

## 低エネルギーカーボンスパッタリングに関する Xe 蓄積効果

剣持 貴弘\*, 和田 元\*, 百武 徹\*\*, 村本 哲也\*\*\*, 西田 迪雄\*\*\*\*

Effect of accumulation of incident particles into a target material on sputtering under low-energy ion bombardment

By

Takahiro KENMOTSU\*, Motoi WADA\*, Toru HYAKUTAKE\*\*, Tetsuya MURAMOTO\*\*\*, Michio NISHIDA\*\*\*\*

**Abstract** : The sputtering yields of carbon have been measured during xenon ion bombardment under the threshold energy predicted by the theory at normal incidence. The theoretical threshold energy is 160.84 eV for the xenon-carbon combination. These experimental results are different from the semi-empirical formula proposed by Yamamura and Tawara. We have calculated the sputtering yields of carbon under the xenon ion bombardment with a Monte Carlo code ACAT which is based on the binary collision approximation. The yields of carbon calculated with ACAT are in good agreement with the semi-empirical formula, but differ from the experiments under low-energy xenon bombardment. This discrepancy is believed to be due to the accumulation of xenon onto graphite. The semi-empirical formula and the above ACAT results do not consider this accumulation. In order to quantify this effect, we have calculated with ACAT for the carbon-xenon composite material as a function of xenon concentration. The results of ACAT with 14% xenon atoms in graphite are in good agreement with the experimental data.

**Key words** : Sputtering, Grid Erosion, Accumulation of Xe, JIEDI Tool.

### 1. はじめに

惑星探査機"はやぶさ2"のイオンエンジン開発において、プロペラントであるキセノンイオンによるイオンエンジン・グリッドの損耗が問題となっている。損耗の主な原因はスパッタリングであると考えられる。グリッド材料には炭素が用いられているが、このグリッド材料の損耗は運転時間が数万時間を越えるはやぶさの計画においては、イオンエンジンの寿命を左右する要因の一つになることが予想され、材料損耗の正確な知見が必要とされる。

現在のところその損耗評価に山村らによって提案された垂直入射に対するスパッタリング収量の半経験式 [1]などが用いられているが、キセノン-炭素の組み合わせにおいて、入射エネルギーが100eV以下の低エネルギー領域で実験データと大きな開きが見られる [2][3]。半経験式から導かれるスパッタリングのしきい値は160.84 eVとなり、実験では、しきい値以下の入射エネルギーでスパッタリングが観測されていることになる。これに対し、キセノン-モリブデンの組み合わせにおいては、半経験式は実験データとよく一致する [3]。現在までに、このスパッタリングの違いの原因について十分解明されているとはいえない。本報告では、この評価が難しいキセノン-炭素の組み合わせにおいて、理論的に予想されるしきい値以下でスパッタリングが起こるメカニズムをスパッタリング解析コード ACAT [4], ACAT-DIFFUSE [5]を用いて解析を行った。

\* Doshisha University

\*\* Okayama University (Presently, Yokohama National University)

\*\*\* Okayama University of Science

\*\*\*\* Sojo University

## 2. シミュレーション・コード

スパッタリングの解析に関して、現在までに2体衝突近似法とモンテカルロ法を基にした幾つかのシミュレーション・コードが開発され、多くの有用なデータが生成されている[6]。代表的なものに、TRIM コード[7]、ACAT コードなどが挙げられる。以下に今回解析に用いた ACAT コード、ACAT-DIFFUSE コードの簡単な紹介を行う。

ACAT コードは、前述のように2体衝突近似法とモンテカルロ法を採用しており、ターゲットは図1で示されるように、ターゲットを1辺  $R_0$  ( $= N^{-1/3}$ ,  $N$ :ターゲットの数密度  $\text{atoms}/\text{cm}^3$ ) のユニット・セルに分割し、1つのユニット・セルに1つのターゲット原子をランダムに配置することでアモルファス・ターゲットを形成している。表面結合エネルギーとしては、ターゲットの凝集エネルギーを用いる。

