銅ニッケル合金の高温アルゴンスパッタリングによる 表面組成変化と照射誘起拡散の解析

清水 肇* 古山直行** 石田洋一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 8 (1981), pp. 768~775

The Sputter-Induced Solute Segregation in the Surface Layer of Cu-Ni
Alloys during Argon Ion Bombardment at Elevated Temperatures

Hazime Shimizu*, Naoyuki Koyama** and Yoichi Ishida***

In order to study the mechanism of sputter-enhanced solute segregation, surface and matrix compositions of Cu-Ni alloys were measured after Ar ion bombardment up to 873 K by means of Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray micro analysis (XMA). Sputtering at a high dose rate resulted in nickel enrichment on surface at all temperatures and all alloy compositions. At low dose rate, however, copper was segregated in the surface. The thickness of segregated copper layer was 4~6 nm at 873 K that was too thick to be the Gibbsian equilibrium segregation. A layer depleted in copper ~70 nm in thickness was observed beneath it. In order to know the depth profile, the composition change was analyzed and the enhanced diffusion was measured with a 40 at% coarse grained specimen (1~2 mm in diameter). The enhancements of diffusion coefficients were 3.6×10^8 , 1.3×10^4 and 19 at 573, 723 and 873 K, respectively. The apparent activation energy was only 22.6 kJ/mol. The small value suggested that the surface segregation was caused by the interstitial type diffusion mechanism.

(Received March 4, 1981)

I. 緒 言

銅ニッケル合金は選択スパッタリングの研究の基礎系として重視され、数多くの報告がある。Tarng と Wehner⁽¹⁾ならびに筆者ら⁽²⁾は室温でこの合金にアルゴンイオン衝撃を行うと、表面がニッケルで富化されることを LMM オージェピークの定量により明らかにし、その変化が単体の銅とニッケルとのスパッタ率から説明出来るモデルを示した⁽³⁾。Watanabe ら⁽⁴⁾は脱出深さのより浅い MMM オージェピークを用いると、最外層のニッケル富化度合はさらに大きくなることを示し、Ho ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Saeki と Shimizu⁽⁷⁾は表面から内部にかけて組成変化している領域を変質層 (Altered layer) と呼び、その深さは数 nm で入射イオンの飛程と良く対応していることを示した。また Goto ら⁽⁸⁾と Koshikawa ら⁽⁹⁾は液体窒素温度近傍でも選択スパッタリング現象が起ることを確認し、室温で起るニッケル富化が少なくとも入射イオンが形成する表面近傍の格子欠陥による母相内での原子の空孔型拡散に寄因するものでないことを明らかにした。また Brongersma ら⁽¹⁰⁾、Okutani ら⁽¹¹⁾はイオン散乱分光法 (ISS) を用いて、選択スパッタリングを受けた表面の最外第 1 層は銅がやや富化していると報告している。選択スパッタリング現象を理解する上で変質層

内での組成分布やこの合金の持つ銅の表面偏析効果を明らかにする必要がある。柿林ら⁽¹²⁾はイオンマイクロアナライザー (IMA) を用いてこれらの議論を行った。Saeki と Shimizu⁽¹³⁾によってスパッタ堆積膜の組成解析も行なわれている。

筆者ら⁽¹⁴⁾は銅ニッケル合金を高温でイオン衝撃すると、表面のニッケル富化度合が室温の場合より強調されることをオージェ電子分光法 (AES) で明らかにし、照射誘起拡散の表面組成変化への役割を指摘した。また X 線マイクロアナリシス法 (XMA) を併用することによって、(a) 表面組成変化が入射イオン密度と温度との依存性を示す⁽¹⁵⁾、(b) 照射条件によって表面下数百 nm におよぶ銅欠乏層が形成される、(c) 粒界移動や粒界拡散が重要になることを報告した⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、Rehn ら⁽¹⁸⁾ならびに Shikata と Shimizu⁽¹⁹⁾によっても高温スパッタリングによる銅欠乏層の解析がなされている。

本研究では特に結晶粒内での照射誘起拡散現象を検討するために、平均粒径が $\phi 1 \sim 2$ mm の 40 at% Ni 合金の粗大粒試料を用いてより定量的な実験を試み、(a) 銅欠乏層に及ぼす照射条件の解析、(b) 照射誘起拡散定数、活性化エネルギーの算出を行う。その結果にもとづき高温スパッタリングの機構を解析する。

* 電子技術総合研究所 (Electrotechnical Laboratory, Sakura-mura, Niihari-gun, 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)

II. 実 験

1. 試 料

銅ニッケル合金の多結晶試料は、銅(99.99 at%)とニッケル(99.9 at%)を真空溶解し、10 at% おきに 9 種類作成した。溶解後熱間ならびに冷間圧延により約 0.15 mm の板厚にした。圧延による歪の除去と結晶粒径成長のために、試料を 10^{-3} Pa 台の真空炉に入れて 10 時間以上焼鈍した。ニッケル含有率が高くなるほど再結晶温度が高くなるために、同一焼鈍温度では平均粒径は組成依存性が認められ、40 at% Ni 合金の場合には 1273 K に保つことで中粒試料(ϕ 200~400 μ m)が得られた。粗大粒試料(ϕ 1~2 mm)は中粒試料に再度軽い冷間加工を行った後に融点近傍で焼鈍して得た。リン酸、硫酸、水混合液中で試料に電解研磨を施し、焼鈍による表面の汚れや銅欠乏層を除去した⁽²⁰⁾。電解研磨による結晶粒界の侵食の少ない鏡面が得られた。

