

の立場から初めて研究⁹⁾, 他研究者による (100), (111) 表面での結果との関連を明らかにした. 即ち吸着初期における O 原子-Ni 表面間伸縮振動を測定しその吸着位置を同定. (2×1)-O 構造における 2 種の伸縮振動の存在とその変化とから (2×1) 構造は再配列構造であり O 原子は再配列面の長ブリッジ位置に存在するとの結論を得て, 従来の定説(非再配列面の短ブリッジに位置)を否定し新しい表面構造モデルを提唱ししだいに多くの支持を得つつある. また (3×1)-O, (9×4)-O 構造では NiO ドメインの振動のみが観測され酸化物の形成初期と考えられる. NiO 薄層の形成時には表面光学フォノンによる多重ロスピークが認められその振動数はバルク NiO の値から予期される理論値とよい一致を示している. 次に最も基本的ではあるが研究困難な H₂ の吸着状態を振動分光の立場から研究した. 即ち室温および 100 K における Ni(110) 表面上の H₂ 吸着状態を調べ, Ni-H 原子伸縮振動数種を確認して 100K においても解離吸着状態にあることを実証した¹⁰⁾. また 100K での (2×1)-H 構造, (1×2)-H 構造および室温の (1×2)-H 構造に対応する振動スペクトルの解析から, 各吸着構造における H 原子の吸着位置を同定した新しい表面構造モデルを提出した. H 原子の吸着位置 (サイト) としては, Ni(110) 表面上にある傾斜した微小 (111) 面 (embryonic(111) 面) の 3 配位のすきまのサイト, <110> 原子列の短ブリッジサイト, 2 回対称のすきまのサイトなどが有力候補であるが, まだ確実なことをいえる段階ではない.

文 献

- 1) K. AKIMOTO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **88** (1979), p. 109
- 2) Y. SAKISAKA, M. MIYAMURA, J. TAMAKI, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **93** (1980), p. 327
- 3) H. KATO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Phys. Rev.*, **B22** (1980), p. 1709
- 4) Y. SAKISAKA, H. KATO, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Solid State Commun.*, **36**(1980), p. 353
- 5) H. KATO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **107** (1981), p. 20
- 6) H. KATO, Y. SAKISAKA, T. MIYANO, K. KAMEI, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **114** (1982), p. 96
- 7) Y. SAKISAKA, H. KATO and M. ONCHI: *Surface Science*, **120** (1982), p. 150
- 8) M. NISHIJIMA, S. MASUDA, Y. SAKISAKA, and M. ONCHI: *Surface Science*, **107** (1981), p. 31
- 9) S. MASUDA, M. NISHIJIMA: Y. SAKISAKA, and M. ONCHI: *Phys. Rev.*, **B25** (1982), p. 863
- 10) M. NISHIJIMA, S. MASUDA, H. KOBAYASHI, and M. ONCHI: *Rev. Sci. Inst.*, **53** (1982), p. 790; *J. Electron Spectroscopy and Relat. Phenom.* 印刷中

4. 鋼材表面層の組織と結合状態の解析

東京大学生産技術研究所 石田 洋一

4.1 はじめに

最近の高真空型表面分析装置の発展は多彩で, 質的にも, これまで得られなかつた局所的かつ構造や結合状態と直接つながつた情報を提供するようになってきている. 解析手法上のいつそうの開発が, この発展の著しい分野を支える第一のカギとなつている. ここでは表面解析法として期待される手法のうちでこれまであまり普及していないものを選んで, 表面解析のさまざまな局面にこれらがどのように応用できるか評価してみる. 表面 1 原子層というよりはその内側にある数~数十原子層の領域に注目する. 表面物性を支配する要素として従来この領域が軽視されてきたように思われるからである. このような表面層を解析するための前提として重要な試料調成の技術にも言及することにする.

4.2 高分解能電子顕微鏡

電子顕微鏡における最近の最大のトピックスは電子部品の安定度向上を背景とした解像力の原子配列直視レベルへの到達であろう.

