

禎一) 公示中

- 12) 田中彰博, 本間禎一: 日本金属学会春期大会予稿 (1982. 4), p. 191
- 13) 望月 隆, 田中彰博, 本間禎一, 増子 昇: 未発表
- 14) 竹森 信, 本間禎一, 石黒勝彦: 日本金属学会秋期大会 (1982. 9) 講演概要, p. 345

## 9. 鉄鋼表面酸化皮膜の深さ方向の組成分布の定量

北海道大学工学部

瀬尾 眞浩 佐藤 教男

鉄鋼表面に形成される非常に薄い酸化皮膜 (1~100 nm) の深さ方向の組成分析には, スパッタ・エッチング法を組み合わせたオージェ電子分光法 (AES) が用いられている。スパッタ・エッチング法とは, アルゴンなどの不活性ガスイオンビームを固体表面に入射させ, 入射イオンの運動エネルギーの一部を貰った表面原子が最終的に固体表面から放出される現象を利用した表面剝離法である。この手法を用いて表面酸化皮膜の深さ方向の組成分布を正確に求めるためには, AES による皮膜組成定量的問題 (相対感度, 脱出深さ, 背面散乱因子など) のほかに皮膜のスパッタ・エッチングに付随する諸問題 (スパッタリング収率, 優先スパッタリング, ノックオン効果など) を解決しなければならない。

深さ方向の定量には, まず皮膜および下地金属のスパッタリング速度を知る必要がある。皮膜のスパッタリング速度は下地金属のスパッタリング速度と異なり, その大小関係は皮膜および下地金属の種類に依存する。KELLER<sup>1)</sup>らは特定のスパッタリング条件 (10 kV, Kr) のもとで, 金属と金属酸化皮膜のスパッタリング収率の比較をおこなっている。スパッタリング速度  $v$  (nm/s) とスパッタリング収率  $Y$  (atoms/ion) との間には次式の関係が成立する。

$$v = \frac{M \cdot Y \cdot j_p}{\rho \cdot F} \dots\dots\dots (1)$$

ここで,  $M$  は試料原子の質量 (g),  $\rho$  は試料の密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $j_p$  は入射イオンビームの電流密度 ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $F$  は Faraday 定数である。ただし, 試料が酸化皮膜の場合,  $M$  および  $\rho$  の値に皮膜の平均原子質量および平均原子密度を用いる必要がある。スパッタリング収率に関して衝突カスケード機構と熱スパイク機構がある。無定形の単原子固体のスパッタリングに関する SIGMUND の衝突カスケード理論<sup>2)</sup>によれば, スパッタリング収率  $Y(E_k, \theta)$  は次式で与えられる。

$$Y(E_k, \theta) = \frac{0.042 \cdot \alpha (M_2/M_1, \theta) \cdot S_n(E_k)}{U_b} \dots (2)$$

ここで,  $\alpha$  は入射イオンの質量  $M_1$  と固体表面原子の質

量  $M_2$  の比および入射角  $\theta$  (試料に垂直方向を  $\theta=0^\circ$  にとる) で決まる定数,  $S_n(E_k)$  は弾性散乱断面積 ( $\text{Å}^2$ ),  $E_k$  および  $U_b$  は, 入射イオンの運動エネルギー (eV) および原子の表面結合エネルギー (eV) である。スパッタリング収率の入射角依存性は,  $\theta=0^\circ$  におけるスパッタリング収率  $Y(0)$  を基準にとると,  $Y(\theta) = Y(0) (\cos \theta)^{-f}$  で与えられる。  $f$  は  $M_1/M_2$  に依存する変数であり, ほぼ 1 に近い値をとる。純金属のスパッタリング収率に関して実測値と SIGMUND の理論値<sup>2)</sup>との間に比較的良好一致がみられる。衝突カスケード機構では, 試料原子の一部が格子点から叩き出されるか, 他の試料原子は格子点にあり, もとの骨格を保持しているのに対し, 熱スパイク機構では, イオン照射を受けた部分の骨格はもはや存在せず, 試料原子が局部的にガスに近い状態にあると考えられる。熱スパイク機構によるスパッタリングは表面結合エネルギーの小さい重金属試料を重元素イオンで照射した時に起こりやすく, この場合, スパッタリング収率は衝突カスケード機構から予想されるよりも大きくなる。金属酸化物のスパッタリング収率<sup>3)</sup>についても衝突カスケード機構で説明されるもの ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  など) と熱スパイク機構を考慮しなければならないもの ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  など) とがある。

