放電洗浄時の低 Z 試料上への金属粒子堆積

堀 洋一郎, 壁谷善三郎, 野田信明
赤石憲也, 宮原 昭

(名古屋大学プラズマ研究所)

大山 等, 坂本雄一
(理化学研究所)

(1985年7月10日受理)

Metal Deposition on Low Z Samples during Discharge Cleaning

Yoichiro Hori, Zenzaburo Kabeya, Nobuaki Noda,
Kenya Akaishi, Akira Miyahara, Hitoshi Oyama*
and Yuichi Sakamoto*

(Received July 10, 1985)

Abstract

During discharge cleaning, deposition of wall materials on low Z samples was investigated with a test chamber and TEXTOR tokamak. Graphite and silicon samples were exposed to plasmas of glow and electron cyclotron resonance (ECR) discharges and surface composition was analysed after exposure. In both the test chamber and TEXTOR, metal deposition was observed after exposure to the glow discharge but not observed after the ECR discharge. The experimental results were compared with calculated results based on a simple model.

1. 序

プラズマ核融合実験装置における真空壁のコンディショニング法として種々の放電洗浄法が用いられている¹⁾。これは放電プラズマから供給される水素原子あるいはイオンを壁表面に吸着している炭素、酸素と反応させて、 CH_4 や H_2O 等のガス分子として気相放出し装置内より排気する方法である。放電形式としてはグロー放電がしばしば用いられ²⁻⁴⁾、ECR (電子サイクロトロン共鳴) 放電の有効性も確認されている^{5,6)}。

Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya 464.

** Institute of Physical and Chemical Research, Wako 351.*

最近のトラス装置においては、放電洗浄により炭素、酸素の軽不純物の軽減を行う一方、金属不純物の軽減のために、プラズマと最も強く相互作用するリミターに対して低Zバルク材料を用いるあるいは低Zコーティング材料を用いる等の工夫を図っている⁷⁻⁹⁾。この場合プラズマに対して露出した金属表面があると、これらの部分からスパッターされた金属粒子がリミター表面に堆積し、低Z化した筈のリミター表面を金属不純物の放出源としてしまう可能性がある。例えばJETではグラファイトリミター上にライナーでスパッタされ飛来したと思われるニッケルの堆積を観察している¹⁰⁾。ニッケルのライナー上での放出機構として、トカマク放電そのものによるスパッタリングの他に、放電洗浄プラズマによるスパッタリングが考えられる。即ちJETではRG(高周波重畳グロー)放電洗浄を採用しており、エネルギー数100 eVのイオンが第一壁に入射する放電洗浄の段階で既にリミター上へのニッケル堆積が始まっていた可能性がある。実際にTEXTORでは、RG放電洗浄に晒したシリコン試料上にインコネル製ライナーからスパッタしたと思われるニッケル、クロム、鉄、モリブデンの堆積を観察している²⁾。壁へ入射する粒子のエネルギーを考えると、グロー放電では陰極シースによるイオン加速の結果そのエネルギーが数100 eVにおよぶのに対して、ECR放電ではプラズマ温度そのものは10 eV程度でありイオンがシース電位により加速されて入射することを考えても高々30 eVのエネルギーを得るにすぎない¹¹⁾。従ってECR放電ではグロー放電に較べてスパッタリング効果は著しく軽減されると期待される。前述のようにRG放電洗浄、ECR放電洗浄のどちらも低Z不純物軽減についての効果は確認されており、その意味では技術的に確立された手法と言える。しかし金属不純物の抑制はプラズマ壁相互作用研究の重要な課題であり、放電洗浄による低Zリミターの金属不純物による汚染が問題となるならば、この点に関して十分な考察がなされるべきであろう。ここではグロー放電洗浄とECR放電洗浄における金属不純物堆積について、理化学研究所での試験装置による実験およびJuelich原子力研究所でのTEXTORトカマクを用いた実験を通して考察する。

