鉄鋼材料の表面分析とスパッタリング

角 山 浩 三* 大 橋 善 治*

1. は じ め に

近年鉄鋼材料の表面処理技術の発達著しく、各種の製品が開発されているが、その製造技術の確立、品質の向上には、2次イオン質量分析法(SIMS)、オージェ電子分光分析法(AES)、光電子分光分析法(XPS)などの表面分析手法が重要な役割を果たしている。これらの分析手法はまた酸化、腐食、摩耗、破壊等の研究にも用いられ、多くの有益な知見をもたらしており、いまや鉄鋼材料の研究には不可欠の手法となっている。ところでこれらの分析手法は、いずれも何らかの形でイオン照射による試料表面のスパッタリングを利用している。一般に固体表面に数十eV～数十keV[†]の運動エネルギーをもったイオンを照射すると、試料原子は入射イオンの運動エネルギーの一部を獲得するが、受け取ったエネルギーが一定の値以上であると、格子点からはじき出される。はじき出された原子は近傍の原子とさらに衝突を重ね、ついにはいくつかの衝突リングができ上る。このような衝突の結果、試料表面の原子が周囲の原子との結合エネルギー以上の運動エネルギーを獲得すると、その原子は試料から放出される。このような現象をスパッタリングという。放出された粒子の大部分は中性原子であるが、一部はイオン(2次イオン)として存在する。また同時に光や電子が放出されることもある。これらの2次粒子は表面の組成、化学的狀態を反映しているので、適当な方法により検出することによって表面分析を行うことができる。一方スパッタリングによって試料表面はたえず破壊されることになるが、これを積極的に利用することによって、表面層のはく離(イオンエッチング)を行うことができる。

このようにスパッタリングには分析のための2次粒子放出とイオンエッチングという2つの作用があるが、こ

こではそれが実際の分析にどのように応用され、またどのような問題を生じているかを述べる。分析手法としては、スパッタリングの2つの作用を同時に利用しているSIMSとグロー放電分光分析法(GDS)を採り上げる。後者は簡易迅速表面分析手法として最近注目されているものである。またAESやXPSにおける深さ方向の分析に利用されているイオンエッチングについても簡単に触れてみたい。

スパッタリングは表面分析のほかに、コーティング膜や半導体材料の製造、核融合炉炉壁の損傷など幅広い関連分野をもっており、研究報告も多い。その機構の詳細については最近優れた解説⁽¹⁾が発表されたので、参照していただきたい。なお表面分析に用いられる装置に関しては、すでに本誌にいくつかの解説^{(2)~(4)}があるので、ここでは説明を最少限にとどめてある。

2. 2次イオン質量分析法(SIMS)

この分析手法はスパッタリングによって放出される粒子のなかの2次イオンを電場勾配をかけて取り出し、質量分析計により質量・電荷比に従って分離し、元素分析を行うもので、表面分析手法の中で最も感度が高く、H、B等の軽元素の分析も可能である。現在一般に使用されている装置には、図1に示すような2つの型式がある。第1の型式はCastaing-Slodzian⁽⁵⁾によって開発されたもので、試料表面上の元素の2次元分布を測定することを主な目的としている。イオン源Pで生じた1次イオンは電場により数keV～12keVに加速される。試料表面Aにおけるビーム径は200～300 μ mである。スパッタリングによって放出された2次イオンは質量分析器SFで分離されるとともに、2次イオン光学系SOによりイメージコンバーター上に2次イオン像Bとして結像される。イメージコンバーターの後方には検出器Dが置かれており、これによって試料上の特定領域の質量スペクトルSPを測定することができる。

第2の型式はLiebl⁽⁶⁾、田村ら⁽⁷⁾によって開発された

[†] 1eV $\approx$ 1.60219 $\times$ 10⁻¹⁹J

* 川崎製鉄株式会社技術研究所物理研究室主任研究員
Surface Analysis of Steels and Sputtering; Kouzou Tsunoyama, Yoshiharu Ohashi (Research Lab., Kawasaki Steel Corp., Chiba)
1982年1月6日受理