ところで鉄鋼材料の主成分である鉄, ニッケルおよびクロムの表面酸化皮膜のスパッタリング速度 (あるいはスパッタリング収率) および皮膜と下地金属とのスパッタリング速度の大小関係を調べた研究は少ない, McINTYRE<sup>3)</sup>らは,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜のスパッタリング速度を特定のスパッタリング条件 (3 kV,  $\text{Ar}^+$ ) で比較し,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜のスパッタリング速度 ( $1.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{NiO}$  皮膜のスパッタリング速度 (ともに  $4.0 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) に比べて極端に低いことを報告している。また,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  系<sup>4)</sup>および  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$  合金系<sup>5)</sup>では, いずれも下地のスパッタリング速度が皮膜のスパッタリング速度に比べて大きくなる。スパッタリング速度およびスパッタリング収率の測定には, マイクロバランス, 表面あらさ計および光干渉計が用いられている。しかし, 皮膜の場合, エリプソメーター<sup>5)</sup>を用いると皮膜厚を正確に測定できるので, 他の方法に比べて測定精度は高い。最近では, 二光束レーザ干渉計<sup>7)</sup>およびレーザ励起蛍光スペクトル法<sup>8)</sup>により, その場でスパッタリング速度を連続して測定する方法が開発されている。深さ方向のカチオン分率が異なる合金表面酸化皮膜では, スパッタリング速度が深さ方向で異なることが予想され, 深さ方向のスパッタリング速度の連続測定が必要となる。

スパッタリング過程は本来統計的な性質を有し, スパッタリングが進行するにつれて表面粗度が増加し, 深さ方向の測定精度を低下させる。仮に, 厚さ  $Z$  の酸化皮膜の深さ方向の酸素濃度分布がステップ関数であらわさ

れ、スパッタリング過程によつて生じた皮膜/下地界面の濃度分布のひろがりをも  $\Delta Z$  とする。HOFMANN<sup>9)</sup> は最表面に露出した原子が同じ確率でスパッタリングされる理想的スパッタリングモデル<sup>10)</sup>を用いて、皮膜/下地界面の濃度分布が、Gauss の積分分布関数であらわされることを示した。深さ方向の測定精度を  $\Delta Z/Z$  であらわすとすれば次式が得られる。

$$\Delta Z/Z = 2(a/Z)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $a$  は皮膜の単原子層の厚さに相当する定数である。下地金属の上に異種金属を蒸着した系 (Cu/Ni, Au/Ni, など) および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb 系などの界面における酸素濃度分布のひろがり<sup>11)</sup>は Fig. 9.1 に示されるように(3)式に良く一致し、 $a$  の値として単原子層に相当する厚さ (0.3 nm) が得られている。しかし皮膜/下地界面における酸素濃度分布は、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb などの例外を除き、一般に下地金属側に長い尾を引き (NiO/Ni 系<sup>3)</sup>では特に顕著である)、Gauss の積分分布関数からずれを生ずる。深さ方向の測定精度を低下させる他の要因としては、優先スパッタリング、ノックオン効果およびカスケード混合による表面変質層の形成があげられる。スパッタリングが定常状態に到達すると、変質層の厚さは一定となり、 $\Delta Z/Z$  は  $Z^{-1}$  に比例することになる。SHIMIZU<sup>12)</sup>は、スパッタリング過程を条件付き確率として取り扱われる Stochastic Process とみなし、 $\Delta Z/Z$  をあらわす式として次式を得ている。

$$\frac{\Delta Z}{Z} = 2\varepsilon(a/Z)^{1/2}\sqrt{1+Y} \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $\varepsilon$  はスパッタリング条件 (入射イオン種、入射イオンの運動エネルギー、試料の物質など) に依存する 1 より小さな変数、 $Y$  はスパッタリング収率である。

酸化皮膜では通常、酸素の優先スパッタリングが起き、スパッタリング条件に依存して低価数の皮膜あるいは金属状態へと皮膜の還元が進行する。酸化物生成の標準自由エネルギー、 $\Delta G_f^\circ$  の比較的大きな Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの皮膜では、酸素の優先スパッタリングは