2. 真空壁構成材料のスパッタリングによる堆積模型

2-1 模 型

簡単な模型を設定する事により、スパッタリングによる壁材料の堆積を考察してみよう。放電洗浄される真空容器の内面が材質の異なる ω と ℓ の2表面から成っていて、入射粒子により各々 S_ω , S_ℓ のスパッタ率でその構成材粒子が放出され、全表面に一樣に堆積するものとする。堆積した粒子は壁と同じスパッタ率で再スパッタリングを受けると仮定する。再スパッタされた粒子は再び全表面に一樣に堆積するので堆積量の増減には関与しない。従って ω および ℓ の構成材粒子の堆積表面密度 N_ω , N_ℓ は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} (A_\omega + A_\ell) \frac{dN_\omega}{dt} &= I \cdot S_\omega (1 - \theta_\omega - \theta_\ell) \cdot A_\omega \\ (A_\omega + A_\ell) \frac{dN_\ell}{dt} &= I \cdot S_\ell (1 - \theta_\omega - \theta_\ell) \cdot A_\ell \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで A_ω , A_ℓ は各々 ω , ℓ の表面積で I は入射粒子束密度である。 θ_ω , θ_ℓ は各々 ω , ℓ からスパッタされた粒子によるスパッタリングに対しての被覆率である。堆積の飽和値を ω , ℓ の如何にかかわらず N_s とすると, $\theta_\omega = N_\omega / N_s$, $\theta_\ell = N_\ell / N_s$ と表わされる。即ち堆積した粒子によって壁表面自体はスパッタリングに対して被覆されていき, 堆積量が N_s に達すると, スパッタリングは真の表面におよばずに, 堆積粒子層での再スパッタリングに限られた平衡に達すると考える。初期条件 $t=0$ で $\theta_\omega = \theta_\ell = 0$, $t \rightarrow \infty$ で $\theta_\omega + \theta_\ell \rightarrow 1$ のもとに (1) 式を解くと, θ_ω の次の表式が得られる。

$$\theta_\omega(t) = \theta_s \left\{ 1 - \exp(-\lambda t) \right\}$$

$$\theta_s = \frac{A_\omega S_\omega}{A_\omega S_\omega + A_\ell S_\ell} \quad \left. \vphantom{\theta_s} \right\} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{I}{N_s} \cdot \frac{A_\omega S_\omega + A_\ell S_\ell}{A_\omega + A_\ell}$$

ここで θ_s は ω の壁材粒子による飽和被覆率である。

2-2 TEXTORにおける堆積見積り

(2) 式によって示される堆積模型を実際のトカマク装置 TEXTOR に適用してみる。 ω , ℓ に各々ライナー, リミターを当てはめると, $A_\omega = 3.8 \times 10^5$ ($r = 55$ cm, $R = 175$ cm), $A_\ell = 1.6 \times 10^3$ ($r = 50$ cm, 幅 5 cm のリミターを考える) となる。RG 放電洗浄の場合の壁負荷電流密度は $\sim 9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ²⁾, 入射イオンの平均エネルギーは約 500 eV ²⁾ であり, ECR 放電の場合にはそれぞれ $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\lesssim 28$ eV ¹¹⁾ となる。また入射イオンとして H_2^+ を考え, D^+ イオンによるスパッタ率を採用する。インコネル製ライナーの主成分ニッケルとリミター材料として想定されるグラファイトのスパッタ率のイオンエネルギー依存を図 1 に示す ¹²⁾。図中には参考のために C^+ , O^+ イオンによるスパッタ率も付してある。図 1 より RG 放電洗浄の場合に $S_\omega = 0.03$, $S_\ell = 0.03$ とする。ECR 放電洗浄ではイオンエネルギーがしきい値に達しないが $S_\omega = S_\ell = 0.001$ を上限値として与え計算する。これらのパラメータを表 1 にまとめた。 $A_\omega \gg A_\ell$, $A_\omega S_\omega \gg A_\ell S_\ell$ より (2) 式は次のように簡略化される。

$$\ell n(1 - \theta_\omega) \simeq - \frac{I \cdot S_\omega}{N_s} \cdot t \quad (3)$$

図 1. Sputtering yield of nickel (solid line) and graphite (dashed line) by D^+ , C^+ and O^+ ions as a function of ion energy, which are calculated by using an empirical formula. ¹³⁾

表 1. Parameters for modeling calculation of sputtered atom deposition.

