

© 1991 ISIJ

技術報告

定量的な鋼板表面深さ方向分析のための
スパッタリング収率の測定北野 葉子*・鈴木 敏子*・角山 浩三*²Determination of Sputtering Yields for Quantitative In-depth Analysis of
Surface Layer of Steels

Yoko KITANO, Toshiko SUZUKI and Kozo TSUNOYAMA

Synopsis:

Experiments were conducted to determine sputtering yields for various materials under a practical sputtering condition of Scanning Auger Microscopy (SAM) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).

(1) Sputtering yields for Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, W and Ta are obtained for Ar^+ ions with bulk specimens. The experimental value of each element is larger than that calculated with semi-empirical formula for normal incidence of Ar^+ ions.

(2) Sputtering yields for Al, Cr, Mn, Fe and Ni are obtained for irradiation with O_2^+ ions and N_2^+ ions with bulk specimens.

(3) Sputtering yields for Al, Cr, Mn, Fe, Ni and Cu are obtained for irradiation with Ar^+ ions, O_2^+ ions and N_2^+ ions with film specimens evaporated on stainless steel. These values nearly agree to those obtained with polycrystalline bulk specimens for each element.

(4) Sputtering yield of Fe-Ni alloy for Ar^+ ions increases with Ni concentration up to 25.6 mass%.

(5) Sputtering yield for Cr_2O_3 is obtained for Ar^+ ions and O_2^+ ions with the specimen prepared by thermal oxidation of Cr-evaporated glass with known coating weight.

Some of the results are applied to conversion of sputtering time to the sputtered amount in the depth-profiles. These results agree with those obtained with other techniques.

Key words: sputtering; surface analysis; depth analysis; thin films.

1. 緒 言

オージェ電子分光法による表面の深さ方向分析は今日では日常的に行われている。深さ方向プロファイルの測定ではイオンにより試料表面をスパッターしながらオージェ信号強度の時間変化を測定するので、スパッター時間に対する元素の濃度変化が求まる。しかしながら鉄鋼材料に関する限り、深さ方向プロファイルからスパッター量（厚さまたは付着量）をよみとることは現在でも容易ではない。その理由はスパッター時間を厚さに換算するには、組成が既知で深さ方向に均一でかつ同じ密度の標準試料を用いて、スパッター速度（単位時間当たりのスパッター厚さ）をあらかじめもとめておく必要があるが、実試料は多種多様であり、そのような標準試料を作製するのが困難なことによる。したがって、何らかの

方法で標準試料を作製し、試料密度に依存しないスパッタリング収率（スパッター原子数/入射イオン数）を求めてスパッター時間をスパッター量に換算することが必要である。

スパッタリング収率に関しては多くの研究がある^{1)~3)}が、それらは純物質の試料に法線方向からイオンを照射した例が大部分である。一方イオンを斜めに照射した場合のスパッタリング収率はイオンの入射角度によって変化することが知られており、斜め入射のスパッタリング収率と法線方向からのスパッタリング収率の関係を表す近似式も提案されている¹⁾。しかしながらスパッタリング収率のイオン入射角度依存性は、イオン種とターゲット種の組合せによって変化し、どのような場合にも適応できる精密な入射角度補正方法はまだ確立されていない。ほとんどのオージェ電子分光装置ではイオ

平成3年3月20日受付 (Received Mar. 20, 1991)

* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター 工博 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)

ンガンは装置空間の制約から試料に対し傾斜して配置されているため、前述のデータや関係式を用いることができない。またスパッタリング収率はイオンのエネルギーにも依存するが¹⁾、Cr, Mn, Niなどの鉄鋼材料にとって重要な元素についてはオージェ電子分光法で用いられる数 keV のイオンのスパッタリング収率はほとんど報告されていない。さらに合金のスパッタリング収率は合金組成に依存することが知られているが、詳細な報告は少ない。

したがって、深さ方向プロファイルの正確なスパッタ量を得るには、プロファイルの測定と同一条件で、目的とする組成の試料についてのスパッタリング収率を得ることが必要である。そこで、 Ar^+ イオンを用いた走査型オージェ電子分光装置（以下 SAM と略す）において、通常用いる入射角度とエネルギーでの種々の材料のスパッタリング収率を求めることにした。また比較のために二次イオン質量分析装置（以下 SIMS と略す）において、 O_2^+ イオンと N_2^+ イオンの収率を求めた。

スパッタリング収率は、一般にバルク試料を用いてバルク密度とスパッタリングによって生じたクレーターの体積およびスパッタリングに要した総イオン数から求められるが、今回は多結晶バルク試料とともに蒸着膜も供試材とし、蒸着膜の付着量 (g/m^2) をもとにスパッタリング収率を求めた。同様にして Fe-Ni 合金めっきのスパッタリング収率も測定した。

鉄鋼材料の深さ方向分析では酸化膜の厚さを知ることが重要であるが、酸化膜の収率はバルクの標準試料が得にくいために特定の酸化物を除いてほとんど報告がない。そこで蒸着膜を酸化して Cr_2O_3 膜を作製し、これまで報告の少ない Cr_2O_3 のスパッタリング収率を測定した。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 電子ビーム蒸着試料

蒸着膜は、1) 付着量コントロールが容易で、2) 多種類の組成の均一な膜ができることから電子ビーム蒸着法で作製した。用いた装置は島津 E-450P-EB である。基板には鏡面研磨した SUS304 のステンレス鋼板を用いた。10 mm × 10 mm の基板を蒸着装置に挿入し 10^{-5}Pa 台の真空度に達してから、純度 99.9% 以上の Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu をそれぞれ蒸着した。基板表面の粗さを表す中心線平均粗さ (R_a 値) は 5~10 nm であった。ビーム電圧はターゲットが安定して蒸発する電圧を選択した。基板温度はおもに常温とし、Fe 蒸着の

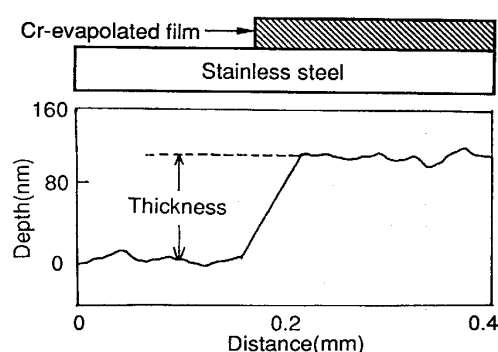


Fig. 1. Cross-sectional view of Cr-evaporated stainless steel after a tape covered on stainless steel was peeled.

Table 1. Coating weights for evaporated films of monatomic metal.

Element	Coating weight (g/m^2)
Al	0.30
Cr	0.73
Mn	0.74
Fe	0.89
Ni	0.86
Cu	0.81

場合は基板との密着性を向上させるために基板を約 430 K に加熱した。

基板の 4 隅にテープを貼って蒸着し、テープをはがした跡の段差の部分とその近傍の形状を触針式の粗さ計で測定して、蒸着膜の表面粗さと試料内の膜厚のばらつきを求めた。粗さ計は RANK TAYLOR HOBSON 社のタリサーフ 5M と TENCOR 社の alpha ステップ 200 を用いた。Cr の測定結果を Fig. 1 に示す。いずれの蒸着膜も、膜表面の R_a 値は基板表面の R_a 値と同程度であり、基板の凹凸にそってほぼ均一な厚さで蒸着されているとみなせる。基板内の場所による膜厚のばらつきは 4 ないし 6 点の相対標準偏差 (RSD) で 2% から 10% であった。

蒸着膜の付着量は水晶振動子で求めた。装置内の場所によって蒸着量に空間分布があるために試料位置での付着量は水晶振動子の位置での付着量と異なった。このため水晶振動子の直近にも基板小片を取り付けて蒸着し、試料位置での膜厚と小片上の膜厚の比および小片上の付着量から試料上の付着量を算出した。結果を Table 1 に示す。

上記の方法で算出した試料上の付着量と粗さ計から得た膜厚は、Fig. 2 の Al の例で示すように厚さ 50 nm から 200 nm の範囲で原点を通る直線上にのっている。したがってこの範囲では一定の密度で蒸着されているとみなせる。他の金属元素についても同様であった。付着量

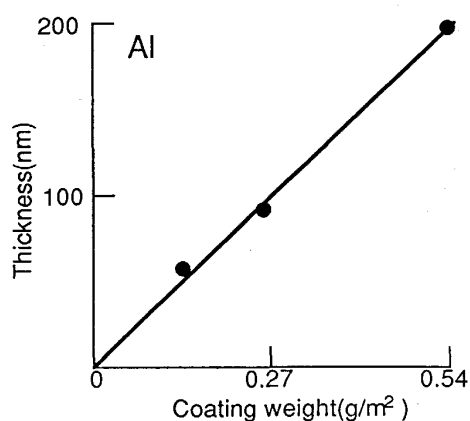


Fig. 2. Relationship between coating weight and thickness of Al-evaporated films.

