高温でArイオン照射した銅ニッケル合金の 表面および表面層の解析*

清水 肇** 古山直行*** 石田洋一****
小野雅敏** 工藤隆一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 2 (1981), pp. 210~218

Composition of Argon Ion Bombarded Surface Layers of Cu/Ni Alloys at Elevated Temperatures

Hazime Shimizu**, Naoyuki Koyama***, Yoichi Ishida****,
Masatoshi Ono** and Ryuichi Kudo**

Compositional changes of the surface and near-surface layers in Cu/Ni alloys during Ar ion bombardment (3 keV) at temperature from room to 873 K was studied by means of micro-probe Auger spectroscopy (μ -AES), X-ray micro analysis (XMA) and scanning electron microscopy (SEM). After sputtering at room temperature the surface was enriched with nickel by the selective sputtering of copper. The sputtering yield ratio of Cu/Ni was 1.9 ± 0.1 over a wide range of the alloy composition. The yield ratio agreed with the value calculated from the yields of pure metals. With the increase in the specimen temperature further enrichment in nickel occurred at high argon ion densities. The apparent sputtering yield ratio changed from 0.3 to 8.5 during sputtering the 40 at% Ni alloy at 873 K under the ion beam current density from 4×10^{-4} A/m² to 4×10^{-1} A/m².

The nickel enrichment occurred mainly by the irradiation enhanced diffusion of copper to the surface of the specimen and the selective sputtering of copper during argon ion bombardment. The enhanced diffusion of copper at 873 K resulted in the formation of a copper depletion zone 400~500 nm in thickness at 873 K for the ion beam current density of 4×10^{-1} A/m². The depletion zone was of the order of 1 μ m along the grain boundary. SEM observation revealed a large difference in the topographical features of each grain surface both at room temperature and elevated temperatures.

(Received October 2, 1980)

I. 緒 言

合金や化合物の表面にイオンを照射すると、構成元素にスパッタ率の差がある場合には、表面近傍の組成が母相の値からずれる。この選択スパッタリング現象は、核融合炉壁で起る「プラズマ-壁相互作用」の素過程の1つとして最近その重要性が認識され始めている。第1炉壁は荷電粒子、中性粒子、中性子などの衝撃を受ける他に、輻射も加わって温度が900~1100 Kになると想定されている。この条件は従来の材料にとっては考えられない厳しい環境で、今までにMo, Ta, Wといった高融点金属材料の使用が検討されてきた。炉工学の立場からは、材料の入手し易さ、加工性、経済性といった点も重要で、ステンレス鋼や耐熱合金などの多成分系材料の利用についても考慮されている。

「プラズマ-壁相互作用」の問題は大別して2つの側面がある。1つは壁そのものが損失してゆく機構であり、もう1つは壁表面から放出された原子がプラズマ不純物となつて、その温度を低くする効果である。このため入射イオンによって放出される壁材料原子の種類、密度に関する知見が必要である。とくに照射により炉壁材料内部に生成した欠陥によって促進された成分元素の拡散や浸出は、多元系材料表面近傍での組成を著しく変化させることが知られている。多元系材料のスパッタリングに及ぼす温度効果の解析は急務である。

我々は選択スパッタリングのモデル実験として、すでに銅ニッケル合金多結晶試料を用いて、室温において 8×10^{-17} J (500 eV) のアルゴンイオン衝撃後の表面組成は母相に比較してニッケルで富化されることをオージェ電子分光法(AES)で明らかにした⁽¹⁾。ニッケル富化の度合は銅、ニ

** 電子技術総合研究所 (Electrotechnical Laboratory, Ibaraki)

*** 東京大学大学院 (Graduate School, University of Tokyo, Tokyo)

**** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

* 1979年10月日本金属学会名古屋大会に一部発表

ッケル単体のスパッタ率, 母相組成を用いれば説明出来ることを示した⁽²⁾。さらに, ニッケル富化傾向は試料温度上昇によって促進されることも報告した⁽³⁾。この系は単相で広い範囲に組成が変えられる合金系の一つで, 基礎データの蓄積がある他, AES 分析の点では内殻のイオン化断面積, 遷移確率, 平均自由行程, 電子の後方散乱率が銅とニッケルとで類似していることから定量に高い精度が得られるなどの特色がある。銅はニッケルより高いスパッタ率を持ち, 選択スパッタ効果が明瞭に出る。合金中での銅の拡散速度はニッケルより 1 桁近く速い⁽⁴⁾。以上の理由からイオン照射によって誘起された拡散の問題を解析する系として適していると考えられる。

研究手法としては, 走査型オージェ分析装置(μ -AES), X線マイクロアナライザー(XMA)を採用した。 μ -AESにより表面の平均組成のみならず局所的な差が分析出来る。またX線分析とAES分析の比較により, 母相内に作られたイオン照射損傷が表面組成変化に及ぼす役割の検討が出来, 長時間高温照射による炉壁の変質を予測する上で有用な知見が得られる。