2. 組成分析

組成の分析には自作の走査型 AES 装置と KEVEX 社のエネルギー分散型 XMA を用いた。オーグジュ分析には銅とニッケルの LMM 遷移による $\text{Ni}[1.136 \times 10^{-16} \text{ J}(710 \text{ eV})]$ と $\text{Cu}[1.472 \times 10^{-16} \text{ J}(920 \text{ eV})]$ の 2 本のピークを用いた。表面最外層の組成分析には脱出深さの浅い MMM 遷移 [$\sim 1.68 \times 10^{-17} \text{ J}(105 \text{ eV})$] が適しているが、本研究の目的は表面下 120 nm におよぶ組成の深さ方向分析であるために、既に確立した LMM 遷移を用いた定量法⁽²¹⁾で高い精度が得られると考えられる。X 線分析にはニッケルの $\text{K}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2[1.196 \times 10^{-15} \text{ J}(7477 \text{ eV})]$ 、 $1.194 \times 10^{-15} \text{ J}(7460 \text{ eV})]$ と銅の $\text{K}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2[1.287 \times 10^{-15} \text{ J}(8046 \text{ eV})]$ 、 $1.284 \times 10^{-15} \text{ J}(8026 \text{ eV})]$ ピークを用いた。エネルギー分析器の分解能が $2.336 \times 10^{-17} \text{ J}(146 \text{ eV})$ であるため、 $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ のピークは分離出来なかった。定量分析の精度は AES で $\pm 5\%$ 、XMA で $\pm 2\%$ 程度であった。AES 装置の位置分解能は、電子の加速電圧 10 kV で試料電流を $3 \times 10^{-7} \text{ A}$ とすると約 3 μ m であった⁽²²⁾。本研究では多結晶試料表面の平均組成について得た結果を報告する。

スパッタ中に放出される原子の組成は、試料前に取り付けたチタン板に堆積させた薄膜を XMA で分析した。チタンの特性 X 線は銅とニッケルとの $\text{K}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2$ ピークと重なり合わないのでコレクター材として適している。この実験では銅とニッケルとの付着率は同じと仮定した。また高温スパッタ中は試料からの輻射によってコレクターの温度も上昇すると考えられるが、温度測定はしなかった。放出角度による組成差は無視して平均値を求めた⁽²³⁾。

3. イオン照射

真空装置は分子ポンプとイオンポンプで排気され、423 K で 14.4~21.6 ks (4~6 h) 焼き出した後に 10^{-7} ~ 10^{-8} Pa

の到達圧力が得られた。残留ガスは H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 などである。イオン照射中は分子ポンプで差動排気し、 10^{-3} Pa 台のアルゴンを導入した。残留ガスの感度係数は考慮していないが、圧力比から不純物濃度は 10^{-3} 以下に抑えられたと考えられる。イオン照射には熱電子衝撃型のイオン銃を用いた。3 kV で加速されたイオンは試料に垂直に入射するように AES 用の試料ホルダーを回転させた。イオン電流密度は $2 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2 \sim 8 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ の範囲で変化させた。試料に入射するイオン電流を正確に測定するために、試料面から約 3 mm 離れた位置に約 $4 \times 5 \text{ mm}^2$ の開口を持つタンタル薄板を、オーグジュ電子の軌道の妨げにならない最適位置に取付けた。また 2 次電子の放出によるイオン電流のみかけの増加は、試料に約 25 V のバイアス電圧を印加して補正したが、2 次イオンによる影響は考慮しなかった。ビーム形状による不均一性は X、Y 方向に電氣的に掃引することで解決した。

室温でイオン衝撃を行った表面を AES で測定すると炭素ピークの成長が認められる。イオン衝撃によって活性化された表面に、電流密度の高い電子ビームによって残留ガスが堆積したものと考えられる。この効果は高温でイオン衝撃した表面では弱いので、焼鈍による表面の回復の問題とガスの吸着性が関与しているとみられる。試料の焼鈍によって硫黄の偏析も起るが、イオン衝撃と焼鈍の繰返しによって次第に弱まる。高温スパッタリング後の表面では硫黄は全く検出されなかった。表面に存在する不純物によって元素の母相からの偏析(本研究では銅原子)は何らかの影響は受けると考えられるが、本研究では表面下に形成された銅の欠乏層への影響は少ないものとして解析を行った。

III. 結 果

1. 室温でイオン衝撃した試料表面近傍への銅のしみ出し

室温で銅ニッケル合金をイオン衝撃すると選択スパッタリングによってニッケル濃度が上昇する。この変化は AES のみで検出され XMA では認められない。この試料を 1023 K までの各温度で焼鈍すると、表面の銅濃度が高まる。たとえば 40 at% Ni 合金の場合は、イオン衝撃後の表面ニッケル濃度は 55~57 at% であるが、423, 573, 723, 873 K の各温度での焼鈍後の平衡組成は 52, 50, 33, 25 at% となる。873 K と 1023 K とではほとんど濃度差は認められなかった。銅の富化する速度は 573 K 以下ではかなり遅く、平衡状態に到達するまでに 900~1200 s 要するが、723 K 以上では著しく速く 5~15 s 程度である。このため高温での銅の富化現象を定量的に追跡することは困難であった。

Fig.1 は 40 at% Ni 合金の粗大粒試料を用いて、各温度での焼鈍によって富化した銅層の厚みをアルゴンイオン剥離法により推定した結果である。剥離速度の目安として、

Fig.1 The estimated profile of the copper segregated layer near the surface of a coarse grained 40 at%Ni alloy sputtered at room temperature and annealed at various temperatures K for 1.2 ks.

