

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年7月18日(18.07.2013)



(10) 国際公開番号

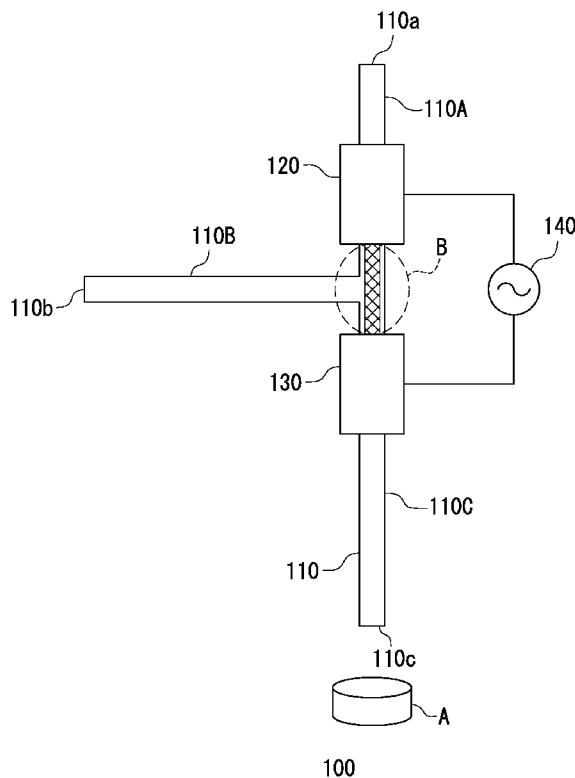
WO 2013/105659 A1

- (51) 国際特許分類:
H05H 1/24 (2006.01) B01J 19/08 (2006.01)
A61L 2/14 (2006.01) C02F 1/30 (2006.01)
A61L 2/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050465
- (22) 国際出願日: 2013年1月11日(11.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-005358 2012年1月13日(13.01.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 北野 勝久(KITANO Katsuhisa); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 谷 篤史(TANI Atsushi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 前井 宏之(MAEI Hiroyuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目5番23号小寺プラザ6階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE SPECIES IRRADIATION DEVICE, ACTIVE SPECIES IRRADIATION METHOD AND METHOD FOR FORMING OBJECT HAVING BEEN IRRADIATED WITH ACTIVE SPECIES

(54) 発明の名称: 活性種照射装置、活性種照射方法及び活性種被照射物作製方法



(57) Abstract: Provided is an active species irradiation device which enables irradiation with an active species such as active oxygen or active nitrogen at a high efficiency with the use of a plasma source that is not in contact with an object to be irradiated. The active species irradiation device (100) according to the present invention comprises: a chamber (110) into which a plasma-forming gas and an active species-forming gas flow, said chamber (110) being provided with an active species irradiation port (110c) through which the active species is irradiated; an upstream electrode (120) located upstream in the plasma-forming gas flow, said upstream electrode (120) being a part of the chamber (110); and a downstream electrode (130) located downstream of the upstream electrode (120) in the plasma-forming gas flow, said downstream electrode (130) being a part of the chamber (110). In the active species irradiation device (100), the chamber (110) is configured so that the active species-forming gas flows in between the upstream electrode (120) and the active species irradiation port (110c).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/105659 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

被照射物に対して非接触なプラズマ源で活性種（活性酸素や活性窒素）を効率よく照射させることができる活性種照射装置を提供する。本発明に係る活性種照射装置 100 は、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバ 110 であって、活性種が照射される活性種照射口 110c を有するチャンバ 110 と、前記チャンバ 110 の一部分であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極 120 と、前記チャンバ 110 の一部分であって、前記上流電極 120 よりも前記プラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する下流電極 130 とを備えた活性種照射装置 100 であって、前記チャンバ 110 は、前記上流電極 120 と前記活性種照射口 110c との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている。

明 細 書

発明の名称：

活性種照射装置、活性種照射方法及び活性種被照射物作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性種照射装置、活性種照射方法及び活性種被照射物作製方法に関する。

背景技術

[0002] 大気圧低温プラズマの活用例の一つとして殺菌消毒への活用がある。生体は濡れ環境にあるために液体中での殺菌が重要となるが、これまでに液体のpHを下げて液体にプラズマを照射することでD値（生菌数を1／10にするために必要な時間）を1／100以下にする高い殺菌力が得られることがわかっており（特許文献1）、これを生体に応用することを試みている。また、プラズマ照射源として機能するプラズマ放電装置として、LFプラズマジェット（特許文献2）を用いることができる。更にプラズマ放電装置において、プラズマ生成に先立って予め放電用のプラズマ生成ガスに酸素を混ぜておく方式（先混ぜ方式）が用いられている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO2009／041049公報

特許文献2：WO2008／072390公報

特許文献3：特開2002－313599号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、プラズマと生体とが接触すると、プラズマ中に含まれる自由電子により、予想しない化学反応がおこり得る。従って、生体の安全性を担保するためには、プラズマと生体との接触は好ましくない。特許文献1に記載の低pH法により画期的な殺菌力が得られ、その物理化学的メカニズムがわか

ってきたが、プラズマ放電装置としては、特許文献2に記載のLFプラズマジェットを用い、殺菌活性種を生成しているだけであり、プラズマ放電装置としては特に凝ったものではなかった。

[0005] 更に、特許文献3に記載のプラズマ放電装置においては、電界が印加される部分でプラズマ生成ガスの純度が下がってしまい、放電がおこりにくくなる。

[0006] 本発明は、被照射物に対して非接触なプラズマ源で活性種（活性酸素や活性窒素）を効率よく照射させることができる活性種照射装置を提供すること、活性種照射方法を提供すること、さらに、活性種被照射物作製方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明に係る活性種照射装置の特徴構成は、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバであって、活性種が照射される活性種照射口を有するチャンバと、前記チャンバの一部分であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極と、前記チャンバの一部分であって、前記上流電極よりも前記プラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する下流電極とを備えた活性種照射装置であって、前記チャンバは、前記上流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている。

[0008] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記チャンバは、前記プラズマが生成するプラズマ生成領域を包有し、前記プラズマ生成領域内と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている。

[0009] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記チャンバは、前記プラズマ生成ガスの流入口と、前記活性種生成ガスの流入口とを有するように構成されている。

[0010] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記チャンバは、前記プラズマ生成ガスの流入口を有する第1管部と前記活性種生成ガスの流入口を

有する第2管部と前記活性種照射口を有する第3管部とを含み、前記第1管部と前記第2管部と前記第3管部とが一か所で繋がり多方管を形成するように構成されている。

[0011] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記チャンバは、前記プラズマ生成ガスの流入口と前記活性種照射口とを有する第4管部と、前記活性種生成ガスの流入口と前記活性種生成ガスの流出口とを有する第5管部とを含み、前記第5管部の有する前記活性種生成ガスの流出口部分を前記第4管部が内部に包有するように構成されている。

[0012] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記チャンバは、前記上流電極と前記下流電極との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている。

[0013] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記チャンバは、前記下流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている。

[0014] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記活性種照射口に接続可能な針部材を更に備え、前記針部材の先端から、前記活性種が照射される。

[0015] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記活性種は、ヒドロキシラジカル、スーパーオキシドアニオンラジカル、ヒドロペルオキシラジカル、一重項酸素、酸素原子およびパーオキシナイトライト ($\text{ONOO}^-/\text{ONOOH}$) のうちの少なくとも一種である。

[0016] 本発明の活性種照射装置の好適な態様によれば、前記上流電極に対しては、前記下流電極に対するよりも高電圧が印加される。

[0017] 上記課題を解決するために、本発明に係る活性種照射方法の特徴構成は、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバであって、活性種が照射される活性種照射口を有するチャンバと、前記チャンバの一部分であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極と、前記チャンバの一部分であって、前記上流電極よりも前記プラズマ生成ガスの流

れの下流部分に位置する下流電極とを備えた活性種照射装置を用いて活性種を照射する方法であって、前記プラズマ生成ガスを流入し、プラズマを生成するプラズマ生成工程と、前記上流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスを流入し、前記活性種を生成する活性種生成工程と、前記活性種照射口から前記活性種を照射する活性種照射工程とを包含するところにある。

[0018] 本発明の活性種照射方法の好適な態様によれば、前記プラズマ生成工程の実行によってプラズマ生成領域が形成され、前記活性種生成工程は、前記プラズマ生成領域内と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスを流入することにより実行される。

[0019] 上記課題を解決するために、本発明に係る活性種被照射物作製方法の特徴構成は、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバであって、活性種が照射される活性種照射口を有するチャンバと、前記チャンバの一部であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極と、前記チャンバの一部であって、前記上流電極よりも前記プラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する下流電極とを備えた活性種照射装置を用いて活性種被照射物を作製する方法であって、前記プラズマ生成ガスを流入し、プラズマを生成するプラズマ生成工程と、前記上流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスを流入し、前記活性種を生成する活性種生成工程と、前記活性種照射口から前記活性種を対象物に照射する活性種照射工程とを包含するところにある。

[0020] 本発明の活性種被照射物作製方法の好適な態様によれば、前記対象物は水であり、前記活性種被照射物は、前記水よりも多量の活性種を含む活性種含有水である。

[0021] 本発明の活性種被照射物作製方法の好適な態様によれば、前記活性種照射装置は、前記活性種照射口に接続可能な針状部材を更に備え、前記活性種照射工程は、前記針状部材の先端から前記活性種を前記対象物の内部に照射する工程を含み、前記対象物は歯根管であり、前記活性種被照射物は、活性種

処理済歯根管である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施形態による活性種照射装置 100 の模式図を示す。

[図2]本実施形態による活性種照射装置 100 を用いた活性種照射方法を示すフローチャートである。

[図3]活性種照射装置 100 を用いた活性種生成量と従来装置を用いた活性種生成量とを示すグラフを示す。

[図4]活性種照射装置 100 を用いた殺菌の進捗を示すグラフを示す。

[図5]本実施形態に係る活性種照射装置 200 の模式図を示す。

[図6]本実施形態による活性種照射装置 300 の模式図を示す。

[図7]活性種照射装置 300 を用いた活性種生成量と従来装置を用いた活性種生成量とを示すグラフを示す。

[図8]本実施形態に係る活性種照射装置 400 の模式図を示す。

[図9]活性種照射装置 100 への酸素供給量と殺菌力との関係を示すグラフを示す。

[図10]従来方式（先混ぜ方式）と本発明に基づく方式（中混ぜ方式、後混ぜ方式）との比較を示すグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0023] 図1～図10を参照して、本発明の活性種照射装置、活性種照射方法及び活性種被照射物作製方法を説明する。本発明は、以下に説明する実施形態や図面に記載される構成に限定されることを意図せず、当該構成と均等な構成も含む。

