

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：24506
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04028
研究課題名（和文）準大気圧アーク放電による材料プロセスの新展開：He誘起繊維状ナノ構造の高速形成

研究課題名（英文）New developments in materials processing by sub-atmospheric pressure arc discharge: high-speed formation of He-induced fiber-form nanostructures

研究代表者
菊池 祐介（Kikuchi, Yusuke）
兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：00433326
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ヘリウム（He）プラズマ照射により金属材料表面に形成される繊維状ナノ構造は完全黒体に近く、放熱材や触媒等への応用に優れた性能を示すが、その形成には高密度プラズマが必要である。本研究では繊維状ナノ構造の産業応用を見据えて、簡易的な装置で高密度プラズマが得られる準大気圧Heアーク放電をプラズマ源に採用し、タングステン（W）試料にHeアーク放電を照射することで繊維状ナノ構造を形成した。真空容器とW試料間に印加する負のバイアス電圧によりWへのHeイオン入射エネルギーを制御した結果、約10分の短時間のHeアーク照射にて、繊維状ナノ構造形成に起因する黒色化Wが得られることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

繊維状ナノ構造の形成条件に入射イオンエネルギーが約20 eV以上があり、本研究で採用した5 kPaの高いガス圧力下ではシース中の中性粒子とイオンの衝突が無視できず、入射イオンエネルギーは低エネルギー側に分布を持つ。そのような環境下において繊維状ナノ構造が形成されることを示し、また試料バイアス電圧をスパッタリング閾値以上に設定することで、繊維状ナノ構造の成長が促進されることを明らかにする等、アーク放電を用いた材料表面処理技術の新展開に貢献している。また、繊維状ナノ構造の高速形成を簡易的な実験装置で実現しており、この技術を用いて繊維状ナノ構造の産業応用が進展することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Fiber-form nanostructures formed on the surface of metallic materials by helium (He) plasma irradiation are close to a perfect black body and have excellent performance in applications such as heat dissipation materials and catalysts, but high-density plasma is required for their formation. In this study, we developed a technique for high-speed formation of fiber-form nanostructures by generating a sub-atmospheric He arc discharge that produces high-density plasma in a simple apparatus. By optimizing the negative bias voltage applied between the vacuum vessel and the tungsten (W) substrate, it was clarified that surface blackening W could be obtained by forming fiber-form nanostructures after a He arc discharge irradiation time of about 10 minutes.

研究分野：プラズマ放電工学

キーワード：繊維状ナノ構造 アーク放電 タングステン ヘリウムバブル

1. 研究開始当初の背景

近年、金属材料へのヘリウム (He) プラズマ照射時に、試料表面温度および入射イオンエネルギーがある条件を満たすと、タングステン (W) 等の金属材料表面が黒色化する、“繊維状ナノ構造”が形成されることが明らかにされている。繊維状ナノ構造は完全黒体に近く、放熱材や触媒等への応用に優れた性能を示す一方、そのナノ構造形成は低ガス圧下で高密度プラズマを生成可能な核融合基礎プラズマ装置に限定されている。さらに、それらの装置は定常磁場コイルやターボ分子ポンプを必要とするため装置コストも高い。産業応用に資するプラズマ照射装置を用いた高速形成技術が求められるが、この要求に応える技術は報告されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、電力工学分野で主に研究されてきたアーク放電を用いて高密度プラズマを生成し、繊維状ナノ構造を高速形成する技術を開発する。特に、高い中性ガス圧力下において、試料への入射イオンエネルギーを制御し、繊維状ナノ構造形成への効果を明らかにする。本研究から、将来の産業応用に資する低コスト・高速形成技術を構築し、アーク放電研究の新展開としての革新的材料プロセスの学術的基盤を得る。

3. 研究の方法

準大気圧アーク放電照射条件を評価するために、静電プローブを用いて電子温度・密度を測定する。また、炭素試料に対してアーク放電照射を行い、そのスパッタリング損耗量から表面構造形成に重要な入射イオンエネルギーを評価する。そして、試料バイアス電圧を変化させたときの繊維状ナノ構造層の厚さを測定し、繊維状ナノ構造の成長と入射イオンエネルギーの関係を見出す。

