



## 解説

# マルチフェーズプラズマ反応場 —革新的な材料プロセス創製に向けて—

## Multiphase Plasma Reaction Field: Toward Innovative Materials Processing

榊原教貴, 伊藤剛仁, 寺嶋和夫

SAKAKIBARA Noritaka, ITO Tsuyohito and TERASHIMA Kazuo

東京大学大学院新領域創成科学研究科

(原稿受付: 2018年5月22日)

プラズマ中に固体, 液体, 超臨界流体などの凝縮系を混在させることによる, プラズマ反応場のさらなる展開が進められている. その中で, プラズマと凝縮系が相互に影響を及ぼし合い, プラズマ反応場の状態を大きく左右するため, その両者を総合的に理解し制御することが不可欠である. 本解説では, 凝縮系が混相化したコロイド系としてのプラズマ反応場をマルチフェーズプラズマ反応場と定義し, 反応場を包括的に捉え, その最近の動向と展望について我々の研究を中心に紹介する.

### Keywords:

multiphase plasma reaction field, aerosol, colloidal dispersion, nanocluster, supercritical fluid, density fluctuation, plasma-liquid interaction, dusty plasma

### 1. はじめに

プラズマプロセスは, 情報・環境・エネルギーなどの多岐に渡る分野において必要不可欠な科学技術であり, 産業の根幹をなす基盤技術としての地位が確立されるとともに, そのプロセスの高機能化が日夜進められている. 従来のプラズマプロセスは半導体製造プロセスに代表されるように, 不純物としての凝縮系を含まない, 高い均一性を持つクリーンな環境下での気相雰囲気によるものが主流であった. しかしながら近年, プラズマ中に微粒子・クラスター, 固体, 液体などの凝縮系を積極的に取り入れプラズマ反応場をマルチフェーズ化することで, 従来のプラズマプロセスを超えるパラダイムシフトの可能性が報告されてきている[1-6].

一方で, 近年, 大気圧を中心とした高密度環境での非平衡プラズマの登場により, プラズマプロセスは材料プロセスにとどまらず農業, 医療, バイオ, 環境といった多岐に渡る分野への急速な広がりを見せている. 特に, 真空容器からの解放を活かした液相を含む系への展開が目覚ましい. 積極的にプラズマ気相中へ液相を導入することでの新規プラズマ反応場の開発が数多く報告されており[5-7], 凝縮系の混在する環境でのプラズマプロセスの重要性が高まっている. その中で, 凝縮系がプラズマと相互に影響を及ぼし合い, プロセス性能を大きく左右するため, その両者(プラズマとプラズマ中の凝縮系)を総合的に理解し制御することが喫緊の課題となってきた.

プラズマ中に凝縮系を導入した系については既に数多く

の研究が報告されており, 近年, その理解が精力的に進められている. 本解説では, その中でも特に“プラズマ中に凝縮系を内包するコロイド系としてのプラズマ反応場”をマルチフェーズプラズマ反応場と定義する. 図1に示す概念図のように, ナノ~マイクロメートル程度のサイズを持つ凝縮系も含めたエアロゾル(コロイド系の中でも特に, 気相中に固体や液体などの凝縮系が分散した状態)としてプラズマ反応場を包括的に捉え直すことで, プラズマ材料科学の新展開を見出す上での大きな指針としたい.

マルチフェーズプラズマ反応場はごく最近に限った話題ではない. 例えば熱プラズマを用いた溶射技術においては, 粉末原料の溶融によりプラズマ中に生成した10-100  $\mu\text{m}$  前後の原料液滴を基板に塗布することでの

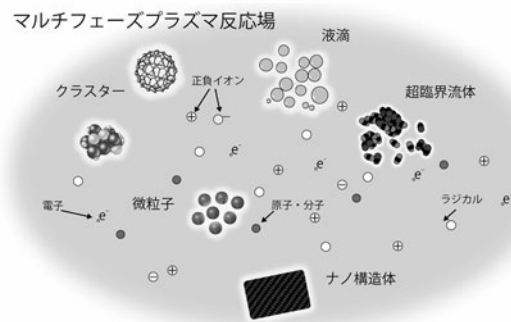


図1 マルチフェーズプラズマ反応場の概念図.

ロセスが確立されている[8]。本解説ではそれらの中でも特に、マルチフェーズプラズマ反応場の最近の話題として、我々の研究グループでの成果を中心に紹介し、マルチフェーズプラズマ反応場の特徴や期待される効果について概観していく。プラズマ中にナノクラスター（固相）、微小液滴（液相）、分子クラスタリング（微視的な気液混合状態）を内包するマルチフェーズプラズマ反応場として、第2章ではナノクラスタープラズマ反応場、第3章では微小液滴プラズマ反応場、第4章では超臨界流体中プラズマ反応場、をそれぞれ紹介する。

なお、内包された凝縮系がプラズマと一体となって集団的挙動を示すか否かは問わず、物理的なプラズマの定義とは性格を異にする部分もあるため、プラズマとしての定義はせず、マルチフェーズプラズマ“反応場”とした。

## 2. ナノクラスタープラズマ反応場

プラズマ中にナノメートルサイズの固体クラスターを内包するマルチフェーズプラズマ反応場の材料プロセスへの展開として、熱プラズマやメゾプラズマ中での高温ナノクラスターを前駆体とする高速製膜・微粒子合成を紹介する。本手法は東京大学のYoshidaらを中心に提唱され、従来の低圧プラズマプロセスに次ぐ手法として確立されている[1,9]。