	RG-DC	ECR-DC
DISCHARGE GAS	H ₂ 100 %	
WALL MATER.	INCONEL	
LIMITED MATER.	GRAPHITE	
AW cm ²	3.8 × 10 ⁵	
Al cm ²	1.6 × 10 ³	
Sw atoms/ion	0.03	≤ 0.001
Sl atoms/ion	0.03	≤ 0.001
I ion/cm ² sec	5.6 × 10 ¹³	3.8 × 10 ¹²
$\theta = \frac{Aw Sw}{Aw Sw + Al Sl}$	1.0	1.0

(3)式はリミター表面積が相対的に十分小さく, リミター材料のスパッタリングが無視出来る場合の近似式である。(3)式による表面被覆率の時間依存を図2に示す。明らかな事はRG放電洗浄ではECR放電洗浄に較べて, 急速な金属原子の堆積が起り得るという事である。表1に示した入射イオン束強度のもとでは洗浄に要する時間は約10時間¹¹⁾であるから, 飽和堆積量を数原子層, 即ち $N_s \sim 2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ atoms/cm² とすると, RG放電洗浄の場合10時間後には $\theta_w \sim 100 \sim 95\%$ に達している。放電初期のC⁺やO⁺の不純物ガスイオンの寄与を考えると, これらのイオンのスパッタ率はRG放電ではH⁺より1桁以上大きく

なるので, 金属粒子によるリミター汚染はより急激に促進される事になる。一方ECR放電洗浄では過大評価したスパッタ率を用いても指数項で2桁以上小さいので汚染効果は漸進的である。実際にはC⁺, O⁺等の不純物ガスイオンも含めて, スパッタリングのしきい値を超えたエネルギーを有する粒子が存在するか否かが問題となろう。

図 2. Surface coverage change of deposited wall material during RG (solid line) and ECR (dashed line) discharge cleanings in TEXTOR calculated by using eq. (3) and parameters listed on table 1.

3. 金属原子堆積に関する放電洗浄模擬実験

3-1 実験方法

図3に実験装置の概略を示す。放電管は内径94 mm、長さ約700 mmのステンレス鋼製円筒で、グロー放電（RG放電を模擬する）用の直径6 mmのステンレス鋼製陽極が中心軸上に置かれ、一方の端にECR放電用のマイクロ波ランチャーが備えられている。グラファイトリミターを想定して、10 mm × 10 mm × 10 mmのグラファイト（POCO社製）試料を図のP1とP2の2ヶ所に取り付け種々の条件で放電にさらした。試料を実験後に取り出しRBS法によって表面の元素分析を行った。放電洗浄実験を計8回行い、実験終了毎に試料を交換している。この時に装置を大気にさらす事になる。各実験をG1, E1のように名付け、そのパラメータを表2に示す。グロー放電の場合陽極電圧は約300 Vで放電電流は約15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ECR放電の場合周波数4.45 GHz, 入力200 W, 電子の温度と密度はそれぞれおよそ8 eV, 10^{10} 個/ cm^3 である。放電ガス圧はECR放電では約 9×10^{-3} Pa, グロー放電では約 5×10^{-1} Paで、残留ガス分析をECR放電ではRGA1で、グロー放電では差動排気したRGA2で行っている。放電ガスには主に純粋水素を用いたが、洗浄初期の汚染プラズマを模擬する目的から、E2とG2の実験において10%のネオンガスを水素に混合している。またG1の実験中にターボ分子ポンプからの油の逆流が生じ、その結果G1もまた汚染プラズマを模擬した実験となっている。

図3. Schematic diagram of an apparatus for glow and ECR discharge cleaning experiments.