4. 研究成果

(1) 準大気圧 He アーク放電照射のパラメータ計測

本装置 (図 1) は円筒形状の真空容器 (直径 165 mm, 高さ 402 mm) を有し、ドライスクロールポンプ (250 L/min) により真空排気される。容器下部から He ガスを 1 L min^{-1} で流しながら、ガス圧力を 5 kPa に維持した。本実験では水平対向させた W 電極 (陽極: 直径 20 mm, 陰極 (ThO₂ 2wt% 含有): 直径 2 mm) を放電電極とした。図 2 に He アーク放電 (電極間距離: 20 mm, 放電電圧: 39 V, 放電電流: 34 A, 放電電力: 1.3 kW, ガス圧力: 5 kPa) の様子を示す。静電プローブ計測により、アーク中心付近の電子温度、密度は 0.62 eV, $1.0 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ と得られた。

次に、試料への入射イオンエネルギー E_i を実験的に評価するために、炭素試料に同条件の He アーク放電を照射し、炭素のスパッタリング損耗量から E_i を評価した。つまり、 E_i の分布を評価できるものではなく、得られた炭素のスパッタリング収率 Y を説明する実効的な (単色で表した) E_i を求めた。ここで、炭素を選択した理由は、He アーク放電照射により溶融しないこと、スパッタリング閾値エネルギーが比較的低いことが理由である。照射実験では、炭素試料の一部を W 板で覆い、スパッタリングによる損耗深さ h を測定し、試料バイアス電圧 $V_b = -112 \text{ V}$ のときに、 $h = 7.6 \mu\text{m}$ と得られた。一方、 $V_b = -22 \text{ V}$ 時の h は計測下限以下となったことから、 h は V_b に強く依存することが分かった。また、不純物の酸素による化学スパッタリングの影響も考えられるが、その場合、 h は V_b にほとんど依存しないはずである。よって、He イオンによる物理スパッタリングが h を決める支配的要因であると考えられる。次

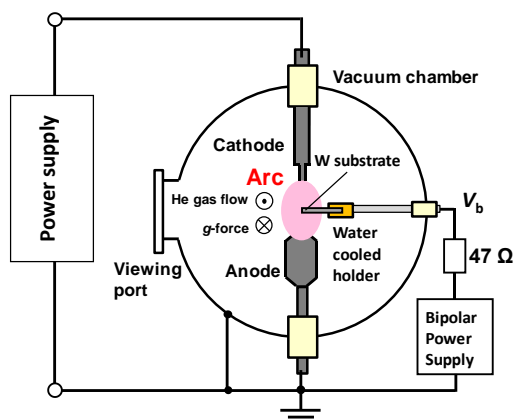


図 1 準大気圧アーク放電照射装置

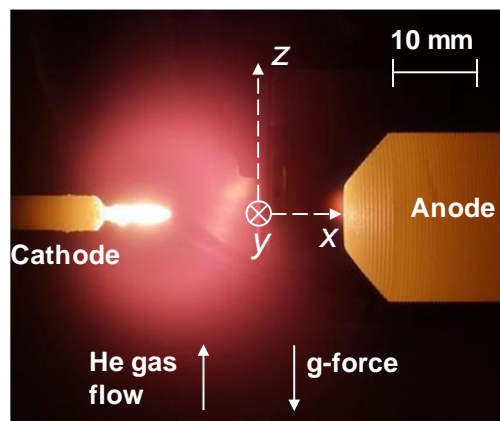


図 2 アーク放電の様子

に、測定された h 、試料電流から求めたイオンフラックス Γ 、 Γ と照射時間から求めた He フルーエンス Φ および炭素密度 ($2.26 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$) から Y を求めると、 $Y = 3.9 \times 10^{-3}$ と得られた。そして、核融合科学研究所のスputタリング取率のデータベース SPUTY を用いて、得られた Y の値から実効的な E_i を求めると、 $E_i = 40 \sim 50 \text{ eV}$ と得られた。