### 2.1 熱・メゾプラズマ中でのナノクラスター高速製膜

熱プラズマ中に微細粉末やミスト状液体を噴霧すると完全蒸発することで高温蒸気となる。それらが基板付近で冷却されると過飽和状態となり、合成物前駆体としてのナノクラスターを含むプラズマ反応場が形成される。大気圧付近で生成する熱プラズマでは、従来の低圧プラズマを用いたプロセスに比べて、“凝縮系”としての前駆体が顕在化することにより高密度な前駆体供給が可能となるため、高スループットな薄膜堆積・微粒子合成が期待できる。導入する原料に応じて、固体粉末を原料とするプラズマ物理気相堆積法（PVD）としての熱プラズマフラッシュ蒸発法と、微小液滴や気体を原料とするプラズマ化学気相堆積法（CVD）に分類されるが、両者ともに原料の完全蒸発とそれに続いて形成され高温ナノクラスターを前駆体とした堆積法である点で本質的に同じである。

熱プラズマフラッシュ蒸発法では、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の固体粉末原料がプラズマにより完全蒸発し、融点の大きく異なる元素の混在した高温蒸気をも容易に得られるため、多元素薄膜の形成が可能となる。例えば、高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の薄膜堆積においては、プラズマ中で形成された $1\ \text{nm}$ 程度のナノクラスターを製膜種として用いる結晶成長モードが見出されており、これによりエピタキシャル膜の高速かつ高品質な製膜が実現されている[10]。

高速かつ高品質な製膜には、 $1-10\ \text{nm}$ の高温ナノクラスターが大きく寄与する[11,12]。凝縮系であるナノクラスターは気相に比べ大きな付着係数を持つため、基板への前駆体供給が増加する。また、クラスター温度が高温に維持されることで、クラスターは基板表面において平滑な二次元構造へと再配列し、表面拡散が促進される[13,14]。これ

ら“凝縮系の効果”により、従来のエピタキシャル製膜手法に比べ $10-1000$ 倍もの薄膜成長速度（ $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ ）を達成しながら、ステップ高さ $1.2\ \text{nm}$ の明瞭なテラス構造（図2）が観察されるように、薄膜表面が原子レベルで平滑な製膜となる。このように、プラズマ中に形成される高温ナノクラスターを製膜前駆体とすることで、従来の気相プロセスを超えた高速かつ高品質なプロセスが実現される。同様のナノクラスター高速製膜は、微小液滴を原料とした熱プラズマスプレー CVD 法においても実現されている[15,16]。

一方で、気体を原料とするCVD法では、固体・液体原料のように完全蒸発させる必要がないため、 $0.1-10\ \text{Torr}$ 前後の中間的圧力領域で生成されるメゾプラズマを用いたナノクラスター高速製膜が展開されている[17]。メゾプラズマはプラズマガス温度および電子温度が比較的低い一方、粘性流の圧力領域ゆえに比較的高密度なプラズマ流を持つため、低融点基板への前駆体の高速輸送による製膜が可能となる。Si 薄膜堆積を例にとると、シランガスを原料とする低圧プラズマによるCVD法は、プラズマ中で生成したSi-H系ラジカルの固体表面での反応、拡散、吸着により説明される。それに対して、メゾプラズマによるCVD法においては、シランガスが原子状態まで分解された気相状態のSiが凝縮することで製膜前駆体としてのナノクラスターが形成され、 $60\ \text{nm}/\text{sec}$ に至る高速かつ高品質なSiエピタキシャル製膜が実現される[18]。

### 2.2 プラズマスプレー PVD による高速微粒子合成

プラズマ中ナノクラスターを前駆体としたプロセスは高速微粒子合成への展開もなされており、その代表例としてプラズマスプレー PVD 法によるリチウムイオン電池負極材料の開発が挙げられる[19-22]。噴霧したSi粉末の完全蒸発によりプラズマ中に核生成・成長したナノクラスターは続く急速冷却によって凝縮し、ナノ粒子が合成される。例えば、 $400\ \text{Torr}$ の $\text{Ar}/\text{H}_2$ 混合ガス流で直流プラズマと高周波プラズマを重畳したプラズマトーチを用いて、コアシェル構造を持つ $\text{Si}/\text{SiO}_x$ ナノ粒子の $8\ \text{g}/\text{min}$ での高速合成が実現されている[20]。合成された $\text{Si}/\text{SiO}_x$ ナノ粒子はリチウムイオン電池負極として電池特性の改善に有効であり、 $\text{CH}_4$ ガスの微量添加による微粒子へのカーボンコーティングなどを通じた、さらなる電池特性の改善に向けた検討がなされている。

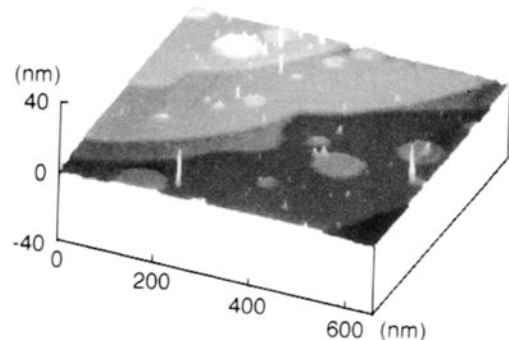


図2 厚さ $1\ \mu\text{m}$ の高温超伝導体( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )エピタキシャル膜の走査型トンネル顕微鏡像[10]。

