

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：63902

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760811

研究課題名(和文) 先進的ナノ加工技術を用いたMixed-material堆積層の構造特性評価

研究課題名(英文) Microstructural characterization of the Mixed-material deposition layer by using the advanced nano-fabrication technique

研究代表者

時谷 政行(Tokitani, Masayuki)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・助教

研究者番号：30455208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：集束イオンビーム加工(FIB)による高精度のナノ加工技術と透過型電子顕微鏡(TEM)による微細構造解析を併用し、核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)の第一壁表面に形成される金属/炭素/ガス元素の混在組成の堆積層(Mixed-material堆積層)の構造とそこへのプラズマ粒子捕捉特性をトーラス第一壁全面にわたって明らかにした。

ステンレス鋼製の第一壁表面のスputtering損耗は、主放電ではなく主にグロー放電洗浄(GDC)に支配されており、損耗や堆積の状況はトーラス位置により様々に異なることが明らかになった。水素同位体捕捉量の低減にはMixed-material堆積層形成の抑制が必要である。

研究成果の概要(英文)：Toroidal profiles of the microscopic damage, erosion and deposition on the Large Helical Device (LHD) first-wall (SUS316L) were simultaneously evaluated by using focused ion beam (FIB) fabrication technique and transmission electron microscope (TEM) observation.

Sputtering erosion of the first-wall surfaces was mainly caused by glow discharge cleanings (GDCs) and not main plasma discharges, and the erosion depths of each toroidal section were varied from 50 nm to 1000 nm. Characteristics of the deposition layers and microscopic damages on the SUS316L matrix were different in each toroidal section. If we would want to reduce the amount of the hydrogen isotope retention on the first-wall surface, suppression of the formation of the mixed-material deposition layer is necessary.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：プラズマ・壁相互作用 Mixed-material 再堆積層 微細構造観察 電子顕微鏡 ナノ機械的特性評価
プラズマ粒子

1. 研究開始当初の背景

将来の核融合炉では、「高温プラズマ」を「定常的」に維持しなければ、発電炉として成立しない。このために克服しなければならない最重要課題の一つがプラズマ・壁相互作用(PWI)による不純物の発生の理解と制御である。PWIによる不純物発生のシナリオは以下のように考えられる。プラズマからの熱/粒子負荷により、対向材料は①原子レベルでの損傷(バブルや転位ループの形成)やスパッタリング損耗を受け、真空容器第一壁の各所に②堆積層が形成される。③損傷の蓄積や堆積層の成長の結果、④堆積層を含む表面層の剥離や捕捉粒子の放出が発生し、それらが⑤プラズマへの直接的な不純物となる。このシナリオを考えると、不純物発生は、①のように極めて微視的な、いわゆる原子レベル(ナノスケール)での現象から始まるわけであるが、②⇒③⇒④⇒⑤と階層が進むにつれてメソスコピックからマクロスコピックへとそのスケールが移り変わっていることがわかる。すなわち、炉心プラズマへの不純物の混入という巨視的な対象を制御するには、プラズマ対向材料中の原子の挙動に目を向ける極めて微視的な視点が必要なのである。

2. 研究の目的

「1. 研究開始当初の背景」を基に、本研究では、核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)のプラズマ対向材料表面に形成される金属/炭素/ガス元素の混在組成を持つ堆積層(Mixed-material 堆積層)のナノ構造とナノ機械的特性およびプラズマ粒子捕捉特性を、トラス壁面全域にわたって明らかにすることを目的とした。

平成20年度～22年度までの研究において、LHDのダイバータタイルの表面に形成された、同じくMixed-material構造を持つ堆積層の微細構造特性とそこでのプラズマ粒子捕捉特性の研究を行ってきた[科学研究費補助金(若手研究B), 課題番号:20760580]。この研究を通じて、LHDダイバータタイル上の堆積層の微細構造や水素粒子の捕捉特性が明らかとなっただけでなく、堆積層が剥離を起こし、プラズマへ混入する機構の解明へと大きく前進することができた。しかしながら、LHDダイバータタイルの面積は、対向材料全面積の僅か5%程度であり、真空容器内での不純物発生の全貌を理解するには、面積の95%を占めるステンレス製第一壁上でのPWI研究に踏み込む必要がある。この発想のきっかけとなった一つの実験データを図1に示す。図1(a)は平成19年度のプラズマ実験中、ステンレス製のLHD第一壁上に取り付けておいた微小Si試料上に堆積したMixed-material堆積層の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像である。断面観察用のナノ加工に用いたのが、集束イオンビーム加工観察装置(FIB)である。また、図1(b)は、図1(a)像における堆積層中の炭素(C)、鉄(Fe)、酸素(O)の組成分布をエネ

