

JAERI-M  
7405

酸素，水素処理によるモリブデン表面の  
清浄化

1977年11月

五明 由夫<sup>\*</sup>・田島 輝彦・佐竹 徹<sup>\*\*</sup>・水野 正保<sup>\*\*</sup>

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

酸素・水素処理によるモリブデン表面の清浄化

東海研究所大型トカマク開発部

五明由夫\*・田島輝彦・佐竹 徹\*\*

水野正保\*\*

(1977年10月31日受理)

トカマク型装置第1壁材料として、モリブデンをとりあげ、酸素、水素処理による表面清浄化法について、オージェ電子分光法(AES)およびイオンエッチング、オージェ法により、実験的に調べた。前処理として採用したバフ研磨、グロー放電洗浄、電解研磨は、いずれも同等の効果を有する。モリブデン温度500℃、酸素0.1 Torr、水素1 Torrの処理により、前処理後の試料では、表面不純物割合が1/3~1/4に減少した。前処理として、真空中での1800℃昇温により、AES検出限度以下にまでモリブデン中の不純物量を低下させた試料では、不純物減少度が1/6~1/7であった。モリブデン500℃に加熱することにより、表面汚染が表面深さ方向に浸透する事実が観察された。この事実は、昇温により、表面汚染層の内部への拡散が助長されることにより、説明可能である。

---

\* 外来研究員 東芝総合研究所

\*\* 日本真空技術株式会社

Surface Cleaning of Molybdenum

by Chemical Reaction with Oxygen and Hydrogen Gases

Yoshio GOMAY\*, Teruhiko TAZIMA, Toru SATAKE\*\*, Masayasu MIZUNO\*\*

Division of Large Tokamak Development,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 31, 1977)

For tokamak wall conditioning, surface cleaning of molybdenum by chemical reaction with oxygen and hydrogen gases has been studied experimentally by Auger electron spectroscopy (AES) and Auger/Sputter techniques. Means of pretreatments, buffing with water containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, glow discharge cleaning, and electropolishing show similar results. By exposing molybdenum sample to 0.1 Torr oxygen and 1 Torr hydrogen successively at  $500^\circ\text{C}$ , the impurity content on the surface reduces to  $1/3 \sim 1/4$  of the initial value. When the content is reduced below the detectable limit of AES by heating up to  $1,800^\circ\text{C}$  in vacuum, it becomes  $1/6 \sim 1/7$ . By heating at  $500^\circ\text{C}$ , the impurities in the surface penetrate inward, probably because of the increase of impurity diffusion at this temperature.

Keywords: Nuclear Fusion, First Wall, Surface Cleaning, Surface Chemistry, Oxygen, Hydrogen.

---

\* on leave from Research and Development Center, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

\*\* ULVAC Corporation

目 次

1. はじめに.....	1
2. 実験内容と装置.....	1
A. 前処理実験.....	1
B. 酸素, 水素処理実験.....	3
3. 実験結果.....	3
A. 前処理の効果.....	4
B. 酸素, 水素処理効果.....	5
4. 討 論.....	7
5. 結 論.....	8

Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Set-Up .....	1
A. Precleaning .....	1
B. Successive Oxygen and Hydrogen Gases Treatments .....	3
3. Experimental Results .....	3
A. Precleaning .....	4
B. Successive Oxygen and Hydrogen Gases Treatments .....	5
4. Discussions .....	7
5. Conclusions .....	8

## 1. はじめに

トカマク型核融合装置はしだいに大型化しつつあり、近年ではゼロ出力条件（あるいは臨界プラズマ条件とも言う）を目ざす装置（JT-60, Doublet III, TFTR, JET）の設計、製作が進められるようになった。このような装置で高温プラズマを得るためには、プラズマ中に侵入する不純量を低く押えることが必要である。その一つの方策として、プラズマに面する壁（第1壁）を高融点、低スパッター率の金属とし、その表面の清浄化を行うことが有効と考えられる<sup>(1)</sup>。このような観点から、現在日本原子力研究所で設計、製作が進められているJT-60においては第1壁としてモリブデンが採用される計画である。

現在のトカマク型装置の多くでは、第1壁のうちリミターにはモリブデンあるいはタングステンが、真空容器壁にはステンレスが用いられている。実験前段階にベーキング、放電洗浄<sup>(2)</sup>を行っても、酸素に代表される軽元素が5～10%プラズマ中に侵入する現象に悩まされている<sup>(3)(4)</sup>。このような軽元素の侵入を低減するためには、装置組立て以前の前処理と、真空境界形成後実験前段階に行う表面清浄化法を調べるのが重要である。

本報告ではモリブデンをとりあげ、第1に前処理法として、バフ研磨、電解研磨、グロー放電洗浄の効果を調べる。測定方法としては、イオンエッチングを併用したオージェ電子分光法（以下イオンエッチングオージェ法という）を用い、処理後、試料の表面深さ方向組成分布を観察する。第2に、ベーキング、放電洗浄に並ぶ実験前段階の清浄化法として、500℃に加熱したモリブデンを0.1～1 Torrの酸素ならびに水素に交互にさらす方法を調べる。モリブデンの酸化物は、500℃において還元可能とされているため<sup>(5)</sup>、表面に存在する酸素を水素との反応により除去し、炭素については酸素との反応により除去するという考え方である。

以下、次節では実験装置と実験内容を、3節では前処理効果、および酸素、水素処理効果についての実験結果を述べた後、4、5節で、それぞれ討論および結論を述べる。

## 2. 実験内容と装置

表. 1に実験に用いた6種類のモリブデン試料について、化学分析による炭素、酸素および窒素の含有量、製法、製作会社を示す。実験では、粉末冶金により得られたモリブデンと真空溶解のプロセスを経ているものとを比較して調べる。

### A. 前処理実験

前処理実験は以下に述べる4種類の実験で構成される。最初に、機械的に表面汚染層を除去する方法を調べる。実験では、5×8×1t(mm)の試料をエメリー紙で研磨し、続いてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ水を添加しながらバフ研磨した後、フロン蒸気洗浄を行う。このような手

## 1. はじめに

トカマク型核融合装置はしだいに大型化しつつあり、近年ではゼロ出力条件（あるいは臨界プラズマ条件とも言う）を目ざす装置（JT-60, Doublet III, TFTR, JET）の設計、製作が進められるようになった。このような装置で高温プラズマを得るためには、プラズマ中に侵入する不純量を低く押えることが必要である。その一つの方策として、プラズマに面する壁（第1壁）を高融点、低スパッター率の金属とし、その表面の清浄化を行うことが有効と考えられる<sup>(1)</sup>。このような観点から、現在日本原子力研究所で設計、製作が進められているJT-60においては第1壁としてモリブデンが採用される計画である。

現在のトカマク型装置の多くでは、第1壁のうちリミターにはモリブデンあるいはタングステンが、真空容器壁にはステンレスが用いられている。実験前段階にベーキング、放電洗浄<sup>(2)</sup>を行っても、酸素に代表される軽元素が5~10%プラズマ中に侵入する現象に悩まされている<sup>(3)(4)</sup>。このような軽元素の侵入を低減するためには、装置組立て以前の前処理と、真空境界形成後実験前段階に行う表面清浄化法を調べるのが重要である。

本報告ではモリブデンをとりあげ、第1に前処理法として、バフ研磨、電解研磨、グロー放電洗浄の効果を調べる。測定方法としては、イオンエッチングを併用したオージェ電子分光法（以下イオンエッチングオージェ法という）を用い、処理後、試料の表面深さ方向組成分布を観察する。第2に、ベーキング、放電洗浄に並ぶ実験前段階の清浄化法として、500℃に加熱したモリブデンを0.1~1 Torrの酸素ならびに水素に交互にさらす方法を調べる。モリブデンの酸化物は、500℃において還元可能とされているため<sup>(5)</sup>、表面に存在する酸素を水素との反応により除去し、炭素については酸素との反応により除去するという考え方である。

以下、次節では実験装置と実験内容を、3節では前処理効果、および酸素、水素処理効果についての実験結果を述べた後、4、5節で、それぞれ討論および結論を述べる。

## 2. 実験内容と装置

表. 1に実験に用いた6種類のモリブデン試料について、化学分析による炭素、酸素および窒素の含有量、製法、製作会社を示す。実験では、粉末冶金により得られたモリブデンと真空溶解のプロセスを経ているものとを比較して調べる。

### A. 前処理実験

前処理実験は以下に述べる4種類の実験で構成される。最初に、機械的に表面汚染層を除去する方法を調べる。実験では、5×8×1t(mm)の試料をエメリー紙で研磨し、続いてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ水を添加しながらバフ研磨した後、フロン蒸気洗浄を行う。このような手