起こりにくい。しかし  $\Delta G_f^\circ$  の大きな酸化物でも、低級酸化物が熱力学的に安定に存在し、高級酸化物から低級酸化物への自由エネルギー変化の比較的小さな酸化物 (例えば Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>13)</sup> および MoO<sub>3</sub><sup>1)</sup> など) では酸素の優先スパッタリングが容易に進行し、低級酸化物へと変化する。優先スパッタリング、ノックオン効果およびカスケード混合による表面変質層の推定に種々のモデルが提案されている。ISHITANI と SHIMIZU<sup>14)</sup> はモンテカルロ法により、ノックオン効果およびカスケード混合による表面変質層の厚さをシミュレーションしている。MICHELL<sup>15)</sup> は鉄表面酸化皮膜の変質層の組成および厚さを入射イオンの種類および入射イオンの運動エネルギー (1~4 kV) を変えて調べている。変質層の厚さは入射イオンの運動エネルギーの増加とともに 1 nm から 6 nm へと増加するが、アルゴンイオンよりも質量の大きいキセノンイオンを用いた方が変質層の厚さは薄くなる。スパッタリングは表面層に種々の欠陥を導入し、バルクから表面への原子の拡散過程を促進する。この場合、表面混合層の内側に拡散層がひろがることになり、変質層の厚さは増加する。したがって表面変質層の推定には拡散促進効果<sup>16)</sup>を考慮する必要がある。深さ方向の測定精度を向上させるには、表面変質層の厚さを極力、薄くする必要がある。そのためには低エネルギー (1 kV 以下) の重元素イオンを斜めの角度から試料表面に入射させると良い。以上、深さ方向の定量に関して、スパッタ・エッチングに付随する諸問題について検討をおこなった。AES の定量性に関する問題については、紙面の関係上、省略するが、深さ方向の測定精度に影響を及ぼす因子として、オージェ電子の脱出深さがある。脱出深さを考慮した皮膜の深さ方向の組成分布の定量で特に問題になるのは脱出深さのマトリックス依存性<sup>17)</sup>である。

今後、深さ方向の測定精度を低下させる諸因子を考慮して皮膜の深さ方向の真の組成分布を推定する方法が開発されることを期待する。なお、スパッタリング過程の詳細については石谷ら<sup>18)</sup> および志水ら<sup>19)</sup> の総説を参照されたい。

文 献

- 1) R. KELLY and N. Q. LAM: Radiat. Eff., 19 (1973), p. 39
- 2) P. SIGMUND: Phys. Rev., 184 (1969), p. 383
- 3) N. S. MCINTYRE and D. G. ZETARUK: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977), p. 181
- 4) R. N. YASKO and L. J. FRIED: Rev. Sci. Instr., 43 (1972), p. 335
- 5) 瀬尾真浩, 佐藤教男: 表面科学 3 (1982), p. 11
- 6) R. G. HART and G. W. SIMMONS: J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978), p. 714
- 7) J. KEMPF: SIMS II, ed. by A. BENNINGHOVEN, G. A. EVANS, R. A. POWELL, R. SHIMIZU, and H. A. STORMS, (1979), p. 97 [Springer, Berlin]
- 8) R. BEHRISCH, J. ROTH, J. BOHDANSKY, A. P. MARTINELLI, B. SCHWEER, D. RUSBULTD, and E.

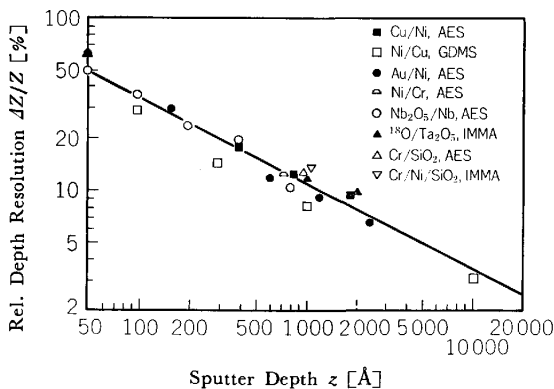


Fig. 9.1. Relation between film thickness  $Z$ , and relative depth-resolution  $\Delta Z/Z$ , at the film/substrate interface for various systems.<sup>11)</sup>

- HINTZ: J. Nucl. Mater., 93/94 (1980), p. 645
- 9) S. HOFMANN: Appl. Phys., 9 (1976), p. 59;  
Surf. Interface Anal., 2 (1980), p. 148
- 10) A. BENNINGHOVEN: Z. Phys., 230 (1970), p. 403
- 11) S. HOFMANN: Appl. Phys., 13 (1977), p. 205
- 12) R. SHIMIZU: Appl. Phys., 18 (1979), p. 425
- 13) P. C. KARULKAR: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), p. 169
- 14) T. ISHITANI and R. SHIMIZU: Appl. Phys., 6 (1975), p. 241
- 15) D. F. MICHELL, G. I. SPROULE, and M. J. GRAHAM: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), p. 690
- 16) P. S. HO: Surf. Sci., 72 (1978), p. 253
- 17) M. P. SEAH and W. A. DENCH: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 2
- 18) 石谷 亨, 田村一二三: 表面, 18 (1980), p. 38
- 19) 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), p. 470