$4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ のイオン密度に対して (111) 面上の銅原子が $0.36 \text{ nm}/23 \text{ s}$ の速度で削られるという計算値を用いた。この値は合金の組成ならびに試料の集合組織によっても影響を受ける。573 K では銅富化の度合いが弱い約 1 nm 程度と推定された。723, 873 K の場合にはほぼ同じで 4~5 nm であった。AES の分析深さを考慮すると最外層の銅濃度はさらに高く、深さ方向分布は Fig.1 の結果より鋭くなっていると考えられる⁽²⁴⁾。銅富化現象の再現性はかなり良く、焼鈍前のイオン衝撃時間の長さにはあまり影響されない。平均粒径の小さい試料を用いると、銅の富化速度は大きくなる傾向が認められるが、各温度での平衡銅濃度と銅富化層の厚みにはほとんど粒径依存性が認められない。また試料面上の場所による濃度変化も少なかった。以上の結果から銅は表面ではほぼ均一に富化し、その富化速度には表面の金属組織的な性質が関与すること、富化度合は合金の熱力学的な性質(平衡偏析など)で決ると考えられる。

2. 高温スパッタリングによる表面組成変化

選択スパッタリングによるニッケル富化の傾向と、焼鈍に伴う銅の偏析挙動はみかけ上逆向の働をするため、高温スパッタリングによる表面組成変化は複雑になる。Fig.2 は 40 at%Ni 合金の中粒、粗大試料を 873 K で 1.8 ks イオン衝撃した後の AES で求めた表面組成変化の入射イオン密度依存性である。試料温度が一定になった後にイオン照射を開始し、1.8 ks 後に加熱とイオン衝撃を同時に停止した。試料ホルダーの熱容量が大きいため試料の降温に要する時間は 873~723 K で 5~7 s, 723~573 K では 30~40 s であった。723 K 以上での銅の偏析速度が大きいこと

Fig.2 The effect of Ar ion dose rate on the surface composition of 40 at%Ni alloy specimens with varied grain diameter. Ion bombardment was carried out at 873 K for 1.8 ks.

を考慮すると、Fig.2 の結果には降温中に受ける銅富化の影響が含まれていると考えられるが、本研究では無視した。

Fig.2 の結果からかなり広いイオン密度の範囲で表面組成変化に結晶粒径依存性が認められる。低イオン密度では銅の偏析速度が剥離速度を上まわり、しかも結晶粒径が小さい方が偏析速度が大きいことを示している。 $4 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ のイオン密度に対しては、中粒、粗大粒いずれの試料でも表面組成は 1.2 ks 程度の衝撃で平衡状態になるが、イオン密度が低い場合にはニッケル濃度は僅かながら増加する傾向が認められるので、Fig.2 の結果は過渡的なものとも考えられる。イオン密度の増加とともに双方の試料でニッケル富化が起り始め、室温スパッタリングにおける平衡組成値(破線)よりも高い値を示す。ニッケル富化挙動には粒径依存性があり、粒径が小さい試料では破線を越えるのに必要なイオン密度が高い。高いイオン密度になると粒径による差が小さくなることは、表面の剥離速度が銅の滲み出し速度を十分上まわってくることを示す。

Fig.3 は $4 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ のイオン密度で組成を変えた合金を 1.8 ks 間各温度で衝撃した後の表面組成を AES で測定した結果である。試料の平均粒径を広い組成範囲で揃えることが出来なかったため、中粒試料のうちで比較的粒径の大きいものを選んで実験に用いた。いずれの合金組成でも室温イオン衝撃の場合よりもニッケル富化が促進される。ニッケルが最も富化する母相合金組成は、室温の場合には 40~60 at%Ni の領域であるが、温度が高くなるにつれて低ニッケル合金側に移行してゆく。たとえば 873 K では 20, 40 at%Ni 合金で最もニッケルが富化し、それぞれ 52, 78 at%Ni 相当の組成となり 32~38 at% ものニッケル富化が起る。

各温度での表面組成はパラメータ R を用いると、次式で示される計算値と広範囲の母相合金組成に対して良い一致を示す。

$$m/n = R \cdot a/b \quad (1)$$

Fig. 3 The surface composition of Cu/Ni alloys (diameter 200~400 μm) after sputtering at argon ion density of $0.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ for 1.8 ks at elevated temperatures. The parameter R is defined in eq. (1).

ここで m/n は AES で求めた表面のニッケルと銅の濃度比, a/b は同じく母相組成に対する値を示す. 室温スパッタリングの場合の R は 1.9 ± 0.1 であるが, 423, 573, 723, 873 K ではそれぞれ 2.6, 3.1, 3.9, 5.0 と大きくなる. 873 K ではやや計算値とのずれも大きくなるが, それ以下の温度での再現性はかなり高かった.

