

- 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¹⁾、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

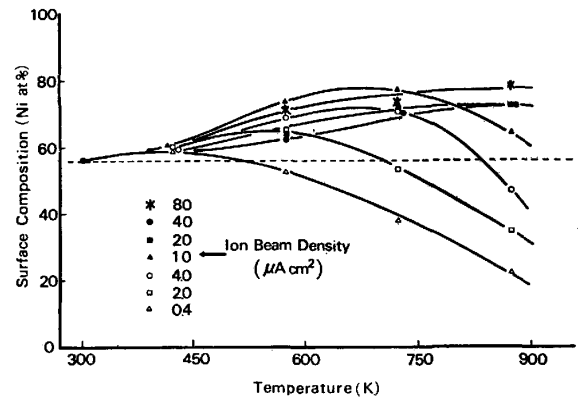


Fig. 10.1. Surface composition changes of a 40 at%Ni alloy, having average grain diameter 1-3 mm, after sputtering of a 3 keV argon ion beam at various temperatures and ion beam densities for 1 h. The dotted line indicates the equilibrium composition expected after sputtering at room temperature.

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/cm²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/cm²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, 680 Å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/cm²のイオン密度で一原子層剝離するのに計算上23s要する。

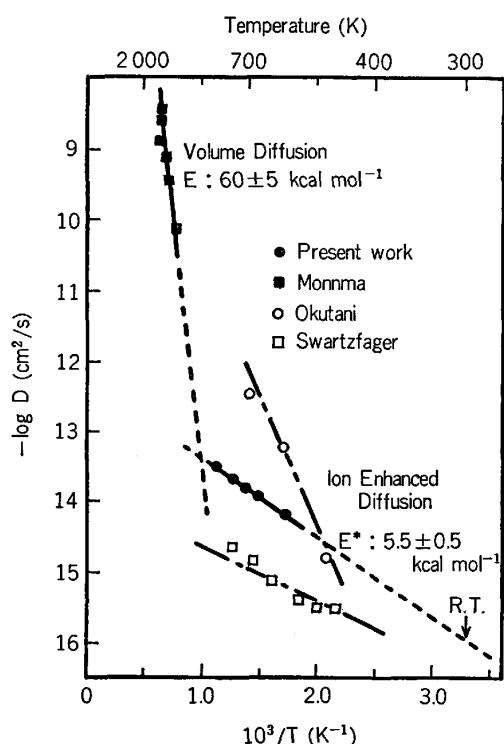


Fig. 10-2. The effect of sputtering temperature on the ion-enhanced diffusion of copper alloy having average grain diameter 1-3 mm and the apparent activation energy. The results of Okutani⁶⁾ were obtained by AES and those of Swartzfager⁷⁾ were obtained by ISS. The normal lattice diffusion coefficients were obtained by radiographic result of Monnma²⁾.

っていることである。門間²⁾らによれば、正常な体拡散の活性化エネルギーは 60 kcal/mol であるのに対し、照射誘起拡散では僅か 5~6 kcal/mol となっている。この値は拡散機構が損傷層内では全く異なっていることを示し、透過電顕による格子像を利用した損傷層の金属組織の観察が有効であることがわかる。

10.3 レーザ共鳴散乱とスパッタリング

イオン衝撃によつて固体表面から放出された粒子の中にはかなりの量の中性原子が含まれていて、これらを高感度で分析する新しい手法が実用化されつつある。手法の原理はいわゆる蛍光分析であつて、かなり古くから鉄鋼材料の分析には用いられているものであるが、最近になつて波長可変レーザーが利用できるようになり、各方面でレーザー共鳴散乱法が利用されるようになってきた³⁾。

レーザー共鳴散乱法で検出可能な原子の個数は、およそ $10^5 \sim 10^8$ atoms/cm³ と言われているが、チャンピオンデータとしては数個の Na 原子を検出したとの報告もある。