[0024] [活性種照射装置 100]

図1は、本実施形態による活性種照射装置 100 の模式図を示す。活性種照射装置 100 によって対象物 A に活性種を照射し、活性種被照射物を作製することができる。活性種照射装置 100 は、チャンバ 110 と上流電極 120 と下流電極 130 とプラズマ電源 140 とを備える。

[0025] チャンバ 110 には、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込む。

プラズマ生成ガスはヘリウムガスであり、活性種生成ガスは酸素ガスである。チャンバ110は、プラズマ生成ガスの流入口110aと、活性種生成ガスの流入口110bと活性種照射口110cとを有する。活性種照射口110cからは活性種が照射される。活性種はスーパーオキシドアニオンラジカルである。活性種照射口110cから対象物Aに活性種を照射し、活性種被照射物を作製する。例えば、対象物Aは水であり、活性種被照射物は水よりも多量の活性種を含む活性種含有水である。

[0026] チャンバ110は、第1管部110Aと第2管部110Bと第3管部110Cとを含む。第1管部110Aはプラズマ生成ガスの流入口110aを有し、第2管部110Bは活性種生成ガスの流入口110bを有し、第3管部110Cは活性種照射口110cを有する。チャンバ110は、第1管部110Aと第2管部110Bと第3管部110Cとが一か所（接合部分）で繋がってT字管を形成するように構成されている。チャンバ110は、T字状のガラス管である。チャンバ110の管の外径は4mmであり、内径は2mmである。第1管部110Aの長さは10cmであり、第2管部110Bの長さは10cmであり、第3管部110Cの長さは20cmである。

[0027] 第1管部110Aはプラズマ生成ガスの流れの上流部分であり、第3管部110Cはプラズマ生成ガスの流れの下流部分である。第2管部110Bは活性種生成ガスの流れの上流部分であり、第3管部110Cは活性種生成ガスの流れの下流部分である。第1管部110Aのプラズマ生成ガスの流入口110aには、プラズマ生成ガスが入ったガスボンベがガスチューブを介して繋がっており、ガスボンベから第1管部110Aに順次プラズマ生成ガスが流入する。第2管部110Bの活性種生成ガスの流入口110bには、活性種生成ガスが入ったガスボンベがガスチューブを介して繋がっており、ガスボンベから第2管部110Bに順次活性種生成ガスが流入する。例えば、プラズマ生成ガスのチャンバ110への流入量と活性種生成用ガスのチャンバ110への流入量との相対比を制御することで活性種生成用ガスの混合比を調整し得る。

[0028] 上流電極 120 は、チャンバ 110 の一部分（第 1 管部 110A）に位置する。上流電極 120 は、第 1 管部 110A の外周上に同軸状に設けられている。下流電極 130 は、チャンバ 110 の一部分（第 3 管部 110C）に位置する。下流電極 130 は、第 3 管部 110C の外周上に同軸状に設けられている。下流電極 130 は、上流電極 120 よりもプラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する。チャンバ 110 の構成物として石英管やセラミック管など誘電体（絶縁物）を採用することで、上流電極 120 と下流電極 130 との両電極が誘電体でバリアされたような電極形状となる。プラズマ生成ガスとしてヘリウムなどの希ガスを採用し、希ガスをチャンバ 110 に流すことで、大気圧グロープラズマと呼ばれる安定したプラズマの生成が可能となる。

[0029] プラズマ電源 140 は、上流電極 120 と下流電極 130 とに電圧を印加する。プラズマ電源 140 は、所定周波数のパルス列状の正電圧を上流電極 120 と下流電極 130 とに印加することができる。プラズマ電源 140 により印加するパルス列状の正電圧の電圧値を例えば上流電極 120 に対して 7 kV に設定し、周波数を例えば 10 kHz 程度に設定する。下流電極 130 はグラウンドとなるようにする。

[0030] なお、プラズマ電源 140 は、上流電極 120 と下流電極 130 とに電圧を印加する限りは、上流電極 120 と下流電極 130 との電圧の大きさは限定されない。上流電極 120 への印加電圧が下流電極 130 への印加電圧より低いことがあり得る。上流電極 120 に対して、下流電極 130 に対するよりも高電圧が印加される場合には、プラズマを安定して生成し得る。

[0031] 以下、チャンバ 110 の構成を更に詳細に説明する。プラズマ生成ガスの流入口 110a からプラズマ生成ガスを流入し、プラズマ電源 140 が、上流電極 120 と下流電極 130 とに電圧を印加することで、プラズマ生成ガスからプラズマが生成される。チャンバは、プラズマが生成された領域（プラズマ生成領域 B）を包有する。チャンバは、上流電極 120 と下流電極 130 との間に活性種生成ガスが流入するように構成されている。より具体的

には、チャンバ110は、プラズマ生成領域Bに活性種生成ガスが流入するように構成されている。

[0032] [活性種照射方法]

図2は、本実施形態による活性種照射装置100を用いた活性種照射方法を示すフローチャートである。本発明の活性種照射方法は活性種照射装置100を用い、ステップ1～ステップ4を実行することで実現され得る。

[0033] ステップ1（印加工程）：上流電極120と下流電極130とに電圧を印加する。プラズマ電源140により印加するパルス列状の正電圧の電圧値をプラズマ電源140により印加するパルス列状の正電圧の電圧値を例えば上流電極120に対して7kVに設定し、周波数を例えば10kHz程度に設定する。下流電極130はグランドとなるようにする。

[0034] ステップ2（プラズマ生成工程）：チャンバ110のプラズマ生成ガスの流入口110aからプラズマ生成ガスを流入し、プラズマを生成する。プラズマ生成工程の実行によってプラズマ生成領域Bが形成される。

[0035] ステップ3（活性種生成工程）：上流電極120と下流電極130との間に活性種生成ガスを流入し、活性種を生成する。

[0036] ステップ4（活性種照射工程）：活性種照射口110cから活性種が照射される。活性種照射口110cを対象物Aに向け、活性種を対象物Aに照射する。

[0037] ステップ1～ステップ4を実行することで、対象物から活性種被照射物を作製することができるが、活性種が生成され、活性種を対象物に照射し得る限りは、上記ステップの実行順序を問わない。例えば、プラズマ生成工程は、印加工程を含み得る。ただし、ステップ2を実行した後（プラズマ生成領域Bにおいてプラズマ生成ガスのみが存在する状態にしてプラズマを生成した後）に、ステップ3を実行することで、放電開始電圧を低く抑えることが可能となる。

[0038] 図3は、活性種照射装置100を用いた活性種生成量と従来装置を用いた活性種生成量とを示すグラフである。活性種生成量を電子スピン共鳴（ES

R : E l e c t r o n S p i n R e s o n a n c e) 測定装置によって測定した。図3において、横軸は磁場 (mT) を示す。

[0039] グラフAは、従来装置を用いることによって生成された活性種の生成量を示す。従来装置は、上流電極の上流で活性種生成ガスが流入するように構成されている。グラフBは活性種照射装置100を用いることによって生成された活性種の生成量を示し、グラフCは他の活性種照射装置を用いることによって生成された活性種の生成量を示す。他の活性種照射装置の構成は活性種照射装置100の構成と同様であるが、他の活性種照射装置におけるプラズマ生成領域Bから活性種照射口110cまでの距離は、活性種照射装置100におけるプラズマ生成領域Bから活性種照射口110cまでの距離よりも長い。

[0040] グラフA、グラフB及びグラフCを比較して判断し得るように、活性種照射装置100を用いた場合は、少なくともヒドロキシラジカル (OHラジカル) とスーパーオキシドアニオンラジカル (O₂アニオンラジカル) とが生成している。ヒドロキシラジカルとスーパーオキシドアニオンラジカルとの生成量は、従来装置を用いることにより生成したこれらの活性種の生成量よりも多い。また、プラズマ生成領域Bから活性種照射口110cまでの距離が短い方が、長い方より高効率で活性種を照射物に導入することが可能となる。

[0041] [活性種被照射物]

本発明の活性種照射装置100を用い、本発明の活性種照射方法を実行することで、対象物Aに活性種照射処理を施すことができ、対象物A (例えば、水) から活性種被照射物 (例えば、水よりも多量の活性種を含む活性種含有水) を作製することができる。以下、活性種被照射物 (活性種処理済対象物) の詳細を説明する。

[0042] 図4は、活性種照射装置100を用いた殺菌の進捗を示すグラフである。対象物Aとして大腸菌の菌懸濁液 (10⁷CFU/ml) を採用し、プラズマ生成ガスとして450sccmのヘリウムガスを用いて、活性種生成用ガスとし

て50sccmの酸素ガスを用いて、大腸菌の生菌数を評価した。活性種照射装置100を用いて大腸菌の菌懸濁液に活性種を照射した場合、菌懸濁液のpHが3.7の時、D値（菌数を1/10にするのに必要な時間）は5.6secであった。さらに、菌懸濁液のpHが4.2の時は、D値は9.6secであった。菌懸濁液のpHが4.8の時は、D値は15.7secであった。菌懸濁液のpHが6.5の時は、D値は44.8secであった。菌懸濁液のpHを下げることで高い殺菌力が得られた。

[0043] 以上、図1～図4を参照して本発明の活性種照射装置100を説明した。プラズマ生成部の中間部でプラズマ生成ガスと活性種生成ガスとの混相流を生成することで殺菌活性種を大量に生成し得た。液面に非接触であるにもかかわらずLFプラズマジェットを液面に接触させた場合と同程度の殺菌力を得ることができた。また、プラズマ生成領域B（プラズマ源）から活性種照射口（照射部）までパイプを接続することで4m程度にしても高い殺菌力が得られており、装置作成面で有利である。

[0044] なお、活性種照射装置100によれば、上流電極と下流電極との間に活性種生成ガスを流入する方式（中混ぜ方式）を実行し得るが、チャンバが上流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガスが流入するように構成されている限りは、チャンバの構造はT字状に限定されない。例えば、チャンバの構造は同軸状であり得る。

[0045] [活性種照射装置200]

図5は、本発明の実施形態に係る活性種照射装置200の模式図を示す。活性種照射装置200が備えたチャンバの構造は同軸状である。活性種照射装置200から対象物Aに活性種を照射し、活性種被照射物を作製することができる。

[0046] 活性種照射装置200は、チャンバ210と上流電極120と下流電極130とプラズマ電源140とを備える。上流電極120と下流電極130とプラズマ電源140とは、活性種照射装置100が有する構成要素と同様の機能であるので、詳細な説明は省略する。

