

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656436

 研究課題名（和文） 超臨界流体イオンビームを用いた新しい材料表面処理/加工  
テクノロジーの開発

 研究課題名（英文） Development of novel materials surface modification/fabrication  
Technology with a use of supercritical fluid ion beam

研究代表者

寺嶋 和夫 (TERASHIMA KAZUO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30176911

研究成果の概要（和文）：

本研究では、超臨界流体イオン（イオンビーム）の創製、イオン源であるプラズマの分光学的診断、及び、その材料表面処理/加工プロセスへの応用を行った。また、そのプロセスの低温性、環境親和性などの実証を行った。その結果、そのトータルとしての革新的なハイパフォーマンス材料表面加工テクノロジーの可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, fabrication of supercritical fluid ion (ion beam), spectroscopic diagnostics of supercritical fluid plasma as ion source, and its application to materials surface treatment/fabrication process were performed. Then, totally, the nature of high-performance process nature, such as its low-temperature process and environmental friendly process, were confirmed. As a result, the possibility of innovative high-performance materials surface treatment/fabrication process was demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

 キーワード：プラズマ処理・レーザー加工・イオンビーム・超臨界イオンビーム・超臨界流体  
プラズマ・材料表面加工

## 1. 研究開始当初の背景

現代の先端材料開発において、表面加工技術、なかでもエピタキシャル技術に代表されるナノ空間制御ビームプロセス技術に関する研究が精力的に進められている。とりわけ、固体、液体、気体に続く第4の物質の状態である“プラズマ”、さらにまた、そのプラズマを発生源とした、“イオン”、“ラジカル”

などの量子ビームの持つ高い反応性、非平衡性などの特長を利用した“量子ビームプロセッシング”は、金属、半導体、ポリマーをはじめとする高機能性材料・デバイス開発において最も不可欠なプロセスツールとなっており、その高速化、低環境負荷化、高パフォーマンス化など、プロセスの更なる高度化へ向けた研究が日夜続けられている。しかしな

がら我が国の既存研究の多くは従来法の焼き直しであり、また諸外国の基本特許の上に成立する脆弱なものであるため、21世紀大競争時代の戦略的基盤技術としての“加工技術”、更には“材料工学”分野全体の明日を切り拓く新材料開発・探索のための日本発の革新的なプラズマ材料表面処理/加工テクノロジーの創製が強く切望されている。

本研究で扱う超臨界流体イオン（イオンビーム）の創製の基盤技術となる、超臨界流体プラズマの創製は、我々のグループにより初めて創製された（2002年）[T. Ito & K. Terashima, Appl. Phys. Lett. 80(2002)2854]。環境融合型高度プロセス流体として注目を集めている“超臨界流体”と、21世紀の基盤材料プロセス技術として重要な地位を築いている“プロセスプラズマ”との“融合”をさせたこの研究は真のオリジナル研究と評価されている。

本研究は、以上の研究を基盤としてこのプラズマを発生源とする超臨界流体イオンの創製と応用を目指すものであり、未だかつて達成されていない未踏の分野である。その成功は、新たなイオン科学の扉を拓くとともに、革新的なプロセス法の開発を通じて、材料加工・処理、材料工学 分野全体に強烈なインパクトを与えるものと大いに期待される。

## 2. 研究の目的

以上を背景として、本研究では研究代表者が世界に先駆けて精力的に進めている“超微細空間プラズマ材料科学・工学”の基礎研究の中で創製した臨界点（臨界圧力、臨界温度）以上の高気圧状態（数十気圧～数百気圧）である“超臨界流体”をプラズマ媒体とした“超臨界プラズマ流体”、とりわけその特異プロセス物性が期待される臨界点付近での“クラ

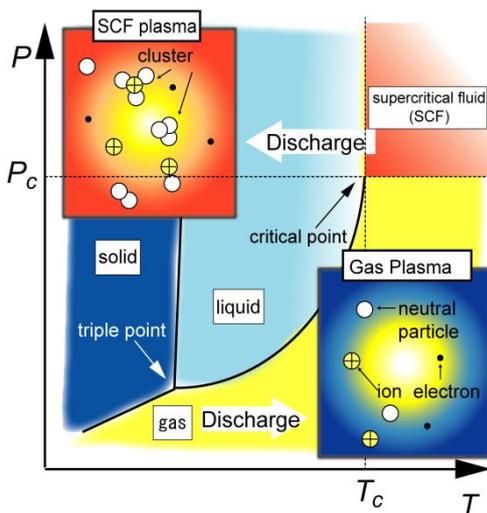


図1 物質の状態図と超臨界流体・超臨界流体プラズマの概念図

スタ流体”領域のプラズマ、すなわち“超臨界プラズマクラスタ流体”（図1参照）をその生成源とした“超臨界流体イオンビームの創製”と”その材料表面処理/加工技術への応用”を目指すものである。

