

Sn および Sn-Bi-Li-Er 合金の
水素プラズマ相互作用に関する研究

田村 晃汰

目次

第1章 序論

1.1	研究の社会的背景	1
1.2	近年の核融合炉研究動向	2
1.3	核融合炉の構造	6
1.4	液体金属を用いた核融合炉機器	9
1.4.1	液体金属ダイバータ	11
1.4.2	カートリッジ式液体金属ブランケット	12
1.5	核融合炉機器候補材料となる Sn 系液体金属	14
1.5.1	液体 Sn	14
1.5.2	スズ-ビスマス-リチウム-エルビウム合金(SBLE)	16
1.6	水素プラズマ相互作用における先行研究と課題	16
1.6.1	Sn	16
1.6.2	SBLE	18
1.7	研究目的	19
1.8	本論文の構成	19
	参考文献	21

第2章 実験装置および測定手法

2.1	はじめに	25
2.2	Sn 水素吸蔵量測定において用いる実験装置と測定手法	25
2.2.1	実験装置	25
2.2.2	DC グロー放電	28
2.2.3	昇温脱離法(TDS)	29
2.2.4	四重極質量分析計(QMA)	30
2.2.5	グロー放電発光分光法(GD-OES)	34

2.3	Sn スパッタリング実験で用いる実験装置と測定手法	36
2.3.1	実験装置	36
2.3.2	誘導結合型プラズマ(ICP)	38
2.3.3	装置のプラズマ特性	39
2.3.4	原子吸光分光法(AAS)	42
2.4	SBLE 実験で用いる実験装置と測定手法	45
2.4.1	実験装置	45
2.4.2	X 線光電子分光法(XPS)	47
2.5	本章のまとめ	48
	参考文献	49

第3章 直流グロー水素プラズマ照射時の Sn 水素吸蔵特性評価

3.1	はじめに	50
3.2	QMA 感度係数計測	50
3.2.1	測定系の構築	50
3.2.2	スピニングローターゲージ(SRG)	52
3.2.3	測定方法	52
3.2.4	測定結果	52
3.3	TDS 部実効排気速度計測	54
3.3.1	測定方法	54
3.3.2	測定結果	54
3.4	プラズマの水素イオン組成評価	56
3.4.1	測定方法	56
3.4.2	測定結果	58
3.5	固体 Sn TDS 測定	60
3.5.1	測定試料および測定方法	60
3.5.2	測定結果	61
3.5.3	水素吸蔵比の算出	65
3.5.4	他のダイバータ材料との比較	67
3.6	液体 Sn TDS 測定	69

3.6.1	プラズマ部サンプルゲッターの改良.....	69
3.6.2	測定試料および測定方法.....	70
3.6.3	測定結果.....	70
3.7	GD-OES を用いた吸蔵重水素深さ方向分布測定.....	73
3.7.1	重水素を用いた背景水素スペクトルとの分離.....	73
3.7.2	測定試料およびプラズマ照射条件.....	74
3.7.3	測定結果.....	75
3.8	本章のまとめ.....	77
	参考文献.....	78
第4章 原子吸光分光法による Sn 水素プラズマスパッタリング評価		
4.1	はじめに.....	79
4.2	AAS 測定系の構築.....	79
4.2.1	測定光源.....	79
4.2.2	光学測定系.....	82
4.2.3	光信号積算系.....	83
4.3	測定方法および条件.....	87
4.4	測定結果.....	88
4.4.1	透過率測定.....	88
4.4.2	透過率と吸収係数の関係.....	91
4.4.3	Sn 原子密度の ICP 電力依存性.....	93
4.4.4	Sn スパッタ収率の試料温度依存性.....	95
4.5	水素イオンビームスパッタリングとのスパッタ収率比較.....	97
4.6	他の液体金属ダイバータ材料との比較.....	99
4.7	本章のまとめ.....	99
	参考文献.....	101

第5章 SBLEの水素プラズマ照射挙動調査

5.1	はじめに	102
5.2	SBLE 試料について	102
5.3	SBLE の攪拌	103
5.4	H ₂ プラズマ照射時の挙動観察	105
5.4.1	測定方法	105
5.4.2	H ₂ プラズマ照射時に発生する発泡現象	106
5.4.3	直流負バイアス電圧印加時の挙動	107
5.4.4	イオン粒子フラックス変化による発泡挙動の変化	109
5.4.5	高速度赤外線カメラによる観察	111
5.4.6	測定のまとめ	113
5.5	H ₂ プラズマ照射時の H ₂ 分圧時間変化測定	114
5.5.1	測定方法	114
5.5.2	泡破裂時の H ₂ 分圧変化測定	114
5.5.3	泡一つあたりの泡破裂による水素放出量の算出	117
5.5.4	時間平均水素放出量の算出	121
5.5.5	測定のまとめ	125
5.6	XPS による泡殻組成分析	126
5.6.1	泡殻組成の測定方法	126
5.6.2	XPS 測定条件	127
5.6.3	測定結果	128
5.7	発泡現象についての考察	130
5.7.1	泡発生機構の考察	130
5.7.2	Li 組成が及ぼす影響および SBLE 以外で発泡が起こる可能性	132
5.7.3	核融合炉における応用性の検討	133
5.8	本章のまとめ	134
	参考文献	135

第6章 総括

6.1 本論文のまとめ	136
6.2 今後の展望.....	139
謝辞	141
研究業績	143

第1章

序論

1.1 研究の社会的背景

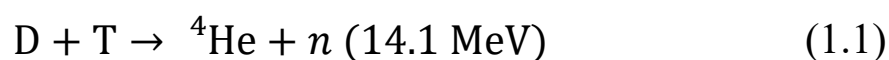
昨今、19世紀の産業革命以来の地球温暖化が問題化し、世界的な二酸化炭素(CO₂)の消費量を削減する動きが今世紀初頭より続いている。さらに2020年には、我が国において2050年頃までにCO₂排出量を実質的にゼロにするカーボンニュートラルを目指すことが宣言された[1]。これにより自動車の排気ガス、火力発電など化石燃料エネルギーを利用するすべての技術、製品などは近い将来大きな転換期を迎えると考えられている。

ここで重要となるのが、多くの石油、石炭を使用する火力発電の代替手段である。その候補として、既存技術として主に挙げられるのは水力発電、風力発電、太陽光発電、原子力発電などである。しかし、これらには以下に示すような課題が存在する。まず、水力発電は建設可能な土地が非常に限られる上に、ダム湖の形成など、周囲の環境へ与える影響が大きい。風力発電も十分な発電量を確保するためには一定以上の風速が常に吹いている地域に建設する必要がある。水力発電と同様に建設可能な土地が限られる。また運転時に低周波騒音を発生させるため、人口密集地などへの建設は困難である。太陽光発電は生成できるエネルギー密度が低く、大電力を供給するためには非常に広範な土地を必要とする。さらに、天候によっても発電量は大きく影響を受けてしまう。原子力発電は安定的な電源供給を行える一方で、発電所からの放射能漏洩や、稼働中、廃炉後に排出される高レベル放射性廃棄物といった大きな社会的リスクを抱えている。さらに燃料となるウランも埋蔵量に限りがある。

このように、カーボンニュートラル社会を実現する上での、火力発電に代わる発電手段の確保は喫緊の課題であるが、上記のような課題を抱えているのが現状である。その一方で、世界的な人口増加によりエネルギー需要はいまだ拡大を続けている。すなわち、カーボンニュートラルを実現しつつエネルギー需要を満たすには、建設に際する環境への影響が比較的少ない、燃料が豊富に存在し、大電力を供給可能、高レベル放射性廃棄物を排出せず、さらに発電過程において CO₂ を排出しない発電方式が求められる。これの候補として期待されているのが、核融合反応を利用して電力を生み出す、核融合発電である。

1.2 近年の核融合炉研究動向

核融合発電は次世代の発電方式として期待され、半世紀以上に渡り国内、国外において活発に研究が進められている。この核融合反応自体は多くの元素で起こりうる反応である。しかし、原子核同士が接近した際は、それぞれの原子核が持つ正電荷に起因するクーロン力で反発しあうため、核融合が起こるためには原子核の運動エネルギーがクーロン力に打ち勝つ必要がある。一般にこのような状態を実現するためには、反応系をプラズマ化した上で加熱を行い、粒子の並進エネルギーを数 keV 以上に高める必要がある。このため、現実的なエネルギー投入量で発電に必要なエネルギーを取り出すことの可能な反応は非常に限られる。その中で最も典型的なものが、(1.1)式に示す、重水素(D)と三重水素(トリチウム, T)を用いた D-T 反応と呼ばれるものである。



D-T 反応では D 原子と T 原子の核融合反応により、ヘリウム 4(⁴He)と中

中性子が1個ずつ生成される。この中性子は14.1 MeVのエネルギーを持っており、この中性子からエネルギーを取り出して発電をするというのが基本的な核融合炉の設計思想である。さらに、D-T反応は核融合反応の中でも比較的lowエネルギーで実用的な断面積を得られる反応として知られている。図1.1に水素同位体による核融合反応断面積データ[1]を示す。D-T反応断面積の極大値は100 keV付近で見られる。これは、図中へ示した、D-D反応の一種であるD原子同士の核融合によりヘリウム3 (^3He)を生成する反応、およびD原子と ^3He 原子の核融合反応であるD- ^3He 反応と比較して、比較的lowエネルギーで効率的に核融合反応を起こすことができる。そのため、現在計画されている核融合炉の多くはD-T反応を利用することを想定して設計されている。

現在の核融合研究の国際的な動向として、実証実験炉による発電効果の実証が当面の目標とされている。現在フランスでは我が国をはじめとする各国の協力の下、国際熱核融合実験炉(International Thermonuclear Experimental Reactor: ITER)の建設が進んでおり、2025年の稼働開始、2035年の核融合運転開始を目標としている。表1.1にITERの性能諸元[3]を示す。このITERは一方ITER計画の幅広いアプローチ(BA)活動の一環として、我が国においてもトカマク装置JT-60SAが2020年に完成し、ITERを補完するプラズマ実験が今後実施される予定である。これらのみならず、イギリスに存在するトカマク装置であるJET (Joint European Torus)、ドイツのヘリカル装置W7-X (Wendelstein 7-X)、中国のトカマク装置EAST (Experimental Advanced Superconducting Tokamak)など、世界各国で研究が進められている。これらの核融合炉研究は、大学、公的研究機関などが主導して行われてきた。しかし近年、国内における特筆すべき動向として、核融合ベンチャー企業が相次い

で設立されつつあることが挙げられる。その例として、京都大学発スタートアップ企業として 2019 年に設立され、商用核融合炉の実現を目標とする京都フュージョニアリング株式会社[4]、レーザー核融合商用炉の実現を目指す株式会社 EX-Fusion[5]、独自設計によるヘリカル型商用核融合炉の実現を株式会社 Helical Fusion[6]などがある。このように、これまで大学や公的研究機関を中心として行われてきた核融合研究は、近年民間企業による核融合炉設計活動、技術実証が非常に盛んになっている。

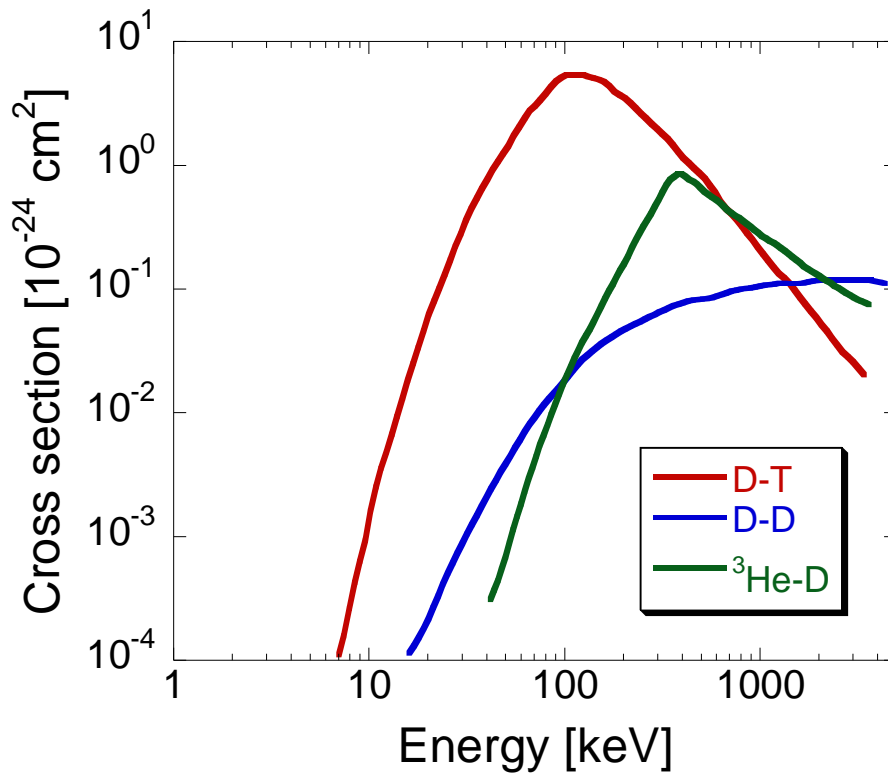


図 1.1 重水素と各核種との核融合反応断面積([1]より作成)

表 1.1 ITER の設計値[3]

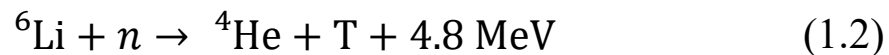
核融合出力	500 MW
エネルギー増倍率	10 (~400 s), ~5 (定常運転)
大半径/小半径	6.2 m / 2.0 m
プラズマ電流	15 MA
最大磁場(コイル中心)	11.8 T
最大磁場(プラズマ中心)	5.3 T
プラズマ体積	840 m ³
最大加熱パワー	73 MW

1.3 核融合炉の構造

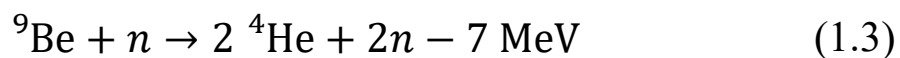
本項では、核融合炉の基本的構造について説明する。ITER などの磁場閉じ込め式核融合炉は、一般にトーラス形の真空容器とその周囲に配置されるコイルなどの関連機器で構成される。図 1.2 に磁場閉じ込め式核融合炉の模式図を示す。核融合反応を起こすためには、まずプラズマを空間中に閉じ込めることが必要である。プラズマの閉じ込めは、磁場の作用によって閉じ込めを図る手法が一般に採られる。この磁場をどのように作るかによって、磁場閉じ込め式核融合炉はトカマクとヘリカルという二つの形式に大別される。トカマク型では、真空容器のトロイダル方向に沿ってコイルが配置される。またトーラスの中心軸に配置されるソレノイドコイルに電流を流し、トーラス内のプラズマに、トロイダル方向の電流を誘起させる。これにより、ポロイダル方向の磁場形成を行い、トロイダル磁場と組み合わせて粒子を閉じ込める方式である。一方ヘリカル型では、コイル自体をらせん状にトーラスに絡みつくように配置することで、らせん状磁場を形成する方式である。構造はトカマクよりも複雑であるが、プラズマ内に電流を流す必要がないため、後述するトカマク型で問題となるディスラプションが発生しないなど独自の利点を併せ持っている。

次に、核融合炉真空容器およびその周辺に配置される機器について述べる。ここでは簡単のため、トカマク型を例に説明する。図 1.3 にトカマク型核融合炉のポロイダル断面の概略図を示す。真空容器内にはプラズマに対向する第一壁のほかに、ダイバータと呼ばれる機器が配置される。核融合炉では、プラズマからの熱流束、粒子束を磁場によってある一定の領域に集中させることで、第一壁への負荷を低減させる他、核融合反応生成物であるヘリウム灰の排気、核融合プラズマからプラズマ対向材を遠ざけることによるプラズ

マ性能の向上を図っている。このような磁場構造はダイバータ配位と呼ばれ、集中させた熱、粒子を受け止めるのがダイバータである。さらに第一壁の外側には、ブランケットと呼ばれる、核融合反応からの発電において重要な役割をする機器が配置される。ブランケットは核融合プラズマから飛来する高速中性子との核反応を利用して、中性子の運動エネルギーを熱として取り出す、燃料となるトリチウムを生成するといった機能を持つ。トリチウム生成という役割に注目すると、ブランケットはトリチウム増殖材が固体である固体増殖ブランケットと、液体である液体増殖ブランケットの二つに大別される。ここでは、トリチウム増殖材として液体を使用する、液体増殖ブランケットについて説明する。液体増殖ブランケットは、構造材とその中を流れる流体材料で構成される。ブランケット内でトリチウムは、主に以下に示すトリチウムの中性子破砕反応により生成される。



さらに、ブランケット流体にベリリウム(Be)を添加することで、下記に示す中性子との反応により中性子量を増やすことで、より効率的な T 生成を行う形式のブランケットも存在する。



言い換えればブランケット流体は、Li、もしくはLiとBeが含まれている必要がある。その他にも、中性子を遮蔽し炉外部への放射線拡散を防止する機能、構造材への腐食性を持たない、あるいは軽減することができることなど、ブランケット流体には多様な機能が要請される。

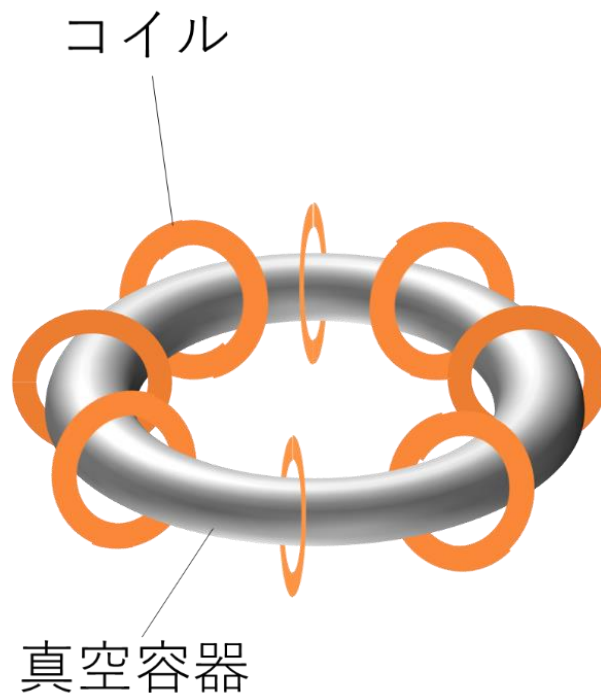


図 1.2 磁場閉じ込め式核融合炉模式図

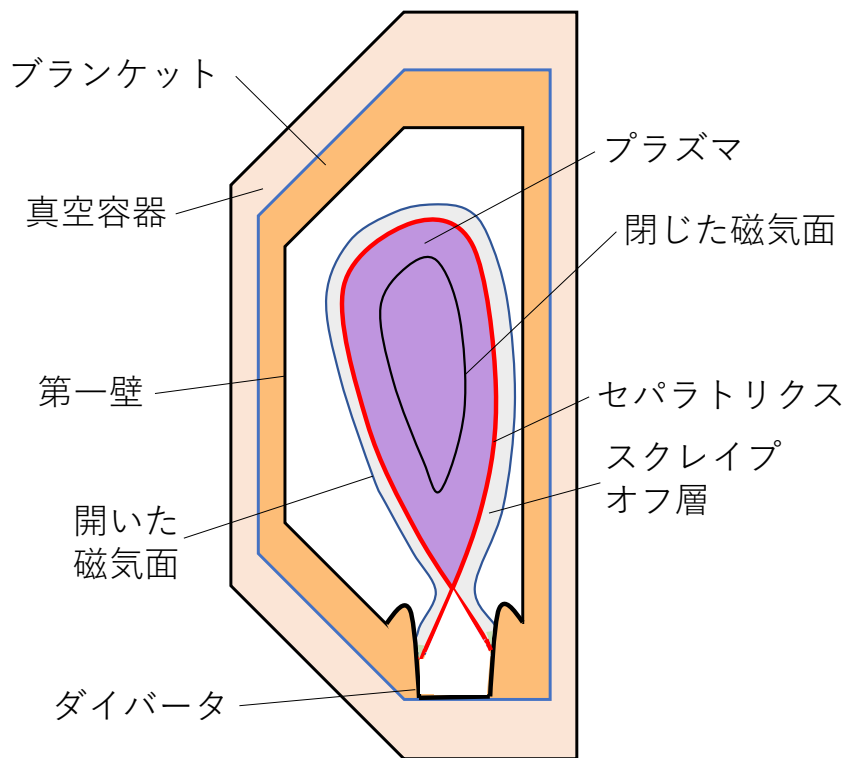


図 1.3 トカマク型核融合炉断面概略図

1.4 液体金属を用いた核融合炉機器

前節において、核融合炉の構造について述べた。この中でも、特にダイバータ、ブランケットは炉の機能や安定性の根幹をなすといっても過言ではない重要機器である。ダイバータは定常的な高熱負荷に曝されるため、定期的な交換が必要になり、その際は真空容器を大気解放し、交換する必要がある。すなわち、ダイバータ材料の寿命は炉の安定運転可能な期間に直結する。また、ブランケットは発電用タービンを回すために必要な熱を取り出すという役割がある一方、核融合反応の燃料である、かつ地球上では非常に希少な元素であるトリチウムを生成するという役割もある。これらはどちらも炉の根幹的機能に関わる部分である。

しかしながら、 $10^{23} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 超える高イオン粒子フラックス、数百 MW に上る核融合出力が発生する炉の環境下において機能するダイバータ、ブランケットの設計は工学的難易度が非常に高い。以下に、ダイバータ、ブランケットにおける技術的、物理的課題の一例を列挙する。

ダイバータにおける課題

- 固体材料によって核融合プラズマからの粒子、熱を受け止めることを考えた場合、定常的な負荷による急速な機械的劣化、すなわち材料の溶融や、現在 ITER など採用されているタングステン(W)においては、材料温度が延性脆性遷移温度を超えることによって破損してしまうことが懸念される。ITER では、定常熱負荷は 10 MW/m^2 程度となることが予想されている。この程度の負荷であれば現在採用されているタングステン(W)、および炭素繊維強化プラスチック材料(CFC)でも十分な耐久性を持つとされる。

しかし、ITER 以降の実際に発電を行う商用炉を仮定した場合、定常熱負荷は ITER の数倍まで到達すると予想されている[7]。その際、上記の材料では長期運転に耐えられない可能性がある。

- 核融合炉では、上記の定常的な熱負荷以外に、突発的現象による非定常熱負荷も発生する。その例が、前節において言及したディスラプション、および Edge Localized Mode (ELM)による熱負荷である。ディスラプションは ms の時間スケールでプラズマが瞬間的に消滅し、プラズマ内の熱、粒子が放出される現象である。ただし、ITER や原型炉ではディスラプションを発生させないことが原則となるので、運転中の非定常熱負荷としては、次に示す ELM によるものが重要となる。ELM は核融合プラズマの周辺輸送障壁部に局在する電磁流体力学不安定性の一種である。ELM が発生するとプラズマから熱、粒子負荷がスクレイプオフ層を介して周期的にダイバータへ放出される。上述のディスラプションや ELM による非定常熱負荷が発生した場合、ITER クラスの炉においても、タングステン材料の溶融によるダイバータの熱除去性の劣化、および破損が懸念される。

ブランケットにおける課題

- ブランケット配管構造が複雑になるため、建設に係るコストの増大が懸念される。特にヘリカル型核融合炉では、らせん状コイルによって磁場形成をする都合上、より配管構造は複雑となる。
- ブランケット流体にはトリチウムの効率的生成、およびその回収容易性、中性子遮蔽性、化学的安定性(構造材への低腐食性)、高

熱効率、保守の容易性など、多くの要素が求められる。それらを実現する材料の探索、およびブランケット構造設計が必須である。

しかし近年、ダイバータ、ブランケット双方において、液体金属材料を使用した新しい装置コンセプト、および材料が報告され、注目を集めている。以下の節において、ダイバータ、ブランケットそれぞれの場合について述べる。

1.4.1 液体金属ダイバータ

液体金属ダイバータとは、核融合炉ダイバータにおけるプラズマとの接触部分に液体金属を採用したものである。液体金属のプラズマ対向機器への応用は1970年代から検討されてきた。最初の報告例は、UWMAK-1という装置の設計においてなされた、自由落下する液体リチウム(Li)を用いたダイバータである[8]。その後液体Liダイバータを用いることによるプラズマ閉じ込め性能の改善などが発見され、今日に至るまで多くのプラズマ相互作用実験、ダイバータ設計などの報告例がある[9]–[13]。このように液体Liが主要な液体金属ダイバータ材料として研究される一方で、スズ(Sn)およびSn-Li合金を用いた液体金属ダイバータの研究も盛んである[14]–[21]。これら液体金属ダイバータの利点は、流動させることにより高効率な熱除去、粒子排気が達成できる点、ディスラプションの防止やELMの軽減が期待される点、そして最も大きなものが、固体材料で懸念される熱負荷による破損リスクを取り除けるという点である。現在では、液体金属を自由落下させる方式[22]–[24]、電磁ポンプで強制流動させる方式[25]、[26]など、多様な液体金属ダイバータの報告例が存在する。

1.4.2 カートリッジ式液体金属ブランケット

1.3 節において、ブランケットの配管構造の複雑性、およびヘリカル型核融合炉でそれが顕著に問題化することを述べた。この問題点を解決するために提案されたのが、CARDISTRY-B と命名されたカートリッジ式液体金属ブランケット[27]–[31]と呼ばれるものである。これは宮澤らによって提案されたヘリカル型核融合炉のブランケットシステムである。これはブランケットを含む真空容器を切り分けたホールケーキ様に分割するというアイデアに基づいて設計されている。CARDISTRY には、Slit-wall[32]と呼ばれる機構が取り入れられている。Slit-wall の概略図を図 1.4 に示す。典型的なブランケットはプラズマ対向壁の後ろに配置され、構造材、およびブランケット流体が直接プラズマに曝されることはない。一方 Slit-wall は、ブランケット流体をプラズマ対向壁表面に沿って流下させ、下部に配した貯槽へ流し、貯槽からアルキメデスポンプによって汲み上げ、再び流下させるという機構となっている。Slit-wall の大きな利点は、ブランケット設計でネックとなる複雑な配管構造を排することが可能な点である。ただし、典型的なブランケット流体に求められる多機能性に加えて、水素同位体プラズマとの相互作用も考慮する必要があるため、適正な材料の探索が必要である。

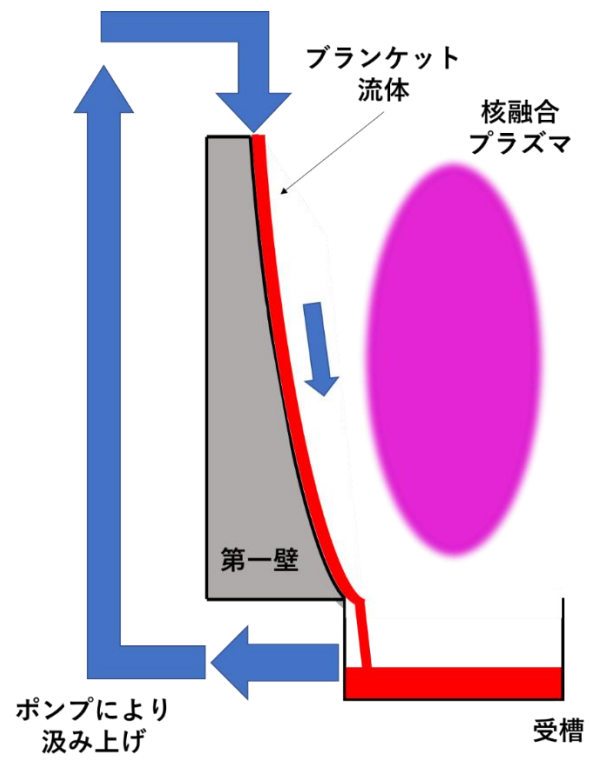


図 1.4 Slit-wall 機構概念図

1.5 核融合炉機器候補材料となる Sn 系液体金属

1.5.1 液体 Sn

液体金属ダイバータの有力な候補材料として、Sn が挙げられる。Sn は常温で固体であるが、単体の融点は 14 族元素中で最も低い 232 °C であり、比較的低温で液化させることが可能な金属である。Sn を液体金属ダイバータに用いる際の大きなメリットは、その低蒸気圧性による核融合プラズマへの不純物混入リスクの低減である。図 1.5 に種々の金属における蒸気圧温度依存性[22]を示す。1000 K においては同じく液体金属ダイバータの候補材料である Li と比較して 7 桁程度低い蒸気圧となっており、ダイバータからの不純物混入リスクを大きく低減できる。加えて Sn は核融合プラズマの維持の観点でも有効である。固体ダイバータ材料である W などの重金属元素は、核融合プラズマへ混入するとプラズマ中のエネルギーの放射損失を増大させ、電子温度などのパラメータを悪化させてしまう。そのため、これらの核融合プラズマ中への混入は避けるべきである。そのためには、重金属元素が混入しないような構造をとるか、プラズマ対向材料に原子番号の小さい金属を用いることが必要である。Sn は原子番号が比較的小さく核融合プラズマからの放射損失リスクも比較的小さいため、プラズマ対向機器の材料として有用である。ほかにも Sn は、大気中水分との反応性も Li と比較して低く扱いやすい点、自然界に潤沢に存在し低コストである点などダイバータへの応用上有利な特性を持ち合わせている。

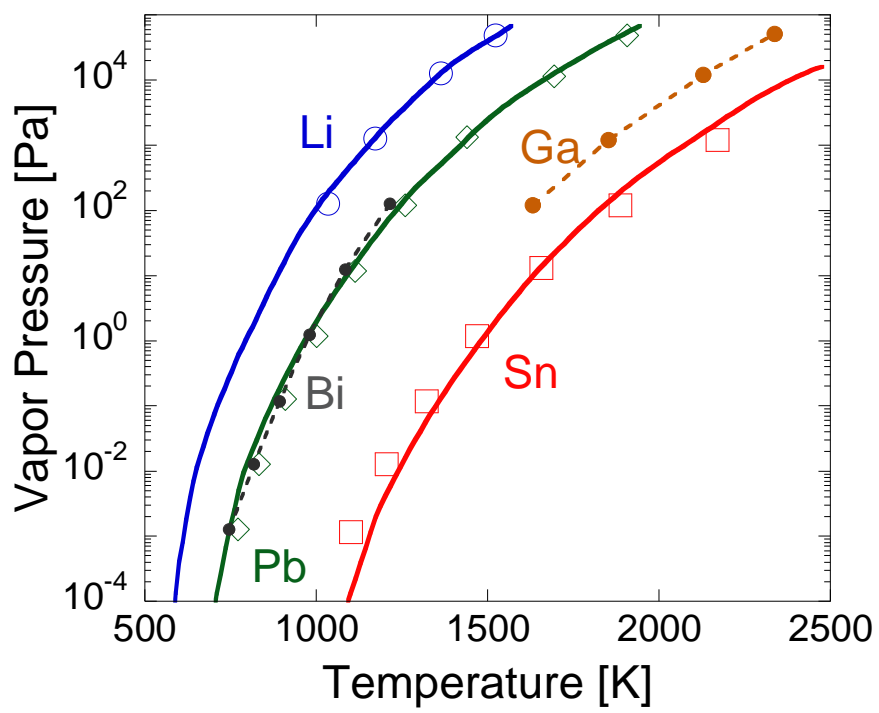


図 1.5 各種金属の蒸気圧温度依存性([22]より作成)

1.5.2 スズ-ビスマス-リチウム-エルビウム合金(SBLE)

スズ-ビスマス-リチウム-エルビウム合金 (SBLE) はカートリッジ式液体金属ブランケット CARDISTRY の現行モデル, CARDISTRY-B3 のブランケット流体材料候補として期待される合金材料である。これは, 低融点合金を作り出すことが可能な Sn, Bi にトリチウム増殖材として Li を加え, さらに配管材料であるステンレス鋼への腐食性を低減させるために Er を微量添加した四元合金である。宮澤らによる状態図計算[32]によると, Sn 42.1% Bi 30.8% Li 24.9% Er 2.2%の組成を持つ SBLE は 135 °C において液相が出現し, 600 °C で完全に液相となることが示されている。さらに, 球殻モデルを用いたトリチウム増殖比(TBR)計算の結果, SBLE のみの場合は 1.30, トリチウム増殖を促進するためにベリリウム(Be)を添加した場合は 1.72 と良好な TBR を得られることも期待されている[32]。加えて Slit-wall で使用する場合は液体金属の蒸気圧が低いことが重要となるが, 近藤らによって 500 °C において 4.2×10^{-4} Pa という低蒸気圧を実現できることも報告されている[33]。以上のような特性から, SBLE は CARDISTRY-B3 のブランケット流体材料の候補として期待されている。

1.6 水素プラズマ相互作用における先行研究と課題

1.6.1 Sn

Sn と水素プラズマの相互作用については, 核融合分野と半導体プロセス分野において先行研究が見られる。

核融合研究においては, 主に水素同位体プラズマ照射時のイオンによるパッタリング, および Sn の水素吸蔵量に着目した研究が報告されている。

Coventry らは液体 Sn の水素同位体イオン, He イオン, および Sn イオンによるスパッタリング収率を実験, シミュレーションによって評価し報告している[16], [17]。その結果, 水素イオンによる液体 Sn のスパッタ収率が 0.01 程度となり, 試料温度に対して非線形的に増加することが見い出されている。しかし, 水素プラズマを照射した際のスパッタ収率は報告されていない。

水素吸蔵に関しては, Loureiro ら, および Ou らによる報告例がある。Loureiro らはトカマク装置 ISTOK を用い, Sn および Sn-Li 合金へ 3 s 程度のプラズマ照射を行った際の重水素吸蔵特性を核反応分析によって定量的に評価した[34]。その結果, 液体 Sn, Sn-Li とともに 10^{-4} オーダーの低水素吸蔵比を示すことを見出している。しかし, プラズマ照射時間が 3 s と短く, 定常的なプラズマ照射を受けた際の挙動については明らかになっていない。Ou らは, Nano-PSI, Magnum-PSI の, イオンフラックス, プラズマ密度の異なる装置においてそれぞれ Sn へのプラズマ照射実験を行い, Sn の重水素吸蔵特性について詳細に報告している。加えて, プラズマ照射時に液体 Sn からの液滴が放出される現象を観測し, 同文献にて報告している。この Sn からの液滴放出現象は, 佐々木らによる液体 Sn へのアルゴン(Ar)マグネトロンプラズマ照射実験でも観測されている[36]。Ou らはこの液滴放出について追加の実験による調査を行い, 液滴放出現象をモデル化して考察, 報告している[37]。

半導体プロセス分野においては, 極端紫外線(EUV)リソグラフィ光源研究に関連して, 水素イオンや水素ラジカルによる Sn の化学スパッタリングに着目した研究が報告されている。van Herpen らは, 水素ラジカルによるシリコン(Si)基板, ルテニウム(Ru)基板からの Sn 除去実験を行った[38]。Braginsky らは水素グロープラズマをシリコン添加モリブデン(Mo:Si)多層膜ミラーへ

照射し, Sn の化学スパッタリング挙動を調査し Sn 除去レートの H 原子フラックス依存性を測定し報告している[39]。

このように, 核融合, 半導体プロセスの分野で水素プラズマ照射時の Sn の挙動について先行研究が報告されている。しかし, 水素プラズマ照射下での固体および液体 Sn の水素吸蔵, また液体 Sn への水素プラズマ照射時のスパッタリングについての報告例は非常に少ない。核融合研究において扱われるプラズマはイオン密度と電子密度がほぼ平衡した高温, 高密度プラズマが主である。しかし, 近年, 核融合炉のダイバータ近傍領域に Ar ガスを注入し, ダイバータへ入射する粒子束, 熱流束のエネルギーを低減する非接触プラズマの研究[40]–[43]が盛んになっている。非接触プラズマの条件の下では, ダイバータ近傍のプラズマは数 eV 程度の低電子温度となることが予想されている。このように, 核融合の分野においても低電子温度プラズマの知見が求められるようになってきている。従って低電子温度水素プラズマ照射時の Sn の水素吸蔵, スパッタリング挙動を調査することは非常に重要である。

