



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プラズマ対向壁用ボロン膜のプラズマ表面相互作用の評価 : 酸素ゲッターリング特性および水素リテンション特性
Author(s)	望月, 崇弘; Mochizuki, Takahiro; 広畑, 優子 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 177, 1-10
Issue Date	1996-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42474
Type	departmental bulletin paper
File Information	177_1-10.pdf



プラズマ対向壁用ボロン膜のプラズマ表面相互作用の評価
——酸素ゲッタリング特性および水素リテンション特性——

望月崇弘¹ 広畑優子¹ 日野友明^{1,3} 山科俊郎¹ 都筑和泰² M. Natsir²
井上徳之³ 相良明男³ 野田信明³ 本島 修³ 曾我部敏明⁴ 黒田浩二⁴
(平成7年12月22日受理)

**Evaluation of Plasma Surface Interaction of Boron Film Used
as Plasma First Wall**

—— Oxygen Gettering Properties and Hydrogen Retention Properties ——

Takahiro MOCHIZUKI, Yuko HIROHATA, Tomoaki HINO, Toshiro YAMASHINA,
Kazuhiro TSUZUKI, Muhamad NATSIR, Noriyuki INOUE, Akio SAGARA,
Nobuaki NODA, Osamu MOTOJIMA, Toshiaki SOGABE and Koji KURODA
(Received December 22, 1995)

Abstract

Boron films are coated on plasma facing material of nuclear fusion device as the getters of oxygen. On the other hand, hydrogen will be retained into the boron film during the plasma discharge. If this hydrogen is emitted into the plasma, it shall be a cause of plasma energy loss. In this study, we deposited the boron films on a liner made by stainless steel or graphite by using plasma CVD of the mixture gas of diborane (B_2H_6) and hydrogen (H_2).

We investigated the properties of oxygen gettering and hydrogen retention of the boron films when the oxygen or hydrogen is discharged by using the liner as the cathode. The oxygen gettering amount of the boron film on the graphite liner was two times larger than that of the boron film on stainless steel. The depth of oxygen gettering in boron film was from 50 to 100 nm. The oxygen were chemically bonded to the boron. The oxygen gettering of the boron film was refreshed by helium glow discharge. The amount of retained hydrogen into the boron film was almost the same to that of the graphite. The hydrogen retained into the film and the graphite were nearly desorbed during heating up to 500 °C.

1. はじめに

未来のエネルギー源として注目されている核融合の実現に向けて、様々な研究がなされている。

¹原子工学科 高真空工学講座

²総合研究大学院大学

³核融合科学研究所

⁴東洋炭素(株)

現在、核融合の達成レベルは、入射エネルギーと出力エネルギーがほぼ等しいところまで到達している。この核融合を商業的な目的で使用するためには、このエネルギーの比を数10倍程度まで大きくしなければならない。このことを難しくしているものは、核融合反応が起こる過程での様々なエネルギーロスである。代表的なものは輻射ロス、熱伝導ロスである。輻射ロスは、核融合プラズマ中に質量数の大きい不純物が混入した場合、不純物の電荷により核融合プラズマの水素イオンの軌道が曲げられ、水素イオンが電磁波を放出することによってエネルギーが減少してしまうために起こるものである。この不純物の多くはプラズマ対向壁の物質である。不純物がプラズマ中に混入するメカニズムで深刻なものは、プラズマ中の酸素粒子によるプラズマ対向壁の化学スパッタリングである¹⁾。この現象によって酸素粒子はプラズマ対向壁の物質と反応（酸化）し、反応生成物（酸化物）がプラズマ中に混入する。酸素はプラズマ中で再び解離し、またプラズマ対向壁を化学スパッタリングする。それゆえに大きな出力エネルギーを得るためにはプラズマ中の酸素の抑制が必要となる。核融合装置のプラズマ対向壁にボロンをコーティングし、プラズマから入射した酸素をゲッターリングして閉じ込めるという試みがなされており、その酸素ゲッターリング効果について報告されている^{2)~5)}。しかし、酸素ゲッターリング量を定量的に評価した実験は少ない。

もう一つの熱伝導ロスは、エネルギー閉じ込め時間が短くなると共に大きくなる。この原因として水素リサイクリングがある。これは、核融合プラズマの水素イオンがプラズマ対向壁に入射し一時保持（リテンション）され、再びプラズマ中に放出される現象をいう。放出される粒子はプラズマに比べて温度が低いいため境界プラズマが不安定になり、これがエネルギー閉じ込め時間の減少につながる。そのため、水素リサイクリングの抑制も重要となる。

本研究では、プラズマCVD法によりジボラン (B_2H_6) ガスと He 混合ガスを用いて真空容器であるステンレス鋼上と対向壁材料であるグラファイト上にボロン膜を成膜した。酸素グロー放電によりボロン膜に酸素を入射しボロン膜の酸素ゲッターリング特性を調べた。また、水素グロー放電によりボロン膜に水素を入射し、水素リテンション特性の評価も行った。

