

令和元年6月18日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04618

研究課題名(和文)窒素スカベンジャーを利用した不純物共堆積膜中への水素同位体吸蔵の制御

研究課題名(英文) Suppression of Hydrogen Isotope Absorption into Co-deposited Layer by using Nitrogen Scavenger

研究代表者

上杉 喜彦 (Uesugi, Yoshihiko)

金沢大学・電子情報通信学系・教授

研究者番号：90213339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、核融合炉の遠隔領域における不純物再堆積過程と水素粒子の共堆積膜形成を模擬できる実験系を整備し、生成膜中に吸蔵される水素粒子量を評価・分析することで、水素同位体吸蔵を抑制する手法の開発を行い以下の成果を得た。(1) SUS304を不純物源とした場合、水素プラズマ中にガス不純物として窒素やメタンを導入しHCN/DCNやNH<sub>x</sub>/ND<sub>x</sub>等の揮発性ガス分子を生成することが共堆積膜中の水素吸蔵量を低減することに有効であることを示した。(2) 窒素不純物を導入した場合、タングステン共堆積膜では表面に窒化タングステン層による拡散障壁バリアー層が形成される事が原因と考えられる水素吸蔵量の増加が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高融点金属材料であるタングステンは、プリスタリングやバブル形成、強い熱衝撃による溶融・クラックの発生等、将来の核融合炉ダイバータ板材料として使用するには問題点も多いのが現状である。核融合炉ダイバータ材料開発研究の大半がタングステン材使用に向けて行われる中で、本研究はLIBS技法を用いて、タングステンを含め多様な不純物を含む低温周辺プラズマ系における不純物共堆積膜中へのトリチウム吸蔵を制御・抑制するスカベンジャー粒子を探索し、水素同位体吸蔵抑制効果をもたらす基礎物理・化学過程を解明することで定常核融合炉開発研究に資するものである。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen addition into remote edge plasmas has been considered and tested as an effective method for suppression of carbon film deposition and reduction of hydrogen isotope absorption in the deposited films. The effects of nitrogen addition on the hydrogenated carbon film deposition and hydrogen isotope absorption, "scavenger effect", were studied using toroidal rf plasmas with D-C-N reactive species with metal impurities, such as Fe and W. Main results are summarized as follows, (1) In the case of stainless steel materials as an impurity source, simultaneous addition of C and N as scavenger particles works well to reduce the H/D absorption effectively by generating volatile HCN/DCN and NH<sub>x</sub>/ND<sub>x</sub> molecular particles, (2) When N is introduced on tungsten co-deposited films, the amount of H/D absorption increased due to the surface barrier formation on the W films by Tungsten nitride formation on the surface.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：制御熱核融合 プラズマ-壁相互作用 トリチウム吸蔵 レーザ誘起ブレイクダウン分光法 不純物共堆積膜 核融合周辺プラズマ 不純物制御

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 低Z材であるグラファイトは、長い間、核融合実験装置のダイバータ板および第一壁材として用いられているが、炭素材特有の化学スパッタリングによる損耗や核融合燃料であるトリチウムの炉壁あるいは堆積炭素膜中への物理・化学的吸蔵が問題視され、ダイバータ板材料としてはタングステンに取って代わられている。しかしながら、タングステン材は、水素・ヘリウム照射によるプリスタリングやバブル形成、強い熱衝撃による溶融・ドロップレット・クラックの発生等、将来の核融合炉ダイバータ板材料として使用するには問題点も多いのが現状である。

(2) これまでの研究実績として、定常 RF 放電で生成された定常低温水素 / メタンまたは重水素ベンゼン混合プラズマ ( $T_e=5\sim 10$  eV) 中に微量の窒素 (N/H 流量比  $\sim 5\%$ ) を添加することにより、炭素膜堆積・炭素微粒子の成長および水素化炭素膜中への重水素吸蔵が強く抑制されることを見いだしている。また、100 A 級の定常安定化アーク放電を用いてアーク陰極スポットに形成される陰極金属の溶融、金属不純物ジェット of 形成から沸騰にともなう溶融金属液滴の噴出現象などの実験的解明を行っており、タングステン、モリブデン、チタン、炭素などの多様な金属不純物をアーク放電により安定的に供給できる技術を有している。