3. 母相内組成の深さ方向分析

873 K でイオン衝撃 ($4 \times 10^{-1} \text{ A}/\text{m}^2$) を 1 時間行った試料を XMA で分析すると, 2~3 at% のニッケル富化が認められ, 高温スパッタリングの場合には組成変化が起っている領域が深くなっていることがわかった. 40 at% Ni 合金の粗大粒試料をイオン密度を変えて 873 K で 3.6 ks (1 h) 衝撃した後, 表面から内部にかけて AES で組成分析した結果を Fig. 4 に示した. イオン剥離を行うと選択スパッタリング効果によって実際の濃度よりニッケルが富化した結果が得られるので, 式 (1) による補正を行った結果を Fig. 4 に示した. なお R の値には 1.9 を用いた.

Fig. 4 The effect of Ar ion dose rate on the depth profile of a coarse grained 40 at% Ni alloy (diameter 1~2 mm) after sputtering at 873 K for 3.6 ks.

$4 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{m}^2$ で衝撃した後は, 28 at% Ni 相当の組成であるが, 表面層を 6~7 nm 剥離すると母相組成にもどる. この結果は Fig. 1 の焼鈍による効果と同じである. 高温スパッタ中にこのイオン密度で 3.6 ks (1 h) 間に剥離された表面層の厚みは約 6 nm であるが, 銅の偏析速度の方がはるかに大きいために, 安定な銅富化層が形成されたと考えられる. $2 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{m}^2$ のイオン密度の場合には, 初期の組成は 36 at% Ni 相当になり, 1~2 nm 表面層を剥離すると母相組成にもどる. さらに深く削るとニッケル濃度は 50 at% まで上った. この組成は 20 nm まで保たれた後減少し始め, 60 nm ぐらいの深さで再び母相組成にもどった. $4 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{m}^2$ では銅偏析層は全く認められず, 表面から 30 nm まで 73 at% Ni 程度のニッケル富化層が存在する. 銅欠乏層全体の深さは約 120 nm であった. $4 \times 10^{-1} \text{ A}/\text{m}^2$ では初期の組成は 87 at% Ni で, はば 15 nm この値が保たれた後に急激に減少し銅欠乏層の深さは約 60 nm となった. 入射イオン密度は表面近傍の組成ばかりでなく, 母相内の銅の分布状態にも影響することが明らかになった.

イオン衝撃条件によって 120 nm 程度まで銅の欠乏層が形成されたことは, 表面の剥離より速く銅の拡散が起っていることを示す. 入射イオンによって格子が乱れた領域では, ニッケルより結合力の弱い銅の拡散が促進される. 一方表面の熱力学的性質により銅は表面偏析を起すので, 銅はイオン衝撃によって優先的に剥離される. 内部から表面への銅の補給によって銅の欠乏層が形成され始め, 正常な体拡散とイオン照射による促進された拡散との釣合によって平衡状態に到達すると考えられる. 高密度イオン照射の場合には約 1.2 ks で銅の欠乏層が平衡状態になったことは, この間に剥離される合金の銅濃度が高く, 平衡状態では母相と同一になることを意味する. $4 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{m}^2$ のように低いイオン密度の照射中でも銅の促進された拡散は起っていて, 長時間イオン衝撃を続ければ銅の欠乏層は形成される筈である. したがって Fig. 4 における欠乏層の分布は, 低イオン密度ではまだ平衡状態が得られていないと考える必要がある.

4. スパッタ膜の XMA による組成解析

スパッタ膜の XMA による分析から母相内の銅欠乏層の検討を行った. Fig. 5 は照射イオン量を一定 ($4 \times 10^{-1} \text{ A}/\text{m}^2 \cdot 7.2 \text{ ks}$) に保つように入射イオン密度と照射時間を変えて 873 K でイオン衝撃した 40 at% Ni 中粒試料の結果である. 照射イオン量は銅に換算して約 $1.1 \mu\text{m}$ の表面層を剥離したことになるが, 堆積した薄膜の厚みは 100 nm 以下と考えられ, 下地チタンピークが強く現われた. $4 \times 10^{-1} \text{ A}/\text{m}^2$ で 7.2 ks (2 h) 照射した試料の母相平均組成は約 37 at% Ni で僅かながら銅の欠乏が認められ, 一方対応した薄膜の組成は 42~3 at% であった. 前節で述べたように, この条件では約 1.2 ks 間で欠乏層が定常状態になるので,

Fig. 5 The composition of the matrix and the sputter-deposited film of a 40 at%Ni alloy (diameter 200~400 μm) measured by XMA after sputtering for various ion dose rates at 873 K. The total ion dose was kept constant at $2.88 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

残りの 6.0 ks は母相組成を保ったまま剥離が進行する。このため母相と薄膜との間に著しい組成差が認められない。 $1.3 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ のイオン密度でもあまり差がないが、 $6.6 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 、 $3.3 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ の照射条件では母相の組成は 48 at%Ni, 55 at%Ni に、また対応する薄膜の組成は 30 at%Ni, 20 at%Ni になり、イオン密度の低下とともに銅の優先的剥離が進行し、それに伴って母相内に深い欠乏層が形成されてゆくことを示している。

