラズマを直接照射して殺菌や治療を行う医療応用を考えた場合、ガス温度は $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度に抑えたい。このため、温度制御プラズマは工業用だけでなく、生体関連の分析や医療分野への応用には重要なツールとなると思われる。

#### 4 3Dプリンタでプラズマ装置を製作

初期に開発した大気圧温度制御プラズマ装置ではプラズマバレットを使用していた<sup>10)</sup>ので、比較的プラズマ化しやすいヘリウムやアルゴンしか生成できなかった。希ガスはイオン化エネルギーが高いため、プラズマの周囲の空気中の窒素や酸素をラジカル化して、親水化効果や殺菌効果を得ることができる。しかし、高い効果を得るためには、それぞれの目的に応じた活性種を生成するのが望ましい。そこで筆者らは、様々なガスを使用できる、大気圧マルチガス温度制御プラズマを開発した<sup>11)</sup>。ガスの冷却を液体窒素で行うと、沸点の高いガスは液化してしまう。そこで、零下 $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ の液体窒素ではなく、零下 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の液体の冷媒を用いて冷却をすることとした。また、希ガス以外でプラズマを生成した場合、プラズマガスだけでなく電極などの温度も上昇するので、装置自体も冷却する必要がある。そこで、液体の冷媒でプラズマ生成ガスとプラズマ装置も冷却する構成とした。具体的には図8に示すように、液体の冷媒でプラズマ装置の金属管体を冷却し、その管体内にプラズマ生成ガスも流して同時に

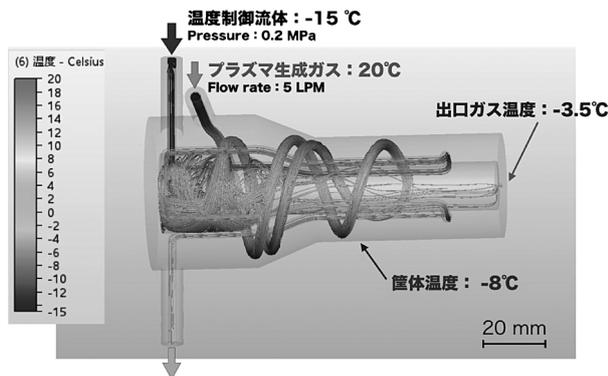


図 8 大気圧マルチガス温度制御プラズマのシミュレーション

冷却する。プラズマのガス温度は、冷媒の温度で制御する。高温のプラズマが必要な場合は、冷媒ではなく、ヒーターを使用して加熱すればよい。

ここで、装置製作上の問題に直面した。10センチ強のプラズマ装置の管体内に図のような複雑な流路を通すことは容易ではない。設計をシンプルにして、複雑な工程で機械加工を行えば不可能ではないだろうが、かなりの仕事になる。そこで筆者らは、金属の3Dプリンタを用いて製作する事を考えた。筆者らは以前に小型のプラズマジェットを金属の3Dプリンタで作成したことがあった<sup>12)</sup>ので、同様にできないかと考えた。粉体をレーザーで固化させる方式の金属の3Dプリンタでは管体内に細い流路を作成するのは容易ではなかったが、メーカーの技術者との打ち合わせを重ねた結果、内径3mmの曲率の小さい流路であればなんとか作成することができた。現在の金属の3Dプリンタの精度は0.1mm程度であるため、これが向上すれば、より細くて複雑な流路も作れるようになるかと期待している。

このプラズマジェットは、リモートプラズマの構造となっており、プラズマヘッド部の内部に配置された一対の電極間に数10kHz~40MHzの高周波または数kVのパルス電圧などを印加することで、ヘリウムやアルゴンなどの希ガスだけでなく、窒素(N<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)などの分子性のガスや空気(air)、さらにはこれらの混合ガスでも安定したプラズマを生成することができた。この装置により、プラズマの放電電力とは独立に、所望のガス温度のプラズマを生成することができる。このため、それぞれの処理や照射対象に応じたガス種と温度のプラズマを使用することができる。プラズマのガス温度を変えるとプラズマ処理の要因となる活性種の生成量も変わることが明らかになっているため、プラズマ処理効果の最適化や、作用機序の解明につながると期待されている。