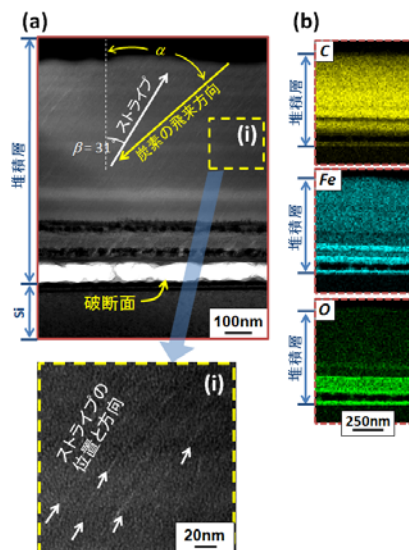


図1. 2007年度プラズマ実験後、LHD第一壁上に堆積した堆積層の断面TEM像(a)とEDS組成分布(C, Fe, O)像(b).

ルギー分散型X線分析装置(EDS)で捉えたマッピング像である。色の濃い部分は注目している各元素の濃度が高い場所である。Si基盤表面から成長を始めた堆積層は、放電履歴に依存して異なる組成の層を形成しながら最終的に1 μ mの厚みに成長していることがわかる。この像で注目すべき点は3つある。一つ目は、プラズマ放電履歴に依存して堆積層の組成が変化することが明瞭に理解できること。二つ目に、Fe層内で堆積層の破断が発生し、堆積層ごと剥離させられていること。三つ目に、炭素が主の堆積層中に、斜めに走るストライプが確認できること、である。一つ目と二つ目の注目点から、Feの堆積層が剥離の要因となっていると考えられる。過去の研究より、Fe層は主にグロー放電洗浄(GDC)時に堆積することが分かっていることから、GDC時間を少なくすることで堆積層の剥離を抑制できる可能性も考えられる。三つめの注目点から、壁に対する炭素不純物の輸送方向を求めることができる。図中のストライプの角度($\beta=31^\circ$)と不純物の入射方向の関係式(tangent rule)を用い、炭素の飛来方向 α を導出した結果、炭素性ダイバータタイル周辺から不純物が発生し、直接飛来している可能性が高いことが明らかとなった。このように、FIBによる高精度の加工技術からナノ構造を解析することで、複数の物理情報を抽出することができる。また、図1のような微細構造を持つ堆積層では、水素同位体の捕捉量がバルク材料と比較して高くなる場合が多く、燃料粒子バランス等プラズマ制御の面のみならず、トリチウムインベントリ等の安全面の観点から、堆積層のトラス分布に対する水素同位体捕捉量の定量評価を実施しておく必要がある。そこで、ラザフォード後方散乱法(RBS)と弾性反跳粒子検出法(ERD)の同時測定法(RBS&ERD)を用いて捕捉水素量の面分布と深さ分布を導出し、堆積層の構造に

対する水素同位体捕捉量をトーラス壁面全域にわたって導出することを目指した。

本研究では、これに加えて、堆積層自身のナノ機械的特性の定量評価法の開発へも踏み込むために、FIBを用いたナノ加工により、微小な引っ張り試験片を作成し、物質材料研究機構で開発中の Micro-nano Tensile Tester においてナノレベルでの機械的特性評価試験を行うことも目的とした。機械的特性が明らかになることで、堆積層のどの領域(組成域)が機械的に脆く、剥離に繋がる可能性があるのかを系統的に導出し、剥離を抑制するための壁コンディショニングや壁面温度処理条件の発見に貢献することができる。

以上のように、先進的ナノ加工技術を用いて、LHDのプラズマ対向材料表面に形成される Mixed-material 堆積層のナノ構造とナノ機械的特性およびプラズマ粒子捕捉特性を、トーラス壁面全域にわたって明らかにすることを本研究の軸に置いた。

