イオン誘起拡散と表面偏析

森田 健治*・清水 肇**

(昭和57年11月6日 受理)

Ion-Induced Diffusion and Surface Segregation

Kenji MORITA* and Hazime SHIMIZU**

*(Department of Crystalline, Materials Science Faculty of Engineering,
Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, Japan)

** (Electrotechnical Laboratory, Umezono, Niihari-gun, Ibaraki, Japan)

(Received November 6, 1982)

1. はじめに

イオン照射表面層の深さ方向の組成分析を行うと、表面最外層の組成が内部組成と異なるだけでなく、イオンの飛程よりも深い領域にわたり、組成が連続的に変化していることが、1976年頃に指摘された^{1,2)}。このことは多成分材料のスパッタリングは単に表面最外層を削り取るだけでないこと、つまり表面では、選択的に放出された成分の濃度が減少するため、表面下に生じる組成元素の濃度勾配に沿って、原子拡散により表面近傍で組成に変化が生じていることを示している。ここでは、イオン照射による多成分材料内の組成元素の移動について述べる。

500℃以下の温度では、通常の体拡散定数がきわめて小さいので、変化層内の原子拡散は照射誘起拡散であると考えられている³⁾。高温照射された試料の変化層における組成の深さ分析に関する最近の結果によれば、組成分布はいわゆる拡散則で決まるものでなく、表面数原子層近傍では著しい組成の逆転層がある^{4,5)}。つまり表面では偏析が生じ、逆に深い領域では欠乏層が形成されている。この最外層における組成の変化は、熱的（ギブス偏析）あるいは照射誘起偏析により生じていると考えられている。又高温における深く材料内部に及ぶ変化層は照射誘起拡散や通常の体拡散によるだけでなく、大低の実験では、試料として多結晶体を使用していることから、粒界拡散の寄与による可能性もある^{6,7)}。事実、自己

保持・多結晶薄膜合金における実験結果^{8,9)}は、結晶粒界から表面最外層への偏析、および粒界拡散が組成変化に重要な役割を果たすことを示している。表面偏析および拡散のこのような効果は、長期にわたり、高温下でイオン照射を受ける核融合炉の第1壁の問題として特に重要である。

これらの試料内部から表面への原子移動の他に、Andersen¹⁰⁾は彼の総合報告で、衝突過程による Recoil Implantation や Atomic Mixing など表面から内部へ、あるいは変化層や界面間における原子移動の効果^{11~13)}の存在を指摘している。これらの効果は、衝突カスケードの複雑さのため、変化層の解析から評価できないが、イオン注入やそれを用いた固相反応による薄膜生成の分野では、実際に観測され、詳細にその過程が調べられている^{14,15)}。

本稿では、多成分材料のイオン照射に及ぼす上述の効果について、表面の熱力学、イオン誘起拡散・偏析などの点から考察するとともに、イオン損傷層を直接原子レベルで観察出来る格子像の結果についても簡単に触れる。

2. 固体表面の熱力学と表面偏析

表面現象、例えばガス吸着、仕事関数、触媒活性などは、試料に含まれる僅かの不純物が効いていることを直接明らかに出来るようになったことは表面分析法が発達してからである。実際、多くの高純度金属単結晶を真空中で加熱すると、硫黄のピークがオージェ電子分光法 (AES) で検出されることは驚異的なことであった。これらの挙

* 名古屋大学工学部結晶材料工学教室 (名古屋市中種区)

** 電子技術総合研究所 (茨城県新治郡桜村梅園1-1-4)

動は、古くから表面偏析 (Surface Segregation) と呼ばれ、Gibbs の自由エネルギー変化でマクロ的には説明されて来た¹⁶⁾。 γ を単位表面積あたりの仕事量とすると、

$$d\gamma = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

となり、いわゆる Gibbs の式が成立する。ここで S_s は表面原子の持つエントロピー、 Γ_i は成分 i の表面過剰濃度、 $d\mu_i$ は表面化学ポテンシャルである。平衡状態では表面エネルギーを最小にするように成分 i の濃度が決まってくる。

ここで注意しなければならない点は、(1)式はあくまで系の熱力学的平衡条件を示していて、現象についての速度論的な点は何も明らかにしていないことである。また表面偏析原子同志の相互作用についても具体的には表現されていない。今日、おおまかに言って2通りの偏析モデルが提唱され、鋼材や半導体中の不純物挙動について、これらのモデルで説明がなされている^{17,18)}。

(i) Langmuir-McLean モデル¹⁹⁾

一般に多成分系で原子同志の相互作用が小さい、いわゆる理想溶液と見なせる系の自由エネルギー μ_i は

$$\mu_i^b = \mu_i^{0,b} + RT \ln X_i^b \quad (2)$$

で表わされる。ここで b , 0 はそれぞれバルク及び純物質を意味する。McLean は不純物の表面偏析現象に Langmuir 型吸着式が適用出来るとして、(2)式および表面仕事量と化学ポテンシャルの関係から次式を導いた。

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left\{ \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)a}{RT} \right\} \quad (3)$$

ただし、 a は表面積である。

この式から表面仕事量 (或は昇華熱) の小さい成分が表面に濃縮されることがわかる。

このようなモデルに従う例としては、Cu-14.3%Al 上の Ag²⁰⁾、Nb(100) 上の酸素²¹⁾、Ni(111) 上の炭素²²⁾ など数多くの実験結果が知られている。図1に Nb(100) 上の酸素の偏析について表面濃度との関係を示したが、かなり良い相関が得られている。しかし勾配から偏析エネルギーを算出してみると、系によっては必ずしも妥当な値が得られない場合がある。また、表面濃度が高くなるにつれて、低速電子線回折 (LEED) パターンが変ることもあり、たとえば Fe(100)-C²³⁾ の場合には、C-C 同志の弱い相互作用の存在が認められている。

(ii) Fowler-Guggenheim モデル²⁴⁾

表面偏析原子同志の相互作用を積極的に取り入れたのが Fowler-Guggenheim モデルである。表面偏析サイトは等価で、偏析層は一層でありながら原子同志の相互作用 ω があるとすると、

図1 Nb(100) 表面への酸素の偏析²¹⁾

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left\{ \frac{(E - z\omega\theta)}{RT} \right\} \quad (4)$$

となる。

ここで z は配位数 θ は被覆率である。

この型の偏析の特色は、相互作用のポテンシャルと温度との関係から、急激的に被覆率の変化が起ることである。言い換えれば相転移や析出物が観測される。その例を 0.26 at% の炭素を含む Ni(111) 面上での炭素偏析について図2に示す²⁵⁾。1100 K (~830°C) 近くまではほぼ一定レベルの炭素濃度が保たれ、途中僅かな変化は起るが、1178~1191 K (905~918°C) あたりで急激に炭素濃度は 93 at% から 2 at% に小さくなりほぼバルク濃度に近づく。この変化は温度に対して可逆的である。A・B 領域における変化が Fowler-Guggenheim 転移と解釈されている。なお B の領域では下地とエピタキシャル関係を保ったグラファイト状態であり、G の領域は多層グラファイト層であることが LEED により解析された。また相互作用エネルギーは約 -1 eV で C-C 結合の約 20% 程度と見積られた。

今まで微量不純物原子が表面偏析を起した例であるが、(3)式は多元系の合金表面において成立し、多くの2元合金において表面組成が母相と著しく異っている例が報告されている。たとえば、Pb-In 合金では Pb の偏析が²⁶⁾、Au-Ag 合金での Ag の偏析²⁷⁾ が AES で測定され

図2 C と Ni オージェピーク強度の温度の依存性²⁵⁾

ている。なかでも Cu-Ni 合金については研究が最も進んでいて、測定手法にもイオン散乱分光法 (ISS), アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (AP-FIM) などが用いられ、表面最外1層に関する議論がなされている。いずれの結果でも表面は銅で富化されていることが明らかになっている。図3はISS等で測定した最外一層および表面近傍の組成で、母相 20~100 at% Cu の合金組成範囲で表面は 90~100 at% Cu になっている²⁸⁾。このような組成は特に表面現象には極めて重要であるので、2次元相律図 (two dimensional phase diagram) と呼ばれることがある¹⁶⁾。

さて、表面偏析により組成変化が起っている領域の厚みはどの程度まで及んでいるであろうか。イオンスパッタリングにより剝離法が最も簡単ではあるが、イオンミキシングや拡散などによる影響があることを考えると、極めて薄い層の評価には適さない。Ng らが AP-FIM と電界剝離法を併用して Cu-Ni 合金の組成変化を測定したところ²⁹⁾、4~5 原子層でもとの組成にもどることが明らかになった。この厚みは多層吸着の理論からみてほぼ妥当な値と考えられる。しかし銅が表面偏析を起したことに対応する欠乏層は検出されておらず表面近傍の物質収支についてはさらに詳細な検討が必要である。

先に偏析現象に速度論的な影響を考慮する必要性を述べたが、図4は Fe, Fe-5at%Ni, Fe-10at%Ni 試料表面への S と P の共偏析を AES で測定した結果である³⁰⁾。イオン衝撃により清浄化した薄板試料を真空中で加熱すると、まず P が現われ、続いて S が大きくなるとともに P は次第に小さくなる。S と P の偏析具合は含有する Ni 濃度により大きく変化する。S で覆われた表面を少しづつイオンで剝離すると S は減少するものの P は現

図3 種々の表面分析法 (AES, ISS, AP-FIM 等) で求めた 500~600°C における Cu-Ni 合金表面の組成²⁸⁾

われない。このことは、後から偏析し始める S の方が熱力学的に安定であるために最終的には P が偏析サイト上で置換されたものと考えられる。

表面偏析により組成変化が起る領域が薄くかつ変化が速いことから、正確な原子の移動速度を算出することはかなり困難である。この推定を行う上で McLean¹⁹⁾の導いた粒界偏析の速度式について少し考察してみる。温度 T で、 t 時間後に粒界濃度が C_{gb}^t になるとし、拡散定数を D とすると、

$$\frac{C_{gb}^t - C_{gr}^0}{C_{gb}^\infty - C_{gb}^0} = 1 - e^{-\alpha D t / \delta^2} \cdot \operatorname{erf} \left\{ \frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha\delta} \right\} \quad (5)$$

となる。ここで C_{gr}^0 , C_{gr}^∞ は各々 $t=0$, ∞ 後の粒界濃度を、また δ は粒界の厚み、 $\alpha = C_{gb}^0 / C_0$ で C_0 は偏析原子のバルク濃度を表わす。(5)式より温度 T で、の究極的な平衡濃度の 50%, 90% に達する時間は、近似的に次の式で示される。

$$t_{1/2} \doteq \frac{9\alpha^2\delta^2}{64D} \quad (6)$$

$$t_{9/10} \doteq \frac{25\alpha^2\delta^2}{4D} \quad (7)$$

Fe-Mn 系で 600°C における P の偏析挙動を AES で直接測定したところ、 $t_{1/2}$ に達するまでの時間は少なくとも 10 時間以上である。また (6) と (7) 式から予想される拡散定数 D の値は、正常な体拡散の値に対応している。一方自由表面での偏析挙動は秒或は分のオーダーであって著しい差が認められる。