先の報告⁽¹⁷⁾で示したように結晶粒界に沿っての深い銅の欠乏層は本研究でも確認された。母相の平均組成に粒界の寄与があると考えなければならないが、銅が欠乏している粒界幅は 3~4 μm であるから単純に面積比をとると 1~2% 程度と見積られる。したがって母相内の粒内欠乏層のおおよその深さを議論する上では支障がない。しかし気相に放出される合金の組成中の銅に関しては問題が残る。結晶粒界に沿っての拡散は粒内のそれに比較して速いので、面積比以上の影響が出てくる。低イオン密度の照射によって得られた薄膜中の銅濃度は母相の銅欠乏度合より大きく、これは粒界での銅欠乏に寄因している可能性がある。

5. 照射誘起拡散定数と活性化エネルギーの算出

銅欠乏層の解析により拡散定数と活性化エネルギーの算出が出来れば、イオン誘起拡散機構の検討が出来る。Fig. 6 は $4 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ のイオン密度で 40 at%Ni 合金の粗大粒試料を 573, 723, 873 K の各温度で 3.6 ks (1 h) 照射した場合の銅欠乏層の深さ方向分布である。873 K で照射した場合には約 1.2 ks で欠乏層が定常状態になることを確認したので、それ以下の温度では物質移動が遅くなることからより短時間で定常状態が得られたと見なした。

温度が高くなるにつれて銅の欠乏層は深くなり、573, 723, 873 K ではそれぞれ 15, 42, 67 nm であった。試料温度はニッケルの富化度合にも影響するために、高温スパッ

Fig. 6 The effect of sputtering temperature on the depth profile of the copper depleted region in a coarse grained 40 at%Ni alloy (diameter 1~2 mm), which was bombarded for 3.6 ks at current density of 0.4 A/m^2 .

タ中に優先的に剥離された銅の量の温度依存性は、欠乏層の深さ変化から予想される値より大きくなる。873 K と 723 K では表面近傍でニッケル濃度が一定値を保つ現象が認められ、拡散機構が異なっていることを示唆している。

Eltoukhy と Greene⁽²⁵⁾によれば照射誘起拡散定数を D^* とすると、 D^* が損傷層領域内で一定の場合には定常状態における欠乏層内の濃度変化は次式で表わされる。

$$\theta(x) = C + [\theta(0) - C] \exp(-xv/D^*) \quad (2)$$

ここで $\theta(x)$ は表面から深さ x の場所でのニッケル濃度、 $\theta(0)$ はスパッタ直後の表面ニッケル濃度、 C は母相ニッケル濃度を示す。 v はイオンによる表面剥離速度で本研究では $4 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ のイオン密度に対し 0.016 nm/s という計算値を用いた。Fig. 7 は式(2)に従って Fig. 6 の結果を解析したものである。723, 873 K の表面近くの欠乏層は著しく大きな拡散定数を持つことがわかる。それより深い部分での直線性は良いのでこの領域での拡散定数を求め

Fig. 7 The analysis of the sputter-enhanced diffusion coefficients by eq. (2).

た. 573, 723, 873 K での促進された銅の拡散定数 D^* は 6.8×10^{-19} , 1.5×10^{-18} , $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ と求まった.

門間ら⁽²⁵⁾が高温 (1258~1483 K) で測定した 50 at% Ni 合金中の銅の自己拡散のデータを■で, また外挿した結果を破線で Fig. 8 に示した. 外挿に用いた活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ $253.3 \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$ ($60.3 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$), $(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ である. 573, 723, 873 K での体拡散定数はそれぞれ 1.9×10^{-27} , 1.2×10^{-22} , $1.6 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ であるから, 各温度での拡散の促進度合は 3.6×10^8 , 1.3×10^4 , 19 となり低温になるほど両者の拡散定数の差は著しくなる. また促進された拡散定数 D^* は 573~873 K の範囲で温度の逆数に対しかなり良い直線性を示していて, アウレウス式に従うとしてこの勾配から活性化エネルギーを算出すると 22.6 kJ/mol (5.4 kcal/mol) であった. この値は正常な体拡散の活性化エネルギーの $1/10$ 以下であり, 粒界拡散定数の値と比較しても小さい. 空孔型拡散に比較してイオン誘起拡散の温度依存性が極めて小さいことがわかった. 頻度因子は小さく $7 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ である.

Fig. 8 The effect of temperature on the enhanced diffusion coefficients of a coarse grained 40 at% Ni alloy (diameter 1~2 mm). The normal diffusion coefficients were reported by Monma *et al.*⁽²⁶⁾.

6. 比例定数 R の温度ならびにイオン密度依存性

Fig. 2 で示したように室温スパッタリングによる組成変化に対して成立した式 (1) は高温でもかなり良い精度で成立した. 定数 R の内容を検討するために, R の温度とイオン密度依存性とを 40 at% Ni 合金粗大粒試料を用いて測定した. イオン密度は $4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ の範囲, 温度は 573, 723, 873 K の 3 点を選んだ. 各温度とイオン密度との組合わせに対し 3.6 ks イオン衝撃を行った後, 表面組成を AES で求め式 (1) により R を算出した結果を Fig. 9 に示した. $f(T, I)$ については考察で述べる.

