AES-IMA 複合装置による核融合第1壁材料としてのシリコンカーバイドの表面特性評価

毛利 衛*, 中村 和幸*, 渡辺 国昭*, 山科 俊郎*
土井 紘**, 早川 和延**

(昭和53年8月25日受理)

Surface Characterization of SiC as a First Wall Material of Fusion Devices
by means of a Combined System of AES-IMA.

Mamoru MOHRI*, Kazuyuki NAKAMURA*, Kuniaki WATANABE*,
Toshiro YAMASHINA*, Hiroshi DOI**,
and Kazunobu HAYAKAWA**

*(Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060)

** (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji 185)

(Received August 25, 1978)

The interaction of energetic ions such as H^+ , D^+ , He^+ and Ar^+ against the surface of silicon carbide which will be a promising material for the first wall in a controlled thermonuclear reactor (CTR) has been studied by means of an AES-IMA combined system (AID). The erosion yields of silicon carbide with these ions were measured by a volumetric method in dependence on incident ion energy and temperature of the target. A maximum erosion yield was observed at the incident energy around 8 keV for H^+ ions and the yield decreased gradually as temperature of the target increased up to 1000°C, while small increase was observed by He^+ ions. This difference could be attributed to chemical sputtering to form hydrocarbon and silicon hydride during hydrogen ion bombardment, since the amount of secondary ions formed through the chemical sputtering decreased as heating the target.

1. はじめに

近年世界的にトカマク型核融合炉試験装置の建設が盛んであるが、真空と表面に関して重要な問題が生じてきている。高温で長時間プラズマを閉じ込める場合、プラズマからもれてきた高エネルギー粒子が核融合炉の第1壁に衝突しスパッタされてできた壁の構成物質が不純物としてプラズマ中に混入する恐れがある。不純物粒子によるプラズマ中での制動放射に伴うエネルギーロスができるだけ少なくするために第1壁材料は低スパッタ率でかつ低原子番号 (Low Z Number) の元素から成る物質を選ばなければならない。最近その候補材料として、カーボンやシリコンカーバイドが有力になってきた^{1,2)}。しかし、これらの物質は物理スパッタリングば

かりでなく化学スパッタリングによっても不純物を生成するので、その表面特性を両方の観点から検討する必要がある。ここでは μ -AES, IMA, SEM を in situ で同時に測定可能な複合装置を用いてシリコンカーバイド表面と、高エネルギー粒子 H^+ , D^+ , He^+ および Ar^+ との相互作用を検討した。

第1壁材料のスパッタ収率を測定する方法はいくつかあるが、スパッタリング前後の重量変化から求める方法が一番広く利用されている。ここでは重量変化法ではなく、スパッタリングによって生じた穴の体積を測る方法によった。その理由は、重量変化法では打ち込んだイオンの重量増加分も一緒に測定してしまうこと、特にLow Z材料では重量変化が少なくスパッタリングを長時間行なわねばならない不便さが伴うためである。

化学スパッタリングによる反応生成物の分析は、生じた二次イオンを高分解能質量分析計で測定することによ

*北海道大学工学部原子工学科 (札幌市北区北13条西8丁目 〒060)

**日立中央研究所 (東京都分寺市東恋ヶ窪1-280 〒185)

Fig. 1 Schematic representation of the AES-IMA (AID) combined system.

り行なった。その他、スパッタされた部分の表面組成は μ -AES により、また表面形態は SEM によって観察した。

2. 実験

使用した装置は日立製作所で開発した AES-IMA 複合型固体表面測定装置 (AID Auger-IMA Development) でその構成概念図を Fig. 1 に示す。装置の性能評価についてはすでに報告されているので³⁾、ここでは簡単に記す。試料室は試料微動台、イオン線照射部、電子線照射部、二次イオン取り出し部、それに電子エネルギー分析部から成っている。真空排気系はイオン銃部分を排気速度 $1,200 \text{ l/s}$ の拡散ポンプ 2 コで差動排気し試料室は 360 l/s のイオンポンプにより行ない到達真空度はベーク後で $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ 、アルゴンイオン照射中は $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、水素またはヘリウムイオン照射中は $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であった。イオン銃はデュオプラズマトロン型で、 20 keV までイオンの加速が可能である。イオンビームは 2 段の静電集収レンズ系で集束し一次イオンエネルギー 10 keV でスポット径 $2 \mu\text{m}\phi$ ($I_p = 2 \times 10^{-10} \text{ A}$) まで可能であるが、本実験ではできるだけ高い電流を得るために $100 \mu\text{m}\phi$ に絞った。この場合ファラディカップにより測定した電流はアルゴンイオンで $10 \mu\text{A}$ 、水素イオンで $3 \mu\text{A}$ 程度であった。ビーム電流の安定性および全照射イオン量はレコーダーでチェックし $\pm 3\%$ の精度で測定した。照射イオン種の同定は同じ型のイオン源を直接質量分析計に接続して行なった。本実験に用いた条件におけるその値は $\text{H}^+/\text{H}^+ \approx 4.1$ 、 $\text{H}^+/\text{H}_2^+ \approx 0.62$ であった。