2. 実験方法

これらの実験は核融合科学研究所の表面改質試験装置 (SUT ; Surface Modification Test-stand) を用いて行った。SUT の概略図を Fig. 1 に示す。SUT はグロー放電を行うメインチャンバーと膜の表面分析を行うためのオージェ電子分光装置 (AES) をとりつけたオージェチャンバーから構成されている。メインチャンバー内にステンレス鋼 (SUS 304)、あるいはグラファイト (IG 110 U) 製のライナーを設置し、これをカソードとして dc グロー放電を行った。

2.1 酸素ゲッターリング実験

まず初めにプラズマCVD法によりライナーの表面にボロン膜を成膜（ボロニゼーション）した。ライナーをステンレスあるいはグラファイトとし、両者の酸素ゲッターリング特性を比較する実験を行った。放電に使用したガスはジボラン (B_2H_6 ; 5%) とヘリウム (95%) の混合ガスである。放電パラメータは、電圧が 360~480 V、電流が 0.2~0.3 A、圧力が 2.7 Pa、流量はジボランが 24.5 sccm、ヘリウムが 15.7 sccm、成膜温度は室温である。作製したボロン膜の膜厚は約 200 nm であった。なお、マニピュレーター上にライナーと同じ材料を基板として設置し、その表面にもボロン膜を成膜し、AES で深さ方向の組成分析を行った。

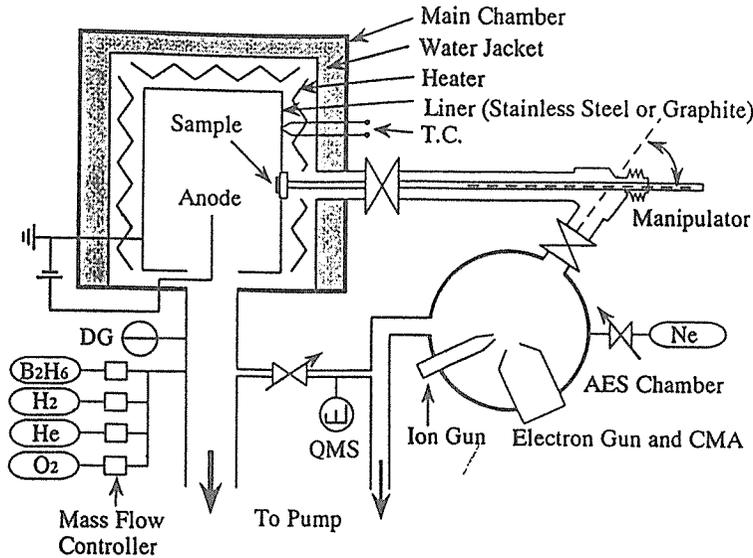


Fig. 1 Schematic diagram of Surface Modification Teststand (SUT).

次に、ボロン膜に酸素を照射するために酸素放電を行った。使用したガスは酸素（10％）とヘリウム（90％）の混合ガスである。放電パラメータは、電圧が360～620 V、電流が0.3 A、放電時間が20分、全圧が2.7 Pa、流量は酸素が2.4 sccm、ヘリウムが28.0 sccmで、放電温度は室温である。酸素放電時の酸素分圧の時間変化は、メインチャンバー内のガスを差動排気して四重極質量分析計（QMS）を用いて測定した。以下これを残留ガス分析（RGA）と呼ぶ。

酸素放電後、ボロン膜の酸素ゲッターリング特性を活性化するためにヘリウム放電を行った。使用したガスはヘリウム（100％）である。放電パラメータは、電圧が360～620 V、電流が0.2～0.3 A、放電時間が20分、圧力が2.7 Pa、流量が31.4 sccm、放電温度は室温である。このヘリウム放電後、再び酸素放電を行ってボロン膜の酸素ゲッターリング特性をRGAで調べ、酸素ゲッターリングの活性化の割合を求めた。

酸素放電後およびヘリウム放電後のサンプルをAESチャンバーに移動し、ボロン膜の深さ方向の組成分析を行った。エッチングガスにはネオンを使用した。

2.2 水素リテンション実験

水素リテンション実験はグラファイトのライナーを用いて行った。ライナー上にボロン膜を成膜した後、膜中に含まれているガスを脱離させるためにヒーターで500℃まで加熱し脱ガス処理を行った。また比較のためにグラファイトライナーについても水素リテンション特性を調べ、両者の比較を行った。

次に水素を照射するために水素放電を行った。使用したガスは水素（100％）である。放電パラメータは、電圧が400～500 V、電流が0.2 A、放電時間が60分、圧力が2.7 Pa、流量が26.0 sccm、放電温度が室温である。水素放電時の水素分圧の時間変化を測定するために、酸素放電時と同様にRGAを行った。