低イオン密度の場合には銅の偏析効果が大きいために, R は室温での値 1.9 (破線) より小さく, その傾向は高温に

Fig. 9 The apparent sputtering yield ratio and the temperature coefficient calculated by eq. (1) and (3) of a coarse grained 40 at% Ni alloy (diameter 1~2 mm) as a function of sputtering temperature and ion density. Measurement was performed after sputtering for 3.6 ks.

なるほど強い. ただし本研究では照射時間が短いために平衡組成値が得られていない, 長時間照射を行えば R は大きくなると考えられる. イオン密度の増加につれて R は急激に大きくなり, 破線を越えやがて最大値を示す. それらの値は 573, 723, 873 K でそれぞれ 4.1, 4.8, 5.3 である. またこのときのイオン密度は 8×10^{-2} , 1×10^{-1} , $4 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ である. 高温になるほど R は大きくなるが, ほぼ 873 K で飽和してくる. イオン密度をさらに大きくすると R は次第に減少し始め, 最終的には破線の値に近づくものと考えられるが, その減少のし方は高温になるほどゆるやかである. その他 R の変化は結晶粒径によっても影響され, 細粒になるほど同じ照射条件では R は小さくなるが, その影響が現われるのは 723 K 以上であった.

IV. 考 察

銅ニッケル合金の高温スパッタリングの機構を解明するためには次の 4 点を明らかにする必要がある. (a) 銅とニッケル単体のスパッタ率の温度依存性, (b) 銅の照射誘起表面偏析, (c) 銅の照射誘起拡散, (d) 金属組織の影響.

1. 銅とニッケルのスパッタ率の温度依存性

高温スパッタによるニッケル富化現象が, 銅とニッケルのスパッタ率そのものが温度変化したことによって起こったかどうかを検討する必要がある. 単体のスパッタ率の温度依存性に関する報告は少ない. Nelson⁽²⁷⁾は $7.2 \times 10^{-15} \text{ J}$ (45 keV) のゼノンイオンによる銅のスパッタ率を測定し, 873 K までは温度依存性が無いもののそれ以上では急激に大きくなると報告している. Kaminsky⁽²⁸⁾, Carter と Colligon⁽²⁹⁾によれば, 少なくとも本研究で扱った温度範囲では銅とニッケルに関して顕著な温度依存性は無いと指摘されている. いずれの結果もイオンエネルギーが高いので,

そのまま類推して良いかどうかは問題点として残る。最近 Shikata と Shimizu⁽¹⁹⁾は水晶膜厚計を用いて、 8×10^{-17} J (500 eV) のアルゴンイオンによる銅のスパッタ率を測定し、前述同様の結論を得た。結局スパッタ率比は少なくとも 873 K 程度までは 1.9 の値が保たれていると考えられる。従って式(1)中のパラメーター R は、高温ではスパッタ率のみかけの変化を示すもので、温度とイオン密度依存性を考慮して次式のように書き改められ

$$R = f(T, I) \cdot R_0 = f(T, I) \cdot r/s \quad (3)$$

となる。ただし R_0 は室温での銅とニッケルのスパッタ率比を表わし、 $f(T, I)$ は室温では 1 である。

2. 銅の照射誘起表面偏析

銅の表面偏析が起ることは AES, ISS, SIMS などの実験によって明らかにされ、熱力学的な検討もなされている。Ng ら^{(30)~(32)}は原子プローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)を用いて、Ni-3.1±0.5 at% Cu 合金の熱平衡になった最外層の組成を調べ、923±20 K では(111)と(001)面上の銅濃度は 17±2.7 at%, 36.6±7.5 at% と求めた。この濃度は表面の熱力学データによる計算値と良い一致を示すこと、富化領域は 4~5 原子層の厚みがあると報告している。本研究で 873 K の焼鈍によって得られた銅の濃度は、Ng らの計算による値より低いが、これは AES の分析深さが 1.5 nm 程度あるために平均化されたことによると考えられる。

銅の偏析層の厚みの推定には、本研究ではイオン剥離法を用いているために、その精度はあまり高くないが 5~6 nm と求めた。剥離速度の計算に含まれる誤差、イオンミキシング効果を考慮しても銅富化層の厚みは Ng らによるギブスの平衡偏析から予想される値よりはるかに大きい。両者の差を説明するためには照射誘起偏析を考える必要がある。Ishitani と Shimizu⁽³³⁾が行ったモンテカルロ計算によれば、 8×10^{-16} J (5 keV) のアルゴンイオンがアモルファス様の銅に入射した場合の飛程は 5~7 nm で、ノックオン原子も衝突を繰り返しているため、この領域には多数の原子空孔や格子間原子が形成される。高温スパッタ中あるいは焼鈍によりこれらの金属組織が回復するときに偏析が起ると考えられる。873 K での拡散定数は先に示したように $\sim 10^{-18}$ m²/s であるから、拡散距離は数秒間で $\sqrt{D \cdot t} = 3 \sim 4$ nm と求まり、焼鈍によって速やかな銅の偏析が起るためには、イオン照射による格子の乱が必要と考えられる。イオン衝撃を受けた表面には室温でもギブスの平衡偏析による薄い銅の富化層が形成されている。Okutani ら⁽¹¹⁾は 50 at% Ni 合金の室温でイオン衝撃後の表面を AES と ISS で調べ、それぞれの手法で求めた組成は 62±2 at% Ni, 39±6 at% Ni であった。選択スパッタリングにより表面近傍の平均組成はニッケルの富化したことを示すが、最外層では母相より銅が多い。イオン衝撃中もしくは停止後ただちに銅が最外層へ拡散したことを示す。このことは本研