### 3. 微小液滴プラズマ反応場

近年、液相を介した非平衡プラズマの応用展開が大きな注目を集めている。液相と接したプラズマ反応場については、熱プラズマによるアーク溶接、水中での放電加工、誘導結合プラズマ (ICP) による化学分析手法 [23] 等と、その歴史は長い。近年になってプラズマ中のガス温度が室温程度に抑えられた大気圧での非平衡プラズマが開発されたことで [24, 25]、プラズマにより溶液化学反応を誘起するプラズマ誘起液相反応場が注目されるようになった。例えば液相中での非平衡プラズマ (ソリューションプラズマ) によるナノ材料合成・改質 [5, 26] をはじめとして、環境、農業、さらには医療、バイオに至るまで、幅広い分野でその応用展開が精力的に進められている。

プラズマと接した液相ではプラズマ由来の高反応励起種による反応が促進され、特にプラズマと液相の界面においては、プラズマ中で生成した電子、OH ラジカル、H ラジカル等の短寿命活性種が液相表面へ衝突、吸着、拡散すると同時に、液相表面の帯電、蒸発、光化学反応等が並行して進行することで、気液混合の複雑な非平衡反応場が形成される。特に、非平衡プラズマ中にナノ・マイクロサイズの微小液滴を“凝縮系”として含む微小液滴プラズマ反応場は、マルチフェーズプラズマ反応場の典型的な例と言え、プラズマ/液相での“界面の効果”を顕在化させた特徴あるプロセス展開が期待できる。ここでは、微小液滴をコロイド系として含むマルチフェーズプラズマ反応場の特徴の積極的な利用を試みた材料合成プロセス開発、および、そのような反応場で重要となるプラズマ-液相界面を診断計測した研究について紹介する。

#### 3.1 微小液滴プラズマ反応場を用いた材料合成

微小液滴を原料としてプラズマ中に取り込んだプラズマプロセスとして、熱プラズマ中での溶射 [8] やナノクラスター高速製膜 [16, 17] を既に取り上げたが、そこでは高温反応場での完全な溶解・蒸発により形成される前駆体に着目していた。一方で、非平衡低温プラズマを用いると、微小液滴が瞬時には蒸発しなくなるため、プラズマ中に分散する凝縮系としての微小液滴に、反応場として着目することが可能となる。

プラズマ中に微小液滴を分散させたマルチフェーズプラズマ反応場では、系の全体積に対するプラズマ-液相界面の割合が大きいため、(i)界面 (~数  $\mu\text{m}$ ) で短寿命活性種や帯電などにより誘起される“界面の効果”の積極的な利用が期待できる。また、(ii)一つの微小液滴がマイクロメートルサイズの閉じた反応系 (マイクロリアクター) として機能する、という特徴も見込める。すなわち、一つの微小液滴を一つの反応系として利用することで液滴ごとに合成物をもたらす、粒径・組成を制御したナノ・マイクロ材料合成プロセスの展開が期待できる。ここでは特に、(ii)を積極的に利用した大気圧雰囲気での微小液滴を用いた非平衡プラズマプロセスへの試みとして、光学・電気デバイス材料として広く応用されている酸化亜鉛 (ZnO) のナノ粒子合成を簡単に紹介する [27]。

超音波噴霧器により生成した原料溶液の微小液滴 (平均

液滴径:  $5 \mu\text{m}$ ) をキャリアガスである He とともに石英管内部に導入し、交流電圧を印加することで微小液滴を内包した誘電体バリア放電を生成した。原料としては、0.5, 1, 2 mM に調整した酢酸亜鉛二水和物 ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ) を用いた。

その結果、粒径が 100 nm 程度の ZnO の球状微粒子が合成され、その平均粒径は原料濃度増加に伴い増大した (図 3)。また、得られた各濃度での平均粒径は、液滴中原料が全て ZnO 粒子合成に使われたとした場合の粒径の計算値と良い一致を示した。このことから、一つの液滴から一つの ZnO 粒子が合成されたと考えられ、非平衡低温プラズマ中微小液滴を閉じた反応系 (マイクロリアクター) として利用した粒径制御型のナノ材料合成プロセスが実現されている。

#### 3.2 プラズマ-液相界面の診断

微小液滴プラズマ反応場を理解する上でプラズマ-液相界面の理解が不可欠であり、シミュレーションを中心にその理解が進められている [28]。しかし、界面反応場の複雑さゆえに、プラズマ-液相界面の選択的な診断計測は困難を極める。現在のところ、レーザー吸収分光法による水和電子の計測 [29]、四波混合法による界面近傍の電界計測 [30] など、その報告は数例にとどまる。ここではプラズマ-液相界面診断の研究として、振動和周波発生 (VSFG) 分光法による水分子の振動状態の計測 [31] を紹介する。VSFG 分光法は二次的非線形光学効果を利用した界面選択的な振動分光法であり、液相表面や気液界面の有用な診断法として数多くの報告がある [32]。

本研究では、金属メッシュを介して電界の影響を取り除きながら、大気空気中で生成した誘電体バリア放電から活性種を純水上に供給し、プラズマ-液相界面における水の状態を VSFG 分光法により計測した。図 4 に示すように、プラズマからの活性種供給がない場合には、 $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  付近にピークが確認され、それぞれ Free OH, Liquid-like な弱い水素結合, Ice-like な強い水素結合に由来する。プラズマからの活性種供給を開始すると全てのピーク強度は 10-60 秒程度かけて減少していき、図 4 に示すような明確な振動状態を示さな