Fig. 2 Geometrical view of the depth profile of SiC surface after sputtering with 13 keV Ar^+ ions to a dose of $1.3 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^2$.

試料からスパッタされて生じる二次イオンの検出は立体二次二重収束型質量分析計 (Stigmatic-Second Order Double Focussing Mass Spectrometer) を使い、幅広いエネルギーをもつ二次イオンでも効率良く収集分析し、質量分解能は $3,000$ 以上であった。オージェ電子分光測定には 9 keV 、 $1 \times 10^{-7} \text{ A}$ の一次電子を使い、CMA 型エネルギー分析器を用いた。

使用した試料は日本カーボン製シリコンカーバイドで焼鈍グラファイト ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) 上に CVD 法により β -SiC を約 $40 \mu\text{m}$ 析出させたものである。更に前処理としてダイヤモンドペーストで表面の酸化物を落とし、鏡面研磨してから用いた。 β -SiC 析出膜の密度は 3.2 g/cm^3 である。試料の加熱は試料の両端をステン

レスの電極で保持し、直接通電により行ない、温度はアルメル-クロメル熱電対で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 スパッタ収率の測定

スパッタ収率はイオン照射により生じた穴を表面粗さ計 (Dek Tak) を用いて、種々の方向からトレースしてその断面図を描き、円錐台近似により求めた。一次イオンビームの形によらず試料表面が均一にスパッタされるようにビームを三角波で、XY 方向に走査して一次イオンを照射した。鏡面研磨された試料表面のスパッタされて生じた穴を表面粗さ計で測定した一例を Fig. 2 に示す。これはアルゴンイオンを 13 keV の加速電圧で 1.3×10^{19} ions/cm² 照射した時に生じた穴の断面図である。いろいろの方向から探針して穴の断面図を描くと、その三次元図を得ることができる。ビームがよく絞られて均一な時にはどの方向から測った断面図もこの図のようになり穴は円錐台の形をしていることがわかる。従って穴の体積は図の直線で囲まれた部分を断面とする円錐台近似により $\pm 5\%$ 程度の精度で求めることができた。図では深さ方向を極端に拡大しているので実さいには広いお盆のような形をしていることになる。この体積を V とし照射全一次イオン数を n とすれば、スパッタ収率 S は

$$S = \frac{d \cdot V \cdot N_0}{n(M/2)} \quad (\text{atoms/ion}) \quad (1)$$

Fig. 3 Sputtering yields as a function of incident beam energy obtained from the volume loss of SiC surface sputtered by Ar⁺, H⁺ and D⁺. Data of Roth et al. are plotted from Ref. (8).

となる。ここで d はシリコンカーバイド試料の密度、 M は分子量、 N_0 はアボガドロ数である。

このようにして求めた H⁺, D⁺ および Ar⁺ による、シリコンカーバイド スパッタ収率に対するエネルギー依存性を Fig. 3 に示す。一次イオンビームの試料表面に対する入射角はいずれも 45 度である。スパッタ収率は一次イオンビームの入射角が 50 から 80 度の間で最大値を取ることが知られているが⁶⁾、入射角を垂直にしたときは入射角 45 度の時に比べ約 1/4 になることがわかった。穴の体積を測定あることによってスパッタ収率を求める場合、注意しなければならないことは、穴の体積をできるだけ正確に測定することのほかに、一次イオンの照射量と穴の体積が比例していなければならないことである。一次イオンの照射量が多くなると表面に blistering や flaking 現象が生じるために直線関係からずれることがある。今回の実験では一次イオン数が 5×10^{19} ions/cm² 以下では照射量と穴の体積との間に良い直線関係が得られ、これ以上の照射量の場合にはスパッタ収率がみかけ上大きくなることがわかった。また照射後の表面を SEM で観察した結果 blistering や flaking は生じていないことがわかった。これは本実験で採用している入射ビームエネルギーが十分小さいためと思われる⁶⁾。Smith ら⁶⁾ は 10 keV の H⁺ でシリコンカーバイド表面に 1.9×10^{19} ions/cm² 照射して表面が 0.02 μ m 上昇したことを報告しているが、この大きさはほとんど無視してよい値である。しかしながらカーボンの場合には blistering の影響をより受け易く、表面がふくれあがり、照射量と穴の体積とがあまり良い直線関係を示さなかった。従ってカーボンの場合には体積変化法によるスパッタ収率の測定はシリコンカーバイドに比べて誤差がかなり大きいことがわかった⁷⁾。