## 3. 研究の方法

①超臨界流体イオン反応場の創製とそのイオン源プラズマ診断：超臨界流体イオン反応場の創製、および、材料表面加工プロセス用の超臨界流体イオン材料表面処理/加工プロセス装置の開発、そのイオン源プラズマ診断を行う。イオン源プラズマ発生方法として高圧雰囲気での安定性、制御性に富む誘電体バリア放電をベースにしたプラズマ、ナノパルスプラズマ、レーザー誘起プラズマを用いた。放電プラズマ電源としては、交流（0～40 kHz）電源、ナノパルス（パルス幅 100ns）電源、そして、Nd:YAG ナノ秒パルスレーザー（パルス幅 7 ns, 波長 532 nm, 周波数 10 Hz）を用いた。チャンバー（耐圧力：100 気圧、耐温度：100℃）の高圧容器中に。主に Xe、CO<sub>2</sub>系超臨界プラズマクラスタ流体をベース流体として用い、その際のプロセスプラズマ発生特性（ガス圧、温度、電圧など）を調べるとともに、発光分光法、シャドウグラフ法（図2に実験装置概略図、表1に実験条件を示す）などによる診断も行った。

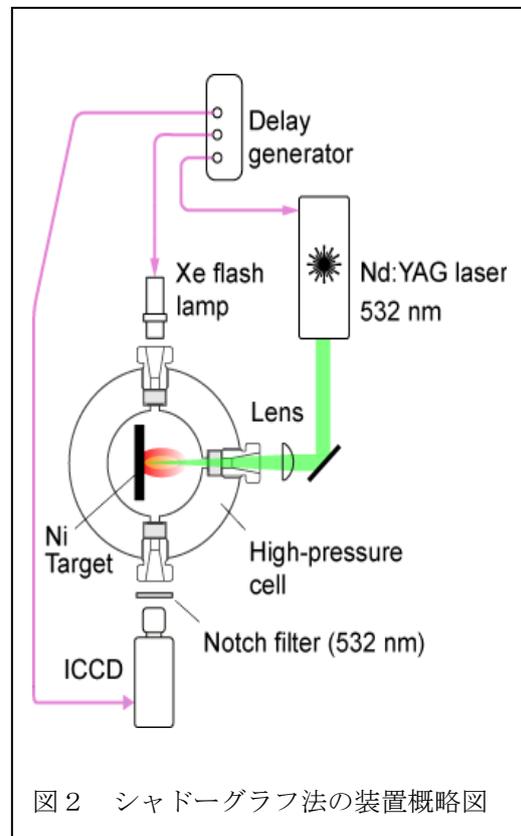


図2 シャドウグラフ法の装置概略図

表 1 実験条件

(a) High-pressure System			
Solvent	CO <sub>2</sub> ( $T_{crit} = 304.1$ K, $P_{crit} = 7.38$ MPa)	Temperature	302–320 K
		Pressure	7.1–8.9 MPa
Target	Ni	Purity	>99%
		Dimension	$\phi = 5$ mm

(b) Optical System		
Q-switched Nd:YAG		
Laser	Wavelength	532 nm
	Pulse width	7 ns
	Repetition rate	10 Hz
	On-target fluence	4 Jcm <sup>-2</sup>

(c) Imaging system		
ICCD camera	Gate mode	
	Trigger	Delay generator
	Gate delay	0–200 $\mu$ s
	Gate width	2.5 ns
	Intensifier gain	255

②材料表面処理/加工テクノロジーへの応用：以上の新プロセス装置を用い低温高速加工法（堆積）の開発を行った。具体的には、ダイヤモンドなどのカーボン系堆積実験を中心に行った。プロセス状態の分析、合成物質の同定には、TEM、SEM、ラマン分光、プラズマ発光分光などを用い、そのプロセスの低温性、高速性、非平衡性などについて調べた。

#### 4. 研究成果

①超臨界流体イオン反応場の創製とそのイオン源プラズマ診断：イオン源プラズマとして1時間以上安定な超臨界流体プラズマ（放電プラズマ、および、レーザーアブレーションプラズマ）の発生を確認し、特殊な電極構造によるイオン源としての利用を試みた。ここではレーザーアブレーションプラズマ（Niターゲット）について具体的な結果を以下に述べる。レーザーアブレーションプラズマにおけるシャドウグラフ測定（図3参照）から、