II. 実 験

1. 試 料

試料は銅(99.99%)およびニッケル(99.9%)を真空溶解したもので, 10 at% おきに 9 種類の組成の合金を作成した。これらを熱間圧延により約 1 mm 厚にした後冷間圧延で 0.2~0.3 mm 厚にし, 10^{-3} Pa 台の真空中で約 1000~1300 K, 36 ks(10 h)以上の焼鈍で加工歪を除去し, 結晶粒を $\phi 250\sim 300\ \mu\text{m}$ に成長させた。方位分布は組成によるばかりでなく, 圧延率, 焼鈍温度によっても大きく異なることがあるので, 一連の実験は同一試料を切り出して行った。

約 3 mm $\times$ 5 mm の大きさの試料薄板を加熱用タンタル箔(0.05 mm 厚)に点溶接した。タンタル箔を銅ホルダーに固定し, 直接通電で試料加熱を行った。試料温度はタンタル箔の裏側に点溶接した Pt/Pt-Rh 熱電対で測定した。室温から 900 K までの昇温は通常 7~10 s で安定に行えるが, 初期変化を追跡する場合には数秒以内の速さで行った。加熱中の試料温度は $\pm 15\ \text{K}$ で一定に保った。

試料ホルダーに銅を用いたので, 降温に要する時間は 900~600 K の範囲では 10 s 以内と比較的短かいが, それ以下はかなり遅くなる。特に加熱を長時間行くと試料ホルダーやモニビュレーターの熱容量が効くため 1.2 ks(20 min)以上かかることもある。いずれの場合も AES 分析は室温近傍で行った。

試料の表面には混酸($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=170:546:308$, 容量%)中で電解研磨(200 kA/m², 300 K)を行い⁽⁵⁾, 酸化膜を取り除いて結晶粒を走査電子顕微鏡(SEM)で確認し易くした。電解研磨では結晶粒表面や粒界が選択的に

侵食されることがあるので, これを避ける場合には ϕ 数 μm のアルミナ粉による研磨を施した試料を用いた。いずれの試料も水, アセトンによる脱脂洗浄を繰返した後に真空装置に挿入した。アルミナ粉や電解研磨法によって仕上げた合金表面が, 母相と同一組成を保つかという確認は重要である。清浄な純ニッケル, 銅から得られたスペクトル強度から合金スペクトルを合成して検討した結果, ほぼ同一であることが確認された。またアルミナ粉による表面の傷も選択スパッタによる組成変化に対して影響が無いことを確認した。

2. 装 置

真空排気には, $1\times 10^{-1}\ \text{m}^3/\text{s}$ の分子ポンプ 1 台, $1.4\times 10^{-1}\ \text{m}^3/\text{s}$ イオンポンプ 1 台およびチタンゲッターポンプを用いた。373~423 K で, 14.4~21.6 ks(4~6 h)の焼出し後 $10^{-7}\sim 10^{-8}$ Pa 台の清浄な真空が得られた。残留ガス成分は水素, メタン, 水, 一酸化炭素などであるが, 主なものは水素であった。分子ポンプは焼き出し中とイオン衝撃時のアルゴンガスの差動排気に用いた。アルゴンを 4×10^{-3} Pa 導入した場合の残留ガス濃度を $10^{-2}\sim 10^{-3}$ に抑えたので, 室温イオン衝撃後の表面では僅かの炭素オージェピークを除いて不純物は検出されなかった。

μ -AES 装置は自作のもので⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 入射電子を 10 kV で加速した場合に AES 分析に必要な $10^{-7}\sim 10^{-8}$ A の試料電流を取ると, 電子ビーム直径は約 2.5 μm になる。試料表面の観察は吸収電流像モードで行った。表面が滑かで鮮明な 2 次電子像を得にくい場合でも結晶粒の方位差によるコントラストが付き画像が見易くなる。吸収電流像は 10^{-9} A 台の電流で 0.5 μm の分解能が得られた。AES 分析は面の平均の他に画面上の任意の位置の点分析や線分析ならびにオージェ電子像の観察が可能である。

オージェスペクトルは通常のロックインアンプ方式で記録するが, アンプの出力をデジタル積算平均して S/N 比の向上をはかり, $0\sim 1.6\times 10^{-16}\ \text{J}$ ($0\sim 1000\ \text{eV}$)を約 420 s (7 min)で記録出来る。積算平均によるスペクトル記録は, 入射電流密度を低く出来, 点分析などの場合に局所的な試料温度の上昇による表面近傍での拡散効果を減らしたり, 残留ガスの分解による炭素や酸素の堆積量を少なく出来る利点があり, μ -AES のように電流密度が高い装置を用いて, しかもイオン照射により活性化された表面を調べる場合には試料損傷を防ぐために必要である。