粒界と自由表面とでは自由エネルギーが異っている

図4 鉄ニッケル合金表面へのPとSの共偏析³⁰⁾

(10Ni): 9.62 wt%Ni, 0.073 wt%P

(5Ni): 5.35 wt%Ni, 0.082 wt%P

(Zero Ni): 0.05 wt%Ni, 0.077 wt%P

他、自由表面からは真空中に偏析原子が逃げることもあるので同じような議論を行うことは危険であるが、偏析速度に著しい差があることは興味深い点である。筆者らは一つの問題点としてイオン衝撃による表面の変化を指摘しておきたい。ほとんどの研究において、表面の清浄化にイオン衝撃法が用いられている。表面の不純物を取り除かれると同時に、多数の欠陥が作られ、それらが拡散を促進していることは十分有り得ると考えられる。

3. 照射誘起拡散および粒界拡散

照射誘起拡散は、原子炉や核融合炉材料に対する高速中性子などの照射効果の研究において注目されている。これまで、このテーマについて多くの秀れた解説や総合報告がなされている³¹⁻³⁴⁾。ここでは多成分材料のスパッタリングとの関連においてまず照射誘起拡散について簡単に述べる。

固体内における原子の空間的な移動は、原子がその場所を離れるためのジャンプ頻度 ν_a (s^{-1}) に比例する。ジャンプ距離を a_0 (cm) とすると、原子の拡散定数は、 $D_a = \alpha a_0^2 \nu_a$ で定義される。ここで α は原子がジャンプする幾何学的方向により決まる定数である。格子原子の拡散は、通常格子欠陥を介して生じる。つまり格子原子は欠陥とその位置を変換することにより移動する。従って原子拡散定数は“動ける”欠陥の濃度に比例する。空格子 (vacancy) を介して生じる拡散定数は

$$D_v = f_v D_v C_v = D_0 \exp [-(E_v^f + E_v^M)/kT] \quad (8)$$

で表わされる。ここで f_v は空格子へのジャンプ頻度を

示す係数、 E_v^f は空格子生成の活性化エネルギー、 E_v^M は空格子の移動の活性化エネルギーである。格子間原子 (interstitial atom) を介して生じる拡散定数も、 E_i^f 、 E_i^M を定義すると同様の型を取る。一般的には $E_v^f < E_i^f$ 、 $E_v^M > E_i^M$ である^{注1)}。非常な高温を除くと、 $E_v^f < E_i^f$ のため多くの場合熱平衡格子間原子は無視出来、拡散は空格子を介して生じる。又低温では、空格子の熱平衡濃度が小さいため、拡散定数はきわめて小さくなる。

固体に放射線を照射すると、フレンケル欠陥——空格子と格子間原子の対——が生成される。これらの非平衡点欠陥が移動可能で、且つ欠陥の熱平衡濃度が低い温度領域では、原子拡散が促進される。これらの照射欠陥を介して生じる照射誘起拡散定数は、一般的には照射中の空格子および格子間原子の濃度を C_v^* 、 C_i^* 、拡散定数の移動の活性化エネルギーに関係した部分を D_v 、 D_i とすると、 $D^* = D_v C_v^* + D_i C_i^*$ で表わされる。

生成された点欠陥は、移動が可能であるため、空格子 (V) と格子間原子 (I) との再結合により、粒界や表面などのシンクへの流入で消滅したり、更には同種欠陥の集合 ($V + V \Rightarrow V_2$, $I + I \Rightarrow I_2$) などにより消滅する。 V_2 および I_2 などの集合欠陥は、単一の点欠陥に比べ動きにくいので、拡散に寄与するのは、格子間原子と空格子であると見なすことができる。

局所的に高い欠陥生成率をもつ低エネルギーイオンの照射下の欠陥濃度は、フレンケル対の生成速度を K_0 、表

注1) 空格子点、格子間原子の形成および移動の活性化エネルギー実測値は少い。例えば Cu の場合、自己拡散の活性化エネルギーが 2.08 eV に対し、 E_i^f 、 E_v^f 、 E_i^M 、 E_v^M はそれぞれ、 2.2 ± 0.7 , 1.28, 0.117, 0.71 eV 程度である。

面あるいは粒界等のシンクへの消滅係数を K_{is} , K_{vs} , 空格子と格子間原子の再結合係数を K_{iv} とすると, 欠陥自身の拡散を考慮に入れた, 次の2つの反応速度式で表わされる³¹⁾.

$$\frac{dC_v^*}{dt} = K_0 - K_{iv}C_i^*C_v^* - K_{vs}C_{sv}C_v^* - \nabla D_v \nabla C_v^* \quad (9)$$

$$\frac{dC_i^*}{dt} = K_0 - K_{iv}C_v^*C_i^* - K_{is}C_{si}C_i^* - \nabla D_i \nabla C_i^* \quad (10)$$

この式では, 欠陥間の集合, 欠陥と溶質原子との結合などの相互作用の効果は無視した. これらの効果はいくつかの実験で観測されていて, 取り扱う条件に応じて組み込む必要がある³²⁾.