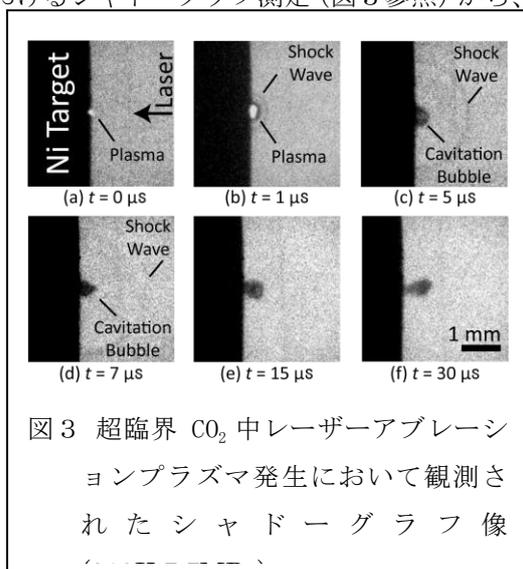


図3 超臨界 CO<sub>2</sub> 中レーザーアブレーションプラズマ発生において観測されたシャドウグラフ像

プラズマ発生直後から、 $t = 1 \sim 7 \mu\text{s}$  の時間にかけて、衝撃波の発生・伝播が観測された。また、 $t = 5 \mu\text{s}$  でプラズマの発光は消え、キャビテーションバブルと呼ばれる半球形の気泡がターゲット表面に停滞しているのが観測された。水中のレーザーアブレーションプラズマでは半球状のバブルが膨張と収縮を数回繰り返した後消滅することが報告されているが、超臨界 CO<sub>2</sub> 中レーザーアブレーションプラズマでは Ni 微粒子を含んだ小さなバブルの集合と見られる雲状の状態へと変化した後、プラズマ発生からおよそ 100  $\mu\text{s}$  で徐々に球形を崩しながら溶媒中へと溶け込む様子が観測された。これは超臨界流体の持つ気体と液体の中間的な性質に起因するものと推測される。一方、時間分解発光分光で得られた Ni の発光強度の時間発展測定からは、プラズマからの発光は黒体輻射による発光と原子発光の部分に分けられ、雰囲気気圧 0.10 MPa と 7.44 MPa（臨界点付近）を比較すると、黒体輻射において、後者の方が長寿命であることがわかった。発光分光測定と合わせて、Ni イオンなどのイオンの存在を確認するとともに、それらの発光分光強度が臨界点付近で極大を取ることが示され、臨界点近傍での光反応の特異性（増大）、および、クラスタリング構造の存在も示された。一方、プローブ法によるイオン量の測定では、定量的評価には至らなかった。プローブの改良、イオン取り出しの電極構造の検討が課題である。

②材料表面処理/加工テクノロジーへの応用：以上の新プロセス装置を用い、低温高速超微細加工法（堆積）の開発を行った。具体的には、ダイヤモンドなどのカーボン系堆積実験を行い、DLC、グラファイト、ナノカーボン膜の合成が室温で可能となった。また、超臨界流体中に原料としてアダマンタン（ダイヤモンド分子）を溶質として加えることにより、有機プロセスでは合成が困難である高次アダマンタンの合成も達成できた。

本研究を通じ、超臨界流体イオン（イオンビーム）の創製、診断、及び、その材料表面処理/加工プロセスへの応用を通じて低温性、高反応性・高効率性、環境親和性などが示され、そのトータルとしてのハイパフォーマンス材料表面加工テクノロジーの可能性が示された。

#### 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は下線）

〔学会発表〕（計 2 件）

##### ① 寺嶋和夫

まとめ：超臨界クラスター流体の材料科学—プラズマプロセスのナノスケール揺らぎ

応用物理学会 第 60 回春季学術講演  
(招待講演) 2013 年 3 月 28 日  
神奈川工科大学・厚木市・神奈川県・日本

② 寺嶋和夫

ナノ界面プラズマの創成  
”プラズマナノ界面に関する学理の創成に関するシンポジウム (招待講演)

2013 年 02 月 22 日  
東京大学本郷キャンパス・東京都・日本

[その他]

ホームページ

<http://www.plasma.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺嶋 和夫 (TERASHIMA KAZUO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科  
教授

研究者番号：30176911

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし