銅ニッケル合金の高温スパッタリング： イオン誘起拡散と金属組織の役割

清 水 肇*

(昭和56年12月5日 受理)

High Temperature Sputtering of Cu/Ni Alloy:
Roles of Ion-Enhanced Diffusion and Grain Boundary Erosion.

Hazime SHIMIZU

(Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Sakura-mura,
Niihari-gun, Ibaraki, 305 Japan)

(Received December 5, 1981)

Structural and compositional modifications were investigated in the sputter-damaged surface layer of Cu-40 at%Ni alloy specimens at elevated temperatures by means of Auger electron spectroscopy (AES), X-ray microscopy (XMA), scanning electron microscopy (SEM) and electron channeling pattern (ECP) method. A long range depletion of copper was found in the layer beyond the trajectories of the primary ions. The apparent activation energy of the ion-enhanced volume diffusion was only 5.4 ± 0.5 kcal/mol, suggesting that interstitial type diffusion was dominant. The active diffusion was also found along grain boundaries.

1. はじめに

合金や化合物を低エネルギー希ガスイオンで衝撃すると、表面近傍で組成変化が起ることがオージェ電子分光法 (AES) 等の表面分析法で明らかにされた¹⁾。清浄表面の作成や元素の深さ方向分布を希ガスイオンスパッタリングで求める場合に注意しなければならない現象である²⁾。また最近では核融合炉壁の損傷の問題がクローズアップされるにつれて、表面から放出される物質の種類や濃度に影響を与える素過程としても重要視され、耐イオン損傷材の開発を行う上でも現象の本質的な理解が必要とされている³⁻⁵⁾。

銅ニッケル合金は全率固溶体を作り、単相で広い範囲にわたって組成を変えることが出来、古くから物性基礎データが良く調べられている物質である。また周期律表では隣接する元素であるので、オージェ電子の遷移確率、平均脱出深さ、背面散乱電子効果などが類似している定量的な解釈を行う上で都合が良く、表面分析の標準

試料としても用いられている。しかもスパッタ率は銅の方がニッケルより大きいこと^{6,7)}、合金中での拡散定数は銅の方がニッケルより約1桁大きいことのため^{8,9)}、この合金は選択スパッタリングや照射損傷のモデル実験を行う系として適している。このため、この合金のイオン衝撃に関する研究は多数報告され、研究手段としても AES の他に2次イオン質量分析法 (SIMS)¹⁰⁾、イオン散乱分光法 (ISS)^{11,12)}なども用いられ、組成変化に関して多角的な検討が進められてきている。しかし銅ニッケル合金のイオン衝撃による表面組成変化が、選択スパッタリングに起因するものであるか否かという基本的な疑問は、いまだに明らかにされていない。

筆者はすでにこの合金の希ガスイオンによるスパッタリング現象を室温から 873K の温度範囲で AES¹³⁻¹⁵⁾、X線マイクロアナリシス法 (XMA)¹⁶⁾ を用いて調べ、試料の表面ならびに深い領域での組成変化¹⁷⁾、イオン誘起拡散と表面偏析の役割^{18,19)}について報告してきた。高温スパッタリングについては Rehn²⁰⁾、Shikata²¹⁾、柿林¹⁰⁾、Swartzfager¹²⁾による報告があって、表面層

* 電子技術総合研究所 (茨城県新治郡桜村梅園1-1-4)

や深い層での組成変化については調べられているが、現象を統一的に説明出来る結果は得られていない。また銅原子の促進された拡散の機構についての検討もなされていない。本研究ではイオン誘起拡散に及ぼす照射条件、試料温度、金属組織の影響を系統的にまた定量的に調べ、イオン誘起拡散定数、拡散の活性化エネルギーの算出を試み、拡散機構の決定を行う。その結果に基づき室温スパッタリングによる組成変化に果す照射誘起拡散の役割を明らかにし、銅ニッケル合金の選択スパッタリングについて論じる。

2. 実験

(a) 試料

実験に用いた Cu-40 at% Ni 合金*の薄板銅は (99, 99 at%) とニッケル (99.9 at%) を真空溶解して得た。試料は熱間圧延で約 1 mm 厚にした後に、冷間圧延で 0.2 ~ 0.3 mm にした。圧延による歪の除去と再結晶による粒径成長のために、薄板を 1000 ~ 1300 K で 10 時間以上真空焼鈍を行った。焼鈍温度や圧延条件によって試料の平均粒径は 50 ~ 600 μm のものが得られる。しかし大きい粒径のものでも焼鈍双晶がかなり含まれていることが多い。走査電子顕微鏡 (SEM) や光学顕微鏡で平均粒径を確認したものを実験に用いた。また粒界損傷の影響を減らすために粗大粒試料を作成した。焼鈍した試料に軽い冷間圧延を行い再び触点近くで焼鈍すると、平均粒径が 1 ~ 3 mm の試料が得られた。

圧延傷や焼鈍によって組成の変化した表面層を除くために、水、硫酸、リン酸混合液中で電解研磨²²⁾を行い、鏡面の得られた試料を実験に用いた。このようにして得た表面の銅とニッケルの組成は母相とほぼ同一であることを AES で確認した。試料片 (5 × 3 mm²) を 2 ~ 3 個加熱用タンタル薄板に点溶接して回転試料ホルダーに取り付けた。加熱には温度制御用の電源²³⁾を用い、温度測定には Pt/Pt-Rh 熱電対を用いた。室温から 873 K までの昇温に要する時間は 5 ~ 6 秒で、設定温度精度は ± 5 度であった。試料ホルダーの熱容量が効くために、降温速度は加熱温度と持続時間に依存するが、おおよそ 873 ~ 673 K 間が 5 ~ 6 秒、473 K まで 20 ~ 30 秒である。それ以下室温になるまではかなり長かった。

(b) イオン衝撃

スパッタリングは熱電子衝撃型の小型イオン銃を用いて、オージェ分析装置内で行った。423 K 近傍で約 6 時間焼き出しを行った後の装置の圧力は $5 \sim 8 \times 10^{-8}$ Pa で、残留ガスの主なるものは H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂ 等である。スパッタ中はターボ分子ポンプで排気を行い

ながら 3×10^{-3} Pa 程度の Ar ガスを導入し、不純物濃度を 10^{-3} 以下にするようにした。3 keV イオンの試料への入射角を垂直にするために、イオン衝撃中は試料を AES 分析の位置から移動した。また入射イオン密度を正確に測るために、試料表面近くにアース電位にしたタンタル製の窓 (5 × 5 mm²) を取り付けた。2 次電子放出によるイオン電流の補正は、試料に正のバイアス (40 V) を印加して行ったが、2 次イオン放出効果は極めて小さいので無視した。入射イオン密度は $4 \times 10^{-8} \sim 8 \times 10^{-5}$ A/cm² の範囲で変えた。入射イオンによる試料の温度上昇は、40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合室温の試料で 10 度程度であった。高温スパッタリングは試料に通電を行いつつ行うが、熱電対と測温用電圧計は外部電源から絶縁されているために、温度測定へのイオン電流の影響はなかった。