- [0047] チャンバ210には、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込む。プラズマ生成ガスはヘリウムガスであり、活性種生成ガスは酸素ガスである。チャンバ210は、プラズマ生成ガスの流入口210aと、活性種生成ガスの流入口210bと活性種照射口210cとを有する。活性種照射口210cからは活性種が照射される。活性種はスーパーオキシドアニオンラジカルである。図2を参照して説明したようにステップ1～ステップ4を実行することで、活性種照射口210cから対象物Aに活性種を照射し、活性種被照射物を作製する。例えば、対象物Aは水であり、活性種被照射物は水よりも多量の活性種を含む活性種含有水である。
- [0048] チャンバ210は、第4管部210Dと第5管部210Eとを含む。第4管部210Dはプラズマ生成ガスの流入口210aと活性種照射口210cとを有し、第5管部210Eは活性種生成ガスの流入口210bと活性種生成ガスの流出口210dとを有する。チャンバ210は、第5管部210Eの有する活性種生成ガスの流出口210d部分を第4管部210Dが内部に包有するように構成されている。チャンバ210は、同軸状のガラス管である。第4管部210Dの管の外径は8mmであり、内径は6mmである。第5管部210Eの管の外径は4mmであり、内径は2mmである。さらに、第4管部210Dの長さは20cmであり、第5管部210Eの長さは15cmである。
- [0049] チャンバ210は、上流電極120と下流電極130との間に活性種生成ガスが流入するように構成されている。以下、チャンバ210と上流電極120と下流電極130との具体的な位置関係を詳細に説明する。
- [0050] 第4管部210Dのプラズマ生成ガスの流入口210aはプラズマ生成ガスの流れの上流部分であり、第4管部210Dの活性種照射口210cはプラズマ生成ガスの流れの下流部分である。第5管部210Eの活性種生成ガスの流入口210bは活性種生成ガスの流れの上流部分であり、第5管部210Eの活性種生成ガスの流出口210dは活性種生成ガスの流れの下流部分である。

[0051] 第4管部210Dのプラズマ生成ガスの流入口210aには、プラズマ生成ガスが入ったガスボンベが繋がっており、ガスボンベから第4管部210Dに順次プラズマ生成ガスが流入する。第5管部210Eの活性種生成ガスの流入口210bには、活性種生成ガスが入ったガスボンベが繋がっており、ガスボンベから第5管部210Eに順次活性種生成ガスが流入する。例えば、プラズマ生成ガスのチャンバ210への流入量と活性種生成用ガスのチャンバ210への流入量との相対比を制御することで活性種生成用ガスの混合比を調整し得る。

[0052] 上流電極120は、第4管部210Dのうちプラズマ生成ガスの流れの上流部分に設けられており、下流電極130は、第4管部210Dのうちプラズマ生成ガスの流れの下流部分（上流電極120よりも下流部分）に設けられている。第5管部210Eの活性種生成ガスの流出口210dは上流電極120と下流電極130との間に位置する。この構成により、活性種照射装置200は、上流電極120と下流電極130との間に活性種生成ガスを流入する方式（中混ぜ方式）を実行し得る。

[0053] 以上、図1～図5を参照して、本発明による実施の形態の活性種照射装置100と活性種照射装置200とを説明した。活性種照射装置100と活性種照射装置200とは「中混ぜ方式」であるが、チャンバが上流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガスが流入するように構成されている限りは、「中混ぜ方式」に限定されない。チャンバが下流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガスが流入するように構成された方式（後混ぜ方式）であり得る。

[0054] [活性種照射装置300]

図6は、本実施形態による活性種照射装置300の模式図を示す。活性種照射装置300によって対象物Aに活性種を照射し、活性種被照射物を作製することができる。活性種照射装置300は、チャンバ310と上流電極120と下流電極130とプラズマ電源140とを備える。上流電極120と下流電極130とプラズマ電源140とは、活性種照射装置100が有する構

成要素と同様の機能であるので、詳細な説明は省略する。

[0055] チャンバ310には、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込む。プラズマ生成ガスはヘリウムガスであり、活性種生成ガスは酸素ガスである。チャンバ310は、プラズマ生成ガスの流入口110aと、活性種生成ガスの流入口110bと活性種照射口110cとを有する。活性種照射口110cからは活性種が照射される。活性種はスーパーオキシドアニオンラジカルである。図2を参照して説明したようにステップ1～ステップ4を実行することで、活性種照射口110cから対象物Aに活性種を照射し、活性種被照射物を作製する。例えば、対象物Aは水であり、活性種被照射物は水よりも多量の活性種を含む活性種含有水である。

[0056] チャンバ310は、第1管部110Aと第2管部110Bと第3管部110Cとを含む。第1管部110Aはプラズマ生成ガスの流入口110aを有し、第2管部110Bは活性種生成ガスの流入口110bを有し、第3管部110Cは活性種照射口110cを有する。チャンバ110は、第1管部110Aと第2管部110Bと第3管部110Cとが一か所で繋がりT字管を形成するように構成されている。チャンバ110は、T字状のガラス管である。チャンバ110の管の外径は4mmであり、内径は2mmである。第1管部110Aの長さは20cmであり、第2管部110Bの長さは10cmであり、第3管部110Cの長さは10cmである。

[0057] 第1管部110Aはプラズマ生成ガスの流れの上流部分であり、第3管部110Cはプラズマ生成ガスの流れの下流部分である。第2管部110Bは活性種生成ガスの流れの上流部分であり、第3管部110Cは活性種生成ガスの流れの下流部分である。第1管部110Aのプラズマ生成ガスの流入口110aには、プラズマ生成ガスが入ったガスボンベがガスチューブを介して繋がっており、ガスボンベから第1管部110Aに順次プラズマ生成ガスが流入する。第2管部110Bの活性種生成ガスの流入口110bには、活性種生成ガスが入ったガスボンベがガスチューブを介して繋がっており、ガスボンベから第2管部110Bに順次活性種生成ガスが流入する。例えば、

プラズマ生成ガスのチャンバ310への流入量と活性種生成用ガスのチャンバ310への流入量との相対比を制御することで活性種生成用ガスの混合比を調整し得る。

[0058] 上流電極120は、チャンバ110の一部分（第1管部110A）に位置する。上流電極120は、第1管部110Aの外周上に同軸状に設けられている。下流電極130は、チャンバ110の一部分（第1管部110A）に位置する。下流電極130は、第1管部110Aの外周上に同軸状に設けられている。下流電極130は、上流電極120よりもプラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する。下流電極130よりもさらに下流部分で、第1管部110Aと第2管部110Bと第3管部110Cとが一か所で繋がる。

[0059] プラズマ電源140は、上流電極120と下流電極130とに電圧を印加する。プラズマ電源140は、所定周波数のパルス列状の正電圧を上流電極120と下流電極130とに印加することができる。プラズマ電源140により印加するパルス列状の正電圧の電圧値を例えば上流電極120に対して7kVに設定し、周波数を例えば10kHz程度に設定する。下流電極130はグランドとなるようにする。

[0060] なお、プラズマ電源140は、上流電極120と下流電極130とに電圧を印加する限りは、上流電極120と下流電極130との電圧の大きさは限定されない。上流電極120への印加電圧が下流電極130への印加電圧より低いことがあり得る。上流電極120に対して、下流電極130に対するよりも高電圧が印加される場合には、プラズマを安定して生成し得る。

[0061] 以下、チャンバ310の構成を更に詳細に説明する。プラズマ生成ガスの流入口110aからプラズマ生成ガスを流入し、プラズマ電源140が、上流電極120と下流電極130とに電圧を印加することで、プラズマ生成ガスからプラズマが生成される。チャンバ310は、プラズマが生成された領域（プラズマ生成領域B）を規定する。チャンバ310は、下流電極130と第3管部110Cの活性種照射口110cとの間に活性種生成ガスが流入するように構成されている。より具体的には、チャンバ310は、プラズマ

生成領域Bと第3管部110Cの活性種照射口110cとの間に活性種生成ガスが流入するように構成されている。

[0062] 図7は、活性種照射装置300を用いた活性種生成量と従来装置を用いた活性種生成量とを示すグラフである。活性種生成量をESR測定装置によって測定した。図7において、横軸は磁場(mT)を示す。

[0063] グラフDは、従来装置を用いた活性種生成量を示す。従来装置は、上流電極の上流で活性種生成ガスが流入するように構成されている。グラフEは、活性種照射装置300を用いた活性種生成量を示す。

[0064] 活性種照射装置300を用いた場合は、少なくともヒドロキシラジカル(OHラジカル)とスーパーオキシドアニオンラジカル(O₂アニオンラジカル)とが生成している。スーパーオキシドアニオンラジカルの生成量は、従来装置を用いた活性種生成量よりも多い。また、活性種照射装置300を用いた場合は、活性種照射装置100を用いた場合と比較すると、ヒドロキシラジカルの生成量よりもスーパーオキシドアニオンラジカルの生成量の方が圧倒的に多い。

[0065] 以上、図6及び図7を参照して本発明の活性種照射装置300を説明した。活性種照射装置300によれば、チャンバが下流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガスが流入するように構成された方式(後混ぜ方式)を実行し得るが、チャンバが下流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガスが流入するように構成されている限りは、チャンバの構造はT字状に限定されない。例えば、チャンバの構造は同軸状であり得る。

[0066] [活性種照射装置400]

図8は、本発明の実施形態に係る活性種照射装置400の模式図を示す。活性種照射装置400が備えたチャンバの構造は同軸状である。活性種照射装置400から対象物Aに活性種を照射し、活性種被照射物を作製することができる。

[0067] 活性種照射装置400は、チャンバ410と上流電極120と下流電極130とプラズマ電源140とを備える。上流電極120と下流電極130と

プラズマ電源 140 とは、活性種照射装置 200 が有する構成要素と同様の機能であるので、詳細な説明は省略する。さらに、チャンバ 410 は、活性種照射装置 200 が有するチャンバ 210 と同様の機能であるので、構成以外の詳細な説明は省略する。

[0068] チャンバ 410 は、下流電極 130 と活性種照射口 110c との間に活性種生成ガスが流入するように構成されている。上流電極 120 は、第 4 管部 210D のうちプラズマ生成ガスの流れの上流部分に設けられており、下流電極 130 は、第 4 管部 210D のうちプラズマ生成ガスの流れの下流部分（上流電極 120 よりも下流部分）に設けられている。第 5 管部 210E の活性種生成ガスの流出口 210d は、下流電極 130 と活性種照射口 110c との間に位置する。この構成により、活性種照射装置 200 は、下流電極 130 と活性種照射口 110c との間に活性種生成ガスを流入する方式（後混ぜ方式）を実行し得る。図 2 を参照して説明したようにステップ 1 ～ステップ 4 を実行することで、活性種照射口 110c から対象物 A に活性種を照射し、活性種被照射物を作製する。