水素放電後、リテンションされた水素をたたき出すためにヘリウム放電を行った。放電パラメータは酸素ゲッターリング実験のヘリウム放電と同じである。水素脱離量はヘリウム放電中のRGA

で測定した。

水素放電およびヘリウム放電後のリテンション水素を昇温脱離分析法 (TDS) で調べ、水素リテンション量の RGA データと TDS データとの比較を行った。脱離した水素の分圧は QMS で測定した。試料を室温から 500℃ まで昇温速度 10℃/min で直線的に加熱し、500℃ で 30 分保持した。

2.3 ボロン膜中の水素濃度の測定

上記の実験とは別に、ボロニゼーションを行ったときにボロン膜に含まれる水素の量を、成膜時の温度を変化させて比較した。成膜時の温度を室温、200℃、350℃ とし、その後、ライナーの温度を室温付近まで下げてから TDS で膜中水素濃度を測定した。

3. 実験結果

3.1 酸素ゲッターリング特性

Fig. 2 に酸素放電時の酸素分圧の時間変化を示す。図中の太い実線が酸素分圧である。(a) がステンレス鋼上のボロン膜、(b) がグラファイト上のボロン膜である。いずれの場合も放電開始前

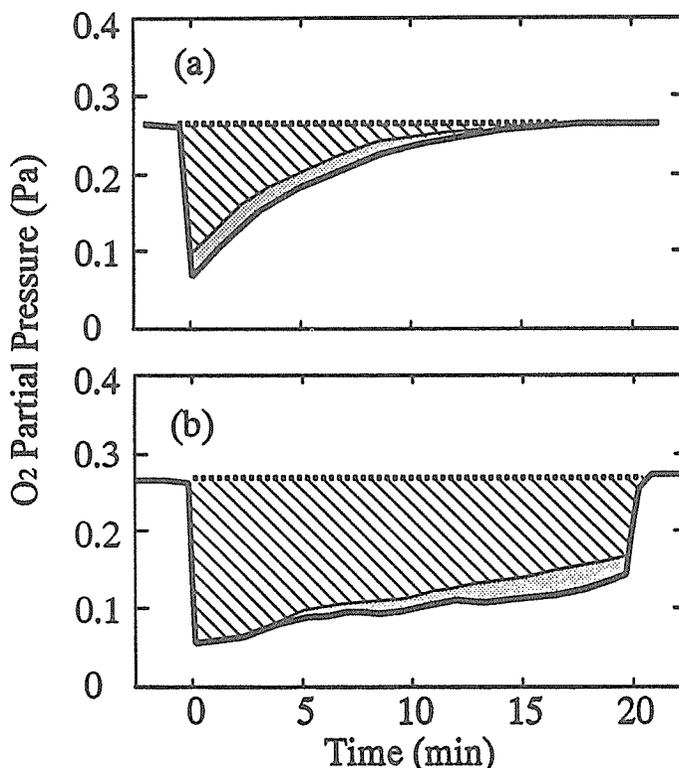


Fig. 2 Change of the partial pressure of oxygen during O_2 discharge. (a) boron film on stainless steel liner and (b) boron film on graphite liner

- partial pressure of oxygen
- ▨ gotten oxygen
- ▩ emitted oxygen as CO from the boron film

は酸素分圧は一定であるが、放電開始と同時に分圧が急激に減少していることがわかる。これは放電によって生じた酸素イオンまたは活性な酸素原子がボロン膜にゲッターリングされていることを意味する。また、分子状の酸素はほとんどゲッターリングされないことがわかった。酸素分圧はその後徐々に増加していくが、(a)と(b)とでは増加の傾向が異なることがわかった。酸素分圧の減少量を時間積分するとボロン膜の酸素ゲッターリング量を求めることができる。しかし、RGA分析結果からゲッターリングされた酸素原子の一部がCOとなって放出されていることがわかった。このCOで放出される量を図中網部で示した。よって、ボロン膜の酸素ゲッターリング量は図中斜線部となる。20分間の酸素放電の結果、(a)の酸素ゲッターリング量はほとんど飽和したが、(b)はまだゲッターリングする傾向を見せた。酸素ゲッターリング量はステンレス鋼上のボロン膜で $(0.5\sim 1.2)\times 10^{17}\text{O}/\text{cm}^2$ 、グラファイト上のボロン膜で $(1.8\sim 2.0)\times 10^{17}\text{O}/\text{cm}^2$ となった。条件は多少異なるが、これらの値は山毛らの酸素ゲッターリング量⁹⁾とほぼ近い値になった。