(2) W 試料への He アーク照射実験

短冊状の W 試料 ($10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) をアーク内に挿入し、He アーク放電を照射した。W 試料は水冷試料ホルダ (銅ブロック) に接続されており、照射中の試料表面温度はプラズマ照射による加熱と水冷のバランスで決定される。試料表面温度を放射温度計 (測定波長: $0.96 \mu\text{m}$, 放射率: 0.43) で測定したところ、約 1000°C と得られた。図 3(a) に $V_b = -22 \text{ V}$ のときの He アーク照射後の W 試料写真を示す。この結果から、W 試料表面に大きな変化は認められない。次に $V_b = -112 \text{ V}$ の時の結果 (図 3(b)) を見ると、W 試料表面が黒色化している。図 4 に図 3 に示した He アーク放電照射後の W 試料の表面 FE-SEM 写真を示す。図 3(a) 中の (1) の場所に対応する図 4(a) の結果から、W 表面はやや粗い構造を示すが、繊維状ナノ構造形成は見られない。このときの V_b は -22 V であり、仮にシースにおける中性粒子とイオンの衝突を無視した場合でも、 E_i は約 10 eV であり、繊維状ナノ構造が形成されない結果は従来の低ガス圧プラズマ照射の実験と同様である。図 3(b) 中の (2) の場所に対応する図 4(b) より、繊維状ナノ構造形成が成長する初期の過程に対応する構造が見られる。図 4(c) は図 3(b) 中の (3) の場所に対応しており、繊維状ナノ構造が十分成長していることが分かる。次に黒

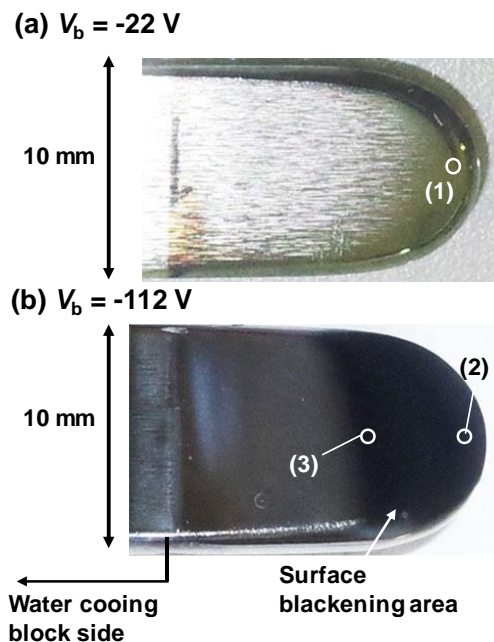


図 3 He アーク放電照射後の W 試料の写真 ((a) $\Gamma = 4.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\Phi = 3.2 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$, $V_b = -22 \text{ V}$, (b) $\Gamma = 4.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\Phi = 3.2 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$, $V_b = -112 \text{ V}$)

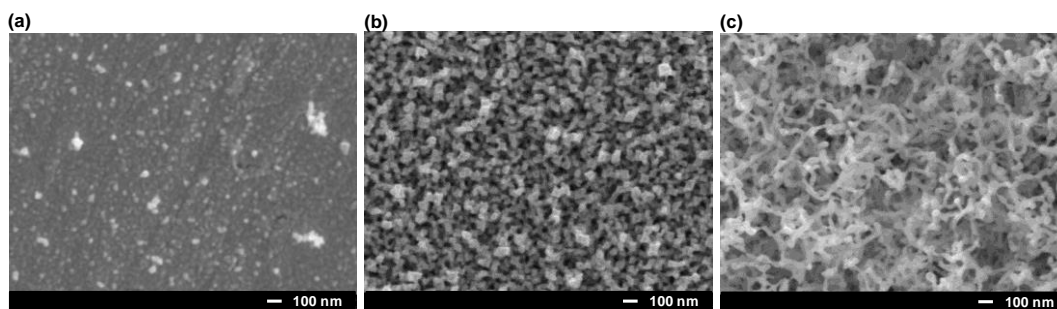


図 4 He アーク放電照射後の W 試料の表面 FE-SEM 写真 ((a) 図 3(a) の (1) の場所, (b) 図 3(b) の (2) の場所, (c) 図 3(b) の (3) の場所)