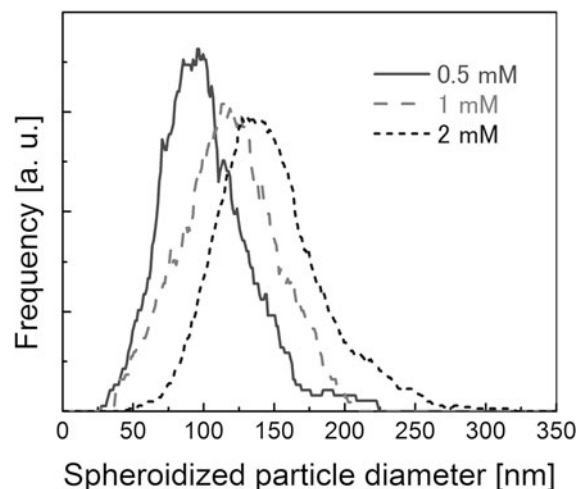


図 3 ZnO 球状微粒子の各溶液濃度における粒径分布 [27]。

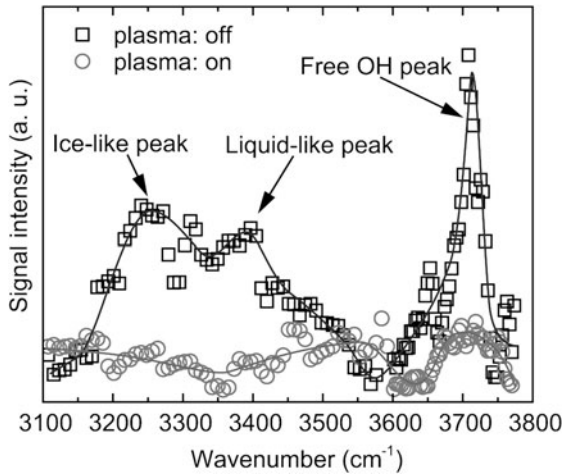


図4 OH伸縮振動によるVSFGスペクトル[31].

いスペクトルとなった。なお、プラズマ生成を停止するとスペクトル形状は回復する。

スペクトル変化の要因として、プラズマ中で生成した活性種が水表面への吸着することによる水の表面状態の変化が示唆されている。古典的な分子動力学法による計算[33]によると、 $O_3$ 、 $OH$ 、 $H_2O_2$ などは気液界面において自由エネルギーの極小を持つため、界面近傍に滞在しやすい。例えば、界面近傍における $O_3$ 濃度は液相バルク中に比べ3.6–11倍に達する。すなわち、プラズマからの活性種が気液界面に局所的に滞在することで、水のOH伸縮振動の状態が大きく変化したと考えられる。

#### 4. 超臨界流体中プラズマ反応場

超臨界流体 (supercritical fluid: SCF) は、臨界温度 ( $T_c$ ) および臨界圧力 ( $P_c$ ) 以上における物質の状態である。高密度であり高溶解性を備えておりながら、高拡散係数、低粘性、表面張力ゼロを示し、巨視的に見て液体と気体の中間的な状態である。さらに、時間的・空間的にナノメートルスケールで分子クラスタリングすることで、微視的に密度の揺らいだ動的な気液混合状態をなす[34]。近年、超臨界流体中でのプラズマは、それら超臨界流体の優れたプロセス溶媒特性に加え、プラズマの持つ励起種による高反応性を具備した新規プラズマ反応場として、その材料プロセスへの展開が進められてきた[3, 35]。特に臨界点近傍においては、密度揺らぎが局所的に増大するため、流体を構成する分子のナノ構造が複合化した微視的に不均一な状態となる。ここでは、超臨界流体中プラズマの中でも特に、“ナノ構造が複合化”した超臨界流体プラズマにマルチフェーズプラズマ反応場として着目し、その生成、診断および新規ダイヤモンド分子の創製について概観する。また、新たなマルチフェーズプラズマ反応場創製に向けた試みとして、ダストプラズマ (エアロゾル) とコロイド分散系の中間領域を模索し得る、超臨界流体中ダストプラズマについても簡単に紹介する。

##### 4.1 超臨界流体中におけるプラズマの生成

一般に大気圧以上の高密度媒質中での絶縁破壊は、圧力

と電極間距離の積  $pd$  を軸としたパッシェン曲線における最小絶縁破壊電圧の高  $pd$  側に位置 (例えば Ar では約  $10 \mu\text{m}\cdot\text{atm}$  で最小絶縁破壊電圧を示す) し、媒質密度の上昇に伴い絶縁破壊電圧は増大する。これは微視的には、電子が外部電場からの加速により粒子やクラスターを電離するだけのエネルギーを得るに足るスペースが十分に存在しないためである (図5 (a))。一方、超臨界流体中においては微小電極間距離 (数  $\mu\text{m}$ ) の直流放電に対して、臨界点近傍での密度揺らぎ ( $F_D$ ) の極大に応じて絶縁破壊電圧が局所的に低下する臨界異常を示す[36]。ここで、 $F_D$  は任意の微小体積中の粒子数  $N$ 、平均粒子数  $\langle N \rangle$  を用いて以下の式で表される。

$$F_D = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \quad (1)$$

これは、臨界点近傍で密度ゆらぎが顕著となり分子クラスタリングによる空間的な疎密が激しくなることで、放電空間の一部で局所的に雰囲気密度が低下するためである。つまり、この局所的な低密度領域で電子が十分に加速されることで電離進行が促進され、結果として絶縁破壊電圧が低下する (図5 (b))。ここで、超臨界流体中の分子クラスタリングはピコ秒オーダーで生じており、それより速いフェムト秒オーダーで進行する電子の加速・衝突、およびそれに伴う放電の進展に対しては、分子は静止していると仮定できる。