[0069] 以上、図 1 ～図 8 を参照して本発明の実施形態の活性種照射装置、活性種照射、活性種照射物作製方法を説明したが、本発明は、上記に説明した実施形態や図面に記載される構成に限定されることを意図せず、当該構成と均等な構成も含む。

[0070] 本実施形態において、プラズマ生成ガスは、プラズマを生成する原料ガスである限りは、ヘリウムガスに限定されない。アルゴンガス、キセノンガス又はネオンガスであり得る。活性種は、スーパーオキシドアニオンラジカルに限定されない。活性種は、活性酸素種や活性窒素種であり得る。例えば、ヒドロキシラジカル（OH ラジカル）、スーパーオキシドアニオンラジカル（O₂ アニオンラジカル）、ヒドロペルオキシルラジカル、一重項酸素、酸素原子、パーオキシナイトライト（ONOO⁻/ONOOH）のうちの少なくとも一種の活性種を想定し得る。

[0071] 活性種照射装置の構成は、上流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガ

スが流入するように構成し得る限りは、T字状、同軸状に限定されない。種々構成を想定し得る。例えば、活性種照射装置に備えられたチャンバは、T字状の三方管（T字管）以外にY字状等の三方管であり得る。また、チャンバは4つ以上の管部から構成された多方管であり得る。さらに、チャンバのサイズも任意である。

[0072] 本実施形態において、上流電極120と下流電極130への電圧印加の極性は限定されない。例えば、上流電極120に対しては、下流電極130に対するよりも高電圧が印加され得る。また、上流電極120に対しては、下流電極130に対するよりも低電圧が印加され得る。

[0073] 本実施形態において、上流電極120と下流電極130の形状は、チャンバの一部分に位置し得る限りは、管部に対して同軸状に限定されない。上流電極120と下流電極130の形状は、多角形状であり得る。

[0074] 本実施形態において、活性種生成ガスは、活性種を生成する原料ガスである限りは、酸素ガスに限定されない。空気であり得る。更に酸素20%と窒素80%とを混合したガスであり得る。更に活性種生成ガスにおいて、酸素の混合比を1%~20%に調整し得る。更に活性種生成ガスは、酸素ガスをヘリウムガスで希釈したガスでもあり得る。

[0075] 図9は、活性種照射装置100への酸素供給量と殺菌力との関係を示すグラフである。対象物Aとして大腸菌の菌懸濁液(10^7 CFU/ml、pHは3.7)を採用し、プラズマ生成ガスとしてヘリウムガスを採用し、活性種生成用ガスとして酸素ガスを採用した。プラズマ生成ガスと活性種生成用ガスとの総流量が500sccmになるように流量を調整し、更に酸素混合比を0.04%から20%まで変更して、大腸菌の生菌数を評価した。酸素混合比が0.04%の場合は、D値は53.5secであった。酸素混合比が0.2%の場合は、D値は51.0secであった。酸素混合比が2%の場合は、D値は24.2secであった。酸素混合比が5%の場合は、D値は8.5secであった。酸素混合比が10%の場合は、D値は8.3secであった。酸素混合比を上げることで高い殺菌力が得られた。

[0076] 図10は、従来方式（先混ぜ方式）と本発明に基づく方式（活性種照射装置100を用いた中混ぜ方式、活性種照射装置300を用いた後混ぜ方式）との比較を示すグラフを示す。対象物Aとして大腸菌の菌懸濁液（ 10^7 CFU/ml、pHは3.5）を採用した。プラズマ生成ガスと活性種生成用ガスとの総流量が2000sccmになるように流量を調整し、プラズマ生成ガスとして1950sccmのヘリウムガスを用いて、活性種生成用ガスとして50sccmの酸素ガスを用いて、大腸菌の生菌数を評価した。

[0077] 従来方式を用いて大腸菌の菌懸濁液に活性種を照射した場合、D値は144secであった。一方、活性種照射装置100を用いて大腸菌の菌懸濁液に活性種を照射した場合（即ち、中混ぜ方式の場合）、D値は67secであった。活性種照射装置300を用いて大腸菌の菌懸濁液に活性種を照射した場合（即ち、後混ぜ方式の場合）、D値は24secであった。つまり、活性種生成用ガスの混合比が同じ場合でも中混ぜ方式のD値は先混ぜ方式のD値の45%程度になり、殺菌力が増した。また、活性種生成用ガスの混合比が同じ場合でも後混ぜ方式のD値は先混ぜ方式のD値の15%程度になり、殺菌力が更に増した。

[0078] 本発明によれば、上流電極と活性種照射口との間に活性種生成ガスを導入することで、対象物に対して非接触なプラズマ源を用いて殺菌に必要な活性酸素を効率よく発生させ得る。チャンバの下流部においては、プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとの混相流になっており、プラズマ生成ガスの純度が高い領域が存在している。この領域において、短絡放電が生じるために密度の高いプラズマが効率よく発生する。密度の高いプラズマが分圧の高い酸素ガスと接触することで高い殺菌力が得られる。

[0079] さらに、本発明の方式（中混ぜ方式や後混ぜ方式）では、活性種生成用ガスの混合比を上げることが容易である。つまり、プラズマ生成に先立って予め放電用のプラズマ生成ガスに酸素を混ぜておく従来方式「先混ぜ方式」は、電界が印加される部分でヘリウム純度が下がってしまうため、放電がおこりにくくなる。従って、従来方式（先混ぜ方式）では数%程度の酸素混合比

までしか放電が行えない。

[0080] 一方、本発明の方式（中混ぜ方式や後混ぜ方式）では、混相流を生成することで、放電電圧の高い活性種生成ガスが、放電電圧の低い（放電がしやすい）プラズマ生成ガスと混合するのを回避しているために、放電が比較的生じやすい。そのため、図9を参照して説明したように、本発明の方式では、酸素混合比を20%以上に上げていくことが可能であり、数%程度の酸素混合比の場合と比較して、さらに高い殺菌力を得ることが出来る。このように、本発明では高い酸素混合比で安定した放電を行うことができ、従来方法と比べて圧倒的に高い殺菌力を得ることが可能となった。

[0081] また、本発明による活性種照射装置を使用の際、プラズマ生成ガスのチャンバへの流入量と活性種生成用ガスのチャンバへの流入量との相対比を制御することで活性種生成用ガスの混合比を調整し得る。従って、所望の殺菌力を得ることができない場合には、使用中に活性種生成用ガスの混合比を調整し、殺菌力を高めることができる。

[0082] なお、混相流に対して効率よく放電を行うためには、プラズマ生成ガスの流れ方向に対して平行に電圧を印加する電極配置が好ましい。また、中混ぜ方式では、活性種生成ガスが混入してくるために、活性種生成ガス混入部分（チャンバが三方管の場合は第1管部110Aと第2管部110Bと第3管部110Cとの接合部分。チャンバが同軸状の場合は活性種生成ガスの流出口210d近辺。）より下流部分では上流部分と比べて放電が比較的起こりにくい、下流電極を高電圧にし、下流部分での電界強度を上流部分での電界強度よりも高くすることで、全体としての放電が起こり易くなる。

[0083] 本発明の「中混ぜ方式」では、プラズマ生成ガスの純度が保たれている領域が充分にあるため、活性酸素の生成効率が良い。プラズマ生成ガスのみで放電した後に活性種生成ガスを混ぜる「後混ぜ方式」でも、プラズマ生成ガスの純度が保たれている領域が充分にある。従って、放電後のガス中においても、高エネルギー状態のヘリウムのメタステーブル原子が消滅しにくく、メタステーブル原子が活性種生成ガスに接触するため、活性酸素の生成効率

が良い。

[0084] また、プラズマ生成ガスの純度が保たれている領域が充分にある条件下では、高エネルギー電子を含むプラズマそのものが活性種生成ガスに直接触れないために、オゾンの生成を抑えることができる。その結果、必要とされる活性種（例えば、スーパーオキシドアニオンラジカル）を選択的に生成することが可能となる。ガラス管内でのみ放電することで、安定した活性種の生成が可能となり、高い殺菌力も得られる。

[0085] 非接触のプラズマ源であることから、プラズマ生成領域を患部の近くに設置する必要もなく、離れたところで設置できるため、実施上のメリットは大きい。本実施形態に記載のように、プラズマと液体とが非接触な活性種発生源を利用することで、多量の活性種を含んだ水を製造することも可能となる。

[0086] なお、本実施形態に係る活性種照射装置によれば、対象物として歯根管を採用することができる。本実施形態に係る活性種照射装置は、活性種照射口に接続可能な針部材を更に備え得る。針部材の先端から、活性種が照射される。針部材の先端を歯根管内に挿入することによって、歯根管の内部への活性種照射を効率よく実行することができ、活性種被照射物として活性種処理済歯根管を作製し得る。

[0087] 本実施形態に係る活性種照射装置によれば、針部材の先端に複数のパイプを接続することも可能である。複数のパイプを接続した場合には、根管内へ挿入した系のコンダクタンスが悪化し圧力上昇が起こるような状況になったとしても、別の系からガスが歯根管の外部に放出されて歯根管内の圧力上昇を防ぐことが可能になり、根管内でのガス圧上昇に起因する気腫発症を予防し得る。

[0088] 以上、図１～図１０を参照して本発明の実施形態の活性種照射装置、活性種照射、活性種照射物作製方法を説明した。本発明の実施形態によれば、対象物として、歯や生体、医療機器を採用することで、活性種被照射物として、活性種処理済みの歯や活性種処理済みの生体、活性種処理済みの医療機器

を作り得る。活性種による滅菌作用によって、歯や生体、医療機器には消毒処理や滅菌処理がなされることになり、本発明の活性種照射装置、活性種照射方法は殺菌用途に用いる事が可能である。

- [0089] さらに、対象物として、水や油等の液体を採用することで、活性種被照射物として、多くの活性種を含有させた液体（活性種照射処理済みの液体）が作られる。活性種照射処理済みの液体を処理対象に塗布することで処理対象に対して消毒処理や滅菌処理がなされる。処理対象に対して直接的に活性種照射を照射する方法と異なり、活性種照射処理済みの液体を処理対象に塗布する方法は、処理対象に対して間接的に活性種照射を照射する方法であるが、直接的に活性種照射を照射する方法と同等の消毒効果、滅菌効果、及び殺菌効果を期待することができる。