究で得た拡散定数からも裏付けられた。室温での外挿した拡散定数は 8×10^{-21} m²/s であるから数秒間で 1~2 原子層の距離を銅は拡散することが出来る。ここで用いた拡散定数は Fig.7 中の深い領域の欠乏層から求めたもので、表面近傍では更に速い拡散が起ることを考えれば、平衡偏析による銅富化層の存在は理解出来る。

以上の点を総合して考えると、まずこの合金の最外層に銅が富化し易いという熱力学的な性質があり、これに対し入射イオンは表面近傍に多数の格子欠陥を作ることによって照射誘起拡散を起し、また高温では銅の照射誘起偏析を起してやや厚い銅富化層を形成したと考えることが出来る。

3. 拡散促進層の存在とその温度依存性

イオン照射により拡散が促進された領域は 2 種類ある。1 つは表面に近いところに出来て入射イオン密度の影響が少ない。1 次イオンやノックオン原子によって格子が乱されたことに起因する拡散で、活性化エネルギーは大きい。これに対し深いところで形成された欠乏層は、表面近傍と母相との濃度差によるもので、表面近くの損傷領域から流れてきたニッケルの格子間原子による拡散機構が主なものと考えられる。つまりニッケルの格子間原子は入射イオンの飛程よりはるかに深いところまで侵入し、格子位置の銅原子と置換する。この銅原子は再び格子間拡散機構で表面近傍に流れてゆくために、深い欠乏層もしくはニッケル富化層が形成された。このモデルの妥当性については今後詳細な検討を行う必要があるものの、拡散の活性化エネルギーが極めて小さいことはモデルを支持する有力な根拠となる。

4. 金属組織の影響

高温スパッタリングによる銅欠乏層の形成については、すでに Rehn ら⁽¹⁸⁾ならびに Shikata と Shimizu⁽¹⁹⁾によって報告されているが、その深さは本研究で得た結果と異なっている。Rehn らが得た欠乏層は 673 K 以上で観測され、923 K では数 μ m になった。673 K 以下で欠乏層が認められなかったのは、イオン照射に 8×10^{-16} J (5 keV), 1.25 A/m² のイオンを用いたためで、式(2)中の v が大きく Fig.9 から示されるように剥離速度に欠乏層の形成が追付かなかったと考えられる。一方 923 K での欠乏層が深いのは試料の差が原因であろう。試料についての詳細な記述は無いが、蒸着膜を用いた可能性が高く、この場合には粒界の寄与が無視出来なくなる。特にその影響は 723 K 以上では著しいことを考えれば両者の差を説明出来る。

一方 Shikata らの得た欠乏層は 473, 573, 673 K でそれぞれ数十 nm, 数百 nm, 数 μ m で本研究で得た値より 1~2 桁深い。また拡散定数も 573 と 673 K で $\sim 10^{-18}$ m²/s, $\sim 10^{-17}$ m²/s と約 1 桁大きい。実験条件の差として、イオン密度が本研究より 1 桁小さく、加速エネルギーは 8×10^{-17} J (500 eV) で約 1/6 であるから、式(2)中の v がかなり小さくその結果深い欠乏層が形成されたと考えられる。し

かし欠乏層の深さの温度依存性は 100 度毎に 8~10 倍となり、本研究の 150 度毎に 2 倍という結果とは異なる。式 (2) によって拡散定数を概算してみると、473, 573, 673 K ではそれぞれ 2×10^{-13} , 9×10^{-18} , 5×10^{-17} m²/s と求まり報告された値とはオーダー的には一致している。先に温度依存性が大きいことを示したが、活性化エネルギーは約 46.2 kJ/mol (11 kcal/mol) で本研究で得た値の約 2 倍である。結果の異なりを説明するためには欠乏層の入射イオン密度、加速エネルギー依存性を検討する必要がある。そのことによって照射誘起拡散定数の物理的内容を明らかにすることが出来る。

試料による差としては、金属組織の影響を考慮する必要がある。先に述べた平均粒径による粒界拡散の寄与の他に集合組織の問題がある。fcc 金属中での拡散は本来等方的であるが、入射イオンがチャンネリング効果を持つために拡散の促進度合に異方性が現われ、その結果銅欠乏層の深さは各結晶粒の方位によって異なることが確認されている。ただしチャンネリング効果とスパッタ率の方位依存性は逆向の傾向があり、深さ方向分布を測定する過程でスパッタ率の差から見かけ上の差を生む可能性もある。電子チャンネリングパターン法 (ECP) を用いて詳細に検討する必要がある。もし欠乏層が結晶方位依存性を持つとすれば、試料の作成条件によっては集合組織が異なり、平均欠乏層の深さに差が出ることは十分考え得ることである⁽³⁴⁾。