表面がシンクになるようなイオン照射下の均質固体について式(9), (10)を解く. 定常状態における照射誘起拡散係数 $D^*(s) = D_v C_v^*(s) + D_i C_i^*(s)$ を用いて式(9), (10)を解くと, $K_{vs}C_{vs}/D_v = K_{is}C_{is}/D_i$ の時, あるいは再結合が主な消滅である時の拡散定数は

$$D^*(s) = 2(K_0 D_v D_i / K_{iv})^{1/2} \quad (11)$$

で表わされる. この表現式に従うと, 照射誘起拡散の活性化エネルギーは E_i^M が E_v^M に比べ小さいので $E_v^M/2$ の値に近いことが予想される.

式(8), (9)を数値計算により解いた結果を図5に示す³²⁾. この結果は欠陥生成速度 K_0 が 10^{-3} と 10^{-6} dpa/s, シンク濃度が 10^{10} と 10^{11} cm^{-2} である場合のニッケルにおける照射誘起拡散定数の温度依存である. 低温では, シンク濃度の低い場合, 拡散定数は $1/T$ に対して直線的に変化していて式(11)と一致していることがわかる. このことは D_i および D_v がそれ程大きくないため, 空格子-格子間原子の再結合がそれらの欠陥の消滅の主過程になっていることによると考えられる. 中間の温度に移ると共に, $D^*(s)$ の変化が $1/T$ に対して直線からずれるのは, D_v および D_i が増加し, 現象は複雑になるが, 一応次のように説明できる. つまりシンクへの消滅過程の寄与が加わり, 実効的に欠陥の飽和濃度が減少するためであると考えられる. それ以上の温度では, D_v および D_i が更に増加し, 照射により生成される欠陥が直ちにシンクへ消滅してしまい, 欠陥の飽和濃度が熱平衡濃度に近くなるため, 熱拡散の値に近くなると解釈されている. シンク濃度が大きい場合に低い温度で熱拡散の値に近くなっているのは, このことの妥当性を示していると考えられる.

次に格子欠陥と溶質原子との相互作用がある場合, 例えば結合が可能な場合の例^{35, 36)}について簡単に述べる. 前述のように, 照射下では欠陥は結晶粒界や表面のシン

図5 照射ニッケル中の定常状態における照射誘起拡散定数の温度依存の計算値. 欠陥生成係数 K_0 が 10^{-3} dpa/s および 10^{-6} dpa/s, シンク密度が 10^{11} cm^{-2} および 10^{10} cm^{-2} の場合の曲線が 10^{11} cm^{-2} 示されている³²⁾.

クへ移動し消滅する. このとき, 溶質原子が空格子と結合し, 分解することなく複合体として移動するとき, 溶質原子の流れが生じる. この場合, シンクの近傍では運ばれた溶質原子の濃度の濃縮つまり偏析が生じる. この現象は照射誘起偏析と呼ばれていて, 先に述べた表面偏析と共に合金のイオン照射による組成変化に重要である.

以下では, 上述のようなイオン照射誘起拡散が生じる条件下で, 照射表面からスパッタリングにより成分元素が消失していく場合を取り扱う. 試料は単結晶とし, 粒界の効果は後で述べる. Ho³²⁾の取り扱いに従い, 巨視的に照射誘起拡散があるものとする, 試料内における組成元素Aの表面への原子束は, 図6-a)のようになる. 元素Aの濃度の時間変化は, 質量平衡の条件から次の式で表わされる.

$$\frac{dC_A}{dt} = D_A^* \frac{d^2 C_A}{dx^2} - v_x \frac{dC_A}{dx} \quad (12)$$

$$v_x = \phi \left[\frac{S_A}{N_A} C_A(0, t) + \frac{S_B}{N_B} (1 - C_A(0, t)) \right] \quad (13)$$

ここで, v_x は試料が削り取られ, 表面が後退する速度であり, ϕ はイオン電流密度, N は 1 cm^2 当りの原子数, S はスパッタ収率である. 又表面 $x=0$ における境界条件は次の式で表わされる.

$$D_A^* \frac{dC_A}{dx} - \phi C_A \left(\frac{S_A}{N_A} - \frac{S_B}{N_B} \right) (1 - C_A) = 0 \quad (14)$$

式(14)の定常状態における一般解は

$$C_A^s(x) = A \exp(-x/\delta) + C_A^s(\infty) \quad (15)$$

で与えられる. ここで δ は変化層の厚さであり, D_A/v_x で表わされる.

二元合金では, 前述の照射誘起偏析³⁶⁾やギブスの平衡偏析¹⁹⁾が生じ, 表面最外層の原子濃度は, 表面下の変化

図6 イオン照射下における放出元素の単結晶表面層内の原子束。(a)は表面における境界条件に対する連続模型、(b)は不連続模型。 J_s はスパッタ原子束、 J_d は照射誘起拡散による原子束、 J_r はスパッタリングによる表面の後退により生じる原子束、 J_{seg} は式面第2層から第1層への偏析による原子束である。

層における濃度より高い。このような場合、式(14)の連続模型に基づく境界条件は適用できない。ギブス偏析を考慮した場合、図6-bの様に不連続な原子面を考えなければならぬ。McLeanの取り扱いに従い¹⁹⁾、拡散定数におけるジャンプ頻度 $\nu_A(1,2)$ 、 $\nu_A(2,1)$ を導入すると、表面第2層から第1層への正味の原子束は

$$J_{seg} = N[C_A(2)\nu_A(2,1) - C_A(1)\nu_A(1,2)] \quad (16)$$

で記述される³⁷⁾。この式で熱平衡における分配係数 K_A を用いると、表面第1層の組成は $C_A(1) = C_A(2) \cdot \nu_A(2,1) / \nu_A(1,2) = C_A(2)K_A$ で表わされる。このような偏析を含む境界条件は後述のNi-Au合金の実験データの解析において取り扱われているが^{8,9)}、式(12)の厳密な解を、すなわち表面近傍の組成分布を求めるには式(12)を差分法などを用いて数値解析しなければならない。