Fig. 3 からわかるように H⁺ では Ar⁺ に比べて一次イオンエネルギーが低いところで、スパッタ収率の極大値をもつことが知られた。Roth ら⁸⁾ は重量法で H⁺ によるシリコンカーバイドのスパッタ収率を測定し、より低いエネルギー領域で極大値を観測している。しかし、測定点が少なくまた低密度のシリコンカーバイドを試料に用いているので本研究の結果と単純に比較することはできない。

Ar⁺ と H⁺ によるスパッタ収率を比較すると、その差は 1 オーダから 2 オーダ H⁺ の場合の方が小さいことがわかる。しかしこれをシリコンカーバイド以外の系、例えば、SUS 304、鉄、ニッケル等金属をターゲットとした場合と比べると^{9,10)} どのエネルギー範囲でも 2 オーダ以上の差があることがわかる。一方カーボンではシリコンカーバイドの場合と同じように 2 オーダ以内であ

Fig. 4 Sputtering yields of SiC bombarded with 10 keV H^+ and He^+ in dependence on temperature.

る¹¹⁾。この理由として金属では H^+ により物理スパッタリングのみ生じるのに対し、カーボンやシリコンカーバイドでは H^+ と試料表面原子が反応し化合物を生成して飛び出す化学スパッタリングが生じているためであろうと推測される。カーボンが化学スパッタリングを受けてメタンを生成することはすでに多く観測されている^{8,11,17)}。一方シリコンカーバイド表面でも H^+ によって化学スパッタリングを受けることが観測されているので¹⁸⁻²⁰⁾、そのために Ar^+ によるスパッタ収率と H^+ によるスパッタ収率の差が縮まったのであろうと思われる。

Fig. 4 には 10 keV で加速された H^+ および He^+ によるシリコンカーバイドのスパッタ収率の温度依存性を示す。 He^+ では温度上昇とともにスパッタ収率が徐々に増加することが認められた。一方 H^+ の場合には、あまり変化がないかむしろ温度上昇とともに減少する傾向にあることがわかった。Almen と Bruce²¹⁾ は 45 keV の Kr^+ で Ag をスパッタしたとき温度上昇に伴ない若干スパッタ収率が増加し、Pt や Ni をスパッタすると、わずかに減少することを観測した。彼らは Ag では蒸発の効果のために徐々に増加し、Pt や Ni では表面が、アニールするために逆にわずかに減少すると説明しているが、いずれの効果もシリコンカーバイドでは起こりにくいと考えられる。 He^+ ではシリコンカーバイドに対し物理スパッタリングしか生じないので、 H^+ によるスパッタ収率が He^+

の場合と異なるのは、化学スパッタリングの効果であることが推測される。なお、Fig. 4 では一次イオンの入射角度を 90 度にして測定を行なった。従って Fig. 3 で見られる値よりはスパッタ収率が小さい値となっている。

3.2 イオン照射にともなう二次イオンスペクトル

イオン照射により発生する二次イオンから化学スパッタリング過程を更に詳しく検討してみた。高エネルギー水素イオンでシリコンカーバイドをスパッタすることにより生じる二次イオンは Si^+ , C^+ などの物理スパッタリングにより生じるイオンのほか、化学スパッタリングによる炭化水素やシリコンの水素化合物が考えられる。筆者ら²⁰⁾ はすでに D^+ 照射による SIMS スペクトルから CD^+ , CD_2^+ , CD_3^+ , CD_4^+ および SiD^+ などの二次イオンが生成することを示したが、ここでは AID の IMA により Si^+ , C^+ , CH_4^+ および SiH^+ の二次イオンに関しその温度依存性を調べた。Fig. 5 に 10 keV の H^+ により生成した、これらの二次イオンの IMA シグナル強度の温度依存性を示した。IMA で検出される二次イオン電流は i 成分について次のように表わすことができる。

$$I_i = J \cdot \eta \cdot s_i \quad (2)$$

ここで J は一次イオン電流、 η は二次イオンの検出器への透過係数、 s_i は一次イオン一個に対するスパッタされた i 成分の二次イオン個数を表わし

Fig. 5 Variation of secondary ion intensity sputtered by 10 keV H^+ at different temperature.