表. 1 実験で使用したモリブデンの不純物量と製法

SAMPLE	IMPURITY CONTENT (P. P. m.)			REFINING METHOD	MANUFACTURER
	CARBON	OXYGEN	NITROGEN		
A	35	70	20	P. M. *	SYLVANIA
B	30	3	2	A. M. *	AMAX
C	1300	40		A. M. **	TOSHIBA
D	170	5		A. M.	TOSHIBA
E	15	17		E. B. M. ***	TOSHIBA
F	10	0.5	2	E. B. M.	DAIDO

\* Powder Metallurgy

\*\* Arc Melt

\*\*\* Electron Beam Melt

順を踏んだサンプル A, B を試料台にとりつけイオンエッチング, オージェ法により, 表面深さ方向の元素組成分布を観察する。オージェ電子分析器およびイオンガンは Physical Electronics 社製である。オージェ電子分析器は, 1 次電子ビームエネルギー 2.5 kV, ビーム電流 35  $\mu$ A の条件で, イオンガンは加速電圧 1.5 kV および 2 kV, ビーム径 8 mm の条件で使用する。観察室の到達圧力は  $10^{-8}$  Torr 以下であり, イオンガン作動時は  $5 \times 10^{-5}$  Torr のキセノンガスを導入する。キセノンガスの純度は 99.9% 以上である。

第 2 に, グロー放電洗浄をとりあげる。上述と同様のバフ研磨まで行った  $3 \times 8 \times 1$  t (mm) のサンプル A, B を, 2.2  $\phi$  のタンタル電極と 2.0 mm 離して相対して置き, 0.03 Torr アルゴンガス中でグロー放電を行う。放電条件は 1.5 kV, 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, 放電時間は 5 時間, アルゴンガスの純度は 99.999% 以上である。グロー放電洗浄中の試料表面元素組成の変化は, オージェ電子分光法 (AES) により観察される。処理後試料は, 1 時間大気にさらされた後, イオンエッチングオーージェ法により表面深さ方向の組成分布を観察する。

第 3 に, 電解研磨の効果を調べる。同じくバフ研磨まで行った,  $3 \times 8 \times 1$  t (mm) のサンプル A, B をメチルアルコールと硫酸の 17.5 : 2.5 混合液中で, 電圧 8 V, 電流 1 A/cm<sup>2</sup>, 処理温度 15  $^{\circ}$ C, 時間 1 分の電解研磨を行う。これらの試料を試料台にとりつけ, イオンエッチングオーージェ法により表面深さ方向の元素組成分布を観察する。測定装置および条件は上述と同様である。

実際のトカマク型装置では, 第 1 壁構成部に対し, 以上のような前処理を行ったとしても, 装置として組立てるまでには 1 カ月以上も大気にさらされることになるであろう。最後に, このような場合の表面汚染進行度を調べることを目的として, 次の実験を行う。 $5 \times 8 \times 1$  t (mm) のモリブデンサンプル C, D, E をバフ研磨まで行った後, AES で観察しながらイオンガンによるエッチングを行い, 表面汚染層を除去する。これらのサンプル C, D, E を, それぞれ 2

時間，10日間，30日間大気にさらした後，イオンエッチングオージェ法により表面深さ方向の元素組成分布を観察する。

## B. 酸素，水素処理実験

トカマク型装置では，真空境界形成後，ベーキング放電洗浄により表面の清浄化を行っているが，これらに並ぶものとして，酸素，水素処理による表面の清浄化をとりあげる。

実験装置は，図1に示すように，反応室，分析室，排気系，ガス導入系により構成される。モリブデン試料は $5 \times 8 \times (0.5 \sim 1)$  t (mm) に成形され，タンヒルヒータ上にスポット溶接で固定される。試料の加熱はTaヒータに通電することにより行われ，温度調節計により1000℃までの範囲で，±2%の変動率での温度設定が可能である。温度測定には，モリブデン試料にとりつけられたアルメルクロメル熱電対を用いる。

実験は次のような手順で行われる。タンヒルヒータ上に固定されたモリブデン試料は，反応室と分析室との間を真空中で移動できる可動機構にとりつけられる。次に全系を真空排気し，反応室においてモリブデン試料を加熱し，酸素処理，水素処理を各1回あるいはくりかえし1～2回行う。この過程で試料は適時分析室に移動され，AESにより表面元素組成の変化を観察される。また酸素，水素処理を終えた段階では，イオンエッチングオージェ法により，試料表面深さ方向の組成分布を測定する。AESならびにイオンエッチングの条件は，前処理実験で述べた条件と同様である。

酸素，水素処理の条件は，酸素圧力0.1 Torr，0.01 Torr，水素圧力1 Torr，10 Torr，モリブデン試料温度350℃，425℃，500℃である。実験では，各条件の処理効果に対する影響が判明するような組みあわせが採用される。用いた水素ガスおよび酸素ガスの純度は，それぞれ，99.999%以上，99.992%以上である。処理ガスは，30分～1時間に1度ずつガス置換が行われる場合と，約1 Torr·ℓ/secの割合で換気が行われる場合とがある。反応室の容積は約2ℓである。

実験に用いられるモリブデンはサンプルA，B，Fであり，バフ研磨まで終えたもの，更にグロー放電洗浄を行ったもの，あるいは清浄化のため $5 \times 10^{-8}$  Torr以下の真空中で24時間1800℃に加熱されたものが用いられる。後2者は，酸素，水素処理の前に大気にさらされる。

## 3. 実験結果

AESによる観察結果を用いて厳密な意味での定量的議論をすることは，特に多くの元素を含むような場合には困難である。ここでは，比較的容易に半定量的議論ができる方法として，表面での元素*i*の相対原子含有率 $C_i$  (atom%)を次式で求める<sup>(6)</sup>。

$$C_i = \frac{P_i}{S_i} / \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{S_i} \quad (1)$$

時間，10日間，30日間大気にさらした後，イオンエッチングオージェ法により表面深さ方向の元素組成分布を観察する。

## B. 酸素，水素処理実験

トカマク型装置では，真空境界形成後，ベーキング放電洗浄により表面の清浄化を行っているが，これらに並ぶものとして，酸素，水素処理による表面の清浄化をとりあげる。

実験装置は，図1に示すように，反応室，分析室，排気系，ガス導入系により構成される。モリブデン試料は $5 \times 8 \times (0.5 \sim 1)$  t (mm) に成形され，タンヒルヒータ上にスポット溶接で固定される。試料の加熱はTaヒータに通電することにより行われ，温度調節計により1000℃までの範囲で，±2%の変動率での温度設定が可能である。温度測定には，モリブデン試料にとりつけられたアルメルクロメル熱電対を用いる。

実験は次のような手順で行われる。タンヒルヒータ上に固定されたモリブデン試料は，反応室と分析室との間を真空中で移動できる可動機構にとりつけられる。次に全系を真空排気し，反応室においてモリブデン試料を加熱し，酸素処理，水素処理を各1回あるいはくりかえし1～2回行う。この過程で試料は適時分析室に移動され，AESにより表面元素組成の変化を観察される。また酸素，水素処理を終えた段階では，イオンエッチングオージェ法により，試料表面深さ方向の組成分布を測定する。AESならびにイオンエッチングの条件は，前処理実験で述べた条件と同様である。

酸素，水素処理の条件は，酸素圧力0.1 Torr，0.01 Torr，水素圧力1 Torr，10 Torr，モリブデン試料温度350℃，425℃，500℃である。実験では，各条件の処理効果に対する影響が判明するような組みあわせが採用される。用いた水素ガスおよび酸素ガスの純度は，それぞれ，99.999%以上，99.992%以上である。処理ガスは，30分～1時間に1度ずつガス置換が行われる場合と，約1 Torr·ℓ/secの割合で換気が行われる場合とがある。反応室の容積は約2ℓである。

実験に用いられるモリブデンはサンプルA，B，Fであり，バフ研磨まで終えたもの，更にグロー放電洗浄を行ったもの，あるいは清浄化のため $5 \times 10^{-8}$  Torr以下の真空中で24時間1800℃に加熱されたものが用いられる。後2者は，酸素，水素処理の前に大気にさらされる。

## 3. 実験結果

AESによる観察結果を用いて厳密な意味での定量的議論をすることは，特に多くの元素を含むような場合には困難である。ここでは，比較的容易に半定量的議論ができる方法として，表面での元素*i*の相対原子含有率 $C_i$  (atom%)を次式で求める<sup>(6)</sup>。

$$C_i = \frac{P_i}{S_i} / \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{S_i} \quad (1)$$