酸素ゲッターリング量の違いとしてボロン膜の表面積の違いが考えられる。Fig. 3に基板およびボロン膜のSEM写真を示す。200 nmの膜厚ではボロン膜の表面形態は基板の表面形態の影響をそのまま受けることがわかった。よってグラファイト上のボロン膜の方が表面積が大きくなる。酸素イオンの運動は直線的であるため、プラズマに面しているボロン膜の表面に入射し、奥の方の陰になっているボロン膜には入射しない。しかし、活性な酸素原子は電荷をもたないため飛行が自由で、孔の奥のボロン膜にもゲッターリングされる。よって表面積の大きいグラファイト上のボロン膜の方が酸素ゲッターリング量が多くなるものと考えられる。

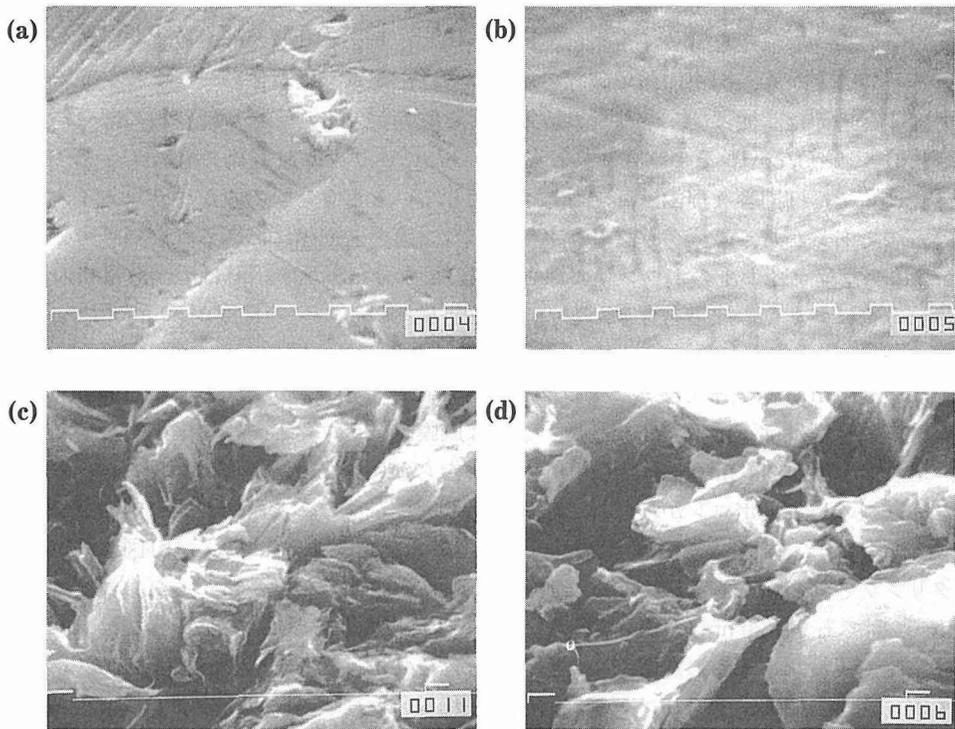


Fig. 3 SEM photographs of boron films and substrate. (a) stainless steel, (b) boron film on stainless, (c) graphite and (d) boron film on graphite

酸素放電後 (Fig. 2) にヘリウム放電を行い、酸素ゲッターリングに対するボロン膜の活性化を試みた。Fig. 4 (太い実線) は、ヘリウム放電後の酸素放電中の分圧の時間変化を示したものである。(a) はステンレス鋼, (b) はグラファイトライナーである。ステンレス鋼ライナーの場合、一度酸素ゲッターリング効果が失われたが (Fig. 2 (a)), ヘリウム放電を行うことにより酸素ゲッターリング効果が回復していることがわかる。ゲッターリング量は $(0.9\sim 1.7)\times 10^{16}\text{O}/\text{cm}^2$ で、活性化の割合は 17%であった。グラファイトライナーの場合は、5分の放電で酸素分圧は一定となり、20分経過しても元に戻らなかった。この傾向は、Fig. 2 (b) の活性化を行う前と同じ傾向であり、ステンレス鋼上のボロンに比べて酸素ゲッターリング効果が長時間維持されている。また、放電中の CO の発生がみとめられ、この寄与分を網部で示した。ヘリウムによる酸素ゲッターリングの活性化量及び割合は、

Fig. 2 (b) で示すように、酸素放電終了時にボロン膜が酸素ゲッターリング能力を十分残しているために、以下のような仮定を行って求めた。Fig. 2 (b) と Fig. 4 (b) の酸素放電終了時の酸素分圧がほぼ等しいことから、図中に細い破線で示す部分は、ボロン膜自体の酸素ゲッターリング能による圧力変化と考えた。従って、ヘリウム放電による酸素ゲッターリング量は斜線の部分に相当し、 $(1.2\sim 1.4)\times 10^{16}\text{O}/\text{cm}^2$ 、その割合は約 6%となった。ヘリウム放電後で酸素ゲッターリング量が (a) と (b) でほぼ同等な理由は、プラズマに面しているボロン膜のみがヘリウムイオンの照射を受けるのであるから、酸素ゲッターリング量はボロン膜の表面積に影響されないと考えられる。