1.6.2 SBLE

SBLE に関する報告例は非常に少ない。その中でも SBLE と水素の相互作用において興味深い報告が, 宮澤らによってなされている。宮澤らは 500 °C まで加熱した液体 SBLE へ水素ガスを噴霧しつつかき混ぜるという実験を行った。その結果 SBLE 表面の酸化物が除去され, 金属光沢のある, 非酸化表面が表出することを見出した[32]。しかし, 水素プラズマ照射を行った際の SBLE の挙動についての報告例はない。1.4.2.節において述べたように, Slit-wall コンセプトを実現させるためには, 水素同位体プラズマとの相互作用の調査が必須である。一方, ブランケット材料としての応用性の検討のみならず, SBLE の水素プラズマ相互作用の調査は, これまで報告例がほとんど

どない 3 元素以上で構成される液体金属合金のプラズマ相互作用に関する実験データとして、学術的に有意義であると考えられる。

1.7 研究目的

1.5 節において述べたように、液体金属ダイバータ候補材料である Sn の非平衡プラズマ照射下での水素吸蔵、およびスパッタリング挙動の報告例は非常に少なく、近年の核融合研究の動向から、低電子温度水素プラズマとの相互作用に関する知見が求められている。一方、カートリッジ式液体金属ブランケット材料の候補である SBLE においては、水素ガス噴霧の際の挙動は報告されているが、水素プラズマを照射した際の挙動は報告されていない。

そこで本研究では、Sn の水素吸蔵、スパッタリング挙動、ならびに SBLE の水素プラズマ照射時の挙動を、実験室スケールの小型プラズマ装置を用いて調査することを目的とした。小型プラズマ装置は数メートルスケールの大型プラズマと比較して、装置改造、測定機器の変更が容易である。従って本研究のアプローチとして、真空容器容積が 0.01 m^3 程度の小型プラズマ装置を自作し、Sn 実験、および SBLE 実験の際、適宜プラズマ生成方式、測定機器を取り換えつつ実験を実施することとした。

1.8 本論文の構成

本論文は全 6 章で構成される。第 1 章においては、近年の核融合研究の動向を概説するとともに、液体金属を用いたプラズマ対向機器の開発、研究が進んでいることに触れ、それらの候補材料である Sn および SBLE について概説した。

第 2 章では、自作した実験装置の構造、プラズマ生成方式およびその特徴、プラズマパラメータについて説明する。加えて測定に用いた測定法、測定機

器についても説明する。

第3章では、固体および液体 Sn の水素プラズマ照射後の水素吸蔵量測定について述べる。まず水素吸蔵量測定のための測定機器キャリブレーションについて説明する。その後固体および液体 Sn 試料の水素吸蔵量測定結果について述べ、加えて Sn 試料内の深さ方向水素分布測定についても説明する。

第4章では原子吸光分光法を用いた、水素プラズマによる Sn のスパッタリングの測定について述べる。まず、原子吸光分光測定のために構築した光学系および測定システムについて説明する。続いて、固体および液体 Sn の原子吸光分光測定結果を用いたスパッタ収率の算出およびその温度依存性について述べる。加えて、水素プラズマ照射時と、水素イオンビーム照射時のスパッタ収率の違いについて、先行研究と比較しながら考察する。

第5章では SBLE の水素プラズマ照射実験について述べる。まず SBLE の導入、および事前処理などについて説明し、水素プラズマ照射時に観測された SBLE の発泡現象について述べる。続いてプラズマからのイオンフラックスを変化させた際の発泡挙動変化の観察およびチャンバー内水素分圧の時間変化測定などについて述べる。さらに、X線光電子分光法を用いて行った発泡に際して飛散する SBLE 液滴の組成分析、およびそれらの結果をもとに発泡機構の考察を行う。

第6章では本研究を総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] 環境省, 脱炭素ポータル, https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/ (最終閲覧日: 2022.10.28).
- [2] 宮本健郎, 核融合のためのプラズマ物理, 岩波書店 (1976).
- [3] 国立研究開発法人量子科学技術研究機構 量子エネルギー部門, ITER 計画, https://www.fusion.qst.go.jp/ITER/iter/page1_1.html (最終閲覧日: 2022.10.11).
- [4] 京都フュージョニアリング, <https://kyotofusioneering.com/> (最終閲覧日: 2022.10.11).
- [5] EX-Fusion, <https://www.ex-fusion.com/ja> (最終閲覧日: 2022.10.11).
- [6] Helical Fusion, <https://www.helicalfusion.com/> (最終閲覧日: 2022.10.11).
- [7] 嶋田道也, 宮澤順一, プラズマ核融合学会誌, **92**, 119-124 (2016).
- [8] B. Badger, 'UWMAK-I, A Wisconsin Toroidal Fusion Reactor Design' UWFD-68, (1974).
- [9] H. Sugai, H. Toyoda, K. Nakamura, K. Furuta, M. Ohori, K. Toi, S. Hirokura and K. Sato, J. Nucl. Mater., **220-222**, 254 (1995).
- [10] H. Sugai, M. Ohori and H. Toyoda, Vacuum, **47**, 981 (1996).
- [11] M. J. Baldwin, R. P. Doerner, S. C. Luckhardt and R. W. Conn, Nucl. Fusion, **42**, 1318 (2002).
- [12] R. E. Nygren, D. F. Cowgill, M. A. Ulrickson, B. E. Nelson, P. J. Fogarty, T. D. Rognlien, M. E. Rensink, A. Hassanein, S. S. Smolentsev and M. Kotschenreuther, **72**, 223 (2004).
- [13] Y. Hirooka, H. Zhou and M. Ono, Fusion Eng. Des., **89**, 2833-2837 (2014).
- [14] J. P. Allain, D. N. Ruzic and M. R. Hendricks, J. Nucl. Mater., **290-293**, 33

- (2001).
- [15] J. N. Brooks, T. D. Rognlien, D. N. Ruzic, and J. P. Allain, *J. Nucl. Mater.*, **290-293**, 185 (2001).
- [16] M. D. Coventry, J. P. Allain and D. N. Ruzic, *J. Nucl. Mater.*, **313-316**, 636 (2003).
- [17] M. D. Coventry, J. P. Allain and D. N. Ruzic, *J. Nucl. Mater.*, **335**, 115 (2004).
- [18] F. L. Tabarés, E. Oyarzabal, A. B. Martin-Rojo, D. Tafalla, A. de Castro, F. Medina, M. A. Ochando, B. Zurro, K. McCarthy and the TJ-II Team, *Nucl. Mater. Energy*, **12**, 1368 (2017).
- [19] V. Pericoli Ridolfini, R. Ambrosino, S. Mastrostefano, P. Chmielewski, M. Poradzinski and R. Zagorski, *Phys. Plasmas*, **26**, 012507 (2019).
- [20] A. Cremona, E. Vassallo, E. Alves, F. Causa, S. De Iuliis, R. Dondè, G. Giacomi, G. Gervasini, G. Granucci, M. Iafrati, G. Maddaluno, R. Mateus, D. Minelli, V. Mellera, A. Nardone, M. Pedroni, D. Ricci, V. Rigato, N. Rispoli, A. Uccello, *Nucl. Mater. Energy*, **17**, 253 (2018).
- [21] M. Poradzinski, I. Ivanova-Stanik, G. Peřka and R. Zagórski, *Fusion Eng. Des.*, **124**, 248 (2017).
- [22] J. Miyazawa, T. Goto, T. Murase, T. Ohgo, N. Yanagi, H. Tanaka, H. Tamura, T. Tanaka, S. Masuzaki, R. Sakamoto, J. Yagi, A. Sagara and the FFHR Design Group, *Fusion Eng., Des.*, **125**, 227 (2017).
- [23] T. Goto, J. Miyazawa and the FFHR Design Group, *Plasma Fusion Res.*, **12**, 1405016 (2017).
- [24] T. Ohgo, T. Goto and J. Miyazawa, *Plasma Fusion Res.*, **14**, 3405050 (2019).
- [25] M. Shimada and Y. Hirooka, *Nucl Fusion*, **54**, 122022 (2014).

- [26] M. Shimada and K. Tobita, *Plasma Fusion Res.*, **15**, 1401011 (2020).
- [27] T. Goto, J. Miyazawa, H. Tamura, T. Tanaka, N. Yanagi, A. Sagara and the FFHR Design Group, *Plasma Fusion Res.* **11**, 2405047 (2016).
- [28] J. Miyazawa, H. Tamura, T. Tanaka, T. Murase, T. Goto, Y. Nagato, R. Sakamoto, A. Sagara and the FFHR Design Group, *Plasma Fusion Res.* **12**, 1405017 (2017).
- [29] J. Miyazawa, T. Goto, H. Tamura, T. Tanaka, N. Yanagi, T. Murase, R. Sakamoto, S. Masuzaki, T. Ohgo, A. Sagara and the FFHR Design Group, *Fusion Eng. Des.*, **136**, 1278 (2018).
- [30] J. Miyazawa, H. Tamura, T. Tanaka, Y. Hamaji, M. Kobayashi, T. Murase, S. Nakagawa, T. Goto, N. Yanagi, A. Sagara and the FFHR Design Group, *Plasma Fusion Res.*, **14**, 1405163 (2019).
- [31] J. Miyazawa, T. Goto, Y. Hamaji, and M.I. Kobayashi, *Nucl. Fusion*, **61**, 116030 (2021).
- [32] J. Miyazawa, T. Goto, Y. Hamaji, and M.I. Kobayashi, *Nucl. Fusion*, **61**, 126062 (2021).
- [33] M. Kondo and Y. Nakajima, *Fusion Eng. Des.*, **88**, 2556 (2013).
- [34] J. P. S. Loureiro, H. Fernandes, F. L. Tabarés, G. Mazzitelli, C. Silva, R. Gomes, E. Alves, R. Mateus, T. Pereira, H. Figueiredo, and H. Alves, *Nucl. Mater. E.*, **12**, 709 (2017).
- [35] W. Ou, R. S. Al, J. W. M. Vernimmen, S. Brons, P. Rindt and T. W. Morgan, *Nucl Fusion*, **60**, 026008 (2020).
- [36] K. Sasaki and H. Koyama, *Appl. Phys. Express*, **11**, 036201 (2018).
- [37] W. Ou, F. Brochard and T. W. Morgan, *Nucl Fusion*, **61**, 066030 (2020).
- [38] M. M. J. W. van Herpen, D. J. W. Klunder, W. A. Soer, R. Moors and V. Banine,

- Chem. Phys. Lett., **484**, 197 (2010).
- [39] O. V. Braginsky, A. S. Kovalev, D. V. Lopaev, E. M. Malykhin, T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, A. N. Vasilieva, S. M. Zyryanov, K. N. Koshelev, V. M. Krivtsun, Maarten van Kaampen and D. Glushkov, J. Appl. Phys., **111**, 093304 (2012).
- [40] W. L. Hsu, M. Yamada and P. J. Barrett, Phys. Rev. Lett., **49**, 1001 (1982).
- [41] N. Ohno, N. Ezumi, S. Takamura, S. I. Krasheninnikov and A. Yu. Pigarov, Phys. Rev. Lett., **81**, 818 (1998).
- [42] H. Tanaka, N. Ohno, Y. Tsuji, S. Kajita, S. Masuzaki, M. Kobayashi, T. Morisaki, H. Tsuchiya, A. Komori and the LHD Experimental Group, Phys. Plasmas, **17**, 102509 (2010).
- [43] Y. Hayashi, K. Ješko, H. J. van der Meiden, J. W. M. Vernimmen, T. W. Morgan, N. Ohno, S. Kajita, M. Yoshikawa and S. Masuzaki, Nucl. Fusion, **56**, 126006 (2016).

第2章

実験装置および測定手法

2.1 はじめに

本章では、実験に用いたプラズマ装置および測定手法について説明する。実験装置は Sn 水素吸蔵量測定実験用，Sn スパッタリング実験用，SBLE 実験用の3つのバリエーションが存在する。本章では、それぞれの実験における装置構成，および電子温度，電子密度などのプラズマパラメータについて説明するとともに，使用した測定機器や手法についても述べる。

2.2 Sn 水素吸蔵量測定において用いる実験装置と測定手法

2.2.1 実験装置

今回，Sn の水素吸蔵量測定方法として後述する昇温脱離法を採用した。Sn は先行研究[1]，[2]でも報告されているように，水素吸蔵比は 10^{-3} 程度と非常に少なく，測定する吸蔵水素量も 10^{10} molecules cm^{-3} 程度の少量であることが予想される。従って測定の際，表面に付着する大気由来の水分子による信号がバックグラウンドとして観測される可能性がある。以上のことから，Sn 試料導入からプラズマ照射，TDS 測定に至るまでを真空環境下で完結させることが望ましい。そこで，以下のような実験装置を製作した。

実験装置概略図を図 2.1，図 2.2 へ示す。本装置は，サンプル交換部，TDS 部，プラズマ部の3つで構成される。以下各部の役割について説明する。

サンプル交換部は測定試料の交換を行う部分である。試料は移送用フォークにサンプルホルダ(図 2.3)とともに配置される。このフォークによって

TDS 部, プラズマ部へ試料を移送し, 実験を行う。また, サンプル交換後の真空排気を円滑化するため, 交換部の大気解放においては N_2 ガスによってパージを行う。

TDS 部では, TDS 測定その他, プラズマ照射前の事前加熱による脱ガス処理を行う。試料の加熱は下部に設置された赤外線ヒーターによって行われる。ヒーター先端の石英ロッドにはサンプルホルダをフォークから取り外し, 固定するための治具(サンプルゲッター)が取り付けられている。TDS 測定中, および脱ガス中の試料温度は上部のフッ化バリウム(BaF_2)窓を通して赤外線放射温度計によって測定される。加えて, 図 2.2 に示す位置に水素分圧測定用の四重極質量分析計(QMA, Pfeiffer Vacuum 製 QMG 220)を配置している。

プラズマ部は, 試料へのプラズマ照射を行う部分である。チャンバー下部にはサンプル固定用のサンプルゲッターが取り付けられている。プラズマは, プラズマ部上部から挿入した SUS304 製のメッシュ状電極に DC 電圧を印加することでグロー放電を発生させ, 生成する。プラズマ生成用のガスはチャンバー側面に配置されたガス導入口より導入される。

上記の各部はそれぞれロータリーポンプ, ターボ分子ポンプを組み合わせた排気系により真空排気される。各部の到達真空度はそれぞれ, サンプル交換部 10^{-5} Pa, TDS 部 10^{-6} Pa, プラズマ部 10^{-4} Pa である。

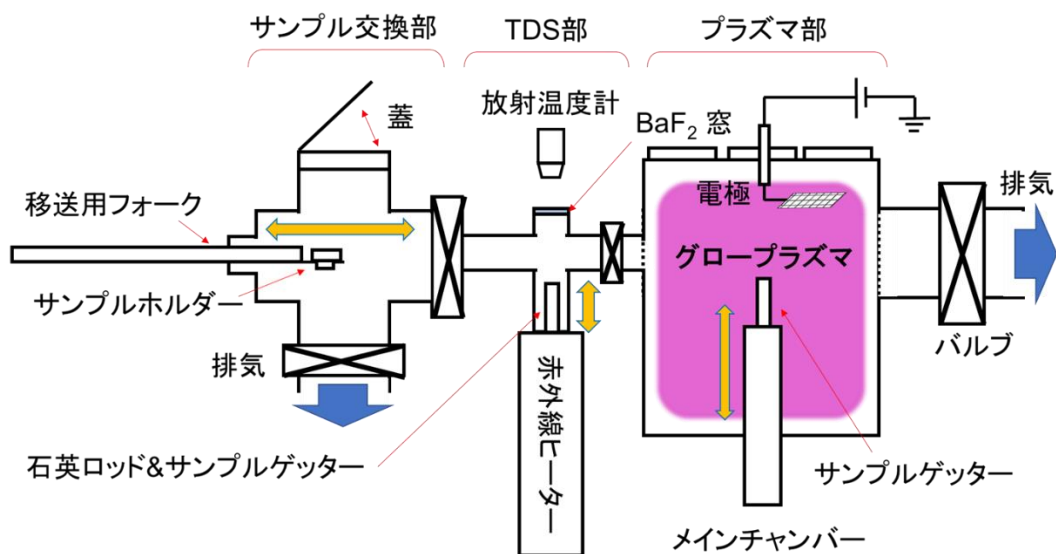


図 2.1 Sn 水素吸蔵量測定実験装置(側面図)

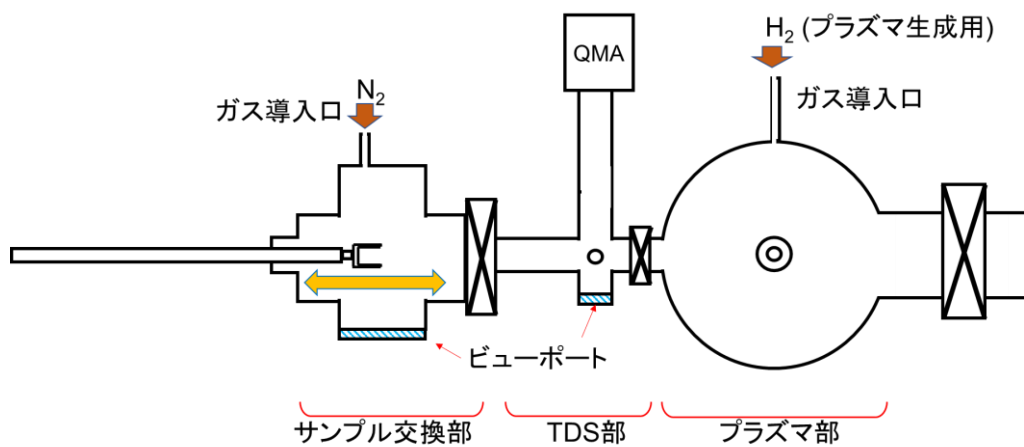


図 2.2 Sn 水素吸蔵量測定実験装置(上面図)

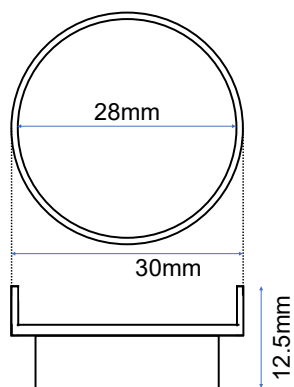


図 2.3 サンプルホルダー

2.2.2 DC グロー放電

前節で記述の通り，本装置ではチャンバー上部から挿入したメッシュ状電極にDC電圧を印加することでグロー放電を発生させることでプラズマを生成する。図 2.4 に，電極に正電圧を印加して生成した DC グロー放電における電位分布の模式図[3]を示す。図中右端が電圧を印加している電極，左端が接地電位をとった壁に対応する。DC グロー放電は一般に数百 V 程度の高電圧が電極に印加される。従って，接地電位に対するプラズマ電位もそれに付随して数百 V 程度となることが特徴である。すなわち，プラズマからシースを介してサンプルに飛来するイオンは数百 V 程度のエネルギーを持って飛来する。典型的なプラズマ密度は 10^9 cm^{-3} 台，電子温度は $\sim 1 \text{ eV}$ 程度である。

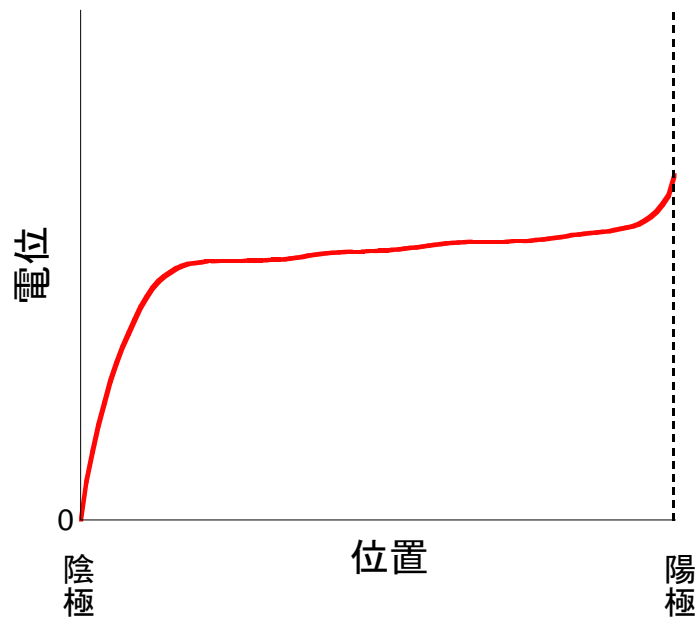


図 2.4 DC グロー放電時の電位分布([3]より作成)

2.2.3 昇温脱離法(TDS)[4]

昇温脱離法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)は、真空環境下で金属などの測定対象を加熱し、対象から脱離する水素の分圧を測定することで、試料内に存在する水素量を定量的に算出する手法である。試料を加熱して水素を脱離させるという測定の性質上、試料内での水素深さ分布に関する情報は得られないが、測定が比較的簡便である、また水素量についての良好な定量性を得られるなどの特徴がある。測定の手順として、まず試料を加熱しつつ水素分圧を測定することで、水素分圧の温度依存性(以下 TDS スペクトル)を得たのち、それを積分することで、単位面積当たりの水素脱離量を算出することができる。

ここで、試料を等速昇温で加熱し、水素の試料からの脱離速度が水素分圧に比例する場合を考える。その時、単位面積当たりの水素脱離量 Q_{H_2} は下記のように計算される。

$$Q_{H_2} = \frac{S}{Ak_B T_g} \int_0^{\infty} P_{H_2} dt \quad (2.1)$$

ここで、 S は真空系の実効排気速度、 A は測定試料の面積、 k_B はボルツマン定数、 T_g は脱離水素分子のガス温度、 P_{H_2} は水素分圧である。上式において、 A 、 k_B 、 T は既知の物理定数、または簡単に測定できる値である。しかし、 S はガス種や、真空装置の形状などによって変化し、装置固有の値をとる。また実験には四重極質量分析計、もしくは圧力計を用いて水素分圧が測定される場合が多い。その際得られる測定値は、測定値に比例する電流もしくは電圧として測定機器から出力される。従って出力される値に適切な係数を掛けて水素分圧値へ変換する必要がある。すなわち、

$$P_{H_2} = KI_{H_2} \quad (2.2)$$

のような変換を必要とする。ここで、 I_{H_2} は測定器の出力、 K は水素分圧への変換係数である。 K もまた装置固有の値である。

以上のように、水素脱離量の定量的測定のためには、 S 、 K の値を実験的に精度よく求める必要がある。

2.2.4 四重極質量分析計(QMA)[5]–[9]

四重極質量分析計(Quadruple Mass Analyzer: QMA)は、気体中、およびプラズマ中の原子・分子の同定、質量計測に広く用いられる機器である。図 2.5 に QMA の構造概略図を示す。QMA は大きく分けて、オリフィス、イオン化室、四重極質量フィルタ(quadruple mass filter, 以後は四重極部と呼ぶ)、イオン検出器で構成される。以下、各部の役割について説明する。

イオン化室では、フィラメントに電流を流して加熱し、熱電子を放出させる。その熱電子を電界で加速し、オリフィスを介して進入してくる気体分子に衝突させる。この時、電子の持つエネルギーが原子あるいは分子のイオン化エネルギーを上回っている場合、気体粒子は電離する。このイオンはイオン化室後部に配置された電極によって引き込まれ、四重極部へ進入する。

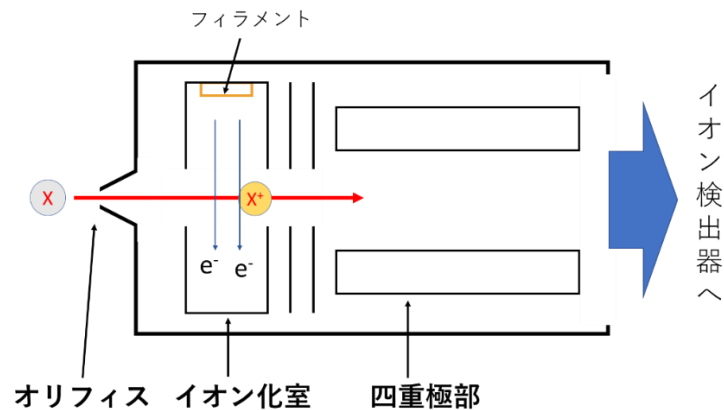


図 2.5 四重極質量分析計の概略図

四重極部の構造を図 2.6 に示す。四重極部では、4 本の円筒状電極が平行に配置され、それぞれ対向する電極ペアにそれぞれ、 $U + V\cos(\omega t)$ および、 $-(U + V\cos(\omega t))$ の電圧が印加されている。ここで、電極間の距離を $2r_0$ と書き、図中に示す方向に x, y, z 軸を取る。この時、それぞれの軸方向におけるイオンの運動方程式は、

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e}{r_0^2} (U + V\cos(\omega t))x = 0 \quad (2.3)$$

$$m_i \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{2e}{r_0^2} (U + V\cos(\omega t))y = 0 \quad (2.4)$$

$$m_i \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (2.5)$$

となる。ここで、 m_i はイオン質量、 e はイオンの持つ電荷である。(2.5)式より、イオンは z 軸方向へ等速運動をすることが分かる。さらに、(2.3)式、(2.4)式に対し、以下のような変数変換を行う。

$$\omega t = 2\xi \quad (2.6)$$

$$a = \frac{8eU}{m_i r_0^2 \omega^2} \quad (2.7)$$

$$b = \frac{4eV}{m_i r_0^2 \omega^2} \quad (2.8)$$

すると、以下に示すような Mathieu の微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a + 2b \cos(2\xi))x = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a + 2b \cos(2\xi))y = 0 \quad (2.10)$$

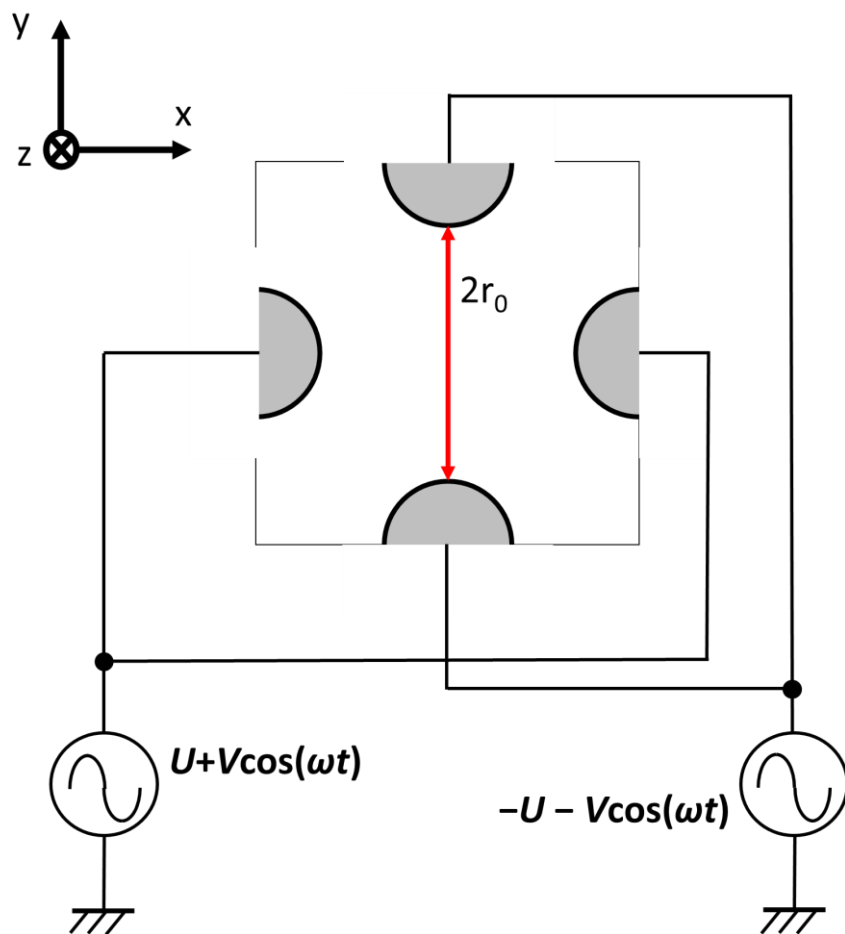


図 2.6 四重極部の構造および回路

Mathieu の微分方程式は、パラメータ a , b の値によって、指数関数的に発散する不安定な場合、周期的に振動する安定な場合が存在することが知られている。四重極部においては、前者の場合、イオンは z 軸方向に進むにつれて指数関数的に振幅が増大するため、やがて電極に衝突して電荷を失う。一方後者の場合、イオンは振動しつつ四重極部を通過し、検出部へ至る。

図 2.7 に(2.9)式, (2.10)式を U - V 平面上に表したものを示す。ここでは、イオン質量がそれぞれ m_1 , m_2 , m_3 ($m_1 < m_2 < m_3$) の場合を示している。図中に示される実曲線と横軸に囲まれる領域が上述の安定領域である。さらに、この安定領域の限界点はイオン質量の値によらず U/V が一定となる直線(A)

上に存在する。すなわち、 UV を一定に保ちつつAに沿うように電極への印加電圧を変化させることで、イオンを質量ごとに分離し取り出すことが可能である。ただしAに沿って電圧を掃引した場合、質量分解能は最も高くなる一方で信号強度が非常に弱くなってしまう。そのため実際の測定においては、 UV は一定に保ちつつある程度のオフセット(ΔU)をかけて掃引することで、信号強度を確保するが多い。

四重極部を通過したイオンはイオン検出器に到達し、電流信号として計測される。高速、高感度の測定が求められる場合は、イオン検出器に二次電子増倍管を用いて検出感度を向上させて測定する。

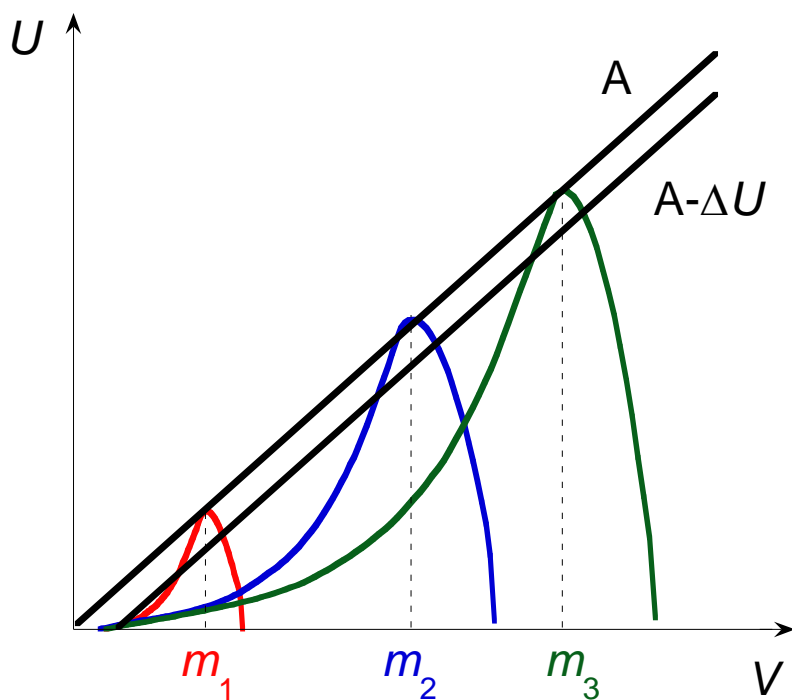


図 2.7 U - V 平面上での安定領域

2.2.5 グロー放電発光分光法(GD-OES)[10], [11]

グロー放電発光分光法(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: GD-OES)は測定対象にグロー放電プラズマを照射し、そこからスパッタリングされた材料原子の発光を観測することで、元素の同定および定量的組成比などの情報を得る測定法である。

図 2.8 に GD-OES においてよく用いられるグリム型放電管の概略図を示す。試料は平板上のものを用い、試料と放電管の間を O リングによって真空封止し、内部を排気する。そして試料を電極とし、放電管内の中空電極との間に直流、または交流電圧を印加し、グロー放電プラズマを生成する。従来は直流電圧印加が主流であったが、非導電性材料への測定が可能であること、自己バイアス電圧により大きなエネルギーを得られるなどの利点から、現在は交流電圧を印加する方式が広く活用されている。放電ガスには一般にアルゴン(Ar)が用いられる。

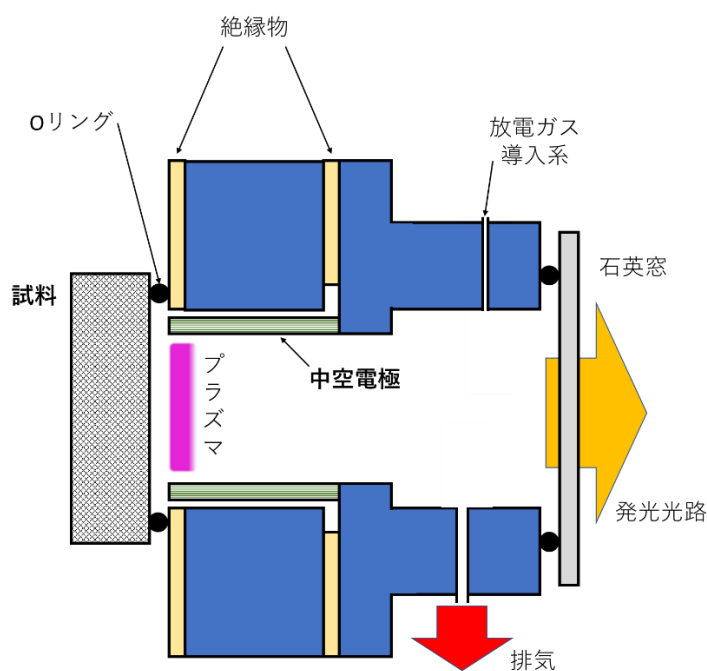


図 2.8 グリム型放電管模式図

生成されたプラズマによるスパッタリングによって試料中の原子はプラズマ気相中へ放出される。プラズマ中で試料原子は原子外郭軌道電子の励起・脱励起に起因した発光をする。この発光を発光光路から分光器へ導入し、発光スペクトルから元素を同定する。GD-OES で用いる分光器は複数元素の発光を同時に測定する必要があるため、ポリクロメータと呼ばれるパッシェン・ルンゲ型分光器が用いられる。

また、放電を持続することで試料のスパッタリングが進行し、より深くにある原子が放出されるようになる。すなわち、試料中の深さ方向の組成プロファイルを得ることができる。GD-OES 測定の後、測定部分をレーザー顕微鏡などで観察し、スパッタリング深さを測定するなど、放電時間に対応した深さの定量化を合わせて行うことが多い。

GD-OES は原理上水素を含むすべての原子を測定可能である。ただし、水素は放電管内に残ガスとして存在する大気中水分の解離などによって一定量が生成されるため、放電中ある程度の水素発光がバックグラウンド信号として観測されてしまう。水素の測定を行う場合は、このバックグラウンド信号と、試料から放出される水素の信号を分離する必要がある。

2.3 Sn スパッタリング実験で用いる実験装置と測定手法

2.3.1 実験装置

Sn スパッタリング測定装置は、Sn 水素吸蔵量測定装置を大幅に改造することで構成した。図 2.9 に実験装置の概略図を示す。Sn スパッタリング測定を行うにあたり、プラズマ生成方式の変更を行った。本装置では、チャンバー内に挿入したワンターンコイルに周波数 13.56 MHz の高周波(RF)電圧を印加することで誘導結合型プラズマ(ICP)を生成する。スパッタリングの測定には後述する原子吸光分光法を採用した。測定光の導入、観測のため、3/8 インチ SUS 管を ICF114 フランジに溶接し、合成石英窓を配置した特殊フランジ(AAS フランジ)を装置両側面に取り付けた。