次にイオン照射した二元合金の表面層における組成元素の深さ分布の実験結果について述べる。組成元素の深さ方向の分布はCu-Niを^{1,5,37-41)}はじめとして、Cu-Au¹⁴⁾、Ag-Au、Au-Pd³⁷⁾などの種々の合金系^{31,36)}について調べられている。これらの実験では種々の温度でイオン照射した試料を照射温度より充分低い温度でイオンスパッタにより剝離しつつ、AES法を用いて、あるいは最近のデータではISS法を用いて測定されている。

図7 2 keV Ne⁺ イオンを種々の温度で照射したAu-80%Pd合金の変化層におけるAuの深さ分布。A, B, CおよびDの曲線は200°C, 300°C, 400°Cおよび500°Cの照射温度に対するものである³⁷⁾。

Swartzfager³⁷⁾らがAu-80%Pd合金についてISS法を用いて種々の温度において、系統的に調べた結果を図7に示す。この図からAuの濃度は表面最外層で最も高く、表面下で急速に減少し、その後深さの増加と共に増加し、内部組成に達していることがわかる。この最外層におけるAu濃度の富化は表面偏析によるものである。又温度の上昇と共に金の欠乏層(変化層)の幅が増加している結果は、照射誘起拡散係数が温度と共に増加するためであると考えられ、しかしながら500°Cにおける曲線のように変化層が入射イオンの飛程よりも数倍大きい結果は、後述の粒界拡散が寄与している可能性もある。

希薄合金試料の例として、Rehn³⁸⁾によるNi-1%Si合金の実験結果を図8に示す。この図から3.5 MeV Ni⁺を照射した試料表面層では、Si濃度が10倍以上に濃縮されていることがわかる。又実際に表面層にはNi₃Si相が析出していることが確認されている。このような厚い層の偏析はスパッタ係数が偏析係数より小さい場合に観測されるが、前述のNiよりも寸法が小さいSiが空格子と結合し、複合体として表面へ移動することにより生じる照射誘起偏析であると説明されている。

上述の表面近傍の組成の深さ分布は、偏析効果のため式(14)からの予想と異っているが、深い層における分布を用いて変化層の厚さを求め、 $\delta = D/\nu_x$ を用いて照射誘起拡散係数が評価されている。Cu-Niについて、Swartzfager³⁷⁾および清水³⁹⁻⁴¹⁾が求めた実験結果を図9に示す。図9の実験結果は、図5と比較すると、定性的には理論的予想とよく一致している。しかしながら、定量的には2つの実験結果の絶対値が異っていることがわかる。照射誘起拡散係数は式(14)からもわかるよう

図8 3.5 MeV Ni^+ を種々の温度で照射した Ni-1%Si の変化層における Si の深さ分布. a) には385°Cにて 5.0 dpa, 480°C にて 3.6 dpa, 530°C にて 4.0 dpa, b) には560°Cにて 8.5 dpa, 600°C にて 3.9 dpa, 660°C にて 4.4 dpa 照射した結果が示されている³⁶⁾.

照射イオンの電流密度や入射エネルギー、更には合金組成にも依存する。これらの実験結果を詳細に比較するには、系統的な実験データが必要であると考えられる。

これまでの実験における合金試料は大抵の場合、多結晶体であるが、実験データの解析では単結晶として扱われてきた。しかしながら、通常スパッタリングの実験が行なわれている温度領域では、粒界拡散の寄与は無視できないと考えられる。また実用材料、特にセラミックスなどの焼結材では粒界に存在する不純物元素（バインダー）がその機械的強度に重要な役割を果している。このような材料がイオン照射を受けると、既に述べた如く生成欠陥の移動に伴い、不純物が粒界に偏析したり、逆に粒界から粒内に溶解する可能性があり、結晶粒界における原子の挙動は、実用材料のイオン照射に重要である。照射下での粒界における原子拡散等の効果を調べるためには、結晶粒径を小さくすることにより粒界の占める相対

的な割合を大きく、且つ試料の厚さを適当に制限することが必要である。

Ni-5%Au 自己保持多結晶薄膜合金（粒径 500 Å, 膜厚 2000 Å）中の Au の濃度変化を 2 MeV He^+ の RBS 法を用いて、森田らが調べた実験結果⁸⁾ を図10に示す。図11には500°Cにおける $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の 5 keV Ar^+ 照射時間依存の結果、すなわちイオン照射前、1 分間、5 分間および10分間の照射後の Au の分布が示されている。この図から1分間の Ar^+ 照射により試料の表・裏面に熱偏析していた Au が消失し、試料内の Au の分布は平坦になっていくのがわかる。その後の照射に対して Au 濃度は平坦さを保ちつつ、その平均濃度が徐々に減少することがわかる。又この図は Au の平均濃度が照射の初期に急激に減少し、その後ゆっくり減少することを示している。更に425°Cおよび580°Cにおいても同様の結果が観測された。この様に入射した Ar^+ の飛程（ $\sim 60 \text{ Å}$ ）より

図9 Cu-Ni合金中の照射誘起拡散係数の温度依存。(○)は2 keV Ne⁺イオンを照射したCu-50%Niにおける結果³⁷⁾であり、(●)は3 keV Ar⁺を照射したCu-40%Niにおける結果³⁹⁻⁴¹⁾である。