(c) 組成分析

表面組成の分析には走査型オージェ分析装置^{24, 25)}を用いた。組成の検量には LMM オージェ遷移による Ni (710 eV) と Cu (920 eV) の 2 本のピークを用いた。流水中でエメリー研磨して得た 10 at% おきの 9 種類の合金表面からのオージェスペクトルの強度比から銅とニッケルの表面組成を求める検量線を作成した。この検量法による組成分析の精度は、表面に不純物が特に多くない限り ± 5 % であった²⁶⁾。なおスパッタ後の表面で観測される僅かの不純物は O, C で、S は認められなかった。用いた装置の位置分解能は、10 kV の加速電圧で試料電流を 2×10^{-7} A とすると約 5 μm であった。本研究では電子ビームを走査することによる面平均組成分析 (1 × 0.7 mm²) と個々の結晶粒に対する点分析とを行った。

粒界近傍の組成、スパッタ堆積膜の組成をエネルギー分散型 XMA で測定した。分析にはニッケルの K_{a1} と K_{a2} (7477, 7460 eV) と銅の K_{a1}, K_{a2} (8046, 8026 eV) のピークを用いた。エネルギー分析器の分解能は 146 eV で、K_{a1} と K_{a2} は 1 本のピークとして強度計算を行った。検量線は 9 種類の合金から作成し、分析精度は ± 2 % であった。XMA による組成分析は、試料をスパッタ装置から取り出して行ったが、大気に試料をさらしたことによる影響は少ないと考えた。

スパッタ中に試料から放出される合金の平均組成は、試料前部に取り付けたアパチャーにチタン薄板を点溶接し、その上に堆積させた薄膜を XMA で分析して調べた。チタンの特性 X 線は銅とニッケルの K_{a1}, K_{a2} 線と重複しないので、コレクタ材として選んだ。チタン薄板にはアルミナ粉による研磨を行い、鏡面に仕上げた後に洗浄を行って用いた。この面への銅とニッケルの付着確率は同じと仮定した。XMA による分析を行うと、下地チタンからのピークがかなり強いことが多く、堆積膜その

* 以後 40at%Ni と呼ぶ

Fig. 1 Surface composition changes of 40 at% Ni alloy determined by AES as a function of annealing time at various temperatures after 3 keV argon ion bombardment at room temperature.

ものの厚みはかなり薄いと考えられ、そのため同一条件で行った実験でも膜の組成の測定誤差は5~7%程度あった。この誤差を小さくするために、試料面上のかなり広い領域を電子ビームを走査しつつ分析を行って平均組成を求めた。

(d) 表面形態の観察と結晶方位解析

イオン衝撃後の表面形状の変化は、走査型 AES を用いてその場観察を行った他、高分解能 SEM も併用した。各結晶粒の方位解析ならびに粒界構造の解析には電子チャネリングパターン法 (ECP) を用いた²⁷⁻²⁹⁾。この手法の原理は、電子線が格子面で Bragg 条件を満足する前後で異常吸収又は異常透過を起すという現象に基づく。ECP を実際に得るためには、電子ビームを試料上の一点に固定しながら Bragg 角 (θ) より大きく角度掃引し、試料上部におかれた半導体検出器で反射電子を測定して、その強度変化でブラウン管の Z 軸輝度変調を行う。このパターンから方位の判別を行うが、実際の試料では軸のずれなどがあるために、あらかじめ任意の方位の ECP が描けるように計算機にプログラムを入力して、実測のデータと一致するように各種のパラメーター (軸方位の傾き、回転角) などを変えながら方位決定を行う。本研究で用いた電子線角度偏向装置は 100 kV の透過電子顕微鏡 (日本電子 100 B 型) に取付けたものである。方位解析に必要な最小粒径は $20 \mu\text{m}\phi$ で、方位の測定精度は $\pm 0.1^\circ$ と比較的高い。

ECP をイオン損傷の実験に用いる場合の問題点は、(1) 表面に形成された微細な凹凸や、(2) 表面近傍層の格子の歪や格子欠陥による結晶の不完全性などによる ECP のボケである。この現象は ECP 測定に使う電子線の加

Fig. 2 The effect of argon ion dose rate on the surface composition of 40 at% Ni alloy specimens with varied grain diameters. Ion bombardment was carried out for 30 min at 573 and 873 K.

速電圧が低い場合に特に問題になる。この場合には試料を真空中で 773~873 K で焼鈍すると明瞭なパターンが多くの場合観察される。本研究ではあらかじめ方位解析を行ってから照射実験を行うという方法も併用した。

3. 結 果

(a) 高温照射による表面および母相の組成変化

室温でこの合金にアルゴンイオン衝撃を行うと、約 10 nm 剝離した後の表面ではニッケルの富化が AES で認められる。XMA では変化が検出出来ないことから、組成変化が起っている領域は表面近傍に限られていることがわかる。**Fig. 1** は平均粒径が $300 \sim 500 \mu\text{m}$ の 40 at% Ni 合金試料を室温でイオン衝撃した後に、真空焼鈍によって起った表面組成変化を AES で測定した結果である。573 K 以上では銅の偏析が認められるが、偏析速度と平衡濃度は焼鈍温度によって異なる。銅の偏析濃度は 873 K 以上ではほとんど変化しないが、偏析速度はさらに大きくなると考えられる。イオン剝離法で推定した偏析層の厚みは 873 K では 5~7 nm で、この厚みは焼鈍温度の低下とともに減少した¹⁹⁾。各温度での銅の偏析量は、平均粒径には依存しないが 723 K 以上では細粒試料の方がやや偏析速度が大きくなる傾向がある。しかし変化が速いために定量的な結果は得られなかった。また銅濃度の場所による差は AES の分解能範囲では認められなかった。

高温スパッタリング中の表面近傍では、(a) 選択スパッタリング機構による銅の優先的剝離、(b) 銅のイオン損傷層を通しての表面偏析という 2 種類の現象が同時に起るために、表面組成は入射イオン密度、温度に大きく依存する。また本研究で扱う温度範囲は $1/2 T_m$ (融点: K)

Fig. 3 The effect of argon ion sputtering time at 873 K on the depth profile of copper depleted region in a coarse grained 40 at%Ni alloy specimen (diameter: 1-3 mm). Ion beam density was $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