試料表面のイオン衝撃には表面清浄処理用のイオン銃(ANELVA 980-9201 型)を用いた。イオンエネルギーは $(9.6\sim 48)\times 10^{-17}\ \text{J}$ (600~3000 eV)で, イオンは銃先端から 6 cm 離れた試料上で $\phi 4\sim 5\ \text{mm}$ に絞られ, 約 0.8 A/m² 程度のイオン密度が得られた。銃のレンズ系やフィラメントとグリッドの位置関係などで均一な円形のビーム形状が得にくいので, AES 測定する領域より広い範囲にビームを電氣的に X, Y 掃引した。またビームの中心部と周辺部とで

もイオン密度に差があることがスパッタ後の試料形状から観察されたので、スパッタ率の低いタンタル箔の窓(4mm×5mm)を AES 分析の妨げにならない適切な位置に取り付けて、測定部分に入射するイオン電流密度を正確に計る試みをした。窓の有無によって組成変化の差は認められなかった。スパッタされたタンタルの影響や試料表面からスパッタされた銅とニッケルとがタンタル表面で反射して再び試料上にもどる効果などは無視出来る。

イオン銃は AES 装置に固定してあるが、マニピュレーターの回転により入射角は $\pi/4 \sim \pi/2$ rad ($45^\circ \sim 90^\circ$) の範囲で可変である。今回は垂直入射の条件で行った。

3. 分 析

表面組成の定量には銅とニッケルの LMM 遷移による 4 本のピーク [(1.136~1.472) $\times 10^{-16}$ J (710~920 eV)] のうちで互に重なり合わない Ni [1.136 $\times 10^{-16}$ J (710 eV)] と Cu [1.472 $\times 10^{-16}$ J (920 eV)] の 2 本を用いた。これらのピークの感度係数を考慮したピークの相対強度変化から、表面の汚れ(特に炭素)にあまり影響されことなく $\pm 5\%$ の精度で組成分析が可能になった。オーグ電子の脱出深さから⁽⁸⁾、表面下 1.5~2.0 nm の平均組成を求めていることになり、より低エネルギー側にピークの出る MMM 遷移に比較するとやや深い表面の情報を得ている。したがって最外層の組成や 1~2 原子層内で起る変化については議論出来ないが、表面下 500 nm 程度までの組成変化を解析する本研究の目的にはこの定量法はむしろ高い精度を持つ。定量法に関する問題点は既に他誌で報告したので省略する⁽⁹⁾。組成分析は面の平均(500 $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$)と任意の点について行った。

X線マイクロアナリシスによる表面近傍層の組成解析には電界放射型走査電子顕微鏡(日立 S-700 型)に付けた KEVEX 社のエネルギー分散型 X 線分析装置を用いた。ニッケルと銅の分析にはそれぞれ 1.1936×10^{-15} , 1.2848×10^{-15} J (7460, 8030 eV) ピークを用い、マルチチャンネル分析器のチャンネル幅を調整してサテライトピークの重量によるバックグラウンドの増加を少なくした。9 種類の合金試料から検量線を作成して $\pm 2\%$ の精度で表面下約 1 μm 領域までの平均組成を決定した。

X 線分析は AES 装置から試料を取り出し一度大気に曝した後行った。表面の酸化や汚染を少なくするため、AES 装置に乾燥窒素を導入後試料を取り出し、試料の保存は小型真空容器内で行った。試料表面上の分析位置の対応には AES 装置で撮影した吸収電流像を用い、同一場所の表面組成と深さ方向分布を対比しながら観察した。

III. 実 験 結 果

1. 室温スパッタリングによる表面組成変化

AES 装置に挿入排気後の試料表面では、通常炭素、酸

素などの不純物オーグピークが観測され、特に炭素の量が多いと下地のニッケルや銅のピークが非常に弱くなった。この表面をイオン衝撃すると、不純物が除去されるにつれて、ニッケルと銅のピークが大きくなるが同時にピーク強度比にも変化が生じ、表面の清浄化にともない表面組成変化も起る。Fig.1 に室温でイオン衝撃した 40†, 60 Ni 合金の例を示した。表面はそれぞれ 57, 77 Ni 相当の組成になる。イオン密度を変えると、平衡組成に到達する時間は変化するが、ニッケル富化の割合は実験誤差範囲で同じである。また各結晶粒、粒界上でも組成は均一である。

Fig.1 Changes in surface composition of copper-nickel alloys after 500 V argon ion bombardment at room temperature.

この実験結果は次のようなモデルで説明出来る⁽²⁾。ニッケルに比べてスパッタ率の高い銅が初期には優先的に表面から剥離されてニッケル富化が起り始める。さらにスパッタリングが進行すると富化したニッケルの剥離が律速段階になる。表面近傍に現われるニッケルと銅との割合は合金組成として一定であるから、表面ではある一定以上のニッケル富化は起らなくなる。このモデルについて単体ニッケル、銅のスパッタ率(r, s)、母相のニッケルと銅の組成(a, b)、AES で求めた表面のニッケルと銅の組成(m, n)を使って表面でのニッケル濃度の増加を表わすと、次のようになる。

$$\frac{dm}{dt} = (-mr + mra + nsa) \cdot J/L \quad (1)$$

J : 入射イオン密度

L : 表面原子密度

右辺の括弧内の第1項は入射イオンによるニッケルの剥離、第2項はその場所に母相ニッケルが現われる確率、第3項は同様に銅が剥離された場所にニッケルが現われる確率を示す。定常状態では $dm/dt = 0$ であるから、

$$m/n = s/r \cdot a/b = R \cdot a/b \quad (2)$$

となる。表面組成(m, n)はスパッタリングが起っている領域での物質収支を考慮したもので最外層の組成を表わすものでない。

† 組成は原子百分率に相当する数値で示す。

組成の異った合金を室温で 8×10^{-17} J (500 eV) のアルゴンイオン衝撃した後の平衡表面組成 (m, n) を Fig. 2 に示した. 選択スパッタリングが起らず表面組成 (m, n) が母相合金組成 (a, b) と同一な場合は, Fig. 2 中の $R=1.0$ の直線になる. いずれの合金組成でもニッケル富化が起り, 実験値は $R=1.9 \pm 0.1$ の曲線と一致する.

Fig. 2 Relation between the surface equilibrium composition and bulk composition of copper-nickel alloys after 3 kV argon ion bombardment at room temperature. R represents the sputtering yield ratio of Cu/Ni from eq. (2).

単体のスパッタ率⁽¹⁰⁾ (Ni : 1.45 atoms/ion, Cu : 2.35 atoms/ion) から R を計算すると 1.6 となり良い一致を示す.

イオン衝撃による表面でのニッケル富化傾向は他の希ガス (Ne, Kr, Xe など) でも観測されるが, ニッケル富化の割合がそれぞれ異なる⁽¹¹⁾. このことは, 表面仕上げによって組成の変化した層を剝離することにより, 真の母材組成がイオン衝撃後に得られたという考え方を間接的に否定するものである⁽¹²⁾.

一方気相に飛び出す原子について考えてみると, 初期には銅が優先的に剝離されるが, 表面が平衡組成になった後は母相組成 (a, b) の割合になることを示す. 定常状態になるまでに剝離される層の厚みは, 銅のスパッタ率を使って計算すると 10~15 nm 程度である.

2. スパッタリング後の焼鈍による表面組成変化

60Ni 合金を 4.8×10^{-16} J (3000 eV) のアルゴンイオン (0.4 A/m^2) で約 1.2 ks (20 min) 衝撃後, 423~873 K の範囲で焼鈍した結果を Fig. 3 に示した. イオン衝撃後の表面は 78Ni 相当にニッケルで富化されているが, 加熱によって銅の偏析が起る. 423 K の場合は僅かであるが, 573 K では明らかに銅が富化し, 723~873 K の高温領域では数秒の加熱で著しく組成が変わり 10 s 程度で平衡組成に

Fig. 3 Surface composition changes of 60Ni alloy as a function of annealing time at various temperatures after 3 kV argon ion bombardment at room temperature.

なる. 銅の富化量は 973 K でも 873 K とあまり差が無いことから飽和値に達していると考えられる.

表面に偏析している銅層の厚みをアルゴンイオン衝撃法で推定したところ 5~10 nm であった. この厚みは焼鈍前のイオン衝撃時間にはあまり依存しないが, 焼鈍温度が高くなるにつれて厚くなり, 973 K 程度ではほぼ飽和する. 剝離速度の計算は, 4.8×10^{-16} J (3000 eV) のアルゴンイオンが $4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ の密度で銅表面を衝撃すると, 23 秒で 1 原子層が削られるとした.

Fig. 4 はアルゴンイオン衝撃[室温, 4.8×10^{-16} J (3000 eV), 0.2 A/m^2 , 1.2 ks]をした種々の組成の合金を, 各温度で 1.2 ks 間焼鈍したときの表面組成変化である. 423 K ではいずれの組成の合金でも銅の偏析が少ないため, ニッ

Fig. 4 Relation between the surface equilibrium composition and bulk composition of copper-nickel alloys as a function of annealing temperature after 3 kV argon ion bombardment at room temperature.

ケルが富化したままの組成がほぼ保たれているが、573 K で母相組成にもどり、873 K では著しく銅が富化した曲線が得られた。およそその傾向として、イオン衝撃によってニッケル富化の度合いが大きい合金組成では、偏析する銅も多い。たとえば 40Ni は 58Ni から 20Ni となり変化は 38% もある。20Ni の場合は 34Ni から 10Ni でその差は 24% である。またニッケル含有率の高い合金組成では銅の偏析傾向がやや強まる。焼鈍後の表面には硫黄も偏析するが、イオン衝撃と焼鈍を繰り返すと次第に弱まってくる。硫黄の存在によって銅の偏析が抑えられるとの報告もあるが⁽¹³⁾、本研究では詳細な検討はしていない。また組成に関しては各結晶粒および粒界上いずれの場所でもほぼ均一であった。

3. 高温スパッタリングによる表面組成変化

Fig. 5 は入射イオン密度を $4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ に保って試料温度を室温から 873 K まで変えた場合の表面組成変化を示す。イオン照射は試料温度が一定になった後開始し 1.2 ks (20 min) 後に加熱とイオン照射とを同時に停止した。AES 分析は試料温度がほぼ室温近傍になった後に行った。組成変化は 1.2 ks (20 min) 間のイオン照射ではほぼ平衡状態に達することを確認した。以下面平均組成に関する議論を行う。40Ni 合金は室温スパッタリングによって 57Ni になるが、試料温度を 423, 573, 723, 873 K に変化させるとそれぞれ 61, 75, 75, 65Ni 相当になる。室温から 673 K 近くまではニッケル富化の傾向が昇温とともに促進され、673~873 K 間で最大値を示した後ニッケル富化の度合いが弱まる。より高温領域ではさらに銅富化の傾向が強まると予想されるが、銅原子の蒸発効果は表面組成変化の解析を複雑にするので、昇温は上述の範囲に限った。同様の傾向は 60Ni についても観測され、ほぼ同じ温度範囲でニッケル富化と銅富化の相反する効果が認められるが、20Ni, 80Ni 合金の場合には組成変化の度合いが小さい。これらの組

Fig. 5 Temperature effect on the surface composition changes of copper-nickel alloys during 3 kV argon ion bombardment ($4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$).

成変化は温度変化に対して可逆性が確認された。ニッケル富化が促進されている温度範囲の組成について、式(2)からスパッタ率比 R を求めると 423, 573 K ではそれぞれ 2.4, 3.5 となり、室温の場合の 1.9 より大きくなっている。このことは焼鈍による銅の偏析効果が加われば、表面でのニッケル富化度合いは室温の場合より弱まり R は小さくなるという予想とは反対の結果である。

式(2)を用いて求めたスパッタ率比 R の温度依存性は、(1) 高温スパッタ中に銅とニッケルとのスパッタ率そのものが変化した、(2) スパッタ率比 R は近似的には温度依存性がないものの、選択スパッタと偏析とによる表面近傍の物質収支に温度依存性がある R はみかけ上変化したという 2通りの解釈が出来る。本研究では後者のモデルによる説明を試みる。

Fig. 6 はスパッタ中の試料温度を 423~873 K、入射イオン密度を $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ の範囲で変化させたことによる 40Ni の表面組成変化を示した。実線は母相合金組成を、破線は室温スパッタリングによる平衡組成を示す。イオン密度を $0.04 \times 10^{-2} \sim 0.2 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ (2300~460 s で銅 1 原子層剝離) の範囲では、423~573 K の昇温で僅かながら室温よりニッケルが富化するが、723 K では逆に銅の富化が起り母相とほぼ同一組成になり、さらに 873 K では 20Ni 以下の組成となる。この間に R は 2.4 から 0.4 の範囲で変化した。423 K では組成変化の入射イオン密度依存性が明瞭ではないが、573 K から認められ始め高温になる程その影響が大きい。本研究の実験条件であるイオン密度を 3 桁変えた場合の各温度での組成変化は、573 K で 58Ni から 80Ni, 723 K で 40Ni から 82Ni, 873 K では 18Ni から 85Ni となる。またそれに対応して R も 573 K で 2.1 から 6.0, 723 K で 1.0 から 6.8, 873 K では 0.3 から 8.5 と激しく変化する。試料温度が高くなるほどイオン

Fig. 6 Surface composition changes of 40Ni alloy as a function of incident argon ion densities at various elevated temperatures. The dotted and straight lines represent the equilibrium surface composition after sputtering at room temperature and bulk composition respectively.

密度依存性が大きくなる理由は、(1)高温になるにつれニッケル富化度合が大きくなる、(2)銅の偏析量と速度は高温になるにつれ大きくなることに寄因するが、ニッケルの富化はこの実験の範囲で飽和値 85Ni に近づいている。しかし銅の偏析挙動はさらに高い温度で著しくなる可能性を Fig.6 に示している。

各温度で破線と同じ組成(室温での平衡組成値)になるイオン密度は、偏析による過剰の銅浸出速度と剥離速度とが釣り合った状態を意味し、573, 723, 873 K の各温度で対応するイオン密度は 0.04×10^{-2} , 0.4×10^{-2} , 2×10^{-2} A/m² と求まり、573 K を基準にすると 723, 873 K で偏析速度は約 10 倍、50 倍と速くなる。室温イオン衝撃後の焼鈍によって起きた硫黄の偏析は高温照射下では見られず、偏析してもすぐに剥離されてしまうものと思われる。また組成の面平均分析と点分析との差もほとんど検出されない。