3. 研究の方法

平成23年度からの3年間の研究方法(当初)を図2に示す。当初からの変更点を含めて以下に具体的内容を説明する。

【平成23年度】

LHD真空容器内部のトロイダル方向各所に堆積層採集用の Si, SUS, W のバルク試料を設置した。LHDの真空容器は複雑な3次元ヘリカル形状の影響から、真空容器の直径方向内側の壁と外側の壁で形成される堆積層の組成や構造が異なることが分かっている。そこで、図3に示すように、径方向内側試料(◆)と外側試料(▲, ●)に区別して配置した。また、外側試料ホルダーは第一壁と電気的に同電位(アース)の“壁電位試料(▲)”と、アルミナの絶縁ガイシで電気的に浮かせた“浮遊電位試料(●)”の2種類を同時設置した。LHD真空容器壁のスパッタリング損耗は、グロー電極と第一壁間の直流放電で行われるGDCに強く依存しており、エネルギーを持った粒子が入射できない浮遊電位試料の分析より、壁に輸送される不純物の絶対量を把握することができる。プラズマ実験終了後の材料分析実験では、捕捉粒子量の定量評価が重要である。これには取り外したバルク試料をそのまま用いて、RBSとERDの同時測定分析を行い、堆積層の厚さと捕捉粒子量(主に水素)の深さ分布を同時に測定した。大型の加速器を用いる必要があったが、東北大学金属材料研究所の加速器を使用した。また、一部のバルク試料にて、ナノレベルでの断片薄膜の切り出し作業(FIB加工)を行った。FIBは九州大学の装置を使用した。

【平成24年度】

バルク材料表面に堆積した堆積層からナノ微細構造解析評価に使用する断片薄膜を切り出し、九州大学のTEMを利用して、ナノ微細構造解析を行った。また、層構造中の元素組成の同定のため、走査型透過電子顕微鏡

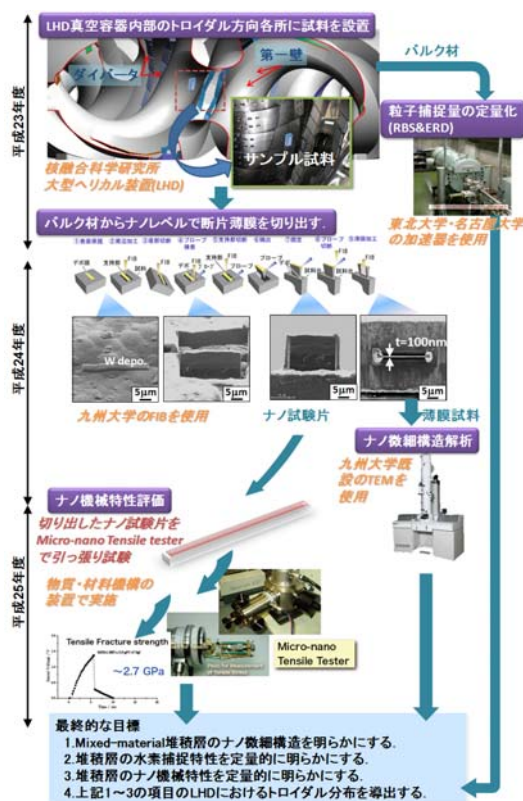


図2. 研究の方法(当初)と期待できる成果

(STEM)を併用して構造解析と組成分析を同時に実施した。図3のトロイダル方向各所での堆積層の微細構造を壁電位と浮遊電位試料に対して明らかにし、結果より、プラズマ加熱機器の場所や対向材料の形状に対する微細構造と元素組成のトロイダル異方性を整理した。

【平成25年度】

Mixed-material 堆積層からナノ機械特性評価用のナノ試験片を作成し、物質材料研究機構の協力を得て、超微小破壊試験機と超微小硬さ試験機を用いた Mixed-material 堆積層のナノ機械特性評価を実施した。当初は、Micro-nano Tensile tester(物質・材料研究機構で開発/運用中)による引っ張り試験を行う予定であったが、堆積層の構造が予想以上に脆く、Micro-nano Tensile Tester 専用