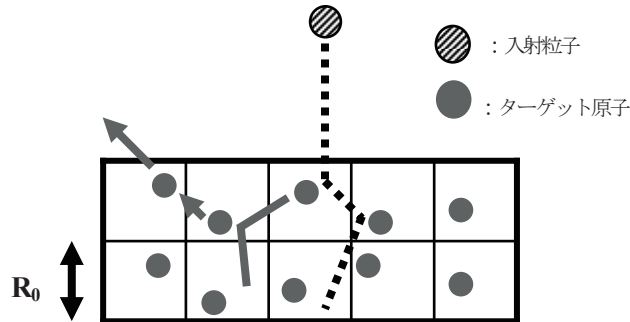


図1 ACAT モデル

ACAT-DIFFUSE コードは、ACAT コードに拡散方程式を数値的に解く DIFFUSE ルーチンを加えたもので、原子衝突などの減速過程と拡散などの熱的過程を評価することができる。図2に ACAT-DIFFUSE コードの概念図を示す。

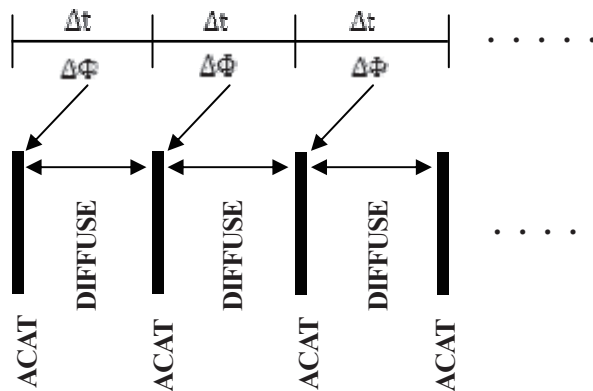


図2 ACAT-DIFFUSE コードの概念図

ACAT-DIFFUSE コードでは、本来同時進行している減速過程と熱的過程を、現象が起こるタイムスケールが大きく異なることから (減速過程:  $10^{-12}$ 秒程度, 熱的過程:  $10^{-1}$ 秒程度), 図2に示すように減速過程と熱的過程を別々に評価する。手順としては、まず全照射量  $\Phi$  を微小量  $\Delta\Phi$  に分割し、 $\Delta\Phi$  が固体表面に瞬間的に照射されるとして、ACAT ルーチンで減速過程を評価し、その後  $\Delta\Phi$  に対応する微小時間  $\Delta t$  ( $=\Delta\Phi/J$ ,  $J$ : ビームのフラックス [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]) だけ、ACAT ルーチンで得られた入射粒子の深さ分布、格子欠陥分布などを用いて拡散の評価を行う。それを交互に行うことでダイナミカル・シミュレーションを行う。

### 3. 解析結果

図3に垂直入射の場合のキセノン-炭素の組み合わせにおける実験データ[2, 8-12], 山村等によって導かれた半経験式[1]及びACATコードの解析結果を示す. 図より, ACATコードの計算結果は, 半経験式に近い値をとっている. それに対し, 実験データとは, 大きな違いが見られる. 特に, 低エネルギー領域で, その違いが顕著になっている. “はやぶさ2”のイオンエンジン・グリッド付近でのキセノンイオンのエネルギーが数百 eV 以下であることを考慮すると, この違いはイオンエンジン開発において大きな問題となる.