4. 高温スパッタリングにより生じた銅欠乏層の測定

高温スパッタリングにより富化したニッケル層の厚みを測定した。40Ni を 873 K で 4×10^{-1} A/m² の条件で 5 min イオン衝撃した後、室温で 4×10^{-2} A/m² のイオン密度で徐々に剥離した。元素の深さ方向分布をイオン衝撃法で測定すると、選択スパッタリングによって実際の濃度分布よりニッケルが富化したみかけの組成が求まる。Fig.2 に示したように、40~60Ni の場合著しく、20, 80Ni ではその差は小さくなる。先に述べたモデルを適用して式(2)から真の母相組成を推定した結果を Fig.7 に示した。表面は 80Ni に変化しているが、粒内および粒界上でほぼ均一な値を示している。数 nm 剥離するとさらにニッケルがやや富化し、82~85Ni 相当になる。この富化現象は高温スパッタ中に最外層近傍はやや銅が多くなった組成を保っているものか、あるいは高温スパッタ後に冷却過程で銅が偏析したものかは明らかでない。さらに剥離するとニッケル濃度は減少し母相の組成にもどる。その深さは 400~500 nm に及んでいる。

Fig.7 Estimated depth profile of nickel concentration of 40Ni alloy after 3 kV argon ion bombardment (4×10^{-1} A/m²) for 1.2 ks at 873 K.

5. 走査電子顕微鏡, X線マイクロアナリシスによる観察

Photo.1 と 2(a)は 40Ni 合金をそれぞれ室温と 873 K で、 4.8×10^{-16} J (3000 eV), 2×10^{-1} A/m² のイオンを 21.6 ks (6 h) 照射したときの表面形状差である。室温照射の試料表面は、各結晶粒内に多数のピットが存在し、その密度は粒毎に異なる。また各粒の削れ方に高低があり、スパッタ率が方位依存性を持つことを示す。結晶粒界は焼鈍状態のままの直線状もしくは滑らかな曲線である。873 K で照射した試料表面の荒れ方はかなり細かく、大きなピットはほとんど存在しない。各粒毎の高さの差は室温照射の場合ほど大きくない。873 K の照射での大きな特徴が粒界に現われる。双晶界面は室温照射と同様に直線状であるが、ほかの粒界は蛇行して粒界移動が起っていることがわかる。

AES 分析では粒内、粒界で組成差は少なかったが、X線分析では明瞭な差が確認された。Photo.2(b) は Photo.2(a)の場所のニッケル特性 X 線像である。写真全体の S/N が高くないが、明らかに粒界に沿ってニッケルが富化している。同一視野の点分析結果を Photo.3 に示した。AES 分析の結果では表面でニッケルの富化した結果が得られたが、X線分析の結果では粒内の組成は母相よりやや Ni 濃度が高い程度である。ところが粒界上では 15~20% のニッケルの富化が認められ、粒内の場合より深くまで欠乏層が及んでいる。粒界上でのニッケル富化度合は粒界の乱れ方によって異なり、特に SEM 像で観察される白い部分と対応している。粒界移動が残り残った旧粒界上では母相組成に保たれている。またニッケル富化の起っている場所は平均 2~3 μ m 幅であるが、5 μ m 以上に広がっている場所

Photo.1 SEM image of 40Ni alloy after argon ion bombardment (3 kV, 4×10^{-1} A/m², 21.6 ks) at room temperature.

Photo.2 (a) SEM image of 40Ni alloy after argon ion bombardment (3 kV , $4 \times 10^{-1}\text{ A/m}^2$, 21.6 ks) at 873 K . (b) Characteristic nickel X-ray image of the same area.

もある。整合双晶面ではニッケル濃度差は検出されなかった。

IV. 考 察

イオン衝撃前後の質量変化からスパッタ率を測定する方法では、多元系の選択スパッタリングによる表面組成変化や、スパッタ率(もしくは損傷速度)の解明は困難であった。表面分析法の応用により選択スパッタリングに関する研究が可能になった。研究手段に分析空間が浅い AES や 2 次イオン質量分析法(SIMS)が取り入れられ、最外層の表面組成や組成変化が及んでいる層(Altered layers)の厚みに関する知見、計算機シミュレーションによる固体内でのイオンの飛程に関する情報も得られている。

これらの結果から本研究で得た表面組成(m, n)、とくに

Photo.3 Point analyses of nickel concentration (at%) in surface layers of 40Ni alloy after argon ion bombardment (3 kV , $4 \times 10^{-1}\text{ A/m}^2$, 21.6 ks) at 873 K determined by EMX method.