ここで  $P_i$  は測定された元素  $i$  の主ピークでのオージェピーク振巾値,  $S_i$  は標準オージェ, スペクトラム<sup>(7)</sup> を用いて得られる元素  $i$  の主ピークでの相対感度,  $n$  は測定されたオージェスペクトラムより同定される元素の数である。この方法は, 元素によるオージェ電子脱出深さの差, オージェ電子輸送過程におけるマトリックス効果, 化合物形成等に起因するオージェピーク形状の変化を無視していることに注意したい<sup>(6)</sup>。

イオンエッチングを加えて深さ方向の元素組成分布を求めるには, エッチング速度を知る必要がある。ここでは, エッチングにより得られたくぼみの深さを触針式表面あらさ計により測定し, その結果からエッチング速度を評価する。厳密には, 表面近傍の混合層においてこのエッチング速度を適用するのは問題があるし, (1)式とあわせて元素組成を評価する場合には, 選択スパッタリングの影響も受ける<sup>(8)</sup>。ここでは, これらの問題を無視しているため, 半定量的な議論と考えるのが妥当である。

### A. 前処理の効果

図2に粉末冶金法で製造されたサンプルAと, 真空溶解のプロセスを経ているサンプルBとについて, バフ研磨まで行った試料の表面深さ方向元素組成分布を示す。以下本報告では, 元素組成の計算には(1)式を用いている。エッチング量は, 2 kV,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  キセノンビームのエッチング速度が, ビームによって生成されるくぼみから計算すると, 約  $15 \text{Å}/\text{min}$  であることに基ついで評価している。表面近傍には, 主に炭素による汚染層が存在し, サンプルAの汚染度は, サンプルBの2倍である。すなわち, 1時間エッチングした(約  $900 \text{Å}$  に相当)時点での表面炭素量が, サンプルAで 3.3 atom%, サンプルBで 1.7 atom%となっている。酸素による汚染層は, 炭素によるものと比較すると厚さは薄い, やはりサンプルAが, サンプルBを上回っている。5分間エッチングした時点での表面酸素量は, サンプルAで 2 atom%, サンプルBで 0.5 atom%である。

図3は, サンプルA, Bについて, 5時間Arガス中でグロー放電洗浄をした場合の表面組成の変化である。グロー放電洗浄により, 表面はサンプルAで 9.0 atom% Mo, 4.9 atom%  $\text{N}_2$ , 2.6 atom% C, 2.7 atom% O, サンプルBで 9.2 atom% Mo, 4 atom%  $\text{N}_2$ , 2.2 atom% C, 1.8 atom% Oの状態まで清浄化される。5時間のグロー放電洗浄により除去される量を, スパッタリング係数<sup>(9)</sup> から評価すると, 約  $7 \mu\text{m}$  である。

図4は, サンプルA, Bについて, 上述のグロー放電洗浄の効果と, 電解研磨による清浄化効果とを比較したものである。グロー放電洗浄を受けたサンプルは, 洗浄後1時間, 電解研磨を受けたサンプルは研磨後2日間, それぞれ大気中に放置された後, 表面深さ方向元素組成分布が観察されている。サンプルAで1時間エッチングした段階での炭素量は, グロー放電洗浄を受けたもので 2.5 atom%, 電解研磨の場合で 4 atom% である。サンプルBで同じく1時間エッチングした段階での炭素量は, それぞれ 1.4 atom%, 1.5 atom% である。これらの結果から, ここで述べた二つの処理は, ほぼ同等の効果を持つものと考えられる。処理後の大気放置した場合の炭素による再汚染については, この場合もサンプルAがサンプルBを, 約2倍上回っている。

以上から、ここで調べたバフ研摩、グロー放電洗浄、電解研摩の3者は、前処理としてはほぼ同等の効果をもつものと考えられる。それに対し、大気放置による汚染度を比較すると、いずれの場合も粉末冶金法で製造されたサンプルAの汚染度が、真空溶解のプロセスを経ているサンプルBを上回っている。

図5は、大気放置日数と、炭素による表面汚染度との関係を示す。ここで用いたサンプルC, D, Eは、イオンガンを用いたスパッターエッチングにより、表面汚染層を除去した後、それぞれ2時間、30日間大気中に放置される。その結果生成される表面近傍の炭素汚染の程度は、3つのサンプルでほとんど差がみとめられない。サンプルCで炭素量が多いのは、製造過程で含まれた炭素不純物が1300 P.P.mであり、他のサンプルに比較して不純物量が1桁から2桁多いためである。この結果は、グロー放電洗浄後と電解研摩後の大気放置時間が、それぞれ1時間、2日間であったが、サンプルA, Bに形成される汚染の程度が、各サンプルではほぼ同一であったこととも一致している。

本図に示される3つのサンプルは、いずれもアーク溶解、あるいは電子ビーム溶解による真空溶解のプロセスを経ている。ここで、大気放置による汚染層の厚さを、4時間エッチングした段階の炭素量の2倍以上の炭素を含む領域と定義すると、サンプルC, D, Eについて図5で得られた結果は、サンプルA, Bについて図2, 3, 4で得られた結果に較べて、1/5程度である。このように、汚染層の形成度合は、粉末冶金と真空溶解のプロセスを経ているものとの差にとどまらず、真空溶解のプロセスの方式にも依存すると考えられる。

## B. 酸素、水素処理の効果

最初に処理圧力の影響を調べた。バフ研摩まで行ったサンプルAを用い、試料温度を500℃として、酸素圧力1 Torr, 0.1 Torr, 水素圧力10 Torr, 1 Torrのそれぞれ個別の処理を行った。その結果、酸素処理については表面炭素除去能力に、水素処理については酸素除去能力に差が認められなかったため、酸素処理については0.1 Torrを、水素処理については1 Torrを、処理圧力として選択した。

次に処理温度の影響を調べるため、試料温度350℃, 425℃, 500℃で酸素、水素処理を各1度ずつ続けて行った。試料温度500℃の場合の結果は、後に詳述することとして、試料温度350℃, 425℃の結果を図6に示す。試料はサンプルAであり、イオンガンによるエッチングを行って表面汚染層を除去した後、1.5時間大気中に放置されたものが用いられている。これらの場合には、酸素処理により形成された表面酸素汚染層を除去するため、水素処理を60時間続けても、モリブデン表面の酸素存在量が、30 atom% から殆んど変化しない。このため、処理温度として500℃を選択した。500℃以上の処理温度は、トカマク型装置に適用するには設計的に困難な点が多く、除外して考えた。

試料温度500℃, 酸素圧力0.1 Torr, 水素圧力1 Torrの実験は、前処理の影響を調べるため、以下の試料を用いて行われた。すなわち、バフ研摩まで行われたサンプルA, グロー放電洗浄後4日間大気中に放置されたサンプルA, B, 真空中での昇温により表面汚染度をAESの検出限度以下に下げたサンプルFが用いられた。このうち、バフ研摩まで行われた試料

とでは殆んど差がないため、後者の例で代表する。

図6は、グロー放電洗浄後のサンプルA, Bを試料温度500℃で、酸素、水素処理を各1度ずつ行った時の表面元素組成の変化と、処理後の表面深さ方向元素組成分布を示す。酸素処理では30分に1度、処理ガスの置換が行われ、水素処理では0.5 Torr·ℓ/secの割合で処理ガスが流されている。表面組成の変化は、サンプルA, Bの間にほとんど差がない。すなわち、処理前は50 atom%程度の炭素、および10 atom%程度の酸素が存在するが、2時間の酸素処理により炭素は1 atom%以下に減少し、酸素は35 atom%程度となる。これにもない、モリブデンは35 atom%から65 atom%へと増加する。続いて水素処理を行うと、10時間程度で、酸素は再び10 atom%程度に減少し、その減少の過程で炭素が一旦20 atom%程度まで増加する。24時間の処理後、酸素、炭素ともに10 atom%程度に、モリブデンは80 atom%となる。これらの過程で、残留ガスの影響とみられるカリウム、処理ガス中の不純物の影響とみられる窒素が、数atom%の範囲で増減している。

深さ方向の元素組成分布については図4aに示された処理前の汚染層と比較して、炭素、酸素ともにより厚い汚染層が形成されている。炭素の深さ方向分布は、表面より数100Åの位置に20 atom%を超える極大点を有し、その値は、水素処理上にみられる表面炭素割合の最大値と一致する。酸素、水素処理中に形成される汚染層の厚さは、真空溶解のプロセスを経ているサンプルBが、そうでないサンプルAに較べて1/2となっている。これは、図2および4で示された、大気放置により両サンプルに生成される汚染層の厚さの差と一致している。カリウムや窒素については、数100Å以上の深さでは、1 atom%以下に減少する。