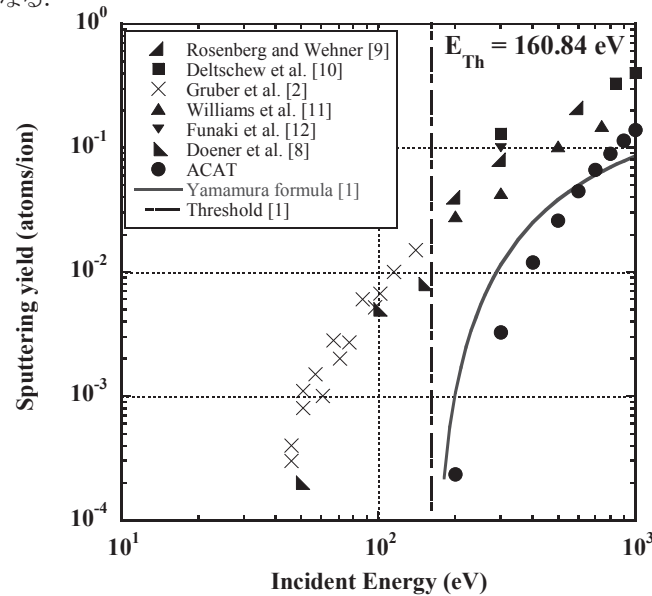


図3  $\text{Xe}^+ \rightarrow \text{C at } 0^\circ$  のスパッタリング収量

理論的に予想されるスパッタリングのしきい値以下でスパッタリングが起こる一つの原因として, イオン照射による炭素材料中のキセノンイオン蓄積の影響が考えられる. 実際, Doener 等によってキセノンプラズマを炭素材料に照射した場合, 照射後の材料中に約 14%のキセノンが蓄積していたことが報告されている[8]. スパッタリングに対する入射粒子の材料中への蓄積の影響については, 同じ質量の粒子同士が最もエネルギー付与効率が高いために Xe が蓄積することによって, 表面近傍に付与されるエネルギーが増加することが考えられる. また, 炭素原子の表面結合エネルギーが変化することも可能性として考えられる. 今回, Xe 蓄積による表面結合エネルギーの変化について, ACAT コードを用いて解析を行った. ここで, ACAT コードは表面結合エネルギーとして, ターゲット原子の凝集エネルギーを採用しており, 炭素材料については 7.37 eV を用いた. キセノン蓄積による表面近傍のエネルギー付与増加については, 今後 ACAT コードを用いて解析する予定である.

入射粒子の蓄積によって表面結合エネルギーが変化する効果を検証するために, 次式で示される 2 元系材料 AB に対する表面結合モデル[13]を ACAT コードに採用し解析を行った.

$$\begin{aligned} U_A &= c_A U_{AA} + c_B U_{AB} \\ U_B &= c_B U_{BB} + c_A U_{AB} \\ U_{AB} &= \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \end{aligned}$$

ここで,  $U_A$  は材料 AB 中の A 原子の表面結合エネルギー,  $U_B$  は材料 AB 中の B 原子の表面結合エネルギー,  $U_{AA}$  は単原子固体 A の表面結合エネルギー,  $U_{BB}$  は単原子固体 B の表面結合エネルギー,  $c_A$  は材料 AB 中の A 原子の濃度,  $c_B$  は材料 AB 中の B 原子の濃度である. 図4に, このモデルを用いて炭素材料中にキセノン原子が蓄積した場合の表面結合エネルギーの変化を示す. 図4より, 今回採用した表面結合モデルでは, 炭素材料中にキセノンが蓄積することにより, 炭素原子の表面結合エネルギーが減少していくことが分かる. 実験で観測された 14%のキセノンが炭素材料中に蓄積した場合の炭素原子の表面結合エネルギーを求めると 6.87 eV となり, キセノン原子の結合エネルギーは 3.26 eV となる. ここで, 単原子固体の場合の表面結合エネルギーとして, それぞれ炭素: 7.37 eV, キセノン: 0.16 eV を用いた. この結合モデルは 2 種類の原子を混合した

場合の結合エネルギーを評価する式であるので、希ガスであるキセノン原子と炭素原子の結合が成り立つことが前提となっている。しかしながら、希ガスであるキセノン原子が他の原子と結合するということは考えにくく、このモデルをそのまま現在の系に適用することは適当であるとは言いが、今回は、キセノンの蓄積による表面結合エネルギーを定量的に評価するために、このモデルを用いて計算を行った。