材料表面層という数 nm の領域の構造を観察するためにはこのレベルの解像力が必要で, 高分解能電子顕微鏡はこの領域の組織学に重要な役割りを果たすと期待される. 表面層という外的感乱にさらされた領域は母相とくらべてかなり異なつた組織になりうる. たとえば Photo. 4.1, (a), (b) は Cu-Ni 合金の例であるが, 室温照射では表面層数 nm の領域はアモルファス層になつているのに対し, 873K で照射すると数 nm の微細晶組織となつてしまつている. このように照射条件によつて全く異なつた, 母相と著しくちがつた組織が表面層には生成する. このような領域は数 nm の厚さしかないからこれまでの透過電顕観察では見逃されてきたものである.

電顕格子像は本質的には干涉像で, 電子レンズのもつ収差を利用したものだから, その解釈には計算像とのつきあわせが不可欠だが, この計算のためにも, また像の重畳を減らすためにも試料厚を数 nm とすることが必要である. 鋼材表面層として注目されるのもこの程度と思われるので, 片面から研磨し薄膜として透過観察すればよい. すでに通常の炭素鋼試料を薄膜として格子像観察する実験が各所で成功している¹²⁾. 表面層を断面としてみるのは, これとくらべてむづかしいが, 何枚も重ねて周囲を固定してから輪切りにしてイオン研磨し格子像観察する実験が半導体界面の観察で行われており応用できる³⁾. これでミクロン程度の表面層組織から原子配列尺度のそれまで, 電子顕微鏡により組織観察する技術が完成したと言うことができよう.

表面自体の電子顕微鏡観察, たとえば原子尺度のステ

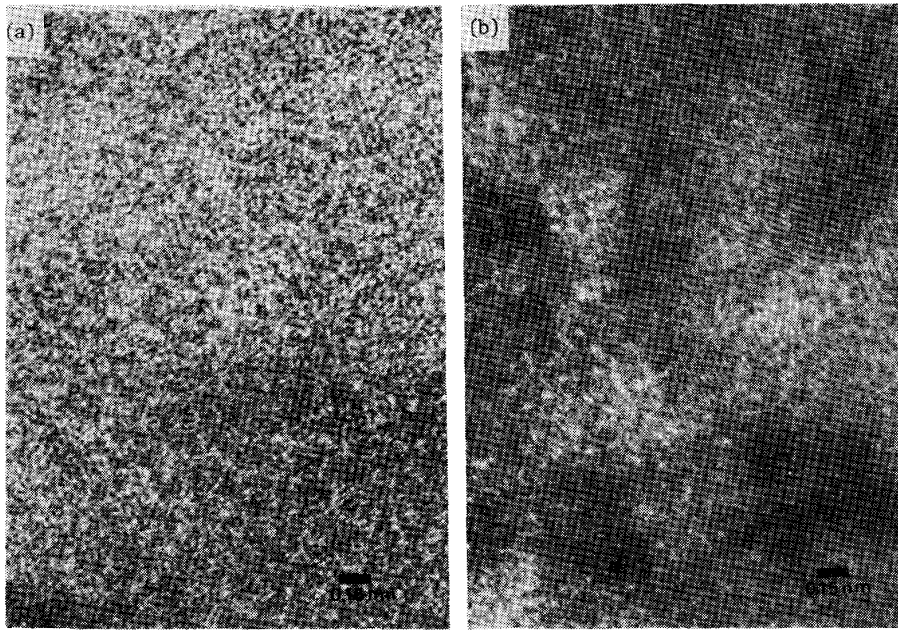


Photo. 4.1 Surface layer structure of a Cu-Ni alloy irradiation-damaged by low energy Ar⁺ at (a) room and (b) 873 K.