## 2. 研究の目的

核融合炉ダイバータ材料開発研究の大半がタングステン材使用に向けて行われる中で、本研究は LIBS 技法を用いて、タングステンを含め多様な不純物を含む低温周辺プラズマ系における不純物共堆積膜中へのトリチウム吸蔵を制御・抑制するスカベンジャー粒子を探索し、水素同位体吸蔵抑制効果をもたらす基礎物理・化学過程を解明することで定常核融合炉開発研究に資することを目的とする。具体的な目的として、

(1) レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) を用いた材料組成分析と吸蔵重水素量のその場計測法の開発と定常重水素トロイダルプラズマにおいて各種金属材料 (タングステン、鉄、アルミ等) 混合を可能とする基礎実験系を整備し、金属不純物堆積膜中への重水素吸蔵特性を解明する。

(2) 低温重水素プラズマ / 金属不純物混合系に窒素または窒素・炭化水素混合ガスを添加し、不純物共堆積膜中への重水素吸蔵に対するスカベンジャー効果を明らかにする。

## 3. 研究の方法

上記研究目的を達成するために以下の研究を進めた。

(1) 既設 1 次元可動・加熱サンプルステージを用いた LIBS 計測系とサンプル試料へのバイアス印加回路の整備を行い、水素化炭素膜形成における添加窒素の効果の解明に関する実験を行った。

(2) レーザアブレーションを用いた不純物導入系の整備を行い、安定して定常水素・重水素 / 金属不純物混合プラズマの生成法を確立した。また、並行して LIBS 分析初期特性評価に関する実験を進めた。

(3) LIBS を用いた重水素 / 炭素・金属不純物共堆積膜中の膜組成と吸蔵重水素量の評価手法の確立と窒素添加による重水素吸蔵抑制効果を解明するための実験研究を進めた。

## 4. 研究成果

(1) YAG レーザを用いた LIBS 分析とレーザアブレーション複合システムの構築

YAG レーザを用いた LIBS 分析システムとレーザアブレーションによる不純物導入を同じレーザ光学系で実現するために図 1 に示す In-situ LIBS 分析システムを構築し、ステンレス模擬ターゲットを用いた Calibration Free LIBS 分析法により SUS304 の組成分析を行い、図 2 に示す様に十分な精度で粒子組成分析が可能であることを確認した。

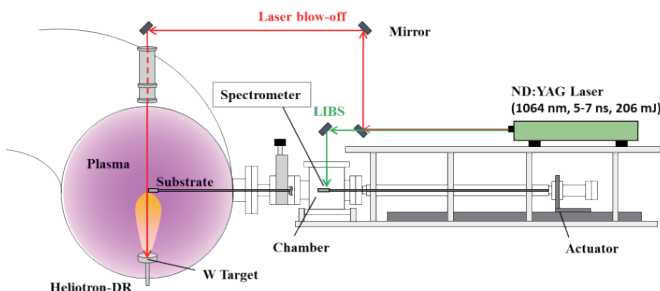


図 1 LIBS および Laser blow off システムの概略図

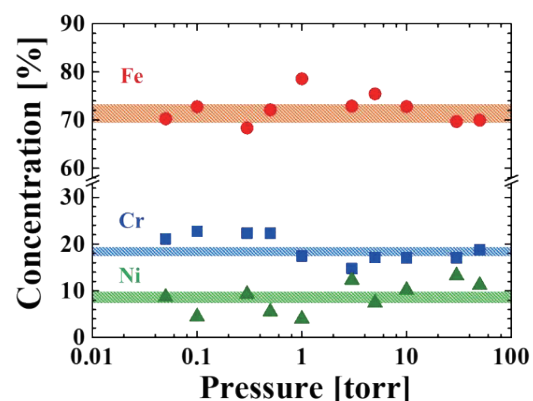


図 2 CF LIBS による SUS304 の組成 分析結

## (2) Heliotron-DR における D 吸蔵 W 共堆積層のその場分析

図 3 に W 堆積膜表面の SEM 像を示す。同図より堆積膜表面にプリスタが形成されていることが分かる。D plasma では基板温度が 70 °C の時のみでプリスタが見られるが、D+N plasma では温度に関係なくプリスタが形成されている。図 4 に W 堆積膜の LIBS 分析の結果を示す。W の発光が shot 1 では見られるが、shot 2, shot 3 ではほとんど見られていないこと、また Si の発光が shot 1 と比べ shot 2, shot 3 では大きくなっていることから、W 堆積膜は shot 1 で吹き飛んでおり、shot 2 以降は Si 基板へレーザーが照射されていることが分かる。重水素の発光を見ると、shot 1 より shot 2, shot 3 の方が大きくなっている。これは、W 堆積膜中への吸蔵量よりも、Si 基板中への吸蔵量の方が多ことを示唆している。その為、今回の分析では shot 1 の結果のみを使用して、W 堆積層への吸蔵量とした。図 5 に LIBS 結果から求めた  $D_{\alpha}/W\text{-I } 429.4 \text{ nm}$  の基板温度依存性を示す。これより、基板温度が高いときの方が重水素の吸蔵量が減っていることが分かり、窒素を添加すると重水素吸蔵量が大きく増加することが分かる。