図8は、一旦99 atom%以上のモリブデン面を得た後、大気放置により汚染させたサンプルFに対し、酸素、水素処理を行った結果である。サンプルFは、 $5 \times 10^{-8}$  Torr以下の真空中で、24時間1800℃に加熱された後、大気中に1時間放置された。酸素処理時は30分に1度、水素処理時は測定点ごとに、処理ガスの置換を行っている。表面組成の変化、深さ方向の組成分布ともに、全体的な傾向は図7と同様であるが、表面の清浄度、ならびに汚染層の形成度合の低さについては、図8に示された結果が勝っている。すなわち、2時間の酸素処理、16時間の水素処理の結果、表面のモリブデン割合は90 atom%となっているし、表面下数100Å付近に存在する極大値は5 atom%程度であり、図7の結果の1/4程度である。酸素については、表面で5 atom%、表面下100Å程度で1 atom%以下に減少する。

以上は、(1)式による元素組成換算で実験結果を示したものであるが、最初にも述べたように(1)式による換算はあくまでも半定量的なものであるため、図9に酸素、水素処理前後のオージェスペクトラムを示しておく。図中の(a)(b)は、サンプルAについて、それぞれ図7の処理前、処理後のスペクトラムを示し、(c)は、サンプルFについて図8の処理後のスペクトラムを示す。

以上に述べられた酸素、水素処理が、トカマク装置の第1壁洗浄法として有効であるかどうかを評価する一つの目安として、トカマク装置JFT-2の壁位置におかれたモリブデンサンプルのオージェスペクトラムを図10に示す。この結果は、放電回数2500回の放電洗浄を行った後、通常のとカマクプラズマが得られるようになった段階で得たものである<sup>(2)</sup>。JFT-2では、真空容器がステンレスで作られているため、放電洗浄によりそれらがモリブデンサンプルに移動した結果として、鉄、ニッケル、クロムが観察される。炭素、酸素によるモリブデン

面の汚染という立場から考えると、酸素、水素処理によって得られたモリブデン面(図8の(b), (c))は、図9の結果と比較して、炭素、酸素の量が大幅に軽減されているのが分かる。

#### 4. 討 論

酸素、水素処理を行うと、処理前と比較して清浄な金属面が得られるが、表面から数1000 Åの領域では、処理前と比較して、炭素、酸素の含有量が増加することが示された。ここでは、酸素、水素処理によって生成される表面近傍の汚染層の生成機構について考察する。

最初に炭素汚染層について考える。グロー放電洗浄後の大気放置されたサンプルAと、500℃での酸素、水素処理を経たサンプルAについて、炭素割合が10 atom%以上の領域を比較すると(図4a, 図7a参照), 前者では300 Åに対し、後者では4000 Åに達する。すなわち、酸素、水素処理により、炭素による汚染層が300 Åから4000 Åに増加したことを示している。この原因としては、次のようなものが考えられる。

- (1) 大気放置により生成された汚染層が、500℃昇温により、内部に拡散する。
- (2) 処理ガス中に含まれる炭素系不純物が表面に吸着した後、内部に拡散する。
- (3) 実験装置からの放出ガスによる汚染。
- (4) 金属内の不純物の表面への偏析<sup>(10)</sup>。

これらの原因のうち、(3)については、反応室の到達圧力が $10^{-8}$  Torr台であること、(4)については、形成される汚染層の厚さが4000 Åに達していることから除外して考える。(2)については、酸素処理時には表面炭素量が1 atom%程度に低下していることから、可能性は水素処理時に絞られる。しかし、水素処理後の深さ方向炭素含有量に着目すると、図6、図7のいずれの場合も、1000 Å以上にわたって、表面の炭素割合を上回る炭素汚染層が存在している。このことから、(2)も、炭素汚染層の生成原因としては除外される。以上から、汚染層の生成機構は(1)である可能性が強い。

表面近傍での拡散に、一般の拡散係数を適用するのは問題があるが、ここでは一つの評価として、モリブデン中の炭素の拡散係数(D)として次式<sup>(11)</sup>を用いて、表面汚染層の内部への拡散を評価してみる。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、 $D_0 = 2.04 \times 10^{-2}$  (cm<sup>2</sup>/sec), Qは活性化エネルギーで41 kcal/mol, Rはガス定数, Tはモリブデンの温度である<sup>(11)</sup>。表面にある炭素が、表面からx cm内側に拡散するのに必要な特徴的な時間(t)は、次式で表わされる。

$$t = \frac{x^2}{D} \quad (3)$$

(2), (3)式を用いて、室温および500℃の時の、 $x = 1000$  Åについての拡散時間tを評価すると、それぞれ、 $10^{16}$ 時間30分となる。この結果から500℃加熱の結果、炭素汚染層の厚さが300 Åから4000 Åに増加するのは、理解しうることである。

面の汚染という立場から考えると、酸素、水素処理によって得られたモリブデン面(図8の(b), (c))は、図9の結果と比較して、炭素、酸素の量が大幅に軽減されているのが分かる。

#### 4. 討 論

酸素、水素処理を行うと、処理前と比較して清浄な金属面が得られるが、表面から数1000 Åの領域では、処理前と比較して、炭素、酸素の含有量が増加することが示された。ここでは、酸素、水素処理によって生成される表面近傍の汚染層の生成機構について考察する。

最初に炭素汚染層について考える。グロー放電洗浄後の大気放置されたサンプルAと、500℃での酸素、水素処理を経たサンプルAについて、炭素割合が10 atom%以上の領域を比較すると(図4a, 図7a参照), 前者では300 Åに対し、後者では4000 Åに達する。すなわち、酸素、水素処理により、炭素による汚染層が300 Åから4000 Åに増加したことを示している。この原因としては、次のようなものが考えられる。

- (1) 大気放置により生成された汚染層が、500℃昇温により、内部に拡散する。
- (2) 処理ガス中に含まれる炭素系不純物が表面に吸着した後、内部に拡散する。
- (3) 実験装置からの放出ガスによる汚染。
- (4) 金属内の不純物の表面への偏析<sup>(10)</sup>。

これらの原因のうち、(3)については、反応室の到達圧力が $10^{-8}$  Torr台であること、(4)については、形成される汚染層の厚さが4000 Åに達していることから除外して考える。(2)については、酸素処理時には表面炭素量が1 atom%程度に低下していることから、可能性は水素処理時に絞られる。しかし、水素処理後の深さ方向炭素含有量に着目すると、図6、図7のいずれの場合も、1000 Å以上にわたって、表面の炭素割合を上回る炭素汚染層が存在している。このことから、(2)も、炭素汚染層の生成原因としては除外される。以上から、汚染層の生成機構は(1)である可能性が強い。

表面近傍での拡散に、一般の拡散係数を適用するのは問題があるが、ここでは一つの評価として、モリブデン中の炭素の拡散係数(D)として次式<sup>(11)</sup>を用いて、表面汚染層の内部への拡散を評価してみる。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、 $D_0 = 2.04 \times 10^{-2}$  (cm<sup>2</sup>/sec), Qは活性化エネルギーで41 kcal/mol, Rはガス定数, Tはモリブデンの温度である<sup>(11)</sup>。表面にある炭素が、表面からx cm内側に拡散するのに必要な特徴的な時間(t)は、次式で表わされる。

$$t = \frac{x^2}{D} \quad (3)$$

(2), (3)式を用いて、室温および500℃の時の、 $x = 1000$  Åについての拡散時間tを評価すると、それぞれ、 $10^{16}$ 時間30分となる。この結果から500℃加熱の結果、炭素汚染層の厚さが300 Åから4000 Åに増加するのは、理解しうることである。



以上のように、モリブデンを500℃に加熱するという事は、表面清浄化に役だつ反面、表面近傍の汚染層の厚さを大きくする短所を有する。また表面清浄化能力についても、炭素の存在割合は、酸素、水素処理により大巾に低下するが、酸素については、図8に示された結果を除いて、それ程顕著には存在割合が低下していない。したがって、ここで調べた酸素、水素処理が、トカマクプラズマ中の酸素不純物を低下させるための第1壁清浄化法として、決定的役割をするかどうかは、実機実験に待たねばならない。ただし、図9に示されたJFT-2第1壁状態との比較から、酸素、水素処理で得られる第1壁表面状態は、プラズマ中の不純物量低減にかなりの役割をすると考えられる。

図8では90 atom %モリブデン面が得られているが、これはモリブデンを真空中で1800℃まで加熱したことが、大きな役割をしていると考えられる。トカマク型装置では、第1壁として用いるモリブデンを、真空境界形成の前段階にせよ、再結晶温度を超える温度にまで加熱するという事は、非現実的である。したがって、図7に示された結果を、トカマク型装置に適用可能な酸素、水素処理の効果と考えるのが妥当であろう。

