

大気圧プラズマの特徴と諸特性

沖野 晃俊

1. はじめに

我々の周囲の空気には窒素, 酸素, 水蒸気, アルゴン, 二酸化炭素などの気体が含まれており, それらの分子は互いに衝突して熱を伝えあうことで一定の温度を保っている。これに対し, プラズマが生成されると, 分子の他に, 解離した原子, イオン, 電子, ラジカルなどの活性種, 光を放出する励起種など, 様々な粒子が生成される。これらの粒子は通常分子とは違って高い運動エネルギーや内部エネルギー, 化学的反応性, 発光性などを持つため, 通常気体とは異なったいくつもの特性を有することになる。

従来, プラズマは低気圧下での放電を用いて生成され, 半導体プロセッシングなどに利用されてきた。低気圧プラズマが利用されてきた理由は, 低電圧でもプラズマを生成できる, 空間的に均一で大型のプラズマを生成しやすい, 電界や磁界によってプラズマを制御しやすい, 高純度のプラズマを生成できる, などの多くの長所があることによる。

これに対してここ10年ほど, 常圧下で生成する大気圧プラズマの研究が高い注目を集め, 研究分野や応用先が広がっている。急激な発展のせいもあるが大気圧プラズマは新しいものと考えられている感もあるが, その歴史は決して新しくない。例えば大気圧アルゴン誘導結合プラズマは1970年代から現在に亘って市販の元素分析装置に搭載され, 世界中で広く利用されているし, 高温のプラズマジェットは高融点材料や廃棄物の処理に以前から使用されてきた¹⁾。これらの大気圧プラズマは数千度~1万度以上の高温であったため, 以前の教科書では, 大気圧プラズマ=高温の熱プラズマと説明されることが多かった。

しかし, 岡崎と小駒のグループが大気圧下で低温なプラズマが生成できることを示して²⁾以降, 流れが変わってきた。筆者は1990年代から分析用の大気圧熱プラズマの研

Features and Characteristics of Atmospheric Pressure Plasmas

Akitoshi OKINO

1994年 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 東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 准教授

連絡先: 〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259-J2-32

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

2021年5月31日受理

究をしており, IEEEのプラズマ国際会議ICOPSに参加してきた。2005年までは大気圧プラズマの発表は1%以下, つまり500件程度の発表のうち数件であったが, 2006年に1%になってから急速に増え始め, 2010年には25%となった。現在ほどのプラズマの学会に参加しても半数またはそれ以上が大気圧プラズマの発表になり, 発表件数も増加し続けている。これは, 大気圧下で低温プラズマ(非平衡プラズマとも呼ばれる)が利用できるようになったためである。

2. 大気圧プラズマの特長

大気圧プラズマは, 低気圧プラズマと違うものか? という質問を受けることがあるが, 一言で答えるのは難しい。プラズマの物理や化学の原理は基本的に同じであり, 大気圧プラズマのみに特異的な現象は恐らく存在しない。つまり, 気圧の変化に伴う密度や温度などの特性変化はあるものの, それは低気圧プラズマからの連続的な変化である。ただし, 各種の応用を考えた場合には以下の特徴を持つことになるため, 工学的には違うものであるということもできる。

(1) 真空容器や吸排気設備を必要としない

低気圧プラズマでは, 真空容器と気圧を下げるための真空ポンプが必須であるが, 大気圧プラズマでは必要としない。低コストであるだけでなく, 飛行機や自動車といった大型の物体も処理することができる。ただし, 大気の混入を防ぎたい場合には容器やポンプを使用する必要がある。

(2) 連続処理が可能である

低気圧プラズマ処理は真空容器内でおこなうため, 処理対象物を容器に入れ, 気圧を下げてプラズマ処理し, 気圧を上げてから取り出すというバッチ処理または差動排気により気圧調整が必須であるが, 大気圧プラズマではそれらが必要なく, 連続的な処理がしやすい。

(3) 高密度なプラズマを生成しやすい

低気圧プラズマに比べて高密度な気体でプラズマを生成するため, 高密度なプラズマを生成しやすい。このため, プラズマの熱を利用する場合には熱容量が大きくなり, 活性種を利用する場合には高密度になるため, いずれも高速な処理が期待できる。

