

## 審査の結果の要旨

氏名 伊藤 剛仁

本研究論文は、超臨界流体雰囲気を含む高圧環境下マイクロプラズマ発生から、その物質合成への応用を行ったものであり、4章から構成され、第1章では緒言を、第2章では発生について、第3章では物質合成への応用について、第4章ではそれらの総括を述べている。

第1章では、近年のマイクロプラズマに関する研究をまとめ、超臨界流体雰囲気を含む高圧環境下マイクロプラズマの持つ物質合成への可能性および期待を述べ、研究の目的を明らかにしている。

第2章では、高圧環境下でのマイクロプラズマ発生研究について述べている。まず、微細加工技術を用いて基板上に作製した基板電極を用い、大気圧付近の各種気体雰囲気にて、直流型マイクロプラズマ（電極間ギャップ距離 1~40  $\mu\text{m}$ ）の発生を確認するとともに、一例としての  $\text{H}_2$ -1 atm, 電極間ギャップ距離 10- $\mu\text{m}$ , 印加電圧: 450V の条件で発生したプラズマを対象にラングミュアプローブ法、発光分光法、Particle-in-cell - Monte Carlo collision 計算法から、その高密度性 ( $10^{21}\text{m}^{-3}$  オーダ) などを確認した。また、Ar 雰囲気にてパッシュェン則 ( $Pd$  則) が、5 $\mu\text{m}$  という微小領域まで拡張できることも示している。次に、そのマイルドな臨界条件（臨界圧力:7.38MPa、臨界温度:304.2K）、環境負荷の低さなどから応用が進められている超臨界二酸化炭素雰囲気を対象とし、同様に、直流型マイクロプラズマの発生を行った。その結果、高圧力雰囲気から超臨界流体雰囲気における電極間ギャップ距離 1  $\mu\text{m}$  を持つ電極での特異な放電開始電圧低下特性を見出している。また、電極間ギャップ距離 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  の電極を用いた実験ではその特異現象が見出せず、本現象がプラズマの微細化に起因する新規現象である可能性を示した。また、超臨界流体中でのクラスタリングと放電開始電圧の変化の関係式を導き、その変化の一つの要因として、高圧雰囲気において存在するクラスタへの電子付着の可能性を提示している。さらに、プラズマによる電極ダメージに因る直流型放電維持時間の短さを改善するため、無電極マイクロプラズマの開発とそのプラズマ診断も行っている。誘導結合型プラズマ発生用コイル内部にタングステンワイヤを挿入し、誘導加熱されたタングステンワイヤから熱電子をプラズマ中に供給することにより、従来困難であった直径 20 $\mu\text{m}$  に至る微小円筒管中での誘導結合型プラズマの1時間以上の安定発生を可能とした。

第3章では、マイクロプラズマの物質合成への応用を行っている。物質探索・材料開発を目指した、試料の同時高速作製が可能な並列マイクロプラズマ合成装置「プラズマチップ」を提唱し、直流マイクロプラズマによるプロトタイププラズマチップを作製し、水素-メタン系プラズマ CVD による、異なる4個あるいは6個の試料の同時合成を行っている。メタン-窒素系による非晶質窒素炭素膜の堆積も行い、条件により組成比の異なる膜の堆積に成功し、また、その高速成膜性（堆積速度；1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ）を確認した。また、新しい物質合成プロセス雰囲気である、超臨界流体マイクロプラズマ雰囲気をを用い

たナノ構造物質の作製も行っている。超臨界二酸化炭素を反応雰囲気・初期原料とした、カーボンナノチューブなどのナノ構造物質の作製を実現するとともに、原料としての銅の有機金属、還元剤としての水素を含む超臨界二酸化炭素雰囲気においてマイクロプラズマ合成法により、二酸化炭素ガス雰囲気では合成できなかった銅微粒子作製に成功した。この差は、超臨界流体の高い溶解度などの利点に起因するものと考えられる。マイクロプラズマの持つ、急加熱・急冷却といった特徴に加え、プロセスの低温化を可能とする本手法は、超臨界流体のもつ利点との融合が容易であり、超微粒子やナノクラスタなどのナノ構造物質作製法の一つとして有望であると結論している。

第4章では、以上の研究の総括を行っている。

なお、本論文は、寺嶋和夫、井崎武士、浅原あずさ、西山寛之、藤原秀之、片平研、Sergei Kulinich、清水禎樹、越崎直人、佐々木毅、杉本京三、高橋秀彰、吉川裕久、櫻井彪、との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本研究は、超臨界流体雰囲気を含む高圧環境下でのマイクロプラズマの発生を各種の新方式を用いて行い、その物質合成への応用を行ったものであり、ここで示されたマイクロプラズマの局在性、高密度性、新規性といった特長は、今後の材料開発、プロセス研究に対して大きな研究動機となり、マイクロプラズマを用いた物質合成という材料科学分野の今後の発展に大きく寄与するものと判断される。

したがって、本論文は博士（科学）の学位を授与できると認められる。