ップの観察は最近反射型電子顕微鏡⁴⁾や禁制反射暗視野像法⁵⁾で行われている。解像度は原子尺度でないがステップの高さが原子尺度で間隔が十分はなれていることが観察の条件である。電顕観察にはこのような試料条件があるので鉄鋼表面の観察に応用するにあたっては電顕技術者との事前の打ち合わせが大切であろう。

4.3 分析電子顕微鏡

特性X線を半導体検出器で測定する非分散タイプの分析では試料に入射した電子線のタマネギ状分散が原因となつて局所性はどうしても原子尺度にはなれない。深さ方向への分析の局所性はオージェ電子のように脱出深さがnmレベルであることを利用して達成されているわけであるが、面内方向の局所性に欠けている。エネルギー損失型分析は透過電子線を直接分析するので窮極的には原子尺度の分析も可能な局所分析法として鋼材表面層組成分析への応用が期待される。最近開発されつつあるΩフィルターは低倍率ながら特定元素の電顕像を撮像することを可能にしており⁶⁾、バックグランドノイズの除去の技術が確立されれば局所分析の壁を破る手法として実用できよう。この場合もエネルギー損失の割合が最適となる試料厚さが数十nmなため、試料を裏側から研磨して非常にうすい薄膜として分析する必要がある。薄膜試料作成技術は透過電子顕微鏡による表面層解析にとつて今後改良発展させなければならない重要な技術である。

4.4 電顕オートラジオグラフィ

微量分析は局所分析法一般にいい弱点である。放射性同位元素は微量分析の切り札と言えようが局所性をあ

げるために電顕観察が望ましい。とくに組織との対応をみるとき、薄膜透過方式が有用である。このためにはしかし、200 keV級の電子顕微鏡を放射線管理区域内に設置しなくてはならない。筆者の研究室ではこれにより鉄鋼の粒界に対する水素(トリチウム)のトラップを調べている⁷⁾が鋼材表面層への特定の微量不純物元素の偏析の検出にも応用できる。

4.5 メスバウアー効果

メスバウアー効果の金属組織解析への応用はあまり盛んではないが個々の鉄原子の周囲との結合状態に関する種々の情報がスペクトルの位置、幅、分布(分裂)およびこれらのパラメータの測定温度による変化から評価することができる⁸⁾⁹⁾。表面層だけ⁵⁷Feとなるように試料を調製して実験することもできるから深さ方向の局所性としても十分なものをもっている。表面第一原子層に磁場があるか否か調べる実験にも使われた。放射性同位元素の実験だから微量分析にも途がある。ただし、この場合、使用できる原子核種が限られているから実験計画の際に十分検討する必要がある。メスバウアー効果実験法にはメスバウアー γ 線を直接測定してその共鳴吸収を調べる方式と、メスバウアー γ 線のかわりに放出される内部転換電子やオージェ電子を測定する方式がある。この場合、電子は脱出深さが数百nmなのでこれを用いて鋼材表面層の状態分析をすることができる。メスバウアー効果研究の側でも表面解析はトピックスとなつていて、この春の「理工学における同位元素研究発表会」ではこれをテーマとした特別講演会が催された¹⁰⁾。測定されるのが電子なので、脱出深さに応じたエネルギー損

失が深さ方向の分析に使える。従来放出電子の測定にはガスフロー型比例計数管が用いられ、これでは深さ分析をするだけの精度がないが、最近はおージェ分析に用いられた円管鏡型スペクトロメーターがこれに採用され、深さ分析がはじめられている¹¹⁾。鋼材表面に生成した反応層を調べるだけならこれは不要であるが、表面層内の組成変化にともなう結合状態の連続・不連続な変化を検出するにはエネルギー損失の測定が有用である。

文 献

- 1) M. H. LORETTO: Proc. 10th Int. Congress Electron Microscopy, Hamburg, 2 (1982), p. 1
- 2) Y. ISHIDA, H. ICHINOSE, and M. MORI: Proc. 10th Int. Congress Electron Microscopy, Hamburg, 2 (1982) p. 245
- 3) H. FÖLL 著, 大泊巖訳: 応用物理, 51 (1982)2, p. 221
- 4) K. TAKAYANAGI and K. YAGI: Trans. JIM, 24 (1982) 4 (掲載予定)
- 5) D. CHERNS: Phil Mag., 30 (1974), p. 549
- 6) B. JOFFREY, Y. KIHN, J. Ph. PEREZ, J. SEVELY, and G. ZANCHI: Proc. 9th. Int. Congress Electron Microscopy, Toronto, 3 (1978), p. 292
- 7) 浅岡照夫, 齋藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一: 鉄と鋼, 69 (1983) 2, p. 109
- 8) 石田洋一, 小沢孝好: 日本金属学会報, 17 (1978), p. 806
- 9) 氏平祐輔: 第 19 回理工学における同位元素研究発表会パネル討論会要旨集, 2 (1982), p. 230
- 10) 新庄輝也: 同上, 2 (1982), p. 214
- 11) 鳥山 保: 同上, 2 (1982), p. 218