Fig. 5 にグラファイト上のボロン膜の深さ方向の組成分布を示す。(a) は酸素放電後のもの、(b) は酸素放電後にヘリウム放電を行ったものである。横軸はボロンの濃度が 50 at.% になった深さを膜厚の 200 nm と定義した。(a) 図より酸素放電によりボロン膜の表面の酸素濃度は 35 at.% となり、50~100 nm の深さまで酸素がゲッターリングされたことがわかった。また、100 nm 以上の深さでは酸素濃度はほぼ一定の値となった。これは成膜時にボロンと一緒に堆積した酸素と考えられる。ボロン濃度が 200 nm を過ぎても 0 at.% にならない理由は、基板のグラファイトの表面が粗いため基板の奥までボロンが堆積しているためと考えられる。また、プローブの電子ビームの径が 0.1~1 mm であるため、広い範囲を分析しているためと考えられる。(b) 図よりボロン膜にゲッターリングされていた酸素がヘリウム放電によって減少することがわかった。表面での酸素濃度は 15 at.% であり、20 nm で BG の値となった。ここで酸素の BG の値が (a) と (b) で違うのは、成膜時のチャンパー内の残留ガスの影響と考えられる。これらのことより、ヘリウム放電によってボロン膜の酸素ゲッターリング量が活性化されるメカニズムは以下のように考えられる。ヘリウムイオンがボロン (多結晶ボロン) に入射する深さは、本実験のヘリウム放電電圧では約 5 nm である。ヘリウムイオンの衝撃によって B-O 結合が切断され、酸素のみが脱離するという仮定では、(b) 図ほど酸素が減少するといった現象は説明できない。そのため、ヘリウムイオンによ

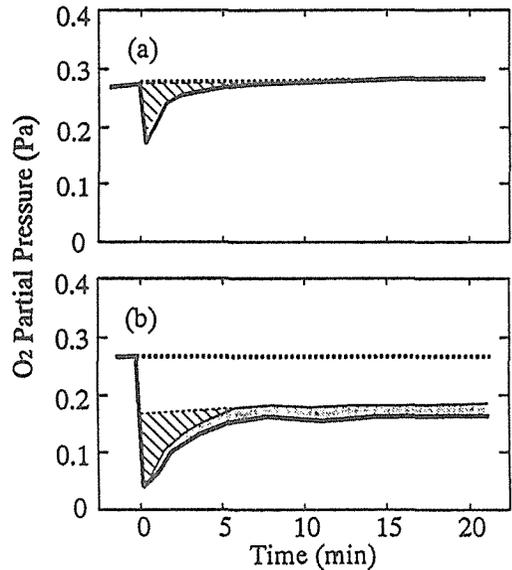


Fig. 4 Change of the partial pressure of oxygen during O_2 discharge after He discharge. (a) boron film on stainless steel liner and (b) boron film on graphite liner

てボロン膜はゲッタリングしている酸素原子と共にスパッタリングされるものと考えられる。スパッタされたボロン原子はそのまま再堆積するか、排気される過程で配管などに堆積することが考えられる。酸素も排気の途中で再びゲッタリングされることが予想される。なぜならば、ヘリウム放電中のRGAでO, O₂, B_xO_yにあたるものはQMSで検出されなかったからである。

Fig. 6にボロン膜のAESスペクトルを示す。(a)は酸素放電後のもの、(b)は酸素放電後にヘリウム放電を行ったものである。それぞれボロン(B)と酸素(O)のスペクトルを示した。図中の数字はFig. 5のエッチング深さに対応している。酸素放電後の膜では0 nmと30 nmではBのスペクトルが変化しているのがわかる。特に0 nmの低エネルギー側のサテライトピークはボロンが酸素と結合しているときのものである⁷⁾。80 nm以上ではボロンのスペクトルの形状はほぼ同じであり、この形状がボロンの典型的なものである。ヘリウム放電後ではボロンのスペクトルは10 nm

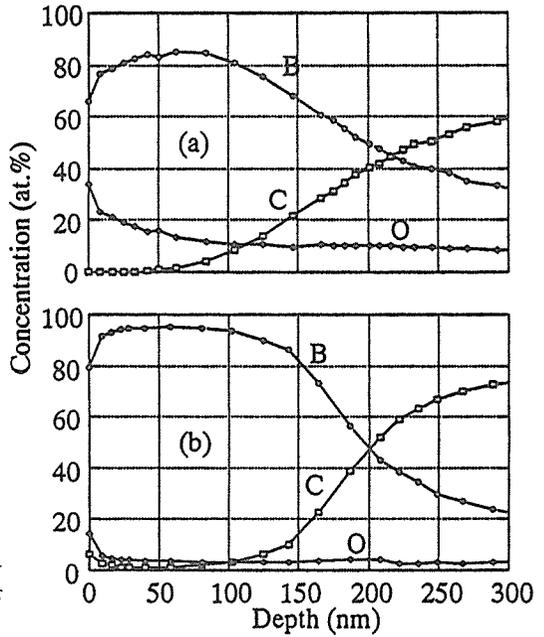


Fig. 5 Depth profiles of boron film on graphite. (a) after O₂ discharge and (b) after O₂ and He discharges