図1 2次イオン質量分析装置。
(a) Castaing-Slodzian⁽⁵⁾の方式
(b) Liebl⁽⁶⁾、田村ら⁽⁷⁾の方式

もので、照射イオンを直径数 μm に細束化して試料表面を走査させること（これをラスタースタリーと言う）により2次イオン像を得るとともに試料の局所分析を行おうとするものである。イオン源Pからの1次イオンは数 $\text{eV} \sim 20 \text{ keV}$ に加速され、マスフィルターPFで異種イオンが分離される。純化されたイオンは光学系POによって試料上に集束される。試料上のビーム径は $2 \mu\text{m} \sim \text{数百} \mu\text{m}$ である。スパッタリングによって放出された2次イオンは、質量分析器SFを経て検出器Dに導かれる。ここで細束化された照射イオンビームをCRTに同期してラスタースタリーすると、2次イオン像BがCRT上に表示されるようになる。1次イオンビームを細束化していることを強調して、この型式による装置をIMMA (Ion Microprobe Mass Analyzer) ないしIMA (Ion Microprobe Analyzer) と呼ぶこともある。

このほか最近では、1次イオンの加速電圧を数百 $\text{V} \sim \text{数} \text{ kV}$ に下げ、ビーム径を数 $\text{mm} \sim 10 \text{ mm}$ に拡げて比較的穏やかにスパッタリングを行うstatic SIMSという手法も開発されている。金属表面へのガス吸着、蒸着膜形成等の研究に利用されているが、鉄鋼材料については応用例が限られているので、ここでは取り上げないことにする。

実際にSIMSを用いて分析を行うにあたっては、1次イオン種を選定し、その加速電圧、ビーム強度、ビーム径などの分析条件を設定することがまず必要となる。1次イオンとしては分析目的元素と重複しないイオン種が便利であるが、その種類によって試料のスパッタされ方が大きく変わってくる。写真1は帯域精製した純鉄を Al_2O_3 微粉末でバフ研磨し、加速電圧 20 kV の Ar^+ イオンを $6.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ 、 O_2^+ イオンを $8.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ 照射した時の走査型電子顕微鏡像および干渉顕微鏡像⁽⁸⁾である。照射イオンは ϕ 約 $30 \mu\text{m}$ に細束化し、 $150 \mu\text{m} \times 120$

写真1 純鉄を Ar^+ (a)、 O_2^+ (b) によりスパッタした時の走査電子顕微鏡像および干渉顕微鏡像⁽⁸⁾。

μm の領域をラスタースタリーしている。この照射方式は試料をできるだけ均一にイオンエッチするために良く用いられる手法である。 Ar^+ イオン照射領域の表面は凹凸がはげしく、中央部を通過している結晶粒界が優先的にイオンエッチされている。干渉顕微鏡像によれば、スパッタされた深さが結晶粒によって異なっている。このことは1個のイオンによってたたき出される試料原子の数（スパッタリング効率）が結晶方位に依存していることを意味している。これに対し O_2^+ イオンでスパッタされた領域の表面は研磨面とほぼ同様に平滑であり、またスパッタリング効率は結晶粒によってほとんど変化しない。

イオン照射量を $1 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ に増加すると、 Ar^+ イオンでスパッタした領域には円錐状の突起物が形成されるようになる。一方 O_2^+ イオン照射領域の表面は写真1の観察結果とほとんど変わらない。なお1次イオンとして N_2^+ イオンを用いると照射領域の全面に小孔が発生する。この時スパッタリング効率の結晶方位依存性も認められている。

このように1次イオンとして O_2^+ イオンを用いることによって純鉄を均一にスパッタすることができるが、これは O_2^+ イオン照射領域に酸素が多量に注入された

層が形成され、試料表面を見掛け上均一なものとなるためと考えられている。金属表面が酸化されている場合には Ar^+ イオンや N_2^+ イオンで照射しても平滑にイオンエッチできることも、この考え方を支持しているように思われる。ただ O_2^+ イオン照射によってすべての金属を平滑にイオンエッチできる訳ではなく、また鉄合金においてもステンレス鋼のような高合金鋼になると、結晶方位によってエッチパターンが変化したり、結晶粒界が優先的にスパッタされるようになる。これらの金属については O_2^+ イオン照射中に試料室にさらに酸素ガスを導入し、酸素富化層の形成を助けるなどの工夫が必要となる。