ここで調べた酸素、水素処理は、モリブデンと処理ガスとの反応性を助長するために、壁温を上げることを考えたわけである。もう一つの発想として、処理ガスの方を活性化してやることが考えられる。すなわち、原子状あるいは10 eV以下程度のイオンとされた酸素、あるいは水素を用いることである。この方向の研究は、特に処理ガスが水素の場合について、文献(12)、(13)に述べられている。

## 5. 結 論

トカマク型装置第1壁に対し、装置組立前に行う前処理として調べたバフ研磨、グロー放電洗浄および電解研磨は、いずれも同等の効果を有する。処理後、大気放置によって形成される汚染層の厚さは、2時間から30日の範囲で、大気放置される時間には依存しない。

装置組立後の第1壁清浄化法として調べた酸素、水素処理については、水素による還元機能を発揮させるため、モリブデン温度を500℃以上とする必要がある。トカマク型装置に適用可能な温度として選択した、モリブデン温度500℃における酸素、水素処理により、バフ研磨、電解研磨後の試料では、処理前と比較して、表面不純物量が1/3~1/4に減少した。真空中での昇温により、AESによる検出限度以下に、金属中の不純物量を下げた試料では、表面不純物量の減少度が1/6~1/7であった。

モリブデンを500℃に加熱することにより、表面汚染が、加熱前と較べて、より深い位置にまで浸透することが観測された。この事実は、昇温による表面近傍での拡散の上昇により説明可能であることを示した。表面から内部への汚染の浸透は、真空溶解の過程を経ているモリブデンの方が、焼結によって製造されたものより、1/2~1/5低いことが観測された。

以上のように、モリブデンを500℃に加熱するという事は、表面清浄化に役だつ反面、表面近傍の汚染層の厚さを大きくする短所を有する。また表面清浄化能力についても、炭素の存在割合は、酸素、水素処理により大巾に低下するが、酸素については、図8に示された結果を除いて、それ程顕著には存在割合が低下していない。したがって、ここで調べた酸素、水素処理が、トカマクプラズマ中の酸素不純物を低下させるための第1壁清浄化法として、決定的役割をするかどうかは、実機実験に待たねばならない。ただし、図9に示されたJFT-2第1壁状態との比較から、酸素、水素処理で得られる第1壁表面状態は、プラズマ中の不純物量低減にかなりの役割をすると考えられる。

図8では90 atom%モリブデン面が得られているが、これはモリブデンを真空中で1800℃まで加熱したことが、大きな役割をしていると考えられる。トカマク型装置では、第1壁として用いるモリブデンを、真空境界形成の前段階にせよ、再結晶温度を超える温度にまで加熱するという事は、非現実的である。したがって、図7に示された結果を、トカマク型装置に適用可能な酸素、水素処理の効果と考えるのが妥当であろう。

ここで調べた酸素、水素処理は、モリブデンと処理ガスとの反応性を助長するために、壁温を上げること考えたわけである。もう一つの発想として、処理ガスの方を活性化してやる事が考えられる。すなわち、原子状あるいは10 eV以下程度のイオンとされた酸素、あるいは水素を用いることである。この方向の研究は、特に処理ガスが水素の場合について、文献(12)、(13)に述べられている。

## 5. 結 論

トカマク型装置第1壁に対し、装置組立前に行う前処理として調べたバフ研磨、グロー放電洗浄および電解研磨は、いずれも同等の効果を有する。処理後、大気放置によって形成される汚染層の厚さは、2時間から30日の範囲で、大気放置される時間には依存しない。

装置組立後の第1壁清浄化法として調べた酸素、水素処理については、水素による還元機能を発揮させるため、モリブデン温度を500℃以上とする必要がある。トカマク型装置に適用可能な温度として選択した、モリブデン温度500℃における酸素、水素処理により、バフ研磨、電解研磨後の試料では、処理前と比較して、表面不純物量が1/3~1/4に減少した。真空中での昇温により、AESによる検出限度以下に、金属中の不純物量を下げた試料では、表面不純物量の減少度が1/6~1/7であった。

モリブデンを500℃に加熱することにより、表面汚染が、加熱前と較べて、より深い位置にまで浸透することが観測された。この事実は、昇温による表面近傍での拡散の上昇により説明可能であることを示した。表面から内部への汚染の浸透は、真空溶解の過程を経ているモリブデンの方が、焼結によって製造されたものより、1/2~1/5低いことが観測された。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、東京大学生産技術研究所、辻泰教授から、日本原子力研究所客員研究員として、有益な討論をいただいた。日本真空技術、小宮宗治氏からは、実験の進行にあたり、終始助言を得た。モリブデン試料の収集およびその化学分析については、東芝総合研究所、松本辰彦氏、日本原子力研究所分析センターの協力を得た。以上の方々と、本研究を行う機会を与えられた大型トカマク開発室、吉川允二室長、核融合研究部、森茂部長に感謝します。

REFERENCES

- (1) TAZIMA, T., GOMAY, Y., Proc. Int. Symp. Plasma Wall Interaction, Jülich, Germany (1976) 559.
- (2) GOMAY, Y., TAZIMA, T., FUJISAWA, N., to be published in J. Vac. Sci. Technol.
- (3) EQUIPE TFR, Nucl. Fusion 15 (1975) 1053.
- (4) FUJISAWA, N., et al., 6th Int. Conf. on Plasma Phys. and Controlled Nucl. Fusion Research, Berchtesgaden, Germany (1976) second part of the paper CN-35/A-18.
- (5) MALLOR, J.W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry 11", (Longmans, Green and Co., London) 540.
- (6) PALMVERG, P.W., Anal. Chem. 45 (1973) 549.
- (7) PALMBERG, P.W., RIACH, G.E., WEBER, R.E., MACDONALD, N.C., "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", (Physical Electronics Inc., Minnesota, 1972).
- (8) HOLLOWAY, D.M., J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 392.
- (9) ROSENBERG, D., WEHNER, G.K., J. Appl. Phys., 33 (1962) 1842
- (10) BURTON, J.J., HELMS, C.R., POLIZZOTTI, R.S., J. Vac. Sci. Technol., 13 (1976) 204.
- (11) ASKILL, J., "Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides" (IFI/Plenum, New York, 1970) 48.
- (12) DIETZ, K.J., WAELBROECK, F., Proc. Int. Symp. Plasma Wall Interaction, Jülich, Germany (1976) 445.
- (13) OREN LEHA, TAYLOR, R.J., University of California Los Angeles, Report PPG-294 (1977).