Sn 試料は、水素吸蔵量実験と同型のサンプルホルダとともに装置へ導入し、図 2.10 に示すサンプルステージへ配置される。サンプルステージはチャンバー下部より挿入した赤外線ヒーターの石英ロッドへ取り付けられる。また、ステージはフィードスルーを介して DC 電源と接続され、バイアス電圧の印加が可能である。また、チャンバー側面より熱電対を挿入し、サンプルホルダへ取り付けることで試料温度を測定しつつ加熱、プラズマ照射を行う。

チャンバーの真空排気は水素吸蔵量測定装置と同様に、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを組み合わせた排気系を用いて行う。到達真空度は 10^{-4} Pa である。

これらの他にも原子吸光分光測定を行うための光学系が実験の際には配置される。これについては第 4 章において詳細に述べる。

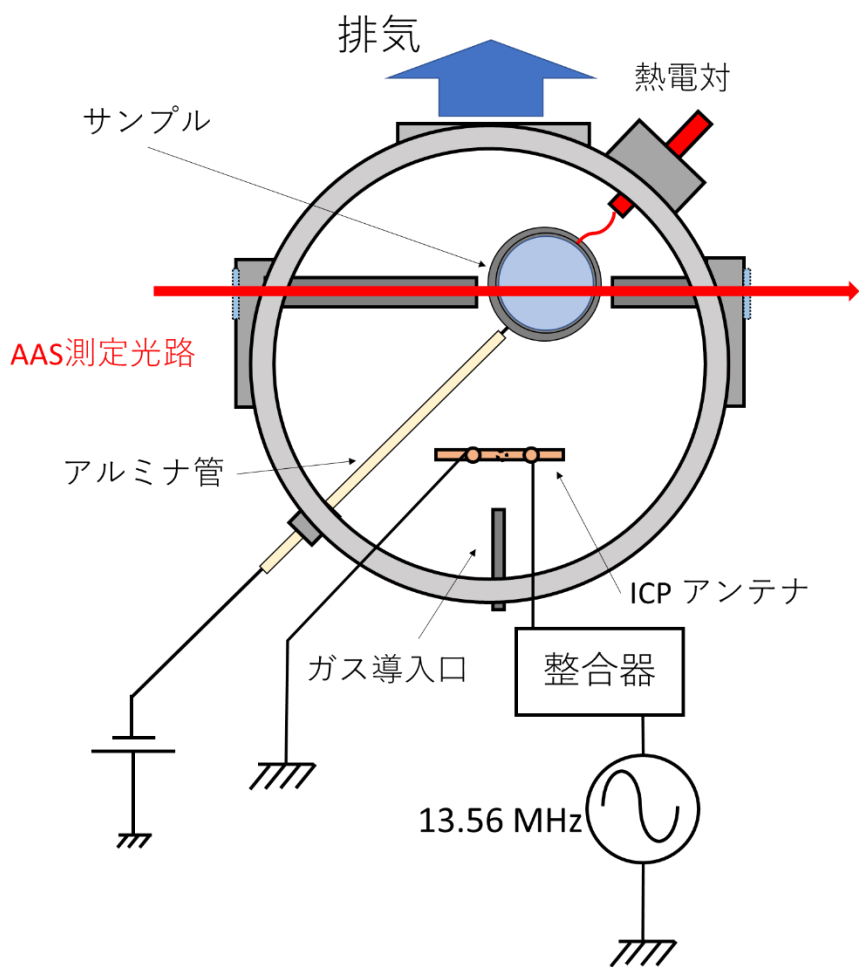


図 2.9 Sn スパッタリング測定装置上面図

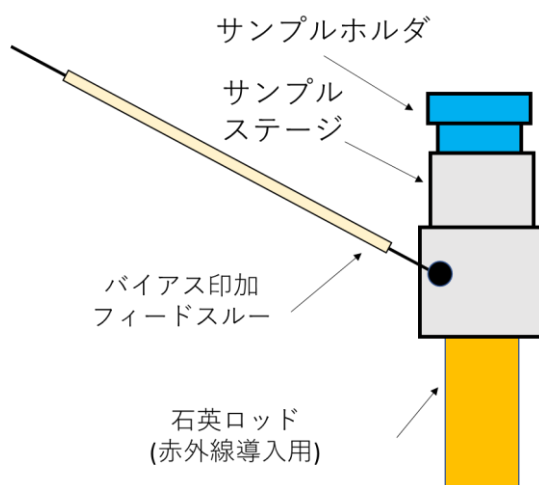


図 2.10 サンプルステージ

2.3.2 誘導結合型プラズマ(ICP)

前節で述べたように本装置では、チャンバー内部に挿入したワンターンコイルに RF 電圧を印加し、ICP を生成する。ICP はアンテナに流れる電流によって誘起される磁界とそれにともなう誘導電界によって放電し、誘導電界が電子を加速することでプラズマが維持される。典型的な ICP は、電子密度 $10^{10}\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度 $2\sim 4 \text{ eV}$ の高密度プラズマが比較的広い圧力範囲 ($1\sim 40 \text{ Pa}$)において生成可能である[3]。水素吸蔵量測定装置で用いた DC グロー放電と比較すると 1 桁程度大きい密度を持つプラズマを生成できる。しかし、プラズマ電位は DC グロー放電と比較して 1 桁程度低くなるため、シースを介して飛来するイオンの持つエネルギーは DC 放電の場合ほど高くない。従ってプラズマ照射の際は対象に負バイアス電圧を印加することでイオンの入射エネルギーを大きくするなどの方法が併用される場合が多い。

また、ICP は真空装置の外にアンテナ(コイル)を設置する外部アンテナ型、(b)のような真空容器中へアンテナを挿入する内部アンテナ型と、アンテナの配置方法、形状にいくつかのバリエーションが存在する。外部アンテナ型を用いた場合、RF 整合器、アンテナとなるコイル、絶縁や真空封止に用いる誘電体などが真空装置上部に配置される。そのため、試料の交換を比較的頻繁に行う本装置においては、アンテナを挿入することでチャンバー上部のスペースを確保できる内部アンテナ型を採用している。

2.3.3 装置のプラズマ特性

本装置で生成されるプラズマの電子温度，電子密度，およびプラズマ電位をラングミュアプローブ法により測定した。測定位置およびアンテナとの位置関係を図 2.11 に示す。測定位置はサンプルステージ直上 5 cm とした。その他，導入ガス，圧力等の条件は表 2.1 へ示す。今回は入射電力を 200～600 W まで変化させ，電子密度，電子温度，プラズマ電位の電力依存性も併せて測定した。

ICP などの高周波放電では，ラングミュアプローブへ流れるイオン電流，電子電流が，プラズマへ入射する高周波電力に起因するプラズマ電位振動，シース振動などによって周期的に変化する。その影響で，ラングミュアプローブへ入射するイオン，電子が擾乱され，適切な I-V 特性を得ることが困難になる。そこで，本測定においては振動するプラズマ電位にプローブの電位を追従させる RF 補償プローブ[12]を測定に使用した。

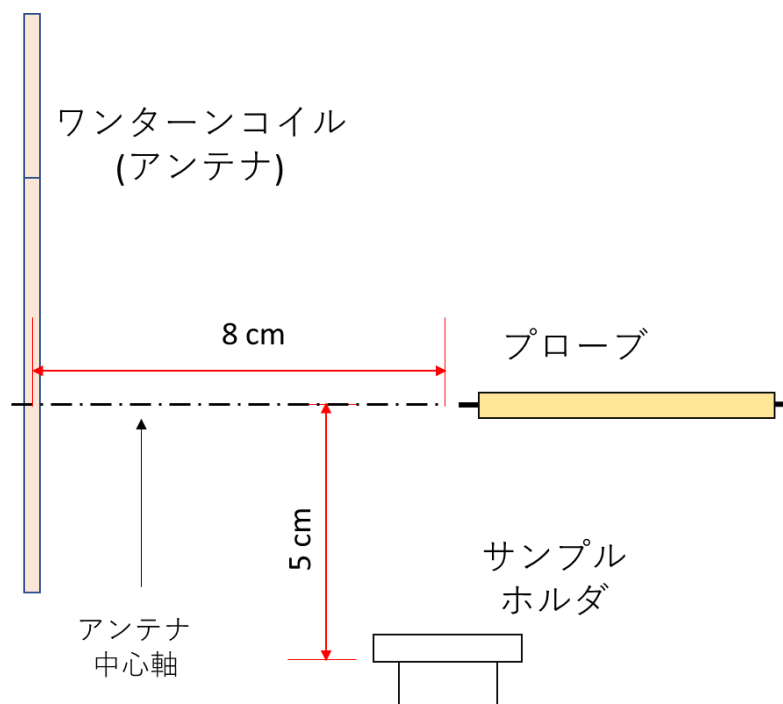


図 2.11 ラングミュアプローブ測定位置

表 2.1 ラングミュアプローブ測定条件

導入ガス	H ₂
ガス流量	20 ccm
チャンバー圧力	9.3 Pa (70 mTorr)
アンテナ入射電力	200 W ~ 600 W

測定した電子温度，電子密度，プラズマ電位の電力依存性を図 2.12 へ示す。電子密度は 10^{10} cm^{-3} のオーダーで電力に比例して増加し，電子温度はおおよそ 3 eV 程度であった。接地電位に対するプラズマ電位はおおよそ 100 V 程度で電力に対して一定であった。これは典型的な ICP よりも高い値となっている。表 2.1 に示すチャンバー圧力の下では，電子の平均自由行程は 1~2 cm 程度となるが，本装置では，アンテナの背後に接地電位のチャンバー壁が存在し，その間隔は 2 cm 程度しかない。従って，加速される電子の一部が壁に衝突して消滅してしまうため，それに起因して浮遊電位が高くなっていると考えられる。ただし，今回は圧力は固定としているが，圧力を変化させることで電子の平均自由行程もまた変化するため，浮遊電位も変動する可能性がある。

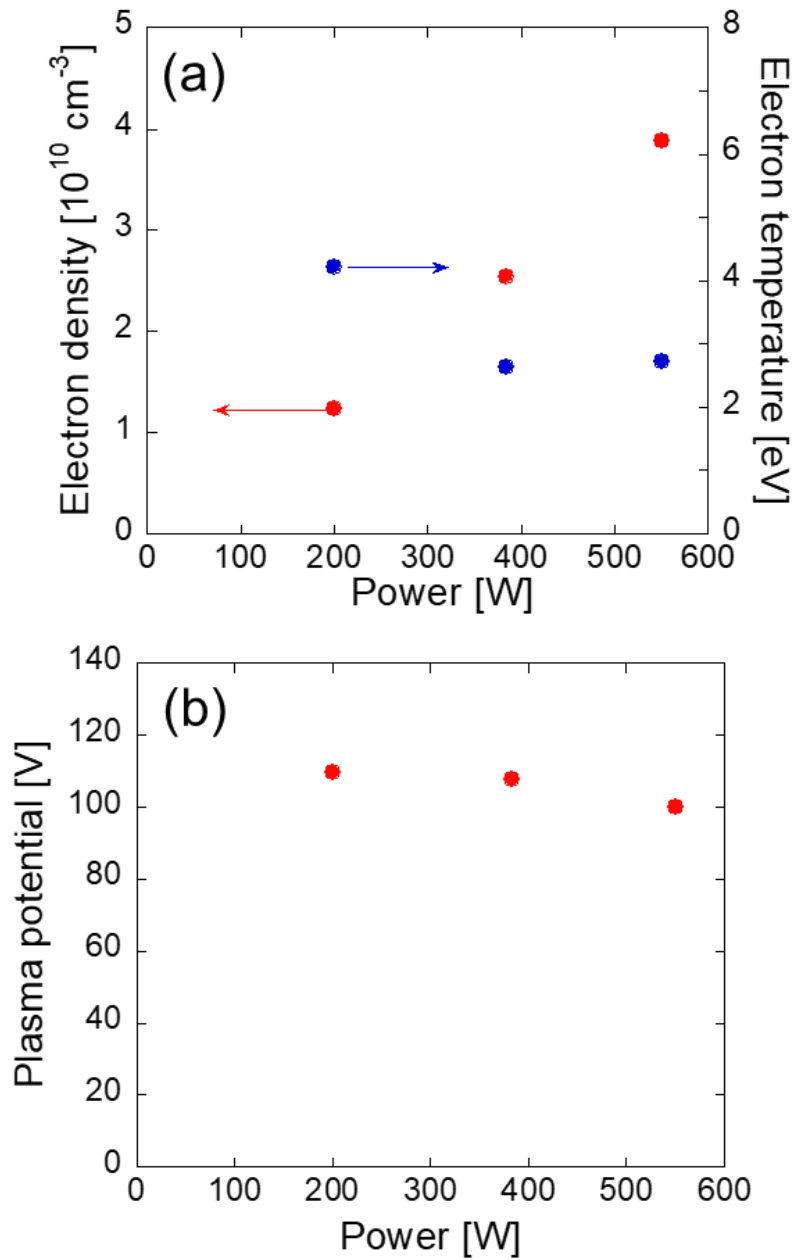


図 2.12 (a)電子温度，電子密度の電力依存性 (b)プラズマ電位の電力依存性

2.3.4 原子吸光分光法(AAS)[6], [7]

原子吸光分光法(Atomic Absorption Spectroscopy: AAS)は原子の光吸収現象を利用し、特定の原子の密度を評価する手法である。AAS は非接触、かつ比較的容易に基底準位の原子密度を評価できるため、プラズマ中の原子密度計測等に有用な測定手法である。以下で AAS の原理について説明する。

図 2.13 に示すように、ある周波数 ν をもつ単色光が長さ l の吸収体を通過する場合の光吸収を考える。入射光強度 I_0 、透過光強度 I とすると、Lambert の法則より次の関係が成り立つ。

$$I = I_0 \exp(-\kappa(\nu)l) \quad (2.11)$$

ここで、 $\kappa(\nu)$ は吸収体の吸収係数である。これは、物体が単位長さあたりどの程度光を吸収するかの指標であり、吸収体中の原子密度の情報を含む物理量であると考えることができる。

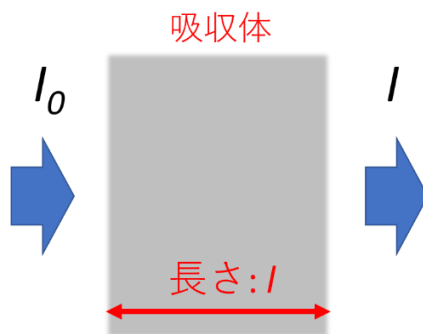


図 2.13 吸収体による光吸収

次にこの $\kappa(\nu)$ について考える。一般に光のスペクトルはある程度の周波数範囲で拡がりを持って観測される。この拡がりには、量子力学的作用に基づく自然拡がり、粒子同士の衝突に起因する衝突拡がりなど様々あるが、今回は低圧のプラズマにおいて重要となるドップラー拡がりが主たる要因であ

ると仮定する。 ν がドップラー拡がりに起因する分布を持つとき、その関数である $\kappa(\nu)$ も当然分布をもつ。そしてそれは以下のように書かれる。

$$\kappa(\nu) = \kappa_0 \exp\left(-\frac{Mc^2}{2k_B T_a} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right) \quad (2.12)$$

ここで、 κ_0 は中心周波数 ν_0 での吸収係数、 M は吸収体中の原子質量、 T_a は吸収体中の原子の並進温度である。これを積分したものが吸収体による全光吸収に対応するはずである。そこで(2.12)式を積分することで以下を得る。

$$\int \kappa(\nu) d\nu = \kappa_0 \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2\pi k_B T_a}{M}} \quad (2.13)$$

一方、光吸収により電子がエネルギーを受け取り下準位 E_1 から上準位 E_2 へ遷移する過程を考える。下準位原子密度 N_1 、上準位原子密度 N_2 とすると、以下の関係式が成り立つ。

$$\int \kappa(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2 A g_2}{8\pi g_1} (N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2) \quad (2.14)$$

ここで λ は入射光の波長、 A はアインシュタインの A 係数、 g_1 および g_2 は下準位、上準位の統計重みである。上準位密度が下準位密度に対して十分小さく無視できるとし、(2.14)式を(2.13)式へ代入して整理すると、以下の下準位密度 N_1 についての関係式を得る。

$$N_1 = \frac{8\pi g_1}{\lambda^3 A l g_2} \sqrt{\frac{2\pi k_B T_a}{M}} \kappa_0 l \quad (2.15)$$

上式より、 $\kappa_0 l$ の値が分かれば N_1 の絶対密度が計算できる。この $\kappa_0 l$ の値は、上述のドップラー拡がりで $\kappa(\nu)$ の分布が決定するという仮定の下で、吸収体の透過率 $U = I/I_0$ と $\kappa_0 l$ が満たす以下の関係から求められる。

$$U = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \exp\left(-\alpha^2 - \kappa_0 l \exp\left(-\frac{T_{ls}}{T_a} \alpha^2\right)\right) d\alpha \quad (2.16)$$

$$\left(\alpha = \sqrt{\frac{M}{2k_B T_{ls}}} c \frac{v - v_0}{v_0} \right)$$

ここで、 T_{ls} は光源中の原子の並進温度である。上式は I および I_0 それぞれにおいてドップラー拡がりを考え、(2.11)式に代入、計算することで求められる。

一般に $\kappa_0 l$ の算出は、 T_{ls} の値を仮定することで $U - \kappa_0 l$ の関係を数値計算であらかじめ求めておき、測定した U に対応する $\kappa_0 l$ の値を見つけ出すことで行われる。それを(2.15)式へ代入することで N_1 が計算される。

2.4 SBLE 実験で用いる実験装置と測定手法

2.4.1 実験装置

SBLE 実験装置は、2.3 節で述べた Sn スパッタリング実験装置のうち、プラズマ生成方式は同一とし、いくつかのポートに新規測定機器、ビューポートなどを付け替えることで製作した。なお本装置は、高速度カメラ、高速度赤外線カメラ等による SBLE の撮影を行うセットアップ、QMA による水素分圧測定と高速度カメラによる挙動撮影を行うセットアップの計 2 つのバージョンが存在する。以下それぞれ ver. 1, ver. 2 と呼称する。

図 2.14 に ver. 1 セットアップの概略図を示す。本セットアップでは、Sn スパッタリング実験装置における AAS フランジの片側をビューポートと取り換えている(図中黄色矢印)。このビューポートより、高速度カメラ(キーエンス製, VW-9000), 高速度赤外線カメラ(日本アビオニクス製, InfRec H-9000)を用いて H₂ プラズマ照射時の SBLE 試料の挙動を撮影する。SBLE 試料はスパッタリング実験装置で用いたものと同型のサンプルホルダとともに導入する。サンプルステージの構造もまた同装置からの変更はない。

図 2.15 に ver. 2 セットアップの概略図を示す。本セットアップでは ver. 1 におけるビューポートを QMA(Pfeiffer Vacuum 製, QMG220)に置き換えている。なおビューポートは反対側の AAS フランジを取り外し、そこへ移設している。以上の変更により、SBLE の挙動観察と、QMA による水素分圧変化を同時に行うことが可能となっている。QMA はオリフィスを介してチャンバーと接続され、別途ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプにより差動排気される。QMA 部の到達真空度は 10^{-5} Pa である。

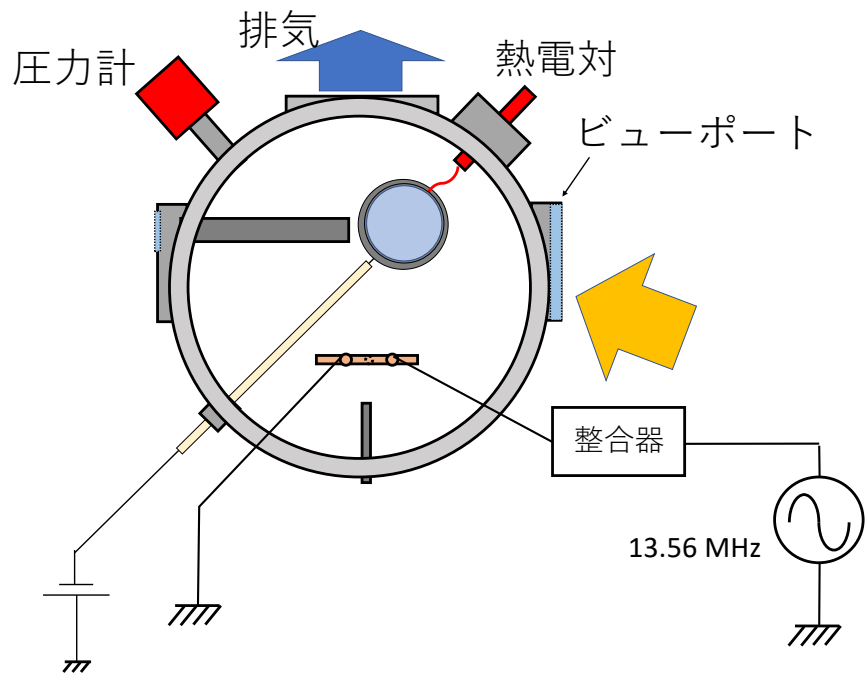


図 2.14 SBLE 実験装置(ver. 1)概略図

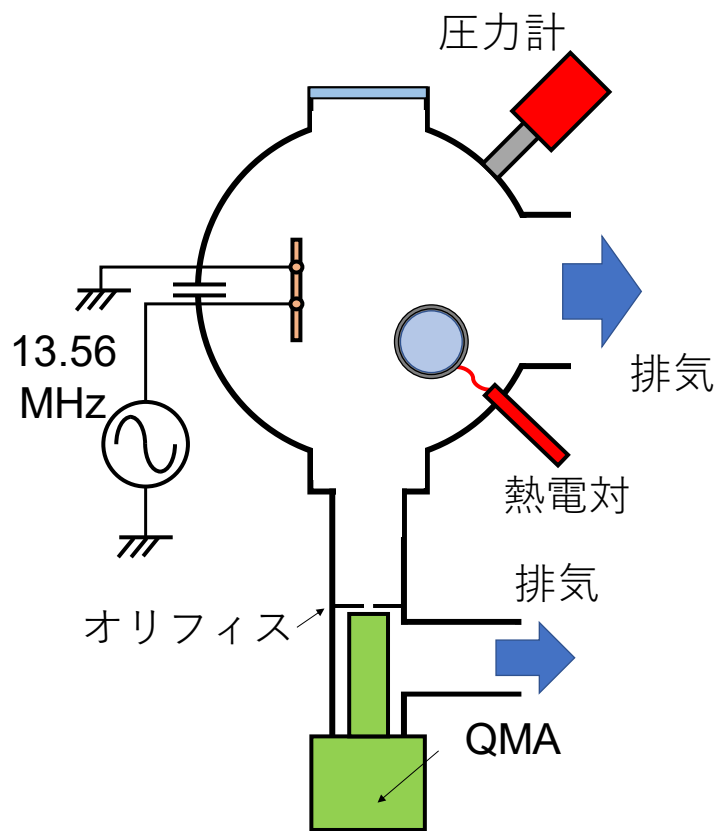


図 2.15 SBLE 実験装置(ver. 2)概略図

2.4.2 X線光電子分光法(XPS)[13]

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は、測定対象に X線を照射した際に対象物の原子から放出される電子を観測することで、元素の同定、原子および分子の結合状態の評価などを行う手法である。XPSは導電性物質、絶縁体、有機物、無機物を問わず多くの材料を評価することが可能であり、幅広い分野で活用されている。

XPSの測定原理について説明する。エネルギー $h\nu$ の X線を試料へ照射したとする。このときその X線のエネルギーが試料中原子の電子軌道にいる電子の束縛エネルギー E_{bin} より大きい場合、電子は原子の束縛を破って外部へ放出される(図 2.16)。この現象は外部光電効果として知られている。

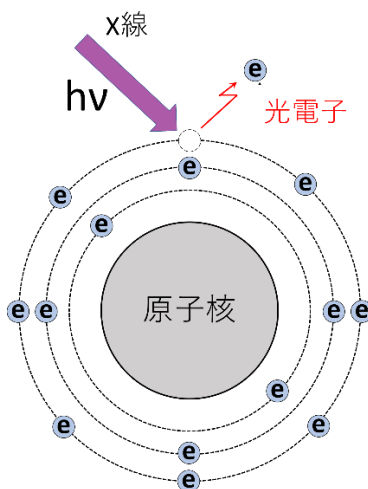


図 2.16 外部光電効果

ここで、放出される電子(光電子)を検出器で観測することを考える。その際、光電子のエネルギー E_k は照射 X線のエネルギーから、電子の束縛エネルギー E_{bin} 、検出器の仕事関数 ϕ を差し引いたエネルギーとして観測される。すなわち、

$$E_k = h\nu - E_{bin} - \phi, \quad (2.17)$$

の関係にある。 $h\nu$, ϕ が既知のとき, E_k を観測することで E_{bin} の値を知ることができる。 E_{bin} は試料の元素, 結合状態によって固有の値を持つため, これにより試料内部に関する情報を得ることができる。さらに元素が化学結合をしている場合は E_{bin} のシフトが起こる(化学シフト)。この化学シフトは結合先の元素の種類によって固有であるため, 元素の化学結合状態をシフト量から知ることができる。

ただし, 光電子は, 試料中で衝突を起こさずに試料外へ放出されたもののみが(2.17)式から計算されるエネルギーを持って検出器へ飛来する。試料内で衝突を起こした光電子のエネルギーは(2.17)式から計算される値より小さくなってしまう。そのため, その光電子による信号はノイズ成分となる。従って XPS の検出深さは, 最表面からの深さが試料から放出される電子の試料中での平均自由行程より短い範囲に限定され, それは数 nm 程度である。すなわち, XPS の測定結果は試料のごく表面の状態のみが反映される。さらに深い位置の結合状態を知りたい場合はイオン銃などで表面をスパッタリングしつつ XPS 測定を行うという手法が取られる。

2.5 本章のまとめ

本章では, 各実験において用いられる装置や機器および測定方法について述べた。次章以降で, それぞれの実験と結果について述べていく。

参考文献

- [1] J. P. S. Loureiro, H. Fernandes, F. L. Tabarés, G. Mazzitelli, C. Silva, R. Gomes, E. Alves, R. Mateus, T. Pereira, H. Figueiredo, and H. Alves, *Nucl. Mater. E.*, **12**, 709 (2017).
- [2] W. Ou, R. S. Al, J. W. M. Vernimmen, S. Brons, P. Rindt and T. W. Morgan, *Nucl Fusion*, **60**, 026008 (2020).
- [3] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス, オーム社 (2000).
- [4] Y. Hirohata, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **42**, 879 (1999).
- [5] 飯野大輝, 平成 25 年度 博士学位論文, 豊田研究室 (2014).
- [6] 林康明 編著, 最新プラズマプロセスのモニタリング技術と解析・制御, リアライズ社 (1997).
- [7] プラズマ・核融合学会 編, プラズマ診断の基礎と応用, コロナ社 (2006).
- [8] 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会 編, プラズマイオンプロセスとその応用, オーム社 (2005).
- [9] 八坂保能, 放電プラズマ工学, 森北出版 (2007).
- [10] A. Hirano, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **79**, 75 (2006).
- [11] 鈴木茂, 柿田和俊, 我妻和明, *まてりあ*, **42**, 16 (2003).
- [12] I. D. Sudit and F. F. Chen, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 162 (1994).
- [13] 伊藤威安, *色材*, **64**, 396 (1991).

第3章

直流グロー水素プラズマ照射時の Sn 水素吸蔵特性評価

3.1 はじめに

本章では、固体 Sn および液体 Sn の H₂ プラズマ照射時の水素吸蔵量測定について述べる。まず、2.2.3.節で述べた吸蔵量を算出するために必要となる、TDS 部の実効排気速度および QMA 感度係数を実験的に算出する。その後エネルギー分解可能な QMA を用いてプラズマから飛来するイオン種組成を評価する。続いて固体 Sn、液体 Sn の TDS 測定結果について述べる。さらに、GD-OES による吸蔵水素の深さ方向分布測定についても述べる。

3.2 QMA 感度係数計測

3.2.1 測定系の構築

QMA 感度係数の測定では、系の圧力を正確に求めることが重要となる。一般に系の圧力は B-A 真空計やシュルツ真空計などで簡易的に測定することが可能である。しかし、これらは同じ圧力であってもガス種に依存して出力される値が変化する。これは、真空計の感度がガス種によって異なることに起因している。そのため上記の真空計から圧力を求める際にはガス種に応じた補正を掛ける必要があるのだが、その補正值も真空装置の構成毎に変化してしまうため、上記の真空計を用いて絶対圧力を測定することは難しい。

そこで、絶対圧力の測定はガス種固有の物理定数等を元に算出するスピニングローターゲージ(SRG)を用いて行うこととした。図 3.1 に感度係数測定

用セットアップを示す。SRG は図中斜線の位置に取り付けた。SRG については次節で説明する。また、TDS 部の側面に H₂ ガス導入口を設け、バリアブルリークバルブ、およびストップバルブを取り付けた。

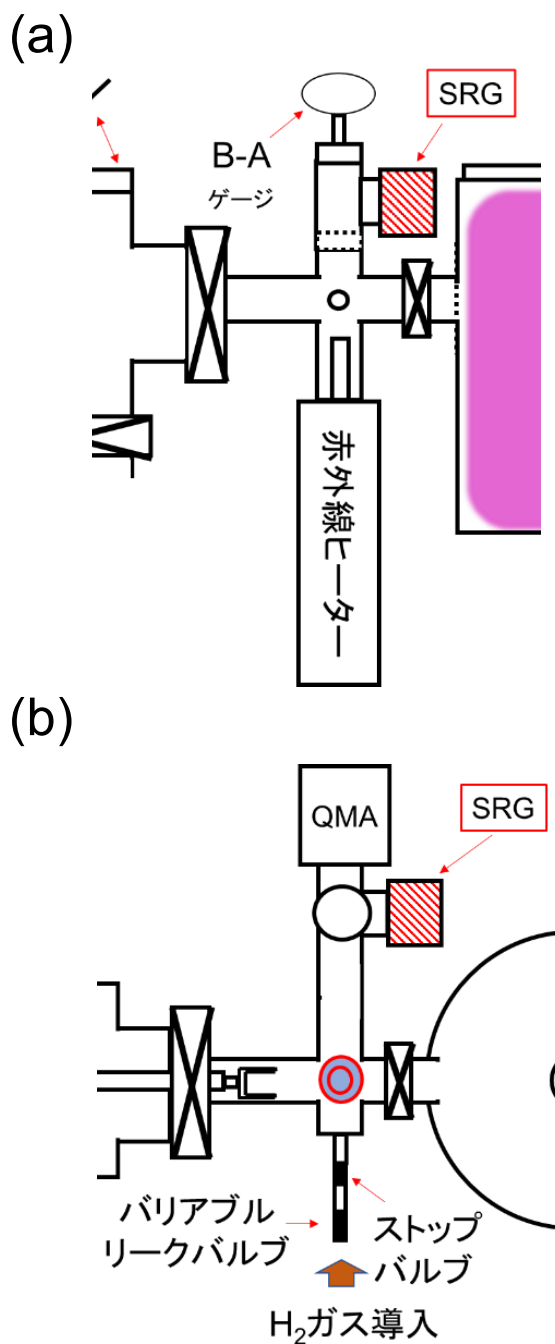


図 3.1 QMA 感度係数測定セットアップ (a)側面図 (b)上面図

3.2.2 スピニングローターゲージ(SRG)

スピニングローターゲージ(SRG)は真空中で回転する金属球をガス分子と衝突させ、その際の回転速度の減速を測定することにより、系の絶対圧力を測定する真空計である。圧力の算出には数十秒程度を要するため、時間的なダイナミクスの測定には不向きである一方、ガス種の分子量、粘性係数などの物理定数を計算に用いるため、絶対圧力を高精度に測定することが可能である。また他の絶対圧測定法である隔膜真空計と比較して、SRG の測定レンジは 10^{-5} Pa~100 Pa と幅広く、質量分析器を動作させるような高真空領域でも絶対測定が可能であることがもうひとつの大きな特徴である。本測定では、MKS 製 SRG-2 を測定に用いた。

3.2.3 測定方法

測定の手順として、まずガス導入ポートから H_2 ガスを導入し、バリアブルリークバルブによって内圧を変化させつつ、SRG 圧力値と QMA イオン電流値を計測した。そしてその関係をグラフ上にプロットしその傾きから感度係数を算出した。QMA 感度係数は、TDS 測定の際に Sn から放出される水素による圧力と同じスケール(10^{-4} Pa 台)で測定を行った。

3.2.4 測定結果

測定結果を図 3.2 へ示す。横軸は QMA イオン電流値、縦軸は SRG の圧力値である。QMA イオン電流値に対する良好な線形性が確認できる。この結果から QMA 感度係数を求めたところ、 3.16×10^5 Pa/A であった。

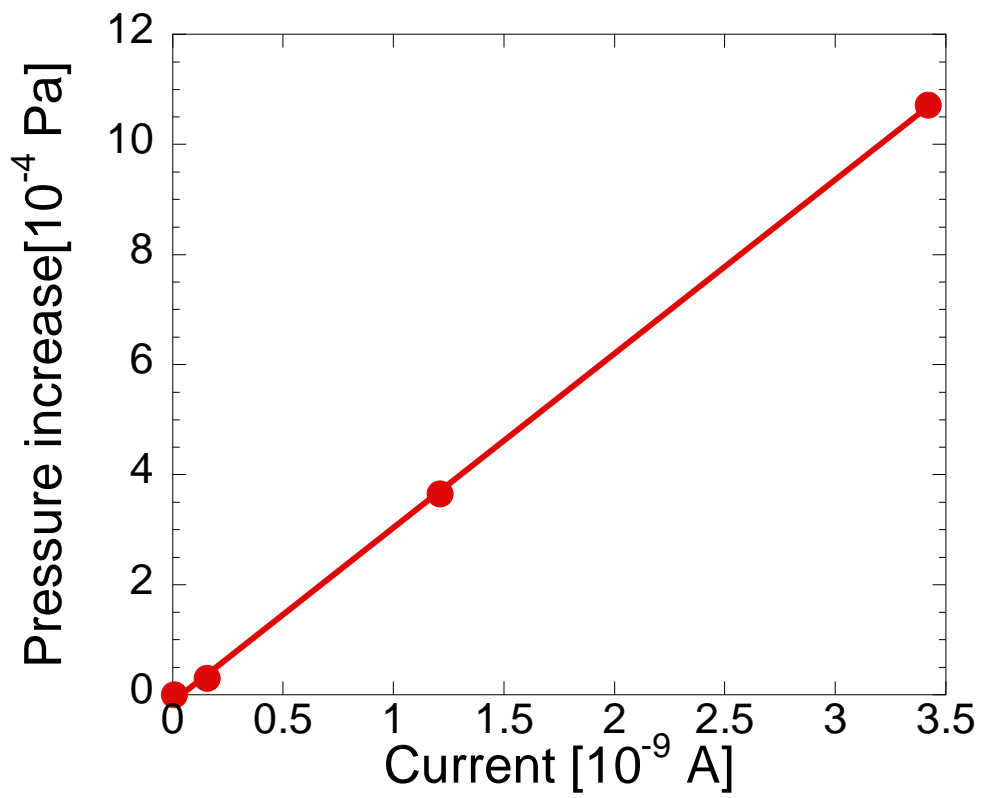


図 3.2 QMA イオン電流値と SRG 圧力値の関係

3.3 TDS 部実効排気速度計測

3.3.1 測定方法

実効排気速度計測における測定系は QMA 感度計測と同様である。以下測定方法について説明する。

まずガス導入口より、 H_2 ガスを導入する。その後、ストップバルブを閉めることでガスの供給を遮断し、そこからの圧力減少を B-A 真空計を用いて記録する。ここで、真空ポンプの実効排気速度はガス種だけでなく圧力によって変化する可能性があることを考慮し、遮断前の圧力は QMA 感度係数測定と同様の 10^{-4} Pa 台となるよう調整した。なお B-A 真空計の圧力値は SRG を用いて較正している。