一方このようなスパッタリングによって試料外に放出される粒子のうち、2次イオン、とくに正の2次イオンが存在している確率も酸素によって大きな影響を受ける。低合金鋼に Ar^+ , O_2^+ , N_2^+ イオンを照射した時の2次イオンマススペクトルを比較した結果⁽⁹⁾によると、

(1) 鉄のスパッタリング効率は Ar^+ , N_2^+ , O_2^+ イオンの順に小さくなるのに対し、 Fe^+ 2次イオンの強度 N_{Fe^+} は逆に Ar^+ , N_2^+ , O_2^+ イオンの順に大きくなる。

(2) Ar^+ , N_2^+ イオンを照射した場合には、加速電圧、ビーム強度、ビーム径等の分析条件によって合金元素 X の Fe に対する2次イオン強度比 $N_{\text{X}^+}/N_{\text{Fe}^+}$ が大きく変化するのに対し、 O_2^+ イオンを照射した場合には $N_{\text{X}^+}/N_{\text{Fe}^+}$ が分析条件によらない安定した値となる。

このほか表面層が酸化されている場合には、 Ar^+ , N_2^+ イオン照射によっても2次イオン生成確率が高くなることが知られている。また Ar^+ イオン照射時に試料室に酸素ガスを導入すると、分析条件による $N_{\text{X}^+}/N_{\text{Fe}^+}$ の値の変動が抑制されることも指摘されている⁽¹⁰⁾。

以上のような酸素の効果は他の金属でも認められており、1次イオン種としては O_2^+ イオンが最も適していることになる。ただこのように化学的に活性なイオン種を用いた時の2次イオン生成過程はまだ十分に解明されていない。現在までに提案されている2次イオン生成機構としては、酸素が電氣的に陰性であることに着目した仕事関数モデル⁽¹¹⁾と、試料表面原子が分子の形で運動エネルギーを獲得するという衝突複合体モデル⁽¹²⁾がある。前者はイオン照射によって正イオンが生成され、それが試料表面を離脱する時、電子と一定の割合で再結合し中性化されるという仮定に基づいており、正イオンとして残る確率は電子の遷移確率、すなわち仕事関数によって決められることになる。この考えは、イオン照射領域を局所熱平衡プラズマで近似するというモデルの基礎になったものであるが、酸素によって仕事関数が減少しているにもかかわらず正イオンの放出確率が増加する金属のあることが指摘されており⁽¹³⁾、また局所熱平衡の仮定と矛盾する実験結果⁽¹²⁾も報告されている。一方後

者は、表面原子に入射イオンの運動エネルギーが伝わるような衝突カスケードの末期では原子間の1対1のエネルギー伝達ではなく、表面原子やそこに注入されている酸素が分子状の形態でエネルギーを獲得するという現象が起こると仮定している。この衝突複合体は一定の確率で分離、イオン化すると考えることにより、単原子イオンのみならず分子イオンの生成も説明することができる。しかしこのモデルではいくつかの物理量が未知のまま残されており、現象を定性的に説明するだけにとどまっている。

O_2^+ イオンについてはスパッタリング効率、2次イオンマススペクトル等の基礎データが不足しており、各種の金属についてこれらの値を蓄積することが定量分析法を確立する上でまず必要と考えられる。

3. グロー放電分光分析 (GDS)

スパッタリング時に光が放出されることを先に述べたが、その強度は一般に低く、微量合金元素の分析に利用できる程のものではない。ここで述べる GDS は、スパッタリングによって放出された中性原子を希ガスイオンのプラズマ中で励起し、発光スペクトルを得るもので、本来はスパーク源にかわる定量分析用安定光源として開発されたものである。グロー放電とは $10^3 \sim 10^6$ Pa に減圧した気体中に1対の電極を置き、高電圧を印加した時に気体が励起発光する現象を一般に言うが、放電電流強度をさらに増加すると、気体がイオン化して陰極に衝突し、その表面をスパッタするようになる(これをとくに異常グロー放電という)。そこで分析試料を陰極に置けば、その表面原子がたたき出され、プラズマ中の電子と衝突して光を発するようになる。この光を分光することによって分析を行うのが GDS である。スパッタリングと励起発光が別の場所で行われるという点がこの手法の最大の特徴になっている。