5. 比例定数 R の変化

式 (1), (3) が合金の広い組成範囲に対して高温でも成立することは、表面近傍の組成が内部と異なったこと、特に照射誘起偏析によるみかけの現象である。イオン密度が低い場合には銅の偏析効果が現われて、 R は小さく $f(T, I)$ も 1 より小さくなる。またイオン密度の増加に伴い $f(T, I)$ は 1 に近づく。しかし銅が損傷層内に均一に分布し銅富化合金を作ったとすれば、 $f(T, I)$ は 1 を決して超えない筈である。 $f(T, I)$ が 1 より大きな値を取ることは、銅の分布が一樣でなく、ニッケルの実効的なスパッタ率を低くしニッケル富化層が表面近くに出来たことを意味する。 $f(T, I)$ の最大値は温度が高くなるにつれて大きくなるが、拡散速度が大きくなるにもかかわらず 873~973 K で平衡値になることは、 R が表面近傍の熱力学的性質で決る点を考慮すれば理解出来る。そのため母相組成によって体拡散定数が変化しても表面組成変化は均一な R の値で説明出来、拡散定数の差はむしろ欠乏層の深さに影響すると考えられる。

本研究を進めるにあたり、終始温かい御指導と有益な御討論をいただいた電子技術総合研究所極限技術部長 中山勝矢博士、同部宇宙環境技術研究室長 小野雅敏博士、貴重な試料を提供して下さった東北大学金属材料研究所教授 広川吉之助先生、X線マイクロアナライザーの利用に便宜を計って下さった東京大学生産技術研究所助教授 安井 至先生、選択スパッタリングの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 人清水 肇には昭和 55 年度東京大学生産技術研究所流動研究員の機会を与えられた。ここに謝意を表わします。

文 献

- (1) M.L.Tarng and G.K.Wehtner : J. Appl. Phys., **42** (1971), 2449.
- (2) K.Nakayama, M.Ono and H.Shimizu : J. Vac. Sci. Tech., **9** (1972), 749.
- (3) H.Shimizu, M.Ono and K.Nakayama : Surf. Sci., **36** (1973), 817.
- (4) K.Watanabe, M.Hashiba and T.Yamashina : Surf. Sci., **69** (1977), 721.
- (5) P.S.Ho, J.E.Lewis, H.S.Wildman and J.K.Howard : Surf. Sci., **57** (1976), 393.
- (6) P.S.Ho : *ibid.*, **72** (1978), 253.
- (7) N.Saeki and R.Shimizu : Jpn. J. Appl. Phys., **17** (1978), 59.
- (8) K.Goto, T.Koshikawa, K.Ishikawa and R.Shimizu : J. Vac. Sci. Tech., **15** (1978), 1695.
- (9) T.Koshikawa, K.Goto, N.Saeki, R.Shimizu and E.Sugata : Surf. Sci., **79** (1979), 461.
- (10) H.H.Brongersma, M.J.Sparnaay and T.M.Buck : Surf. Sci., **71** (1978), 657.
- (11) T.Okutani, M.Shikata and R.Shimizu : Surf. Sci., **99** (1980), L410.
- (12) 柿林博士, 毛利 衛, 渡辺国昭, 山科俊郎 : 真空, **22** (1979), 220.
- (13) N.Saeki and R.Shimizu : Surf. Sci., **71** (1978), 479.
- (14) H.Shimizu, M.Ono and K.Nakayama : J. Appl. Phys., **46** (1975), 460.
- (15) H.Shimizu, M.Ono, N.Koyama and Y.Ishida : Jpn. J. Appl. Phys., **19** (1980), L567.
- (16) H.Shimizu, N.Koyama and Y.Ishida : *ibid.*, **19** (1980), L671.
- (17) 清水 肇, 古山直行, 石田洋一, 小野雅敏, 工藤隆一 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 210.
- (18) L.E.Rehn, S.Danyluk and H.Wiedersich : Phys. Rev. Lett., **43** (1979), 1437.
- (19) M.Shikata and R.Shimizu : Surf. Sci., **97** (1980), L363.
- (20) Y.Takasu, H.Shimizu, S.Maru, M.Tomori and Y.Matsuda : Corr. Sci., **16** (1976), 159.
- (21) M.Ono, H.Shimizu and K.Nakayama : Surf. Sci., **52** (1975), 681.
- (22) 清水 肇, 判治克己, 石黒勝彦, 本間慎一 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 1071.
- (23) R.R.Olson and G.K.Wehtner : J. Vac. Sci. Tech., **14** (1977), 319.
- (24) K.Watanabe, M.Hashiba and T.Yamashina : Surf. Sci., **61** (1976), 483.
- (25) A.H.Eltoukhy and J.E.Greene : J. Appl. Phys., **51** (1980), 4444.
- (26) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪 : 日本金属学会誌, **28** (1964), 192.
- (27) R.R.Nelson : Phil. Mag., **11** (1968), 291.
- (28) M.Kaminsky : *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, (1963).
- (29) G.Carter and J.S.Colligon : *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational Books, London, (1969).
- (30) Yee S.Ng, T.T.Song and S.B.McLane, Jr. : Phys. Rev. Lett., **42** (1979), 588.
- (31) Yee S.Ng, T.T.Song and S.B.McLane, Jr. : Surf. Sci., **81** (1979), 31.
- (32) Yee S.Ng, T.T.Song and S.B.McLane, Jr. : J. Vac. Sci. Tech., **17** (1980), 154.
- (33) T. Ishitani and R. Shimizu : Phys. Lett., **46A** (1974), 487.
- (34) 清水 肇, 古山直行, 石田洋一 : 未発表.