## 10. 低速イオンによる合金の表面損傷

電子技術総合研究所

清水 肇 村上 寛

### 10.1 序

合金材料のスパッタリング現象の解明は核融合炉壁材料の開発に関し重要な課題となつている。一つの問題点は、スパッタリングによる壁材料の損耗効果であり、他の1点は、放電中に鉄などのZ番号の大きい原子がプラズマに飛び込むと輻射によりプラズマの温度が上昇しない効果である。その他に、入射イオンが壁内部に侵入することで形成される種々の格子欠陥に寄因する照射誘起拡散が、壁温度が600~700°C程度に上がると合金では重要になつてくる。

耐イオン衝撃性に優れた合金材料を開発する上で、Cu-Ni合金をモデル系に取り上げ<sup>1)</sup>、低速希ガスイオンによる表面ならびに表面近傍の組成変化やガス吸着特性の解析を行うとともに、レーザー蛍光法による放出物質の組成、速度分布などを明らかにする必要がある。

### 10.2 オージェ電子分光法、X線マイクロアナリシス法による表面・表面近傍の組成解析

Cu-Ni合金を室温でArイオン(3 keV)衝撃すると、表面でニッケル富化がAESで検出される。この現象は銅のスパッタ率の方がニッケルより大きいことに寄因する“選択スパッタリング”と解釈され、表面分析の分野では重要な現象として、10年以上前から種々の合金系で基礎研究が進められている。

イオン衝撃を受けた試料を真空中で焼鈍(150~600°C)すると、銅の表面偏析がおこり、高い温度では母相

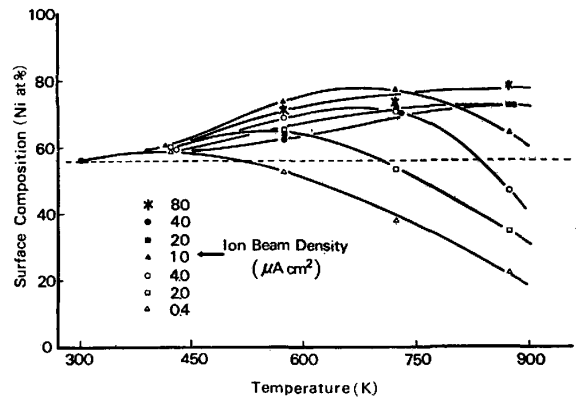


Fig. 10.1. Surface composition changes of a 40 at%Ni alloy, having average grain diameter 1-3 mm, after sputtering of a 3 keV argon ion beam at various temperatures and ion beam densities for 1 h. The dotted line indicates the equilibrium composition expected after sputtering at room temperature.

濃度を上まわる値を示す。また偏析速度も著しく速く、600°Cでは数秒のオーダーである。これは、表面エネルギーを極小に保つ熱力学的な効果と、照射により形成された格子欠陥が拡散を促進したためと解釈できる。表面近傍でイオンによる銅の優先的剝離と偏析現象という逆引きの作用が起こるため、高温でのスパッタリングが合金の場合単純でないことがわかる。

Fig. 10.1は40 at%Ni-Cu合金を150~600°Cの範囲でイオン密度を変えながらイオン衝撃を行つたときの表面組成変化をAESで測定した結果である。低イオン密度†では、剝離速度より銅の偏析速度が大きいため、温度が高くなるにつれて表面は銅濃度が高くなる。イオン密度が大きくなるにつれ、銅の濃度が減少し始め、600°Cの場合、40 μA/cm<sup>2</sup>では80 at%Ni相当までニッケルの富化が起こる。

このような組成変化はEPMAでも検出され、EPMAの分析深さを考慮するとかなり深い領域まで及んでいることがわかる。損傷層内での組成の変化を求める目的で試料をイオン衝撃法により徐々に剝離すると、40 μA/cm<sup>2</sup>の入射イオンで300, 450, 600°Cの各温度で衝撃した試料中の銅の欠乏層の深さは、それぞれ150, 420, 680Å程度であつた。温度が高まるにつれ拡散が促進されてゆくことがわかる。

この欠乏層の形成は、表面からの銅の優先的剝離と内部からの銅の供給の平衡条件によつて起こるもので、Fickの第2法則に剝離条件を加えて解析すると、損傷層内での拡散定数を求めることができる。Fig. 10.2には、このようにして求めた照射誘起拡散定数(D\*)と正常な体拡散定数(D)とを比較して示した。筆者ら以外のデータとの間には多少のばらつきも認められるが、注目すべき点は活性化エネルギーを示す傾斜が著しく異なる。

† 4 μA/cm<sup>2</sup>のイオン密度で一原子層剝離するのに計算上23s要する。