(4) 熱に弱い物質にも適用可能である

大気圧低温プラズマでは, 生体や熱に弱い素材にもプラ

ズマを照射することができる。

(5)液体にも適用可能である

低気圧では液体の蒸発が早くなるが、大気圧では液体にもプラズマを適用できる。これを利用して、液中の殺菌やプラズマ処理水の生成などの研究がおこなわれている。

(1)の装置コストの問題はもちろん重要であるが、(2)以降の、低気圧プラズマでは困難な処理が実現できる意味は、産業応用的には極めて大きい。以前にはプラズマ処理とは全く無縁であった、樹脂等の熱に弱い素材の表面処理、材料合成等の各種のプロセス、がん治療を始めとした医療³⁾、ゲノム編集などの生命⁴⁾、農業⁵⁾といった分野へのプラズマ応用が可能となった。

低気圧プラズマとのもう一つ重要な違いは、衝突回数の違いによる、時間スケールの変化である。粒子間の衝突回数はほぼ気圧に比例する。これが、各種の反応の速度に関係するため、単に高速になる場合もあるが、例えば材料の表面にプラズマ中の材料を付着させる場合、低気圧では成膜ができるが、大気圧だと反応が速すぎて気相で粒子化が進み、成膜ができずに粒子が生成される場合がある。こういったことに注意が必要であり、逆にこういう過程を利用することもできる。

3. 大気圧熱プラズマ

ほとんどの人工的なプラズマは、気体に強い電界を印加することで生じる放電を利用して生成される。プラズマ中には電子やイオンが存在するが、これらの荷電粒子は外部から印加された電界の力を受けることができるので、加速されて高い運動エネルギーを持つ、つまり高温となる。加速されたイオンが、イオン化されていない中性の粒子と衝突すると、多くの運動エネルギーが移動する。しかし、電子は非常に軽量であるため、水素原子と衝突した場合でも最大で0.2%程度しかエネルギーが移動しない。このため、低気圧プラズマではイオン温度やガス温度よりも電子温度が高い、熱的に非平衡なプラズマが生成されることになる。

ところが、粒子間の衝突頻度の高い大気圧下では、電子やイオンから中性粒子へのエネルギー移動が進み、電子、イオン、中性粒子の温度が近くなり、熱的に平衡な状態のプラズマとなる。これを、大気圧熱プラズマと呼ぶ。このプラズマでは、その高温自体や高活性で高密度な活性種を利用することができる。アルゴンやヘリウムを用いると不活性雰囲気を生成できるため、主にその高温を利用できる。酸素や窒素を用いれば酸化や窒化雰囲気、水素を用いれば還元雰囲気を作ることができる。大気圧熱プラズマは、プラズマに流れる電流密度を大きくし、アーク放電と呼ばれる状態にすることで生成できる。電極間の放電でもいいし、高周波の電磁場を用いた誘導結合放電によっても生成できる。誘導結合放電の場合は、石英製の円筒形トーチ内にガスを流し、その周囲に配置した誘導コイルに数

MHz～40 MHz程度の高周波電流を流し、トーチ内に生じる誘導電界によってプラズマを生成する。電極放電では、電極を使用するので安定に超高温のプラズマを生成しやすい長所がある。一方、誘導結合プラズマでは、不純物混入の少ない高純度で大型のプラズマを生成できる長所がある。

大気圧熱プラズマでは各粒子間の衝突が十分におこなわれるため、高温となっている位置では電子、中性粒子、イオンの温度はほぼ等しくなっている。これを、局所的熱平衡状態 (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) と呼ぶ。熱平衡状態が成り立つ場合には、温度が決まれば粒子の組成やその内部状態を計算で求めることができる。例えば、粒子の電離平衡はSahaの式で、分子の解離平衡はGuldberg-Waageの式で与えられる⁶⁾。このため、高温プラズマ内で生じている解離、イオン化、励起、発光などの現象を詳細に解明できることになる。

しかし、実際の高温プラズマでは完全に局所的熱平衡状態が成立している場合は少ない。プラズマを生成するための電流が流れている部分は高温になるが、その周囲ではプラズマ化されていないガス等からの冷却があるため、空間的、時間的に急激な状態変化が生じる。このため、その場合には非平衡性を考慮したシミュレーションをおこなうことになる⁷⁾。これが、高温プラズマの現象解明や応用の重要なポイントとなる。また、プラズマを急冷するなど人為的に非平衡性を与えてナノ粒子合成プロセスなどに応用する試みもおこなわれており、モデリングや数値計算はプロセスの理解に必須なツールとなっている。実験的には、高感度高速デジタルカメラや、イメージング分光計測等の機器の進展がめざましいため、数値計算との相乗効果により、より高精度に高温プラズマを理解することができるようになってきている。