以下であるために正常な体拡散機構に比較して、粒界や転位に起因するいわゆる短回路拡散の役割が重要になる³¹⁾。以上の複合効果の表面組成への影響を調べる目的で、平均粒径が大きく異なる2種類の40 at%Ni合金：(a) (50~150 $\mu\text{m}\phi$)、(b) (1~3 mm ϕ) について、573 Kと873 Kでアルゴンイオン密度を変えながらイオン衝撃を行った後のAESで求めた組成変化をFig. 2に示した。試料温度が設定値になった後にイオン衝撃を開始し、1時間後に2つの操作を同時に停止した。AESの測定は室温近傍で行った。

573 Kの場合にはイオン密度が増すにつれてニッケル濃度がさらに増加するが、2種類の試料間にはその挙動に差はほとんど認められず、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ あたりで73 at% Ni 相当になり最大値を示す。さらにイオン密度を上げるとややニッケル濃度が減少し $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では60~65 at% Ni 相当となる。一方873 Kではイオン密度が低い場合には23 at% Ni 相当の組成で、Fig. 1に示した銅の偏析効果が著しいことがわかる。入射イオン密度の増加によるニッケル富化現象には明瞭な結晶粒径依存性が認められ、 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオンに対して細粒では25 at% Ni であるのに対し、粗大粒では35 at% Ni となる。イオン密度の増加とともに両者の濃度差はさらに大きくなった後に次第に小さくなるが、 $40\sim 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ でも15 at% Ni 以上の差がある。573, 873 Kでの表面組成は各結晶粒間でほとんど差がAESでは認められなかった。

スパッタリングによって剝離される物質の大部分は表面1~2原子層から放出されると考えられるので、表面組成がイオン照射条件や試料の平均粒径によって変化することは、放出される物質ならびに母相内での組成にも変化が起ることを予想させる。Fig. 3は40 at% Niの粗

Fig. 4 The effect of argon ion beam density on the depth profile of copper depleted region at 573 K in a coarse grained 40 at%Ni alloy specimen. The total ion dose was kept constant at $80 \mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$.

大粒試料を $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン密度、873 Kで時間を変えながらスパッタした場合の母相内の組成変化の深さ分布を測定した結果である。深さ方向分析は試料が室温になった後に、3 keV、 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアルゴンイオンで行い、測定中に起る選択スパッタリング効果を補正した濃度値を図中には示した。深さ方向の推定には3 keVのアルゴンイオンによる銅のスパッタ率 (4.0 atoms/ion) から計算した剝離速度を用いた。いずれの場合も銅の欠乏層の形成が認められる。イオン衝撃時間が長くなるにつれて表面近くでのニッケル富化度合いが強まる一方、欠乏層も表面から深くなる。この富化層の深さは110 nm程度で平衡になり、その形成に要する時間は40~60分程度である。表面のスパッタ剝離の進行にもかかわらず、試料内部に銅の欠乏層が形成されたことは銅の表面近傍への拡散が速く、欠乏層が平衡状態になるまでは銅のスパッタ量が多いことを意味する。イオン損傷による銅の促進された拡散機構を明らかにするために、銅欠乏層の形成に及ぼすイオン密度、温度の影響を測定した。

573 Kにおいて銅欠乏層に及ぼす入射イオン密度の効果は40 at% Ni合金の粗大粒試料を用いて測定した結果をFig. 4に示した。照射量を一定値 $80 \mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 以上に保ってイオン密度を40, 20, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と変えながらスパッタした。欠乏層の深さは平衡値が得られていることを確認した。欠乏層の深さは40, 20, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン密度に対してそれぞれ10, 22, 30 nm程度で、おおむね入射イオン密度に逆比例して深くなることがわかった。

銅欠乏層の状態がイオン衝撃条件に依存することは、

Fig. 5 The effect of sputtering temperature on the depth profile of copper depleted region in a coarse grained 40 at%Ni alloy specimen. Ion bombardment was carried out for 1 hr at current density of 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

表面からスパッタ放出される物質の組成も照射条件によることを示唆する。放出物質を飛行中に直接分析が出来ないので、チタン薄板に堆積させた膜の組成を XMA で測定した。40 at% Ni 合金の中粒試料 (100~400 $\mu\text{m}\phi$) を 873 K で入射イオン量を 80 $\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ に保って入射イオン密度を変えてスパッタした場合の、母相ならびに薄膜の組成を **Table 1** に示した。試料温度を高くしたのは、銅の拡散速度を大きくすることで、薄膜の組成変化を調べ易くしたためである。40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では母相と薄膜の組成はそれぞれ 37~38, 42~43 at% Ni でほとんど差がない。6.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では両者の差が現われ、3.3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では 35 at% Ni 以上にもなる。Fig. 4 で示したように入射イオン密度の低下とともに欠乏層が深くなることに対応し、銅の優先的な剝離が起る。Fig. 3 に示したように欠乏層の形成は 40~60 分で定常状態になるので、その後は母相と同一組成を保って物質が剝離されるため、薄膜内の銅濃度はそれ程高くない。

銅の欠乏層形成に及ぼす温度の効果を測定した結果を **Fig. 5** に示した。入射イオン密度を 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に保って 40 at% Ni の粗大粒試料を 573~873 K の各温度で 1 時間衝撃した。573 K の場合は表面組成は 70 at% Ni になるが、約 10 nm 損傷層を剝離すると母相にもどる。723, 873 K では表面からやや母相内部にかけてニッケルがさらに富化する領域があり、その後単調にニッケル濃度は減少する。

(b) 銅の照射誘起拡散の解析

高温スパッタリングによる表面組成変化は、イオン照射による表面の剝離と銅原子の表面偏析、照射誘起拡散との釣合で決ることを前節で明らかにした。これらの素過程を模式的にまとめた結果を **Fig. 6** に示した。イオ

Fig. 6 Schematic model for mass balance during sputtering at elevated temperatures.

Table 1 Nickel concentration of the sputtered matrices and sputtered matrix by XMA from 40 at%Ni alloy after sputtering 873 K with different ion beam densities. The total ion dose was kept constant at 80 $\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$.