現在広く利用されている装置は図2に示す中空陽極型であり、発明者にちなんでグリムランプと呼ばれている。図2にかぎれば陽極は内径が9mmで、陰極である試料との間の距離は0.2mmとなっている。試料以外の陰極部で放電が起こらないよう、ポンプIで排気し、両極の間隙部分の真空度を高く保つようにしている。陽極管内のガス圧は、ポンプIIとガス導入微調バルブにより400~700 Paに調整される。放電電圧は300~1000 V、放電電流は10~150 mAである。雰囲気ガスとしては超高純度の Ar ガスが通常用いられる。放電光は石英窓を介して分光器に導かれる。図2にはこのほか陽極管内上部に補助電極が組み込まれている。この電極は通常のグリムランプには含まれていないが、これを追加することにより、絶縁破壊をただちに試料面で行わないため、

図2 グロー放電分光分析装置⁽¹⁴⁾。 図3 グロー放電分光分析における Ar^+ イオンのエネルギー分布、 V_c は放電電圧⁽¹⁵⁾

放電初期に見られる放電電圧の変動、吸着ガスの解離によるプラズマの変化、などに起因するスペクトル強度の異常変動を抑制することができる⁽¹⁴⁾。すなわち補助電極を陽極管よりも高電位にして両者の間で放電を起こすと、陽極管内壁の吸着物は Ar^+ イオンの照射により取り除かれる。ついで補助電極の電源を切ると同時に試料に電位をかけると、陽極-試料間の本放電が滑らかに開始し、試料極表面層の分析をより正確に行うことができるようになる。

GDS においては試料に衝突してくる Ar^+ イオンのエネルギーは一定でなく、図3に示すような分布をもっている⁽¹⁵⁾。放電電圧 V_c に相当するエネルギーよりも低エネルギー側にゆくほど分布が大きくなるのは、 Ar^+ イオンが陰極に達する前に周囲の粒子と衝突してエネルギーを失うからである。これに対し、鉄を試料とすると、 Ar^+ イオンのエネルギーが 20~25 eV 以下ではほとんどスパッタリングが起こらず、このしきい値を越すとスパッタリング効率が急速に増加する。したがって試料から放出される原子の数は、エネルギーに対して相反する

依存性をもつこの両者の積のエネルギー積分に比例することになる。

一方試料に到達する Ar^+ イオンの数は陽極管内のガス圧と放電電流強度で与えられるので、これらを制御することによってスパッタ速度を自由に変えることができる。図4は種々の放電条件における鉄のスパッタ速度を求めた結果を示しており、 $5 \times 10^{-10} \sim 1.7 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ (30 nm/min~1 $\mu\text{m/min}$) の範囲の値が得られている。従来の GDS 分析では比較的速いスパッタ速度の得られる放電条件で試料表面層をイオンエッチし、バルクの分析を行うという手法が用いられてきたが、最近ではスパッタ速度をできるだけ下げ、試料表面層の深さ方向の分析に利用するという手法が関心を集めている。ただ放電の安定性、均一性およびスペクトル強度などから $1.7 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ (100 nm/min) が遅いスパッタリングの実用上の下限になっている。

図4 放電条件によるスパッタ速度の変化⁽¹⁴⁾。

スパッタされた鉄表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果によれば、結晶粒によってスパッタリング効率が異なっており、また時間とともに凹凸が激しくなる。1 μm 以上もスパッタした試料では、陽極内壁に隣接した場所が優先的にイオンエッチされている。このような不均一なイオンエッチングを改善するには、スパッタ速度を下げるとともに、放電管内の Ar 圧力を高くすれば良い⁽¹⁶⁾。しかし前述のようにスパッタ速度には下限があり、また Ar 圧力を高くしすぎると放電電圧がドリフトするようになる。

このような制約から GDS における深さ方向の分解能は、同じスパッタリングを利用している SIMS に比べて劣ることになる。しかしこの分析手法の長所は、 $\phi 9 \text{ mm}$