5. 鉄鋼へのイオン注入 (I)

—注入イオン分布へのスパッタリングの影響—

理化学研究所 岩木 正哉
吉田 清太

5.1 はじめに

真空中でイオンを用いる表面・表層処理技術は、近年めざましい発展を遂げ、各種産業とりわけ半導体産業においては重大な役割をはたしている。なかでも、イオン注入法は半導体素子作成における不純物ドーピング法として、LSI 製造工程には不可欠な技術となつている。これまでの実験的成果の上から、イオン注入法の特色は不純物ドーピングにおいて基板平面上の均一性がすぐれていること、深さ方向の分布の制御性が良いこと、また、添加量が正確であることがあげられる。また、工業的利用において室温で不純物を添加できることが魅力の一つにあげられた¹⁾。

この方法を鉄鋼表層特性の改質に利用することが、欧米を中心に 1970 年初期から試みられはじめた²⁾³⁾。し

かしながら、新しい複合材の社会的要求の欠如、コストの問題も当然のことながら、Cr や Ti などの金属イオン電流における大電流化等の装置自体の問題も多くかかえていた。このため、イオン注入による表層改質にかかわる研究は急速な進展をみるにいたらなかつた。

しかし、材料工学面での新しい材料を要求する動きが目増しに高まり、また、イオン工学におけるイオンビーム技術が進展するにつれ、イオン注入を金属学へ応用することが活発に試みられはじめた⁴⁾。主な研究としては表層の組成変化、注入イオンが占める格子位置、照射損傷の熱的な振舞いなどの材料特性にかかわる基礎的な研究から、溶液中や酸化雰囲気中での腐食や潤滑、無潤滑下での摩擦など応用的研究まで、幅広く行われている。

ここでは、金属へのイオン注入で最も基本的な研究である注入層の組成、すなわち、注入イオン分布に関して述べる。

5.2 低注入量での注入イオン分布

イオン注入によつて材料表層の組成は深さ方向に変化し、その変化の度合いは深さの関数として注入イオンの分布で表示される。注入イオン分布は一般に良く知られた LSS 理論⁵⁾と呼ばれる飛程理論を用いて計算された⁶⁾。この飛程理論にはいくつかの仮定が含まれている。その中で実測分布と比較する上で重要になるものは、基板が非晶質であること、すなわち、基板原子が注入イオンの入射方向から見てランダムに並んでいるということである。したがつて、単結晶へのイオン注入では、注入イオンが結晶軸にそつて深くまで侵入(チャンネルング効果)することを防ぐために、イオンの入射方向を軸に対し教度傾けることが、上記条件の近似となる。次に重要な仮定はイオン注入もイオンを照射する技術の一種であるから、入射イオン自身による表面の削り取り効果、いわゆるスパッタリング現象をとらなつていいる。しかし、この現象はイオンの照射量が少ない時(低注入量)は無視できるほど小さいため、この飛程理論では考慮していない。第 3 の仮定は、照射損傷の増加による増速拡散を無視していることである。この現象はイオン照射によつて熱平衡以上の格子欠陥が発生し、その欠陥の拡散に呼応して注入イオンが拡散することである。飛程理論においては、室温のような温度の場合、この効果は無視できるとしている。

シリコンへのイオン注入において注入したイオンの分布は、ラザホード後方散乱法、放射化分析法、二次イオン質量分析法などで測定されてきた。一般の注入条件では注入イオンの入射方向を例えば〈111〉から約 8 度傾け、注入量はスパッタリングが無視できるほど小さく、また注入中の基板温度は注入イオンビームによる温度上昇を抑止し、ほぼ室温に持つている。このような条件でイオン注入された試料の実測分布は、LSS 理論で計算さ