Ion beam density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)					
	40	20	13	6.5	3
Specimen					
Matrix	42	42	46	50	55
Deposited film	38	38	36	30	18

(Ni at%)

ン損傷層内での銅の拡散機構を解明するためには、拡散定数、活性化エネルギー、振動因子の測定が重要である。しかし Fig. 6 に示したように表面がイオン衝撃によって剝離され、その速度がイオン密度に依存するような条件下では、フィックの第 2 法則に剝離効果を加える必要がある。拡散定数 D^* が損傷層内で一定であるという第一次近似が行える場合には、濃度 $\theta(x)$ の時間変化は v を剝離速度とすると

$$\frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 \theta(x, t)}{\partial x^2} + v \cdot \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial x} \quad (1)$$

で示される。(1)式の非定常状態の解法はかなり複雑であるが、濃度分布の定常状態に対する解は、Eltoukhy と Greene³²⁾ によって与えられ、

$$\theta_{eq}(x) = C + (\theta_{eq}(0) - C) \exp(-xv/D^*) \quad (2)$$

となる。なお $\theta_{eq}(x)$ は表面から距離で x のニッケル濃度、 C は母相のニッケル濃度である。イオン衝撃を併用して得た $\theta(x)$ から(2)式を用いて Fig. 4 における D^* を解析した。40, 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の照射条件ではあまり目立た

ないが、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では表面から数 nm の領域で銅の偏析効果が認められて、異った拡散機構に対応した欠乏層が形成され式(2)を単純に適用することは問題になる。ここでは深い領域での拡散に注目しているので、 $\theta_{\text{eq}}(0)$ の値には $x = 0$ のかわりに表面から 3 nm の部分を除いた値を、また $\theta_{\text{eq}}(x)$ にも新しい x に対応する値を用いた。入射イオン密度が小さくなるとやや D^* は小さくなる傾向があるが、ほぼ $6 \sim 8 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。このことは式(2)で D^* がかなり広い損傷領域で一定であること、また本研究の条件では D^* が入射イオン密度変化に対してほぼ独立であることを意味する。

同様に式(2)を用いて Fig. 5 の結果から拡散定数 D^* の温度変化を求めた。723, 873 K の場合には表面から 15 nm 程度まで銅の偏析効果による濃度分布に不均一性が認められるので、その部分を除いて単調にニッケル濃度に変化する部分で D^* の解析を行った。Fig. 7 に D^* ならびに放射性同位元素法で門間⁹⁾ らが測定した体拡散定数 D_{vol} の 55 at% Ni の結果を示した。また活性化エネルギー、振動因子を用いて低温度領域まで外挿した値を破線で示した。銅の拡散定数は組成によっても異なるが、40 at% Ni 合金は 55 at% Ni 合金に近い値を示すと考えられる。体拡散定数とイオン誘起拡散定数はおよそ 1000 K 近傍で交差し、この温度より低くなればなるほどイオン誘起拡散が相対的に活性になる。拡散の促進度合は、573, 723, 873 K の各温度で比較してみると、 4×10^3 , 1.3×10^4 , 20 倍となる。

体拡散定数の温度変化がアレニウスの式に従うことは知られている。Fig. 7 からわかる様に D^* も $1/T$ に対して良い直線性を示すので、照射誘起拡散定数もアレニウス型の温度依存性を示すとして、次式から活性化エネルギー E^* ならびに振動因子 D_0^* の解析を試みた。

$$D^* = D_0^* \cdot \exp(-E^*/kT) \quad (3)$$

ここで D_0^* : 振動因子, k : ボルツマン定数である。得られたみかけの活性化エネルギー E^* は $5.5 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ ($0.24 \pm 0.02 \text{ eV}$) であり、また振動因子 D_0^* は $7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。なお門間らによって報告された体拡散に対する活性化エネルギーと振動因子はそれぞれ $60 \sim 65 \text{ kcal/mol}$, $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ で著しく異っている。このことは、イオン誘起拡散が主に格子間原子によるもので、空孔の移動によって起る正常な体拡散の機構と明瞭に異なっていることを示す有力な根拠である³³⁻³⁵⁾。

(c) イオン誘起拡散の室温スパッタリングに及ぼす影響

室温におけるイオン誘起拡散定数 D^* を、 D_0^* , E^* から外挿してみると、 $0.7 \sim 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度の値となる。イオン損傷層内の銅が酔歩運動によって移動すると

Fig. 7 The effect of temperature on the enhanced diffusion coefficients for copper in a coarse grained 40 at% Ni alloy specimen. The normal diffusion coefficients were reported by monnma et al.⁹⁾.

すると、拡散距離 ($l = \sqrt{D^* \cdot t}$) は室温においても銅原子が数秒で格子間距離を単位として動けることを示す。このことは、室温でのスパッタリングにおける組成変化を考える場合に、構成元素のスパッタ率のみならず、Fig. 6 に示した拡散の寄与も考慮する必要があることを示している。Fig. 8 は 40 at% Ni 合金の粗大粒粒料を、 $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン密度で 1 時間以上イオン衝撃し、表面組成が室温での平衡値になったことを確認した後、3 keV のアルゴンイオンで $8 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ の低イオン密度に保ちながらイオン衝撃を行ったときの AES で測定した表面組成変化である。1 時間後には明瞭な差が始め 8 ~ 12 時間後には表面組成は母相の 40 at% Ni もしくはそれよりやや銅濃度が高い平衡値を示す。選択スパッタリング効果によるニッケル富化現象は認められない。このイオン衝撃における剝離速度は、銅に対して 1 原子層/1150s という極めて小さな値で、12 時間後の照射イオン量はほぼ 10 nm の表面層の剝離に対応する。

(d) 高温スパッタリングに及ぼす金属組織の影響

Fig. 8 Composition changes of a pre-sputtered surface of a coarse grained 40 at% Ni alloy specimen after sputtering at room temperature at a current density of $0.08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Fig. 2 で示したように高温スパッタリングによる表面組成変化は、573Kでは試料の平均粒径による差はないが、873Kでは細粒試料の方が銅の偏析量が多い。高温におけるイオン損傷に及ぼす影響を調べる目的で、表面形態の変化をSEMで観察した。Fig. 9 (a), (b), (c)は室温と873Kで40 at% Ni合金を $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン密度で4時間スパッタした後のSEM写真である。室温スパッタリング後の表面では各結晶粒毎の段差が明瞭であり、粒界は直線的である。また本研究で得た各結晶粒表面はほぼ鏡面であるが、試料によっては粒内にピットが多数形成されることがある。これはスパッタ時間、イオン密度、電解研磨による表面仕上げなどに起因すると考えられるが、原因の詳細は不明である。一方873Kでの照射後の表面はかなり異なった様子を示している。各結晶粒の段差は室温の場合ほど大きくない。また各結晶粒の表面は波を打った様な微細な構造を持つ。しかもそれらの形状は結晶粒毎に異なっている。粒界近傍における損傷も著しく異なり、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の周期で蛇行し、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の幅の中に $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の穴が多数形成されている。この領域のSEM像はコントラストが強く、2次電子放出率がかなり高い。

Fig. 9(b)中の数字はXMAで測定した組成(Ni at%)である。粒内の組成は42~43 at% Niで、多少のニッケル富化が認められるのみである。AESの測定で得た結果との異なりは両者の分析深さの差によるもので、Fig. 5で示したように粒内での欠乏層が非常に浅いことがわかる。一方粒界損傷領域での組成は、42~75 at% Niでかなり銅の欠乏度合いが強い。このことは粒内に比較して粒界から表面に供給される銅の量ははるかに多く、細粒試料では粗大粒試料よりも表面における銅濃度が高いというFig. 2と同様な結果が得られたことになる。各粒界で