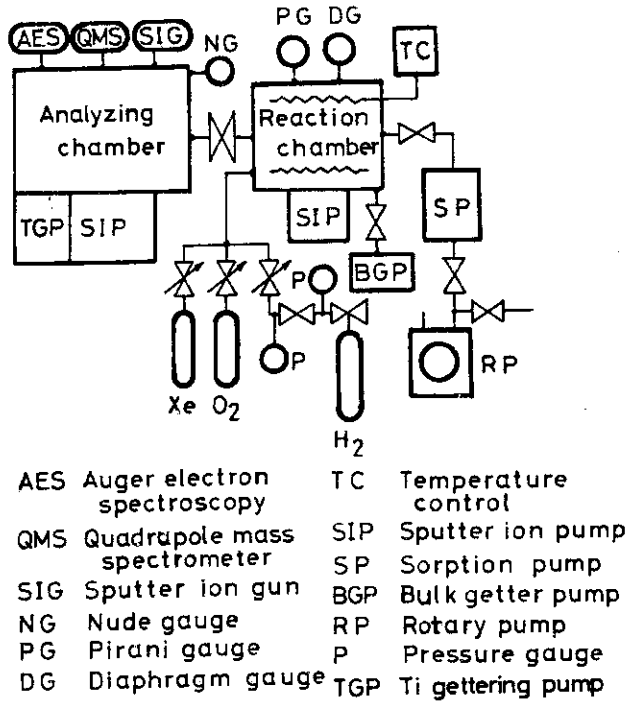


図. 1 酸素, 水素処理に用いた実験装置の概要

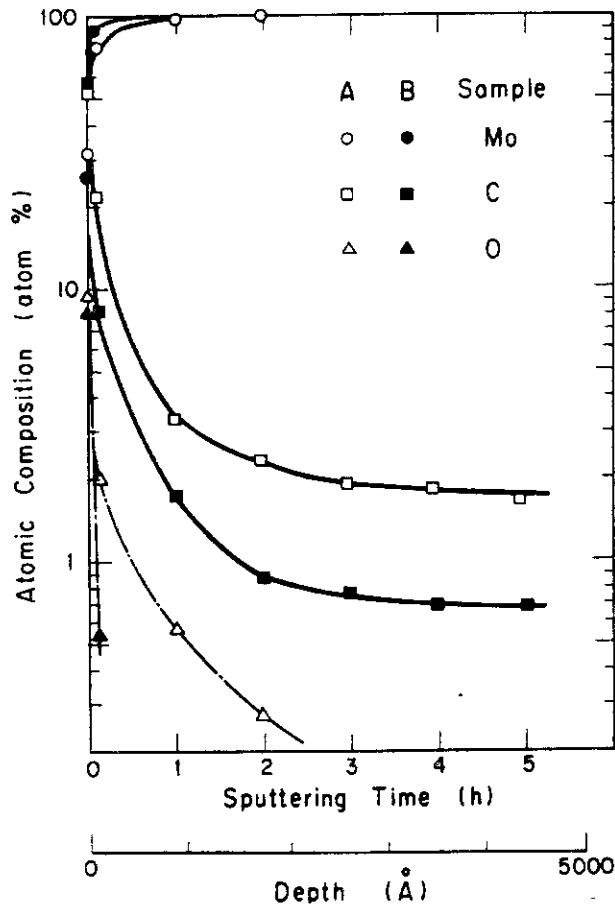


図. 2 バフ研摩したサンプル A, B の表面深さ方向元素組成分布

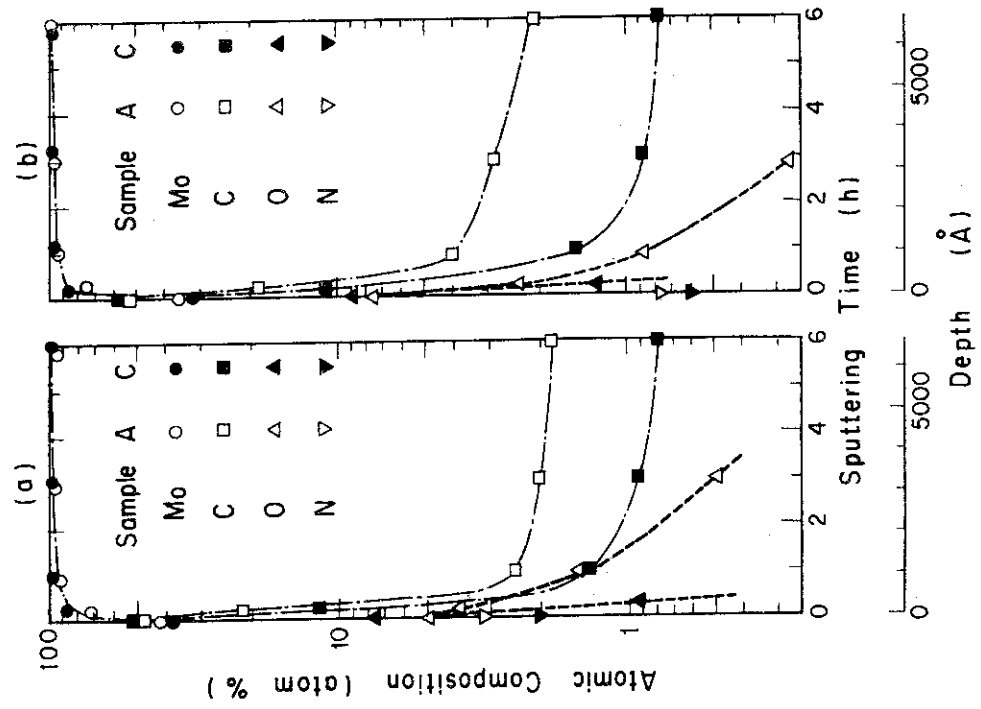


図. 4 (a) グロー放電洗浄後 1 時間大気中に放置した, (b) 電界研磨後 2 日間大気中に放置したサンプル A, B の表面深さ方向元素組成分布

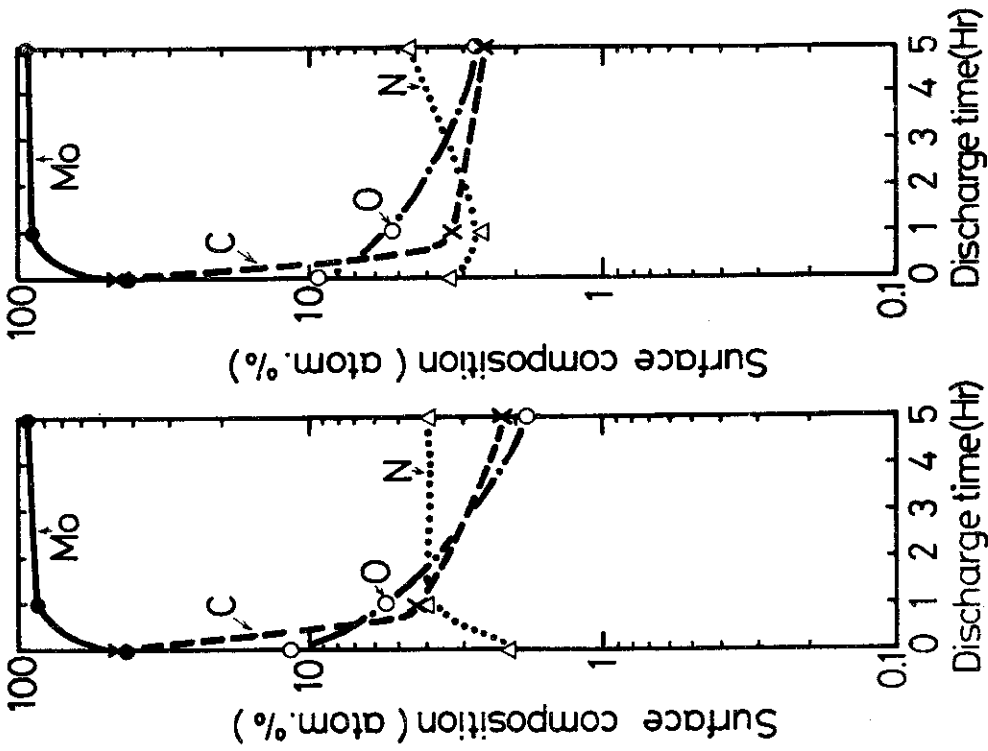


図. 3 グロー放電洗浄中の (a) サンプル A, (b) サンプル B の表面元素組成変化

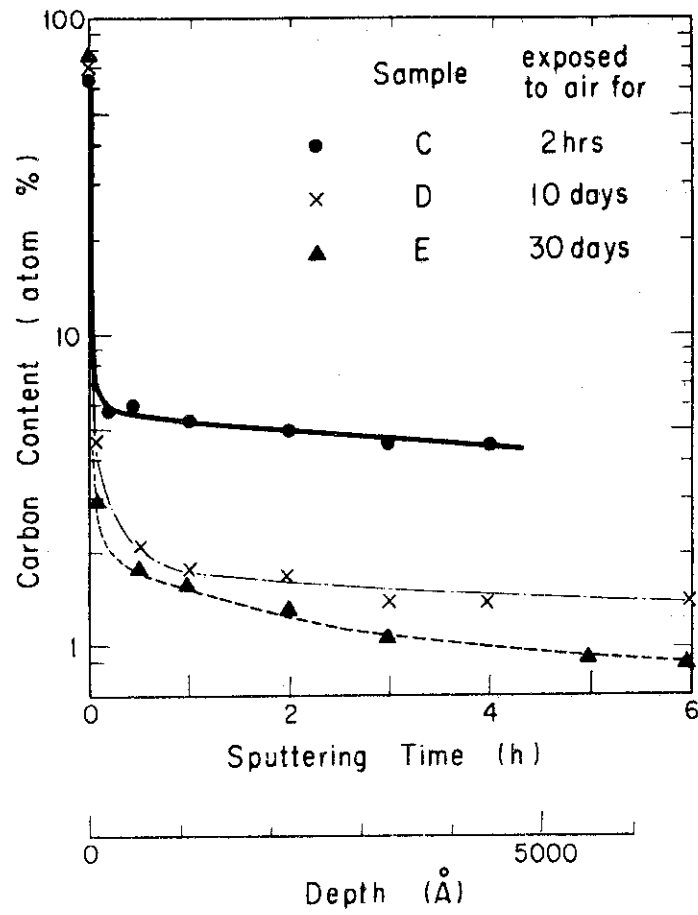