$$s_i = S_i \delta_i \quad (3)$$

ここで S_i は一次イオン一個の入射に対してスパッタされる i 成分の正負両二次イオンと中性で飛び出す、すべての個数、従って δ_i はスパッタされてできたすべての i 成分に対する正または負の二次イオンの個数の割合、つまり二次イオン化効率となる。(3)式を(2)式に代入すると、

$$I_i = J \cdot \eta \cdot S_i \cdot \delta_i \quad (4)$$

一方全スパッタ収率 S は

$$S = \sum_i S_i \quad (5)$$

であるから

$$S = J \cdot \eta \cdot \sum_i \frac{I_i}{\delta_i} \quad (6)$$

と表わすことができる。

Fig. 5 からわかるように、二次イオンの IMA シグナルはいずれも温度上昇とともに徐々に減少する。特に CH_4^+ 減少は他に比べて顕著である。Fig. 4 の H^+ によるスパッタ収率の温度依存曲線は Fig. 5 と傾向が一致する。もしこれら4つが主なスパッタ生成物とすれば、全スパッタ収率はこれらの和によって決まる。またこれらの δ は温度によってあまり変化しないことがわかる。しかしながら実際にはこれら4つ以外のスパッタ生成物も多数存在するし、また δ の値も温度によって変わる可

Fig. 6 Energy dependence of IMA signal intensity ratio I_{16}/I_{12} for SiC sputtered by H^+ .

Fig. 7 Energy dependence of IMA signal intensity ratio I_{30}/I_{28} for SiC sputtered by H^+ and D^+ .

Fig. 8 Energy dependence of IMA signal intensity ratio I_{C^+}/I_{Si^+} for SiC sputtered by H^+ .

能性もあるので、二次イオンシグナル強度の温度依存性から全体のスパッタ収率の温度依存性を結論づけるのはむずかしいと思われる。ただ、化学スパッタによるメタ

ン生成量が H^+ によるシリコンカーバイドのスパッタ収率に大きく効いているとすれば Fig. 5 から Fig. 4 の結果を良く説明できる。

二次イオン化効率 δ は温度によって固体内の化学構造が変化しなければ一定であると考えられるが、入射イオンのエネルギーによっては大きく変化する値である²²⁾。また入射イオンビーム電流やビームの形も加速エネルギーによって変化するの、二次イオンのシグナル強度の一次イオンエネルギー依存性から、化学スパッタリングによる生成物の量を比較することは困難なので(4)式を変形すると、

$$\frac{S_i}{S_j} = \frac{I_i \delta_i}{I_j \delta_j} \quad (7)$$

ここで S_i/S_j はスパッタされた外に飛び出した i, j 成分の比、 δ_i, δ_j はどちらも一次イオンエネルギーによって変化するが、その比 δ_i/δ_j はエネルギーに依らず一定とすれば $\delta_i/\delta_j = K$ (一定) とおいて

$$\frac{S_i}{S_j} = K \frac{I_i}{I_j} \quad (8)$$

と書き替えることができる。

Fig. 6 には $I_{CH_4} + I_{C^+}$ の一次イオンエネルギー依存性をプロットした。(8)式よりこの値はスパッタされて飛び出すメタンと C 原子の量の相対値と考えてよいから、 H^+ の入射エネルギーが増加するにつれてメタン生成量も増加することがわかる。一方 **Fig. 7** には一次イオンに D^+ または H^+ を使ったときの質量30の二次イオンシグナル強度のエネルギー依存性を示してある。 Si^+ には質量数29, 30の同位体が数%含まれるのでその分を二次イオンシグナル強度から差し引いてある。この図から一次イオンエネルギーが増加すると化学スパッタで生じる SiD の量は増加するが 8 keV 以上ではあまり増えないことがわかる。また物理スパッタリングで放出される C^+ と Si^+ の二次イオンシグナル強度比は **Fig. 8** で示すように一次イオンエネルギーと直線関係があり、エネルギーが増加するにつれて C 原子放出量が相対的に増えていくことがわかる。筆者ら^{18, 20)}は 0.7 keV の H^+ でイオン衝撃(室温)した表面は Si が選択的にスパッタされていくことをオージェ電子分光により示したが、一方 McCracken ら¹⁹⁾は 20 keV の D^+ 照射により C が選択的に表面からスパッタされていくことを報告している。本実験の結果から低エネルギー側では相対的に Si が、高エネルギー側では C が物理および化学スパッタリングを通して相対的に増加するものと思われる。