のニッケル富化量と表面損傷状態との対応はあまり明瞭でないが、動きの激しい場所ではかなりニッケル富化量が多い。また整合双晶界面では表面の形状にもニッケル濃度にも変化は認められない。

Fig. 9 (b)に示したニッケル富化度合いのヒストグラムをFig. 10に示した。測定点の任意性を高めるために、Fig. 9 (b)より広い領域に含まれる各々の結晶粒を囲む粒界50ヶ所を選んだ。ニッケル富化の分布には(I)45~50 at% Ni, (II)60~65 at% Niに2本のピークが現われる。(I)のグループに属する粒界は、粒径が $100 \sim 200 \mu\text{m}$ のやや大きい結晶粒どうしが接している場合が多い。一方(II)のグループに含まれる粒界は、粒径が $30 \sim 60 \mu\text{m}$ の比較的小さい結晶粒どうしあるいはこれらの小さい結晶粒と大きい結晶粒とが接している場合が多い。しかし測定結果には上述のような単純な分類が出来ない粒界も多数含まれている。

さらに詳しい解析を行うために個々の結晶粒の方位をECPを用いて測定し、粒界の種類や構造を調べた。Fig. 11は、(111)軸方位の結晶粒から得たECPで、(a)はスパッタ前の試料から得たもので、結晶性が高いために各バンドは鮮明であるが、(b)はイオン衝撃を行った試料面から得たECPでやや不鮮明になっている。これはイオン衝撃により格子の乱れが生じた事や表面に微細構造が形成されたことなどによる。従って透過電子顕微鏡の加速電圧を変えることで反射電子の発生領域を変化させるとパターンのボケ具合が変わり、イオン損傷層の深さに関する定性的な情報が得られる。本研究の段階では十分な知見が得られなかった。

ECPによる粒界構造の解析から次のような結果を得た。ニッケル富化度合いが大きくて主にIIのピークのグループに属する粒界は大傾角粒界 (large angle boundary) の部類に入る。一方ニッケル富化が弱くて主にIのピークに属する粒界は小傾角粒界 (small angle boundary) に属している傾向がある。一般に粒界をはさんだ両側で結晶粒の方位が1つの結晶軸のまわりにごくわずかに傾いているものが小傾角粒界と呼ばれていて、ここでの粒界エネルギーは比較的小さいと考えられている。一方2つの結晶粒の方位が大きく違って、境界での結晶の接続がスムーズでない場合は大傾角粒界と呼ばれ、小傾角粒界に比較すると粒界エネルギーは高く、言い換えればそれだけ不安定な粒界と言える³⁶⁾。粒界のエネルギーは小傾角、大傾角粒界のいずれにおいても傾角(θ)の関数になる。実際の試料で θ の分布があるために、Fig. 10の様なヒストグラムが得られたと考えられる。また粒界損傷効果は723Kより高い温度での照射で起り始めるが、573K以下では銅の欠乏層はXMAで検出されなかった。

Fig. 9 SEM images of the 40 at%Ni alloy surface sputtered by 3 keV argon ion ($40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 4 h). (a) at room temperature. (b) at 873 K. (c) High magnification image in (b). Point analysis of nickel concentration (at%) determined by XMA method.

この結果は AES によって得た Fig. 1の結果と良く対応している。

以上の結果を模式的に **Fig. 12** に示した。イオン損傷による銅の拡散には 2 種類あって、1 つは結晶粒内での格子欠陥によるもので、他方は粒界移動などの変化を伴う粒界損傷である。後者は前者に比較すると 1 桁以上深い銅の欠乏層を形成する。従って D_{gr}^* としては少なくとも D_{vol}^* の 3 ~ 10 倍程度の大きさを持つ。粒界からしみ

出した銅は表面拡散 D_{sur} によって表面に一樣に広がり、そのために平均結晶粒径が小さくなる程その効果は大きくなる。粒界損傷は 723 K 程度より高い場合に重要になる。従って D_{vol}^* と D_{gr}^* の大小関係は温度範囲で、次のようになる。

$$D_{\text{gr}}^* < D_{\text{vol}}^* \quad (< 573\text{K})$$

$$D_{\text{gr}}^* > D_{\text{vol}}^* \quad (> 723\text{K})$$

4. 考 察

高温における銅ニッケル合金スパッタリング現象を考える上で、(a)銅とニッケルのスパッタ率差による選択スパッタリング、(b)銅の表面近傍への偏析、(c)母相内での銅の照射誘起拡散、(d)結晶粒界損傷などの役割の重要性

Fig. 10 Distribution of nickel concentration along the eroded grain boundary in the image of Fig. 9 (b)

を明らかにした。ここでは、従来の研究結果との関連を明らかにし、銅ニッケル合金の室温でのスパッタリングに及ぼす照射誘起拡散の効果を考察する。

(a) 銅の表面近傍への偏析

この合金の表面近傍層の組成が内部と異っていて、高温になるにつれて銅の平衡偏析 (Gibbsian segregation) が起ることは AES³⁷⁾、ISS³⁸⁾、アトムプローブ電界イオン顕微鏡³⁹⁾ (AT-FIM) などの表面分析法で確認され、また熱力学的にも検討されている。銅の偏析量に関する本研究の結果はすでに報告されている値とおおよそ一致しているが、偏析層の厚みに関してはやや異っている。AT-FIM で Ng らが得た結果は、923±20K で Ni-3.1±0.5 at% Cu の場合 4~5 原子層であるのに対し、本研究の 40 at% Ni の 873K における結果は 20 原子層前後であった。厚みの推定に本研究ではイオン衝撃法を用いているため、ミキシングやノックオン効果による深さ方向の誤差があつて Ng らによる電解蒸発法の結果とは単純には比較出来ない。しかし高分解能透過電子顕微鏡 (JEOL-200C型) を用いて格子像を観察すると⁴⁰⁾、873K でイオン衝撃した試料では 5nm 以下の微細な結晶粒が観察されることがある。このことはイオン照射によって格子が乱れ、アモルファス様になった試料表面近傍で、焼鈍による再結晶化が起り始めていることを示す。このような組織の変化を伴う場合には、Gibbs の平衡偏析のみならずやや深い領域で照射誘起偏析とも呼ぶべき現象も同時に起っている可能性は十分ある。Ishitani⁴¹⁾ らが行ったモンテカルロ計算結果によれば、アモルファス様の銅ターゲット中での 5 keV のアルゴンイオンの飛程は、3~7 nm 程度であるから、焼鈍による微細結晶化がこの領域で進むと考えられるので、本研究で得た銅偏析層

(a)

(b)

Fig. 11 Electron channeling patterns of 40 at% Ni alloy specimen. (a) before sputtering. (b) after sputtering at room temperature.