産業上の利用可能性

- [0090] 本発明の活性種照射装置、活性種照射方法及び活性種被照射物作製方法によれば、被照射物に対して非接触なプラズマ源で活性種（活性酸素や活性窒素）を効率よく照射させることができるため、被照射物の殺菌等に好適に用いられる。

符号の説明

- [0091] A 対象物
B プラズマ生成領域
1 0 0 活性種照射装置
1 1 0 チャンバ
1 1 0 a プラズマ生成ガスの流入口
1 1 0 b 活性種生成ガスの流入口
1 1 0 c 活性種照射口
1 1 0 A 第1管部
1 1 0 B 第2管部
1 1 0 C 第3管部
1 2 0 上流電極

- 1 3 0 下流電極
- 1 4 0 プラズマ電源
- 2 0 0 活性種照射装置
- 2 1 0 チャンバ
- 2 1 0 a プラズマ生成ガスの流入口
- 2 1 0 b 活性種生成ガスの流入口
- 2 1 0 c 活性種照射口
- 2 1 0 D 第4管部
- 2 1 0 E 第5管部
- 3 0 0 活性種照射装置
- 3 1 0 チャンバ
- 4 0 0 活性種照射装置
- 4 1 0 チャンバ

請求の範囲

- [請求項1] プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバであって、活性種が照射される活性種照射口を有するチャンバと、前記チャンバの一部分であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極と、前記チャンバの一部分であって、前記上流電極よりも前記プラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する下流電極とを備えた活性種照射装置であって、前記チャンバは、前記上流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている、活性種照射装置。
- [請求項2] 前記チャンバは、前記プラズマが生成するプラズマ生成領域を包有し、前記プラズマ生成領域内と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている、請求項1に記載の活性種照射装置。
- [請求項3] 前記チャンバは、前記プラズマ生成ガスの流入口と、前記活性種生成ガスの流入口とを有するように構成されている、請求項1又は請求項2に記載の活性種照射装置。
- [請求項4] 前記チャンバは、前記プラズマ生成ガスの流入口を有する第1管部と、前記活性種生成ガスの流入口を有する第2管部と、前記活性種照射口を有する第3管部とを含み、前記第1管部と前記第2管部と前記第3管部とが一か所で繋がり多方管を形成するように構成されている、請求項1～請求項3のうちの一項に記載の活性種照射装置。
- [請求項5] 前記チャンバは、前記プラズマ生成ガスの流入口と前記活性種照射口とを有する第4管部と、

前記活性種生成ガスの流入口と前記活性種生成ガスの流出口とを有する第5管部と

を含み、前記第5管部の有する前記活性種生成ガスの流出口部分を前記第4管部が内部に包有するように構成されている、請求項1～請求項3のうちの一項に記載の活性種照射装置。

[請求項6] 前記チャンバは、前記上流電極と前記下流電極との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている、請求項1～請求項5のうちの一項に記載の活性種照射装置。

[請求項7] 前記チャンバは、前記下流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスが流入するように構成されている、請求項1～請求項5のうちの一項に記載の活性種照射装置。

[請求項8] 前記活性種照射口に接続可能な針部材を更に備え、
前記針部材の先端から、前記活性種が照射される、請求項1～請求項7のうちの一項に記載の活性種照射装置。

[請求項9] 前記活性種は、ヒドロキシラジカル、スーパーオキシドアニオンラジカル、ヒドロペルオキシラジカル、一重項酸素、酸素原子およびパーオキシナイトライト ($\text{ONOO}^-/\text{ONOOH}$) のうちの少なくとも一種である、請求項1～請求項8のうちの一項に記載の活性種照射装置。

[請求項10] 前記上流電極に対しては、前記下流電極に対するよりも高電圧が印加される、請求項1～請求項9のうちの一項に記載の活性種照射装置。

[請求項11] プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバであって、活性種が照射される活性種照射口を有するチャンバと、
前記チャンバの一部分であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極と、
前記チャンバの一部分であって、前記上流電極よりも前記プラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する下流電極と

を備えた活性種照射装置を用いて活性種を照射する方法であって、
前記プラズマ生成ガスを流入し、プラズマを生成するプラズマ生成工程と、

前記上流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスを流入し、前記活性種を生成する活性種生成工程と、

前記活性種照射口から前記活性種を照射する活性種照射工程と
を包含する、活性種照射方法。

[請求項12] 前記プラズマ生成工程の実行によってプラズマ生成領域が形成され、

前記活性種生成工程は、前記プラズマ生成領域内と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスを流入することにより実行される、請求項11に記載の活性種照射方法。

[請求項13] プラズマ生成ガスと活性種生成ガスとが流れ込むチャンバであって、活性種が照射される活性種照射口を有するチャンバと、

前記チャンバの一部分であって、前記プラズマ生成ガスの流れの上流部分に位置する上流電極と、

前記チャンバの一部分であって、前記上流電極よりも前記プラズマ生成ガスの流れの下流部分に位置する下流電極と

を備えた活性種照射装置を用いて活性種被照射物を作製する方法であって、

前記プラズマ生成ガスを流入し、プラズマを生成するプラズマ生成工程と、

前記上流電極と前記活性種照射口との間に前記活性種生成ガスを流入し、前記活性種を生成する活性種生成工程と、

前記活性種照射口から前記活性種を対象物に照射する活性種照射工程と

を包含する、活性種被照射物作製方法。

[請求項14] 前記対象物は水であり、

前記活性種被照射物は、前記水よりも多量の活性種を含む活性種含有水である、請求項 1 3 に記載の活性種被照射物作製方法。

[請求項15]