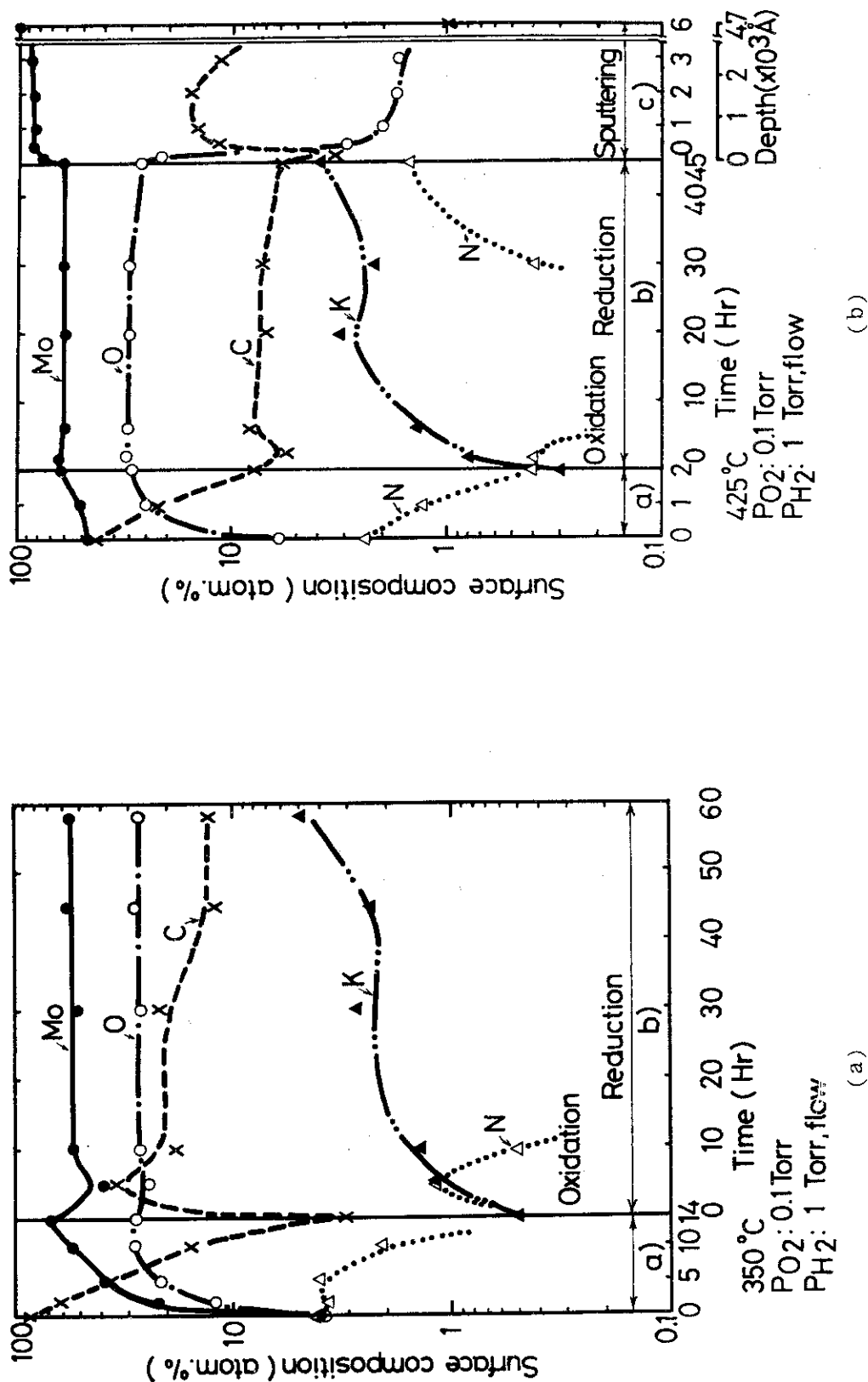


図 . 5 サンプル C, D, E の表面汚染層をイオンエッチングにより除去後, それぞれ 2 時間, 10 日間, 30 日間大気中に放置した後の表面深さ方向元素組成分布



図・6 サンプルAを、試料温度 (a) 350 °C, (b) 425 °Cで、酸素、水素処理をした時の表面元素組成変化。  
 (b) については、処理後の表面深さ方向組成分布も示されている。



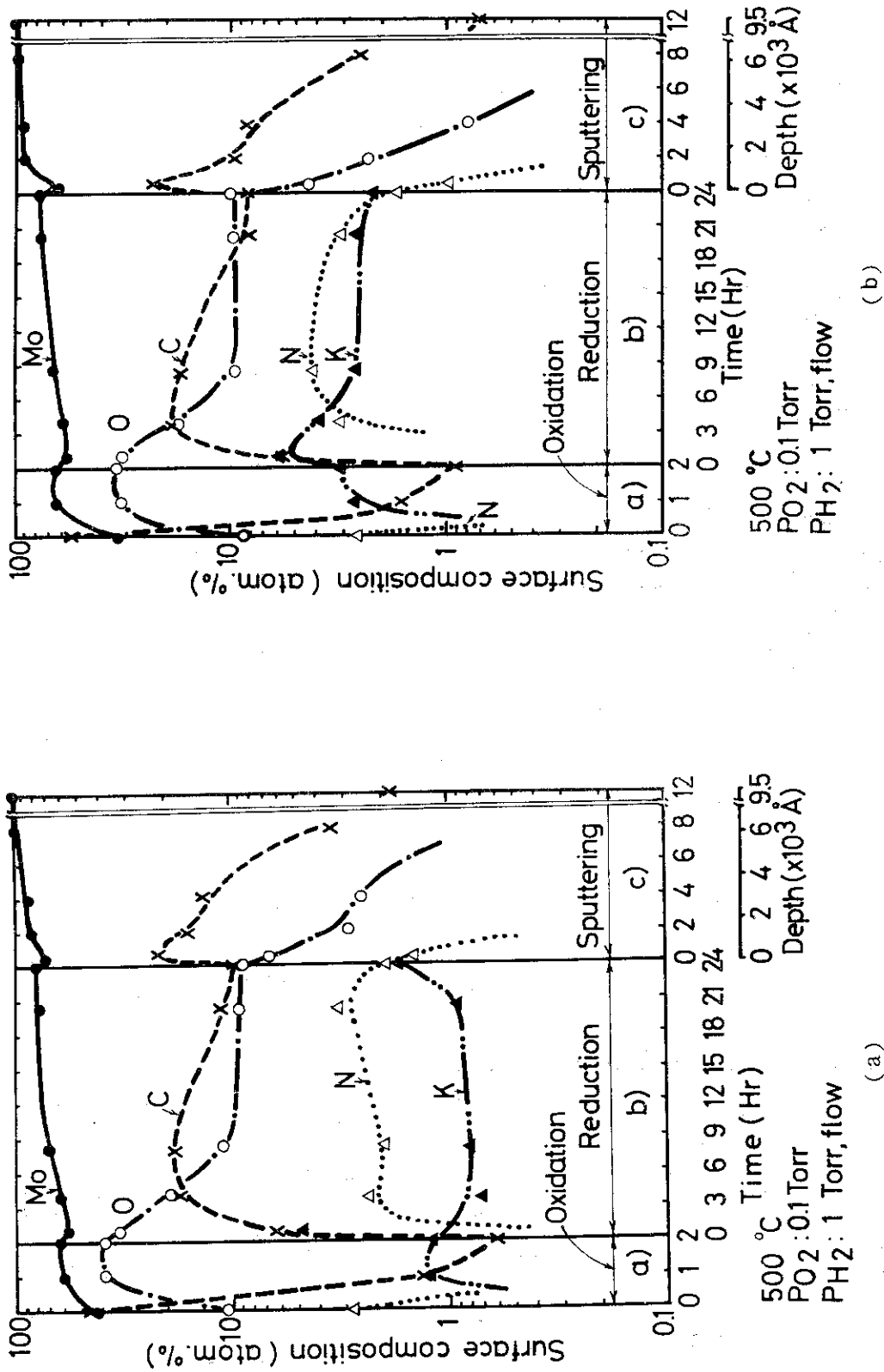


図. 7 (a) サンプルA, (b) サンプルBを試料温度 500 °Cで, 酸素, 水素処理を行なった時の表面元素組成変化と, 処理後の表面深さ方向組成分布。サンプルは, 予備処理としてグロー放電洗浄が行なわれた後, 4日間大気中に放置された。