Fig. 12 Schematic model of specimen structure for the diffusion flux of copper during sputtering at elevated temperatures. In the hatched regions the enhancement of diffusion occurred.

の厚みが Gibbs の平衡偏析より厚いという結果を説明出来る。

(b) 銅の照射誘起拡散

イオン衝撃によりいわゆる Frenkel 対 (空孔と格子間原子) が形成された状態では原子の移動が速くなることは良く知られているが、高温照射下では欠陥の生成と再結合による消滅が繰り返される他、欠陥は表面や粒界に移動して消滅するため、欠陥の拡散への影響は複雑になる。拡散の機構を決めるためには活性化エネルギー、頻度因子を求めることが最も有効な方法である。Fick の第 2 法則にスパッタリングの剝離効果を入れた式(1)の解法はかなりむずかしいが、定常状態の解は解析的に解くことが可能で式(2)を得る。 D^*_{vol} が低イオン密度領域でやや小さくなる傾向があるものの、明瞭なイオン密度依存性はない。本来 D^*_{vol} は欠陥濃度に比例すると考えられるが、本研究の場合拡散の促進に寄与する欠陥濃度はかなり飽和している可能性がある。

本研究で得た拡散の活性化エネルギーは、約 5.4 ± 0.5 kcal/mol であるが、Swartzfager¹²⁾ らが Cu-50 at% Ni 合金の多結晶試料を 473~773 K の温度範囲で 2.0 keV のアルゴンイオン衝撃を行い、ISS を用いて銅の欠乏層の分布を測定して得た活性化エネルギーは 1.7 kcal/mol (0.1 eV) であった。一方 Shikata らも同じ組成の合金で 473~673 K の温度範囲で 500 eV のアルゴンイオンによる銅の欠乏層の形成を報告している。拡散定数、活性化エネルギーを筆者が式(2)、(3)より求め Fig. 8 に示した。活性化エネルギーは約 11 kcal/mol でやや大きな値

を示す。特に Shikata らの値が大きい理由は不明であるが、試料平均粒径や加速エネルギーの差が欠乏の表面からの形成や分布に影響している可能性がある。

いずれにしても照射誘起拡散は体拡散に比較すると活性化エネルギー、頻度因子が小さいという特色を持ち、格子間原子拡散機構によることを示唆している。照射誘起拡散の機構は次の様に考えることが出来る。イオン照射により形成された銅の格子間原子は銅の偏析を起しながら表面に移動する。一方ニッケルの格子間原子はイオンの飛程よりはるかに深い領域まで侵入し、さらに格子位置の銅原子と置換し、再び銅の格子間原子は表面近傍に流れ出すために銅の欠乏層もしくはニッケル富化層が形成されることになる。なお格子間原子と格子位置の原子の置換に要する活性化エネルギーは極めて小さいと考えられている⁴²⁾。このモデルの妥当性を検証するために透過電子顕微鏡による空孔と格子間原子の挙動に関する観察を現在行っている。

(c) 結晶粒界損傷

イオン照射によって形成された点欠陥は移動して粒界や表面で消滅すると考えられるので、723 K 以上のスパッタリングで認められる銅の粒界欠乏層は粒界と欠陥の相互作用で起った現象である。冷間圧延を受けた試料を焼鈍すると再結晶化が起るが、歪の回復とともに結晶成長は止まり、結晶粒界も安定化する⁴³⁾。このとき大きな結晶粒に囲まれた小さい結晶の粒成長は抑制されるため、高い粒界エネルギーを保持したままになる。イオン照射を受けると粒界近傍に欠陥が集まり、もし試料温度

が高いと粒界移動を起して粒界エネルギーが放出されて粒界の安定化が起る。それに伴って拡散が促進されて銅の表面への供給が進むと解釈出来る。粒界エネルギーの大きい大傾角粒界で粒界移動が激しく銅の欠乏度合が大きいのはそのためである。

723 K以上のスパッタリングでは粒界損傷による拡散の寄与があるので、表面へ銅を供給する拡散束として Fick の第 1 法則を次のように書改める必要がある。

$$J = -D^*_{\text{vol}} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{\text{vol}} - D^*_{\text{gr}} A_{\text{eff}} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{\text{gr}} \quad (4)$$

ここで D^*_{vol} , D^*_{gr} は損傷により促進された体散拡ならびに粒界拡散定数, $(dc/dx)_{\text{vol}}$, $(dc/dx)_{\text{gr}}$ は対応する濃度勾配, A_{eff} は有効な拡散面の割合である⁴⁴⁾。Fig. 11 の模式図を使って(4)式の第 2 項の寄与を検討してみる。結晶粒径 d に対して粒界幅 δ で粒界拡散が起ったとすると, A_{eff} は近似的に $4\delta/d$ となる。損傷前の試料の δ は 0.5 ~ 1 nm 程度であるから, 50 ~ 150 $\mu\text{m}\phi$ の平均粒径を持つ細粒試料では A_{eff} はおおそ 10^{-5} 程度にしかない。723 ~ 873 K の温度範囲で正常な拡散定数 D_{gr} が D_{vol} より $10^2 \sim 10^3$ 倍大きいとしても, 粒界拡散による寄与は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ で無視出来る。ところが本研究で明らかにしたように, 粒界移動を伴った粒界損傷幅は 2 ~ 3 μm もあるので, A_{eff} は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ になり, (4)式の第 2 項は細粒試料で無視出来なくなる。

損傷層内で D^*_{gr} が D^*_{vol} よりどの程度大きいかは今のところ明らかでないが, 粒界損傷領域での銅の欠乏層の深さが数 μm から 10 μm あるので, 粒内欠乏層の数 10 から 100 倍の深さがあることになり, 単純に $\sqrt{Dt}$ を考慮すれば D^*_{gr} は D^*_{vol} の 5 ~ 10 倍となる。したがって数 10 μm 程度の粒径を持つ試料での粒界からの拡散束は粒内からのものと同程度となる。それ以下の粒径を持つ試料(とくに蒸着膜など)を用いた実験では粒界損傷による促進された拡散挙動を測定する可能性があるので注意する必要がある。本研究で用いた粗大粒試料($\phi 1 \sim 3 \text{ mm}$)では粒界からの拡散束の効果は無視出来るので, 単結晶試料と同等と考えて良い。