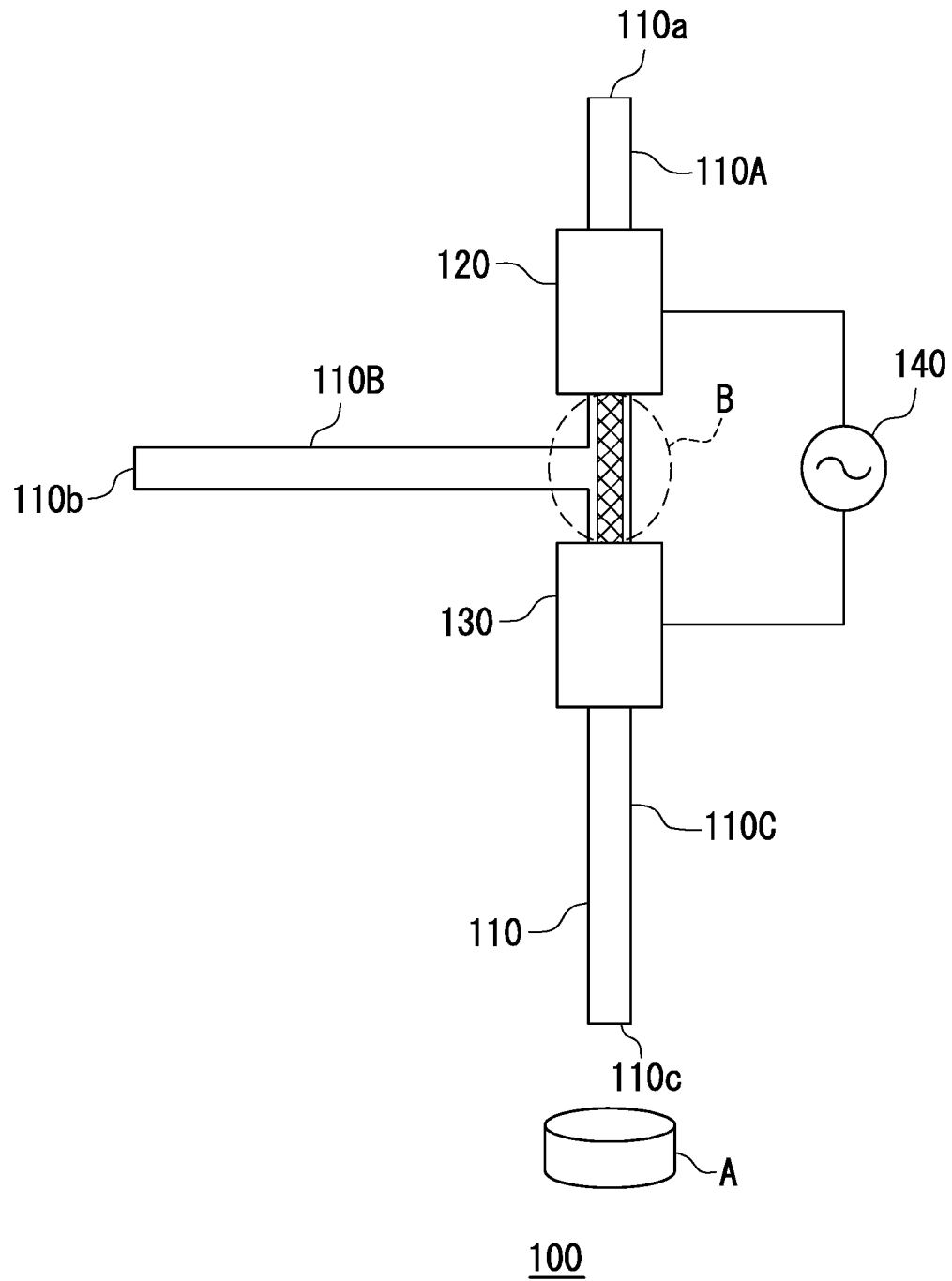
前記活性種照射装置は、前記活性種照射口に接続可能な針状部材を更に備え、

前記活性種照射工程は、前記針状部材の先端から前記活性種を前記対象物の内部に照射する工程を含み、

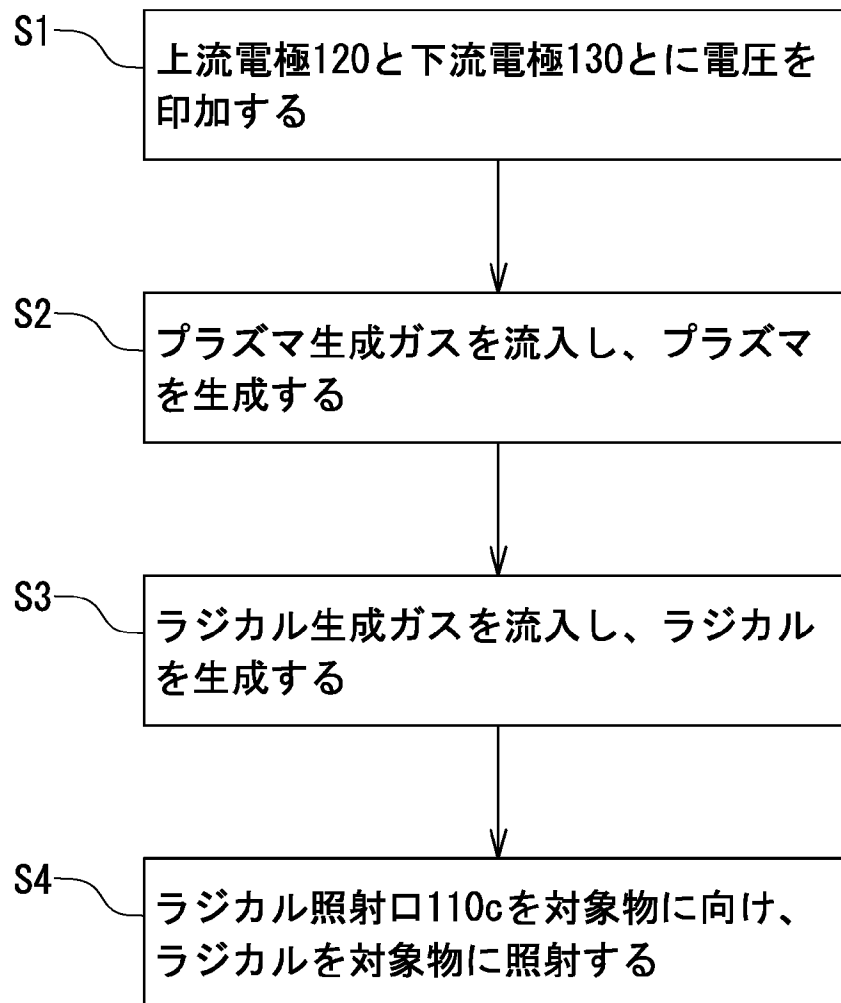
前記対象物は歯根管であり、

前記活性種被照射物は、活性種処理済歯根管である、請求項 1 3 に記載の活性種被照射物作製方法。

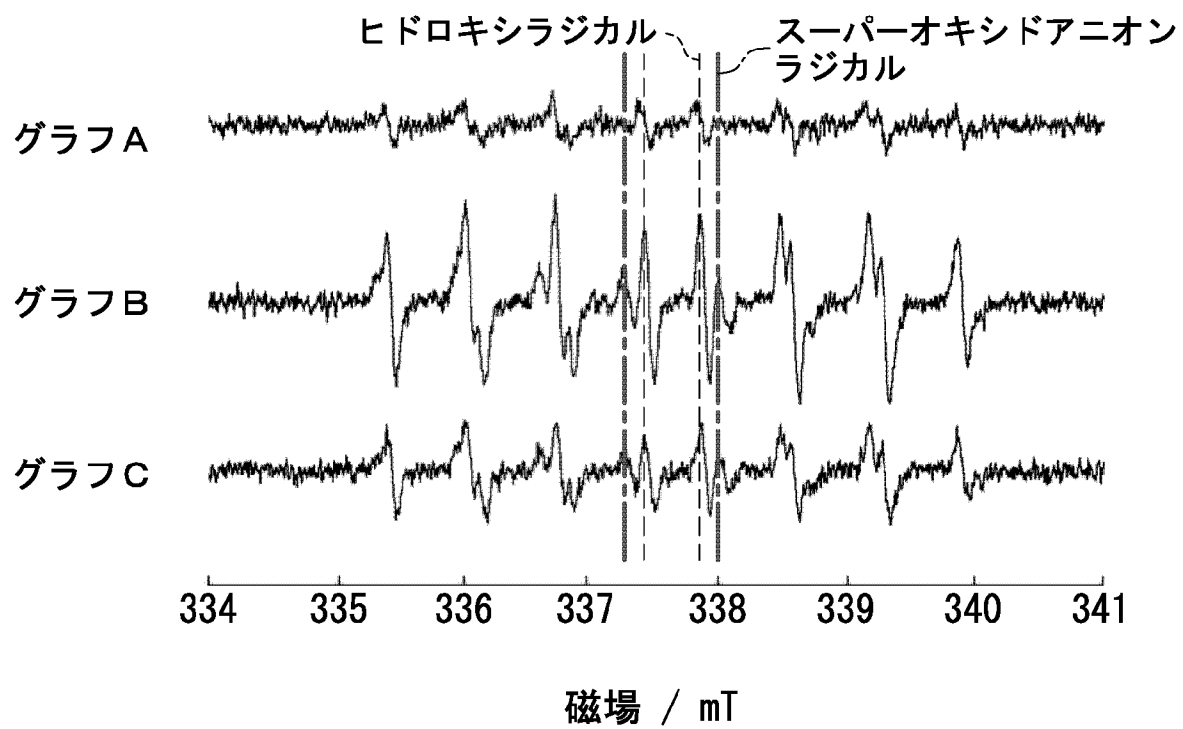
[図1]



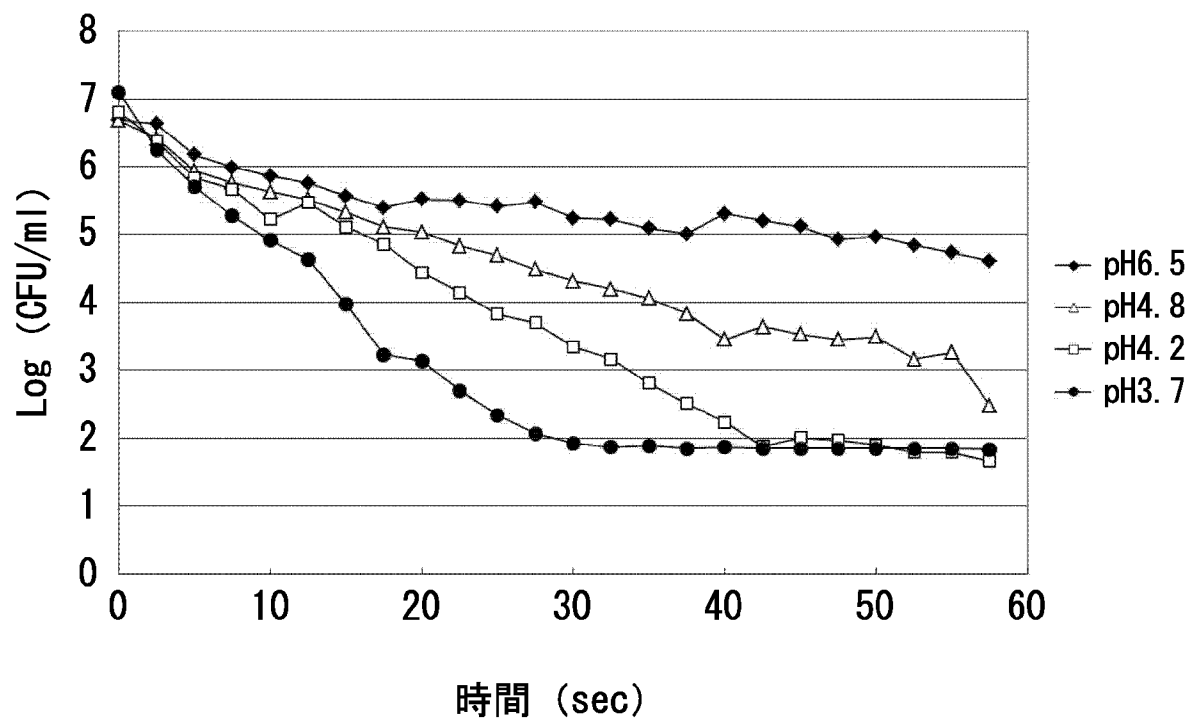
[図2]



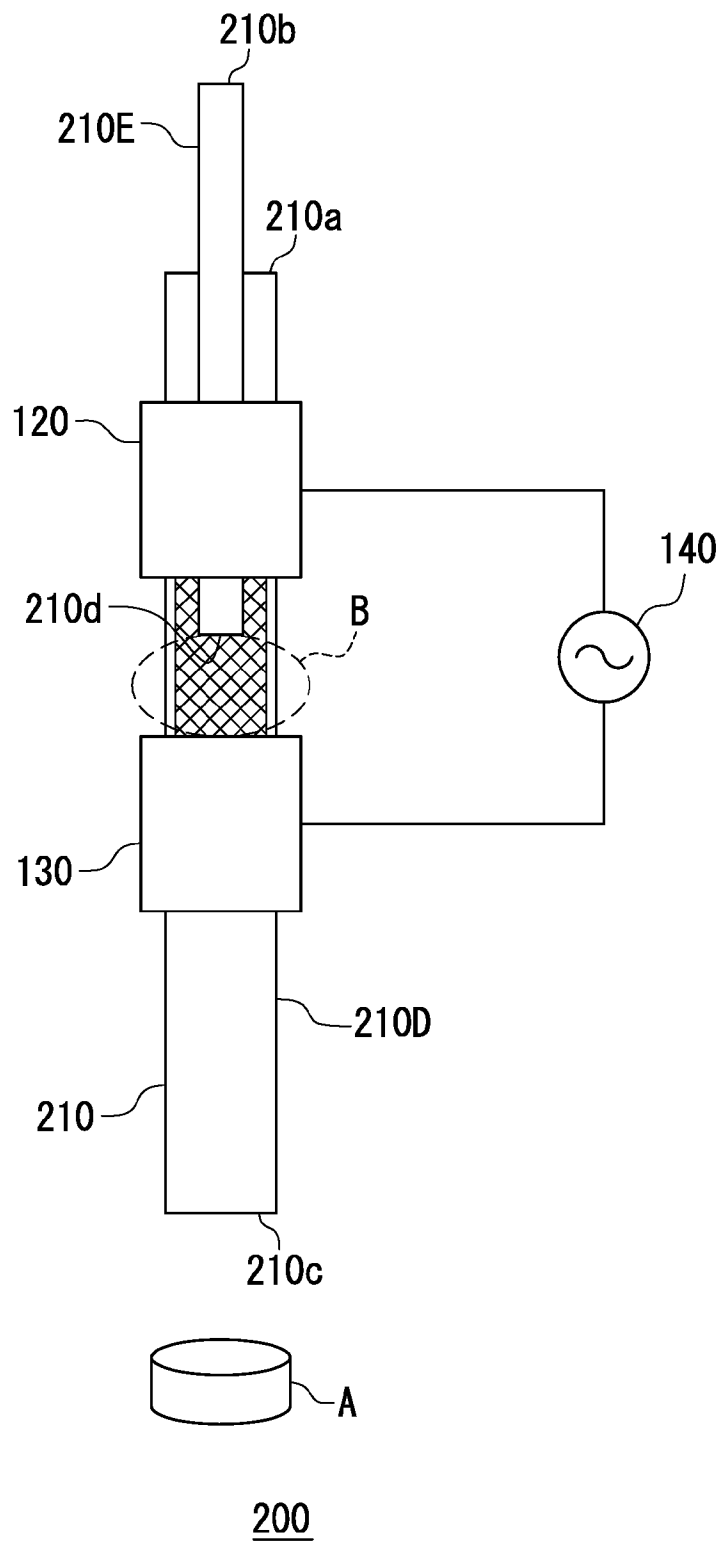
[図3]