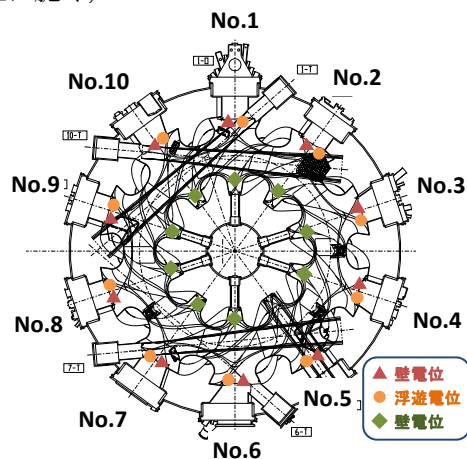


図3. LHD真空容器第一壁上に設置する試料のトロイダル位置関係(真空容器上方から)

試料の作成が極めて困難であったため、超微小破壊試験機と超微小硬さ試験機によるナノ機械的特性評価に方針を転換した。

4. 研究成果

図3の試料位置のうち、外側試料(▲, ●)の分析結果を述べる。外側試料は、LHD プラズマの主放電(2秒程度)に合計6230回、HのGDCに合計132時間、HeのGDCに合計43時間、NeのGDCに合計15時間曝露された。まず、Si試料表面に堆積した堆積層の深さ組成分布と水素の深さ分布を確認するために、RBS/ERDの同時測定を実施した。図4に代表的なトロイダル位置での(a)RBSと(b)ERDのスペクトルを示す。RBSスペクトルより、全ての浮遊電位試料のFe, C, Oの堆積量が、壁電位試料と比較して多いことがわかる。この事実より、第一壁材料のスパッタリング損耗は主放電ではなく主にGDCによって支配されていることになる。また、浮遊電位 No.5 セクションの試料では、特にFeの堆積層の厚さが厚いことが確認された。この領域のPWIは他の場所と比較して顕著であると言える。一方、ERDスペクトルからは、Si基盤に注入された定性的な水素の深さ分布を見積もることができる。ERDスペクトルの横軸(Channel number)に対応する深さ(nm)の値を図中に示している。浮遊電位試料の水素の深さ分布は壁電位試料よりも深いことから、FeやCなどの不純物堆積層が水素と共堆積層を形成していることが示唆される。大部分の壁電位試料の水素の深さ分布のピークはおおよそ40-90nmに位置しているが、No.5セクションの試料のみ、その深さが約140nmにまで到達している。TRIM-codeによる計算では、水素が40-90nmに打ち込まれるには2keV程度のエネルギーが必要であるが、140nmの場合には約8keVのエネルギーが必要となる。このような高エネルギー水素の入射には荷電交換過程による中性水素が寄与している

と考えられる。2keV程度のエネルギーという見積もりは、過去に実施された材料実験の結果と整合する結果であるが、8keVはこれと比較して大幅に高いエネルギーである。この点についての議論は後述する。

図5(a)に壁電位(Ground)と浮遊電位(Floating)のSUS316L試料の断面TEM像を示す。断面TEM試料の作製にはFIB加工を用いた。全ての浮遊電位試料においてMixed-material堆積層が確認された。この結果は、図4(a)のRBSスペクトルの結果と良く一致する。図5(a)の浮遊電位試料において、明るく見える部分はCが主の堆積層、暗く見える部分はFeが主の堆積層である。Feが主の層のほぼ全てにおいて、1-20nmの大小さまざまなHeバブルの形成が見られる。特にNo.5セクションの試料では、他の場所と比較してかなり厚い(約250nm)バブルを含むFe主の堆積層が形成されている。一方、No.3,5,7セクションの壁電位の試料では堆積層が確認できない代わりにHeバブルや転位ループなどの照射損傷がSUS316L試料表面に高密度に形成されていることが確認された。これらの照射損傷は主にHeのGDC中、もしくはHe主放電中に形成されたと考えられる。このような損傷層が形成された壁面では、壁材料の表面自身が硬く脆くなることに加えて、水素同位体捕捉特性の変化を招くなど予期しないPWIへの影響をもたらす恐れがある。さらに、No.5セクションの壁電位試料においては、Heバブル密度が特に高いだけでなくその深さ分布も他の試料と比較して深いことが確認できる。このような状態になると、表面直下のSUS316Lの材料密度が疎となり、入射されるプラズマ粒子(H粒子など)がより深い場所に分布することとなる。図4(b)のERDスペクトルにおいて、No.5セクション試料の水素の深さ分布だけ他の試料と比較して深かったという事実は、このことから説明できる。一方、図5(a)において、No.1セクションの壁

