Co-Cr 合金清浄表面の加熱による組成変化*

橋場 正男**・長谷川 洋**・福田 伸**
日野 友明**・山科 俊郎**

(昭和62年 1月16日 受理)

Compositional Changes of Clean Co-Cr Alloy Surface by Annealing

Masao HASHIBA**, Hiroshi HASEGAWA**, Shin FUKUDA**,
Tomoaki HINO** and Toshiro YAMASHINA**

(Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Sapporo)

(Received January 16, 1987)

1. はじめに

合金あるいは化合物の加熱による表面偏析やイオン衝撃による選択スパッタリングについては、これまでに種々の系について、多くの研究がなされている。Co-Cr 二元合金は、垂直磁化膜の材料として最近注目されている。

この合金の薄膜は種々複雑な要素が多く、例えば薄膜の柱状粒子の境界にCrが偏析していると観察されている^{1,2)}。しかし十分な研究が少なく、かつ定量的なデータはさらに少ない。

そこで本研究では、Co-Cr 板状合金を用いて、加熱による表面組成変化および加熱後の深さ方向の組成分布をオージェ電子分光法 (AES) により測定したので、予備的結果を以下に報告する。

2. 実 験

Co-Cr 合金 (高純度化学精製) はアルゴンアーク溶解により作製され、組成はCr 32.7 at.% で、純度は99.9%である。試料の前処理として、鏡面研磨およびエタノール中で超音波洗浄を行った。試料片 (10×10×1 mm²) を加熱用タンタル製試料ホルダーに取付けた。加熱は傍熱方式で行ない、試料の温度を、試料表面に点溶

接したアルメル・クロメル熱電対で測定した。使用したAES装置はバリアン社製で、系全体の到達圧力は 2×10^{-8} Paである。

試料の加熱温度は200~700°Cまでを100°C刻みとし、加熱時間は各温度で40分とした。測定温度は、加熱に伴う表面組成の測定においては加熱中とし、加熱後の深さ方向の組成分布の測定においてはほぼ室温とした。降温速度は、例えば600~400°C間が約7秒、400~200°C間が約27秒である。それ以降は室温になるまでには約60分を要した。深さ方向の組成分布測定にはアルゴンイオン衝撃 (3 KeV, $\sim 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を利用した。加熱当初、試料表面にはイオウと窒素の著しい偏析が見られたので、清浄表面を得るために、600°C加熱下で約60時間のアルゴンイオン衝撃が必要であった。

イオン衝撃により清浄化を行ったCoおよびCrのスペクトルより比感度係数を求め、表面組成の定量分析を行った。ここで使用したピークはCo (LMM, 774 eV) およびCr (LMM, 530 eV) であった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、真空中加熱による表面組成変化を示す。室温下でのイオン衝撃による清浄表面 (●印) を出発点とし、以後順次昇温して組成の変化を調べた。各点の濃度は、その温度で加熱開始後35~40分経過した後の値を示す。ここで表面の不純物の相対濃度は、おおむね酸素6%および炭素10~13%で、特に組成比に影響を与えると

* 昭和61年11月12日 第27回真空に関する連合講演会で講演 (12Bp-3)

** 北海道大学工学部原子工学科 (札幌市北区北13条西8丁目)

Fig. 1 Surface composition changes of Co-32.7 at.%Cr alloy determined by AES as a function of heating temperature after 3 keV argon ion bombardment at room temperature.

Fig. 2 The heat of surface segregation, Q of Cr was obtained from the Arrhenius plot.

考えられる酸素が比較的少ないことから、縦軸はCrとCoの組成比のみをプロットした。なお、系内に酸素ガスを導入して、故意に表面の酸素濃度を増加させた場合にはCr濃度が暫減傾向となることを確めているが、それによれば本測定下で見られる程度の酸素の存在量はCoとCrの濃度上にはほとんど影響がないことがわかった。Fig. 1より、200°CですでにCrの偏析が認められ、その傾向は温度が高くなるに従って顕著であることがわかる。ここで対象としているオージェ電子の平均自由行程は³⁾およそ1 nmと推定される。

一般に、二元合金の表面組成は熱力学的モデルより以下の式で与えられる⁴⁾。

$$X_s/(1-X_s) = X_b/(1-X_b) \exp(-\delta H_{\text{seg}}/kT)$$

ここで、 X_s および X_b は表面およびバルクにおける一方の原子の濃度であり、 δH_{seg} は表面偏析エネルギーである。Fig. 1に示した表面組成を用いてアレニウスプロットした結果をFig. 2に示す。測定温度範囲(473~873°K)で比較的良好な直線関係が得られ、これより求めた表面偏析エネルギーはおおよそ0.25 eVであった。

CoおよびCrの融点における表面張力、すなわち表面エネルギーはそれぞれ1800, 1590 ergs/cm²で⁵⁾、このエネルギー差は0.17 eVとなる。従ってここで求めた表面偏析エネルギーは、両者の表面エネルギーの差に近い値であることがわかる。

Fig. 3は室温でアルゴンイオン衝撃のエネルギーを変化させた場合の表面組成を測定した結果である。予め試料を300°Cで40分間の加熱を行った後、イオンエネルギー

Fig. 3 Dependence of Ar ion energy on surface composition.