絶縁破壊電圧の臨界異常については、理論計算からも説明されている。現象論的な理解としては、気体中におけるタウンゼントの放電開始理論から計算される絶縁破壊電圧 ( $V_N$ ) に密度揺らぎ ( $F_D$ ) をべき乗で加味することで、以下の式により、臨界点近傍における絶縁破壊電圧 ( $V_B$ ) の局所的な低下が再現されている[36–41]。

$$V_B = V_N F_D^{-\beta} \quad (2)$$

また、密度揺らぎ場中でのクラスター間の相関距離に着目した剛体球モデルにより、密度揺らぎ場中における電子の実効的な平均自由行程の増大 (図5 (b)) が、臨界点近傍

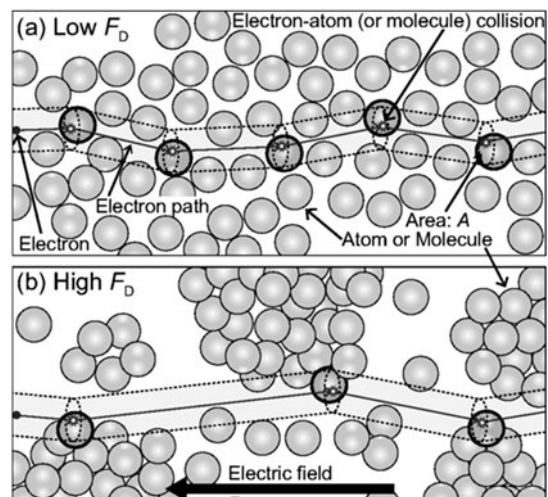


図5 密度揺らぎに応じた電子の平均自由行程[42].

での絶縁破壊電圧の局所的な低下に大きく寄与していることが定性的に示唆されている [40, 41].

一方で、より定量的な理解に向けて、修正パッシェン則を用いたモデル化も検討されている [42]. 修正パッシェン則は、大気圧における 10  $\mu\text{m}$  以下の微小ギャップ放電において、最小絶縁破壊電圧より低  $pd$  側における従来のパッシェン則からのずれをも含んだ定式化として構築されてきた [43]. 本研究では、高密度媒質中での放電における、最小絶縁破壊電圧より高  $pd$  側での従来のパッシェン則からのずれ (特に臨界点近傍における絶縁破壊電圧の局所的な低下) を説明すべく、以下の修正を加味した定式化を行った. 分子クラスタリングによる局所的な低密度領域 (図 5 (b)) でのタウンゼント機構による放電を仮定し、 $\alpha$  係数の修正により密度揺らぎによる実効的な平均自由行程の変化を、 $\gamma$  係数の修正により高圧条件におけるイオン励起電界放出を、それぞれ加味した. これにより、図 6 に示すように、定量的に He の臨界点付近における絶縁破壊電圧の実測値が再現され、密度揺らぎによる寄与が特に顕著であった. 構築したモデルでは、電極間距離が 5  $\mu\text{m}$  以下の短ギャップな条件のみで臨界異常が確認され、これは絶縁破壊電圧の臨界点近傍での局所的な低下が 25  $\mu\text{m}$  以上の長ギャップな放電では報告されていないこと [44] と一致する. すなわち、密度揺らぎの効果は、同じ熱力学的な条件下においてもスケールにより変化する.

さて、ここまでは超臨界流体中プラズマの前駆現象としての絶縁破壊に着目し、超臨界流体中プラズマにおける微視的揺らぎの効果を概観した. 放電が持続している状況においても、微視的揺らぎが維持された“超臨界流体プラズマ”は実現されるのであろうか. 臨界点近傍の密度揺らぎは温度変化に敏感であるため、超臨界流体プラズマの生成にはガス温度上昇を抑制可能な誘電体バリア放電による非平衡プラズマが有効である. これにより、超臨界  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Xe}$  中での安定したプラズマ生成が報告されている [45, 46]. 実際には、 $\text{CO}_2$  のラマンスペクトルの広がり  $\Delta\nu \approx (n_p F_D)^{0.5}$  により超臨界  $\text{CO}_2$  プラズマの密度揺らぎを見積もると、図 7 に示すように、バリア放電生成時におい

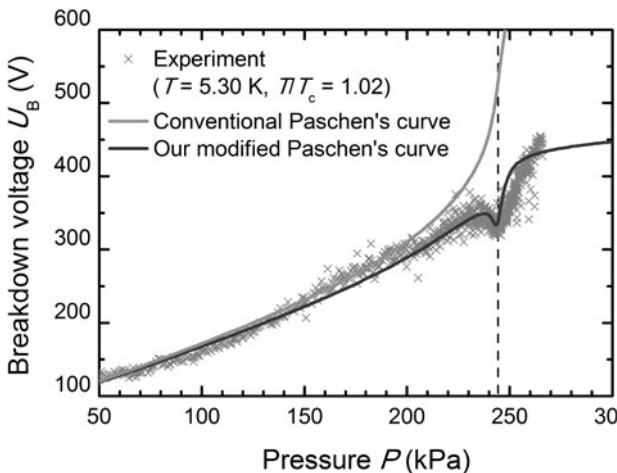


図 6 He の臨界点付近における絶縁破壊電圧の実測値およびモデル計算値 [42].

ても純粋な  $\text{CO}_2$  の場合と比較して 40% 程度密度揺らぎが維持されていることがわかる [47]. つまり、プラズマ反応場中においても密度揺らぎによる微視的な不均一性を保持した、“超臨界流体プラズマ”反応場が形成されている. プラズマの高反応性と超臨界流体特有の優れた溶媒特性を有する超臨界流体中プラズマの中でも特に、臨界点近傍での密度揺らぎをも兼ね備えた“超臨界流体プラズマ”は、プラズマ由来の励起種を含む流体のナノ構造が複合化することで、特異的な反応場の形成が期待される.