大気圧熱プラズマはその高い温度と活性力を利用して、アーク溶接、高融点材料の加工、プラズマ溶射、廃棄物処理などの熱源・反応源や、微量元素分析の光源・イオン源などとして利用されている。高温であるという問題が許せば、大気圧熱プラズマは放電電力が大きく活性種の密度も高いため、上手く使いこなせば後述の低温プラズマよりも遥かに高速なプロセスが期待できる。

4. 大気圧低温プラズマ

前節に記載したように、大気圧下で生成するプラズマは必然的に高温な熱プラズマになる。その温度が上昇しないように工夫しているのが大気圧低温プラズマである。

大気圧下で電極間に高電圧を印加すると、数10ナノ秒といった短時間で放電が生じ、多数の電子、イオン、活性種などが生成される。しかし、ガスの温度上昇には粒子間の多数回の衝突が必要であるため、プラズマが高温になるためにはミリ秒といった比較的長い時間が必要となる。この時間スケールの差を利用し、印加する電界を時間的に区

切るか、放電電流を短時間で断つ、すなわち放電をパルス化することで、非平衡性を与えることができる。つまり、荷電粒子や活性種が多いにもかかわらずガス温度が低いという、大気圧低温プラズマを生成することができる¹⁾。さらに、電界による加熱を低減するために電流を抑制する、放熱しやすいようにガス流や放電部の形状を工夫する、などによって室温に近い大気圧プラズマを生成することができる。さらには、プラズマを生成するガスを予め冷却しておくことで零下のガス温度を持つプラズマも生成可能であり⁸⁾、そのガス温度を放電電力等とは独立に制御することもできる。

大気圧低温プラズマは、例えばストリーマ(繊維状の放電)を伴う誘電体バリア放電を用いることで生成できる⁹⁾。バリア放電では図1のように一对の放電電極の一方もしくは両方の表面を誘電体で覆い、両電極間に高電圧を印加して放電を発生させる。電圧を印加すると1か所にストリーマが生成されるが、誘電体の表面に電荷が蓄積されるとその場所での放電は終了し、別の場所で放電が生成する。これを高速に繰り返すため、目で見ると比較的一様なプラズマを広い領域で生成することができる。印加する電源の周波数は、50 Hz～数十kHzが使用されることが多い。ストリーマ部分の電流密度は高いが、ある瞬間だけ見ればストリーマは空間のごく一部にしか生成されないため、空間的・時間的に平均すると $10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 程度の、やや低密度なプラズマとなる。この装置は、平面的に大型化することや、ガラスを用いてジェット型¹⁰⁾にすることなどができるため、表面処理や殺菌などに利用されている。この他にも、電極放電を利用して高密度プラズマを生成しておき、高速なガス流で冷却することで温度を100℃以下程度に抑え、高速処理と低温をバランスした装置なども開発され、表面処理などの分野で実用化されている。

ストリーマを伴わない大気圧非平衡プラズマは、岡崎らによって報告された大気圧グロー放電²⁾で実現されている。これは、誘電体バリア放電のガスをヘリウムとするこ

とで生成できるが、電子密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低密度であった。この電子密度を上げるため、筆者らは誘電体バリアを用いずに金属電極間で放電する、大気圧高周波グロー放電を生成し、アルゴンで 10^{14} cm^{-3} 以上の高密度を実現した¹¹⁾。この装置で使用できるベースのガスはヘリウムとアルゴンであるが、酸素や水蒸気などの分子ガスを10%程度まで混合することで、バリア放電よりも1桁以上高速な表面処理を実現している。

5. プラズマの分類

これまでの説明と、以下に記載するプラズマ生成用ガスの選定を加味して低気圧および大気圧プラズマを大きく分類すると、表1のようにまとめられる。

プラズマの特性を大きく左右する項目として、使用するガス種が挙げられる。酸素や窒素や四フッ化メタンなどの分子性ガスを使用するとプラズマ中で解離が生じ、解離した粒子は高い化学的活性力を持つことになる。ガスの種類を変えると活性種も変わるため、ガス種やその混合比を適切に選択することで、所望の化学反応場として利用することができる。逆に、アルゴンやヘリウムなどの希ガスを使用すれば、化学的な活性力を持たないプラズマが生成される。つまり、プラズマの熱と励起・イオン化エネルギーだけを利用することができる。化学的な反応性を持たないため、プラズマと接触する電極等の損傷を抑えることもできる。