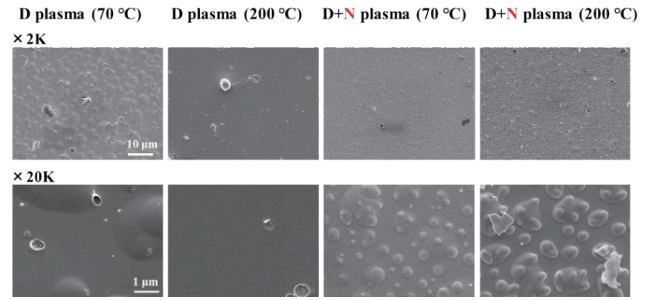


図 3 W 堆積層の SEM による表面観察

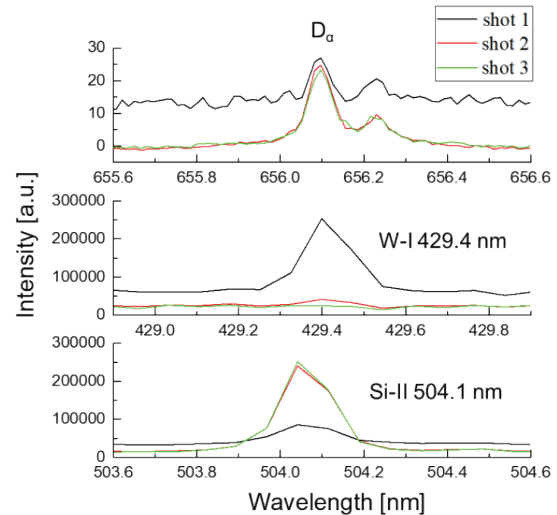


図 4 堆積膜の LIBS 分析スペクトル

## (3) SUS304 共堆積膜中の水素吸蔵と窒素スカベンジャー効果の検証

図 8 に SUS304 材のレーザアブレーションにより生成された共堆積膜の LIBS 結果から求めた  $H_{\alpha}/Fe\text{-I}$  発光強度比の基板温度依存性を示す。使用した Fe-I の発光は 651.8 nm である。どの不純物ガス添加条件においても、基板温度を上げることによって吸蔵量が減少することおよび不純物ガス添加により吸蔵水素量が低下することが分かる。この結果は、タンゲステン膜形成時に窒素を添加することで W 堆積膜中の重水素吸蔵とは逆の特性を示すもので、タンゲステン不純物に窒素粒子が含まれる場合に形成される共堆積膜の表面には、窒化タンゲステンの形成による水素あるいは  $NH_x$  などの揮発性ガス分子の拡散・放出を抑制することに起因するものと考えられるが、今後、より詳細な実験による解明が必要であるが、タンゲステン不純物の共堆積膜形成時における C/N 系不純物導入による水素スカベンジャー効果の解明を目指して実験研究を継続する予定である。