## 5 付着物分析への応用

筆者らは、このマルチガス温度制御プラズマを、植

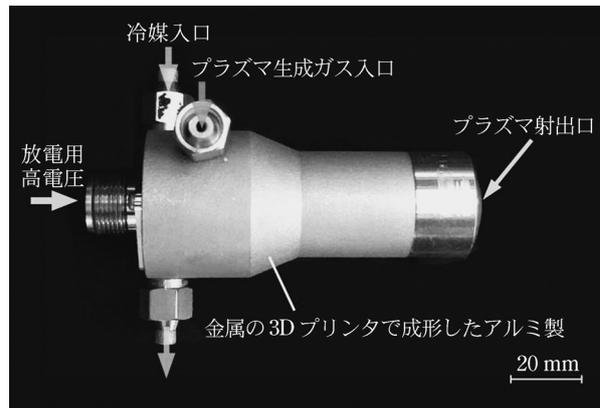


図 9 3D プリンターで作成したプラズマ源

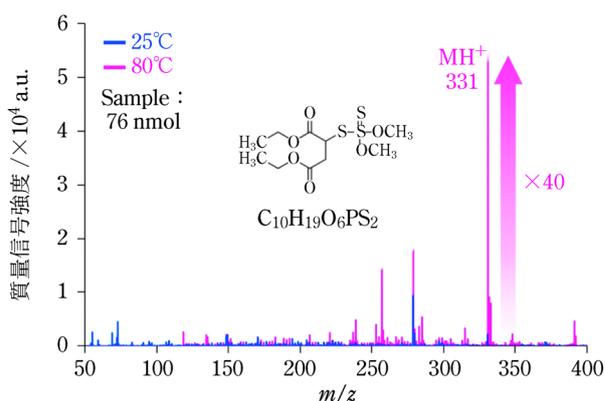


図 10 プラズマ温度を変えた付着物分析の一例

物のゲノム編集<sup>13)14)</sup>、内視鏡用プラズマ止血デバイス開発<sup>15)16)</sup>、接着性向上のための表面処理などに使用しているが、本稿では、付着物分析への応用について紹介する。

近年、プラズマを用いて試料を採取・イオン化し、質量分析を行う手法が開発されている。例えば、直流グロー放電を用いた DART や誘電体バリア放電を用いた LTP-MS 等の手法の開発が報告されている。筆者らも、プラズマで表面付着物を脱離させて分析する手法を開発している。食品等に損傷を与えずに迅速かつ高感度な残留農薬のその場スクリーニング分析を実現することを目的として、He パルスマイクロプラズマを用いた残留農薬の高感度検知装置の開発を行っている<sup>17)~19)</sup>。このプラズマ源では、電極としてマイクロローカソード電極を採用し、電極間に瞬間的に 100 kW を超えるパルス電力を印加することで、高密度な He プラズマを生成する。ガス温度は室温程度であるため、熱に弱い基質にも適用可能である。殺虫剤であるマラチオンの 0.5% 溶液を 5 μL をガラス板の上に滴下し、本プラズマを照射した後のガスをイオントラップ型質量分析装置に導入した結果、図のように  $m/z=331$  にプロトン化したマラチオン分子由来のピークを観測し、4.3 nmol の検出下限値で分析を行うことができてい

る。この感度向上を図るため、プラズマのガス温度を30~100℃まで制御して分析を行った。その結果、プラズマガス温度が80℃の場合に最も高い信号強度が得られた。その場合の検出下限値を求めたところ0.85 nmolとなり、室温程度のプラズマを用いた場合よりも高感度な分析を実現することができた。分析時間は1秒程度のため、食品や人体にも適用できると考えられる。