(d) 銅ニッケル合金の選択スパッタリング

室温でこの合金を Ar イオンで衝撃した後の表面でニッケル富化が AES で観察されることは, 銅の方がニッケルよりスパッタ率が大きいことによる選択スパッタリング現象と考えられてきた^{45~49)}。ところが Okutani¹¹⁾らは ISS を用いて室温でイオン衝撃した 50 at% Ni 合金の最外層の組成は母相と同じかやや銅濃度が高いという結果を得た。モンテカルロ計算結果によれば⁴¹⁾, スパッタされた物質の大部分は表面第 1 層から飛びだすので, 定常状態でスパッタされた合金が母相と同一組成である

という実験事実を説明するためには, 銅とニッケルとが同じスパッタ率を保ちながらスパッタリングが進行することになり, 選択スパッタリングは存在しないという正反対の結論が得られる⁵⁰⁾。

本研究で明らかにしたように, スパッタリング中には照射誘起拡散, 偏析なども同時に起るために, 表面近傍の組成やスパッタされた物質の組成は, 室温においてすら照射条件に左右されるみかけの値であって, 必ずしもスパッタリングそのものによる組成変化を反映しているとは限らない。また分析深さの異なる手段による組成結果に基づいて選択スパッタリングの議論を行うことは適当でない。そこで筆者はスパッタリングの素過程にのみ注目して選択スパッタリングを次の様に定義する。「合金を構成する各々の元素の持つスパッタ率差が保存されてスパッタリングが進行する場合が選択スパッタリングである」。この定義に基づいて, AES と ISS による結果を説明し, 銅ニッケル合金の選択スパッタリングの存在について考察する。

(i) AES 観察によるニッケル富化現象

試料表面に入射したイオンは格子位置のニッケルや銅と衝突を繰り返しながら原子のミキシングを起す。スパッタ率の高い銅は優先的に表面近傍へ移動する確率が高く, 母相組成より銅濃度が高い合金が剝離される。スパッタリングの進行につれて形成されるミキシング層の深さは表面から 5 ~ 7 nm で, それより深い領域の組成は影響を受けない。そのためミキシング層内の銅は欠乏し, 剝離される合金中の銅濃度は次第に低くなる。定常状態では母相と同一組成の合金が剝離され, 一方 AES の分析深さがミキシングゾーンより浅いためにスパッタされた表面での平均組成はニッケルの富化を示す。

上述のモデルを裏付ける実験が Goto らによってなされた⁵¹⁾。銅とニッケルの同時蒸着法で Ta 箔上に作成した合金の薄膜を液体窒素温度近傍でスパッタし, 試料表面組成変化を AES で測定して次の結果を得た。(a) スパッタリングの進行でニッケル富化が起り, やがて定常値を示す。(b) ミキシング層が Ta 表面に到達するとさらにニッケル富化が強くなる。(a)の挙動は本研究で示した結果と同じである。(b)は選択スパッタリング効果を明瞭に示している。ミキシング層が Ta 表面に到達すると母相からの銅ニッケルの供給がなくなり, スパッタ率の高い銅の優先的剝離が進行してニッケル富化が起ると説明出来る。

(ii) ISS による表面組成変化

本研究で解析した拡散定数の結果から, 室温においても秒の単位で銅原子が格子間距離程度移動出来ることが明らかになった。ISS による組成分析結果を説明するた

めに、表面に移動する拡散束 (J) を次式によって概算した。

$$J = -D^*_{\text{vol}} \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

AES で測定されるニッケルで富化したミキシング層から Gibbs の表面偏析によって第 1 層に銅が集まるとすると、表面 1 ~ 2 原子層の間で 20 at% 程度の濃度勾配が出来るので、 J は $10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/cm²s 程度の量になる。なお銅原子の体積濃度と表面濃度としてそれぞれ 8.41×10^{22} atoms/cm³, 3.06×10^{15} atoms/cm², 拡散定数に 1×10^{-16} cm²/s の値を用いた。この J の値は 1 原子層を銅で被うのに数十～数百秒要することを意味する。Okutani らの ISS に用いた照射条件 (3 keV, 13 μ A/cm²) では 1 原子層の剝離に要する時間が数十秒程度であるから、 J は剝離速度に比較してやや小さめである。表面近傍では点欠陥のトラップ作用が少ないために、この領域での D^* は銅の欠乏層の深い領域から算出した値より大きいことは十分あり得るので、スパッタ中に第 1 層を母相と同一に保つことは可能である。Swartzfager らも指摘している AES と ISS による表面近傍の組成差は、表面 1 層における偏析挙動と照射誘起拡散によって説明出来る。

しかし拡散束が無視出来ない値を持つとすれば、室温においても表面組成が剝離速度と拡散速度の釣合で決る見かけの値にすぎない。Fig. 7 に示した AES による結果は上述の議論を補足することが出来る。イオン密度を 8×10^{-8} A/cm² 保った場合の 1 原子層の剝離に要する時間は 1000 秒以上で、明らかに剝離速度の方が遅くなる。その結果定常状態では AES で測定される表面 4 ~ 5 原子層までが母相と同一になり、選択スパッタリングによるニッケル富化現象は全く認められなくなる。イオン照射時間が 12 時間程度あるので、この間における残留ガスの吸着による組成変化などもさらに検討する必要はある。しかしイオン照射なしで試料を真空中に放置したのみではこの組成変化が認められないので、照射誘起拡散によって銅の移動が起ったものと本研究では解釈した。以上の結果を考慮すると、拡散速が無視出来る高いイオン密度においても ISS による最外第 1 層の組成が母相と同一に保たれているかという新たな疑問が生じる。試料を液体窒素温度近くにとると拡散を抑制出来るので入射イオン密度依存性の議論がやり易くなるのであろう。

最後に ISS-AES による表面近傍の銅の分布からこの合金の選択スパッタリングについて筆者の見解を述べる。低エネルギーの AES による表面 2 ~ 3 原子層の組成分析ではニッケル富化が認められるので、2 層目以下にはかなりニッケルで富化した層が存在することになる。ス

パッタリングによって第 1 層目の原子が剝離される確率はかなり高いと考えられる。しかし 2, 3 層目の寄与があれば銅がニッケルより大きいスパッタ率を保ちながらスパッタリングが進行しても、定常状態では母相と同一の組成で合金が剝離されることは可能である。また表面は理想的な平面でなく、表面の剝離によって微細な凹凸が形成され、かつ個々の原子にはイオンが斜入射する効果も加わるので、2, 3 層目の原子も飛び出し易くなる。本研究の範囲では ISS と AES による表面組成の差、また ISS による結果と選択スパッタリングの関連をまだ十分に説明することは出来ない。しかし銅とニッケルのスパッタ率が同一に保たれながらスパッタリングが進行し、選択スパッタリングは無いというモデルを積極的に支持出来る知見も得られなかった。