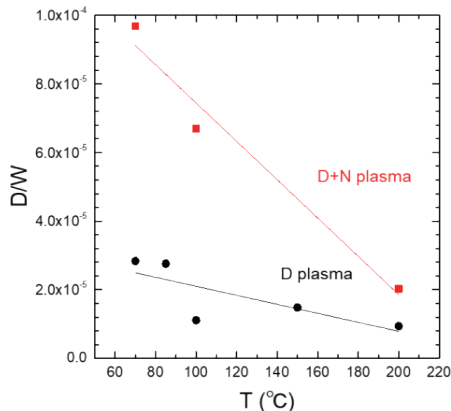


図 5  $D_{\alpha}/W\text{-I } 429.4 \text{ nm}$  の基板温度依存性

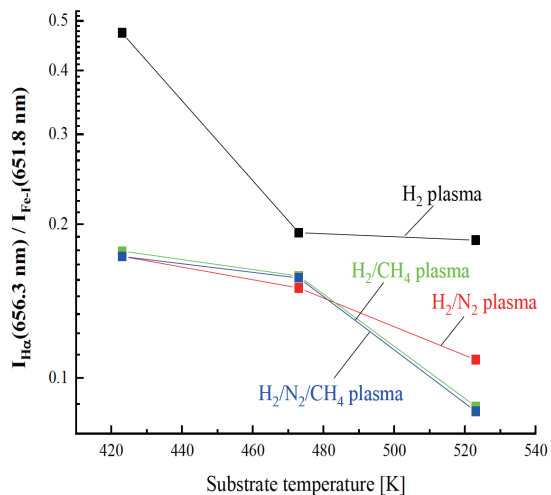


図 6 SUS304 共堆積膜中の水素吸蔵特性

## 5. 主な発表論文

[学会発表] (計 12 件)

- (1) Y. Uesugi, "Suppression of Hydrogen Isotope Retention using Low Temperature Reactive Plasmas in the Fusion Devices", JOINT SYMPOSIUM Fundamental Science and Emergent Technologies for the Sustainable Development in XXI Century, September, 2018, Kazan.
- (2) 高嶋亮輔、紙井大輝、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、西島大輔、宮本光貴、「レーザ誘起ブレイクダウン分光法を用いた重水素・金属不純物共堆積膜の分析」, 平成 30 年度電気関係学会北陸支部大会, 2018 年 9 月、能美市
- (3) 竹中裕亮、飯田圭吾、大邊優太、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、山口義博、高田伸浩、「プラズマ切断機におけるプラズマ-材料の相互作用と溶融鋼の流動的挙動の可視化」, プラズマ流の基礎と応用に関する研究会, 2018 年 2 月、仙台
- (4) 竹中裕亮、飯田圭吾、大邊優太、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、山口義博、高田伸浩、「アークプラズマ切断面における溶融鋼挙動の可視化」, Plasma Conference 2017, 2017 年 11 月、姫路
- (5) 山崎嵩朗、高嶋亮輔、高竜太、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、西島大輔、相良明男、増崎貴、「レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた LHD ダイバータタイルの堆積層組成分析」, Plasma Conference 2017, 2017 年 11 月、姫路
- (6) 竹中裕亮、飯田圭吾、大邊優太、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、山口義博、高田伸浩、「スペックルノイズ低減によるプラズマ切断面における溶融鋼の挙動観測」, 電気学会プラズマ研究会, 2017 年 10 月
- (7) 山崎嵩朗、加藤拓郎、坂口達哉、高嶋亮輔、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、西島大輔、相良明男、増崎貴、「LIBS を用いた LHD ダイバータタイルの堆積膜分析」, 第 33 回プラズマ・核融合学会年会, 2016 年 11 月、仙台
- (8) 加藤拓郎、山崎嵩朗、坂口達也、高嶋亮輔、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、「水素/炭素混合プラズマへの窒素添加による堆積膜成長および水素同位体吸蔵の抑制」, 第 33 回プラズマ・核融合学会年会, 2016 年 11 月、仙台
- (9) 山崎嵩朗、加藤拓郎、坂口達哉、高嶋亮輔、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、西島大輔、相良明男、増崎貴、「レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた堆積膜組成と水素吸蔵のその場診断」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月、金沢
- (10) 山崎嵩朗、加藤拓郎、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、西島大輔、「レーザー誘起ブレイクダウン分光法による堆積膜組成のその場分析」, 第 11 回核融合エネルギー連合講演会, 2016 年 7 月、福岡
- (11) 加藤拓郎、山崎嵩朗、上杉喜彦、田中康規、石島達夫、「水素/炭素混合プラズマへの窒素添加による堆積膜成長および水素同位体吸蔵の抑制」, 第 11 回核融合エネルギー連合講演会, 2016 年 7 月、福岡
- (12) Takaaki Yamazaki, Takuro Kato, Megumi Mizukami, Yoshihiko Uesugi, Yasunori Tanaka, Tatsuo Ishijima, Daisuke Nishijima, "Study of Nitrogen Scavenger Effects on Hydrogenated Carbon Film Deposition and Hydrogen Isotope Absorption in the Remote Fusion Plasmas", 22nd International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, May, 2016, Rome.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：田中 康規

ローマ字氏名：(TANAKA, Yasunori)

所属研究期間：金沢大学

部局名：理工研究域電子情報通信学系

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：90303263

研究分担者氏名：石島 達夫

ローマ字氏名：(ISHIJIMA, Tatsuo)

所属研究期間：金沢大学

部局名：理工研究域電子情報通信学系

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：00324450