表2. List of experimental conditions and qualitative comparison on metal deposition.

experiment	discharge	gas	time (hr)	Fe		W	
				P1	P2	P1	P2
E1	ECR	H ₂	1		▲		
E2		H ₂ + Ne (10%)				▲	
E10		H ₂	10				
EG1	ECR, glow	H ₂	1 + 1				
G1	glow	H ₂ + Oil element	1	X	X	X	X
G1'		H ₂				X	
G2		H ₂ + Ne (10%)			X	X	X
G10		H ₂	10	X		X	

3-2 実験結果

放電洗浄後の試料上に検出される元素はCの他に, O, Si and /or Al, Fe様元素 (Fe, Cr, Ni等), Ta様元素 (Ta, W等)である。RBS法による分析結果をC, O以外について図4に示す。SiあるいはAlは実験以前に多量に試料表面に存在しており, 放電洗浄中の量変化を知る事は難しい。未照射試料の含有量を図中に黒丸で示した。Fe様およびTa様元素は放電洗浄中の堆積物質である。Fe様元素の放出源は放電管材料のステンレス鋼と考えられる。Ta様元素の放出源は, 過去のプローブ実験によりプローブ材料から放出された壁面堆積タンタル原子と考えられる。1つの試料につき放電管中心を向いた面と軸方向の両側面の3点について分析し, 結果は表面原子数密度で表わしてある。表面分析の結果からまずわかる事は, 堆積量に極めて大きなばらつきがある事である。測定面の違いばかりでなく測定点によっても大きな差が出ている。これらの事から必ずしも堆積が一樣に進行してはいないと考えられる。従って定量的な考察は極めて難しくなっている。金属原子の堆積が多いか少ないかの判断基準として, 3面とも堆積が検出された試料には×, 2面で検出された試料には▲を印す事にし, Fe様とTa様元素の堆積量について各々表2にまとめた。この比較からわかる様にグロー放電の場合により多くの堆積がみられる。特に油蒸気またはネオンガスを混入したG1とG2において金属の堆積が顕著である。この傾向は前節で述べた模型による予測と定性的には一致する。

図4. Surface density of impurities on graphite samples after discharge cleaning experiments listed on table 2.

4. TEXTOR トカマクにおける実験

表面分析ステーション¹³⁾を用いて試料をトーラス内に設置し、放電洗浄プラズマにさらした後AESによりその場表面分析を行った。トーラス内における試料の設置位置を図5に示す。TEXTORのひとつの特徴はステンレス鋼の真空容器の内側にライナーと呼ばれるインコネル製のドーナツ管を備えている事であり、これが所謂第一壁に相当する。主リミターはステンレス鋼製で試料とは図5のような位置関係にある。試料形状は10 mm × 10 mm × 35 mmの角柱で、トーラス中心に向いたF面とトロイダル方向側面のLおよびR面の3面について表面分析を行った。図5からわかるようにL面は主リミターに面している。試料面の対称性に関係すると思われるもうひとつの点は、測定器用窓に対応するライナーの切り欠きである。図6にライナーの切り欠き形状と試料位置を示す。これからわかるようにL面側の切り欠きは少ないがR面側では広く切り抜かれている。

ここで実験結果について論ずるときに重要な因子となる実験条件のひとつとして、TEXTORで採用されている炭素コーティングについて述べておく。TEXTORではルーチン作業として第一壁のその場炭素コーティング²⁾を行っている。これはトカマク放電実験に先立って月曜の夜から火曜の朝にかけてメタンガスを混合した重水素ガスのRG放電によって行われる。一方火、水、木曜と3日間にわたるトカマク放電実験終了後、金曜の朝から月曜にかけて純粋軽水素ガスのRG放電によって炭素被膜の除去を行なっている。放電洗浄中の金属堆積を観察する実験は主に炭素被膜の除去過程の後期に行っている。従ってリミターやライナーの金属表面が完全には露出していず、炭素被膜がそれらの上に残っている条件下での観察実験となっている可能性がある。

図5. Drawing of sample location in TEXTOR torus vessel.

図6. Drawing of port hole on liner and sample location.