#### 4.2 新規ダイヤモンド分子の創製

超臨界流体中でのプラズマプロセスは、これまでにカーボンナノチューブ [48] や Cu ナノ粒子 [49], Si ナノ粒子 [50] といった各種ナノ材料合成への展開が報告されている. ここでは特に、臨界点近傍で流体のナノ構造が複合化した超臨界流体プラズマ反応場における新規ダイヤモンド分子の創製について紹介する [35].

ダイヤモンドイドとは、 $sp^3$  混成軌道の共有結合から成るダイヤモンド構造の炭素骨格が水素原子で終端された分子の総称である. その炭素骨格の最小単位はケージと呼ばれ、ケージ数 (次数  $n$ ) に応じてアダマンタン ( $n=1$ ), ジアマンタン ( $n=2$ ), トリアマンタン ( $n=3$ ) と続く. 創薬からオプトエレクトロニクスに至るまで幅広く着目されているが、その人工合成は複雑な反応経路を伴う熱化学反応によるものであり次数  $n=1-4$  に限られる.  $n > 4$  の高次ダイヤモンドイド分子については、 $n=11$  までが原油からの抽出・精製により得られるものの低収量・低収率 (ppb~ppm 程度) である. そこで、超臨界流体プラズマの特異性を活かしたダイヤモンドイド分子の創製が試みられた.

マイクロキャピラリー中、超臨界流体 Xe の臨界点近傍 ( $T/T_{\text{crit}} = 0.997-0.999$ ,  $p/p_{\text{crit}} = 0.988-1.023$ ) において誘電体バリア放電を生成し、アダマンタン分子を原料とした合成が行われた [51]. 生成物のガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) の結果、収率 600 ppm 程度でのジアマンタン分子の合成が確認されたほか、人工合成が実現されてこなかった 5 次以上を含む 3 次以上最大 10 次までのダイヤモン

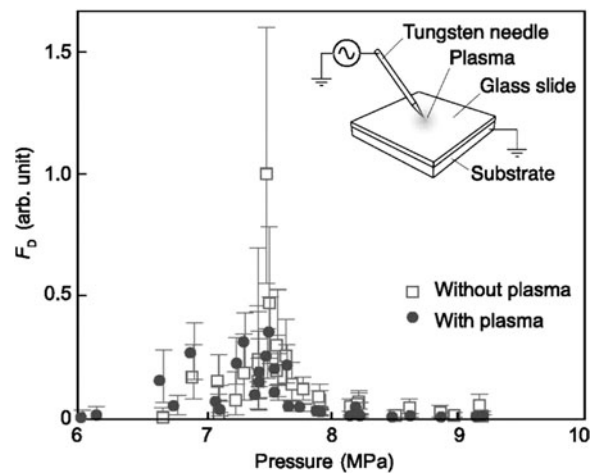


図 7 臨界点近傍における  $\text{CO}_2$  の密度揺らぎ (□: プラズマ無し, ●: プラズマあり) [3, 47].



ドイド分子の合成の可能性が示唆された(図8)。また、合成分子の収量は臨界点近傍において極大となり、臨界点から離れた条件ではその収量は減少してしまう。例えば、 $p/p_{crit}=0.95, 1.18$ では10%以下にまで落ち込み[52]、臨界点近傍での反応場の特異性がうかがえる[40]。

臨界点近傍での収率の極大化に見られる反応場の特異性に関して、巨視的な視点からは、臨界点近傍における熱伝導率、比熱、冷却速度等の輸送特性の極大化の寄与が考えられている[53]。一方で、微視的な視点からは、臨界点近傍で密度揺らぎ形成に伴い流体のナノ構造が複合化することでの反応・輸送特性の変化が検討されている[40]。

以上のように、新規ダイヤモンド分子のプラズマ反応場での合成は、密度揺らぎを併せ持つ超臨界流体プラズマによるマルチフェーズプラズマ反応場の利点を十二分に活用したプロセス展開であると言える。

#### 4.3 超臨界流体中における擬似微小重力環境

ここまでは超臨界流体の微視的な不均一性によるナノ構造の複合化に着目してきた。他方で、高密度かつ低粘性な超臨界流体は、擬似的な微小重力環境でのダストプラズマという、特徴あるマルチフェーズプラズマ反応場の創製も可能とする。

プラズマ中にマイクロメートルサイズの微粒子が捕捉されたダストプラズマは、微粒子間の静電相互作用が熱運動エネルギーを上回することで秩序構造を持つプラズマ結晶を形成し、相転移や流体現象などの集団現象の可視化モデルとして注目されている。しかし、通常の地上実験では重力によりプラズマ結晶に異方性が生じてしまう。国際宇宙ステーション等での微小重力実験により等方的な3次元プラズマ結晶は形成されるものの、低コストで時間の制約を受けない地上での実験手段が切望されている。

そこで、超臨界流体中でのダストプラズマ創製が提案されている[54]。超臨界流体中では、気体的な低粘性を維持したまま、高い媒質密度ゆえに、微粒子に働く重力に匹敵する大きな浮力を得られる。同時に、相転移を伴わずに密度・浮力を連続的に制御することができる。すなわち、微粒子に働く重力を浮力で相殺して擬似微小重力環境を作り出すことで、地上実験での等方的な3次元プラズマ結晶の形成、および集団現象の解析が可能になると期待できる。