の領域の深さ方向の分析を迅速に行うことができる点にある。SIMS, AES, XPS などでは試料を超高真空中に置く必要があり、また 1 つの試料の測定に時間がかかる。多くの試料を手早く測定することが要求される製造ラインからの分析要求に容易に応じることのできるのは GDS だけである。応用例として冷延鋼板を Na_2SiF_6 中で電解脱脂後 923 K の 6% H_2 +94% N_2 ガス中で 36 ks 焼鈍した時の、合金元素の偏析状況を調査した結果を図 5 に示す。縦軸は深さ 30 nm までスパッタした時に得られた発光スペクトルの積分値であり、横軸は鋼板の幅方向を示しており、5 cm おきに 16 点の測定を行っている。電解液に硫酸イオンを添加することにより、C の偏析が抑制される一方 Si, Mn の表面濃度が増加することがわかる。この分析を SIMS により行くと約 5 日かかるが、GDS によれば約 1 時間で終了する。

図 5 冷延鋼板表面における C, Mn, Si の偏析状況。脱脂液に Na_2SiF_6 を添加した場合 (●), しない場合 (○) で、焼鈍時の合金元素の偏析が変化する⁽¹⁴⁾。

GDS は鋼板表面付着物の定量分析にも適用可能であり、今後さらに多くの分野で利用されてゆくものと期待される。

4. AES, XPS におけるイオンエッチング

AES は電子ビーム照射によって内殻電子を遊離した原子の緩和過程の 1 つとして放出されるオージェ電子を測定することにより元素分析を行うもので、表面分析手法の中で最も位置分解能が優れ、現在では最小 50 nm の領域の分析が可能である。また XPS は、X 線照射によって放出される光電子のエネルギーを測定し、その値

の変化 (化学シフト) から原子の結合状態を推定するものである。オージェ電子、光電子が試料から脱出できる深さは 2~5 nm であるので、試料の表面層を分析することになる。

試料は 10^{-7} ~ 10^{-8} Pa の超高真空中に置かれるが、その表面に付着物、汚れなどが存在しているため、分析に先立ってそれらを取り除く必要がある。また試料によっては深さ方向の分析を行わなければならない。このような要求に応えるために、これらの装置にはイオンエッチング機構が組み込まれている。多くの場合 Ar ガスを導入して放電によりイオン化し、0.5~5 kV の電圧で加速し、試料表面をスパッタしている。ビーム強度は 1~100 μA であり、ビーム径は数 mm と大きい。掃引プレートを用いてビームをラスタースする手法が用いられることもあるが、ビームの強度分布は SIMS 等に比べると不均一であり、装置ごとにスパッタ速度を確認しておく必要がある。またビームを斜めから照射する場合には、入射角によってスパッタ速度が変化すること、およびイオンビームのあたらない影の部分が生じる恐れのあることに注意しなければならない。

AES, XPS で用いられるスパッタリングは比較的穏かなものであり、SIMS や GDS に見られるような試料の凹凸が生じることは一般にはない。しかしながらイオン照射によって表面の化学的状態や組成が変化することがある。酸化皮膜をもつ鋼の表面を Ar^+ イオンでスパッタしながら XPS の測定を行うと、地鉄がまだ現われないうちに Fe などのピークが酸化状態からシフトし金属状態に近づくことが知られている。これは衝突カスケードによって表面層の原子配列が乱れたり、酸素が優先的にスパッタされたりすることによって、結合状態が変化するためと一般に考えられている。このような表面層の変質は金属でもおこり、その厚みは数 nm と推定されている。AES や XPS はちょうどこの変質層を分析することになるので、本来の組成と異なる分析値が得られることがある。その影響を補正する一般的な方法は開発されていないが、表面の組成が変化した場合には合金元素の検量線が直線からずれてくるので、標準試料を用いて大体の傾向をあらかじめ把握しておくことは可能である。

5. おわりに

スパッタリングによって放出される 2 次粒子を用いて鋼の表面分析を行う手法として SIMS, GDS を採り上げ、研究の現状を紹介した。SIMS は他の表面分析手法にない多くの長所をもっており、新しいイオン源の開発、ビームの細束化 ($\phi 1 \mu\text{m}$ 以下) など装置に関する研究が現在も盛んである。その反面分析に利用する 2 次イオンの生成過程に関しては、化学的に活性な酸素が関与するこ