5. 結 語

(1) 銅ニッケル合金を高温で Ar イオン衝撃すると、銅欠乏層が形成され、その深さは照射条件によっては 873 K で表面から 100 nm 以上に及ぶ。

(2) 銅の欠乏層は格子間原子拡散機構によるもので、活性化エネルギーは 5.4 ± 0.5 kcal/mol ($0.2 \sim 0.3$ eV) である。

(3) 723 K 以上では粒界損傷が著るしく、粒界移動や粒界に沿った銅の欠乏層が 1 μ m 以上の深い領域まで及ぶ。

(4) 合金のスパッタ中スパッタ率は銅の方がニッケルより大きいために選択スパッタリングが起り、イオンの飛程内でミキシング層が形成され、この層内は母相よりニッケルが富化している。

(5) ISS によって示された最外一層の組成が母相と同一であることは、室温における銅照射誘起拡散によって定性的な説明が可能である。

謝 辞

本研究を進めるにあたりご指導賜った電子技術総合研究所極限技術部長 中山勝矢博士、同所同部宇宙環境技術研究室長 小野雅敏博士、東京大学生産技術研究所 石田洋一教授、同所 古山直行博士、大阪大学 志水隆一助教授、大阪電気通信大学 越川孝範助教授に深く感謝する。また試料をご提供下さった東北大学金属材料研究所 広川吉之助教授、XMA の測定に便宜を計って下さった東京大学生産技術研究所 安井至助教授に深くお礼申し上げる。筆者は昭和 55, 56 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。ここに謝意を表す。

〔文 献〕

- 1) M. L. Tarng and G. K. Wehner: J. Appl. Phys. **42** (1971) 2449.
- 2) P. M. Hall and J. M. Morabito: Surf. Sci. **54** (1976) 79.
- 3) C. Stein: *Critical Materials Problems in Energy Production* (Academic Press., New York 1976) Chap. 3.
- 4) S. Veprek and M. Venugopallan: *Plasma Chemistry I* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1980) p. 45.
- 5) 毛利 衛, 山科俊郎: 真空 **10** (1981) 533.
- 6) N. Lagreid and G. K. Wehner: J. Appl. Phys. **32** (1961) 365.
- 7) N. Matsunami *et al.*: *Energy Dependence of Sputtering Yields of Monoatomic Solids* (Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1980).
- 8) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌 **28** (1964) 192.
- 9) D. B. Butrymowicz, Manning and M. E. Read: J. Phys. Chem. Ref. Data **5** (1976) 142.
- 10) 柿林博士, 毛利 衛, 渡辺国昭, 山科俊郎: 真空 **22** (1979) 220.
- 11) T. Okutani, M. Shikata and R. Shimizu: Surf. Sci. **99** (1980) L410.
- 12) D. G. Swartzfager, S. B. Ziemecki and M. J. Kelly: J. Vac. Sci. Technol **19** (1981) 185.
- 13) K. Nakayama, M. Ono and H. Shimizu: J. Vac. Sci. Technol **9** (1972) 749.
- 14) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama: Surf. Sci. **36** (1973) 817.
- 15) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama: J. Appl. Phys. **42** (1975) 460.
- 16) H. Shimizu, N. Koyama and Y. Ishida: Jpn. Appl. Phys. **19** (1980) L671.
- 17) H. Shimizu, M. Ono, N. Koyama and Y. Ishida: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L557.
- 18) 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.
- 19) 清水 肇, 古山直行, 石田洋一: 同上 **45** (1981) 768.
- 20) L. E. Rehn, S. Danyluk and H. Wiedersich: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1437.
- 21) M. Shikata and R. Shimizu: Surf. Sci. **97** (1980) L363.
- 22) Y. Takasu, H. Shimizu, S. Maru, M. Tomori and Y. Matsuda: Corr. Sci. **16** (1976) 159.
- 23) 村上 寛, 清水 肇: 第22回真空に関する連合講演会 7AP-1.
- 24) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama: *Proc. of the 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces* (Vienna 1977) p. 2359.
- 25) 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.
- 26) M. Ono, H. Shimizu and K. Nakayama: Surf. Sci. **52** (1975) 681.
- 27) G. R. Booker: *Modern Diffraction and Imaging Technique in Material Science* (North-Holland Pub. Co. Amsterdam 1969) p. 644.
- 28) 市ノ川竹男: 応用物理 **41** (1972) 166, 981.
- 29) O. C. Wells: *Scanning Electron Microscopy* (McGraw-Hill U.S.A. 1974) Chap. 7.
- 30) H. Shimizu, N. Koyama and Y. Ishida: *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Texture of Materials* (Aachen 1978) p. 431.
- 31) 幸田成康: 改訂金属物理学序論 (コロナ社, 1964) 第6章.
- 32) A. H. Eltoukhy and J. E. Greene: J. Appl. Phys. **51** (1980) 4444.
- 33) P. D. Townsend, J. C. Kelly and N. W. Hartley: *Ion Implantation and Their Application* (Academic Press London 1976) p. 105.
- 34) M. Doyama and S. Yoshida: *Progress in The Study of Point Defects* (University of Tokyo Press 1977) Table II p. 322.
- 35) 石野 栞, 照射損傷 (東京大学出版会1979).
- 36) G. A. Chawick and D. A. Smith: *Grain Boundary Structure and Properties* (Academic Press, London 1976) Chap. 5.
- 37) C. R. Helms: J. Catalysis **36** (1975) 114.
- 38) H. H. Brongersma, M. J. Sparnaacy and T. M. Buck: Surf. Sci. **71** (1978) 657.
- 39) Yee. S. Ng, T. T. Song and S. B. McLane, Jr.: Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 588.
- 40) 石田洋一, 清水 肇, 古山直行: 未発表.
- 41) T. Ishitani and R. Shimizu: Phys. Lett. **46A** (1974) 487.
- 42) 橋口隆吉, 近角聡信編: 結晶格子欠陥 (朝倉書店 1969) p. 233.
- 43) 渡辺慈郎, 斉藤安俊: 基礎金属材料 (共立出版1979) 第8章.
- 44) 渡辺亮治, 諸正太郎共訳: ガイ著「材料科学 (上)」(丸善 1974) p. 248.
- 45) P. S. Ho, J. E. Lewis, H. S. Wildman and J. K. Howard: Surf. Sci. **57** (1976) 393.
- 46) Ho: Surf. Sci. **72** (1978) 253.
- 47) N. Saeaki and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) 59.
- 48) K. Goto, T. Koshikawa, K. Ishikawa and R. Shimizu: J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 1695.
- 49) T. Koshikawa, K. Goto, N. Saeaki, R. Shimizu and E. Sugata: Surf. Sci. **79** (1979) 461.
- 50) 志水隆一, 他: 応用物理 **50** (1981) 483.
- 51) K. Goto, T. Koshikawa, K. Ishikawa and R. Shimizu: Surf. Sci. **75** (1978) L373.