これまでに、超臨界CO<sub>2</sub>中における擬似微小重力環境の形成が実験により示された[55]。電界放出型の表面誘電体バリア放電[56]を発生させ、密度0.5 g/cm<sup>3</sup>、径20 μmの樹脂微粒子を散布すると、放電により帯電した微粒子が電極上部に捕捉される。微粒子密度をまたぐようにCO<sub>2</sub>媒質密度を変化させたところ、CO<sub>2</sub>密度と微粒子密度が大きく異なる条件では、水平方向に直線的な一列の微粒子配列(図9(a))が形成されるのに対し、CO<sub>2</sub>密度が0.32–0.63 g/cm<sup>3</sup>で微粒子密度とほぼ等しい条件においては、水平面および重力方向に配列を持つ3次元的な微粒子配列が形成された(図9(b))。運動方程式により微粒子運動を解析したところ、CO<sub>2</sub>密度が微粒子密度に一致する条件において、熱運動エネルギーに対する静電相互作用の比(カップリングパラメーター)が極大となった。つまり、擬

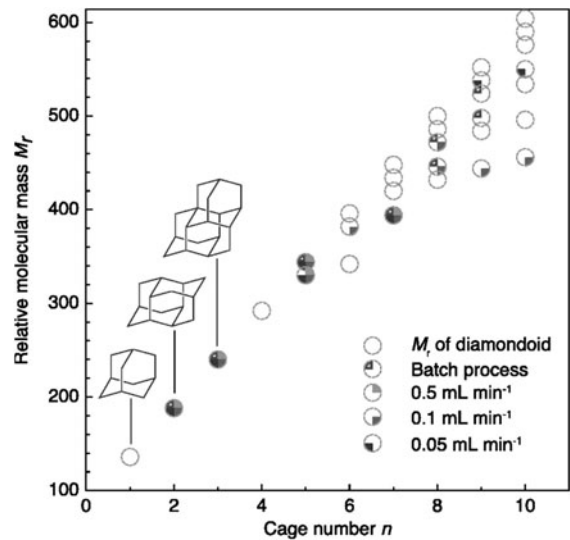


図8 超臨界Xeプラズマにより得られたダイヤモンド分子(バッチ式およびフロー式)[3]。

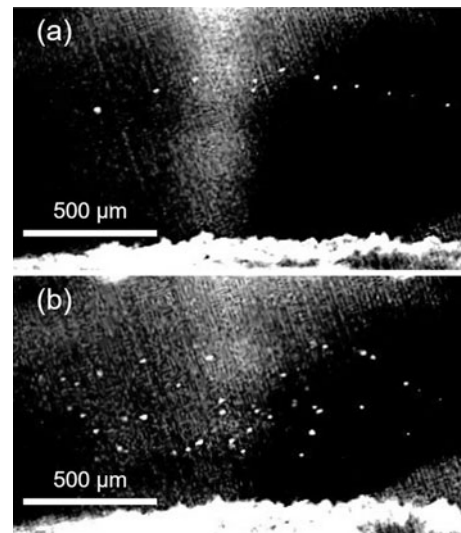


図9 超臨界CO<sub>2</sub>中での微粒子配列、(a)重力≫浮力、(b)重力<浮力(図の縦方向が重力方向)[55]。

似微小重力環境の形成により3次元的な微粒子配列の形成に至ったと考えられる。

実現された超臨界流体中でのダストプラズマは、気相中でのダストプラズマと液相中でのコロイド系の中間領域を連続的に網羅しており、分野横断的なコロイド混相系であると言える[57]。また、重力の影響を低減した等方的な反応場として、例えば磁性微粒子を用いた磁気応答プラズマ結晶や触媒微粒子から成る触媒プラズマ結晶など、機能性プラズマ結晶という新たなマルチフェーズプラズマ反応場としての展開が期待できる。

#### 5. おわりに

マルチフェーズプラズマ反応場は、固体クラスターや微小液滴、超臨界流体等のナノ・マイクロメートルサイズの凝縮系が一種ないし複数種プラズマ中に分散した、エアロゾルとしてのコロイド状態にあるプラズマ反応場である。

そして、高密度な凝縮系（気相の約1000倍）や凝縮系の高い付着率といった①“凝縮系の効果”を用いて、高温クラスターによる高品質かつ高速（従来法の約100倍）なエビタキシャル製膜が展開されているほか、微小液滴をマイクロリアクターとする粒径制御型ナノ粒子合成が実現されている。また、超臨界流体プラズマでは、凝縮系の微視的な不均一性に由来する②“ナノ構造複合化の効果”が顕在化した。臨界点近傍において、合成されたダイヤモンドド分子の収率が極大化するなど、特異的な反応場が形成されている。一方で、微小液滴がコロイド系を成す微小液滴プラズマ反応場では、系の全体積に対するプラズマ凝縮系界面の面積の割合が非常に大きくなり、界面が顕在化する。そのため、界面を反応場とする不均一反応や高い冷却能といった③“界面の効果”も期待されている。以上のように、凝縮系の特性を理解し十分に活かすことで、革新的なプラズマプロセスとしてのイノベーションがなされつつある。マルチフェーズプラズマ反応場の開発は未だ発展途上であり、新規プロセス開発、診断計測、シミュレーションを通じてマルチフェーズ化された反応場の総合的な理解および制御を推し進めていくことで、革新的プラズマ科学技術としてのさらなる発展の可能性を秘めていると言えよう。