ガス供給がなく、一定速度で粒子が排気される真空系における圧力は時間に対して指数関数的に減少することが知られており、その時定数は以下のとおりである。

$$\tau = \frac{V}{S} \quad (3.1)$$

ここで、 τ は排気の時定数、 S が系の実効排気速度、 V が系の容積である。 V は既知の値であり、 τ は圧力減少の測定結果から算出できる。それらを(3.1)式へ代入することで実効排気速度を求めることが可能である。

3.3.2 測定結果

圧力減少の測定結果を図 3.3 へ示す。縦軸は供給遮断前の圧力で規格化した圧力値である。本測定では、0 s の時点でバルブを閉じている。バルブを閉じた直後、やや圧力が上昇し、そこから減少していく傾向が得られた。バ

バルブを閉じた直後の圧力上昇は、バルブを閉じたことにより圧力の擾乱が発生したためであると考えられる。排気時定数の計算においては圧力の減少傾向が見られる部分のみに注目し、その傾きから時定数を求めることとした。その結果、排気の時定数は 0.47 s と求められた。これと TDS 測定部の容積 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) を(3.2)式へ代入し計算したところ、実効排気速度は $5.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ と求められた。

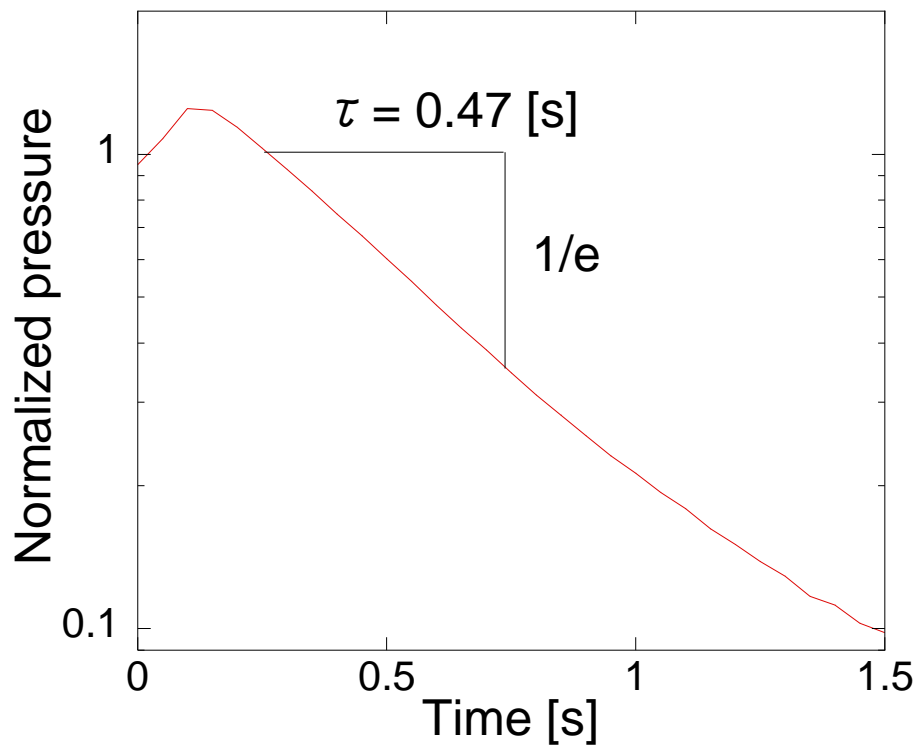


図 3.3 TDS 部圧力減少測定結果

3.4 プラズマの水素イオン組成評価

水素吸蔵比の算出を行う上では、プラズマ照射中に飛来したイオン粒子数(フルエンス)を求める必要がある。しかし一般に非熱平衡水素プラズマにおいては、 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ といったように複数のイオン種が存在することが知られている。フルエンスを求める場合はこれらのイオン種の組成比を測定することが必要である。そこで、エネルギー分析測定が可能な QMA(HIDEN 製, HAL-EQP-500-SA)を用い、本装置で生成するプラズマから飛来するイオンの組成比測定を行った。

3.4.1 測定方法

イオン組成比測定に伴い、エネルギー分析測定可能な QMA を装置プラズマ部の、図 3.4 に示す位置にオリフィスを介して取り付けた。この QMA は四重極部の前段に、静電型のエネルギーフィルターが取り付けられている。これは対向する電極間に電圧を印加し、通過するイオンを電極間の電界によって偏向させるものである。これにより特定のエネルギーを持つイオンのみを四重極部に導入させることが可能である。測定では、プラズマ生成中に飛来するイオン種それぞれの信号強度の入射イオンエネルギー依存性を測定し、その信号強度比からイオンの組成比を算出した。QMA の電位は接地電位とした。また、放電ガス圧力を変化した際のイオン組成比の圧力依存性の測定も併せて行った。測定条件は表 3.1 に示す通りである。

表 3.1 イオン組成比測定条件

ガス	H ₂
流量	20 ccm
圧力	2.7 ~ 10.7 Pa (20 ~ 80 mTorr)
電極電圧	~420 V

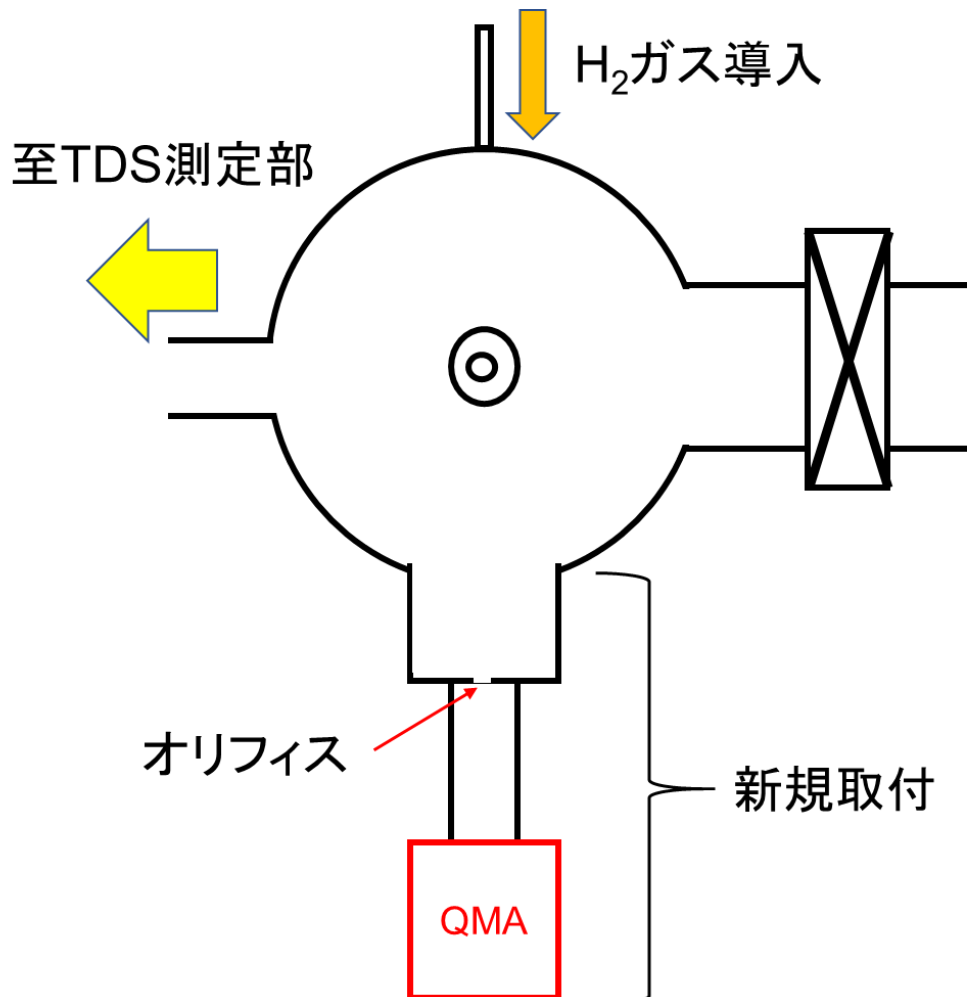


図 3.4 イオン組成比測定セットアップ

3.4.2 測定結果

測定した水素系イオン種のエネルギー依存性を図 3.5 に示す。圧力は 10.7 Pa である。横軸はエネルギー、縦軸は信号強度の対数プロットを示している。H₃⁺の信号強度が最も強く検出されており、また H⁺, H₂⁺, H₃⁺どれも~400 eV にピークが見られる。すなわち、どのイオン種も単一のエネルギーを持ってプラズマから飛来していると考えられる。ただし微弱ながら、低エネルギー側でブロードなスペクトル信号が見られ、低エネルギーのイオンもある程度存在している。本実験における水素イオン種と水素分子の弾性衝突断面積は水素イオンと水素分子の半径から 10⁻¹⁶ cm² と算出される。一方で電荷交換衝突の平均自由行程は文献値より 10⁻¹⁶ cm² 程度と推定される[1]。すなわち、シース中においては弾性衝突の他に、電荷交換衝突もまた発生すると考えられる。そのため、これら低エネルギーイオンは、シース中でのイオンと中性粒子間での弾性衝突および電荷交換衝突によって生成されたと考えられる。

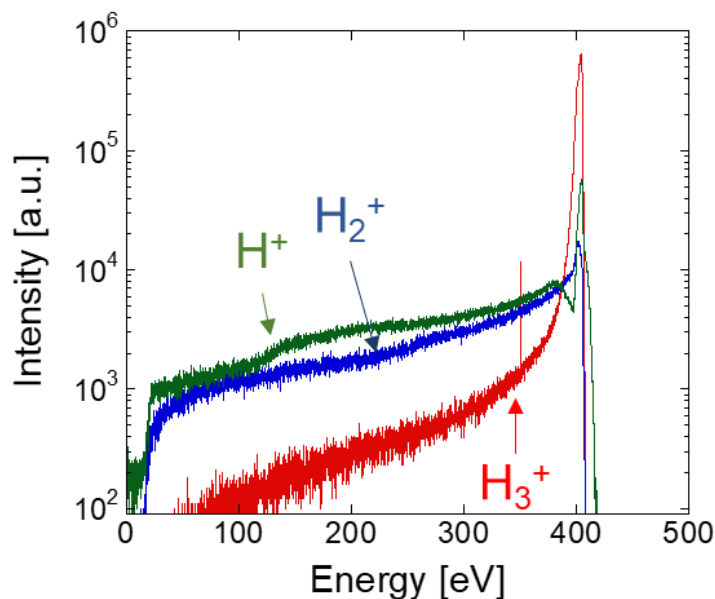


図 3.5 各イオン種信号強度のエネルギー依存性(10.7 Pa)

図 3.6 にイオン信号強度の比をとることで算出したイオン組成比の圧力依存性を示す。結果として、今回の測定における圧力範囲では圧力に依存した組成比の変化は見られず、一貫して H_3^+ が 90%、 H^+ が 7%、 H_2^+ が 3% という組成比であった。すなわち、プラズマから飛来するイオン種は H_3^+ が支配的であると考えられる。この H_3^+ は下記に示すイオン-分子反応によって生成されることが考えられる。



続いて、測定結果の妥当性を検証するため Hollman らによる無次元モデル計算による水素イオン組成比シミュレーション[2]と比較を行った。Hollman らの測定では、水素分子密度と電子密度の比がおよそ 10^{-3} 程度であるのに対し本実験では 10^{-6} であるため、単純に比較することは難しい。ただし、Hollman らの示した水素イオン組成比の電子密度依存性から外挿すると、本実験と同等の水素分子密度/電子密度比の状態においては、 H_3^+ イオンが 90% 程度を占めると推定される。また、Hollman らは、 H_3^+ イオンは(3.2)式の反応によって生成されるとしている。これらは本測定で得られたイオン組成比の傾向と一致しており、よって本測定における結果は妥当であると考えられる。

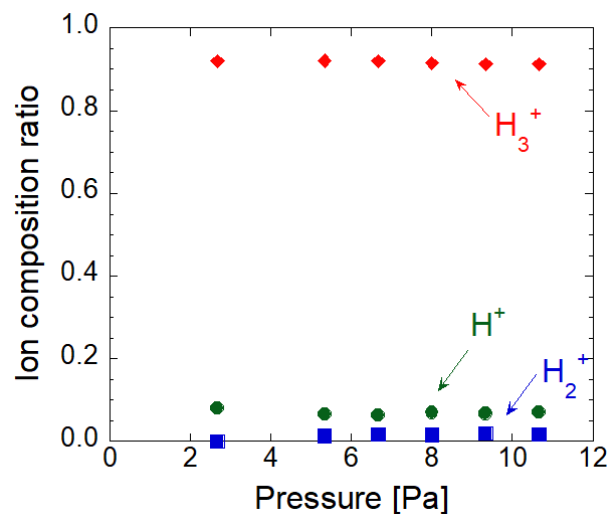


図 3.6 イオン組成比圧力依存性

3.5 固体 Sn TDS 測定

3.2 節から 3.5 節に示した予備実験により，水素吸蔵量および水素吸蔵比を求めるのに必要なパラメータが求められた。本節では，プラズマ照射を行った固体 Sn 試料の TDS 測定について述べる。

3.5.1 測定試料および測定方法

測定試料はニラコ製の 0.5 mm 厚，純度 99.99%の固体 Sn 板を使用した。固体 Sn は常温から 170 °C までは β -Sn と呼称される正方晶の結晶構造をとることが知られている。本測定は，試料温度を常温としプラズマ照射を行うため，本測定の条件下では固体 Sn は上記の β -Sn の形態をとると考えられる。測定に用いる Sn 試料は，上記 Sn 板をサンプルホルダの内径と同じ 28 mm にカットすることで作製した。以下に TDS 測定の手順を示す。

まず，サンプル交換部から導入した Sn 試料を TDS 部へ運び，20 min 加熱処理を行い，表面に付着した大気由来物質を除去する。その後，プラズマ部へ移動させ，プラズマ照射を行う。プラズマ生成条件は表 3.2 に示す通りである。そして，再度 TDS 部へ移動し，TDS 測定を行う。

本測定ではプラズマの照射時間を変化させることでイオンフルエンスを変化させ，その際の TDS スペクトルの変化を調査することとした。

表 3.2 固体 Sn TDS 実験プラズマ照射条件

ガス	H ₂
ガス流量	20 ccm
圧力	10.9 Pa(82 mTorr)
DC 電圧(電極電圧)	420 V
電極電流	0.2 A
放電時間	5 min, 10 min, 20 min, 40 min

3.5.2 測定結果

TDS 測定では、試料温度を上昇させつつ QMA イオン電流値を観測した。そして得られた電流値を水素脱離速度に変換し、プロットした。水素脱離速度は QMA イオン電流値から、以下のようにして求めた。

$$\frac{dQ_{H_2}}{dt} = \frac{S}{Ak_B T_g} I \quad (3.3)$$

ここで、 $\frac{dQ_{H_2}}{dt}$ が水素脱離速度である。上式は、(2.1)式を微分し、(2.2)式を代入することで得られる。図 3.7 へプラズマ照射を 5 min 行った試料の水素脱離速度と、試料温度の時間変化を示す。図より、サンプル温度がスズの融点である 504 K 付近となったとき、水素脱離速度の急上昇が確認できる。これはスズの溶融により、吸蔵されていた水素が一気に放出されたことを示唆していると考えられる。

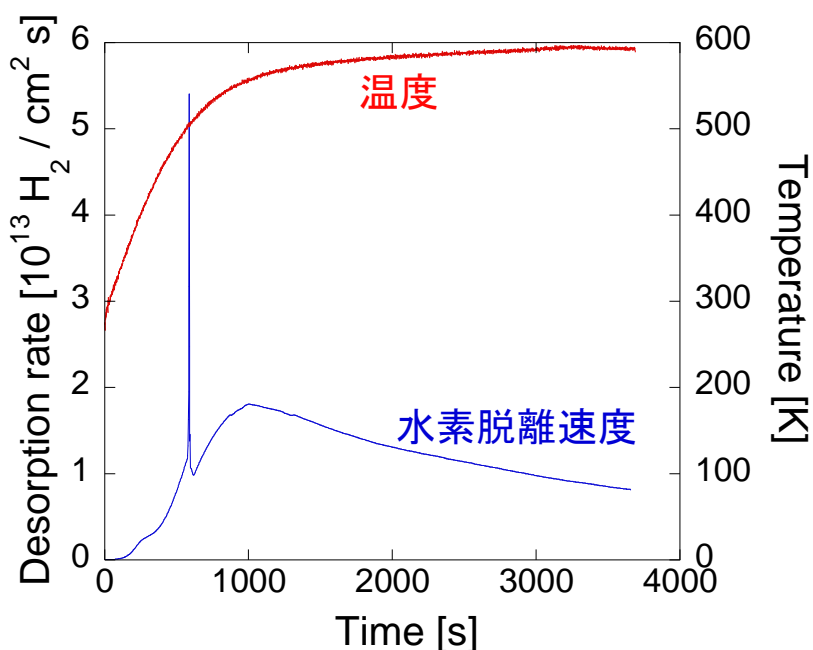


図 3.7 プラズマ 5 min 照射試料の水素脱離速度時間変化

ただし今回の TDS 測定では、Sn 試料とともに SUS ホルダも加熱されるため、本結果は Sn からの水素脱離とサンプルホルダからの水素脱離が重畳された結果となる。従って、この SUS ホルダからの水素脱離分を差し引く必要がある。そこで、サンプルホルダのみをプラズマ照射し、同条件で TDS を行った際のスペクトルを測定し、Sn 試料がある場合と比較した。すると、ホルダのみの場合の TDS スペクトルは、Sn 融点付近での多量の H₂ の放出が見られず、Sn 試料がある場合よりも QMA イオン電流値が全体的に増加した。これは、Sn 試料によって隠れていたサンプルホルダ皿部がプラズマに曝されたことにより、Sn 試料がある場合と比較してより広い表面積でプラズマの照射を受けたためであると考えられる。そのため、このイオン電流値の増加を補正した上で、Sn 試料がある場合の TDS スペクトルからサンプルホルダのみの場合のものを差し引くことで、Sn 試料からの水素脱離速度を算出した。図 3.8 にその例を示す。図中赤点線で示しているものがサンプルホルダと Sn からの水素脱離、青点線がサンプルホルダのみの場合の水素脱離、緑実線が Sn からの水素脱離である。結果より Sn では、融点に近づくと徐々に水素放出が始まり、融点に達した際に一気に水素放出がなされていることが見て取れる。

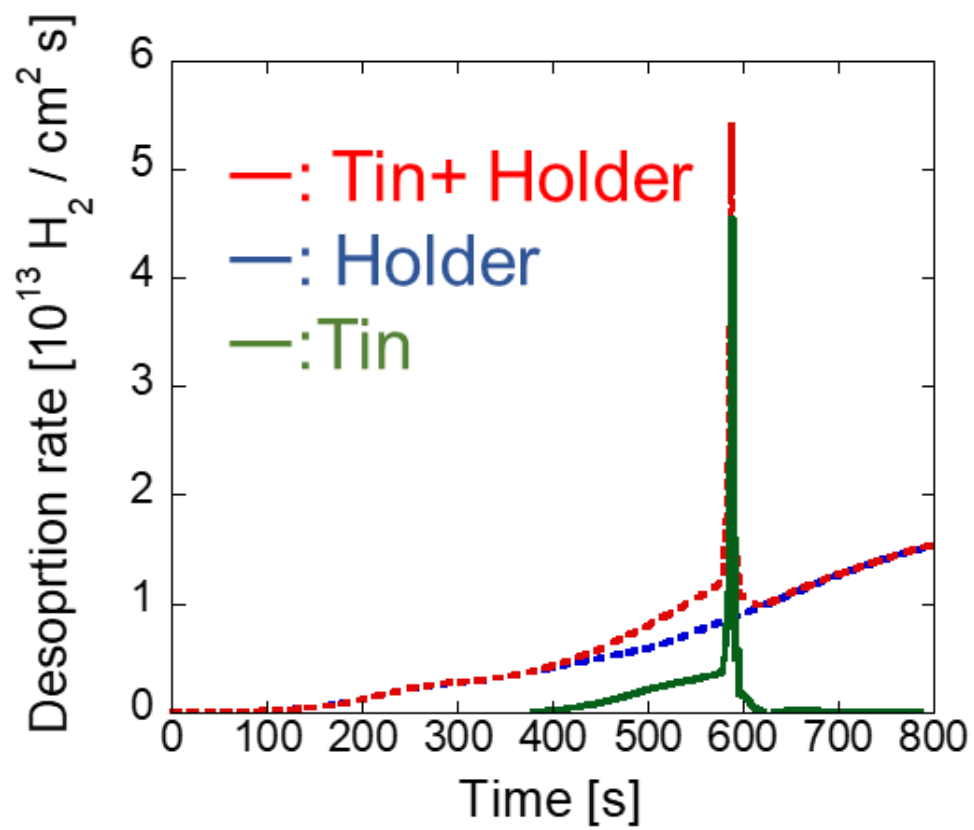


図 3.8 Sn からの水素脱離成分の算出

続いて、水素脱離速度測定結果から、試料温度と加熱時間を対応させ、TDSスペクトルを算出した。図 3.9 にプラズマ照射時間ごとの TDS スペクトルを示す。ここで、横軸は試料温度、縦軸は水素脱離速度である。また、奥行方向にプラズマ照射時間ごとの TDS スペクトルを並べている。図より、プラズマ未照射試料(0 min)では、そのほかで見られる融点での多量の水素放出が見られないことから、融点付近で見られる水素は、プラズマに由来するものであると考えられる。プラズマ照射時間ごとに比較すると、照射時間が増えるにつれて、脱離速度ピーク値の増大が見て取れる。すなわち、水素脱離量がプラズマ照射時間の増加に対応して増加していることが考えられる。

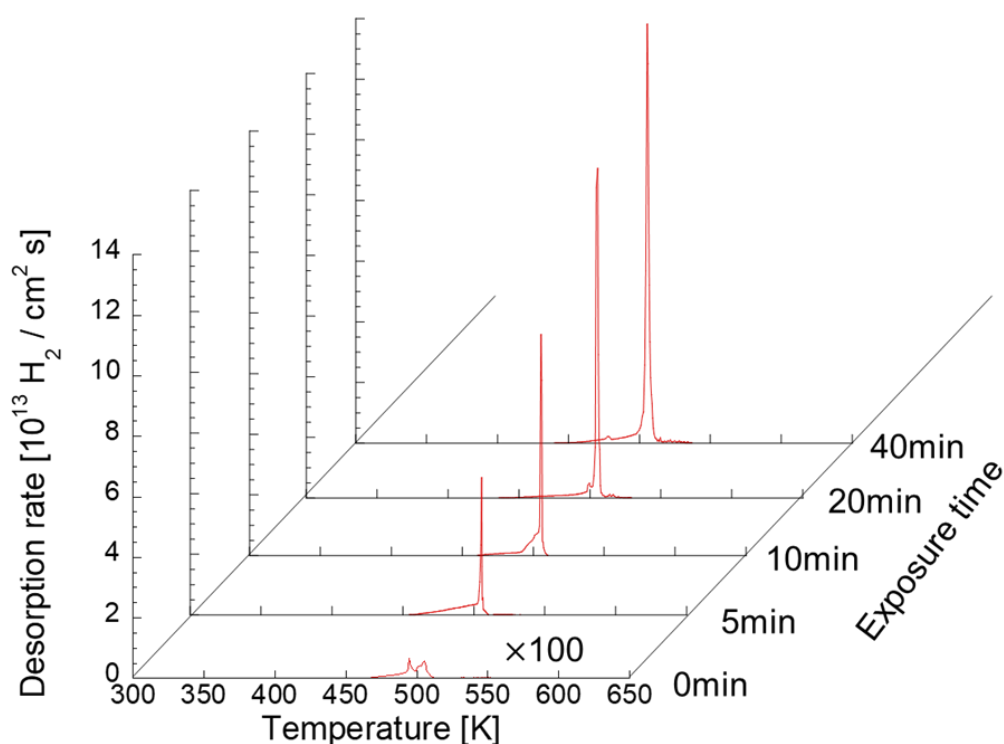


図 3.9 プラズマ照射時間ごとの TDS スペクトル

3.5.3 水素吸蔵比の算出

本節では、前節の TDS スペクトルをもとに Sn からの水素脱離量、およびイオンフルエンスと比較することで水素吸蔵比を求める。まず、イオンフルエンスの算出について述べる。

プラズマからチャンバー壁へ流れる電流密度は、電極電流が 0.2 A、チャンバー表面積が 0.2 m²であることから、シースを介して飛来するイオン電流密度を場所に拠らず一定と仮定すると、1.0 Am⁻²と求められる。これを電荷量で割ることで、イオンフラックスを算出できる。本装置では、一価のイオンのみ考えればよいので、電流密度を J 、素電荷 e と書くとイオンフラックス Γ_i は以下の値となる。

$$\Gamma_i = \frac{J}{e} = \frac{1.0}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.2 \times 10^{18} \text{ [m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (3.4)$$

ここで、3.4 節の結果より、本装置で生成する水素プラズマは H₃⁺ が支配的であるから、イオン粒子フラックス Γ_{par} は以下のように算出できる。

$$\Gamma_{par} \sim 3 \times \Gamma_i = 1.9 \times 10^{19} \text{ [ions m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (3.5)$$

イオンフルエンスは、 Γ_{par} にプラズマ照射時間をかけることで算出できる。すなわち、イオンフルエンス F はプラズマ照射時間を t [s] とすると以下のように書ける。

$$F = 1.9 \times 10^{19} \times t \text{ [ions m}^{-2}] \quad (3.5)$$

上記のとおり算出したイオンフルエンスと、TDS スペクトルを積分することで得られる単位面積あたりの水素吸蔵量を比較したものを図 3.10 に示す。イオンフルエンスの増加に伴い、線形的に水素吸蔵量が増加している。ただし、単純な比例関係とはなっておらず、 0.8×10^{15} ions m⁻² 程度のオフセット

が見られる。

このオフセット値は、Sn 試料の単原子層に含まれる Sn 原子数とほぼ一致している。これより、プラズマ照射によって飛来した水素イオン種が最表面の Sn 原子と結合し、最表面が SnH の形で終端されている可能性が考えられる。加えて、試料表面での Sn 原子同士の結合が水素イオン種によって切断され、その後飛来した水素で終端されるなどの過程も考えられる。すなわち、オフセットはプラズマ放電初期に飛来し最表面 Sn と結合した水素を反映し、線形的な増加は Sn のバルク中への水素吸蔵を反映していると考えられる。

次に、図 3.10 の線形増加部分の傾きから水素吸蔵比を求める。すると水素吸蔵比は $\sim 10^{-3}$ となった。すなわち、プラズマ照射中に飛来した水素イオンの内、0.1%程度が Sn 内部に残留したということになる。ただし、プラズマからはシースを介して水素イオンが飛来するとともに、プラズマ中で加熱、解離した水素原子も飛来する。解離度 1%、ガス温度 500 K とすると、本装置における原子フラックスは $\sim 10^{22}$ atoms $m^{-2}s^{-1}$ となり、イオンフラックスより 3 桁高いオーダーで飛来していることになる。ただし、原子フラックスで飛来する水素原子の温度は数百 K 程度である他、フランクコンドン過程によって生成された後、気相中での衝突を経ずに飛来する水素原子を考慮しても、それらが持つエネルギーは数 eV 程度であり、イオンと比べて低エネルギーである。そのため、これらが Sn 内部に吸蔵、残留するかは議論の余地がある。ただ、今回得られた水素吸蔵比は、イオンフラックスより数桁多い原子フラックスが飛来する、非平衡水素プラズマ特有の値であることは留意するべきである。

加えて、固体 Sn は 170 °C 程度で γ -Sn と呼ばれる同素体へ同素変態し、結晶構造が正方晶から斜方晶へと変化する。本測定においては、常温の固体

Sn 試料にグロー放電 H₂ プラズマの照射を行ったため、 γ -Sn への同素変態は起こっていないと考えられる。一方で、 γ -Sn への同素変態が起こりうる試料温度でプラズマ照射を行った場合、結晶構造の変化に起因して水素吸蔵比が変化する可能性が考えられる。

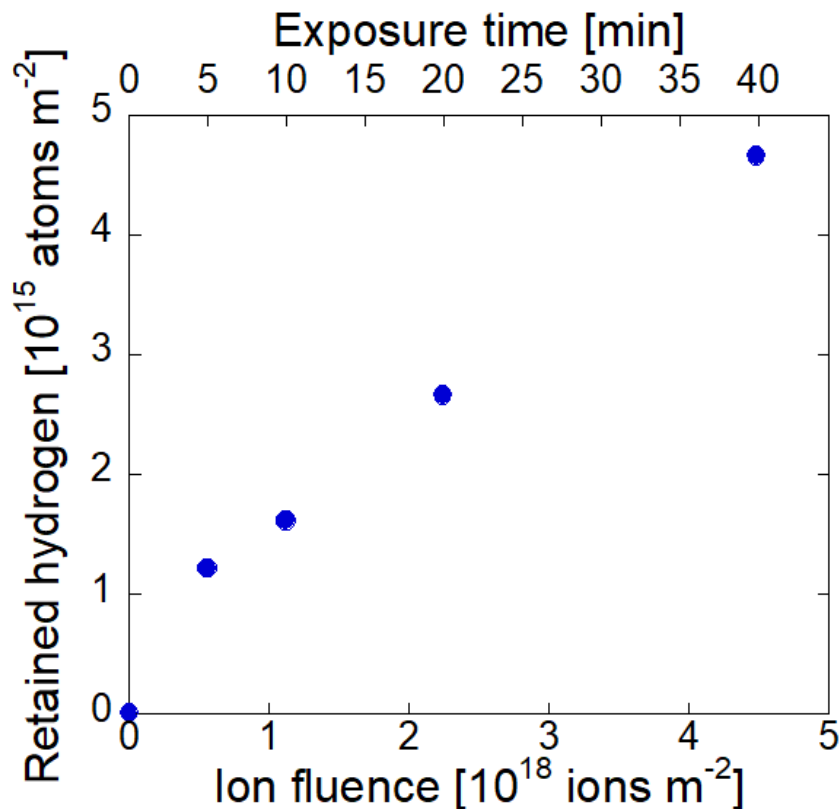


図 3.10 プラズマ照射固体 Sn の単位面積当たりの水素吸蔵量

3.5.4 他のダイバータ材料との比較

前節において、Sn の水素吸蔵比を求めた。これを、固体ダイバータで用いられる材料である W と CFC の水素吸蔵量と比較する。

W の水素同位体吸蔵量は Ogorodnikova らによって求められている[3]。Ogorodnikova らは純度 99.99 % の多結晶 W に重水素プラズマ照射を行い、重水素吸蔵量を測定している。プラズマのイオンエネルギーは 600 eV (D_3^+),

W 試料へのイオンフラックスは $3.7 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, イオンフルエンスは 10^{23} – $10^{25} \text{ ions m}^{-2}$ まで変化させて測定している。Ogorodnikova らの結果から外挿すると, 我々の実験条件と同じ $10^{22} \text{ ions m}^{-2}$ のイオンフルエンスでは, 温度 320 K の多結晶 W の水素吸蔵量は $10^{20} \text{ atoms m}^{-2}$ 程度になると考えられる。これは 0.01 の重水素吸蔵比に対応している。Ogorodnikova らの実験は, 本実験におけるイオンフラックスより 1 桁多く, 同位体の別はあるが, Sn より一桁程度高い吸蔵比となっている。

CFC については Alimov ら重水素イオン照射時の重水素吸蔵量を求めている[4]。イオンエネルギーは 200 eV, イオン粒子フラックスは $3.6 \times 10^{19} \text{ ions m}^{-2}\text{s}^{-1}$, イオンフルエンスは 10^{20} – $10^{25} \text{ ions m}^{-2}$ まで変化させて測定を行っている。その結果, $10^{22} \text{ ions m}^{-2}$ のイオンフルエンスにおいて, 温度 323 K の CFC の重水素吸蔵量が $10^{21} \text{ atoms m}^{-2}$ であると報告している。この値は, 0.1 の重水素吸蔵比に対応しており, イオンビーム照射実験であることに留意する必要があるが, W, 固体 Sn より多い値である。

以上をまとめると, 固体 Sn は $10^{22} \text{ ions m}^{-2}$ 台のイオンフルエンスにおいて, W, CFC 材料よりも低水素吸蔵であると考えられる。この原因の一つとして, Sn が他の 2 つの材料と比較して, 材料中の水素の拡散係数が小さいことが考えられる。固体 Sn 中の水素原子の拡散係数については文献値を発見できなかったが, 一方で, 323 K における W および CFC 中の水素原子の拡散係数は, それぞれ $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ [5] と $1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ [6] との報告例がある。従って, Sn 中の水素原子の拡散係数は, これらよりも低いと予想される。ただし, 拡散の他にも材料格子による水素の捕捉など, 水素の吸蔵に寄与するファクターが存在するため, Sn の低水素吸蔵性の詳細な理解にはこれらの調査が必要であると考えられる。

3.6 液体 Sn TDS 測定

前節において、固体 Sn の水素吸蔵特性を TDS により測定し、W, CFC よりも低水素吸蔵性を示すことを述べた。本節では、液体 Sn の TDS 測定について述べる。

3.6.1 プラズマ部サンプルゲッターの改良

液体 Sn のプラズマ照射を行うためには、プラズマ部で試料を加熱する機構を追加する必要がある。そこで、プラズマ部のサンプルゲッターを、試料加熱を行いつつプラズマ照射を行えるように改良した。図 3.11 にその概略図を示す。改良後のサンプルゲッターは、内部に熱電対とカートリッジヒーターが挿入されており、プラズマ部に置かれた試料の加熱を可能としている。また、熱電対、ヒーターを保護するため、サンプルゲッターは絶縁フランジによって電氣的に浮いた状態としている。

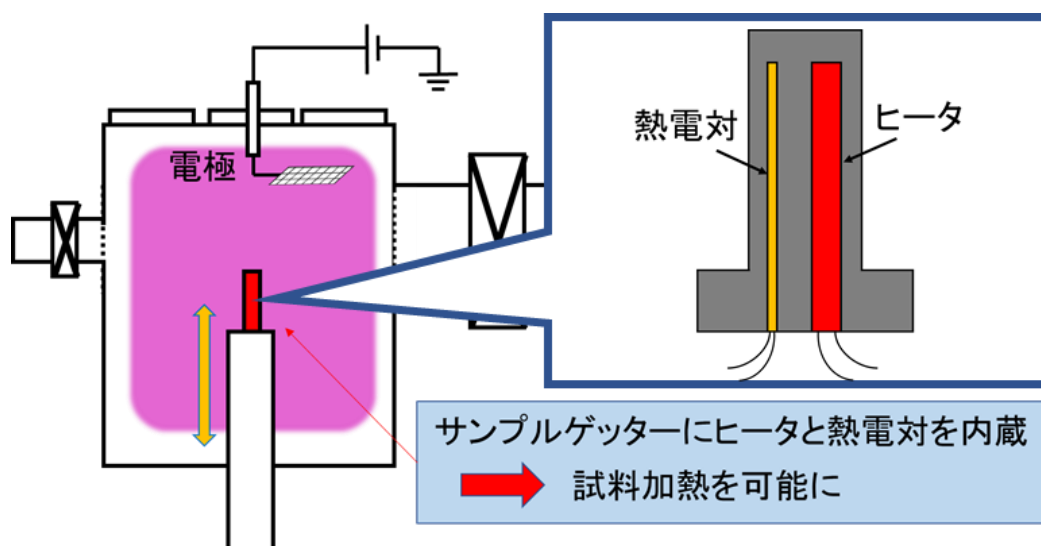


図 3.11 改良後のプラズマ部サンプルゲッター

3.6.2 測定試料および測定方法

液体 Sn の測定においては、固体 Sn の場合と異なり、0.5 mm 厚の Sn を合計 7 g 程度サンプルホルダに投入した。これは Sn の液化に際にして Sn 試料形状が変化し、ホルダの皿部がプラズマに対して露出され、それが TDS スペクトルへ影響を与える可能性を考慮し、より多くの Sn を投入することでホルダ皿部がプラズマに露出されないようにするためである。測定手順は以下に示す通りである。