4-1 グラファイト試料による比較

前節に述べた模擬実験と同様な比較実験をTEXTORにおいて行った。模擬実験と同じグラファイトの試料を小半径49 cmの位置に設置し、RG放電洗浄では軽水素ガスで約6時間、ECR放電洗浄では重水素ガスで約5時間洗浄を継続した。放電洗浄前後の試料表面のAESスペクトルを図7に示す。ECR放電洗浄では

試料表面に金属元素は検出されないが, RG 放電洗浄では微量の Fe 次いで Ni の堆積がみとめられ, その量は L 面で最大で原子組成比で Fe 約 3 %, Ni 約 1 % の値を示している。AES の分析深さを 5 原子層と考えると, スパッタリングの有効深さが 1 原子層 ($N_s = 2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$) の場合, 金属原子による表面被覆率は最大の L 面においても約 20 % で, 5 原子層 ($N_s = 1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$) の場合には約 4 % である。これは前述の模型による予測値 ($> 90 \%$) よりもはるかに小さい。

4-2 シリコン試料を用いた堆積物分析

シリコン試料を小半径 50 cm の位置に挿入して RG 放電洗浄にさらした後 AES により表面の元素組成分析を行った。放電洗浄時間に対する Si, C, Fe の原子組成比の変化を図 8 に示す。Fe に関しては最も堆積が顕著であった L 面, Si と C に関しては F 面の分析結果を示した。金属堆積物の量に関して, Ni より Fe の方が多く, L 面で最大である事は, グラファイト試料の場合と同じである。Si, C についてみると, 土曜の RG 放電洗浄では C が増加して Si が減少しており, 日曜では逆の傾向を示している (図 8 の S1, S2 参照)。これは前節で述べた炭素被膜除去過程の進行から予想される傾向と一致する。日曜から月曜にかけて 19 時間放電洗浄を行った試料 S2 では約 16 % の Fe の堆積が認められる。このとき Si, C 共に組成比が小さいのは, 表面組成元素として O および N が多量に検出されたためである。この実験時に発生していたリークがこの現象の要因であると考えている。またこれらの結果から計算される Fe および Ni の堆積量は S1 では約 $9 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$, S2 では約 $2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$, S3 では約 $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ である。S3 を堆積の飽和状態と考えると N_s は 1.5 原子層に相当し, S1, S2 では被覆率がそれぞれ約 30 %, 67 % となり予測値よりはるかに小さい。

図 7. Comparison of metal deposition on graphite samples exposed to RG-DC of pure H_2 for 6 hrs and ECR-DC of pure D_2 for 5 hrs at the limiter position in TEXTOR.

図 8. Changes of atomic ratio of Si, C and Fe on silicon sample surfaces exposed to RG-DC in TEXTOR analysed by AES. S1: 1.5 hrs on Saturday, S2: 5 hrs on Sunday S3: 19 hrs from Sunday to Monday.

5. 考 察

本研究において注目し実証しようと試みた事は、放電洗浄において第一壁を構成する金属物質が重度のスパッタリングを受けるならば、主放電の際の重大な不純物源となる金属粒子による表面汚染を引き起こすのではないかという事であった。このような視点からスパッタリングによる表面堆積模型を考えて、模擬実験およびTEXTORにおける検証実験を行った。結果から得られた明確な実験事実としてグロー放電洗浄中に鉄のような重金属の低Z試料表面への堆積が起こる事が示された。ECR放電洗浄では模擬実験における1, 2の例を除くと重大な金属不純物堆積は起こらなかった。また重イオン混入時に堆積量が増加する事等、定性的には模型による予測と一致する結果を得ている。一方グロー放電洗浄における堆積量は(3)式による予測値よりも少ない。模擬実験の場合、Nsを1原子層と考えても1時間のグロー放電により堆積量は約 2×10^{15} atoms/cm², 即ち $\theta_w \simeq 100\%$ と予測される。重イオンの混入を模擬したG1とG2の実験だけがこの値に近い結果を示している。TEXTORにおけるRG放電洗浄の場合には、炭素被膜によって金属のスパッタ量が抑えられている事が、検出堆積量が予測より少ない原因の一つとして挙げられる。