はるかに大きい試料全体にわたるAu濃度の一様な減少は、通常の体拡散や前述の照射誘起拡散だけでは説明できない。試料が多結晶であるためと考え、粒界拡散と体拡散を組み込んだ次の3つの過程を含む2段階偏析模型により説明される。それらは(i)表面へ偏析する成分(Au)が選択的にスパッタされ、結晶粒界から表面への偏析が誘起されること、(ii)表面への偏析が粒界に存在する成分を粒界拡散により表面へ運ぶこと、(iii)結晶粒界における成分元素の減少が結晶粒内から表面への偏析および粒内拡散(体拡散)を誘起することの3つの過程である。又この2段階偏析模型を用いた模擬計算の結果⁷⁾は粒径の大きい試料でも、粒界拡散の寄与が大きいことを示している。更に(i)(ii)の過程は、特に結晶粒界では選択的にスパッタされる成分が大きく欠乏することを示し、模擬計算においても認められた。この結果は清水ら⁶⁾がX線マイクロアナリシス(XMA)法を用いて長時間照射したCu-Ni試料について得た表面分析結果、すなわち結晶粒界では偏析しやすいCuが欠乏しているという結果とも対応している。2段階偏析模型で提案されているAuの結晶粒界から表面最外層への偏析現象は、実際にAES法およびRBS法を用いた森田らの実験で確認されている。

4. イオン衝撃と半導体デバイス

半導体デバイス作成の上で、イオン注入や微細加工などにイオンビームの利用は益々重要になってくる。これ

図10 5 keV Ar⁺を500°Cで照射したNi-5%Au多結晶薄膜合金中のAuの深さ分布の照射時間依存。Au_sは試料表面、Au_bは試料裏面を表す。(○)はイオン照射前、(△)、(□)、および(x)は1分間、5分間および10分間の照射後の分布を表す⁸⁾。

らの中でイオン誘起拡散・表面偏析が関連していると思われる現象を簡単に紹介しておく。

イオン注入層には、先に述べたように多数の欠陥が形成され、基盤のSi結晶の原子配列が大きく乱れているばかりでなく、不純物原子もSiとは完全に置換していない。このため加熱、電子ビーム、レーザービーム等による焼鈍を行い、損傷層の回復をはかる活性化処理を必要とする⁴²⁾。図11はSi中にCuをイオン注入した試料を1.0, 1.5 J/cm²のルビーレーザーでアニールを行ったことによるCuの分布変化を示す⁴³⁾。一般にはイオン注入層のレーザーアニールによる溶融後の固化が早いと考えられ、不純物の偏析は起らないと予想されていたが、図に示すように著しい銅の偏析が認められる。一方500, 750, 850°Cで30分間熱処理を行った試料では、表面から1000 Å領域にわたって不純物の再配列が熱拡散により起っている。デバイス設計の上で不純物分布の予測は重要で、表面偏析効果については今後検討を行ってゆく必要がある。

シリサイド形成と評価もデバイス作成の上で今後注意を払ってゆかねばならない⁴⁴⁾。図12はSi(100)基盤上に電子ビームで蒸着したNi薄膜(450 Å)に、室温で300 keVのXeイオンを打ち込み、シリサイドが形成される様子をラザフォードバックスキャタリング(RBS)で解析した結果である⁴⁵⁾。Xeイオンを 1×10^{15} , 4×10^{15} 個

図9 Cu-Ni合金中の照射誘起拡散係数の温度依存。(○)は2 keV Ne⁺イオンを照射したCu-50%Niにおける結果³⁷⁾であり、(●)は3 keV Ar⁺を照射したCu-40%Niにおける結果³⁹⁻⁴¹⁾である。

はるかに大きい試料全体にわたるAu濃度の一様な減少は、通常の体拡散や前述の照射誘起拡散だけでは説明できない。試料が多結晶であるためと考え、粒界拡散と体拡散を組み込んだ次の3つの過程を含む2段階偏析模型により説明される。それらは(i)表面へ偏析する成分(Au)が選択的にスパッタされ、結晶粒界から表面への偏析が誘起されること、(ii)表面への偏析が粒界に存在する成分を粒界拡散により表面へ運ぶこと、(iii)結晶粒界における成分元素の減少が結晶粒内から表面への偏析および粒内拡散(体拡散)を誘起することの3つの過程である。又この2段階偏析模型を用いた模擬計算の結果⁷⁾は粒径の大きい試料でも、粒界拡散の寄与が大きいことを示している。更に(i)(ii)の過程は、特に結晶粒界では選択的にスパッタされる成分が大きく欠乏することを示し、模擬計算においても認められた。この結果は清水ら⁶⁾がX線マイクロアナリシス(XMA)法を用いて長時間照射したCu-Ni試料について得た表面分析結果、すなわち結晶粒界では偏析しやすいCuが欠乏しているという結果とも対応している。2段階偏析模型で提案されているAuの結晶粒界から表面最外層への偏析現象は、実際にAES法およびRBS法を用いた森田らの実験で確認されている。

4. イオン衝撃と半導体デバイス

半導体デバイス作成の上で、イオン注入や微細加工などにイオンビームの利用は益々重要になってくる。これ

図10 5 keV Ar⁺を500°Cで照射したNi-5%Au多結晶薄膜合金中のAuの深さ分布の照射時間依存。Au_sは試料表面、Au_bは試料裏面を表す。(○)はイオン照射前、(△)、(□)、および(×)は1分間、5分間および10分間の照射後の分布を表す⁸⁾。