式(2)で得られるスパッタ率比 R の意味を考察してみる。表面近傍で組成変化が生じている層が、用いた表面分析法の対象とする分析空間より浅い場合には、下地組成(a, b)の影響が強くなり、(m, n)の変化は弱くしか観測されない。AES でニッケル富化が認められた表面でも、XMA による組成解析では何ら変化が観測されなかった。Ho⁽¹⁴⁾、佐伯ら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾によれば室温照射で組成変化が起っている層は、 $1.5 \sim 3.0\text{ nm}$ といわれ、本研究の定量に用いた LMM 遷移の分析領域とはほぼ同じで、合金組成から求めた R が、単体のスパッタ率から求めた結果と一致したと解釈出来る。しかし実際には Altered layer 内で Ni の濃度分布があるので R も深さ方向に対して変化していると考えられる。たとえば山科ら⁽¹⁷⁾は MMM 遷移を用いた定量法で、最外層のニッケル富化量は本研究で得た結果より多いと報告している。

合金組成が変わることにより表面の結合力も単体とは異なってくると考えると、銅とニッケルとが合金から剥離されるときスパッタ率も単体の場合とは差がある可能性がある。その点ではスパッタ率比 R を用いて合金の組成変化を論じることは、構成元素の持つ性質からスパッタ機構を検討することが出来ない 0 次近似ということになる。しかし佐伯ら⁽¹⁶⁾が合金からの銅とニッケルとのスパッタ率を測定した結果では、絶対値は単体よりやや大きくなるが、スパッタ率比 R として評価すると単体と合金との間には著しい差がない。したがってスパッタ率比 R を用いれば、構成元素のスパッタ率に及ぼす合金組成の影響を相殺して $1.5 \sim 2.0\text{ nm}$ の組成変化を LMM 遷移から定量出来る。本研究の結果では R に組成依存性が認められなかったが、最外

層に関しては山科ら⁽¹⁷⁾が高ニッケル合金では富化するニッケル度合が強くなると報告している。したがって最外層組成に関しては表面結合能力などを考慮した補正項を考える必要がある。

選択スパッタの議論を行う上で、表面組成を正確に知る必要がある。イオン衝撃を長時間行くと表面には多数のピットが出来、表面原子が1層づつ均一に剝離されずに多数の凹凸が原子レベルで形成されていると考えられる。従って平均自由行程の短いオーグジュ遷移を用いても、表面1層2層の組成を反映しているかは検討を要する問題である。またSIMSによる解析⁽¹⁸⁾も、入射イオンによるノックオン効果やミキシング効果で、内部原子が飛び出す可能性や測定中に起る選択スパッタの可能性も検討する必要がある。

著しい表面組成変化の温度とイオン密度依存性を解明するためには、合金構成元素のスパッタ率そのものの温度依存性を明らかにしておく必要があるが、この点に関しては合金はもとより単体についても報告が少ない。Nelson⁽¹⁹⁾が 7.2×10^{-15} J (45 keV) の Xe イオンを用いて銅のスパッタ率を測定した結果では 300~900 K の範囲ではほとんど一定で、さらに高温になると大きくなり始める。一般に銅とニッケルについては 900 K までは著しい温度依存性は無いと言われている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。本研究ではスパッタ率比 R として取り扱えば温度依存性の寄与が少なく出来ると考えると、表面組成変化の温度依存性はイオン照射損傷に寄因する銅の表面近傍層への偏析、誘起拡散ならびに粒界拡散などによって説明が可能となった。

銅欠乏層は2種類あって、1つは結晶粒内のもので 400~500 nm 程度の領域に広がっている。もう1つは粒界拡散に寄因するもので、XMA で検出される組成変化であることから少なくともサブミクロン領域にまで及んでいると予想される。今後深さに関する知見を得る必要がある。

イオン照射を受けた試料表面近傍への銅の偏析は表面下に銅の欠乏層を形成する大きな原因であるが、間接的には表面を銅が高い濃度で被うためニッケルがスパッタされる確率を低くする作用をし、 R の増加に寄与していると考えられる。しかし偏析の原因についてはまだあまり明らかでない。熱力学的な平衡偏析による説明を試みたものもある^{(22)~(24)}。最外層の高い濃度の銅の存在は、ギブスの平衡偏析の概念が示すように、銅ニッケル合金の表面エネルギーに強く影響を受けるが、偏析している銅の厚みは表面下 5~8 nm に及んでおり、この領域の銅の濃度は表面エネルギーではなくもっぱら母相の性質によって決まると考えられる。平衡偏析を説明する実験も清浄表面を得る過程でイオン衝撃法を用いているものも多いが、表面近傍の格子の乱れの影響についてはほとんど考慮を払っていない⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。さらに他の手法によって得た清浄表面(エメリ研磨、化学研磨、酸化・還元など)では銅の偏析量が少なかったり、

再現性に乏しいなどの結果を筆者らは得ている。銅の偏析した層の厚みが 5~8 nm で、計算機シミュレーションによる非晶質銅試料内でのイオンの飛程⁽²⁷⁾とかなり良く対応している。これらの点を考慮すると、銅の表面近傍への著しい偏析の原因としては、銅ニッケル合金の熱力学的平衡偏析の他にイオン衝撃で生成した照射欠陥も考える必要があると思われる。