## 謝 辞

本解説の一部は、マルチフェーズプラズマ研究会（2013–2016年）での議論を踏まえたものです。研究会にご参加いただいた皆様に感謝申し上げます。また、本解説文で紹介した研究は、多くの共同研究者、本学大学院生をはじめとして、多くの方々の協力により進められてきました。さらにまた、本研究の遂行にあたり、九州大学の渡辺隆行教授、白谷正治教授には日頃より温かな叱咤激励、ご教授をいただいております。ここに改めて深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] T. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **66**, 1223 (1994).
- [2] M. Shigeta and A.B. Murphy, *J. Phys D: Appl. Phys.* **44**, 174025 (2011).
- [3] S. Stauss *et al.*, *Phys. Plasmas* **22**, 057103 (2015).
- [4] S. Stauss *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 023003 (2018).
- [5] Q. Chen *et al.*, *J. Phys D: Appl. Phys.* **48**, 424005 (2015).
- [6] P.J. Bruggeman *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 053002 (2016).
- [7] I. Adamovich *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 323001 (2017).
- [8] P. Fauchais, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, R86 (2004).
- [9] N.M. Hwang, *Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD and PVD Processes* (Springer, Dordrecht, 2016).
- [10] K. Terashima *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **70**, 1193 (1998).
- [11] P. Han and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **92**, 4772 (2002).
- [12] Y. Takamura *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 558 (1997).
- [13] N. Yamaguchi *et al.*, *Thin Solid Films* **345**, 34 (1999).
- [14] K. Hayasaki *et al.*, *J. Appl. Phys.* **81**, 1222 (1997).
- [15] S.A. Kulinich *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **182**, 150 (2001).
- [16] N. Yamaguchi *et al.*, *Thin Solid Films* **316**, 185 (1998).
- [17] 神原 淳：プラズマ・核融合学会誌 **85**, 88 (2009).
- [18] M. Kambara *et al.*, *J. Appl. Phys.* **99**, 074901 (2006).
- [19] 神原 淳：Erozoru Kenkyu. **29**, 93 (2014).
- [20] K. Homma *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 025006 (2014).
- [21] M. Kambara *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 143302 (2014).
- [22] T. Tashiro *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 744 (2014).
- [23] C.A. Heinrich *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3473 (2003).
- [24] S. Kanazawa *et al.*, *International Symp. Plasma Chem. - 8, Tokyo*, **3**, 1771 (1987).
- [25] P.J. Bruggeman *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 123002 (2017).
- [26] O. Takai, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **27**, 379 (2014).
- [27] M. Tsumaki *et al.*, *Mater. Lett.* **166**, 81 (2016).
- [28] 朽久保文嘉, 白藤 立：プラズマ・核融合学会誌 **91**, 307 (2015).
- [29] P. Rumbach *et al.*, *Nat. Comm.* **6**, 81 (2015).
- [30] M.S. Simeni *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 015011 (2018).
- [31] T. Kondo *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 244002 (2017).
- [32] S. Nihonyanagi *et al.*, *Chem. Rev.* **117**, 10665 (2017).
- [33] R. Vacha *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 11573 (2004).
- [34] 荒井康彦：Fundamentals and Applications of Super-critical Fluids (Techno System Co., Ltd. Tokyo, 2002).
- [35] S. Stauss and K. Terashima, *Diamondoids: Synthesis, Properties and Applications* (Pan Stanford Publishing Pte Ltd., Singapore, 2017).
- [36] 宮副裕之 他：プラズマ・核融合学会誌 **86**, 305 (2010).
- [37] M. Sawada *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100**, 123304 (2006).
- [38] T. Ito and K. Terashima, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2854 (2006).
- [39] T. Ito *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 5411 (2003).
- [40] 宗岡 均, 寺嶋和夫：プラズマ・核融合学会誌 **90**, 384 (2014).
- [41] H. Muneoka *et al.*, *Appl. Phys. Express* **6**, 086201 (2013).
- [42] H. Muneoka *et al.*, *Phys. Rev. E* **91**, 042316 (2015).
- [43] D.B. Go and D.A. Pohlman, *J. Appl. Phys.* **107**, 103303 (2010).
- [44] 喜屋武毅 他：プラズマ・核融合学会誌 **86**, 317 (2010).
- [45] T. Tomai *et al.*, *Thin Solid Films* **516**, 409 (2006).
- [46] H. Kikuchi *et al.*, *Thin Solid Films* **516**, 6677 (2008).
- [47] T. Tomai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 151501 (2009).
- [48] T. Tomai *et al.*, *Mater. Res. Sci. Jpn.* **33**, 355 (2008).
- [49] T. Ito *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 1513 (2004).
- [50] K. Saitow and T. Yamamura, *J. Phys. Chem. C* **113**, 8465 (2009).
- [51] F. Oshima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 010214 (2014).
- [52] T. Shizuno *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 030207 (2011).
- [53] T. Tomai *et al.*, *J. Supercrit. Fluids* **41**, 404 (2007).
- [54] Y. Matsubayashi *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 454002 (2015).
- [55] N. Sakakibara *et al.*, *Phys. Plasmas* **25**, 010704 (2018).
- [56] D.Z. Pai *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 025019 (2014).
- [57] A. Ivlev *et al.*, *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids* (World Scientific, Singapore, 2012).



さかき ぼら のり たか  
榊原 教 貴

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻・博士課程1年。クライオプラズマ，超臨界流体中ガスプラズマ，液中プラズマ等，複雑な環境下でのプラズマ科学を幅広く研究しています。週末のダンスとジャグリングが生きがいです。



い どう つよ ひと  
伊 藤 剛 仁

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻・准教授。2004年3月東京大学・博士(科学)。米国スタンフォード大学機械工学科・博士研究員，大阪大学大学院工学研究科・特任講師，同准教授を経て2016年10月より現職。専門はプラズマ材料科学。趣味は成果の上がないダイエット。



てら しま かず お  
寺 嶋 和 夫

東京大学 教授(工学博士)。専門は，プラズマ材料科学。