らの中でイオン誘起拡散・表面偏析が関連していると思われる現象を簡単に紹介しておく。

イオン注入層には、先に述べたように多数の欠陥が形成され、基盤のSi結晶の原子配列が大きく乱れているばかりでなく、不純物原子もSiとは完全に置換していない。このため加熱、電子ビーム、レーザービーム等による焼鈍を行い、損傷層の回復をはかる活性化処理を必要とする⁴²⁾。図11はSi中にCuをイオン注入した試料を1.0, 1.5 J/cm²のルビーレーザーでアニールを行ったことによるCuの分布変化を示す⁴³⁾。一般にはイオン注入層のレーザーアニールによる溶融後の固化が早いと考えられ、不純物の偏析は起らないと予想されていたが、図に示すように著しい銅の偏析が認められる。一方500, 750, 850°Cで30分間熱処理を行った試料では、表面から1000 Å領域にわたって不純物の再配列が熱拡散により起っている。デバイス設計の上で不純物分布の予測は重要で、表面偏析効果については今後検討を行ってゆく必要がある。

シリサイド形成と評価もデバイス作成の上で今後注意を払ってゆかねばならない⁴⁴⁾。図12はSi(100)基盤上に電子ビームで蒸着したNi薄膜(450 Å)に、室温で300 keVのXeイオンを打ち込み、シリサイドが形成される様子をラザフォードバックスキャタリング(RBS)で解析した結果である⁴⁵⁾。Xeイオンを 1×10^{15} , 4×10^{15} 個

図11 Siにイオン注入されたCuのレーザアニールによる分布の変化⁴³⁾

図12 Si上に蒸着したNi薄膜のXeイオンによるシリサイド化のRBSによる解析⁴⁵⁾

/cm²程度打ち込むと、Niピークが低エネルギー側にずれる一方、Siエッジが高エネルギー側にずれる。このことは、シリコンが薄膜内に移動しシリサイド層を形成していることを示し、X線解析によれば、Ni₂Siが形成されていることが確認された。シリサイドの形成速度は、同じ個数のイオンならイオンの質量が大きい程速度が大きい。また入射イオンは少なくともSi基盤に到達するだけのエネルギーが必要である。つまりシリサイドの形成には、単位体積中の衝突カスケードの密度が効いてい

図13 3 keVのArイオンを照射したCu-40%Ni合金表面組織の格子像による観察

て、イオン誘起拡散が重要であることがわかる。

5. 格子像による表面損傷層の観察

透過電子顕微鏡による格子欠陥の観察は長い歴史があり、イオン照射による材料の変質過程を議論する上で不可欠である。最近になって高分解能透過電子顕微鏡を用いた格子像の観察⁴⁶⁾から結晶格子の配列に関する直接の情報が得られるようになってきた。筆者の1人(清水)は、イオン照射を行った薄膜試料を200 keVの透過電子顕微鏡で図13に示した格子像を得た⁴⁷⁾。室温スパッタリングでは、非晶質に似た回折リングが得られるが、500℃では40~60 Å程度の微細結晶になっている。Arイオンが次々に入射してくるため、表面100 Å程度はアモルファス状になる一方で、焼鈍による損傷の回復が進みまず微細な結晶粒が形成されたものと考えられる。再結晶化の上で必要な原子の移動速度は不明であるが、照射時間が数分程度で認められる変化であることから、イオン誘起拡散が起っているものと推定される。また粒径が小さくなる程全面積に対する粒界の割合も高くなり、格子欠陥が消滅する場所としても粒界は寄与するので、銅の偏析は表面ばかりでなく粒界でも起ってくる点も考慮しなければならない。

損傷の回復の仕方は金属によって全く異なる。室温で同じ条件下でイオン衝撃を行った全試料の格子像観察を行うと、完全に単結晶のままの原子配列をしている。恐らく金の移動度が更に大きいこと、単一組成であるため

粒界偏析が起らず一様の組織に直ちに回復してしまうためと考えられる。このような表面層の金属組織の直接観察は、耐イオン性材料の開発には不可欠な手段になると考えられる。

6. おわりに

以上表面の熱力学と表面偏析、高温下でイオン照射された合金の組成変化に対する照射誘起拡散、粒界拡散の効果を述べた。特に照射誘起拡散の活性化エネルギーは通常の体拡散の $1/10$ 以下（数 kcal/mol）であるため、体拡散の影響が無視出来る $1/2T_m$ （融点；K）以下でも照射誘起拡散の方は相対的に活性になる。

入射イオンの飛程よりはるかに深いところまで照射誘起拡散が起り組成が変化することの理由は今のところ明らかではないが、活性化エネルギーの値から判断すると格子間原子の寄与が大きいものと考えられる。いずれにしろ、これらの効果による照射損傷は、例えば核融合炉の第1壁材料の問題として重要である。特にスパッタリングによってプラズマ中に放出される原子のZ番号の大きさが輻射損失に効くため、低Z番号の材料によるコーティングが行われている。これらの材料では粒界および界面における組成変化はその寿命を短くする恐れがある。一方、偏析効果に基づく材料の組成変化を積極的に利用することも可能である。粒界や表面から偏析し易い低Z原子がスパッタリングを受けると、他の成分元素のスパッタリング抑制にもつながる。特にコーティング膜では膜厚が寿命を決めるのに対し、母相からの供給の方式の方ははるかに長い寿命を持たせることも出来るであろう。

デバイスにおいても表面偏析やイオン誘起拡散が関与していると思われる現象がある。今後集積度が向上するにつれて線幅が狭くなりまた多層薄膜が利用されると、相互拡散の問題も重要になり、拡散に寄与する欠陥をいかに少なくするか、あるいはシリサイドをいかに低温で作成するか、それに適する材料が何であるかといったことの研究が重要になる筈である。