銅の欠乏層は数百 nm まで及んでいることが AES による深さ方向分析から明らかになったが、XMA による知見から粒界近傍ではさらに深い欠乏層の存在が示された。XMA による点または線分析によると、欠乏層の試料表面での幅は少なくとも 2~3 μm であるが、特性 X 線の固体内での浸み出し効果を考慮に入れると実際の幅は狭く 1~2 μm 程度とも考えられ、用いた AES 装置の分解能では粒界欠乏層を直接確認出来なかった可能性がある。

粒界での欠乏層の深さが μm 程度まで及んでいるとすると、銅の粒界拡散定数は粒内のイオン損傷を受けた領域より 3~4 桁大きいことになる。試料表面で粒界の占める面積の割合は無視出来るほど低いが、拡散定数が 3~4 桁大きくしかも粒界の影響が幅 1~2 μm 幅で及んでいるとすると、銅の供給源としての役割を無視出来なくなる。室温スパッタリングでは高々 15 nm 剝離した後は、気相に放出される銅とニッケルとの組成は母相と同一であるが、高温スパッタリングの場合には粒内や粒界での欠乏層が定常状態になるまで高い濃度の銅が放出されることになる。したがって非定常状態での銅ニッケル合金のスパッタ率は、銅もしくは銅の多い合金組成のものに近いと見積られる。さらに表面組成が入射イオン密度によっても著しく変化することは、合金のスパッタ率が入射イオン密度によっても変化することにもなり、単体では観測されなかった新しい知見である。粒界欠乏層の存在は、試料の長時間高温照射によって組成変化のみならず粒界移動なども引き起し、材料の表面近傍での性質を著しく変化させる可能性がある。

終りに、本研究を遂行する上で日頃ご指導ならびに有益なご討論をいただいている電子技術総合研究所極限技術部長 中山勝矢博士、合金試料をご提供下さいました東北大学金属材料研究所教授 広川吉之助先生、選択スパッタリングに関するご討論をいただいた大阪大学工学部助教授 志水隆一先生に深く感謝致します。筆者の1人石田洋一は 53 年、54 年度電子技術総合研究流動研究員として本研究に加わったものである。貴重な機会を与えられたことに謝意を表わします。

文 献

- (1) K. Nakayama, M. Ono and H. Shimizu : J. Vac. Sci. Tech., **9** (1972), 749.
- (2) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama : Surf. Sci., **36** (1973), 817.
- (3) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama : J. Appl. Phys., **42** (1975), 460.

- (4) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌, **28**(1964), 192.
- (5) Y.Takasu, H.Shimizu, S.Maru, M.Tomori and Y.Matsuda: *Corr Sci.*, **16**(1976), 159.
- (6) H.Shimizu, M.Ono and K.Nakayama: *Proc. 7th Int. Vac. Cong.*, Vienna, (1977), 2359.
- (7) 清水 肇, 判治克己, 石黒勝彦, 本間禎一: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1071.
- (8) C.R.Brundle: *J. Vac. Sci. Tech.*, **11**(1974), 212.
- (9) M.Ono, H.Shimizu and K.Nakayama: *Surf. Sci.*, **52**(1975), 681.
- (10) N.Laegreid and G.K.Weher: *J. Appl. Phys.*, **32**(1961), 365.
- (11) 清水 肇: 日本金属学会誌, 発表予定.
- (12) F.Pons, J.Le Hericy and J.P.Langeron: *Surf. Sci.*, **51**(1975), 336.
- (13) 志水隆一: 私信.
- (14) P.S.Ho, J.E.Lewis, H.S.Wildman and J.K.Haward: *Surf. Sci.*, **57**(1976), 393.
- (15) N.Saeki and R.Shimizu: *Surf. Sci.*, **71**(1978), 479.
- (16) N.Saeki and R.Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(1978), 59.
- (17) T.Yamashina, K.Watanabe, Y.Fukuda and M.Hashibla: *Surf. Sci.*, **50**(1975), 591.
- (18) 柿林博司, 毛利 衛, 渡辺国昭, 山科俊郎: 真空, **22**(1979), 220.
- (19) S.R.Nelson: *Phil. Mag.*, **11**(1965), 291.
- (20) G.Carter and J.S.Colligon: *Ion Bombardment of Solid.*, Heineman Educational Books Ltd., London, (1969), 333.
- (21) M.Kaminsky: *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Springer, Berlin, (1965).
- (22) H.H.Brongersma, M.J.Sparnaay and T.M.Buck: *Surf. Sci.*, **71**(1978), 657.
- (23) Yee S.Ng, T.T.Song and S.B.McLane, Jr.: *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 588.
- (24) Yee S.Ng, T.T.Song and S.B.McLane, Jr.: *Surf. Sci.*, **84**(1979), 31.
- (25) C.R.Helms: *J. Catlysis*, **36**(1975), 114.
- (26) K.Watanabe, M.Hashiba and T.Yamashina: *Surf. Sci.*, **6**(1976), 483.