このように、使用するガス種によって大きな違いが生じるが、大気の混入にも注意が必要である。これは、大気中には窒素、酸素、水蒸気、アルゴン、二酸化炭素などが存在しているためである。例えばヘリウムでプラズマを生成しても、周囲の大気が活性化され、窒素や酸素や水蒸気由来の様々な活性種が生成される。このため、大気圧ヘリウムプラズマでも、高い殺菌や表面処理の効果を得ることができる場合がある。このように、空気由来の活性種が所望の応用に適した働きをする場合には実用的には問題ないが、そうではない場合、例えば物質生成やコーティングで目的とする反応を阻害する(成膜をエッチングするなど)活性種の生成には注意が必要である。その場合には、チャンバやガス流によって大気の混入を防ぐ必要がある。また、大気の混入は、プラズマ応用ためのシミュレーションをおこなう際にも無視できないものとなる場合がある。

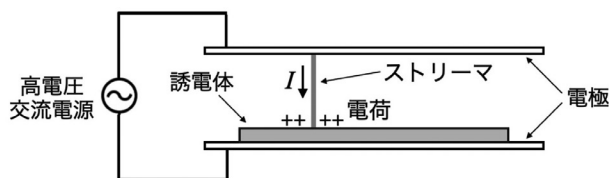


図1 バリア放電

表1 各種プラズマの分類

プラズマの種類	使用ガス種	ガス温度		電子温度		化学的活性	主な応用例
		低	高	低	高		
低気圧プラズマ	希ガス	○			○	×	光源, プラズマディスプレイ
	分子ガス	○			○	○	エッチング, イオン注入, レーザー
大気圧熱プラズマ	希ガス		○		○	大気の遮断状況による	微量元素分析, 溶融
	分子ガス		○		○	○	廃棄物処理, コーティング, 物質製造
大気圧低温プラズマ	希ガス	○			○	大気の遮断状況による	表面処理, 殺菌, 水処理, プラズマ医療
	分子ガス	○			○	○	

6. 大気圧プラズマの特性

大気圧プラズマの特性を示す主な指標は、ガス温度、電子温度、電子密度、活性種の種類と密度である。大気圧であれば、電子温度は熱プラズマでも低温プラズマでも10,000 K前後であるが、他の指標は使用する装置の放電方式や周波数やガス種などによって大きく変わる。他にも、ガスの流れや電界、磁界の方向も重要である。プラズマを上手く利用するためには、これらを適切に把握する必要がある。プラズマの特性を測定する方法には様々な手法が開発され、利用されている。一つは、金属、レーザー、電磁波、粒子などを外部からプラズマ中に導入してプラズマを計測する方法である。この方法では、多くの情報が得られる反面、導入したものがプラズマを乱したり、特性を変化させる可能性がある。もう一つは、プラズマから発せられる光や粒子を測定する方法がある。この場合は測定によってプラズマを乱すことがなく、測定も容易である。プラズマ分光測定の詳細については、様々な教科書やすぐれた解説などが存在するため、そちらをご参照頂きたい¹²⁾。

低温プラズマでは、ガス温度の測定に熱電対や市販の通常の温度計も使用することもできる。筆者らは、その妥当性を調べるため、同じ低温プラズマについて分光手法と熱電対でガス温度を測定した⁸⁾。その結果、分光測定の結果がやや高い値を示したが、その差は2~7%と小さく、低温プラズマではいずれの方法も使用できることが示唆された。

大気圧プラズマの化学的応用では、プラズマ中で生成される活性種の種類と量の測定が重要となる。活性種の測定法としては、電子スピン共鳴、発光分析、吸光光度法、質量分析、クロマトグラフィなど様々な手法が使用されている¹³⁾。プラズマから生成される活性種の中でも、特に反応性の高いヒドロキシルラジカル(HO·)、一重項酸素(¹O₂)、オゾン(O₃)、過酸化水素(H₂O₂)などが表面処理や殺菌や止血の効果に関わっていると考えられている。そこで筆者らは、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素、空気のプラズマを一つ