しかしながら、照射下における種々のデータ、例えば空格子点、格子間原子の形成および移動エネルギーなどの基本的なデータすら完備していない状態である。また合金や化合物になると一層データは少なくなる。高速増殖炉や核融合炉の開発が世界的に進められ、照射損傷の解決が新しい技術の成否の鍵を握るとさえ言われている現在、従来とは異った視点から照射損傷の研究が進められることが必要である。

〔文 献〕

- 1) P. S. Ho, J. E. Lewis, H. S. Wildman and J. K. Howard: *Surf. Sci.* **57** (1976) 393.
- 2) H. F. Winters and J. W. Coburn: *Appl. Phys. Letters* **28** (1976) 176.
- 3) P. S. Ho: *Surf. Sci.* **72** (1978) 253.
- 4) L. E. Rehn, D. Danyluk and H. Wiedersich: *Phys. Rev. Letters* **43** (1979) 1437.
- 5) T. Koshikawa, T. Ikuta and Ri-Sheng Li: "Proc. of 6th Symposium on Ion Source and Ion-Assisted Tech" (Tokyo 1982) p. 197.
- 6) H. Shimizu, N. Koyama and Y. Ishida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** L671 (1980).
- 7) 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.
- 8) K. Morita, H. Nakamura, M. Hayashibara and N. Itoh: *J. Nucl. Mater.* **103** & **104** (1981) 1374.
- 9) H. Nakamura, K. Morita and N. Itoh: *Nucl. Instr. & Method* **19** (1981) 119.
- 10) H. H. Andersen: "10th Yugoslavian Summer School and Symposium on Ionized Gases" (Dulrounik, 1980).
- 11) P. Sigmund: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 7261.
- 12) H. H. Anderson: *Appl. Phys.* **18** (1979) 131.
- 13) U. Littmark and W. O. Hofer: *Nucl. Instr. & Meth.* **168** (1980) 329.
- 14) B. Y. Tsaur, S. S. Lau and J. M. Mayer: *Appl. Phys. Letters* **36** (1979) 167.
- 15) R. S. Averback, L. J. Thompson Jr, J. Moyle and Schalit: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 1342.
- 16) G. A. Somorjai: "Chemistry in two Dimensions Surfaces" (Cornell University Press 1981) Chap. 3.
- 17) E. D. Hondros and M. P. Seah: *Int. Metals Rev.* **22** (1977) 262.
- 18) 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会誌 **19** (1980) 857.
- 19) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals* (Clarendon Press, Oxford 1957) 116.
- 20) H. P. Bonzel and H. B. Aaron: *Scr. Metall.* **5** (1971) 1057.
- 21) H. H. Farrell, H. S. Isaacs and M. Strongin: *Surf. Sci.* **38** (1973) 31.
- 22) J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely: *Surf. Sci.* **43** (1974) 493.
- 23) H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber and H. Viehhaus: *Surf. Sci.* **63** (1977) 377.
- 24) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics* (Univ. Press Cambridge 1956) 429.
- 25) J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely: *Surf. Sci.* **43** (1974) 493.
- 26) S. Berglund and G. A. Somorjai: *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 5537.
- 27) W. Faber, G. Betz and P. Braun: *Nuc. Instr.*

- Meth. **132** (1976) 351.
- 28) Yee S. Ng, T. T. Song and S. B. McLane, Jr.: Surf. Sci. **84** (1979) 31.
 - 29) Yee S. Ng, T. T. Song and S. B. MacLan, Jr.: Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 588.
 - 30) H. Shimizu, M. Ono, K. Nakayama and M. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **2** Part **1** (1974) 351.
 - 31) R. Sizmann: J. Nucl. Mater. **69** & **70** (1978) 386.
 - 32) A. D. Marwick: J. Nucl. Mater. **82** & **83** (1981) 827.
 - 33) G. Carter, R. Webb, R. Collins and D. A. Thompson: Rad. Effects **40** (1979) 119.
 - 34) 石野 栞: 照射損傷 (東京大学出版会 東京 1979).
 - 35) P. R. Okamoto and R. E. Rehn: J. Nucl. Mater. **83** (1979) 2.
 - 36) L. E. Rehn, P. R. Okamoto, D. I. Potter and H. Wiedersich: J. Nucl. Mater. **74** (1978) 242.
 - 37) D. G. Swartzfager, S. B. Ziemecki and M. J. Kelly: J. Vac. Sci. Technol **19** (1981) 185.
 - 38) N. Sacki and R. Shimizu: Surf. Sci. **71** (1978) 479.
 - 39) 清水 肇, 古山直行, 石田洋一: 日本金属学会誌 **45** (1981) 768.
 - 40) 清水 肇: 真空 **25** (1982) 111.
 - 41) H. Shimizu, M. Ono, N. Koyama and Y. Ishida: J. Appl. Phys. **53** (1982) 3044.
 - 42) 大村八通, 吉井新太郎, 滝川中宏, 重松 孝: 真空 **23** (1980) 359.
 - 43) P. Baeri, S. U. Campisano, G. Foti and E. Rimini: Phys. Rev. Letters **41** (1978) 1246.
 - 44) 大泊 巖, 須黒恭一: 真空 **22** (1979) 411.
 - 45) B. Y. Tsaur, Z. L. Liao and J. W. Mayer: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 168.
 - 46) 安達公一, 石原信一, 岡田正和, 小野明成, 田辺良美, 四本晴夫: 電子顕微鏡利用の基礎 (共立出版 東京 1975) p. 352.
 - 47) 石田洋一, 清水 肇 未発表.