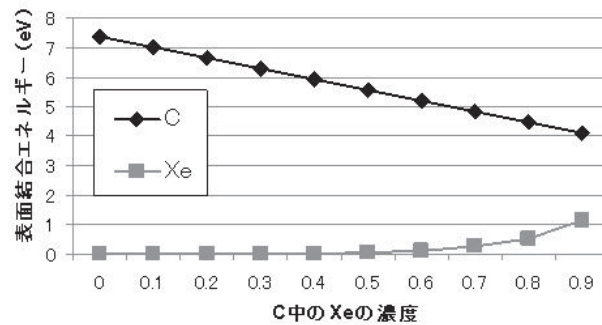


図4 キセノンが炭素材に蓄積することによる炭素原子、キセノン原子の表面結合エネルギーの変化

図5に ACAT コードを用いて、炭素材料中にキセノン原子を 14%蓄積させたターゲットにキセノンイオンを照射した場合の結果を示す。図より、キセノンが蓄積されることによって、炭素原子の表面結合エネルギーが減少し、スパッタリングのしきい値以下の低エネルギー領域においてもスパッタリングが起っていることが示される。また、炭素単体のターゲットの ACAT 結果に比べて実験データとよく一致している。半経験式と図3で示した ACAT の解析結果は、どちらもターゲット原子としては、炭素原子のみを考慮しており、入射粒子の蓄積の効果は取り入れられていない。キセノン-モリブデンのスパッタリング収量が、半実験式とよく一致するのは、モリブデン中のキセノンの拡散が速いために、スパッタリングに関する表面近傍に蓄積するのではなく、ターゲット内部のより深い領域に分布するためにキセノンの蓄積の効果が少ないためであると考えられる。

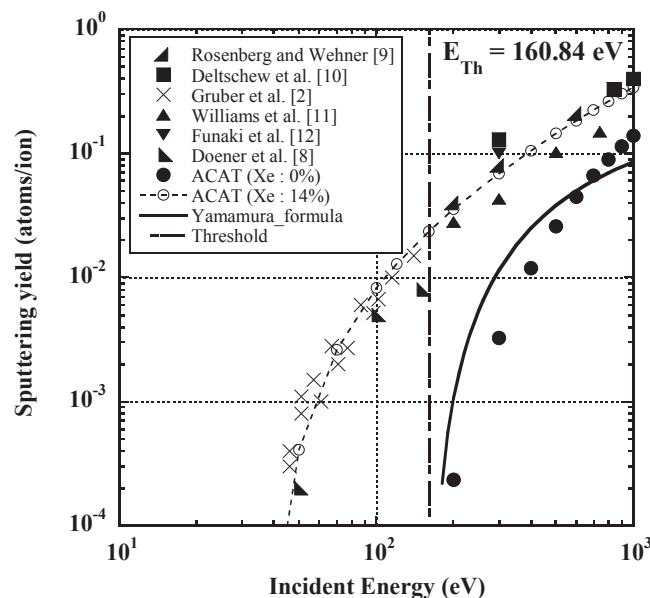


図5 キセノン を 14%炭素材に蓄積させた場合の ACAT 結果

それに対して、炭素材料は、キセノンの拡散が遅いために、表面近傍に蓄積し、スパッタリングに影響を及ぼす。炭素材料中のキセノンの拡散係数については、実験データが不足しており、正確に炭素材料のスパッタリングを評価するためには、今後重要な基礎データの1つとなると思われる。また、今回の解析結果から、入射 Xe が固体表面に蓄積することにより、炭素原子の表面結合エネルギーが減少し、それに伴ってスパッタリングのしきい値も減少するという可能性が考えられる。しかしながら、希ガスである Xe 原子が炭素原子の表面結合エネルギーにどのように影響するかは、現在のところ不明である。今