レーザー共鳴散乱法を実用化していく上で一番の問題点は、中性原子をいかに多く励起し、かつ効率良く蛍光を

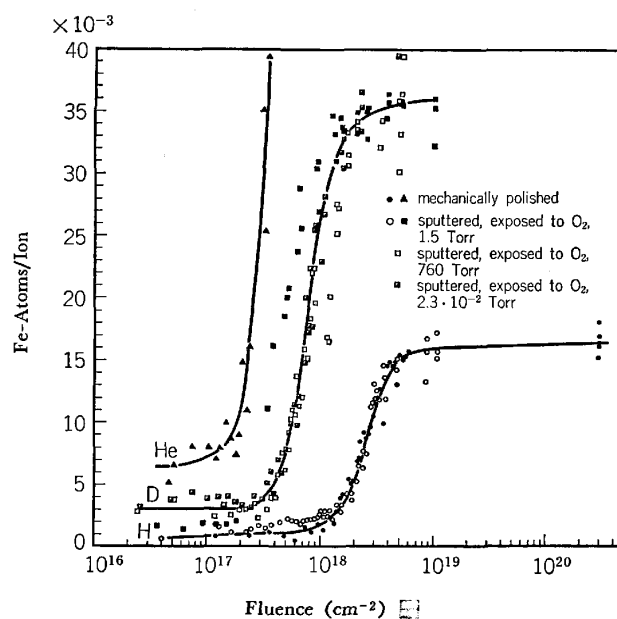


Fig. 10-3. Effect of oxygen adsorption of the sputtering yield of iron measured by means of laser fluorescence method by Behrisch et al.

検出する光学系を開発するにかかっている。励起に必要な光は紫外領域で、YAG レーザの高調波やエキシマレーザーの利用が考えられるが、共鳴吸収波長と一致した場合以外には使えないので、一般には色素レーザーと非線形結晶を用いて必要な波長を得ている。筆者はフラッシュランプ励起の色素レーザーを用いた装置の開発を試みている。

レーザー共鳴散乱法の高感度性を示す例として、Max-Planck 研究所の BEHRISCH⁴⁾ らによつて報告された鉄のスパッタリング収率に及ぼす単原子層程度の吸着酸素ガスの効果を Fig. 10.3 に紹介する。エメリ紙によつて研磨を行つた鉄多結晶試料を 6 keV の He⁺ と 2 keV の H⁺, D⁺ で衝撃した場合に、それぞれのイオンを 2×10^{17} , 1×10^{18} , 2×10^{17} 個/cm² 打ち込むと急激に鉄のスパッタリング収率が大きくなる。同様の現象は一度清浄化処理を行つた試料に再度酸素ガスを吸着させた場合でも認められる。入射イオンの総数は、ほぼ酸素吸着層を一原子層剝離する量に対応している。単原子量の酸素の存在によつてスパッタリング収率が著しく低くなることは、核融合炉内で起こる損傷の度合を弱めている可能性があり、今後の検討が必要である。

低速イオンによるスパッタリングの実験を共鳴散乱法を用いて行う問題点は、先に述べた残留ガスの影響があるため、イオン銃を差動排気する必要があることや、絶対量を光学的に決めることが難しいために、相対変化に限られることである。定量解析を行うためには、現在のところマイクロバランスの併用が最も簡単な手法であるが、既知濃度の希薄液体試料の利用も有効であろう。

10.4 おわりに

単位金属のスパッタリングに関しては、測定データの充実も徐々にはかれる一方、スパッタリング収率や放出物質の角度分布などのシミュレーションもかなり良く実験と合うようになり、固体とイオンの相互作用の解明が進んでいる⁵⁾。しかし、化合物や合金、あるいは高温下でのこれらのスパッタリングに関してほとんど解明されてないのが現状であつて、耐イオン衝撃材料の開発を進めてゆく上で研究が大いに必要とされる。

文 献

- 1) 清水 肇, 古山直行, 石田 洋一: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 768
H. SHIMIZU, M. ONO, N. KOYAMA, and Y. ISHIDA: J. Appl. Phys., 53 (1982), p. 3044
- 2) 清水 肇: 真空, 25 (1982), p. 111
- 2) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌 28 (1964), p. 192
- 3) 前田三男, 村岡克紀, 浜本 誠, 赤崎正則, 宮副 泰: レーザ研究, 9 (1981), p. 237
- 4) R. BEHRISCH, J. ROTH, J. BOHDANSKY, A. P. MARTIENELLI, B. SCHWEER, D. RUSBÜLDT, and E. HINTZ: J. Nucl. Mat., 93 & 94 (1980), p. 645
- 5) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂 雅樹, 伊藤憲昭: 応用物理, 50 (1981), p. 420
山村泰道, 志水隆一, 清水 肇, 伊藤憲昭: 真空 26 (1983), p. 69
- 6) T. OKUTANI, M. SHIKATA, and R. SHIMIZU: Surface Sci., 99 (1980), L 410
- 7) D. G. SWARTZFAGER, S. B. ZIEMECKI, and M. J. KELLEY: J. Vacuum Sci. Technol., 19 (1981), p. 185