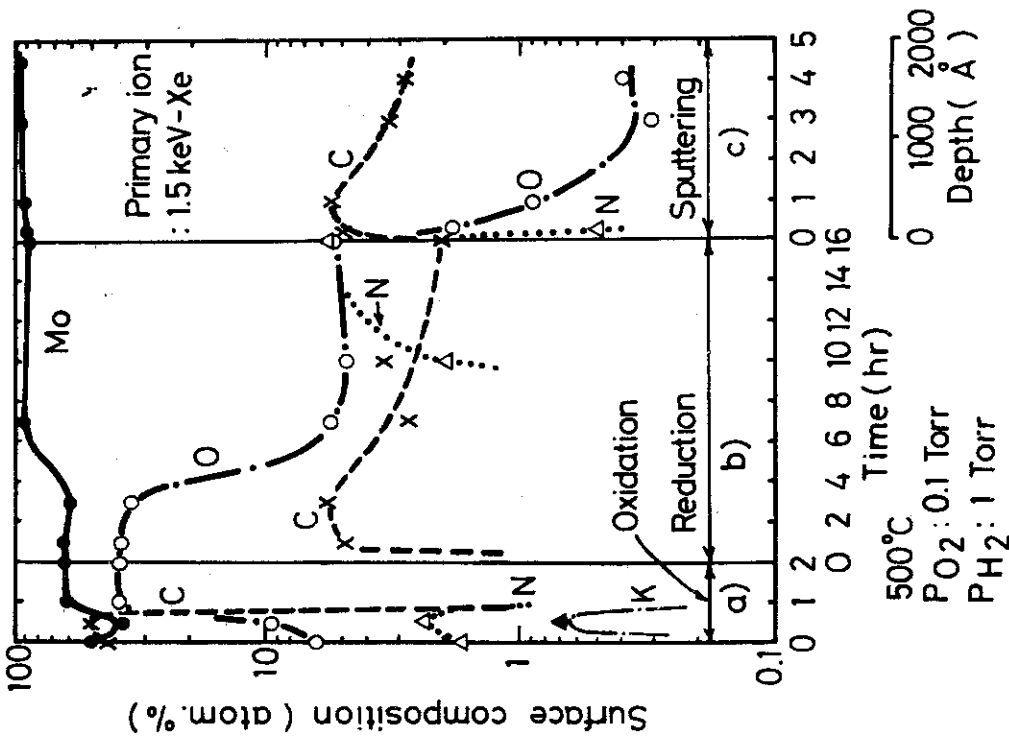


図. 8 サンプルFを  $5 \times 10^{-8}$  Torr の真空中で 24 時間 1800°C に加熱後, 1 時間大気中に放置した後, 試料温度 500°C で酸素, 水素処理をした時の表面元素組成の変化と, 処理後の表面深さ方向組成分布

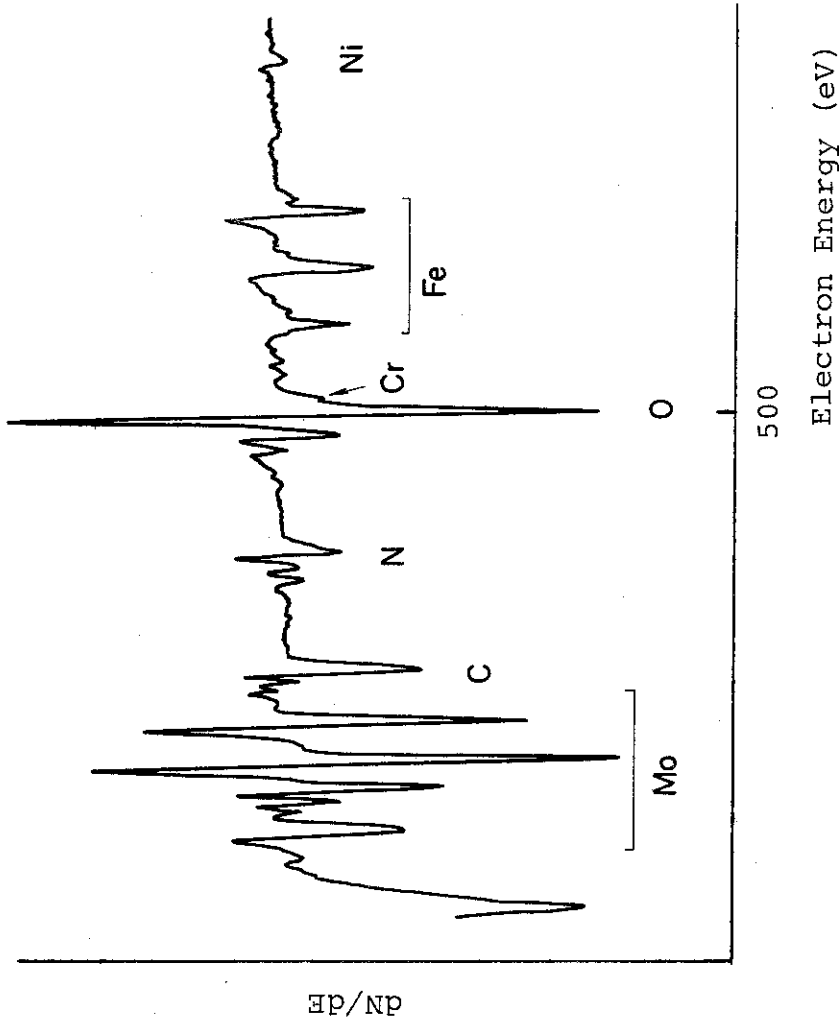
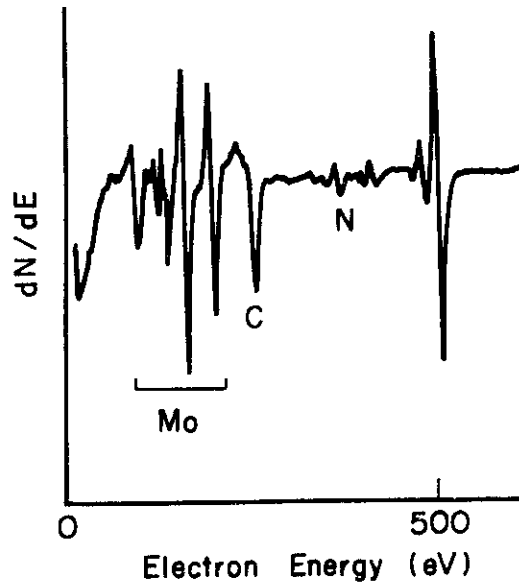
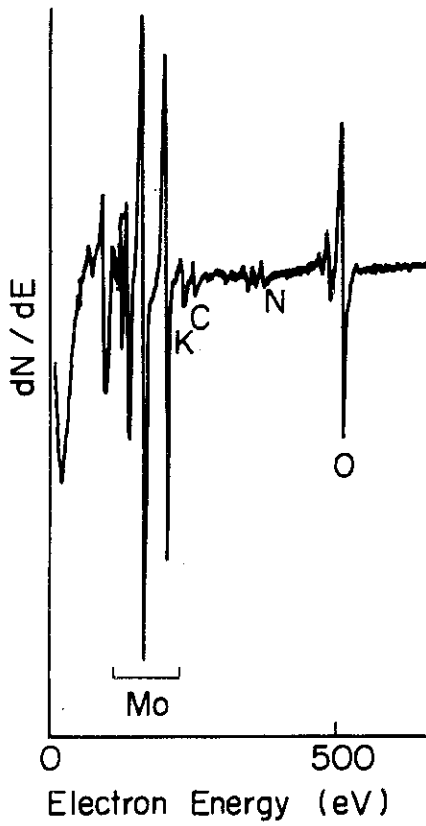


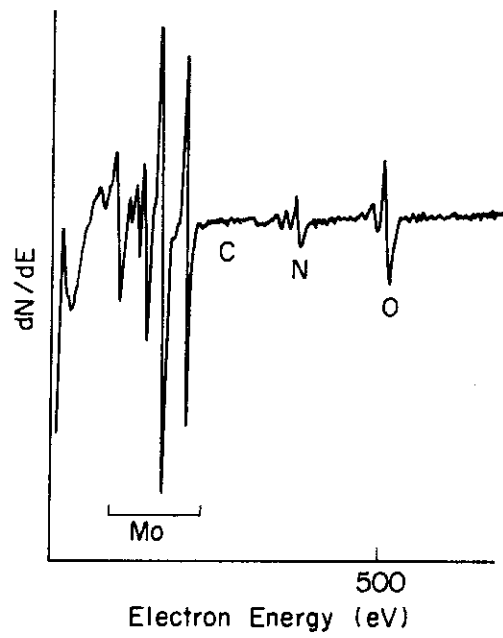
図. 10 JFT-2 において放電洗浄を 2500 回続けた時点での, 第 1 壁位置におかれたモリブデンサンプルのオーグեսペクトラム(2)



(a)



(b)



(c)

図. 9 オージェスペクトラム (a) 図. 7 a の処理前 500 °C 加熱状態,  
(b) 図. 7 a の酸素, 水素処理後, (c) 図. 8 の酸素, 水素処理後