まず、固体 Sn と同様に、まず TDS 部で脱ガス処理を行ってから、プラズマ部へ導入する。そして、プラズマ部で前節のべた機構を用いて Sn を液化させ、プラズマ照射を行う。プラズマ照射後、そのまま Sn 試料を室温程度まで冷却して固体化させたのち、TDS 部へ移送し、TDS 測定を行う。

プラズマ照射条件は表 3.3 に示す通りである。

表 3.3 液体 Sn TDS 実験プラズマ照射条件

ガス	H ₂
ガス流量	20 ccm
圧力	10.9 Pa(82 mTorr)
DC 電圧(電極電圧)	420 V
電極電流	0.2 A
放電時間	10 min
ヒーター温度	480 °C

3.6.3 測定結果

液体 Sn においても、固体の時と同様に QMA イオン電流値から水素脱離速度を求め、サンプルホルダ分を差し引き、Sn の水素脱離速度の算出を行

った。図 3.12 に、液体 Sn の TDS スペクトルを示す。比較のため、プラズマ照射時間が同一の、固体 Sn の TDS スペクトルを記載している。液体 Sn の TDS スペクトルからは、固体 Sn で見られた融点付近での水素放出がなくなっており、ほとんど水素放出が見られなかった。すなわち、液体 Sn は固体 Sn よりさらに水素を吸蔵しにくく、少なくとも水素吸蔵比は 10^{-3} よりも非常に低いであろうことを示している。

ただし、今回はサンプルゲッター改造の際、絶縁フランジを用いてゲッターを電氣的に浮いた状態で運用している。このため、イオンフラックスは変化しないが、サンプルの電位は浮遊電位相当まで上昇し、プラズマからの入射するイオンのエネルギーは浮遊電位-プラズマ電位間の電位差相当、すなわち~数 eV 程度となっている。そのため、固体 Sn の場合と比べて、イオンの打ち込み深さが浅くなっていることに留意する必要がある。また、プラズマ照射後から Sn 試料を室温付近まで冷却するのには 3 h 程度を要しており、その間吸蔵水素の脱離が起こった可能性も否定できない。ただし、Ou らによる実験においても、イオンフルエンスなどの実験条件は異なるが、 10^{-5} という非常に低い重水素吸蔵比が報告されている[7]。そのため、イオンエネルギーの違いはあるが、本測定において液体 Sn が非常に低い水素残留性を示すことは妥当であると考えられる。ただ、プラズマ照射時の試料温度が高くなると、照射中の水素脱離によって水素吸蔵量は少なくなる傾向になるため、試料温度上昇による水素吸蔵量の減少による寄与も十分考えられる。

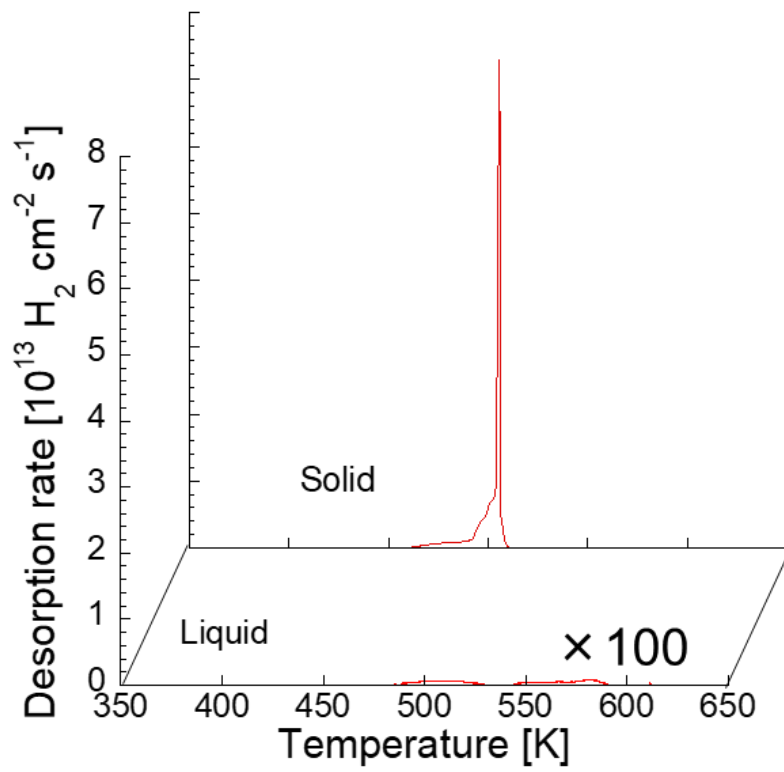


図 3.12 プラズマ照射時間 10 min の液体 Sn TDS スペクトル

3.7 GD-OES を用いた吸蔵重水素深さ方向分布測定

本節では、重水素プラズマ照射後に Sn 中に残留する重水素の深さ方向分布の測定について述べる。2.2.5.節でも述べたように、GD-OES においては、水素の信号は大気由来のバックグラウンド信号が観測されてしまうために測定が困難である。そこで、水素の同位体である重水素を用いてプラズマを生成し、重水素の深さ方向分布を GD-OES で測定することとした。本節では、重水素と水素の分離方法、および固体 Sn、液体 Sn の GD-OES 測定結果について述べる。

3.7.1 重水素を用いた背景水素スペクトルとの分離

今回使用した GD-OES 装置では、水素の検出に 121.53 nm (以下 H 121) に存在する原子発光線を用いる。一方重水素の検出には 121.57 nm (以下 D 121) の原子発光線を用いている。両者の波長は 0.04 nm 程度の違いしか持たない。一方で、今回使用した GD-OES 装置の波長分解能はこれと同程度であるため、検出器で重水素発光を見る際に水素の発光成分が含まれてしまう。しかし、重水素と水素が共に存在している場合、水素のみが存在する場合と比べて H 121 発光強度と D 121 発光強度の比が変化する。これを利用して重水素発光の分離を行う。

図 3.13 に Sn 試料を GD-OES 測定した際の H 121 発光強度と D 121 発光強度の関係を示す。図中青のプロットが H₂ プラズマ照射を行った固体 Sn 試料、赤のプロットが D₂ プラズマ照射を行った固体 Sn 試料、緑のプロットがプラズマ照射を行っていない Sn 試料である。D₂ プラズマ照射試料のプロットにおいて、図中点線で囲った領域で H 121 と D 121 の発光強度比が他の 2 つの試料と比べて増加していることが確認できる。この部分は Sn 試料の表

面近傍の組成を反映しており、試料の表面付近に重水素が存在することを示している。また、重水素が含まれていない場合、H 121 と D 121 の発光強度比は一定であることが見て取れる。すなわち、D 121 発光内に含まれる、H 121 に由来する成分をここから推定することが可能である。そのため、実際の測定では、D 121 発光強度から H 121 由来成分を差し引くことでバックグラウンドの水素信号と試料からの重水素信号を分離した。

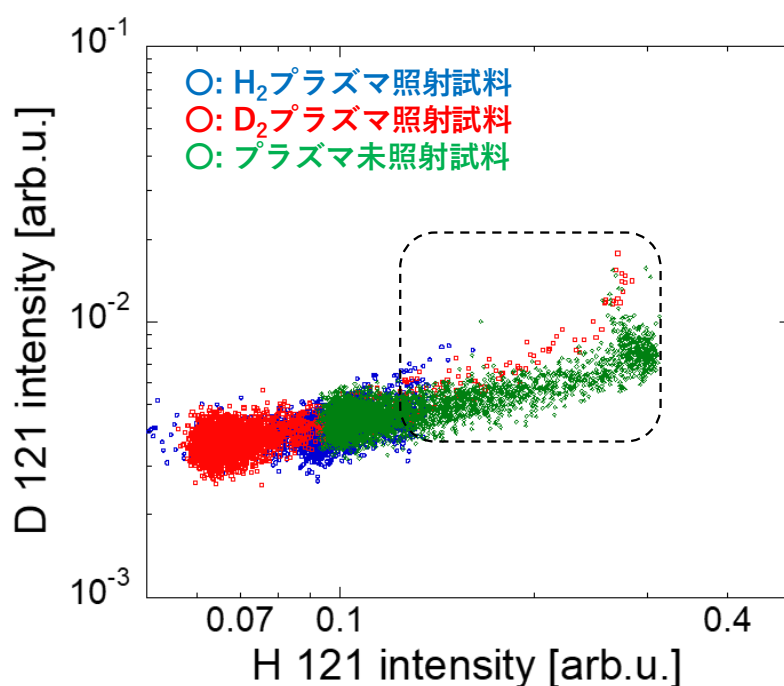


図 3.13 H 121 と D 121 の発光強度の関係

3.7.2 測定試料およびプラズマ照射条件

Sn の投入量は、固体 Sn 試料、液体 Sn 試料ともに、3.6.2 節と同様とした。プラズマ照射条件は表 3.4 に示す通りである。測定試料として、固体 Sn 試料は 5 min プラズマ照射を行うもの(以下 S5D)、30 min 照射(以下 S30D)を行うものの 2 種類を用意した。液体 Sn 試料は 10 min プラズマ照射を行うもの(以下 L10D)を用意した。

表 3.4 D₂ プラズマ照射条件

ガス	D ₂
ガス流量	20 ccm
圧力	10.9 Pa(82 mTorr)
電極電圧	550 V
放電電流	0.22 A

3.7.3 測定結果

固体 Sn 試料の GD-OES 測定結果を図 3.14 へ示す。図中では、Sn および D 原子の発光強度の深さ方向プロファイルを示している。赤の実線および破線が S5D 試料、青の実線および破線が S30D 試料のプロファイルである。S5D では 20 nm, S30D では 100 nm 付近まで D の有意な発光が見られる。放電時間が長いほうがより深くまで重水素が検出されていることから、プラズマから撃ち込まれた重水素が Sn 内で拡散することにより、より深くまで到達していると考えられる。ただし、S30D 試料でも 100 nm までしか到達していないことから、D₂ プラズマ照射を受けた固体 Sn 試料では重水素は表面近傍に集中的に分布していると考えられる。また、Sn の発光が深さに対して緩やかに上昇傾向にあるが、これは測定中の Ar プラズマ照射によって Sn 試料温度が上昇し、Sn 原子のスputタリングが増加したためと考えられる。

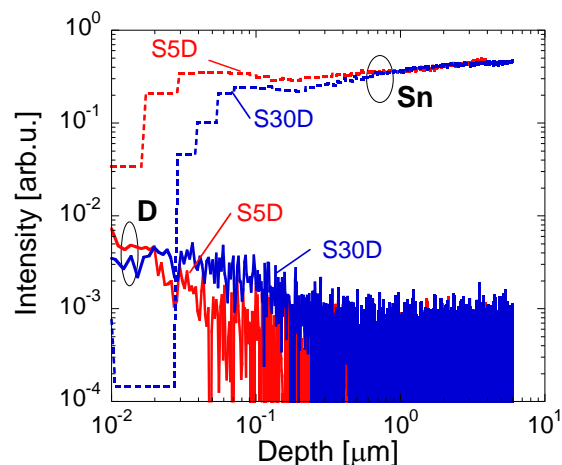


図 3.14 固体 Sn 試料重水素深さ方向分布

続いて、液体 Sn 試料(L10D)の GD-OES 測定結果を図 3.15 に示す。ここで、赤色は Sn の発光、青実線は D 原子の発光を示している。TDS 測定においては液体 Sn 試料からは水素吸蔵を示す TDS スペクトルは得られなかったが、今回は L10D においても、D 原子の有意な発光が 100 nm 程度まで見られる。ただし、L10D は試料表面が粗く、スパッタ深さの測定値に数 μm 程度のばらつきが見られた。それに起因して図 3.15 の横軸は数 μm 程度の誤差が生じている。そのため、S5D および S30D 試料の深さプロファイルと単純な比較はできない。しかし、L10D も 100 nm より深いところで D 原子発光信号が非常に弱くなることから、S5D、S30D と同様に重水素は表面近傍に集中して存在していると考えられる。

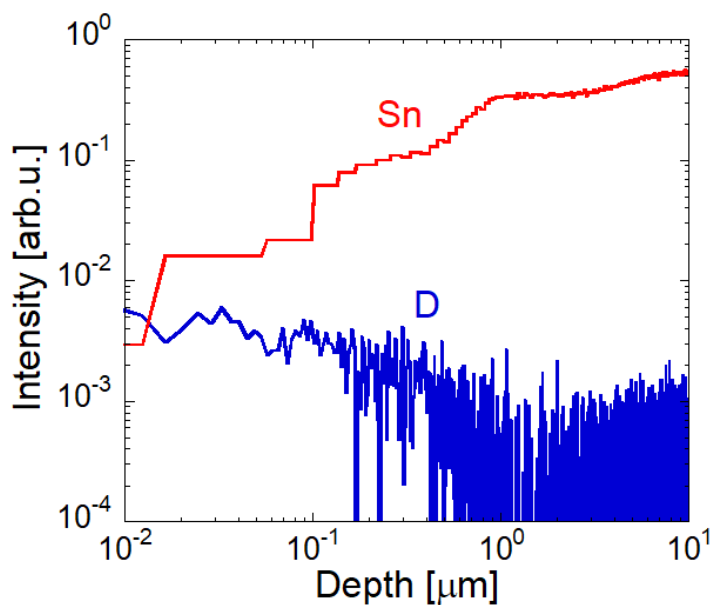


図 3.15 液体 Sn 試料重水素深さ方向分布

3.8 本章のまとめ

本章では、固体 Sn, および液体 Sn に水素プラズマ照射を行った際の水素吸蔵量を TDS で測定した。加えて、プラズマ照射を受けた Sn 中での水素同位体の深さ方向分布を調査するため、D₂ プラズマ照射を行った固体 Sn, 液体 Sn の重水素深さ方向分布を GD-OES により評価した。

TDS 測定の結果、固体 Sn の水素吸蔵比は 10^{-3} と非常に低いことを示し、W や CFC 材料と比較して水素吸蔵が起こりにくい材料であることを示した。液体 Sn 試料においては、定量的な水素吸蔵比は算出していないが、固体 Sn よりもさらに低い水素残留性を示唆するデータを得た。

GD-OES 測定では、固体 Sn, 液体 Sn とともにプラズマ照射によって侵入する水素同位体は表面近傍に集中して存在することが示された。

水素吸蔵性はダイバータ材料において、材料のトリチウム汚染を議論する上で重要な指標となる。核融合炉では水素の放射性同位体であるトリチウムを使用するため、水素吸蔵量の多い材料は取り込んだトリチウムにより、材料自体が放射能を持つリスクが高い。その観点から見ると、Sn の低水素吸蔵性は、粒子束の集中するダイバータの候補材料として非常に有用であると言える。

参考文献

- [1] P. M. Stier and C. F. Barnett, Phys. Rev., **103**, 896 (1956).
- [2] E.M. Hollman and A.Y. Pigarov, Phys. Plasmas, **9**, 4330 (2002).
- [3] O. V. Ogorodnikova, T. Schwarz-Selinger, K. Sugiyama, T. Dürbeck and W. Jacob, Phys. Scr., **T138**, 014053 (2009).
- [4] V. Kh. Alimov and J. Roth, Phys. Scr., **T128**, 6 (2007).
- [5] R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 388 (1969).
- [6] H. Atsumi, J. Nucl. Mater., **307-311**, 1466 (2002).
- [7] W. Ou, R. S. Al, J. W. M. Vernimmen, S. Brons, P. Rindt and T. W. Morgan, Nucl Fusion, **60**, 026008 (2020).

第4章

原子吸光分光法による Sn 水素プラズマスパッタリング評価

4.1 はじめに

本章では、原子吸光分光法（Atomic Absorption Spectroscopy: AAS）を用いた水素プラズマによる Sn のスパッタリング収率評価について述べる。まず、AAS 測定のために構成した光学系、および測定系について説明する。その後、固体 Sn、液体 Sn の AAS 測定結果を用いて Sn スパッタ収率を算出し、その値を先行研究と比較を行い、非熱平衡水素プラズマ下の Sn のスパッタリング挙動について考察する。

4.2 AAS 測定系の構築

本装置で Sn スパッタリングを測定することを考えた場合、スパッタ収率を Coventry らの報告[1]と同様の ~ 0.01 程度と仮定すると、観測される Sn 原子密度は $\sim 10^{10}$ atoms cm^{-3} 程度と考えられる。この原子密度での光吸収を考えた場合、AAS 測定の際は 0.01 \sim 0.03 程度の透過率減少として観測されると考えられる。このオーダーの光吸収を精度よく測定するためには、積算測定を行い、観測される光強度の誤差やばらつきを抑える必要がある。

そこで、光強度を積算測定可能な AAS 測定系を構築することとした。本節では、構築した光学測定系および光信号積算系について説明する。

4.2.1 測定光源

AAS 測定を行う上では、測定対象元素が吸収する波長の光をチャンバー

内に導入し通過させることが必要である。そして、その際は測定対象と同一の元素を発光させ、その光を入射させるのが一般的である。これによって光線幅よりも波長分解能の低い分光器を用いても、高感度で光吸収を評価できる。

今回は測定光源として、ホローカソードランプ(HCL, 浜松ホトニクス製, L-233-50NQ)を用いた。HCLの概略図を図4.1に示す。これは、直流グロー放電を利用した光源である。以下で発光の仕組みを説明する。光源内部は放電用ガス(主にネオン(Ne)が用いられる)が数 Pa 程度の低圧力で封入されている。ここで陽極陰極管に直流電圧を印加しグロー放電により封入ガスである Ne のプラズマを生成する。すると、 Ne^+ イオンがシースを介して陰極へ飛来し、陰極をスパッタリングする。すると陰極材料金属の原子がプラズマ気相中へ放出される。この放出された原子はプラズマ中の電子と衝突することで発光し、原子固有の発光線を放出する。これを光源として利用したのが HCL である。HCL は陰極材料を測定したい元素ごとに取り換えることで、様々な金属元素の吸光測定に利用可能である。

直流グロー放電は一般に低電子密度であるため、そのままでは十分な発光強度は得られないが、HCL は陰極を中空陰極とすることで、電子密度を数倍程度増加させている。それに伴い、陰極への電流密度は平行平板電極の場合と比較して 10 倍以上となり、それにより十分な発光強度を確保している。

今回は、陰極に Sn を用いた HCL を使用することで AAS 測定用光源としている。Sn 用 HCL では、224.61 nm、および 286.33 nm に存在する Sn 原子共鳴線発光が測定光として用いられる。共鳴線とは、原子の基底準位から励起によって放出される発光線である。図 4.2 に 286.33 nm の共鳴線発光周辺のスペクトルを示す。285 nm 付近に見られるピークも Sn 原子発光であるが、

こちらは共鳴線発光ではないため不適である。本測定においては、この
286.33 nm の共鳴線発光を測定に用いることとした。

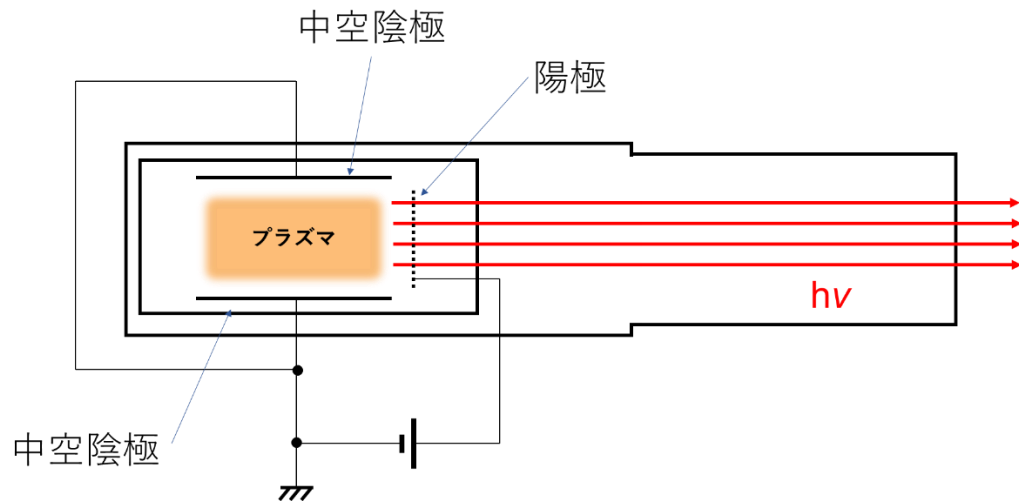


図 4.1 ホローカソードランプ概略図

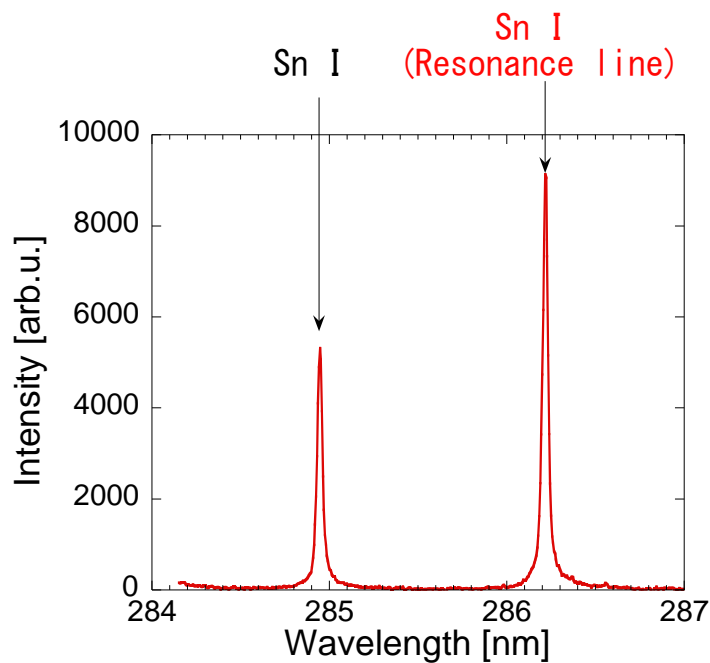


図 4.2 Sn 用 HCL の発光スペクトル

4.2.2 光学測定系

図 4.3 に構築した AAS 光学測定系の概略図を示す。図中の赤矢印は HCL からの発光の光路を図示したものである。AAS によって原子密度を精度よく算出するには、測定光が吸収体を通過する際の光路は一定にする必要がある。そのため、測定光の光源から放出された光は、二つのレンズを用いて集光、平行光化した上で、合成石英窓を介してチャンバーへ導入される。レンズ 2 とチャンバーとの間に配置される光チョップについては次節で詳述する。チャンバーには、迷光の侵入を防ぐ目的で内径 3/8 インチの SUS パイプを溶接した光導入用フランジ(AAS フランジ)が入射側、出射側双方に取り付けられている。チャンバー内を通過した光は出射側の合成石英窓を介して大気側へ放出され、再びレンズにより集光される。この出射側のレンズは光を光ファイバに効率的に入射させることにより十分な光信号強度を確保する目的で配置している。一方、集光を行うことで透過光の空間分解能は失われる。そのため本セットアップで測定される光は観察している範囲での平均的な原子密度として観測される。集光された光は光ファイバへ入射し、ツェルニー・ターナー型分光器(Acton Research Corporation 製, SpectraPro-500i)へ導入される。

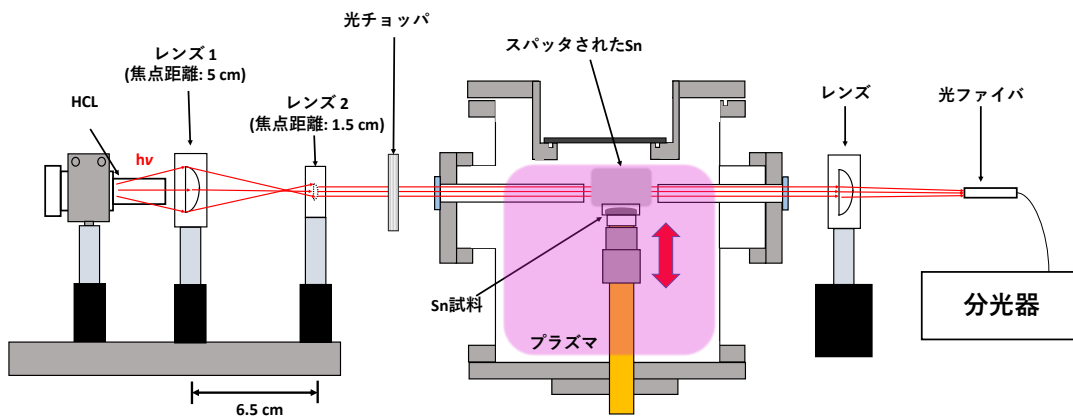


図 4.3 AAS 光学系概略図

4.2.3 光信号積算系

AAS 測定では、プラズマ ON/OFF および HCL 光の ON/OFF それぞれ 4 パターンの光強度を測定し、それらの差分から透過率を調べる。その上で光強度の積算を行う場合、上述の 4 パターンそれぞれごとに光積算測定をする必要がある。そこでプラズマおよび HCL 光の ON/OFF タイミングをトリガ信号で制御し、マルチチャンネルスケーラ(MCS, Stanford Research Systems 製, SR430)を用いてそれぞれの光強度を積算測定することとした。

図 4.4 に構築した光信号積算系の概略図を示す。まず発光強度の測定法について説明する。前節で述べた光学系を介して分光器へ入射した光は、分光器内の回折格子によって波長分解され、スリットによって特定波長範囲のみを出射するように調整される。出射した光は光電子増倍管によって電流パルス信号に変換され、さらにフォトンカウンタ(浜松ホトニクス製, C3866)によって 5 V, 10 ns の電圧信号に変換される。この際、発光強度の情報はパルス数に変換される。このパルス数を MCS で数えることで、発光強度測定を行う。

続いて、積算測定のための各機器のタイミング制御について説明する。プラズマ、HCL 光、MCS 測定タイミングは任意波形発生器から出力する TTL 信号(General Trigger)によって制御される。以下それぞれの制御方法を述べる。

プラズマの ON/OFF は RF 電源の ON/OFF タイミングを制御することによって行う。General Trigger 信号をパルス発生器に入力し、パルス発生器の出力信号(RF Trigger Pulse)を RF 電源の外部入力端子にそれぞれ接続し、RF Trigger Pulse の振幅によって RF 電圧振幅、RF Trigger Pulse の ON 時間長さによって RF 電圧の ON 時間長さをそれぞれ制御する。またトリガ信号の入力から RF

電圧の立ち上がり、立下りまでのラグを考慮し、RF Triger Pulse の ON 時間長さを微調整することも可能である。

HCL の制御においては、HCL 自体は常に ON し続け、HCL 光の ON/OFF は General Triger を光チョッパ(THORLAB 製, MC2000)制御器に入力し、光チョッパの回転によって HCL 光の ON/OFF を制御する。HCL は直流電圧印加を始めてから発光強度が安定するまでに数十分を要する。そのため、HCL 本体の ON/OFF を繰り返すよりも、光チョッパを用いて HCL 光の ON/OFF を制御する方がより正確に測定が行える。光チョッパは、制御器からの信号によりモーターの回転数を制御し、モーターに取り付けた回転板によって HCL 光を周期的に遮ることで HCL 光の ON/OFF を制御する。本測定に用いた光チョッパ回転板は図 4.5 に示す通りである。この形状の回転板を用いると、モーター回転の 2 倍の周期で HCL 光の ON/OFF を切り替えることが可能である。

MCS の測定タイミングは、General Triger を直接入力することで制御する。MCS は General Triger 信号の入力タイミングから、あらかじめ設定した時間幅だけ測定を行い、その後再び General Triger 信号が入力された際、MCS は再び測定を開始する。これの繰り返しによって、データの積算を行う。

各制御信号、RF 電源、および MCS のタイミングダイアグラムを図 4.6 に示す。本測定においては、General Triger 周波数を 1 Hz に設定した。そして上述のように RF 電源、光チョッパ、MCS 測定タイミングを制御することで、図中に示す、①:プラズマ ON, HCL 光 ON, ②:プラズマ ON, HCL 光 OFF, ③:プラズマ OFF, HCL 光 ON, ④:プラズマ OFF, HCL 光 OFF, の 4 つの状態における発光強度をそれぞれ積算測定することが可能である。MCS の測定範囲は①～④を 2 サイクル分が見える範囲としている。

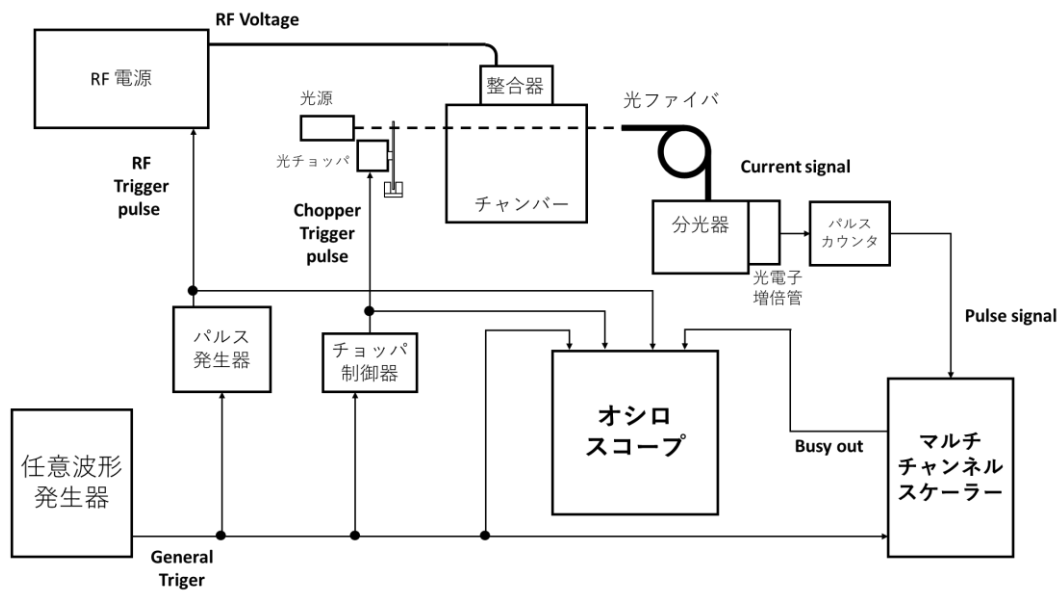


図 4.4 光信号積算系概略図

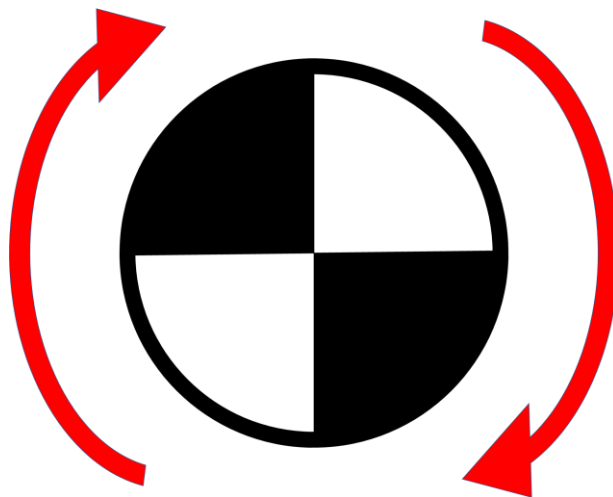


図 4.5 光チョップパ回転板

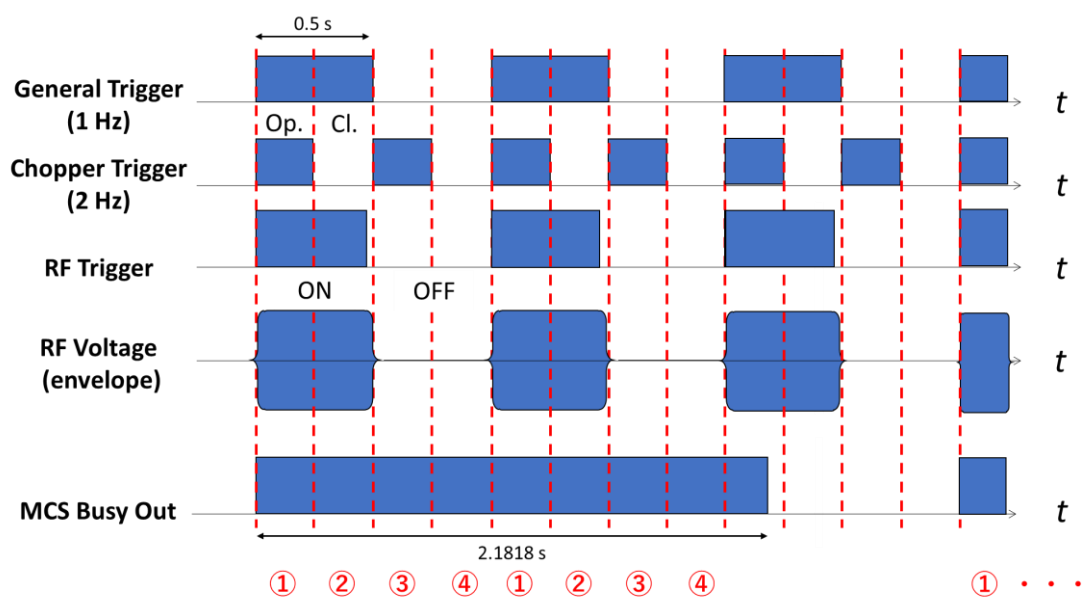


図 4.6 光信号積算系タイミングダイアグラム

4.3 測定方法および条件

Sn 試料は、3 章における測定と同様に、サンプルホルダとともに真空計に導入した。Sn 試料はその表面積がサンプルホルダと同程度になるよう十分な量を投入した。プラズマおよび試料の条件、AAS 測定条件を表 4.1, 表 4.2 にそれぞれ示す。プラズマ照射は RF 電力(ICP 電力), サンプルへの印加バイアス電圧, サンプル温度の 3 つのパラメータをそれぞれ変化させつつ行った。そして 4.2.3.節で述べた①~④の状態それぞれにおける発光強度を測定し、そこから透過率を算出した。その透過率を用いて、試料からスパッタリングされた Sn の原子密度を求めた。透過率の測定、および原子密度の計算については 4.4.節において述べる。

表 4.1 プラズマ生成条件と Sn 試料条件

ガス	H ₂
ガス流量	20 ccm
圧力	9.3 Pa (70 mTorr)
RF 電力(ICP 電力)	200 W ~ 600 W
印加直流バイアス電圧	0 V ~ -600 V
サンプル電位	Floating ~ -500 V
試料温度	室温 ~ 350 °C

表 4.2 AAS 測定条件

分光器出射波長範囲	285.61 nm ~ 286.51 nm
HCL 電流	20 mA
光電子増倍管印加電圧	-850 V
MCS 積算回数	50 回
サンプル表面-測定光中心軸間距離	2 cm