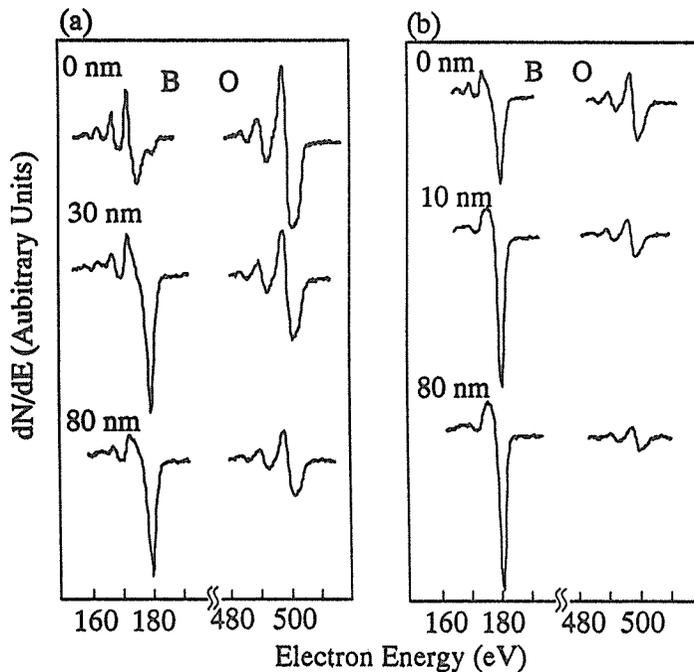


Fig. 6 AES spectra of boron films. (a) after O₂ discharge and (b) after O₂ and He discharges

ですすでにボロンの典型的な形状となった。この時の深さは Fig. 5 の酸素濃度が BG と等しくなる深さに一致していた。このことより、ボロンと酸素は物理的な吸着ではなく、化学的に結合していることがわかる。

3.2 水素リテンション特性

Fig. 7 に水素放電時の水素分圧の時間変化を示す。(a)はボロン膜のもの、(b)はグラファイトライナーのものである。放電開始と同時に水素分圧は急激に減少するが、すぐに急激に増加し始め、10分以降の増加は極く僅かなものとなった。ボロン膜、グラファイトとも水素分圧の曲線は同じような傾向を示した。豊田らの実験でも同じような水素分圧の減少が報告されている⁹⁾。水素リテンション量はボロン膜で $1.6 \times 10^{17} \text{H/cm}^2$ 、グラファイトで $1.1 \times 10^{17} \text{H/cm}^2$ となり、ボロン膜の方がやや大きな値となった。これは、ボロン膜がアモルファスであり未結合の手 (dangling-bond) をもつボロン原子が多いためであると考えられる。

Fig. 8 にヘリウム放電時の水素分圧の時間変化を示す。脱離した水素はボロン膜にリテンションされたもの (Fig. 7) である。脱離のメカニズムは酸素ゲッターリングの活性化の実験と同様にヘリウムイオンによるボロン膜のスパッタリングと、ボンバードメントが考えられる。しかし異なる点は、酸素は QMS で検出されなかったが、水素は検出されたことである。これは一度脱離した水素はほとんど気相中に放出し、ボロン膜に再リテンションされないことを示している。脱離量はボロン膜で $2.0 \times 10^{16} \text{H/cm}^2$ 、グラファイトで $2.8 \times 10^{16} \text{H/cm}^2$ となり、ボロン膜の方がやや小さな値となった。

Fig. 9 に TDS による水素脱離スペクトルを示す。実線が水素放電後のもの、破線がヘリウム放電後のものである。(a) はボロン膜、(b) はグラファイトである。いずれの H_2 の TDS スペクトル