色化 W 試料の断面の FE-SEM 写真を図 5 に示す。数十 nm 程度の太さのナノファイバーにより構成されていること、W 基板中に He バブルが存在しており、He バブルが誘起する繊維状ナノ構造が得られたことが確認された。また、この時の繊維状ナノ構造層の厚さは約 $2.9 \mu\text{m}$ であった。従来の低ガス圧プラズマ照射実験では、繊維状ナノ構造層の厚さと He フルーエンスの依存性が調査されており、スケーリング則が得られている。本実験のような高い中性ガス圧力下ではシース中における中性粒子とイオンの衝突が無視できず、繊維状ナノ構造が成長しない $E_i < 20 \text{ eV}$ の He フルーエンスも同時に照射されていることを考慮する必要がある。一方、従来の低ガス圧プラズマ照射実験においてパルス的にバイアス電圧を変化させることで、 $E_i > 20 \text{ eV}$ と $E_i < 20 \text{ eV}$ の He イオンを交互に照射させた実験が行われている。その結果から、 $E_i < 20 \text{ eV}$ の He イオン照射も繊維状ナノ構造形成に寄与していることが示唆されている。そこで、本実験における $E_i < 20 \text{ eV}$ の割合を衝突性シースモデルから概算し、その 10% が繊維状ナノ構造の成長に寄与したと仮定し、スケーリング則を用いると繊維状ナノ構造層の厚さは約 $2.5 \mu\text{m}$ と得られた。これらの結果から、本実験では中性粒子との衝突が無視できない条件ではあるが、低ガス圧プラズマ照射実験で得られた繊維状ナノ構造層の厚さのスケーリング則と概ね一致することが分かった。

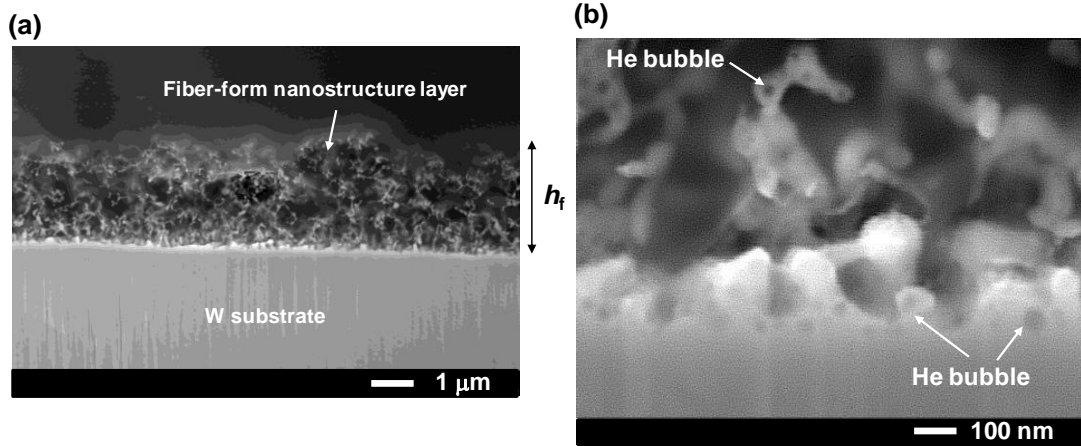


図5 黒色化 W 試料の断面 FE-SEM 写真 ($V_b = -112$ V)

(3) 繊維状ナノ構造の成長に与える試料バイアス電圧の効果

図6に試料バイアス電圧を変化させたときの繊維状ナノ構造層の厚さの測定結果を示す。ここで、WのHeに対するスパッタリング閾値エネルギーは約150 eVである。この結果から、スパッタリング閾値以上の入射エネルギーのHeイオンが照射される場合においても、繊維状ナノ構造の成長が促進し、さらに V_b が負に深くなると、その成長速度が鈍化に転じている。このようなroll-over現象は繊維状ナノ構造の成長とスパッタリングによる浸食の競争により生じていると考えられる。また、 $V_b = -200$ V程度で繊維状ナノ構造層の厚さが最大となり、10分程度の照射にて表面黒色化が得られることから、繊維状ナノ構造の高速形成技術を本研究にて実証することができた。