4.4 測定結果

4.4.1 透過率測定

透過率の計算は、4.2.3.節にて示した①～④における発光強度を用いて行った。①～④における発光強度をそれぞれ I_1 , I_2 , I_3 , I_4 とすると、透過率 A は次式で求められる。

$$A = \frac{I_1 - I_2}{I_3 - I_4} \quad (4.1)$$

AAS 測定においてはまず、Sn 試料へ H₂ プラズマ照射を行いつつ試料への印加直流バイアス電圧を変化させ、その際の透過率の変化を調べた。図 4.7 に固体 Sn 試料における透過率の直流負バイアス電圧依存性を示す。四角のプロットが ICP 電力 200 W、丸のプロットが 600 W のデータを表している。すると、計算した透過率で 1 より大きい値のものが見られた。さらに、200 W、600 W のデータにおけるバイアス電圧 0 V における透過率の値を比較すると、600 W の方が透過率の値が大きくなっており、その他の電力でも比較したところ、投入電力が大きくなるにつれて無バイアス時の透過率の値も増加する傾向であった。これらのことから、RF 電源からの RF ノイズ、およびスパッタされた Sn 自体の発光により、プラズマ ON 時の発光強度が OFF 時の値より増加してしまっていることが考えられる。ただし、HCL OFF 時の発光強度(I_2 , I_4)からスパッタ Sn 発光の透過率への寄与を求めると、0.01% 程度と計算された。そのため、Sn 発光の寄与は非常に小さく、透過率の増加は、主に RF ノイズによるものであると考えられる。

一方で、負バイアス電圧の増加に対応した透過率の減少が見られる。これは負バイアス電圧の増加により Sn 試料へ入射するイオンのエネルギーが増

加し、スパッタされる Sn 原子が増加したことを反映していると考えられる。そこで、無バイアス時の透過率を 1.0 として、そこからの透過率の変化分(以下、相対透過率と呼称する)を計算し、プロットした。

図 4.8 に、固体 Sn の相対透過率の直流負バイアス電圧依存性を示す。負バイアス電圧の増加に従い、相対透過率の低下が見られ、またその変化は高 ICP 電力であるほど大きく見られた。これは ICP 電力の増加によりプラズマ密度が増加し、それによって試料へのイオン粒子フラックスが増加したことで、スパッタされる Sn が増加するためであると考えられる。

上記のように、相対透過率の直流負バイアス依存性を調べることで、スパッタされる Sn に関する情報を得られることが判明した。そこで、プラズマ照射時の Sn 試料温度を変えつつ相対透過率の印加負バイアス電圧に対する変化を測定し、スパッタされる Sn 原子の密度変化を次節以降で調べていく。

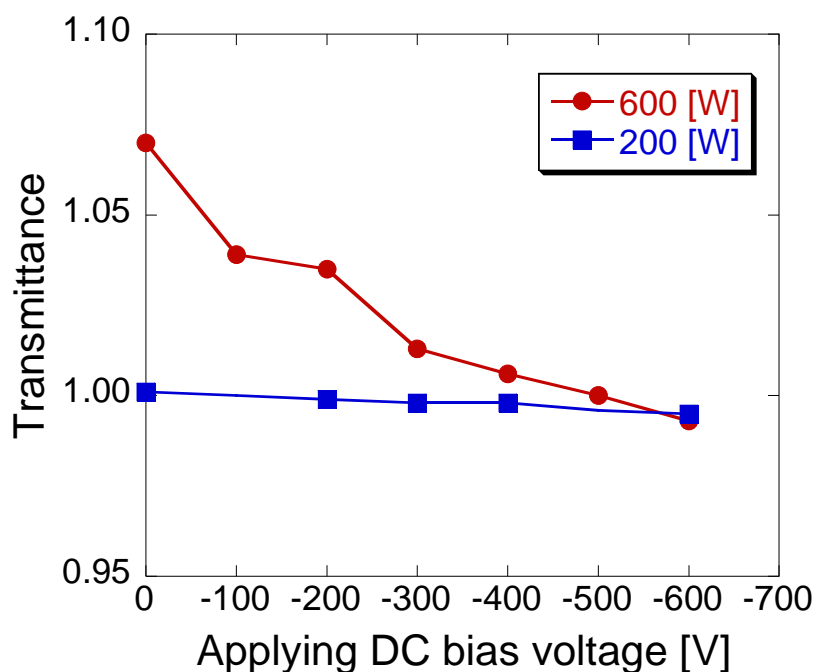


図 4.7 固体 Sn の測定光透過率の直流負バイアス電圧依存性

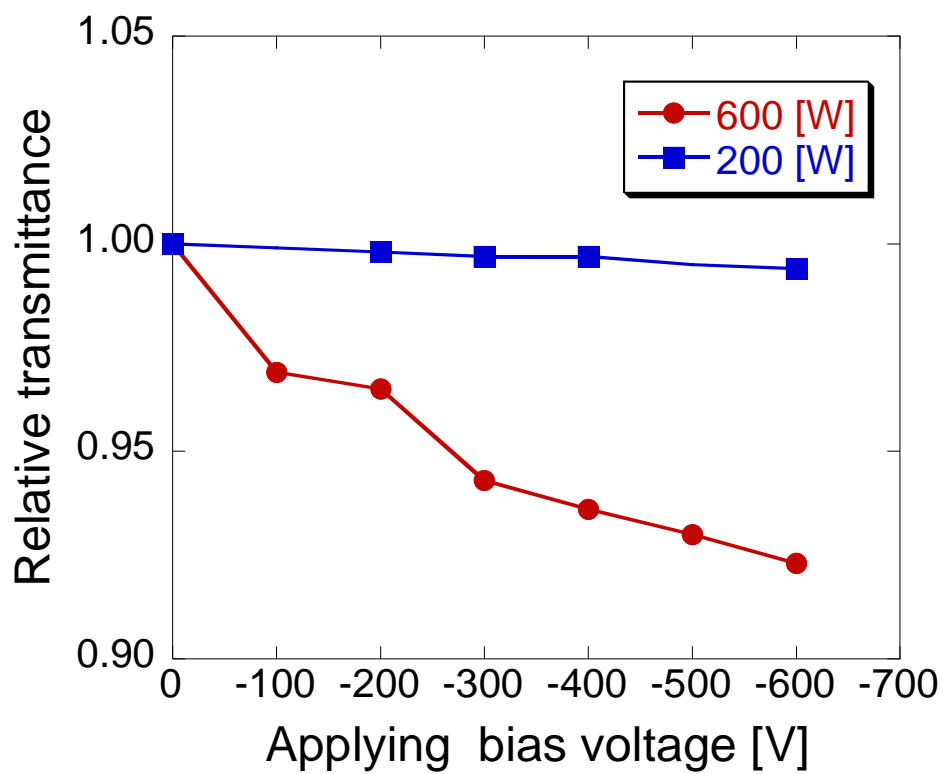


図 4.8 固体 Sn の相対透過率の直流負バイアス電圧依存性

4.4.2 透過率と吸収係数の関係

測定した透過率 A から原子密度を求めるためには、2.3.4.節で述べたように A と、吸収係数と吸収長の積である $\kappa_0 l$ との関係を求める必要がある。そこで、(2.16)式における各 $\kappa_0 l$ ごとの A の値を数値計算によって求めた。この計算においては光源中の Sn 原子の並進温度 T_{ls} 、および吸収体中の Sn 原子の並進温度 T の値を仮定して計算する必要がある。そこで T_{ls} 、 T がそれぞれ 400 K ~ 700 K 程度であると仮定し、それぞれの温度ごとでの $\kappa_0 l-A$ の関係を計算した。

図 4.9 に $T_{ls}=400$ K と仮定したときの計算結果を示す。図中では $\frac{T_{ls}}{T}$ が 1.0, 0.8, 0.67, 0.57 であるときの $\kappa_0 l-A$ の関係をそれぞれ表している。このグラフから、測定した相対透過率の値に対応するの値を求め、原子密度を算出することが可能である。

ただし、今回の計算では上述のように T_{ls} および T の値を 400 K ~ 700 K の間で仮定している。すなわち、計算される原子密度はこれら並進温度のばらつきに起因した誤差を含んでいることになる。実際、計算した原子密度には最大 $\pm 12\%$ 程度計算結果のばらつきが見られた。よって以下の節においては、Sn 原子密度のプロットおよびそこから計算されるスパッタ収率は、 $\pm 12\%$ のエラーバーとともに表記する。

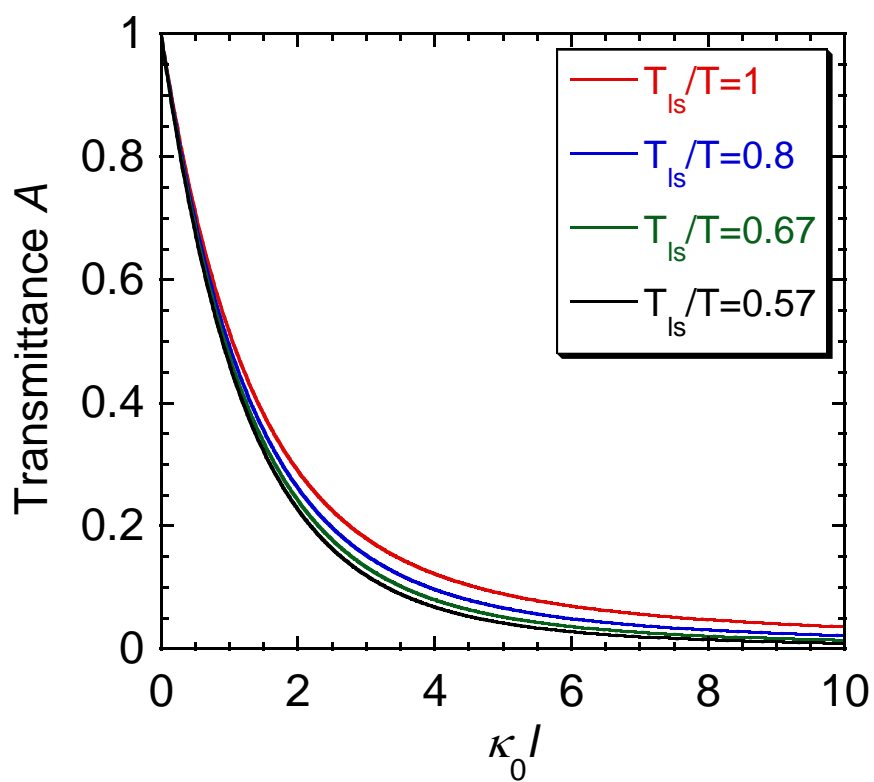


図 4.9 $T_{ls}=400$ K における $\kappa_0 l-A$ 計算結果

4.4.3 Sn 原子密度の ICP 電力依存性

4.4.1.節, および 4.4.2.節の結果をもとに, Sn 試料からスパッタされた Sn 原子の密度を, ICP 電力および試料温度を変化させながら相対透過率を測定し, (2.15)式を用いて算出した。(2.15)式の各物理量の値は表 4.3 に示す値を用いた。本装置においては, サンプルホルダの中心軸と, 測定光光路がずれているため, 吸収長はサンプルホルダ直径である 3 cm より短くなると考えられた。そのため, 光路とサンプルホルダの中心軸のずれから吸収長を補正し, 2 cm としている。図 4.10 に印加直流負バイアス電圧-600 V における, Sn 原子密度の ICP 電力依存性を示す。ICP 電力に対して線形増加しており, かつ試料温度が高いほど原子密度が上昇するという結果が得られた。

表 4.3 (2.15)式の計算で用いた数値

測定光波長 λ	286.33 nm
アインシュタイン係数 A	$5.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
吸収長 l	2 cm
上準位統計重み g_1	1
下準位統計重み g_2	3
Sn 原子質量 M	$1.84 \times 10^{-25} \text{ kg}$
吸収体中の Sn 原子温度	400 K ~ 700 K

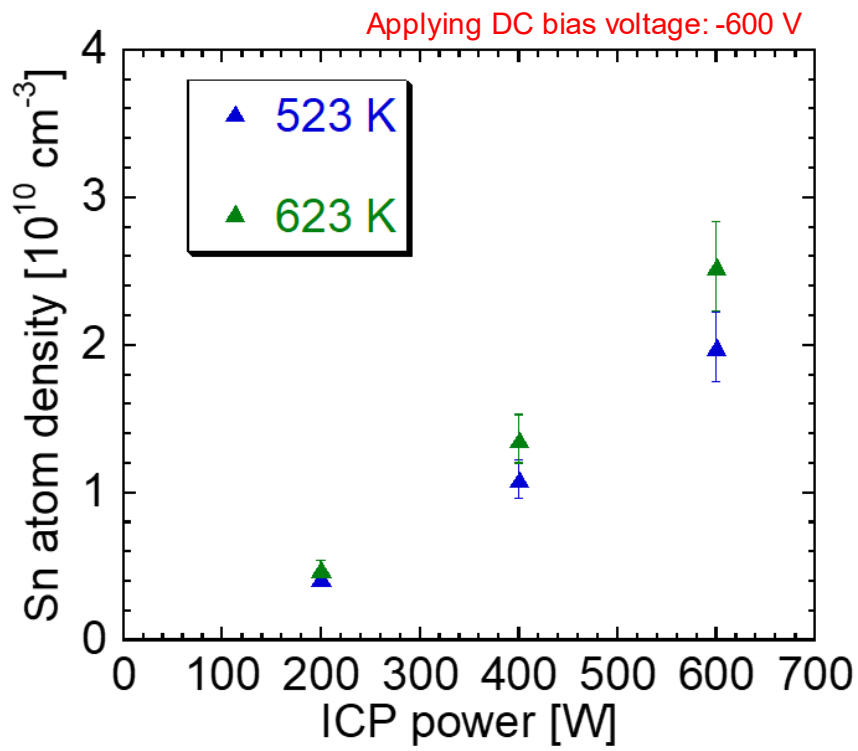


図 4.10 Sn 原子密度 ICP 電力依存性

4.4.4 Sn スパッタ収率の試料温度依存性

前節で述べた Sn 原子密度をもとにスパッタ収率を算出することを考える。そのためには、Sn 原子密度を用いて、Sn 試料からスパッタリングされる Sn の原子フラックスを求める必要がある。本測定では、測定位置は試料表面の 2 cm 上の位置であった。サンプルホルダに乗せている Sn 試料の直径はホルダ径 2.8 cm と同等であることから、表面積は $(1.4 \text{ cm})^2 \times \pi [\text{cm}^2]$ である。つまり今回の測定位置はホルダ表面に近い、試料表面直上の一部分を観察するような位置となっている。

今、試料表面を平面であると仮定し、その直上の単位面積を持つ平面断面を通過する粒子束を考える。スパッタされる Sn のフラックスは、再堆積する Sn やイオン化することでシース電界によって表面に引き戻される Sn のフラックスよりも十分大きいと考えられ、また測定位置が試料表面と近い位置にあることを考慮すると、Sn 原子フラックスは AAS で算出された Sn 原子密度と、Sn 原子の平均速度の積で表すことができる。すなわち、AAS により測定した Sn 原子密度を n_{Sn} 、Sn 原子の平均速度を $\langle v \rangle$ とし、Sn 原子フラックス Γ_{Sn} は以下の式で求められる。

$$\Gamma_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}} \times \langle v \rangle \quad (4.2)$$

ここで、スパッタされた Sn 原子と H₂ 分子の衝突を考える。H₂ 分子の温度を 500 K 程度と仮定すると、Sn 原子の平均自由行程はおおよそ 1 mm となる。測定位置はサンプル表面から 2 cm 上になるので、Sn 原子は測定位置に来るまでにおおよそ 20 回程度 H₂ 分子と衝突する計算になる。従って、測定位置で見える Sn 原子は、熱速度程度まで減速されていると予想される。そこで、Sn 原子の速度が熱速度によって表されるとすると、(4.2)式は以下のよ

うになる。

$$\Gamma_{Sn} = n_{Sn} \times \sqrt{\frac{8k_B T_{Sn}}{\pi M}} \quad (4.3)$$

ここで、 T_{Sn} および M は前節記載の表 4.3 に示す値を用いた。そして求めた Γ_{Sn} をイオン粒子フラックスで割ることで、スパッタ収率を算出した。

図 4.11 に ICP 電力 600 W(イオン粒子フラックス $6.6 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ ions cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)の時の Sn スパッタ収率の温度依存性を示す。スパッタ収率は印加バイアスが-200 V, -400 V, -600 V の際のデータをそれぞれ表している。また、Sn の融点を破線にて表している。結果から、試料温度が高いほど、印加負バイアス電圧が大きいほどスパッタ収率が増加する傾向が見られ、印加負バイアス電圧-600 V, 試料温度 623 K でのスパッタ収率は~0.01 程度となった。また、測定値の妥当性を検証するため。固体 Sn のスパッタ収率を、Coventry らが報告している H^+ イオンビームによる固体 Sn のスパッタ収率[1]に外挿, 比較したところ、 $\pm 0.003 \text{ atoms/ion}$ の範囲で一致した。従って、本実験にて示されたスパッタ収率は妥当であると考えられる。

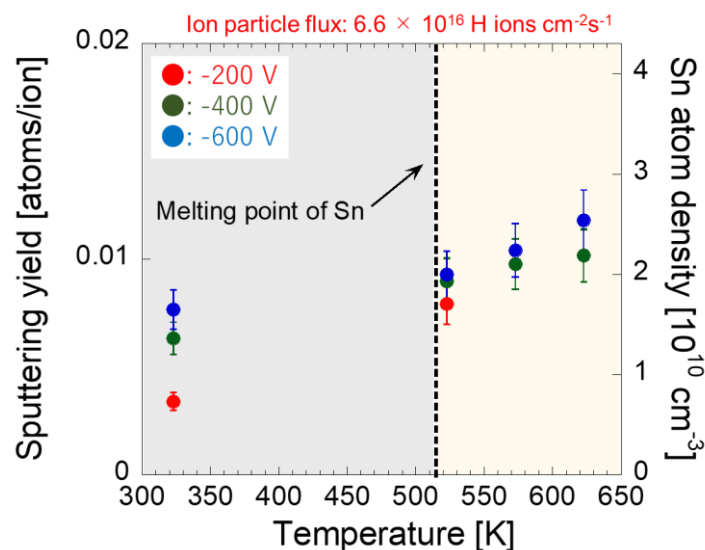


図 4.11 Sn スパッタ収率の試料温度依存性

4.5 水素イオンビームスパッタリングとのスパッタ収率比較

本測定の水素プラズマを用いたスパッタ収率評価では、イオンビーム照射時と異なり、試料はイオンフラックスに加えてプラズマ中で解離された原子フラックスにも曝される。そしてこのような弱電離プラズマの場合、一般に原子フラックスはイオン粒子フラックスよりも数桁程度大きい。すなわち水素プラズマ照射においては、イオンビーム照射と異なり、この原子フラックスによって飛来した中性水素が多量に存在する環境下においてスパッタリングが発生する。また、Sn は水素原子、水素ラジカルなどと反応して化学スパッタリングが発生することが知られている[2], [3]。そのため原子フラックスのスパッタリングへの寄与について検討する必要がある。そこで、先行研究において報告されている、 D^+ イオンビームおよび H^+ イオンビームによる Sn 試料のスパッタ収率と比較し、水素プラズマ照射時の Sn スパッタリング挙動について考察する。

H^+ イオンを固体 Sn に照射した際の Sn スパッタ収率は Coventry らによって、 H^+ イオンのエネルギーが 300 eV~1000 eV の場合における値が報告されている[1]。液体 Sn については、Coventry らによって D^+ イオンビーム照射時のスパッタ収率が報告されており[4]、イオンエネルギーを 300 eV~1000 eV まで変化させつつ、Sn 試料温度が融点から 370 °C までの範囲で値が測定されている。これらの報告にて示されているデータから、 H^+ イオンビーム照射と比較して D^+ イオンビーム照射は Sn スパッタ収率が 3~4 倍程度となっていることを考慮しつつ、エネルギー~170 eV 程度の H^+ イオンによる Sn スパッタ収率を推定し、本測定におけるスパッタ収率と比較することとした。

一方本測定におけるプラズマ照射では、 H_3^+ が支配的なイオンと考えられるため H^+ 一つあたりのエネルギーに換算すると H_3^+ イオンが持つエネルギー

一の 1/3 となる。また、プラズマ電位が 100 V 程度であることを考慮すると、直流負バイアス電圧を -600 V 印加した時が、 H^+ イオン 1 つ当たりのエネルギーが ~ 167 eV となり、上記の推定値と同等のエネルギー条件となる。

図 4.12 に水素プラズマ照射と水素イオンビーム照射の Sn スパッタ収率比較を示す。600 K より低い温度においては、水素プラズマ照射のスパッタ収率が、イオンビーム照射の場合と比べてやや高くなっている。従ってプラズマ照射とイオン照射にスパッタ収率は、液体 Sn 融点付近の比較的低温で異なる可能性が考えられる。ただし、今回の水素イオンビーム照射は推定値であり、詳細な比較には、エネルギー、粒子フラックスが同等の条件下における水素イオンビーム照射によるスパッタ収率との比較が必要である。

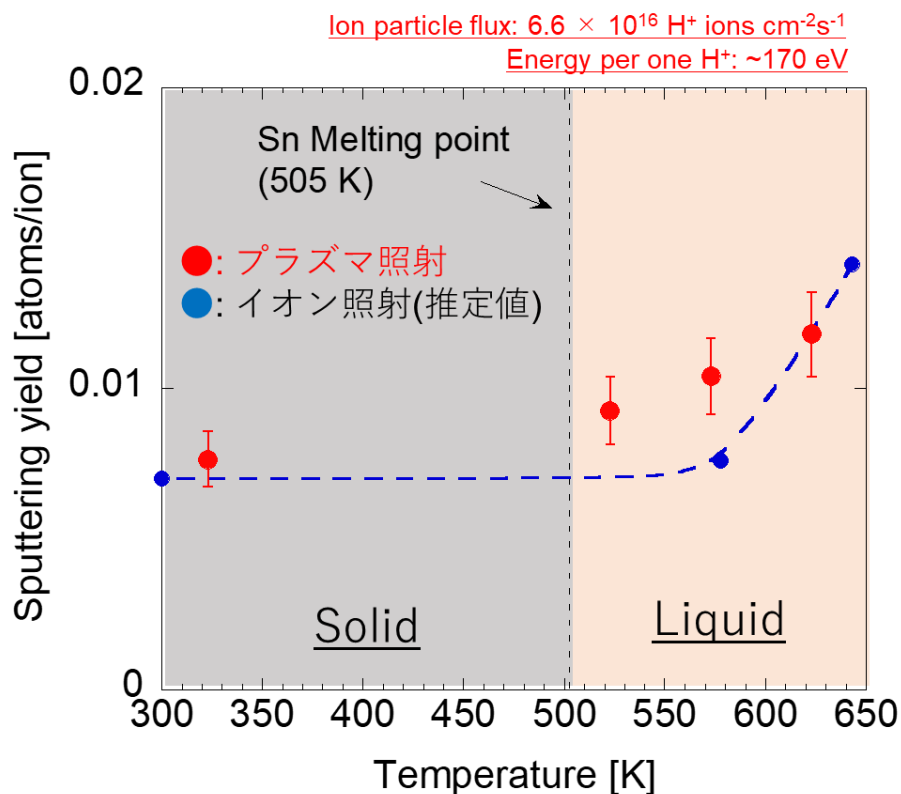


図 4.12 水素プラズマ照射と水素イオンビーム照射のスパッタ収率比較

4.6 他の液体金属ダイバータ材料との比較

液体金属ダイバータの候補材料として、Sn の他にも Sn-Li 合金、Li など
が挙げられる。本節では、AAS 測定で得られた Sn スパッタ収率を Sn-Li、
Li のものと比較する。

Sn-Li の水素同位体イオンによるスパッタ収率は Allain らが報告している
[5]。それによると、D⁺イオンが 200 eV のエネルギーで照射された際、380 °C
液体 Sn-Li のスパッタ収率は、VFTRIM-3D 計算の結果、 0.130 ± 0.026 atoms/ion
であるとされる。前節と同様に、D⁺によるスパッタ収率は H⁺イオンの 3~4
倍程度であることを考慮すると、Sn-Li の H⁺イオンによるスパッタ収率は
~0.03 であると推定され、今回測定された液体 Sn の同様の条件における値の
3 倍程度高い値となっている。

Li の場合についても Allain らによる報告がなされており [6]、700 eV の H⁺
イオンが ~370 °C の液体 Li に衝突した際のスパッタ収率は ~0.3 atoms/ion とさ
れている。ここから、H⁺イオンのエネルギーが 200 eV の場合、~0.09 程度と
推定され、液体 Sn の同様の条件における値の 9 倍である。

以上の比較から、Sn が Sn-Li、Li と比較し、非熱平衡水素プラズマによっ
てスパッタリングされにくい材料であると考えられる。

4.7 本章のまとめ

本章では、AAS を用いて水素プラズマ照射時の Sn のスパッタ収率を測定
し、その温度依存性を調べた。また、先行研究に報告されている水素イオン
ビーム照射の際のスパッタ収率と比較を行うことで、水素プラズマ照射時に
おける、スパッタ収率への原子フラックスの寄与について議論した。そして
他の液体金属ダイバータ材料のスパッタ収率との比較を行い、スパッタリン

グの観点から Sn の有用性について検討した。その結果, Sn が Sn-Li, Li と比較して非熱平衡水素プラズマによるスパッタリングが起こりにくい材料であることが示唆された。すなわち, スパッタリングによる核融合プラズマへの不純物混入リスクが他の材料と比較して低いと言える。高粒子負荷に曝されるダイバータへ応用する上で, この特性は非常に大きな長所であると考えられる。

参考文献

- [1] M. D. Coventry, J. P. Allain and D. N. Ruzic, *J. Nucl. Mater.*, **313-316**, 636 (2003).
- [2] M. M. J. W. van Herpen, D. J. W. Klunder, W. A. Soer, R. Moors and V. Banine, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 197 (2010).
- [3] O. V. Braginsky, A. S. Kovalev, D. V. Lopaev, E. M. Malykhin, T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, A. N. Vasilieva, S. M. Zyryanov, K. N. Koshelev, V. M. Krivtsun, Maarten van Kaampen and D. Glushkov, *J. Appl. Phys.*, **111**, 093304 (2012).
- [4] M. D. Coventry, J. P. Allain and D. N. Ruzic, *J. Nucl. Mater.*, **335**, 115 (2004).
- [5] J. P. Allain, D. N. Ruzic and M. R. Hendricks, *J. Nucl. Mater.*, **290-293**, 33 (2001).
- [6] J. P. Allain, M. D. Coventry and D. N. Ruzic, *Phys. Rev. B*, **76**, 205434 (2007).

第5章

SBLE の水素プラズマ照射挙動調査

5.1 はじめに

本章では水素プラズマ照射を行った際の SBLE の挙動観察について述べる。まず事前処理として行う SBLE の攪拌について述べ、 H_2 プラズマ照射時の挙動観察実験について説明する。続いて、プラズマ照射実験中に観測された発泡現象の詳細な理解のため実施した H_2 プラズマ照射中の H_2 分圧測定について述べる。さらに、XPS による泡殻組成分析について説明する。そしてこれらの測定結果をもとに、発泡の発生する機構を考察する。

5.2 SBLE 試料について

本測定では、Sn 42.1at%、Bi 30.8at%、Li 24.9at%、Er 2.2at%の SBLE を使用した。宮澤らの行った状態図計算によると、この組成比をもつ SBLE は液相が出現する温度を最も低くすることができ、135 °C で液相が出現すると報告されている[1]。

一方で、SBLE が完全に液相化する融点は 600 °C であると計算されており、これらの間の温度では、固相と液相が混在した状態であるとしている。本測定では、SBLE の加熱は 350 °C まで行うため、今回測定する SBLE は上述のように固相と液相が混在した状態であることに留意する必要がある。宮澤らの報告ではこの状態について詳細な言及はされていないが、実際に SBLE を加熱した際の様子を観察したところ、これは液相中に微小な固体の析出物が浮いているような状態であると考えられる。従って、上記状態の SBLE は液体金属として扱って差し支えないと考えられる。ただし、厳密な

意味で液体であるとは必ずしも言えないため、以下では液相を出現させた SBLE を液化 SBLE と呼称する。

5.3 SBLE の攪拌

1.6.2.節でも述べた通り、SBLE は水素ガス環境下で攪拌を行うことで、表面酸化物を除去可能であることが報告されている[1]。今回使用する SBLE 試料は図 5.1 に示すように黒い酸化表面に覆われているため、本実験においても酸化表面を除去した上で測定を行う必要がある。そこで、SBLE の攪拌を行うための構造を真空装置へ取り付けた。



図 5.1 SBLE 試料

図 5.2 に製作した SBLE 攪拌機の写真を示す。攪拌機は直線導入機、装置取り付け用蓋フランジ、攪拌棒によって構成される。攪拌棒は $\Phi 0.1$ mm の SUS ワイヤを用いて作製した。

続いて上記攪拌機を用いて装置中で実際に攪拌を行いつつ、SBLE の表面酸化物が除去されるかをテストした。まず、SBLE 試料を 7 g 程度サンプルホルダに投入し装置を真空排気した。そして、SBLE を赤外線ヒーターによって 350 °C まで加熱し液化させ、その後 H₂ ガスをチャンバー内圧力が 9.3 Pa になるように導入し、攪拌を行った。攪拌中の様子を図 5.3 に示す。

攪拌を行うと、攪拌機の先端に銀白色の液体 SBLE の付着が確認された。液体 SBLE 表面は攪拌を行う前は灰色を示していたため、この付着した SBLE は、酸化表面が除去されたものであると考えられる。

以上の通り、本装置においても H_2 ガス環境下での攪拌で液体 SBLE の表面酸化物除去が可能であることが示され、非酸化表面を表出させた状態でプラズマ照射が可能であることが確認された。

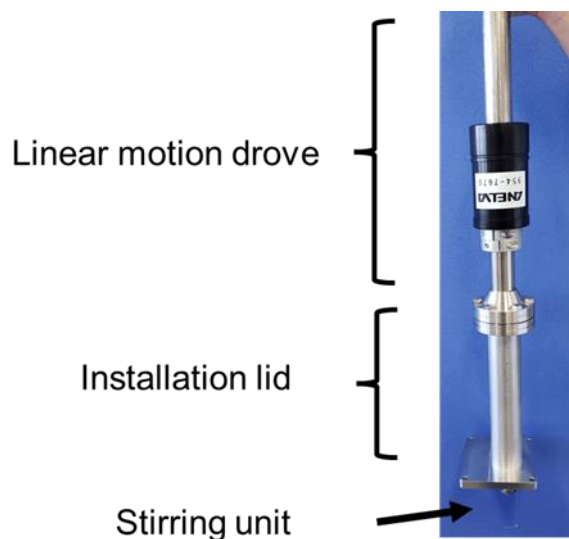


図 5.2 SBLE 攪拌機



図 5.3 液体 SBLE 攪拌の様子

5.4 H₂プラズマ照射時の挙動観察

5.4.1 測定方法

液化 SBLE の H₂ プラズマ照射時の挙動を調査するにあたり、まずはプラズマ照射中における SBLE の様子を観察することとした。実験の手順は以下のとおりである。

まず、プラズマ照射時に確実に非酸化表面を表出させるため、小片状の SBLE 試料を研磨し、酸化物を可能な限り除去した上で、~7 g をサンプルホルダとともに装置へ導入し、真空排気を行った。そして、5.3.節で述べた条件で SBLE を液化、H₂ ガス環境下で攪拌した。その後 H₂ プラズマ照射を行い、SBLE の様子を観察した。装置のセットアップは、2.4.1.節にて述べた ver. 1 セットアップを使用した。プラズマ照射条件、および SBLE 条件は表 5.1 に示す通りである。

表 5.1 プラズマ照射条件および SBLE 条件

ガス	H ₂
ガス流量	20 ccm
圧力	9.3 Pa (70 mTorr)
ICP 電力	200 W ~ 600 W
印加 DC バイアス電圧	0 V, -600 V
SBLE 質量	7 g
試料温度	350 °C

5.4.2 H₂プラズマ照射時に発生する発泡現象

まず、直流バイアス電圧を印加せずに H₂プラズマ照射を行いつつ、SBLEの様子をチャンバー側面のビューポートより観察した。その際、SBLEが激しく発泡するという現象が見られた。図 5.4 に発泡中の SBLE の写真を示す。この発泡は、30 min 間の H₂プラズマ照射中継続的に観測され続け、プラズマ照射の終了とともに発泡は停止した。比較のため、事前の H₂ガス環境下での攪拌を行わずにプラズマ照射を行った試料ではこの発泡現象は見られなかった。このことから、観測された発泡現象は、事前に酸化表面除去を行い非酸化表面が表出した状態の SBLE に H₂プラズマ照射を行った際発生する現象であると考えられる。

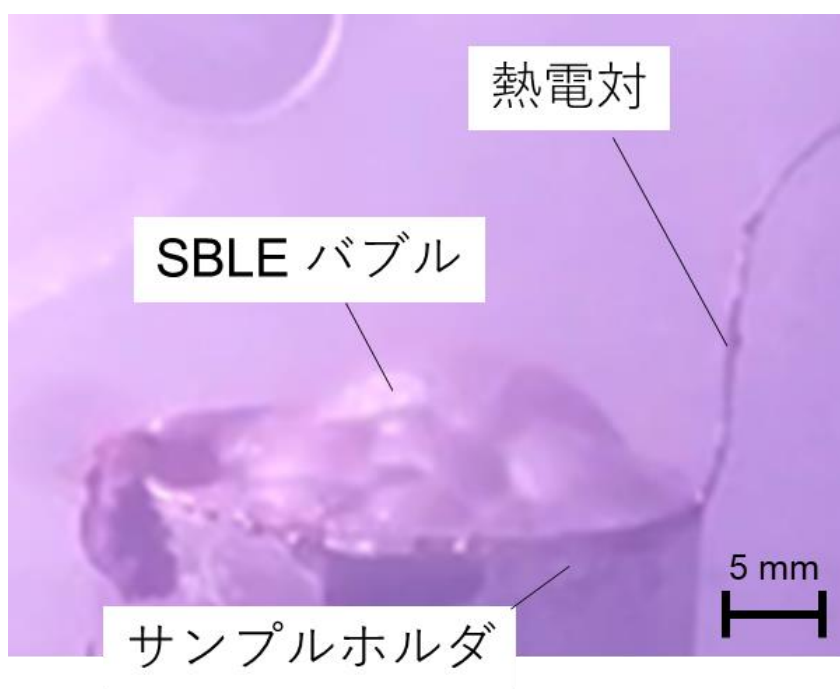


図 5.4 SBLE の発泡

5.4.3 直流負バイアス電圧印加時の挙動

続いて、直流負バイアス電圧を-600 V 印加した状態で H₂ プラズマ照射を行った。その結果、前節の場合と同様に発泡現象が見られた他、SBLE 試料がオレンジ色の発光を示した。図 5.5 に発光中の SBLE の写真を示す。この発光は、バイアス印加を停止すると直ちに消失した。



図 5.5 直流負バイアス電圧印加時の SBLE の発光

この発光の原因を調査するため、発光分光法によるスペクトル観察を行った。試料からの発光は、ビューポート前に設置した光ファイバを介して分光器へ導入した。そして、バイアス印加の有無によるスペクトルの変化を観察した。図 5.6 に発光分光法によって得られた発光スペクトルを示す。波長の範囲は 640 nm ~ 680 nm である。670.7 nm のピーク強度がバイアス印加の有無によって大きく変化している。NIST が公開している原子発光線のデータベースと照合した結果、このピークは Li 原子の発光であると同定された。また、サンプル電位が Floating の場合でも、Li のピークが弱い強度ながら確認できる。このことから、バイアス無印加の場合でも上記の Li 発光は起きているものの、強度が弱いため視覚的に捉えられていなかったと考えられ