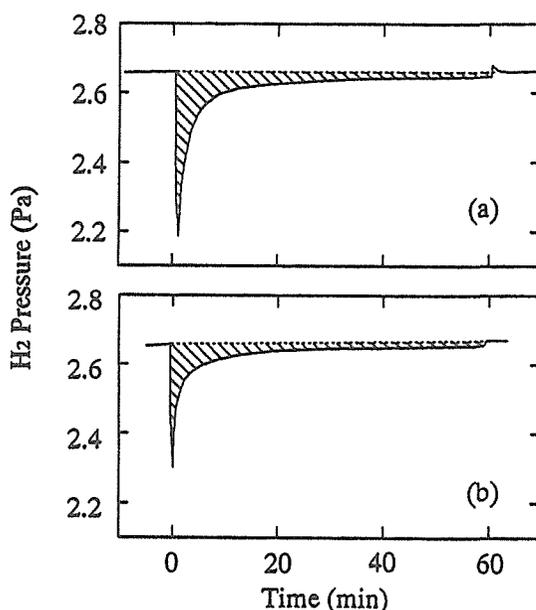


Fig. 7 Change of the partial pressure of hydrogen during H_2 discharge. (a) boron film on graphite liner and (b) graphite liner

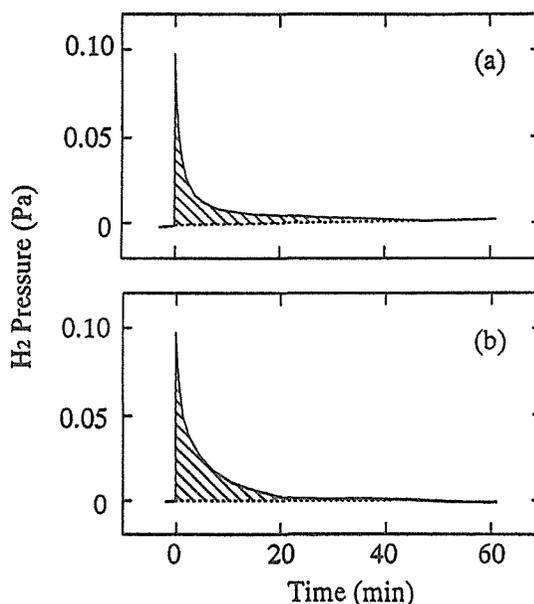


Fig. 8 Change of the partial pressure of hydrogen during He discharge. (a) boron film on graphite liner and (b) graphite liner

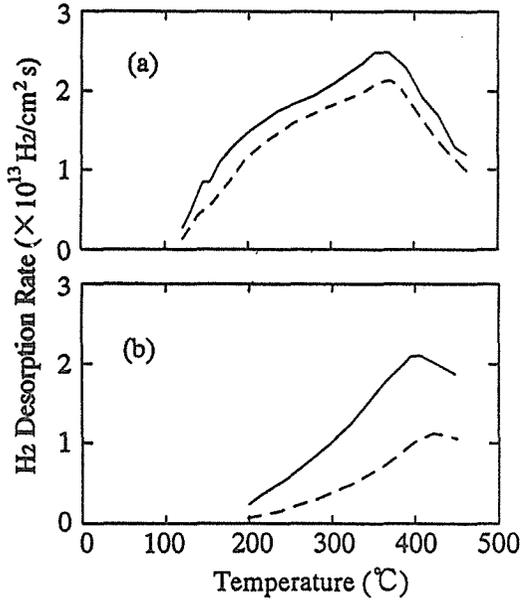


Fig. 9 Thermal desorption spectra for H₂. (a) boron film on graphite liner and (b) graphite liner. Solid lines are indicated the desorption rate of H₂ after H₂ discharge. Dashed lines are after H₂ and He discharges.

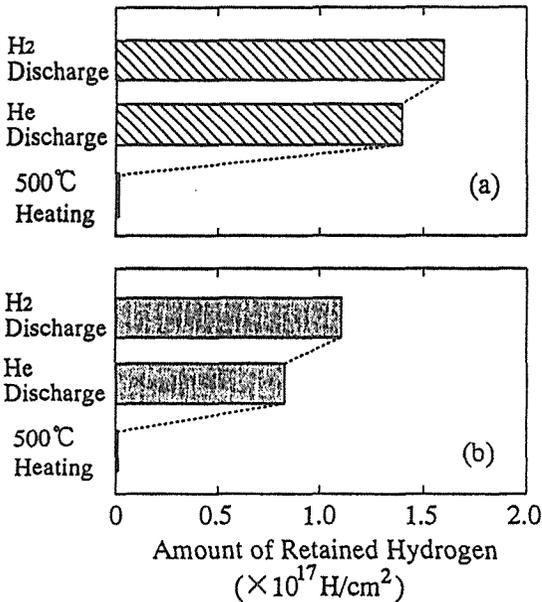


Fig. 10 The amount of retained hydrogen after discharges and TDS measurement. (a) boron film on graphite liner and (b) graphite liner