## 6 おわりに

零下から高温まで温度を制御できる大気圧プラズマ装置を開発することができた。ようやく装置が使えるようになった段階なので、今後は、これを様々な応用先に使用していくことになる。この、温度を制御できるプラズマを適用すべきアプリケーションやアイデアをお持ちの方は、ぜひ筆者 (aokino@es.titech.ac.jp) までご一報願いたい。

なお、今回は論文発表で遅れをとってしまったが、特許は取得できた。今後はどちらを優先すべきか考えたが、大学としては両方同時、というのが難しい結論のようである。

## 文 献

- 1) A. Montaser 編：“誘導結合プラズマ質量分析法”，(化学工業日報社)，(2000)。
- 2) 沖野晃俊，宮武健一郎，内田照雄，南 茂夫：分光研究，**43**，23 (1994)。
- 3) 沖野晃俊，石塚博明，堀田栄喜，嶋田隆一：分析化学，**45**，473 (1996)。
- 4) 沖野晃俊 監修：“大気圧プラズマ技術とプロセス開発”，(シーエムシー出版)，(2011)。
- 5) 末永祐磨，守屋翔平，沖野晃俊，高松利寛 著 (分担)：“大気圧プラズマの基礎，高分子の表面処理・改質と接着性”，(R&D 支援センター)，(2019)。
- 6) J. H. Choi, Y. Noma, T. Tomai, K. Terashima : *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 081504 (2008)。
- 7) D. Ishihara, Y. Noma, S. Stauss, M. Sai, T. Tomai, K. Terashima : *Plasma Sources Sci. Technol.*, **17**, 035008

(2008)。

- 8) Y. Noma, J. H. Choi, S. Stauss, T. Tomai, K. Terashima : *Appl. Phys. Express*, **1**, 046001 (2008)。
- 9) Y. Noma, J. H. Choi, T. Tomai, K. Terashima : *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 101503 (2008)。
- 10) T. Oshita, H. Kawano, T. Takamatsu, H. Miyahara, A. Okino : *IEEE Trans. on Plasma Sciences*, **43**, 6, 1987 (2015)。
- 11) S. Moriya, Y. Okamoto, H. Kawano, M. Aida, S. Mifune, T. Iwai, H. Miyahara, A. Okino : *7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrometry*, 146 (2017)。
- 12) T. Takamatsu, H. Kawano, H. Miyahara, T. Azuma, A. Okino : *AIP Advances*, **5** (7), 077184 (2015)。
- 13) Y. Yanagawa, H. Kawano, T. Kobayashi, H. Miyahara, A. Okino, I. Mitsuhashi : *PLOS ONE*, **12**, e0171942 (2017)。
- 14) 柳川由紀，沖野晃俊，光原一朗：化学と生物，**56**，15 (2018)。
- 15) M. Kurosawa, T. Takamatsu, H. Kawano, Y. Hayashi, H. Miyahara, S. Ota, A. Okino, M. Yoshida, *Journal of Surgical Research*, **234**, 334 (2019)。
- 16) Y. Nomura, T. Takamatsu, H. Kawano, H. Miyahara, A. Okino, T. Azuma : *Journal of Surgical Research*, **219**, 302 (2017)。
- 17) T. Iwai, Y. Takahashi, H. Miyahara, A. Okino : *Anal. Sci.*, **29**, 1141 (2013)。
- 18) M. Aida, T. Iwai, Y. Okamoto, H. Miyahara, Y. Seto, A. Okino : *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 578 (2018)。
- 19) T. Iwai, K. Kakegawa, M. Aida, H. Nagashima, T. Nagoya, M. K-Kataoka, H. Miyahara, Y. Seto, A. Okino : *Analy. Chem.*, **87**, 5707 (2015)。



沖野晃俊 (Akitoshi OKINO)

東京工業大学未来産業技術研究所 (〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-J2-32)。東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》新しい大気圧プラズマ装置の開発と分析・医療・材料分野への応用。《主な著書》沖野晃俊監修，“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) (2017)。《趣味》深夜のテニス。

E-mail : aokino@es.titech.ac.jp