ともあって、今だに十分な検討が加えられていない。SIMS の応用分野を拡大してゆくためにも、この基礎的な過程についてより一層の深い研究が必要であると考えらる。一方 GDS については、本格的な検討がようやく始まったところであり、装置、応用技術の両方にわたって研究課題が多い。しかし分析の基本となる表面原子の放出と励起発光は独立して研究することも可能であり、今後の発展が期待される。なお表面原子の離脱に関する情報は、SIMS にとっても有益なものとなろう。

スパッタリングにはまた試料表面をイオンエッチングするという作用があり、それを AES や XPS に利用した時の問題点を述べた。最大の課題はイオン照射によって試料表面が変質する点にあるが、その影響はイオン照射量の少ない範囲ではあまり顕著でないもので、汚れや吸着物を取り除く程度のスパッタリングを行った時のデータは、ほとんどそのまま使用することができる。一方変質層が一度形成され平衡状態に達した後を考えると、変質層から真空中に放出される原子は、マトリックスから変質層に供給される原子の数にちょうど対応するようになるので、2 次粒子を分析する SIMS や GDS によってその後に得られるデータは、真の組成を反映していることになる。したがって AES ないし XPS と、SIMS ないし GDS を組み合わせることによって、表面の正確な元素分布を推定することができると考えられる。最近開発の進められている各種の複合装置が、この考えを検討するための 1 つの有力な手段となろう。

文 献

- (1) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊藤憲昭: 応用物理, **50** (1981), 470.
- (2) 田村一二三: 日本金属学会会報, **11** (1972), 813.
- (3) 金野英隆, 永山政一: 日本金属学会会報, **20** (1981), 586.
- (4) 瀬尾真浩: 日本金属学会会報, **20** (1981), 590.
- (5) R. Castaing and G. Slodzian: J. Microscopie, **1** (1962), 395.
- (6) H. J. Liebl: J. Appl. Phys., **38** (1967), 5277.
- (7) H. Tamura, T. Kondo, H. Doi, I. Omuro and S. Taya: Proc. Int. Conf. on Mass Spectr., (1970), 205.
- (8) K. Tsunoyama, Y. Ohashi, T. Suzuki and K. Tsuruoka: Japan. J. Appl. Phys., **13** (1974), 1683.
- (9) 鈴木敏子, 角山浩三, 大橋善治: 学振第 141 委員会第 8 回委員会資料, (1976).
- (10) 草尾健司, 吉岡芳明, 小西文弥: National Tech. Rep., **23** (1977), 14.
- (11) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne: Anal. Chem., **45** (1973), 1421.
- (12) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子: 質量分析, **25** (1978), 297.
- (13) G. Blaise and G. Slodzian: Surf. Sci., **40** (1973), 708.
- (14) Y. Ohashi, Y. Yamamoto, K. Tsunoyama and H. Kishidaka: Surf. and Interf. Anal., **1** (1979), 53.
- (15) W. D. Davis and T. A. Vanderslice: Phys. Rev., **131** (1963), 219.
- (16) 大橋善治, 山本泰子: 鉄と鋼, **67** (1981), S1110.

掲 示 板

「金属強度学の応用と材料開発」シンポジウム開催案内

日時: 昭和 57 年 7 月 16 日 (金) 13 時～17 時

場所: 仙台市戦災復興記念館 5 階会議室

(仙台市大町 2-12-1 電話 0222-23-2010)

主催: 辛島先生退官記念事業会

(東北大学工学部金属材料工学科内)

1. 高温高压水素雰囲気で使用される Cr-Mo 鋼の問題点とその対策 神戸製鋼所 勝亦正昭
2. 転動寿命試験の動向 東洋ベアリング 対馬全之
3. 原子炉用金属材料の開発 金材技研 貝沼紀夫
4. アルミニウム電線材料における強度と耐熱性の改善と応用 住友電工 横田 稔
5. 銅荒引線の連続鋳造圧延方式と特徴 藤倉電線 高山輝之
6. ろう付法による自動車用アルミニウムラジエータの開発 三菱アルミニウム 当摩 建