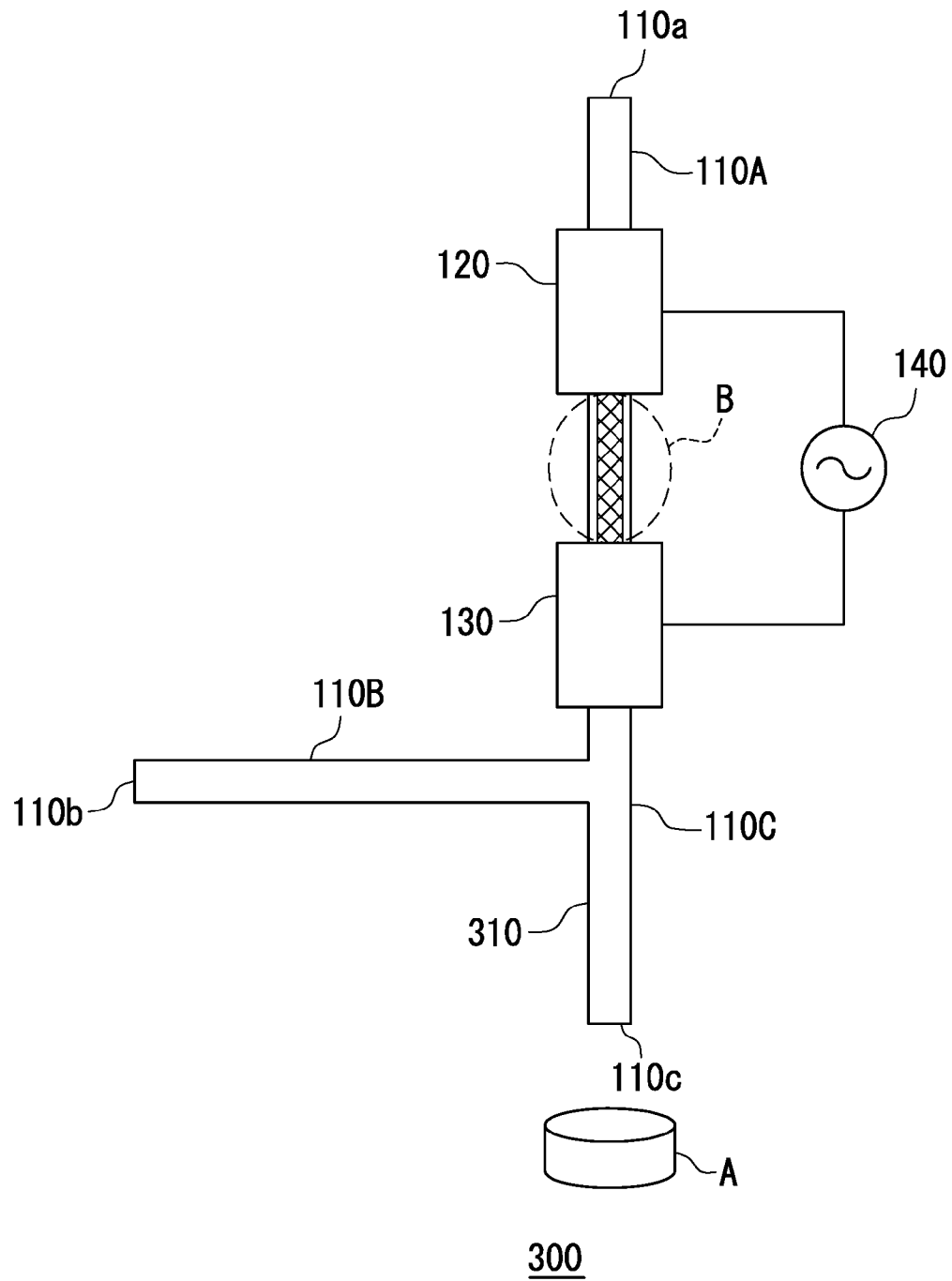
[図4]



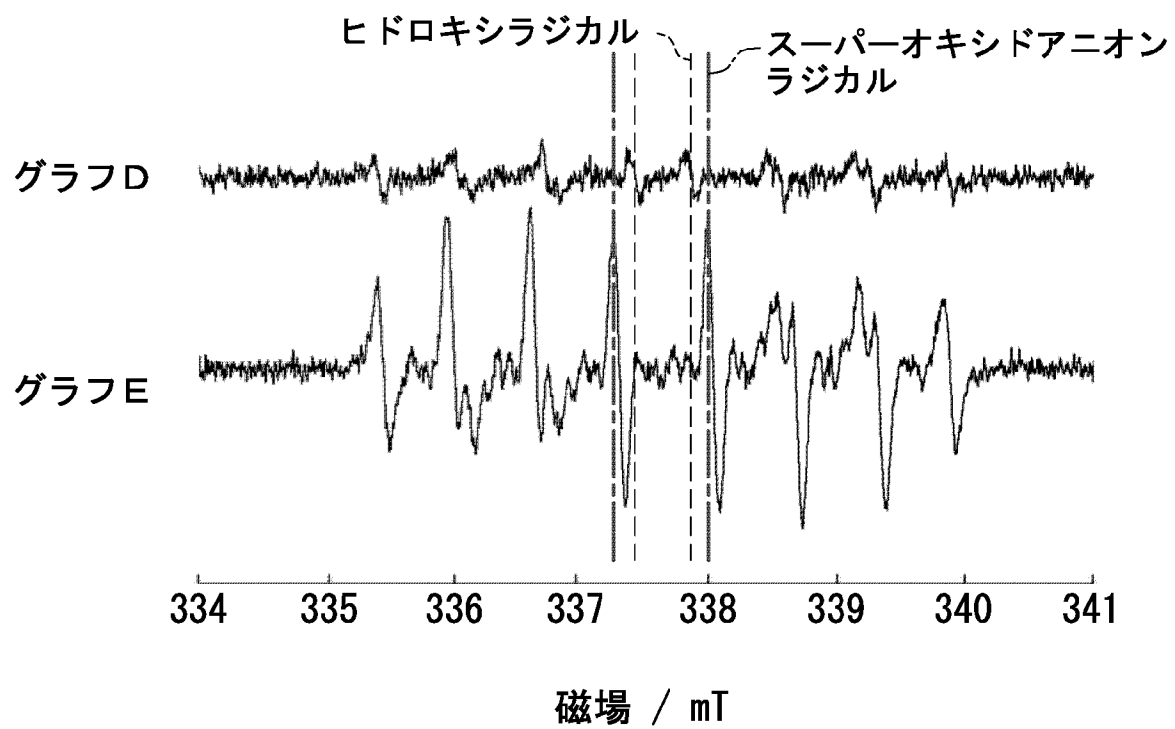
[図5]



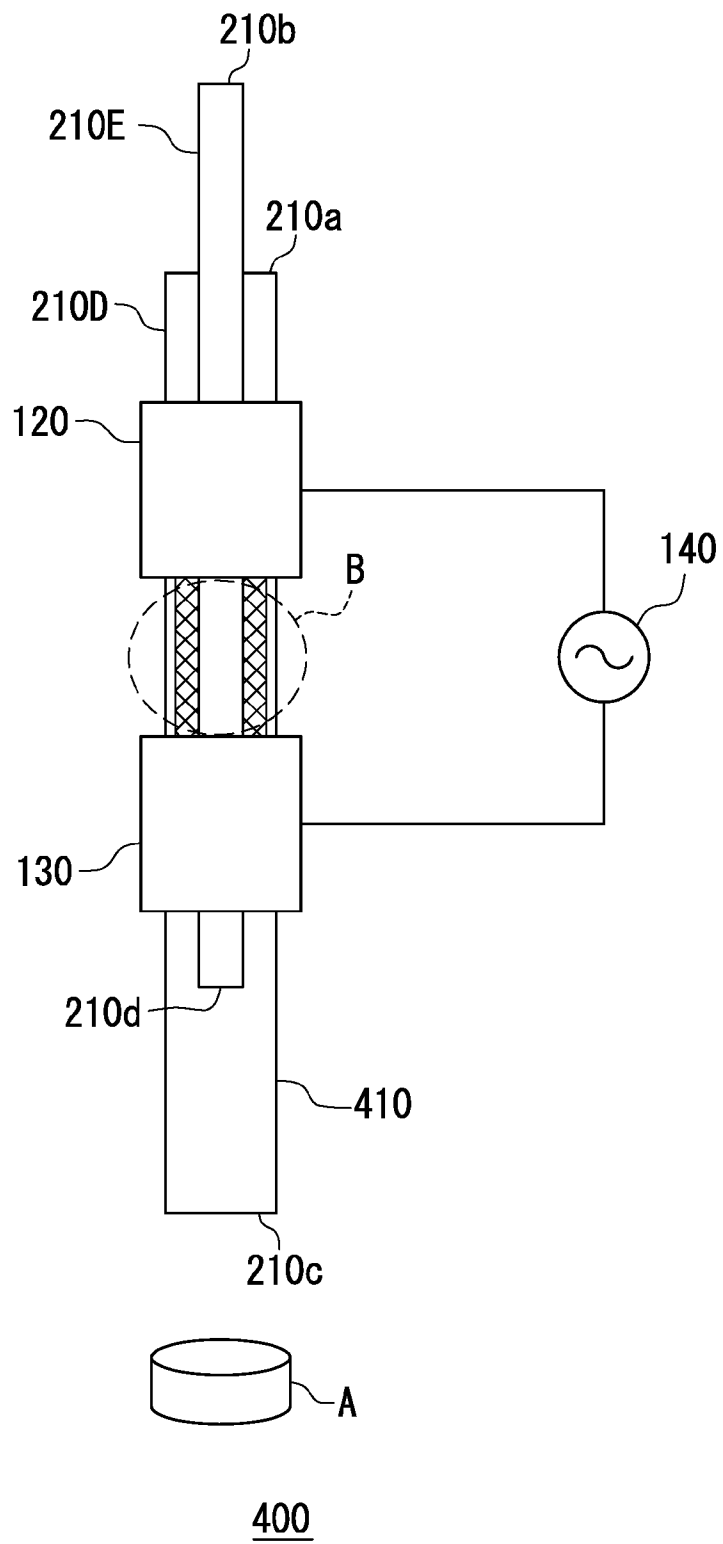
[図6]