4. ま と め

固体表面分析複合装置 AID を用いての核融合炉材料

シリコンカーバイドの特性を調べた。特に IMA の機能を中心にシリコンカーバイドの水素によるスパッタ収率と化学スパッタリングの入射一次イオンのエネルギー依存性および試料温度依存性を検討した。その結果スパッタ収率は 8 keV で極大を示し試料温度が上昇するにつれて徐々に減少することがわかった。二次イオンスペクトルから化学スパッタ生成物は入射エネルギーとともに増大し、特にメタンの生成量が多くなることを示した。また試料温度とともに、これらは減少していくことがわかった。従って水素イオンによるスパッタ収率が温度上昇とともに徐々に減少するのは化学スパッタリング生成物の減少に起因するものと思われる。

〔文 献〕

- 1) L. H. Rovner and G. R. Hopkins: Nuclear Technol., **29** (1976) 274.
- 2) W. M. Stacey, Jr., D. Smith and J. N. Brooks: Proceedings International Symposium on Plasma Wall Interaction, Jülich, Pergamon Press (1977) p. 599.
- 3) 土井 紘: 質量分析 **25** (1977) 325.
- 4) P. D. Townsend, J. C. Kelly and N. E. W. Hartley: "Ion Implantation, Sputtering and their Applications," Academic Press Inc., London (1976).
- 5) L. H. Rovner and K. Y. Chen: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 307.
- 6) J. N. Smith, Jr., C. H. Meyer, Jr., J. K. Layton, G. R. Hopkins and L. H. Rovner: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 392.
- 7) 毛利, 中村, 渡辺, 山科, 土井, 早川: 核融合連合講演会予稿集 g-6 (昭和53年2月) 筑波.
- 8) J. Roth, J. Bohdansky, W. Poschenrieder and M. K. Sinha: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 222.
- 9) H. Von Seefeld, H. Schmidl, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 215.
- 10) R. Behrisch, J. Bohdansky, G. H. Oetjen, J. Roth, G. Schilling and H. Verbeek: J. Nucl. Mater., **60** (1976) 321.
- 11) B. M. U. Scherzer, R. Behrisch and J. Roth: Proceedings of the International Symposium on Plasma Wall Interaction, Jülich, Pergamon Press (1977) p. 353.
- 12) S. K. Erents, C. M. Braganza and G. M. McCracken: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 399.
- 13) R. B. Wright, R. Varma and D. M. Gruen: J. Nucl. Mater., **63** (1976) 415.
- 14) K. Sone, H. Ohtsuka, T. Abe, R. Yamada, K. Obara, O. Tsukakoshi, T. Narusawa, T. Satake, M. Mizuno and S. Komiya: JAERI-memo 6786 (1976).
- 15) N. P. Buzharov, E. A. Gorbato, V. M. Gusev,

- M. I. Guseva and Yu. V. Martinenko: *J. Nucl. Mater.* **63** (1976) 230.
- 16) J. N. Smith, Jr., and C. H. Meyer, Jr.: *Proceedings. 3rd International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices*, Culham, (1978).
 - 17) C. M. Braganza, S. K. Erents and G. M. McCracken: *ibid.*
 - 18) T. Yamashina, M. Mohri, K. Watanabe, H. Doi and K. Hayakawa: *ibid.*
 - 19) C. Braganza, G. M. McCracken and S. K. Erents: *Proceedings of the International Symposium on Plasma Wall Interaction*, Jülich, Pergamon Press (1977) p. 257.
 - 20) M. Mohri, K. Watanabe, T. Yamashina: *J. Nucl. Mater.* **75** (1978) 7.
 - 21) O. E. Almén and G. Bruce: "Collection and Sputtering Experiments with Noble Gas Ions. Nuclear Instruments and Methods," North-Holland Publishing Co. **11**, (1961) 257.
 - 22) G. Carter and J. S. Colligon: "Ion Bombardment of Solid," Heineman Educational Books Ltd., London (1968) p. 86.