回用いた表面結合モデルでは評価できない可能性も考えられる。

炭素中のキセノンの拡散係数が現在のところ未知であるが、この拡散係数及びトラップサイトの結合エネルギーをフィッティングパラメータとして、 $100\text{ eV Xe}^+ \rightarrow \text{C at } 0^\circ$  について、表面第1層のキセノンの蓄積量が14%となるように決めた拡散係数を用いて ACAT-DIFFUSE コードで、照射による炭素材料中のキセノンの蓄積とスパッタリング収量の時間変化を解析した結果を図6、図7に示す。ここで、炭素材料中のキセノンイオンの拡散係数は  $D(T) = 1.0 \times 10^{-5} \exp(-0.55/kT)$  とした。  $k$  はボルツマン定数である。また、ターゲットの温度  $T$  は473 K、イオンフラックスは  $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、ターゲット中には2種類のトラップサイトを考慮し、ディトラップ・エネルギーはそれぞれ0.8 eV、3.44 eV とした。

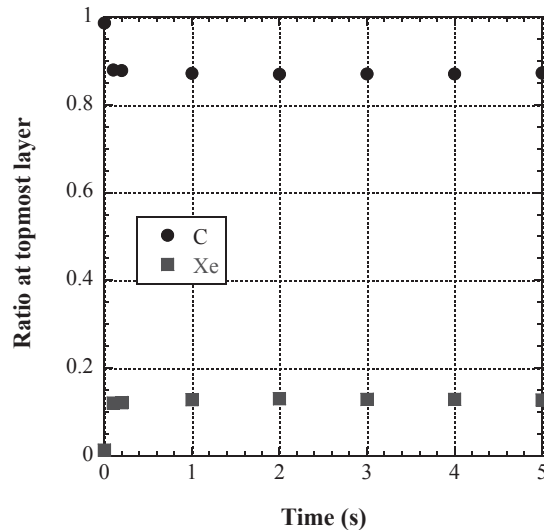


図6 炭素材料中におけるキセノンの蓄積の時間変化

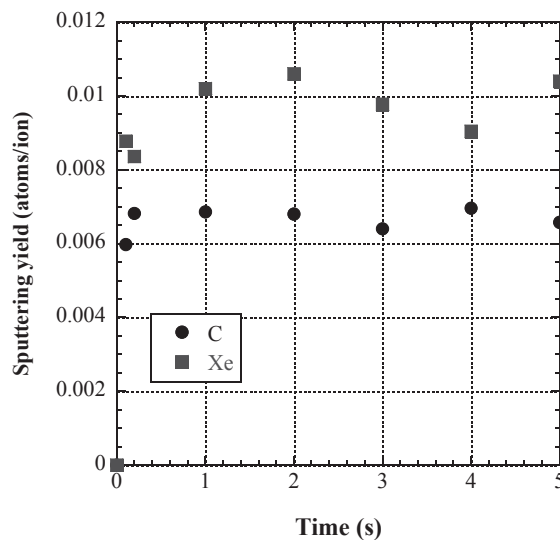


図7 スパッタリング収量の時間変化

図6より、今回の計算で用いた拡散係数では、照射1秒未満で固体表面のキセノンの蓄積量が14%程度になり、その後はほぼ一定となる。スパッタリング収量についても、炭素のスパッタリング収量はほぼ一定となる。キセノンの蓄積量、表面の濃度はターゲット温度に依存するため、スパッタリング収量の評価を行う場合、ターゲットの温度も注意する必要がある。

#### 4. まとめ

惑星探査機“はやぶさ2”のイオンエンジン開発において問題となっているキセノンイオンによる炭素材料の損耗をスパッタリング解析コード ACAT, ACAT-DIFFUSE を用いて解析を行った。