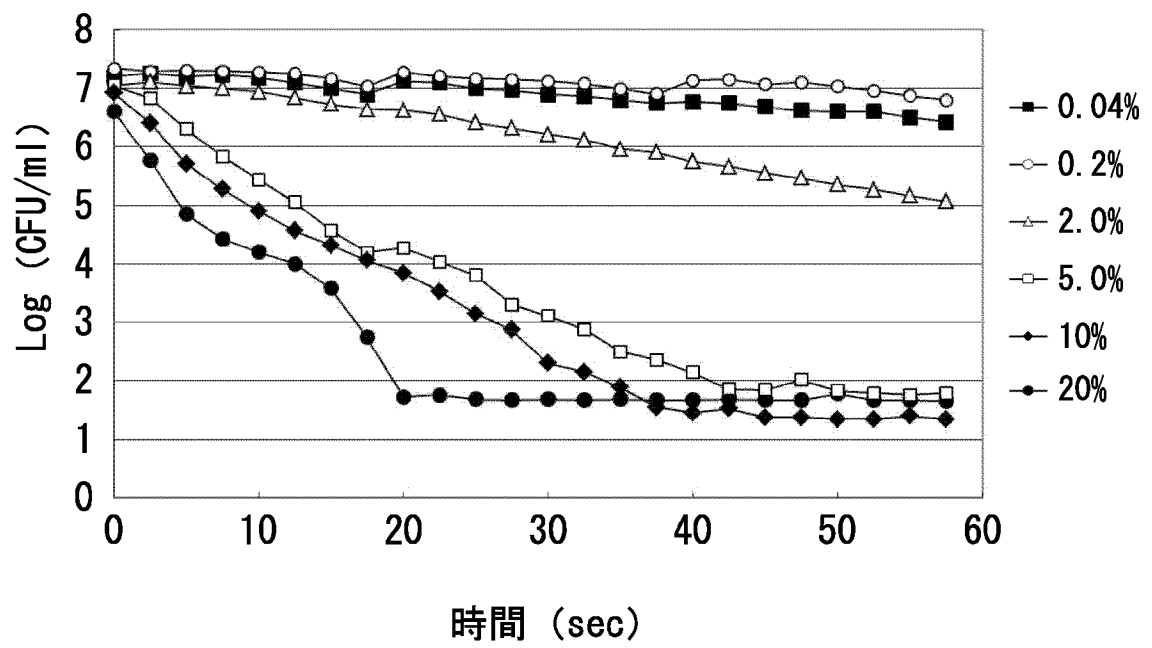
[図7]



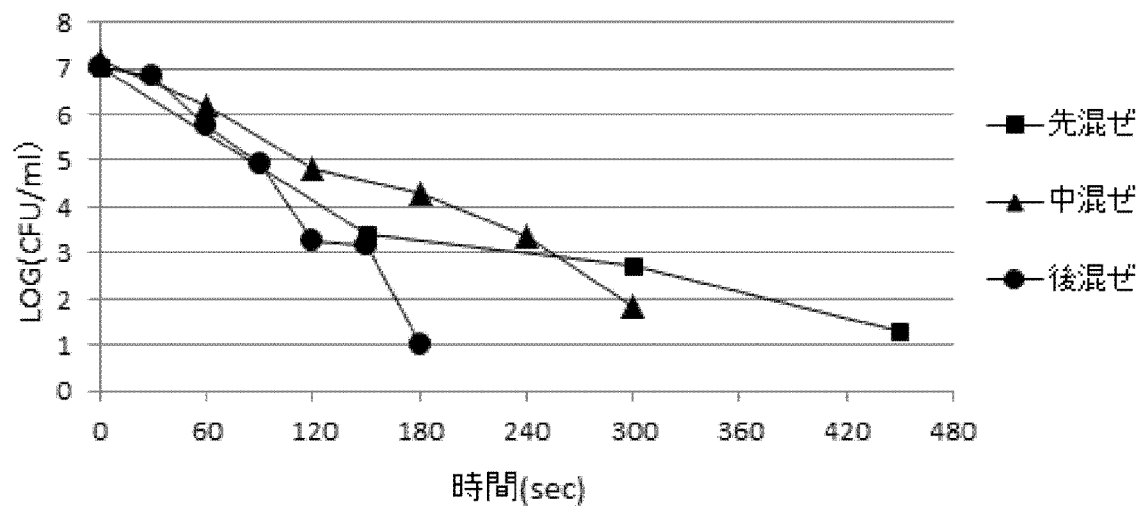
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05H1/24(2006.01)i, A61L2/14(2006.01)i, A61L2/20(2006.01)i, B01J19/08
(2006.01)i, C02F1/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05H1/24, A61L2/14, A61L2/20, B01J19/08, C02F1/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-47446 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraphs [0021] to [0041]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-5, 7, 9-13 1-14
X Y	JP 2010-247126 A (Sharp Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims 1 to 36; paragraphs [0003] to [0017], [0123] to [0157], [0179] to [0183]; fig. 1 to 12 (Family: none)	1-5, 7, 9-13 1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 April, 2013 (09.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050465

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-323812 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), entire text; all drawings & US 2009/0186167 A1 & WO 2007/142166 A2 & DE 112007000977 T & KR 10-2009-0014151 A & CN 101455127 A & TW 200816880 A	1-14
Y	WO 2010/082561 A1 (River Bell Co.), 22 July 2010 (22.07.2010), entire text; all drawings & US 2011/0298376 A1 & CN 102282916 A	1-14
Y	JP 2003-249490 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
Y	WO 2009/041049 A1 (Satoshi IGAWA), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text; all drawings & US 2010/0209293 A1 & EP 2206521 A1 & WO 2009/041049 A1	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050465

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: 15
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
The invention of claim 15 pertains to method for treatment of the human body by surgery or therapy and to diagnostic method for the same.

(Continued to extra sheet)

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050465

Continuation of Box No.II-1 of continuation of first sheet (2)

[PCT Article 17(2)(a)(i) and PCT Rule 39.1 (iv), Article 42(3) under Regulations of Law concerning International Applications]

In the method set forth in claim 15, the active species irradiation step includes a step for irradiating the inside of a root canal with an active species from the tip of a needle-shaped member. According to this step, the inside of the root canal can be disinfected or sterilized.

Thus, the method set forth in claim 15 includes a method of using an active species irradiation device within the inside of the root canal in the oral cavity, i.e., a method of using (inserting and handling) a device within the human body. Also, the aforesaid method is recognized as a therapeutic method for disinfecting or sterilizing the inside of the root canal by irradiating the same with the active species to treat a lesion in the root canal or therearound or as a method for a pretreatment for the aforesaid therapy.

Although the invention set forth in claim 15 is described as an invention relating to "a method for forming a root canal having been irradiated with an active species", paragraph [0087] mentions "the onset of emphysema caused by an increase in gas pressure in the root canal can be prevented". Since a root canal existing in the oral cavity is also expected as an object as described above, it cannot be concluded that claim 15 exclusively specifies a method for forming a root canal having been irradiated with an active species with the use of, as the starting material, a root canal that has been taken out from the human body.

In paragraphs [0086] to [0088], it is not clearly mentioned that the root canal is a non-human material. No such recitation is found in the entire description too.

Therefore, the invention of claim 15 pertains to method for treatment of the human body by surgery or therapy and to diagnostic method for the same.

[PCT Article 17(2)(a)(i) and PCT Rule 39.1 (iv), Article 42(3) under Regulations of Law concerning International Applications]

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05H1/24(2006.01)i, A61L2/14(2006.01)i, A61L2/20(2006.01)i, B01J19/08(2006.01)i, C02F1/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05H1/24, A61L2/14, A61L2/20, B01J19/08, C02F1/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-47446 A (松下電器産業株式会社) 2008.02.28, 段落 0021-0041, 図 1-8 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9-13 1-14
X Y	JP 2010-247126 A (シャープ株式会社) 2010.11.04, 請求項 1-36, 段落 0003-0017, 0123-0157, 0179-0183, 図 1-12 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9-13 1-14
Y	JP 2007-323812 A (松下電器産業株式会社) 2007.12.13, 全文, 全 図 & US 2009/0186167 A1 & WO 2007/142166 A2 & DE 112007000977 T & KR 10-2009-0014151 A & CN 101455127 A & TW 200816880 A	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 敦司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 3

2 I

9 2 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/082561 A1 (リバーベル株式会社) 2010.07.22, 全文, 全図 & US 2011/0298376 A1 & CN 102282916 A	1-14
Y	JP 2003-249490 A (三菱重工業株式会社) 2003.09.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
Y	WO 2009/041049 A1 (井川聡) 2009.04.02, 全文, 全図 & US 2010/0209293 A1 & EP 2206521 A1 & WO 2009/041049 A1	1-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☒ 請求項 15 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
請求項15に係る発明は、人の身体の手術又は治療による処置及び診断方法に該当する。
[PCT第17条(2)(a)(i)及びPCT規則39.1(iv)，国際出願法施行規則第42条第3号]
(特別ページに続く。)
2. ☐ 請求項 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 15 に係る方法において、活性種照射工程は、針状部材の先端から活性種を歯根管の内部に照射する工程を含んでおり、この工程によって、歯根管内部の消毒あるいは殺菌を行なうことができる。そうすると、請求項 15 に係る方法は、活性種照射装置による口腔内の歯根管内部、すなわち、人体内部で装置を使用する（挿入する、操作する）方法も含まれ、また、歯根管におけるあるいはその周辺部の病巣の治療のために、歯根内部での活性種を照射することによる消毒・殺菌を行なう方法であり、または、上記治療のための予備的処置方法と認められる。

なお、請求項 15 に係る発明は、一応、「活性種処理済歯根管作成方法」に係る発明として記載されているが、段落 0087 には、「根管内でのガス圧上昇に起因する気腫発症を予防し得る。」との記載事項があり、口腔内における歯根管も対象とすることを想定していることから、人間から採取した歯根管を原材料として活性種処理済歯根管を製造する方法だけを特定しているとはいえない。

また、段落 0086-0088 からは、歯根管が人間以外のものと明りょうに理解できる記載はなく、明細書全体からもそのような記載はない。

したがって、請求項 15 に係る発明は、人の身体の手術又は治療による処置及び診断方法に該当する。[PCT 第 17 条(2)(a)(i)及び PCT 規則 39.1(iv), 国際出願法施行規則第 42 条第 3 号]