

窒素をイオン注入した W 試料表面近傍における 深さ分布と化学結合状態に関する研究

Characterization and depth profiling of impurity near metal surfaces using X-ray photoelectron spectroscopy

梅澤憲司¹⁾, 上浦良友¹⁾, 寺岡有殿²⁾, 吉越章隆²⁾

Kenji Umezawa¹⁾, Yoshitomo Kamiura¹⁾, Yuden Teraoka²⁾, Takaaki Yoshigoe²⁾

¹⁾大阪府立大学 総合教育研究機構/理学系研究, ²⁾日本原子力研究機構

原子力機構の軟X線放射光ビームラインBL23SUの表面化学実験ステーションにおいて多結晶Wへ2.5keV-N₂⁺を注入した試料の窒素深さ分布と化学結合状態について測定を行った。W4f7/2、W4f5/2 およびそれらの表面酸化物に由来するピークが確認された。

キーワード: 核融合炉、第一壁、タングステン、窒素、イオン注入、深さ分布、化学結合

1. 目的

核融合炉における第一壁を想定して数多くある不純物ガスにおいて今回は2.5keV-N₂⁺イオン注入したW試料中における窒素の深さ分布と化学結合状態の関係を研究することを目的とする。プラズマによる表層の変性を実験室で模擬する。その表面を大型放射光施設SPring-8の原子力機構専用軟X線ビームラインの高輝度・高分解能放射光を活用して光電子分光観察することで、表層の化学結合状態の深さ方向分析を主に行う。それによってプラズマで誘起されるサブサーフェイス形成についての指針を得る。今回は、W試料表面に存在する酸化膜層が窒素に対してどのような影響があるかに注意した。

2. 方法

原子力機構の軟X線放射光ビームラインBL23SUの表面化学実験ステーションにおいて、注入元素の内殻光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性を測定した。用いた励起光エネルギーは、592eV, 668eV, 795eV, 900eV, 1011eV, 1153eV, 1247eV, 1342eV, 1438eV, 1569eV, 1765eVであった。検出器は、試料表面に対して正面を向くように設置した(analyzer to normal)。分析に用いた試料は、多結晶Wへ2.5keV-N₂⁺を注入したものであった(平均電流値1.4μA, 25分間照射)。N₂分子で注入を行ったが窒素原子に換算すると8.5×10¹⁶ atoms/cm²であった。注入は試料温度が室温において実施された。得られた光電子スペクトルは化学結合状態に応じて複数の成分ピークから成り立っているためコンピュータ上でピーク分離を行った。

3. 研究成果

放射光のエネルギーを592eVから1765eVまで順次換えることにより光電子がもつ運動エネルギーが変わるので、W4f、N1s、O1sなどの深さ方向分析を行った。金属のW4f7/2、W4f5/2 およびそれらの表面酸化物に由来する2つのピークのほか、酸化物のスペクトルに-W-N結合由来のピークも混在していることが示唆された。放射光のエネルギーを大きくするとW4f およびそれらの表面酸化物に由来する2つのピークの半値全幅(FWHM)は広がるが、これは分析器の分解能の低下によるものである。前回行ったN₂分子での注入量(2×10¹⁶ atoms/cm²)に比べ、注入量が4倍ほど多いためか、酸化物との界面よりも比較的深い領域まで窒化が進んでいるように思われる。スピン軌道相互作用による分裂ピークの面積強度比はほぼ縮重度の比に等しいが、今回得られたW4fスペクトルにおいて、たとえばhν=1569eVから1765eVではピーク強度としてはほぼ同程度となっている。表面酸化物(WO₃)の現れる35.8eV, 37.8eVの近くに窒化によるケミカルシフトが見られるため両者を識別することは困難である。N1sスペクトルではスペクトルの分解を行った結果、極薄い酸化膜を有したW表層の極表面にWの窒化に由来する比較的

強いショルダーが結合エネルギー400eV付近に生じていた。今回の N_2^+ ビーム照射の場合は、放射光の全エネルギー領域にわたって400eV付近に同程度の相対強度をもつショルダーが現れていることから、タングステン酸化物との界面からバルク金属側に一様に窒化が進んでいることがわかった。スペクトル分離によるより詳細な検討が必要である。なお、今回は表面上の汚染物などの影響の有無を調べるために同一試料を200°Cまで手動で昇温させた。昇温前後では、各スペクトルの形状そのものには変化は見られなかった。

4. 結論・考察

酸化物のスペクトルに-W-N結合由来のピークも混在していることが示唆された。放射光のエネルギーを大きくするとW4fおよびそれらの表面酸化物に由来する2つのピークが観察された。 N_2 分子での注入量(2×10^{16} atoms/cm²)に比べ、注入量が4倍ほど多いためか、酸化物との界面よりも比較的深い領域まで窒化が進んでいると考えられる。極薄い酸化膜を有したW表層の極表面にWの窒化に由来する比較的強いショルダーが結合エネルギー400eV付近に生じていた。タングステン酸化物との界面からバルク金属側に一様に窒化が進んでいることがわかった。

5. 引用(参照)文献等

- (1) 鉢上隼介、寺岡有殿、” N^+ ビーム照射で形成したSi酸窒化膜における窒素化学結合状態の放射光X線光電子分光測定”、真空、2008年、第48巻、第5号、第343-345項。
- (2) 鉢上隼介、寺岡有殿、”高速中性原子・分子ビーム装置の製作とそのビーム特性評価”、2004年、JAERI-Tech、2004-066。