ルはブロードなスペクトルとなった。また、ヘリウム放電後の脱離率は低温側から高温側にかけて一様に減少した。これは、入射するヘリウムイオンのエネルギーが単一でなく幅広い分布をもっているため、B-H結合の弱いものから強いものまで幅広く脱離させるためと考えられる。ボロン膜のスペクトルには低温側にショルダーがみられたことから、ボロンにリテンションされている水素は2つの結合状態があるものと思われる。また、グラファイトに比べてより低温から水素の脱離がみられた。水素脱離量はボロン膜の水素放電後が 1.7×10^{17} H/cm²、ヘリウム放電後が 1.4×10^{17} H/cm²、グラファイトの水素放電後が 1.3×10^{17} H/cm²、ヘリウム放電後が 6.4×10^{16} H/cm² となった。ボロン膜、グラファイトとも TDS データの水素脱離量と RGA データの水素リテンション量はほぼ等しくなった。また、TDS データのヘリウム放電によって減少した分の水素量と RGA データの水素脱離量も近い値となった。これより、TDS データと RGA データはコンシスタントであることが言える。

Fig. 10 に放電および TDS 後の残留水素リテンション量を示す。この図が表しているものは各処理の後にボロン膜およびグラファイトに含まれている水素量である。水素放電後のものは RGA データの水素リテンション量である。ヘリウム放電による残留水素リテンション量の減少の割合はボロン膜とグラファイトで多少の開

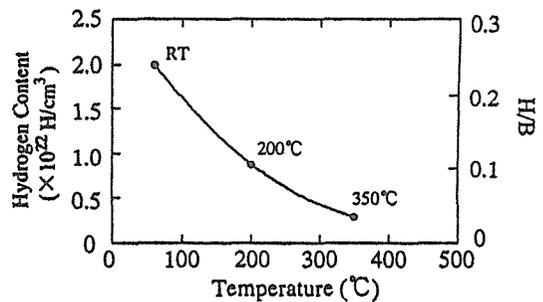


Fig. 11 The hydrogen content in boron film as a function the temperature during film deposition.

きはあるが、10～30%となった。500℃の加熱では残留水素リテンション量はボロン膜，グラファイトともにほぼゼロとなった。

Fig. 11 に成膜温度とボロン膜の水素濃度の関係を示す。これは、ボロニゼーション後に TDS を行い、その時の水素脱離量をボロン膜の単位体積あたりの脱離量に変換したものである。ボロン膜の密度は文献²⁾などを参考にして 1.5 g/cm^3 とした。右の縦軸はボロン膜中の水素原子数とボロン原子数の比である。200℃で成膜したボロン膜の膜中水素濃度は室温で成膜した膜の約半分値となった。350℃で成膜すると1/7の値となり、高温で成膜する方がボロン膜中水素濃度を減少させることができた。

4. ま と め

プラズマ CVD 法によりボロン膜を成膜し、ボロン膜の酸素ゲッタリング特性を評価した。また、ボロン膜とグラファイトの水素リテンション特性の評価も行った。以下に得られた結論をまとめる。

- (1) ボロン膜の酸素ゲッタリング量は、グラファイト上のボロン膜の方がステンレス鋼上のボロン膜よりも多くなり、ゲッタリング量はボロン膜の表面形態に依存することがわかった。
- (2) ヘリウム放電によるボロン膜の酸素ゲッタリング量の活性化の割合はステンレス鋼上のボロン膜の方が大きくなったが、ヘリウム放電後の酸素ゲッタリング量は両ボロン膜ともほぼ同じ値となった。
- (3) グラファイト上のボロン膜にゲッタリングされた酸素は 50～100 nm の深さまで達した。また、ボロン膜はヘリウムイオンによってスパッタリングされ新たな表面がつくられるため、酸素ゲッタリング量が活性化することがわかった。
- (4) ゲッタリングされた酸素はボロンと化学的な結合状態にあることがわかった。
- (5) ボロン膜とグラファイトの水素リテンション量はほぼ同じであった。
- (6) ヘリウム放電による水素脱離の割合はボロン膜，グラファイトともほぼ 10～30%であった。
- (7) リテンションされた水素は 500℃の加熱でほぼ脱離することがわかった。
- (8) ボロン膜の膜中水素濃度は 200℃で半減し、350℃で1/7となった。

謝辞 本研究は、文部省核融合科学研究所の共同研究の一環として行われた。

文 献

- 1) T. Hino, T. Yamashina : J. Fusion Energy, 13 (1994) 69.
- 2) M. Saidoh, N. Ogiwara et al. : Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) 3276.
- 3) H.F. Dylla, M.G. Bell et al. : J. Nucl. Mater. 176 & 177 (1990) 337.
- 4) J. Phillips, T. Hodapp et al. : J. Vac. Sci. Technol. A 10(4) (1992) 1252.
- 5) U. Schneider, W. Poschenrieder et al. : J. Nucl. Mater. 176 & 177 (1990) 350.
- 6) M. Yamage, T. Ejima et al. : J. Nucl. Mater. 196-198 (1992) 618.
- 7) G. Hanke and K. Muller J. Vac. Sci. Technol. A2(2) (1984) 964.
- 8) H. Toyoda, T. Isozumi et al. J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 732.