の装置で生成して水に照射し、電子スピン共鳴法と吸光光度法を用いて水中に導入された活性種の定量測定をおこなった(図2)¹⁴⁾。HO·は窒素プラズマを使用した場合に最も高い濃度で検出され、¹O₂およびH₂O₂は二酸化炭素プラズマを使用した場合に高い濃度で検出され、O₃は酸素プラズマを使用した場合に最も高い濃度となった。水素関連の活性種は水由来のものであるため、水中に別の成分が含まれる場合には違う活性種が生成される。気中での使用でもプラズマの周囲の気体によって、類似の複雑な反応過程を経て様々な活性種が生成されることになる。

7. おわりに

プラズマはその生成法や使用するガス種によって、熱や活性種やイオンや電子や光など、普通の気体とは全く異なった場を作ることができる。さらに大気圧プラズマでは、大型の物質にも高温や高密度のプラズマを照射できるし、低温プラズマでは熱に弱い物質や液体にもプラズマを適用することができる。目的の処理に適した方式のプラズマ装置、ガス種、照射法などを選択することで、様々な分野への応用が期待できる。特に大気圧低温プラズマは比較的新しいツールであり、かつ応用先が極めて広いため、ようやく研究が本格化し、各種の応用が始まりつつある段階にあると考えられる。本特集執筆陣のようなプラズマの研究者や技術者がまだ想像できていない分野への活用も期待したい。

参考文献

- 1) 沖野見俊監修:大気圧プラズマ技術とプロセス開発,シーエムシー出版(2017)
- 2) Kanazawa, S. et al. : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 838-840 (1988)
- 3) 田中宏昌ら : *J. Plasma Fusion Res.*, **97** (3), 117-141 (2021)
- 4) Yanagawa, Y. et al. : *PLoS ONE*, **2** (12), e0171942 (2017)
- 5) 高木浩一 : *J. Plasma Fusion Res.*, **90** (9), 531-548 (2014)
- 6) 横水康信ら : *J. Plasma Fusion Res.*, **82** (8), 472-478 (2006)
- 7) 田中康規, 渡辺隆行 : *J. Plasma Fusion Res.*, **82** (8), 479-483 (2006)
- 8) Oshita, T. et al. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **43** (6), 1987-1992 (2015)
- 9) 野崎智洋 : *J. Plasma Fusion Res.*, **83** (12), 942-956 (2007)
- 10) 北野勝久ら : *J. Plasma Fusion Res.*, **84** (1), 19-28 (2008)
- 11) 佐々木良太ら : 電気学会論文誌A, **129** (12), 903-908 (2009)
- 12) Cvelbar, U. and M. Turner eds. : *Plasma Sources Sci. Technol.*, **24**, 034001-064004 (2015)
- 13) 佐野浩亮, 内海秀雄 : 化学と生物, **37** (5), 328-333 (1999)
- 14) Takamatsu, T. et al. : *RSC Advances*, **4** (75), 39901-39905 (2014)

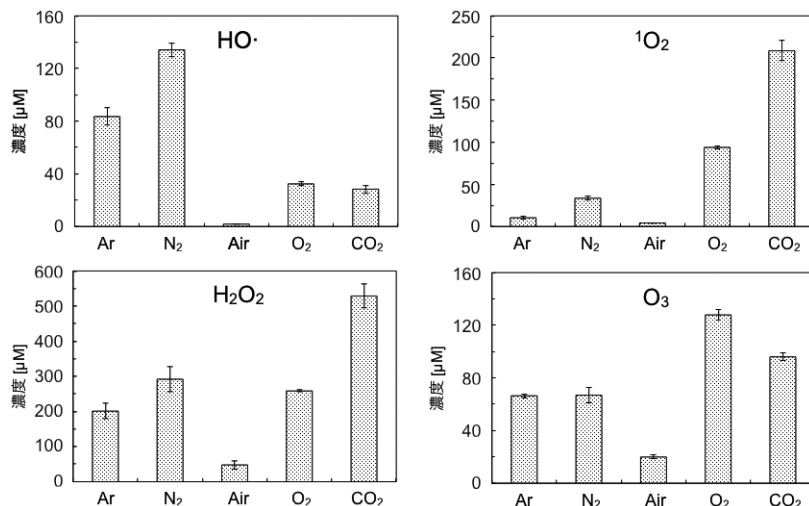


図2 各ガス種のプラズマによって水中に導入される活性種の濃度