る。そしてバイアス印加によって発光強度が増大することで、図 5.5 のようにオレンジ色の発光が視覚的に捉えられるようになったと考えられる。

さらに、この発光分光法による測定の際、上記の Li 原子発光線強度の時間的な変化が見受けられた。そこで、高速度カメラを用いて SBLE 試料を観察しつつ、発光線強度の時間変化を調べたところ、発光線強度の増加および減少はそれぞれ泡の膨張および破裂の際に見られることが判明した。これは、泡の膨張によって、光ファイバの視野内に占める SBLE の面積が増加し、SBLE 表面に存在する Li の発光がより強く見られるようになったためであると考えられる。ただし、本セッティングにおいては気相中での発光もまた光ファイバへ入射するため、スパッタリングや泡の破裂によって気相中へ放出された Li が気相中で発光していることも考えられる。しかしながら、オレンジ色の発光は SBLE 表面に集中していることから、大部分は SBLE 表面の Li に起因するものであると考えられる。

以上より、バイアス印加によって見られたオレンジ色の発光は、入射イオンエネルギーが増大することにより、主に液化 SBLE 表面の Li 原子発光線強度が増加したために観測された発光であると考えられる。

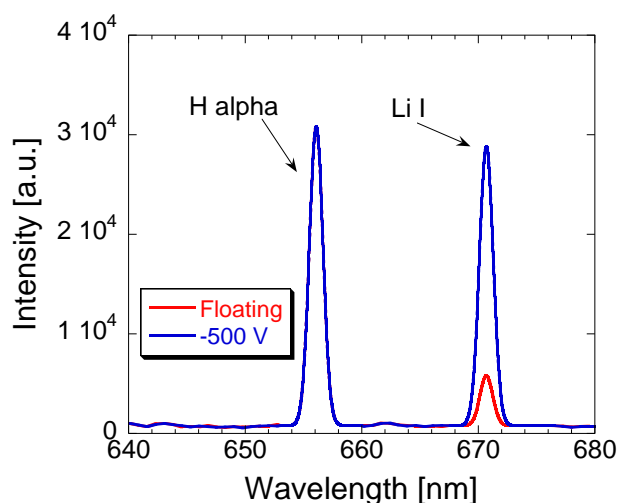


図 5.6 バイアス印加による発光スペクトルの変化

5.4.4 イオン粒子フラックス変化による発泡挙動の変化

さらに、ICP 電力を変化させることで、SBLE へのイオン粒子フラックスを変化させた時の発泡挙動の変化の調査を行った。ICP 電力は 200 W から 600 W まで変化させ、それによってイオン粒子フラックスを $2.2 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ ions cm}^2\text{s}^{-1} \sim 6.6 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ ions cm}^2\text{s}^{-1}$ まで変化させた。イオン粒子フラックスは 2.3.3.節で示した電子温度、電子密度からボームフラックスを算出し、 H_3^+ イオンが支配的なイオン種であることを考慮して算出した。ここで算出した、プラズマから試料へ飛来するイオン粒子フラックスを $\Gamma_{\text{H_ION}}$ と定義する。以下の節においてもイオン粒子フラックスは $\Gamma_{\text{H_ION}}$ と表記することとする。また、試料へのバイアス印加は行わず、発泡挙動は側面のビューポートより、高速度カメラによって観察した。

図 5.7 にイオン粒子フラックスごとの発泡挙動の変化を示す。図中では 2.2, 4.4, $6.6 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ ions cm}^2\text{s}^{-1}$ の場合についてそれぞれ示している。結果から、 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加に伴い、発泡の頻度、および形成される泡の体積の増加が見られた。このことから、プラズマからのイオン粒子フラックスが、発泡現象に対して大きな寄与をしていることが考えられる。

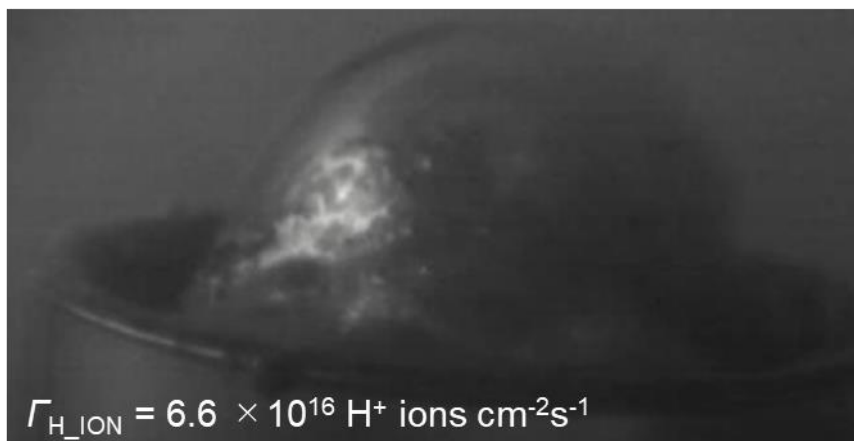
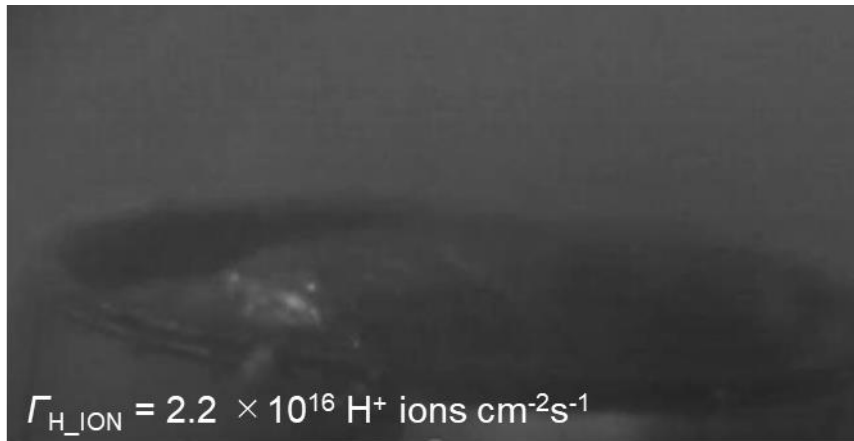


図 5.7 イオン粒子フラックス変化による発泡挙動の変化

5.4.5 高速度赤外線カメラによる観察

続いて、高速度赤外線カメラを用いた発泡の観察を行った。ICP 電力は 600 W とし、サンプルへのバイアス印加は行わずにプラズマ照射を実施した。高速度赤外線カメラによる測定の際は、チャンバーの窓が赤外線を透過させる材質である必要がある。そこで、側面のビューポートをフッ化バリウム窓と交換し、そこを介して観察することとした。高速度赤外線カメラによる撮影においては、SBLE の赤外線放射率が不明のため、赤外線放射率を 1.00 とし、撮影を行った。熱電対によって測定している試料温度と比較したところ、赤外線高速度カメラで表示される温度との間に~8%の誤差で表示された。以下、赤外線映像を示す際は、上述の誤差を含んでいるものとする。

赤外線カメラによる撮影を行ったところ、泡の破裂直後に、試料から放出される高温の液滴が観測された。図に液滴放出時の赤外線映像を示す。放出される液滴は~300 °C 程度の温度であることが確認できる。

液体金属からの液滴放出現象については、いくつかの報告例がある。佐々木らは、液体 Sn に DC マグネトロン放電によって生成したアルゴン(Ar)プラズマを照射した際に液滴が放出されることを報告している[2]。Ou らは、液体 Sn への重水素プラズマ照射の際、Sn から液滴が放出されることを報告している[3]ほか、Sn からの液滴放出について、詳細な調査を行い[4]、Shi らによる液化 W での液滴形成、放出モデル[5]をもとに考察している。

Shi らの液滴放出モデルは以下のとおりである。液体金属からの液滴放出はまず液体金属内に数 μm 程度の微小な気泡が生成される(1)ことにより始まる。その後気泡は液体金属の表面へと移動していき、やがて気泡の表面が液体金属表面へと到達する(2)。すると気泡は崩壊し、液体金属は表面エネルギー

ギーを最小化しようし、付近の液体金属が移動する(3)。その液体金属の運動によるエネルギーが、気泡の下端と触れていた部分に集中し、そこから液滴の放出が発生する(4)。

Shiらのモデルをもとに、 H_2 プラズマ照射下のSBLEにおける液滴放出を考察する。SBLEの場合は、内部に何らかのガスが蓄積し、表面付近の一部が膨らむことで泡が形成していると考えられるため、(1)、(2)の場合と状況が異なるが、泡の破裂によって(3)の作用が誘発される可能性が考えられる。すなわち、泡の破裂によって、泡の持っていた表面エネルギーが解放され、それによって泡の下部からの液滴放出が発生していると考えられる。

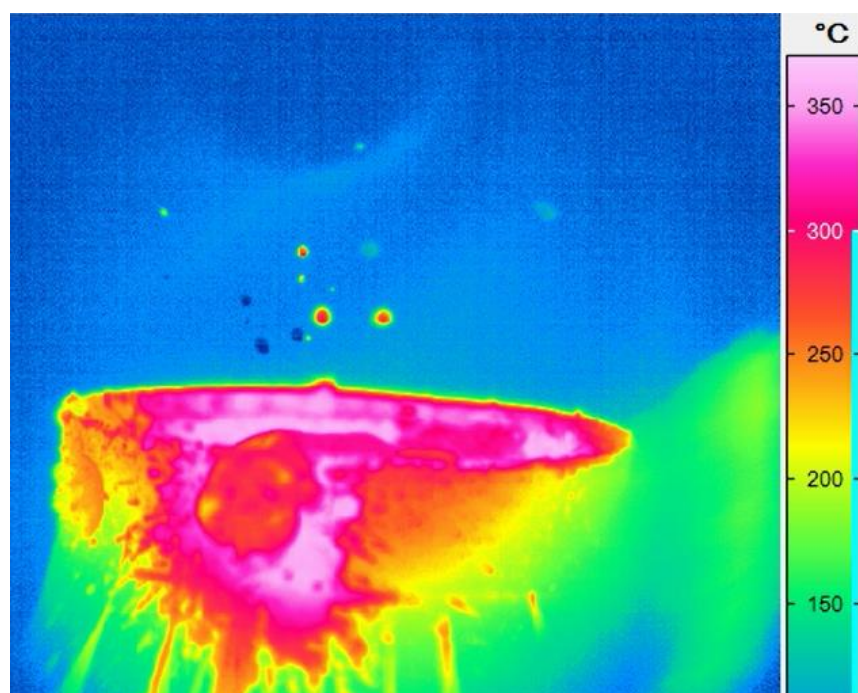


図 5.8 泡破裂直後の液滴放出

5.4.6 測定のまとめ

5.4.節における測定結果をまとめる。まず液化 SBLE に H₂ プラズマ照射を行ったところ, SBLE が激しく発泡する現象が観測された。さらに, 液化 SBLE へ直流負バイアス印加を行いつつプラズマ照射を行ったところ, 入射イオンエネルギーの増加に起因すると考えられる Li 原子発光の増大により, 試料がオレンジ色の発光を示すことが観測された。また, ICP 電力を変化させることで形成される泡の体積増加, ならびに発泡頻度の増加が見られた。加えて高速度カメラによって発泡を観察したところ, 泡破裂直後に SBLE から液滴が放出されることが明らかとなった。

次節において, この発泡現象の定量的な測定について述べていく。

5.5 H₂プラズマ照射時の H₂分圧時間変化測定

前節における測定の結果、液化 SBLE へ H₂ プラズマ照射を行った際、発泡現象が発生すること、プラズマからのイオン粒子フラックスの増加により、形成される泡の体積、発泡頻度が増加することなどが示された。本節では、QMA を用いた H₂ プラズマ照射中の H₂ 分圧測定による、発泡現象の定量的観測について述べる。

5.5.1 測定方法

装置セットアップは、2.4.1.節にて示した ver. 2 セットアップを用いた。これにより、QMA による測定と同時に、発泡の挙動を観察することが可能である。SBLE へのプラズマ照射手順及びプラズマ照射条件は 5.4.1.節で述べたものと同じである。ただし、5.5.節での測定においては、バイアス電圧の印加は行わずにプラズマ照射を行う。

5.5.2 泡破裂時の H₂分圧変化測定

まず、H₂ プラズマ照射中の中性粒子の組成を調査するため、QMA を用いたマススペクトル測定を行った。図 5.9 に測定したマススペクトルを示す。縦軸は QMA 内のイオン化室で、中性粒子をイオン化させることで検出したイオン電流値である。チャンバー内への導入ガスである H₂ の信号が最も強く見られている。そのほかにも H₂O, N₂ の信号などが検出されているが、これは QMA セクション内の残ガスに由来するものであると考えられる。

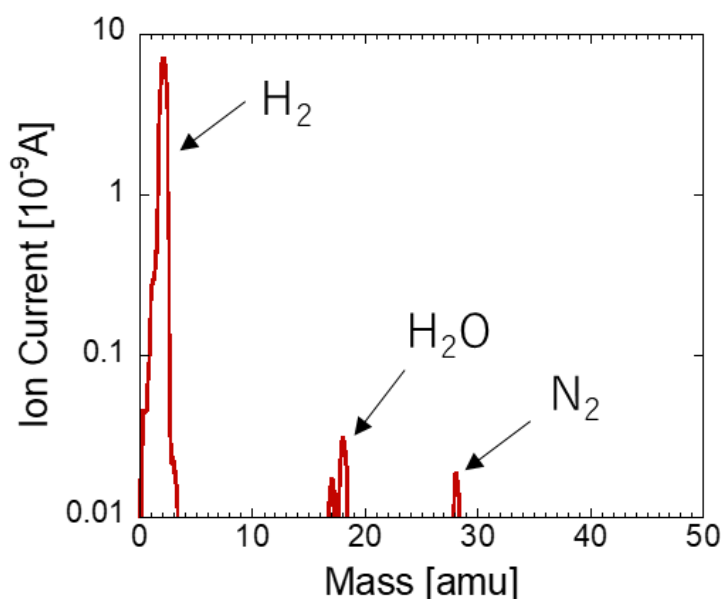


図 5.9 H₂ プラズマ照射中のマススペクトル

続いて、QMA によって H₂ 信号の時間変化を観察しつつ、高速度カメラによる発泡の撮影を同時に行った。その結果、泡の破裂直後に H₂ の信号がインパルス的に増加し、その後減少し、定常値へ戻るといった現象が多く観測された。図 5.10 に泡破裂前後の H₂ 信号の時間変化を示す。H₂ 信号の値はチャンバー内の H₂ 分圧に対応しており、その増加はチャンバー内の H₂ 分圧の増加を示している。図中では、高速度カメラ映像で見られた泡の破裂タイミングも併せて示している。インパルス的な増加後の減少については、減少の時定数がチャンバーの排気時定数と一致したことから、チャンバーからの排気によるものであると考えられる。H₂ 信号がこのような変化を示す一方、H₂O や N₂ の信号からは、このような変化は一切見られなかった。以上より、泡の内部には H₂ ガスが蓄積されており、泡の破裂によってそれが放出されることにより、上述の H₂ 信号の変化が起きていると考えられる。この泡内に蓄積している H₂ は、プラズマ照射により試料内へ侵入したものであると考えられる。

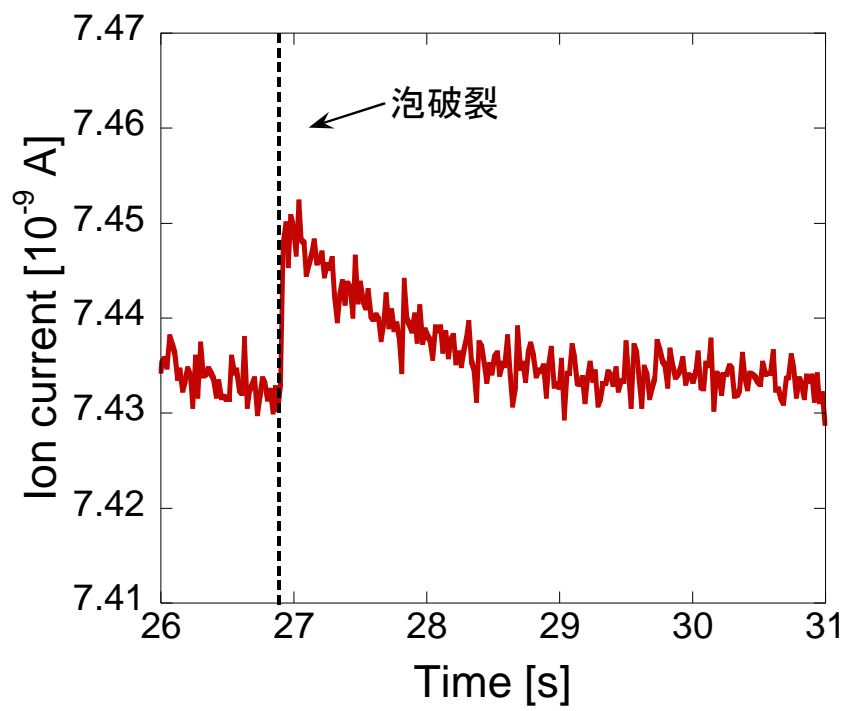


図 5.10 泡破裂前後の H_2 信号時間変化

5.5.3 泡一つあたりの泡破裂による水素放出量の算出

続いて、イオン粒子フラックス $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ を変化させた際の、泡一つ一つの泡破裂による H_2 分圧変化挙動の変化を調べた。そして、それぞれの $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ ごとに最大の分圧変化を示した泡を選び、それらによる分圧変化を比較した。図 5.11 に $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ ごとの泡破裂による H_2 分圧変化の比較を示す。縦軸は、 H_2 分圧定常値からの、泡破裂による変化分を示している。 H_2 分圧はチャンバー圧力と、 H_2 信号の値を対応させることで算出した。結果から、 $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ の増加によって、より大きな H_2 分圧変化が起こっていることが確認できる。すなわち、高 $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ ほど、泡破裂による水素放出量が増加することが考えられる。ただし、図 5.11 に示しているのは $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ ごとの最大の H_2 分圧変化の比較であるため、より詳細に泡破裂による水素放出量を評価するためには、それぞれの発泡による分圧変化を平均し、泡一つの破裂による H_2 分圧変化の平均値で評価する必要がある。

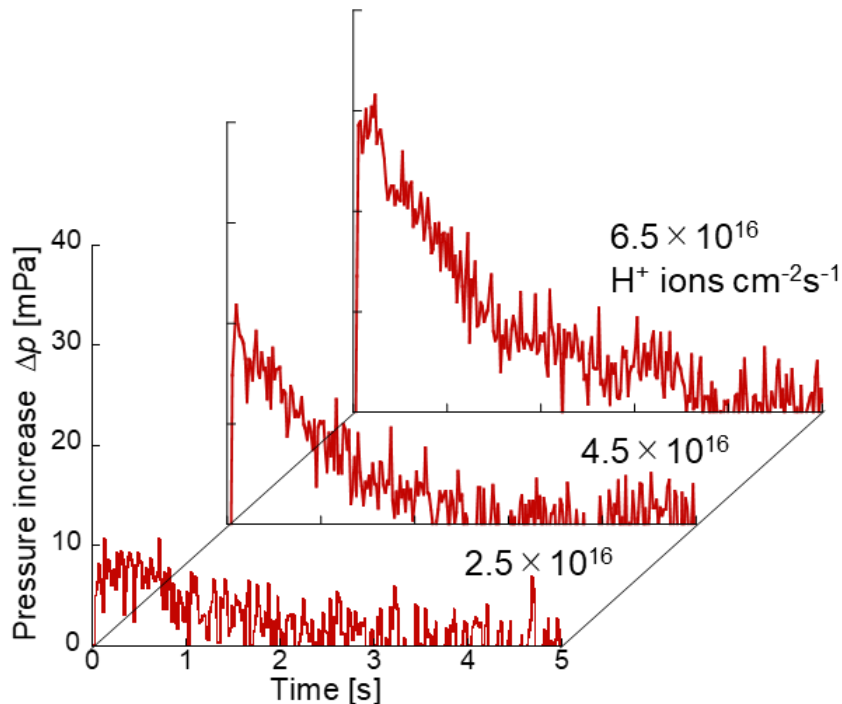


図 5.11 $\Gamma_{\text{H}_{\text{ION}}}$ ごとの最大 H_2 分圧変化の比較

そこで、 H_2 分圧変化から放出される H_2 分子数を算出し、その Γ_{H_2ION} ごとの平均値を調べることにした。まず、 H_2 分圧変化から、 H_2 放出量を計算する方法について説明する。単位体積当たりの H_2 分子数と H_2 分圧変化の関係は、理想気体の状態方程式から、以下のように書ける。

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta p(t)}{k_B T_{H_2}} \quad (5.1)$$

ここで、 $\Delta n(t)$ は H_2 分子の増加分、 $\Delta p(t)$ は H_2 分圧の変化分、 T_{H_2} は水素分子のガス温度である。また、 $\Delta n(t)$ は、 H_2 分子の流量 $\Delta Q(t)$ と、次のような関係にある。

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} V = \Delta Q(t) - \Delta n(t) \frac{V}{\tau} \quad (5.2)$$

ここで、 V はチャンバーの体積、 τ はチャンバーの排気時定数である。今、泡破裂により、 H_2 分子が瞬間的に放出される場合を考える。すると $\Delta Q(t)$ は、ディラックのデルタ関数 $\delta(t)$ を用いて以下のように書ける。

$$\Delta Q(t) = N\delta(t - t_1) \quad (5.3)$$

ここで N は放出された H_2 分子数、 t_1 は泡破裂の時刻である。これを(5.2)式へ代入することで、以下を得る。

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} V = N\delta(t - t_1) - \Delta n(t) \frac{V}{\tau} \quad (5.4)$$

いま、 t_1 で発生した泡破裂による H_2 分圧変化が t_2 まで見られたとする。この時、(5.4)式を右辺第一項について解き、 t_1 から t_2 まで時間積分すると、

$$\int_{t_1}^{t_2} N\delta(t - t_1) dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d\Delta n(t)}{dt} V + \frac{\Delta n(t)}{\tau} V \right) dt, \quad (5.5)$$

となる。ここで、デルタ関数の積分は1となる。また、右辺の時間微分項の

積分は、今回のような定常値から増加し再び定常値へ戻るような時間変化を考える際は 0 となるため、(5.5)式は以下のようなになる。

$$N = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\Delta n(t)}{\tau} V dt \quad (5.6)$$

すなわち、QMA で得られる H₂ 分圧の時間変化から $\Delta n(t)$ を算出し、(5.6)式に代入して時間積分することで、放出された H₂ 分子数を求めることが可能である。

上記の計算を、観測された泡破裂による H₂ 分圧変化に対して行い、各 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ ごとの H₂ 分子放出量の平均値を算出した。その結果を図 5.12 へ示す。 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加により、泡一つ当たりの平均水素放出量が比例増加している。これは、 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加により、泡体積が増加していることが原因であると考えられる。図 5.13 に、高速度カメラ映像から算出した、泡の破裂時体積の $\Gamma_{\text{H_ION}}$ 依存性を示す。 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加によって、破裂時泡体積の増加、および体積分布の広がり確認できる。すなわち、 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加によって、より体積の大きな泡が形成されるようになり、それに伴いより多くの H₂ ガスが泡内へ蓄積することから、図 5.12 でみられたような泡破裂時の水素放出量の増加が起こっていると考えられる。

また、図 5.12 で示す泡一つあたりの平均水素放出量と図 5.13 の泡破裂時の平均体積を用いて、泡破裂直前の泡内圧を理想気体の状態方程式より、泡内水素の温度をサンプルと同温度として計算した。その結果、泡内圧は $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の変化に対してほぼ一定となり、その圧力は $\sim 300 \text{ Pa} \pm 20\%$ であった。プラズマ照射時のチャンバー圧力が 9.3 Pa であることを考慮すると、算出した内圧は外部の圧力より十分高く、泡破裂が発生しうる圧力であり、妥当であると考えられる。

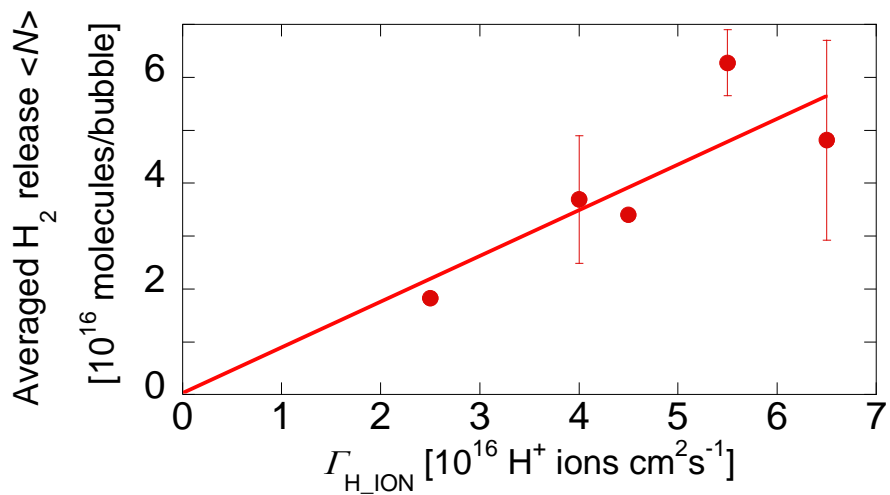


図 5.12 泡一つあたりの平均水素放出量

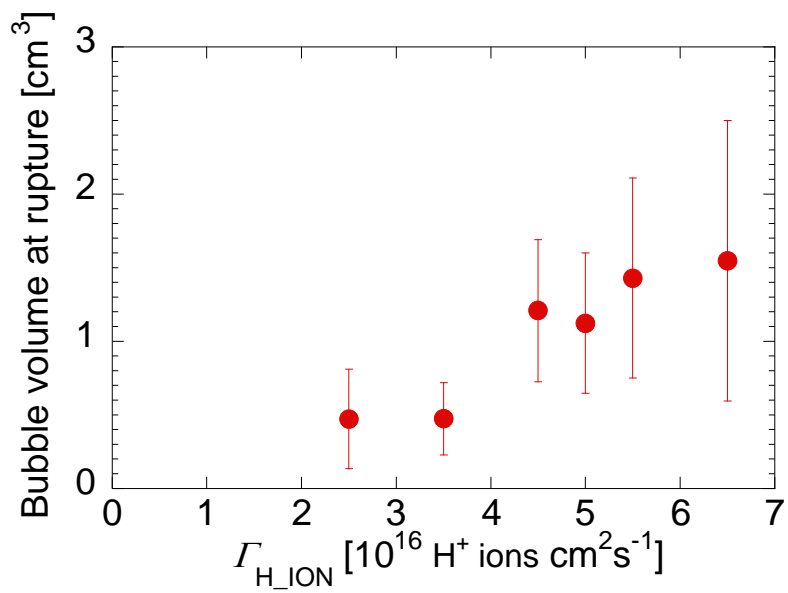


図 5.13 泡の破裂時体積の Γ_{H_ION} 依存性

5.5.4 時間平均水素放出量の算出

さらに、前節の(5.6)式における積分範囲を拡大することで、時間平均的な水素放出量を算出する。ある測定時間幅 T で放出される H_2 分子数は以下のよう求めることができる。

$$N = \int_0^T \frac{\Delta n(t)}{\tau} V dt \quad (5.7)$$

今回は、 $\Gamma_{H_{10N}}$ を変化させながら QMA により H_2 分圧時間変化を 1 min 測定し、そこから、時間平均的な H_2 放出量を算出することとした。

図 5.14 に各 $\Gamma_{H_{10N}}$ ごとの H_2 分圧時間変化を示す。結果から、 $\Gamma_{H_{10N}}$ の増加によって、泡の出現率が増加していることが見受けられ、時間平均的な H_2 放出量が増加していくことが考えられた。そこで、(5.7)式を用いて実際に時間平均 H_2 放出量 $\langle D \rangle$ を算出し、その $\Gamma_{H_{10N}}$ 依存性を調べた。図 5.15 にその結果を示す。縦軸は $\langle D \rangle$ を molecules/s の単位で表示したものである。 $\Gamma_{H_{10N}}$ の増加に従って、非線形的に $\langle D \rangle$ が増加していることが示された。これは、5.5.3. 節で述べた $\Gamma_{H_{10N}}$ 増加による泡破裂一回で放出される H_2 の増加に加えて、泡の出現率が増加したことに起因していると考えられる。

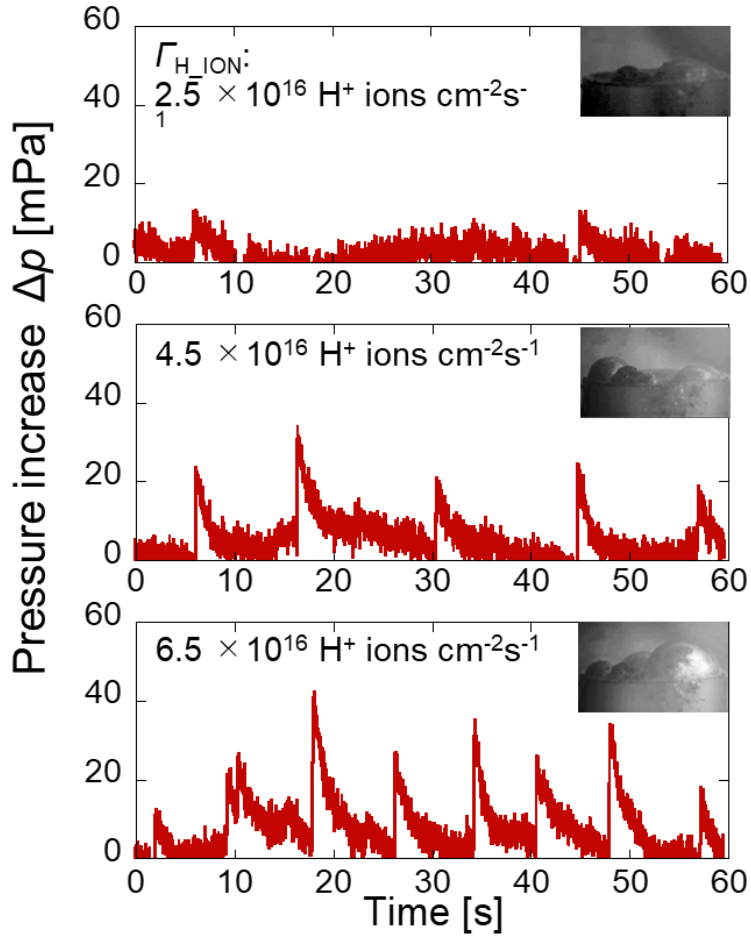


図 5.14 Γ_{H_ION} ごとの H_2 分圧時間変化

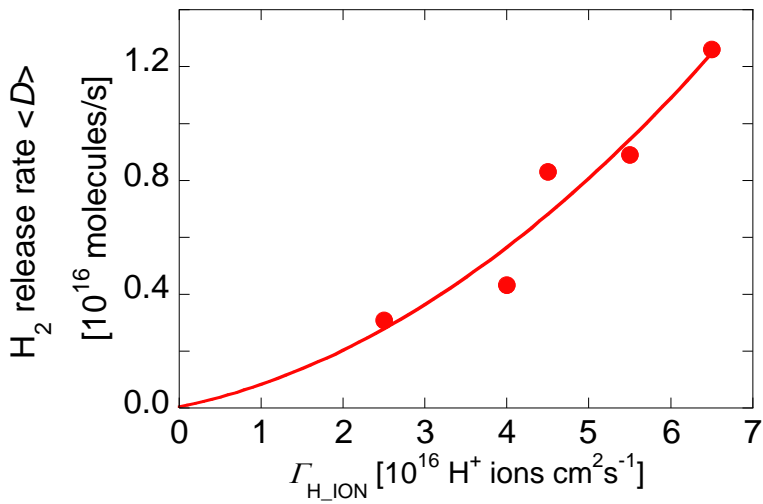


図 5.15 時間平均 H_2 放出量 Γ_{H_ION} 依存性

ここで、泡出現率の増加を、泡破裂時の泡表面積の $\Gamma_{\text{H_ION}}$ 依存性から考察する。破裂時の表面積は 5.5.3 節と同様に高速度カメラ映像から算出した。図 5.16 に結果を示す。縦軸は破裂時の泡表面積の平均値 $\langle S \rangle$ を示している。結果から、 $\langle S \rangle$ は 5 cm^2 まで線形増加し、そこで飽和している。図 5.13 で示した破裂直前の平均泡体積においても、 $\langle S \rangle$ の飽和が見られた $4 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ より高い $\Gamma_{\text{H_ION}}$ で増加率が減少していく傾向が見られた。これらを考慮すると、泡が存在できる最大の体積、表面積が存在すると考えられる。この値は基本的に泡内に蓄積する H_2 の内圧と、外部の圧力および泡殻の強度との関係から決定されると考えられる。ただし、本実験では表面積が飽和する $4 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ より高い $\Gamma_{\text{H_ION}}$ で形成される泡はほぼサンプルホルダと同等の直径を持つことから、泡形状がサンプルホルダの形状に影響を受けている可能性がある。そのため、サンプルホルダの大きさによって上記の泡の最大の大きさが規定されている可能性も考えられる。ここで、シースと泡の大小関係を考える。上述のように、本実験で見られる泡は直径、高さともに数 cm 程度の大きさとなり、サンプルホルダと同程度の大きさとなる。一方で、サンプルホルダおよび泡とプラズマの間に形成されるシースの厚さは、 0.05 mm 程度となるため、泡の直径や高さのスケールと比較して非常に短い。このとき、シースは泡表面形状に沿って形成され、水素イオンは泡表面に対して垂直に入射する。すなわち、泡の大きさがシース形状に影響を与える。このような状態の下では、泡表面積が増加すると、泡がプラズマに接する面積が増大することにより、単位時間当たりの H_2 分子蓄積量の増加が起こると考えられる。すると、泡はより早い時間で破裂するようになり、時間当たりの泡出現数も増加していくと考えられる。これにより、泡出現率の増加が起こり、さらに 5.5.3 節で述べた体積増加による泡破裂時の H_2 放出量の増加と

合わせ、図 5.15 で見られた $\langle D \rangle$ の非線形的な増加が起こったと考えられる。

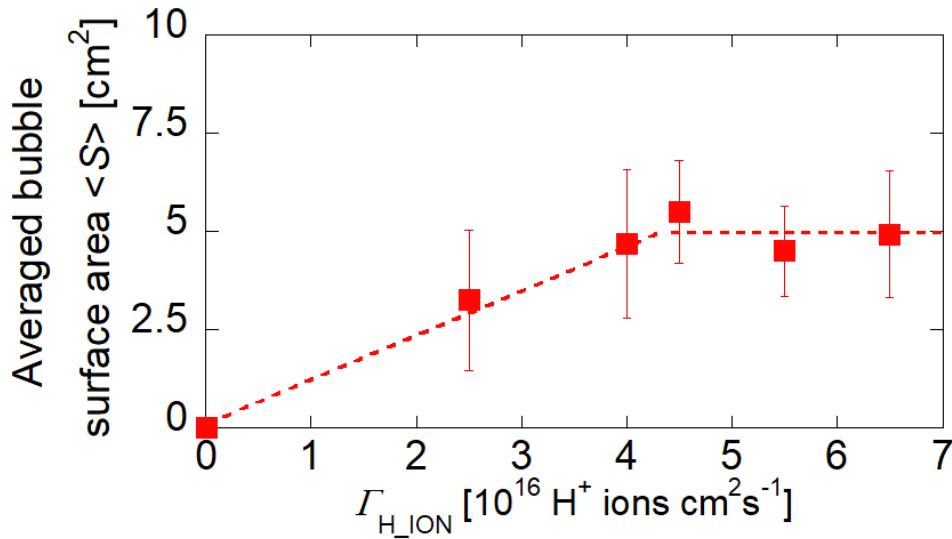


図 5.16 泡破裂時表面積の $\Gamma_{\text{H_ION}}$ 依存性

さらに、 $\langle D \rangle$ を $\langle S \rangle$ で割ることで、表面積増加によるファクターを $\langle D \rangle$ から取り除き、時間平均的な H_2 の泡内への蓄積フラックス $\langle \Gamma \rangle$ を算出した。図 5.17 にその結果を示す。 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加に伴った $\langle \Gamma \rangle$ の線形的増加が見られる。これは、 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の増加により、単位面積当たりの H_2 蓄積スピードが増加することを意味している。このグラフの傾きを調べると、 ~ 0.2 となった。すなわち、 $\Gamma_{\text{H_ION}}$ のうち約 40 %が H_2 の形で泡内へ蓄積されていると考えられる。ただし、第 4 章でも述べたように、非熱平衡水素プラズマではイオンフラックスの他に原子フラックスもまた飛来している。よって上記で算出した $\Gamma_{\text{H_ION}}$ の内、 H_2 としての泡内蓄積する比率は、イオンとともに最大数 eV 程度のエネルギーを持つ中性水素原子が飛来している環境下における数値である。ここで、原子フラックスによる寄与を評価するために、 $\langle \Gamma \rangle$ と $\langle S \rangle$ を用いて、泡一つに、破裂までに蓄積される H_2 分子数を求め、図 5.12 で示す泡一つ当たりの水素放出量 $\langle N \rangle$ と比較した。すると両者は最大誤差 15%程度で一致して