を2 keVより開始した。ここでイオンビームの試料への入射角は30°、イオン電流密度は2~6 μA/cm²であった。これより、測定点に多少ばらつきはあるが、表面組成のイオンエネルギー依存性はほとんどないことがわかった。また、Crの相対表面濃度はおおよそ31.5%であり、バルク濃度(32.7%)に近い値を示している。これはCoとCrの原子番号が近いため、背面散乱因子に差が少なく、従ってAESの定量分析を行うにあたり、特に補正を行う必要がないものと考えられる。また両者のスパッタ率はAr⁺, 3 KeVに対し、Co 4.27およびCr 4.10で⁶⁾ほとんど差がないことから、AESで~1 nmの深さを観察している限りでは、スパッタエッチングが均

Fig. 4(a), (b) The compositional depth profiles of Cr in the Co-32.7 at.%Cr alloy after annealing.

一に行われていると考えられる。

Fig. 4(a)および(b)は各温度で40分間加熱した後、室温における深さ方向の組成分布を示す。これらのうち、特に200および300°Cの場合にはスパッタエッチング前(0 min)のCrの相対表面濃度は、Fig. 1に示される加熱中の濃度に比べてやや小さな値となっている。これは放冷中に表面で原子の移動が生じたものと考えられる。比較的低温にも抱らず原子が移動する要因として、粒界偏析の効果⁷⁾が関与している可能性があるが詳細はわからない。

他方400°C以上の深さプロファイルでは表面でCrの濃度が高く、やや内層でCr濃度がバルク組成よりも低いことがわかる。このCrの偏析層は、エッチング速度から推定すると、1~2原子層と考えられる。参考までに示した図中のエッチング速度(0.8 nm/min)は、Co蒸着膜に対する結果である。また、やや内層のCrの欠乏層の厚さはミキシングやノックオン効果などにより幅の拡がりが見込まれるので、見かけ(400°Cの場合で約8 nm)よりは薄くなると考えられるが、700°Cの場合には極めて厚くなることがわかる。

このように加熱のみによって表面に欠乏層が生成する原因は目下のところ必ずしも明らかではないが以下に述べるようないくつかの可能性が考えられる。Co-Cr合金の状態図自体、未だ不明の点が多いが、Hansen⁸⁾はCr 60%近傍に金属間化合物の生成する領域が存在することを指摘しており、Allibert⁹⁾はCr 40%付近でもそれが生成するとしている。また砂井¹⁰⁾も既報の状態図より、 Co_3Cr 、 Co_2Cr および Co_3Cr_2 の生成の可能性を検討している。Fig. 3に示すように、本測定条件下において、イオン衝撃のみでは表面組成がバルク組成にほぼ等しいので、深さ分析の際のスパッタエッチングは均一に行われているものと考えられる。特に200°Cおよび300°Cの放冷過程で見られた表面の原子の移動は、より高温になるほど少ない。またより高温になるほど、表面清浄化のためのイオン衝撃の効果は少なくなると考えられる。しかし加熱された試料の冷却は自然放冷によっているため、深さプロファイルは非平衡偏析過程を観察している可能性がある。Crの欠乏層生成の原因として、1つには定常状態に達していないことが考えられる。また加熱による金属間化合物の生成とそれに伴う“化学効果”に基づくAES相対感度の加成性の消滅等々が考えられるが今後、さらに詳細な検討を必要とする。

4. ま と め

Co-32.7 at.%Cr 二元合金の真空中加熱に伴う表面組成変化および加熱後の深さ方向組成分布を測定した結

果, 以下のことがわかった.

1) 昇温に伴ない, 表面にはCrが偏析し, 高温になるほど表面のCr濃度は高くなる.

2) Crの表面偏析エネルギーは0.25 eVであった. この値はCoおよびCrの表面エネルギー差より求めた値0.17 eVに近い.

3) Crの表面偏析層の厚さはおおよそ1~2原子層と推定される. また表面下にはCrの欠乏層が見られ, その厚さは高温になるほど増加する.

本研究の遂行にあたり, Co-Cr合金試料の提供を頂いた(株)帝人中央研究所, 杉山征人博士に謝意を表する.

〔文 献〕

- 1) 杉田龍二: 電子通信学会論文誌, **C66** (1983) 55.
- 2) J. W. Smits, S. B. Luitjens and F. J. A. den Broder: J. Appl. Phys. **55** (1984) 2260.

- 3) P. W. Palmberg: Anal. Chem. **45** (1973) 549A.
- 4) P. Wynblatt and R. C. Ku: in "Interfacial Segregation" Eds. W. C. Johnson et al. (American Society for Metals, Metals Park, 1979).
- 5) L. E. Murr: "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys" (Addison-Wesley Publishing Company, 1975).
- 6) For example, N. Matsunami et al.: *Energy Dependence of Sputtering Yields of Monatomic Solids* (Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1980).
- 7) H. Shimizu, M. Ono, N. Koyama and Y. Ishida: J. Appl. Phys. **53** (1982) 3044.
- 8) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of binary Alloys" (McGraw-Hill, New York, 1958), P. 466.
- 9) C. Allibert, C. Bernard, N. Valignat and M. Dombre: J. Less Common Met. **59** (1978) 211.
- 10) 砂井正之, 西川鈴二: 電子通信学会技術研究報告, **MR86-14** (1986) 25.