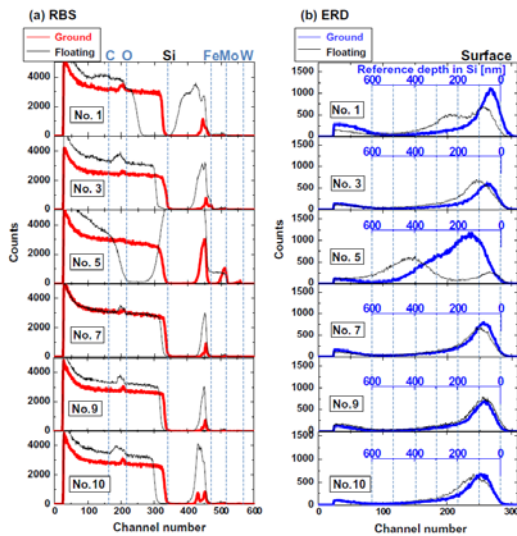


図4. (a)壁電位(ground)と浮遊電位(floating)試料のRBSスペクトル。(b)壁電位(ground)と浮遊電位(floating)のERDスペクトル

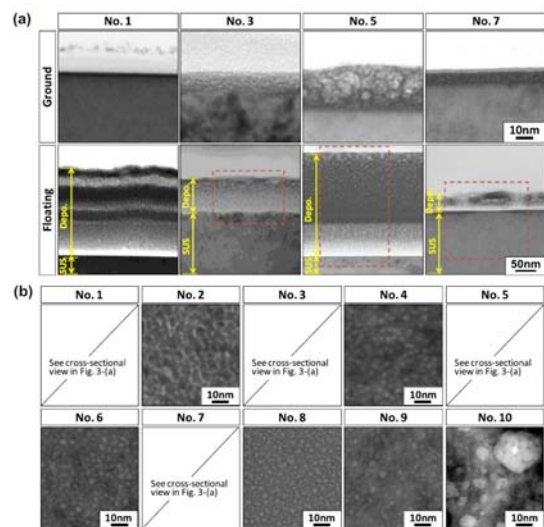


図5. (a)No. 1, 3, 5, 7セクションの壁電位(Ground)と浮遊電位(Floating)のSUS316L試料断面TEM像。(b)壁電位(ground)試料TEM像

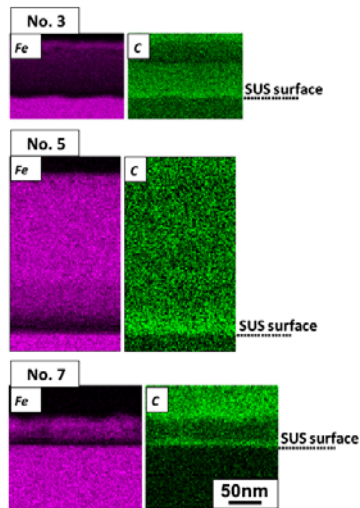


図 6. No. 3, 5, 7 セクションにおける SUS316L 浮遊電位試料の断面 EDS マッピング

電位試料のみ、表面に厚さ約 10-15nm の C 主の堆積層が形成されていることが確認された。この試料の ERD スペクトル (図 4 (b)-No. 1) を見ると、水素の深さ分布が約 40nm と他の試料と比較して極めて浅い分布であることがわかる。これは、入射された水素の大部分が 10-15nm の C 主の堆積層に捕捉され、SUS316L 基盤内部まで入射されなかったことを裏付けるものである。

さらに、図 5 (b) の TEM 写真の結果からは、No. 10 セクションの SUS316L 試料のみ He バブルが、10nm を超すサイズまで成長していることがわかる。おそらくこの試料のみ、何らかの理由で温度が 1000°C 近くまで上昇したと考えられる。なぜこの場所の温度だけ極端に上昇したかについては未だ明らかになっていないが、トロイダルセクションごとに PWI 現象が様々に変化していることが示された。

前述したように、浮遊電位試料はスパッタリング損耗の影響を受けていないことが特徴である。この特徴を利用すれば、不純物堆積層の飛来する歴史を探ることができる。図 6 は、No. 3, 5, 7 セクションにおける SUS316L 浮遊電位試料の Fe と C の断面 EDS マッピング像である。このマッピング像は、図 5 (a) の No. 3, 5, 7 像中の破線で囲った領域にそれぞれ対応する。全ての試料において、最初に堆積している元素は Fe ではなく C であることがわかる。この理由として、この実験サイクル初期の特徴的な GDC のオペレーション履歴に起因すると考えられる。この実験サイクルでは、水素、ヘリウム、ネオンによる GDC がそれぞれ 107 時間、15 時間、30 時間実施され、水素 GDC の時間が極端に長かった。この間に炭化水素による炭素の堆積層が形成され、最初の層として第一壁全体に形成されたと考えられる。その後の GDC 時に Fe 堆積層が形成された可能性が高い。

図 7 に、原子間力顕微鏡 (AFM) によって計測した SUS316L 試料の損耗量のトロイダル分布を示す。No. 5 セクションの AFM 像を代表例

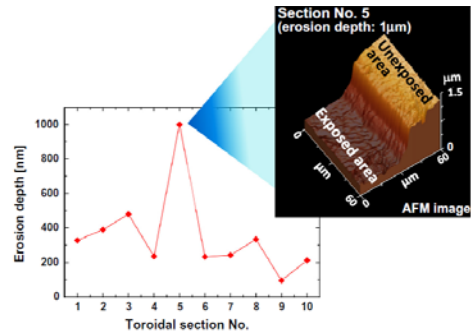


図 7. AFM による SUS316L 試料損耗量のトロイダル分布

として図中に示した。結果より、No. 5 セクションの試料の損耗量が他の場所と比較して極めて多く、1 μm に達していたことが明らかになった。図 5 に示した TEM 像において最も高密度の照射損傷組織が形成されたことと一致する結果である。このセクションのみ極めて顕著な PWI が見られる理由についてはまだ明らかになっていないため、今後も継続した議論を要する。

最後に、本研究で得られた重要な PWI パラメーターのトロイダル分布をレーダーチャートにして図 8 に示す。この図より、(a)、(b)、(c)、(d) のパラメーターにおいて、No. 5 セクションが極めて高い値を示していることがわかる。この結果より、No. 5 セクションでは粒子の入射フラックス、エネルギーなどが他のセクションと比較して高かったことが示唆される。また、No. 10 セクションにおける He バブルのサイズが突出して大きいことから、この場所の熱負荷は他の場所と比較して極めて高かったことが示唆される。

このように、FIB による高精度のナノ加工技術と微細構造解析を併用し、LHD 第一壁に形成される Mixed-material 堆積層のプラズマ粒子捕捉特性をトラス壁全面にわたって明らかにすることができた。これらの実験に加えて、Mixed-material 堆積層のナノ機械的特性評価を、超微小破壊試験機と超微小硬さ試験機を用いて実施した。結果より、C を多く含む堆積層は、Fe を多く含む堆積層より硬く、脆い構造であることが明らかになった。以上の結果より、水素同位体捕捉特性を能

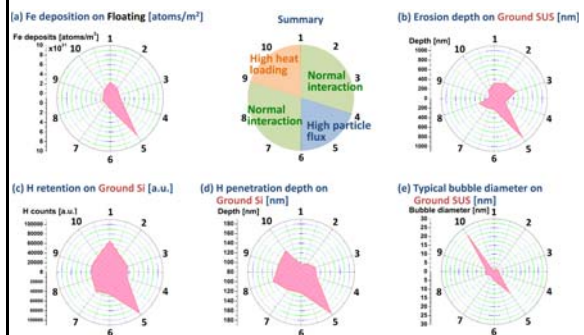


図 8. (a) 浮遊電位試料の Fe 堆積量、(b) 壁電位 SUS316L 試料の損耗量、(c) 壁電位 Si 試料の H 捕捉量、(d) 壁電位 Si 試料の H 深さ分布、(e) 壁電位 SUS316L 試料中の He バブルの直径