おり、これは $\langle N \rangle$ のエラーバーの範囲内であった。以上より、泡内に蓄積される水素はシースを介して飛来する水素イオンに由来すると考えられ、泡内に蓄積される水素に対しての水素原子の寄与は少ないと考えられる。

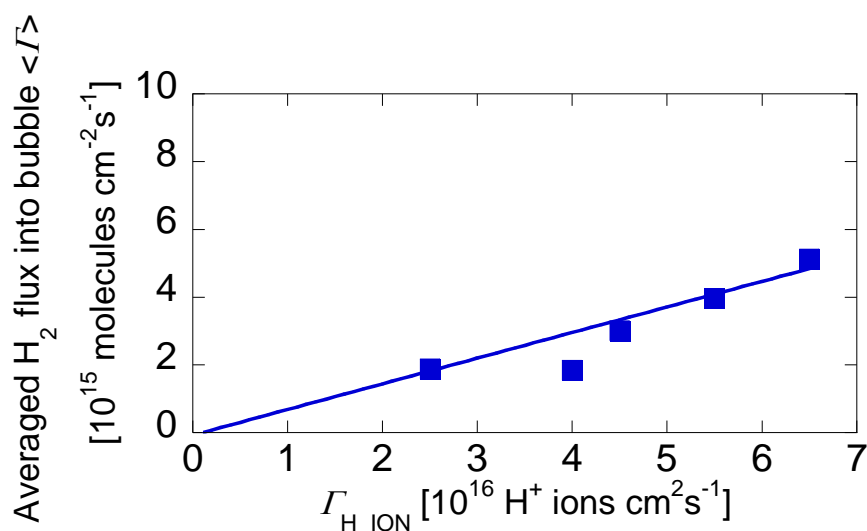


図 5.17 H₂の泡内蓄積フラックス Γ_{H_ION} 依存性

5.5.5 測定のとまとめ

5.5.節では、QMAによるH₂分圧の時間変化測定による、発泡現象の定量的な測定について述べた。その結果、泡内に蓄積されているガスがH₂であることが示された。また、泡破裂時に放出されるH₂の泡一つ当たりの放出量、および時間平均的なH₂放出量の Γ_{H_ION} 依存性を調べたところ、両者とも Γ_{H_ION} の増加によって増加していくことが明らかとなった。

次節では、泡殻を組成分析することにより発泡現象の原因についての考察を行っていく。

5.6 XPSによる泡組成分析

5.6.1 泡組成の測定方法

5.6.節では、XPSによる泡殻組成分析について述べる。泡殻の組成分析を行うためには、泡殻のサンプルを採取する必要がある。しかし、本測定においてみられている発泡現象はH₂プラズマ照射中のみに発生し、プラズマ照射終了後に泡はすべて消えてしまうため、泡のサンプルを採取することは困難である。

そこで、5.4.5.節にて述べた、液滴放出に注目した。放出される液滴は泡殻と同じ組成を持っていると考えられるため、この液滴を収集し、それに対してXPS測定を行うことで泡殻の組成を調べることにした。液滴の収集は、サンプルホルダ直上のチャンバー天板に厚さ0.3 mmのSUS板を収集基板として配置することで行った。ホルダと基板の距離は~8 cmである。そして表5.2に示す条件でプラズマ照射を行い、発泡による液滴を収集した。液滴収集後のSUS基板を図5.18に示す。基板上に、泡破裂によって放出された液滴が多数付着しているのが見受けられる。光学顕微鏡で測定したところ、液滴は大きいもので直径200~300 μm程度のものが確認された。

表 5.2 液滴収集実験プラズマ照射条件

ガス	H ₂
ガス流量	20 ccm
圧力	9.3 Pa (70 mTorr)
ICP 電力	600 W
印加 DC バイアス電圧	0 V
試料温度	350 °C
プラズマ照射時間	40 min

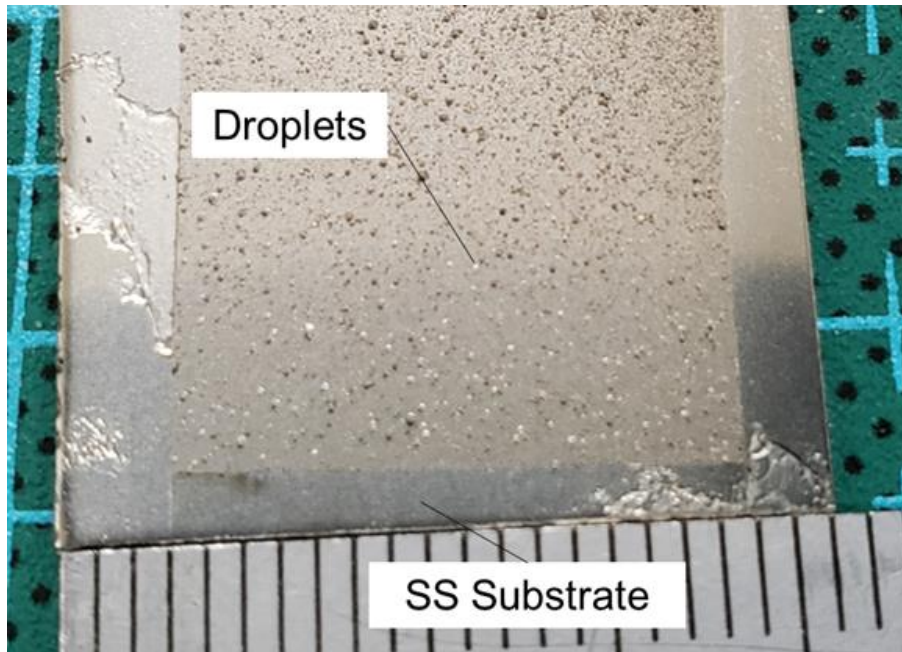


図 5.18 液滴収集後の SUS 基板

5.6.2 XPS 測定条件

収集した液滴を測定試料とし、XPS 測定を実施した。測定条件を表 5.3 に示す。今回は、X 線の照射スポット径を液滴直径と同程度である 200 μm とした。また、X 線照射前には、 Ar^+ イオンスパッタリングによって、表面酸化物の除去を行った。

表 5.3 XPS 測定条件

X 線源	Al $K\alpha$
X 線照射スポット径	200 μm
Ar^+ イオンエネルギー	0.5 keV
スパッタリング時間	8 s

5.6.3 測定結果

XPS 測定の結果, Sn, Bi, Li のスペクトルが観測された。Er については, 元の組成比が 2.2at% と少ないため, 検出されなかったと考えられる。図 5.19 にそれぞれのスペクトルを示す。各元素のスペクトルは Sn 3d, Bi 4f, Li 1s のものをそれぞれ示している。結果よりバルク中組成比が Er の次に低い Li のピーク強度が最も強く現れた。このことから, SBLE バルクと液滴の組成が大きく異なる可能性が示唆された。

そこで, 観測された XPS スペクトルの面積強度から組成比を計算し, SBLE バルクの値と比較することとした。まず, 図 5.19 の各スペクトルをエネルギーで積分し, 面積強度を算出し, 続いて各元素の面積強度を Atomic sensitivity factor によって補正し, 補正後の面積強度比から組成比を計算した。表 5.4 に Sn, Bi, Li の Atomic sensitivity factor を示す。これらの値は Wagner らによって報告された値[6]を用いた。

表 5.5 に, 液滴と SBLE バルクの組成比比較を示す。XPS スペクトルから算出した液滴の組成比は SBLE バルクと大きく異なり, 液滴がほとんど Li で構成されていることを示している。上述のように, 液滴の組成は発泡現象で見られる泡殻の組成と同じであると考えられることから, H₂ プラズマ照射時に形成される泡殻は, ほとんど Li で構成されていると考えられる。ただし, Li は Sn や Bi と比較して酸素との反応性が高く, 大気中の酸素に曝されることで不均化が発生し, Li が表面に濃縮した可能性も考えられる。また, SBLE 試料から蒸発した Li が SUS 基板へ付着している可能性もある。そのため, これらの XPS 測定への寄与の調査が必要であると考えられる。

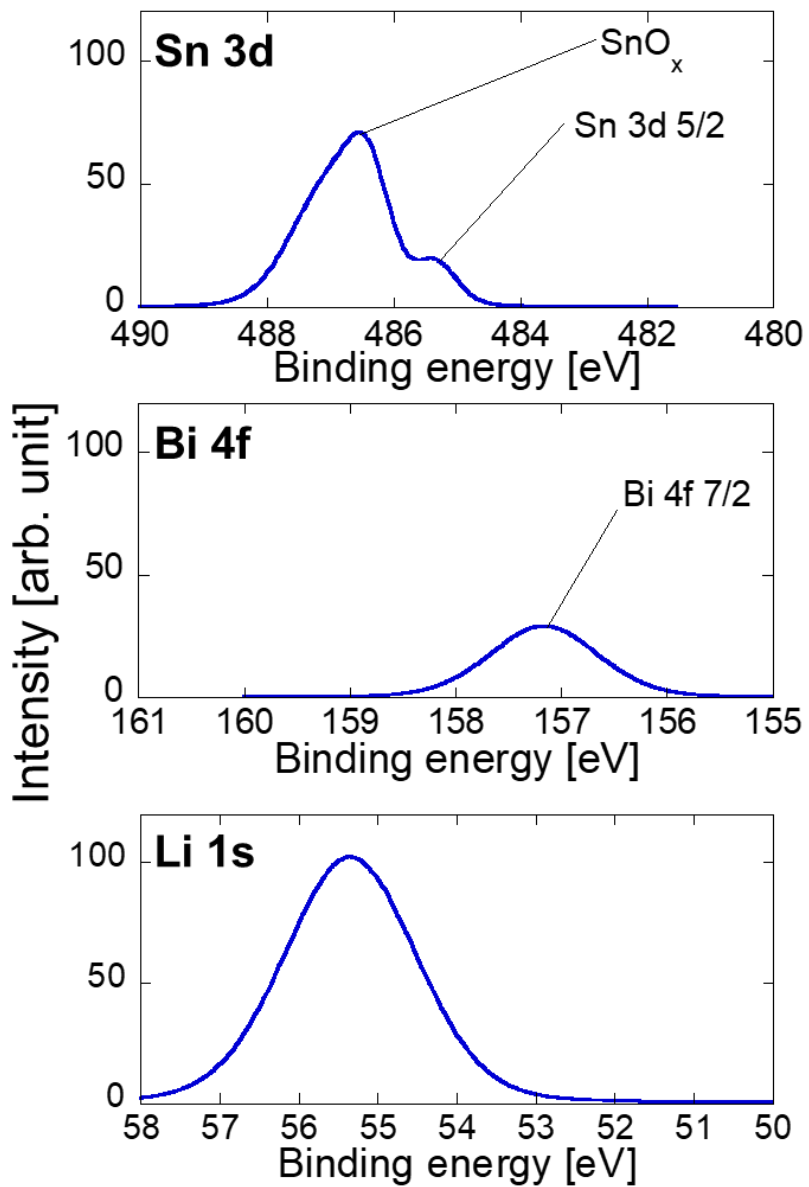


図 5.19 XPS 測定結果

表 5.4 各元素の Atomic sensitivity factor[6]

Sn 3d 5/2	4.095
Bi 4f 7/2	7.632
Li 1s	0.025

表 5.5 液滴とバルクの組成比比較

元素	液滴 [at%]	SBLE バルク [at%]
Sn	0.3	42.1
Bi	0.06	30.8
Li	99.6	24.9
Er	—	2.2

5.7 発泡現象についての考察

5.7.1 泡発生機構の考察

以上の結果を元に、SBLE の発泡機構について考察する。発泡機構の模式図を図 5.20 に示す。XPS の結果より泡殻の組成がほとんど Li で構成されることが示唆されている。ここから、液化 SBLE 表面に Li が豊富に存在している状態を仮定する。この要因としては、Li の水素との高反応性に起因した H₂ ガス曝露による不均化の発生や、液化 SBLE では Li として分離して存在する方が安定である可能性が考えられる。ここへ水素プラズマ照射を行うと、SBLE 内に水素が取り込まれる。液体 Li へ水素プラズマ照射を行った場合、水素化リチウム(LiH)が生成することが知られている。今回は表面がほぼ Li で構成されると考えると、純 Li の場合と同様に LiH の生成が起こると考察した。ただし、LiH の融点は 692 °C であるため、本実験における条件下では固体として析出する。仮に LiH の厚い層が表面に形成されている場合、泡のような伸縮性のある構造の発生は困難である。そのため、LiH の形成が発生する場合、それは表面のごく近傍に限定されると予想される。そして表面で水素化リチウム(LiH)の生成が起こる一方で、表面より深い位置で水素が SBLE 中で H₂ ガスの形で蓄積される。蓄積された水素は、LiH がバリアの役

割を果たし、プラズマ気相中へ戻ることができず、SBLE内に蓄積され続ける。それにより泡が成長していき、やがて破裂に至るという機構が候補の一つとして考えられる。すなわち、SBLEの構成元素の内、Liが発泡現象に大きく寄与している元素であると考えられる。

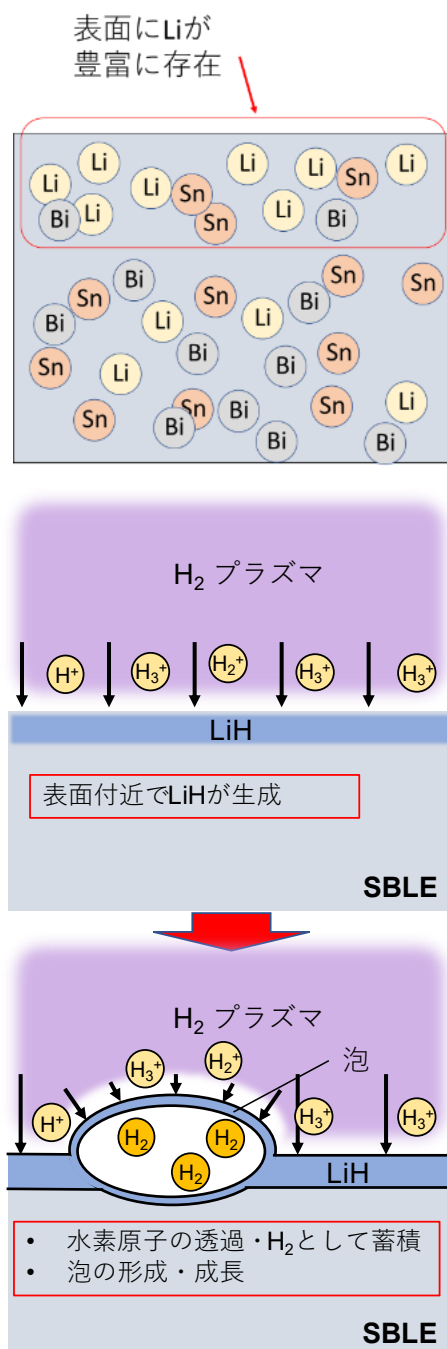


図 5.20 発泡機構模式図

5.7.2 Li 組成が及ぼす影響および SBLE 以外で発泡が起こる可能性

XPS 測定の結果から、Li が発泡現象に大きく寄与していることが示唆された。すなわち、SBLE 中の Li 組成比が変化した場合、発泡挙動が変化することが考えられる。実際、液体 Sn-Bi へ H₂ プラズマ照射を行った際、発泡現象は観測されなかった。そのため、発泡現象が発生しない Li 組成領域が存在する可能性も十分考えられる。しかし、本測定においては Li 組成比を変化させた実験は行っていないため、こちらは今後の課題である。

続いて、SBLE 以外での発泡現象の可能性について検討する。同じ Sn 系合金である、液体 Sn、液体 Sn-Li へ H₂ プラズマ照射した際、SBLE と同様の発泡が発生するという報告例はない。無論 3 章、4 章で述べた測定中にもこのような現象は観測されていない。さらに SBLE の構成元素の内、Er は組成として非常に少ないことから、今回見られた発泡現象は水素プラズマ照射下の液化 Sn-Bi-Li 合金において発生する現象であると考えられる。ただし、Sn 系合金だけに限らず、3 元以上の合金液体金属へのプラズマ照射に関する報告例はほとんどないことから、これが Sn-Bi-Li 合金特有の現象であるか、その他の液体金属にも起こりうる現象であるのかは不明である。

ただし、SBLE での発泡においては、泡殻ならびに液化 SBLE 表面近傍において支配的に存在する Li が大きな寄与をする可能性があることは前節で考察した。この場合、少なくとも液化 SBLE においては、H₂ ガス曝露による不均化などに起因して、表面付近に Li が豊富に存在する状況が発生する可能性が考えられる。そこから類推するに、Li が他の構成元素とネットワークを作りにくい合金系、すなわち、表面付近に Li が豊富に存在するような状態が発生する液体金属においては、発泡現象が発生する可能性が考えられる。

なお本実験では H₂ プラズマ照射のみを行ったため、H₂ プラズマ以外を照射した場合に発泡が発生する可能性は不明である。ただし、本測定においては非酸化表面の表出のために H₂ ガス環境下での液化 SBLE の攪拌を行っている。仮にこの時 LiH が生成されている場合、その後に照射するプラズマを Ar プラズマや He プラズマに変えても、発泡が起こる可能性は十分考えられる。

5.7.3 核融合炉における応用性の検討

5.5.節で述べたように、プラズマからのイオン粒子フラックスの増加によって、発泡の出現率の増加、および泡破裂による H₂ 放出量の増加が見られた。非熱平衡水素プラズマは、一般にイオンフラックスと、それより数桁程度多い原子フラックスが試料へ飛来する。すなわち、イオンだけでなく中性水素原子も発泡に寄与している可能性も考えられる。実際に SBLE を核融合炉内で、第一壁表面を流下するブランケット流体として使用することを考えた場合、本測定における装置よりも高いイオン粒子フラックス、もしくは原子フラックスに曝された場合、より激しい発泡が観測される可能性が考えられる。その際は、5.4.5.節で述べた液滴放出もそれに伴って増大するため、周辺の真空容器を液化 SBLE で汚染してしまうことが懸念される。加えて、泡破裂に伴う水素放出が頻繁に発生することは、核融合プラズマへ悪影響を与える可能性もある。従って、SBLE の使用を考えた場合、発泡現象への対策は必要不可欠であると考えられる。

ただし、今回の SBLE は、液相出現温度を最低化できる組成を用いているため、核融合炉でのトリチウム増殖などを考慮した場合、より最適な組成が存在する可能性がある。また前節で述べたように、Li の組成によっては発泡

が起こらなくなる可能性もあり、発泡を起こさずに、核融合炉で使用できることも十分考えられる。すなわち、SBLE の核融合炉への応用を考えた場合、SBLE と H₂ プラズマ相互作用の更なる理解が非常に重要である。

5.8 本章のまとめ

本章では、液化 SBLE への H₂ プラズマ照射実験について述べた。その結果、H₂ プラズマ照射下の液化 SBLE の発泡現象が観測された。さらに詳細に測定を行ったところ、イオン粒子フラックスの増加に伴い、発泡が激しくなること、泡破裂によって放出される水素量の時間平均値が非線形的に増加することなどが示された。さらに泡破裂の際に飛散する液滴を収集し、XPS による組成分析を行った結果、液滴および、液滴と同じ組成を持つと考えられる泡殻がほぼ Li によって構成されていることが示唆された。

SBLE の利用が想定されている、第一壁表面を流れるブランケット流体へプラズマからどのような粒子が飛来するかについては、未だ議論の余地がある。しかし、SBLE が本装置の場合と同様に発泡を起こした場合、核融合炉内が飛散した液滴で汚染されること、泡破裂とそれに伴う水素放出が核融合プラズマへ影響を与える可能性を考慮すると、今回測定された発泡現象への対策は不可欠である。さらに、Li 組成比を変化させた場合の発泡の変化、ならびにより核融合炉の条件に近い大型装置でのプラズマ照射実験など、SBLE の発泡現象に対する更なる理解が SBLE を核融合炉へ応用する上で重要であると考えられる。

参考文献

- [1] J. Miyazawa, T. Goto, Y. Hamaji, and M.I. Kobayashi, Nucl. Fusion, **61**, 126062 (2021).
- [2] K. Sasaki and H. Koyama, Appl. Phys. Express, **11**, 036201 (2018).
- [3] W. Ou, R. S. Al, J. W. M. Vernimmen, S. Brons, P. Rindt and T. W. Morgan, Nucl Fusion, **60**, 026008 (2020).
- [4] W. Ou, F. Brochard and T. W. Morgan, Nucl Fusion, **61**, 066030 (2020).
- [5] Y. Shi, G. Miloshevsky and A. Hassanein, Fusion Eng. Des., **86**, 155 (2011).
- [6] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond and L. H. Gale, Surf. Interface Anal., **3**, 211 (1981).

第6章

総括

6.1 本論文のまとめ

本論文では，Sn および SBLE への非熱平衡水素プラズマ照射を実施し，その結果から，核融合炉機器への応用性の検討を行った。以下に，本論文の内容をまとめる。

第 1 章では，まず近年の世界的なエネルギー需要や環境対策への動向から，化石燃料を用いた発電手段の代替として核融合炉を用いた核融合発電が有望であることについて述べた。続いて，商用発電用核融合炉の実現において最も重要な機器であるダイバータ，ブランケットについて触れ，それらへの工学的要求，現状の課題について述べた。そしてそれらを解決することが期待される，Sn 系液体金属を用いた液体金属ダイバータ，カートリッジ式液体金属ブランケットのコンセプトについて解説した。そして，液体金属ダイバータの候補材料として Sn を，カートリッジ式液体金属ブランケットで用いられるブランケット流体の候補材料として Sn-Bi-Li-Er 合金(SBLE)を挙げ，それらと水素同位体プラズマ相互作用に関する先行研究および課題について述べた。そして，非熱平衡水素プラズマ照射を行った際の Sn および SBLE の挙動を，実験室レベルのプラズマ装置を用いて調査することを目的とすることを述べた。

第 2 章では，第 3 章から第 5 章にて用いた真空装置，測定機器および測定手法について解説した。

第 3 章では，固体 Sn，および液体 Sn へ DC グロー放電によって生成した H₂ プラズマ照射を行った際の，Sn の水素吸蔵量測定について述べた。水素

吸蔵量測定には昇温脱離法(TDS)を採用し、TDS 測定の際に必要となる、装置 TDS 部の実効排気速度、実験装置で生成されるプラズマのイオン組成などを求めた。そして、まず H₂ プラズマ照射を固体 Sn 試料に対して行い、水素吸蔵量を測定した。プラズマ照射時間を変化させることで水素イオンフルエンスを変化させつつ固体 Sn の水素吸蔵量を測定したところ、水素吸蔵量の線形的な増加が見られた。この結果から Sn の水素吸蔵比を求めたところ、10⁻³ という値が得られた。これを固体ダイバータ材料である W, CFC などと比較したところ、同様のプラズマ照射条件において、W, CFC よりも固体 Sn は低水素吸蔵性を示すことが示された。続いて、液体 Sn へ H₂ プラズマ照射を行い、同様に TDS 測定を行ったところ、吸蔵水素の存在を示す信号は検出されず、定量的な水素吸蔵比は算出できなかったものの、液体 Sn が固体 Sn よりさらに低い水素残留性を持つことを示唆する結果が得られた。

第 4 章においては、H₂ プラズマ照射時の Sn のスパッタリング挙動の測定について述べた。スパッタリングの測定には原子吸光分光法(AAS)を用いることとした。今回用いるプラズマ装置では、AAS によって観測される Sn 原子の光吸収による測定光透過率の変化は 0.03 程度と小さいことが予測されたため、透過率変化を精度よく測定できるよう、光強度の積算、繰り返し測定を行える測定系を構築した。AAS 測定においては、Sn 試料への印加バイアス電圧を変化させた際の透過率変化から、スパッタされる Sn 原子密度を算出した。そして、Sn 原子密度の ICP 電力依存性を測定したところ、ICP 電力の増加に対応した線形増加が確認された。そこで、試料からのスパッタリングで放出される Sn 原子のフラックスを計算し、イオン粒子フラックスと比較することでスパッタ収率を算出したところ、~0.01 atoms/ion という値が得られた。加えて、試料温度の増加により、スパッタ収率が增大するという

傾向も観測された。このスパッタ収率を、先行研究によって示された水素イオンビーム照射による Sn スパッタ収率から本実験と同様の実験条件に外挿した推定値と比較したところ、およそ 20%程度スパッタ収率が増加していることが示唆された。加えて、液体金属ダイバータの候補材料である液体 Li、液体 Sn-Li の水素イオンビームによるスパッタ収率との比較から、Sn がこれらと比較してスパッタリングされにくい材料であることが示された。

第 5 章においては、SBLE への H₂ プラズマ照射実験と、その際に見られる発泡現象について述べた。SBLE を真空中で液化させ、H₂ ガス環境下での拡張を行った後に H₂ プラズマ照射を行ったところ、SBLE の発泡現象が観測された。さらに、直流負バイアス印加によって Li 原子に由来したオレンジ色の発光が見られることも発見され、また、高速度赤外線カメラによる測定の結果、泡の破裂によって液滴放出が発生することが示された。その後装置セットアップを変更し、QMA による発泡現象の定量的な測定を試みた。まず、QMA により発泡中の H₂ 分圧変化を測定したところ、泡内部に H₂ ガスが蓄積されていることが明らかとなった。続いて、SBLE へのイオン粒子フラックスを変化させつつ高速度カメラと QMA による同時測定を行ったところ、イオン粒子フラックスの増加によって泡破裂あたりの H₂ 放出量および時間平均的な H₂ 放出量が増加することが示された。さらに、泡殻の組成を調査するために、前述の液滴放出によって飛散する液滴を収集し、X 線光電子分光法による組成分析を行った。その結果、泡殻がほぼ Li で構成されていることを示唆するデータが得られた。そして、上記の測定から得られた結果より、SBLE における泡発生機構の考察、Li 組成が発泡現象に及ぼす影響などについて議論した。さらに、核融合炉での使用を想定した場合、発泡現象への対策が不可欠であることについても言及した。

6.2 今後の展望

本研究において、Sn は非熱平衡水素プラズマ照射時においても低水素吸蔵性、低スパッタリング性を示すことが明らかとなった。さらに、液化 SBLE が非熱平衡水素プラズマ照射を受けることで発泡するという新しい現象も発見された。これらの成果に基づき、Sn, SBLE の核融合炉機器への応用という観点から展望を述べる。

Sn については、本研究における測定の結果から、液体金属ダイバータの材料として非常に有用であることが示唆されたと考えられる。ただし、本研究では Sn の水素同位体プラズマによる水素吸蔵、スパッタリングについて一端を明らかにした一方、残された課題も存在する。その一つが、同位体効果の検証である。特にスパッタリングにおいては、飛来する粒子の質量などによってスパッタ収率が変化するため、本研究で得られた水素プラズマによるスパッタ収率よりも、重水素プラズマ照射を行った際の収率はさらに増加する可能性がある。さらに、同様の効果がトリチウムプラズマにおいても考えられる。こちらの評価には、放射能という大きな課題があるが、核融合炉への応用を考えた時、トリチウム実験は避けて通れないものである。以上のように、今後の Sn と水素同位体プラズマの相互作用研究においては、重水素、トリチウムなどによる同位体効果の検証が重要な要素のひとつとなることが考えられる。

また SBLE については、 H_2 プラズマ照射下の液化 SBLE の発泡現象という、新しい現象の発見がなされた一方、この現象は核融合炉において、真空容器の汚染、プラズマの擾乱など、ネガティブファクターとなることが懸念される。ただし、SBLE の発泡に関しては、Li 組成比依存性、試料温度依存性など、本研究で明らかになっていない性質も未だ残されている。また、実

際には、核融合炉第一壁表面を流下している状態で核融合プラズマと接するため、対流などによっても発泡挙動は変化する可能性が考えられる。つまり、発泡現象を起こすことなく核融合炉内で使用できる可能性もあるということである。SBLEの核融合炉への応用を考える上では、より詳細な水素同位体プラズマとの相互作用、および発泡現象の調査が重要である。本研究においては、測定結果に基づき、液化SBLE表面にLiが濃縮することで発泡が誘発されると考察しているが、その発生機構にはまだ議論の余地が残されている。加えてこれらに寄与する可能性がある、Liの水素ガスあるいは大気曝露による不均化反応発生の可能性については、未だ未解明である。これらの解明が、SBLEの発泡現象を理解する上で重要であると考えられる。

一方で学術的な面からこの発泡現象を考えると、プラズマ生成に用いるガスが変わっても発泡現象は発生するのか、他の合金系においても発生するのかといった、未解明の課題が山積している。さらに大域的に見ると、3元合金、4元合金液体金属とプラズマの相互作用は、ほとんど未知の分野と言える領域であり、発泡現象の他にも新しい物理が存在する可能性が大いに考えられる。本研究での発見が、これらの分野の理解の一助となれば幸甚である。

謝辞

本研究は非常に多くの方々のご助力により遂行されました。お世話になりました方々の御名前を記させて頂き、深く感謝の意を表します。

本研究の遂行におきましては、名古屋大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 豊田 浩孝 教授より、終始丁寧かつ熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに深甚の謝意を示し、深く御礼申し上げます。

本論文の執筆におきましては、名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター センター長 堀 勝 教授、名古屋大学大学院 工学研究科 電気工学専攻 大野 哲靖 教授、並びに富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 副センター長 波多野 雄治 教授より、非常に有益なご教示、ご指導を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

本研究の遂行、ならびに学術論文の執筆、学会発表におきましては、共同研究者である、自然科学研究機構 核融合科学研究所 宮澤 順一 教授より、多大なるご助力、ご指導を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

実験結果に関する議論、並びに核融合科学研究所の設備にて測定を行わせて頂いた際には、自然科学研究機構 核融合科学研究所 増崎 貴 教授、同時谷 政行 准教授、同 浜地 志憲 助教より、大変多くのご助言、ご指導を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

日々の実験、および学会発表におきましては、名古屋大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 鈴木 陽香 講師より、多くのご助言、ご助力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究の遂行、また研究生活におきましては、電子工学専攻 豊田研究室 博士後期課程 3年 久蔵 学 氏、同 博士後期課程 2年 久保井 宗一 氏、同 博士前期課程 2年 市川 景太 氏、岩田 悠揮 氏、関 悠斗 氏、濱口 育未

氏，同 博士前期課程 1 年 小川 泰那 氏，加藤 閣人 氏，原田 健汰 氏，
柚木 健吾 氏，同 学部 4 年 赤塚 勇大 氏，川村 隼也 氏，
村瀬 智也 氏，研究室秘書 村沢 美保 氏より，多くのご助力，ご議論を頂
きました。ここに深く感謝申し上げます。

また，森山 誠 博士，Bae Hansin 博士，小間 浩嗣 氏，馬場 賀己 氏，
福田 奨 氏，三矢 晶洋 氏，Yang Shaofei 氏，Chu Manh Hung 氏を始めと
する名古屋大学豊田研究室の修了生，卒業生の方々には，博士前期課程，後
期課程における研究生活，並びに日常生活において多大なるご助力を頂きま
した。ここに深く感謝申し上げます。

高速度赤外線カメラの測定におきましては，日本アビオニクス 株式会社
より，InfRec H-9000 をお貸出し頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

最後に，名古屋大学大学院での 5 年間の生活を常に温かく見守り，励まし
て頂きました家族，友人に深く感謝を申し上げ，私の謝辞とさせていただきます。

2023 年 3 月

研究業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学術論文		
1. Quantitative Evaluation of Hydrogen Retention of Solid Tin after Exposure to Hydrogen Plasma	Fusion Engineering and Design, 170 , 112532, (2021).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Hiroataka Toyoda
2. Bubbling Phenomenon of Liquidized Sn-Bi-Li-Er Alloy under Hydrogen Plasma Exposure	Japanese Journal of Applied Physics, 61 , 106005, (2022).	Kota. Tamura, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Masayuki Tokitani, Yukinori Hamaji Hiroataka Toyoda
II. 国際会議		
1. Hydrogen Recycling Properties of Tin Wall in DC Glow Hydrogen Plasma	ISPlasma2019/IC-PLANTS 2019 Nagoya, Japan (March 17-21, 2019).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Hiroataka. Toyoda, Junichi Miyazawa
2. Quantitative Evaluation of Hydrogen Retention in Metal Tin using Thermal Desorption Spectroscopy	ISPlasma2020/IC-PLANTS 2020, Nagoya, Japan (March 8-11, 2020).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Junichi Miyazawa, Hiroataka Toyoda
3. Quantitative Evaluation of Hydrogen Retention of Solid and Liquid Tin by Thermal Desorption Spectroscopy	The 29th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research, Virtual, (October 27-30, 2020).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Hiroataka Toyoda
4. Deuterium Depth Profile of Plasma-exposed Solid/Liquid Tin	ISPlasma2021/IC-PLANTS 2021, Virtual (March 7-11, 2021).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Suguru Masuzaki, Masayuki Tokitani, Junichi Miyazawa Hiroataka Toyoda

5. Sputtering Behavior of Sn and Sn-based Alloy under Hydrogen Plasma Exposure	The 30th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research, Virtual (November 16-19, 2021).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Masayuki Tokitani, Hirotaka Toyoda
6. Bubbling Phenomenon on Liquidized Sn-Bi-Li-Er Alloy Surface under H-Plasma Exposure	ISPlasma2022/IC-PLANTS 2022, Virtual (March 6-10, 2022).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Masayuki Tokitani, Hirotaka Toyoda
7. Hydrogen Accumulation and Surface Bubbling of Liquidized Sn-Bi-Li-Er Alloy under Hydrogen Plasma Exposure	ICRP-11/GEC 2022, Sendai, Japan (October 3-7, 2022).	Kota Tamura, Haruka Suzuki, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Masayuki Tokitani, Hirotaka Toyoda
8. Quantitative Evaluation of Hydrogen Accumulation into Bubble Occurred in Liquidized Sn-Bi-Li-Er under H ₂ Plasma Exposure	ISLA-7, Aichi, Japan (December 12-16, 2022).	Kota. Tamura, Junichi Miyazawa, Suguru Masuzaki, Masayuki Tokitani, Yukinori Hamaji, Hirotaka Toyoda
Ⅲ. 受賞歴		
1. Best Student Presentation Award, “Sputtering Behavior of Sn and Sn-based Alloy Under Hydrogen Plasma Exposure”	The 30th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research, Virtual (November 16-19, 2021).	Kota Tamura