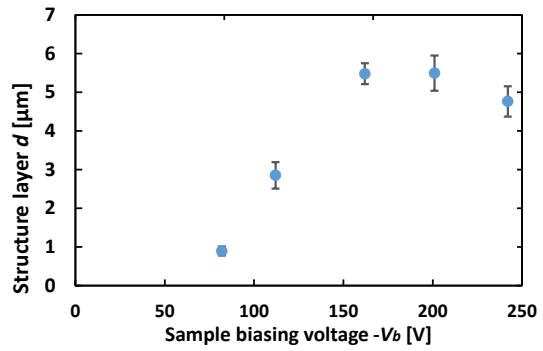


図6 繊維状ナノ構造層の厚さと試料バイアス電圧 V_b の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Kikuchi, T. Aota, K. Kadowaki, M. Tajima, S. Maenaka, K. Fujita, S. Takamura	4. 巻 131
2. 論文標題 Fiber-form nanostructured tungsten formation by helium arc discharge plasma irradiation under a gas pressure of 5 kPa	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 123301 (8pp)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0085563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 多司馬 光夫, 菊池 祐介, 青田 達也, 前中 志郎, 藤田 和宣, 高村 秀一
2. 発表標題 準大気圧ヘリウムアーク放電照射によるタングステン表面への繊維状ナノ構造形成実験
3. 学会等名 第14回核融合エネルギー連合講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 多司馬 光夫, 菊池 祐介, 青田 達也, 前中 志郎, 藤田 和宣, 高村 秀一
2. 発表標題 準大気圧Heアーク放電照射によるW表面へのHeバブル・ホール形成と高温での熱放射特性の向上
3. 学会等名 令和4年電気学会A部門大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Tajima, Y. Kikuchi, T. Aota, S. Maenaka, K. Fujita, S. Takamura
2. 発表標題 Effect of Biasing Voltage on Fiber-Form Nanostructured Tungsten Formation by Collisional Helium Arc Plasma Irradiation
3. 学会等名 11th International Conference on Reactive Plasmas / 75th Annual Gaseous Electronics Conference) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Tajima, Y. Kikuchi, T. Aota, S. Maenaka, K. Fujita, S. Takamura
2. 発表標題 Effect of Biasing Voltage on Growth of Fiber-Form Nanostructures on Tungsten Surfaces by Collisional Helium Arc Plasma Irradiation
3. 学会等名 25th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菊池祐介
2. 発表標題 準大気圧ヘリウムアークプラズマによる繊維状ナノ構造形成技術
3. 学会等名 日本学術振興会第153委員会第151回研究会「急激な固液気相転移を伴う高熱流プラズマプロセス」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊池祐介, 青田 達也, 前中 志郎, 藤田 和宣, 高村 秀一
2. 発表標題 準大気圧Heアーク放電照射を用いた繊維状ナノ構造形成に与える入射イオンエネルギーの効果
3. 学会等名 令和3年度第1回境界プラズマ研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊池 祐介, 青田 達也, 前中 志郎, 藤田 和宣, 高村 秀一
2. 発表標題 準大気圧ヘリウムアーク放電照射による繊維状ナノ構造形成における入射イオンエネルギーの効果
3. 学会等名 令和3年電気学会A部門大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多司馬 光夫, 菊池 祐介, 青田 達也, 前中 志郎, 藤田 和宣, 高村 秀一
2. 発表標題 準大気圧Heアーク放電照射を用いた繊維状ナノ構造形成実験の進展
3. 学会等名 令和3年度第2回境界プラズマ研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多司馬 光夫, 菊池 祐介, 青田 達也, 前中 志郎, 藤田 和宣, 高村 秀一
2. 発表標題 準大気圧ヘリウムアーク放電照射による繊維状ナノ構造タングステン形成における試料バイアス電圧効果
3. 学会等名 令和4年電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Tajima, Y. Kikuchi, T. Aota, S. Maenaka, K. Fujita, S. Takamura
2. 発表標題 Formation of fiber-form nanostructures and He bubbles/holes on tungsten surfaces by collisional helium arc plasma irradiation
3. 学会等名 Global Plasma Forum in AOMORI (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	齋藤 誠紀 (Saito Seiki) (40725024)	山形大学・大学院理工学研究科・准教授 (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------