TEXTORにおける第一壁の炭素被膜について行った別の実験により、ライナー位置では134回のトカマク放電後でも被膜の表面組成は炭素100%である事、リミター径に近い位置では31回の放電後に炭素被膜の上にFe, 次いでNiの堆積がある事などが表面分析ステーションによるAES分析で確認されている。即ちトカマク放電実験終了直後ではライナー表面は依然として炭素で覆われたままであるが、高温プラズマに接していたリミター面では被膜が消耗してステンレス鋼表面が露出していると考えられる。この事からシリコン試料による実験結果を次のように解釈する事が出来る。土曜から始められたRG放電洗浄の最初の段階では壁面から放出される炭素が試料表面に堆積し表面を炭素汚染するが、トラス内全体の炭素被膜が除去されるに伴って試料表面も洗浄効果により炭素除去が進行し、日曜にはかなり広い範囲にわたってライナーの金属面が表われる。一方この間の金属粒子の主な放出源はリミター表面であり、従って金属堆積においてはニッケルより鉄の方が多く、リミターを向いた面で最大となると考えられる。また前節で紹介したようにライナーの切り欠きについても非対称性があり、L面に較べてF, R両面では金属粒子の放出源が距離的に遠い位置にある。従ってL面に比較的多量の金属堆積を生じたという可能性もある。

6. 結 論

放電洗浄中の表面への金属粒子の堆積を調べるために、表面分析プローブを用いて模擬装置およびTEXTORトカマク装置において実験を行った。実験結果から、グロー放電洗浄では明らかに金属粒子堆積が起こっており、ECR放電洗浄では1, 2の例を除いて重要な金属粒子堆積はみられない事が示された。またグロー放電洗浄では重イオン(ネオン, 炭化水素系ガス)が混入した場合に堆積量は増加する。これらの傾向は簡単な模型による予測と定性的には一致する。しかし堆積量は予測値よりも少ない。TEXTORにおけるRG放電洗浄では炭素コーティングがその原因に関係している可能性がある。また炭素および鉄の堆積

挙動は、洗浄による第一壁の炭素被膜除去過程の影響を受けていると考えられる。

参 考 文 献

- 1) H. F. Dylla : J. Nucl. Mater. **93 & 94** (1980) 61.
- 2) J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold, H. G. Esser, L. Koenen, M. Braun, B. Emmoth and H. E. Saetherblom : J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 841.
- 3) H. F. Dylla, W. R. Blanchard, R. J. Hawryluk, K. W. Hill, R. B. Krawchuk, D. K. Owens, A. T. Ramsey, S. Sesnic and F. H. Jenney : J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 861.
- 4) K. J. Dietz : *Proc. 9th Intern. Vac. Congress ASEVA* (Madrid, 1983) 716.
- 5) Y. Sakamoto : *Proc. 9th Intern. Vac. Congress ASEVA* (Madrid, 1983) 706.
- 6) Y. Sakamoto, Y. Ishibe, S. Ishii, K. Okazaki, H. Oyama, K. Yano, N. Noda, K. Kawahata, Y. Kawasumi and S. Tanahashi : J. Nucl. Mater. **111 & 112** (1982) 485.
- 7) N. Noda, T. Watari, K. Toi, E. Kako, K. Sato, K. Ohkubo, K. Kawahata, I. Ogawa, T. Tetsuka, S. Tanahashi, S. Hirokura, Y. Taniguchi, Y. Kawasumi, R. Ando and J. Fujita : J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 304.
- 8) J. L. Cecchi : J. Nucl. Mater. **93 & 94** (1980) 28.
- 9) P. H. Rebut *et al.* : *Proc. 12th SOFT Vol I* (Pergamon, 1982) 85.
- 10) K. J. Dietz *et al.* : J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 10.
- 11) T. Sakamoto : *Kakuyugo Kenkyu* **53** (1985) 7 [in Japanese].
- 12) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, K. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita and R. Shimizu : IPPJ-AM-14 (1980).
- 13) Y. Hori, N. Noda, K. Akaishi and A. Miyahara : to be publised in *Shinku* [in Japanese].