理論的に予想されるスパッタリングのしきい値以下の低エネルギーでのスパッタリングは、キセノンが炭素材料に蓄積するために引き起こされると考えられる。キセノンの蓄積によって、炭素原子のスパッタリング収量や表面に付与されるエネルギーの増加が可能性として考えられる。ACAT コードを用いて解析を行った結果、入射キセノンの蓄積による表面結合エネルギーの減少に伴って、スパッタリングのしきい値が減少することが示された。今回用いた表面結合モデルにおいては、キセノン原子と炭素原子の結合を考慮しており、希ガスであるキセノン原子が他の原子と結合することは考えにくいいため、今後キセノンの蓄積による炭素原子の表面結合エネルギーに関して、さらに進めた議論が必要である。現在進めているスパッタリング実験によって炭素原子の結合エネルギー変化を測定する予定である。また、キセノン蓄積による表面近傍のエネルギー付与増加についても、ACAT コードを用いて解析する予定である。

さらに、キセノンの蓄積を評価するためには、キセノンの炭素材料中の拡散係数などの基礎的なデータが不足しており、スパッタリングの正確な評価を行うためには今後重要になってくると思われる。さらに、固体表面近傍のキセノンの蓄積量はターゲットの温度に依存するため、スパッタリング収量も温度依存性を持つことが考えられる。このスパッタリングの温度依存性も今後検討する必要があると思われる。

#### 参考文献

- [1] Yamamura, Y. and Tawara, H., "Energy dependence of Ion-Induced Sputtering yields from Monoatomic Solids at Normal Incidence", Nat'l Inst. Fusion Sci., Res. Rept. No. NIFS-DATA-23, 1995.
- [2] Gruber, J. R., "Low-Energy Sputter Erosion of Various Materials in a T5 Ion Thruster", IEPC-01-307, 2001.
- [3] 百武 徹, 西田迪雄, 劍持貴弘, 村本哲也, イオンエンジン加速グリッドにおけるスパッタリング解析に向けて, 宇宙航空研究開発機構特別資料, JAXA-SP-06-019, 2007.
- [4] Yamamura, Y. and Mizuno, Y., "Low-Energy Sputtering with The Monte Carlo Program ACAT", Inst. Plasma Physics, Nagoya Univ., IIPJ-AM-40, 1985.
- [5] Yamamura, Y., "Computer Studies of Reemission and Depth profiles for Helium on Molybdenum", pp. 17-26., 1987.
- [6] Yamamura, Y., Itikawa, Y. and Itoh, N., "Angular Dependence of Sputtering Yields of Monoatomic Solids", Inst. Plasma Physics, Nagoya Univ., IIPJ-AM-26, 1983.
- [7] Biersack, J. P. and Haggmark, L. G., "A Monte Carlo Computer Program for Transport of Energetic Ions in Amorphous Targets", Nucl. Instrum. & Methods **174**, pp. 257-269. 1980.
- [8] Doerner, R. P., Whyte, D. G., Goebel, D. M., "Sputtering yield measurements during Low Energy Xenon Plasma Bombardment", J. Appl. Phys., **93**, pp. 5819-5823, 2003.
- [9] Rosenberg, D. and Wehner, G. K., "Sputtering Yields for Low Energy He<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, and Xe<sup>+</sup> Ion Bombardment", J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 5, pp. 1842-1845, 1962.
- [10] Deltschew, R., Tartz, M., Plicht, V., Hartmann, E., Neumann, H., Leiter, H. J. and Esch, J., "Sputter Characteristics of Carbon-Carbon Compound Material", IEPC-01-118, 2001.
- [11] Williams, J. D., Johnson, M. L. and Williams, D. D., "Differential Sputtering Behavior of Pyrolytic Graphite and Carbon-Carbon Composite Under Xenon Bombardment", AIAA-2004-3788, 2004.
- [12] Funaki, I., Nishiyama, K., Kuninaka, H., Toki, K., Shimizu, Y. and Toki, H., "20mN-class Microwave Discharge Ion Thruster", IEPC-01-103, 2001.
- [13] Kelly, R., "An Attempt to Understand Preferential Sputtering", Nucl. Instrum. & Methods **149**, pp. 553-558. 1978.