動的に制御するためには、Fe と C の Mixed-material 構造の堆積層の形成を避けることが必要であることが結論付けられた。そのためには、プラズマ対向材料にスパッタリング率の低い材料を使うことなどの工夫が必要であることが考えられる。今後は、そのような低スパッタリング率の材料が実際のプラズマに対してどのような影響をもたらすのかなどの検証実験が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に下線)
〔雑誌論文〕(計5件)

- ① M. Tokitani, S. Masuzaki, N. Yoshida, T. Akiyama, N. Noda, A. Sagara, H. Yamada, T. Muroga, LHD experiment group, S. Nagata, B. Tsuchiya, Evaluation of the surface morphologies and erosion/deposition profiles on the LHD first-wall by using toroidal array probes, Journal of Nuclear Materials 442 (2013) S873-S879, 査読有
- ② M. Tokitani, S. Masuzaki, N. Yoshida, A. Sagara, N. Noda, H. Yamada, LHD Experiment Group, Microstructural characterization of mixed-material deposition layer on the LHD divertor tiles by using nano-geological diagnosis, Journal of Nuclear Materials 438 (2013) S818-S821, 査読有
- ③ 時谷政行, 上田良夫, ITER に向けたタンゲステン PWI 研究の進展と課題, Journal of Plasma and Fusion Research, Vol. 87, No. 9 (2011) 591-599, 査読無
- ④ M. Tokitani, S. Kajita, S. Masuzaki, Y. Hirahata, N. Ohno, T. Tanabe, LHD Experiment Group, Exfoliation of the tungsten fibreform nanostructure by unipolar arcing in the LHD divertor plasma, Nuclear Fusion 51 (2011) 102001, 査読有
- ⑤ M. Tokitani, N. Yoshida, S. Masuzaki, N. Ashikawa, A. Sagara, N. Noda, H. Yamada, LHD Experiment Group, Micro/nano structural analysis of mixed-material deposition layer formed on the first walls of large helical device, Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 668-672, 査読有

〔学会発表〕(計6件)

- ① 時谷政行, 上田良夫, 吉田直亮, 増崎 貴, 笠原寛史, 吉村泰夫, 長崎百伸, 芦川直子, 武藤 敬, LHD 実験グループ, LHD 高性能定常放電におけるプラズマ壁相互作用, 2013 年 12 月 3-6 日, 東京都目黒区

- ② 時谷政行, ヘリウムプラズマ照射と Mixed-material 堆積層形成による核融合装置プラズマ対向材料の表面変質とそれらが燃料粒子捕捉特性へ与える影響, プラズマ核融合学会第 29 回年会 2012 年 11 月 27-30 日, 福岡県春日市, 受賞講演

- ③ 時谷政行, 梶田 信, 増崎 貴, 平畑祐樹, 大野哲靖, 田辺哲朗, LHD 実験グループ, LHD プラズマ照射によるナノ構造タンゲステン上でのユニポーラアーキングの発生, 第 9 回核融合エネルギー連合講演会, 2012 年 6 月 28-29 日, 兵庫県神戸市

- ④ M. Tokitani, S. Masuzaki, N. Yoshida, A. Sagara, N. Noda, H. Yamada, LHD experiment group, Microstructural characterization of mixed-material deposition layer on the LHD divertor tiles by using nano-geological diagnosis, 20th International Conference on Plasma Surface Interactions, 21-25 May, 2012, Aachen, Germany

- ⑤ M. Tokitani, S. Masuzaki, N. Yoshida, N. Noda, S. Kajita, N. Ohno, A. Sagara, H. Yamada, LHD Experiment Group, Change of surface morphology and particle retention of the plasma facing materials in the fusion devices under helium irradiation and formation of the mixed-material deposits, Plasma Conference 2011, 22-25 November, 2011, Kanazawa, Ishikawa, Japan

- ⑥ M. Tokitani, N. Yoshida, S. Masuzaki, N. Noda, A. Sagara, H. Yamada, LHD Experiment Group, S. Nagata, B. Tsuchiya, Evaluation of the microscopic damage and erosion/deposition profiles on the LHD first-wall by using toroidal array probes, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 16-22 October, 2011, Charleston, South Carolina, USA

〔その他〕

ホームページ等

<http://dpc.nifs.ac.jp/FSYS-HP/tokitani/tokitani.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

時谷 政行 (TOKITANI MASAYUKI)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・助教
研究者番号: 30455208