と膜厚から求めた蒸着膜の密度は、Al, Fe, Ni および Cu ではバルク試料とほぼ同じであり、Cr と Mn ではバルク試料の約 60% であった。

2.1.2 バルク試料

純度 99.9% 以上の Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, W および Ta の多結晶のブロック試料をそれぞれ、アルミナで鏡面研磨仕上げをして供試材とした。研磨後の表面粗度は R_a 値で 20~130 nm であった。Cr を除くバルク試料の粒径は 30 μm ~100 μm であり、Cr 試料の粒径は、0.2 mm~0.4 mm であった。

2.1.3 Fe-Ni 合金めっき試料

スルファミン酸塩浴中で鋼板上に電気めっきした二種類の Fe-Ni 合金めっきを用いた⁵⁾。蛍光 X 線法と原子吸光法で得た Ni 濃度と付着量はそれぞれ 5.3 mass%, 2.3 g/m², および 25.6 mass%, 2.5 g/m² である。合金めっき組成が面内および深さ方向に均一であることを SIMS で確認した。

2.1.4 Cr₂O₃ 膜試料

石英ガラス基板上に付着量 47 g/m² の Cr を蒸着後、1173 K の酸素雰囲気中で 7.2 ks 加熱した。X 線回折のパターンには Cr₂O₃ のピークのみが観察された。

2.2 測定装置とスパッタリング条件

実験には PHI 社の 595 型 SAM および ARL 社製 SIMS を用いた。それぞれのスパッタリング条件を Table 2 に示す。

SAM の場合は 4 keV の Ar⁺ イオンを試料法線に対し入射角度 53° で照射し、2 mm×2 mm に走査した。ビーム径は約 0.5 mm であり、イオン電流密度の均一帯は 1 mm×1 mm の範囲である。イオンビームに対し 33° 傾斜した口径 250 μm の商用のファラデーカップに走査イオンビームを照射し、イオン電流量を測定した。得られ

Table 2. Sputtering conditions for SAM and SIMS.

	SAM	SIMS
Ion species	Ar ⁺	O ₂ ⁺ , N ₂ ⁺
Ion energy	4 keV	18.5 keV
Angle of incidence of ions	53° (33° for Cr ₂ O ₃)	0°
Primary beam current	—	10~20 nA
Ion current density	0.15~0.2 A/m ²	—
Raster size	2 mm×2 mm	100 μm ×80 μm ~ 200 μm ×160 μm

SAM : Scanning Auger Microscopy

SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry

た値と口径からイオン電流密度を算出したのち、ファラデーカップの角度と透過率の補正⁶⁾をし、試料上でのイオン電流密度を算出した。蒸着膜および合金めっき試料の場合は、イオンスパッタリングをしながら分析面積 80 μm ×100 μm で各試料とも 3 回ずつ深さ方向分析を行い、蒸着膜またはめっき成分からの信号強度が十分小さくなり、基板成分元素からの信号強度が一定になるまでスパッタリングした。アナライザーのエネルギー分解能は 0.6% とし、測定には、基板成分元素のピークの重なりが最も少ない膜成分元素のピークと、膜成分元素のピークが重ならない基板成分元素のピークを用いた。バルク試料の場合は、スパッタ時間 3.6 ks, 7.2 ks, 10.8 ks で各 1 回ずつイオンスパッタリングした。Ar⁺ イオンはビーム径が大きくスパッタリングによって生じるクレーターは皿状の形状をなす。このためクレーターの深さを正確に測定することが困難である。そこでシャープなエッジを形成するために、一辺の長さが 0.5~1 mm の矩形または三角形の穴を開けた厚さ 15 μm のアルミ箔をバルク試料全面にかぶせ、穴の開いたアルミ箔の上からイオンを照射した。

SIMS による深さ方向分析には直径数 μm に絞った 18.5 keV の O₂⁺ イオンと N₂⁺ イオンをほぼ試料の法線方向から照射した。イオンビームは 100 μm ×80 μm ないし 200 μm ×160 μm に走査し、中央約 25% の領域から二次イオンを検出した。蒸着膜の試料は 1 ないし 2 回、バルク試料は 2 回ずつスパッタリングした。SAM と同様に、蒸着膜の試料では膜成分からの信号強度が十分小さくなり基板成分からの信号強度が一定になるまでスパッタリングし、バルク試料は一定時間スパッタリングした。イオン電流量は口径 1 mm のファラデーカップで測定した。O₂⁺ イオンによるバルク試料⁷⁾ と Fe-Ni 合金めっき試料⁵⁾ の測定はすでに報告があるので除外した。

Cr₂O₃ の測定では、両手法ともチャージアップが問題になる。そこで SAM 測定では電子銃に対して試料をより大きく傾斜させて測定した。このため Cr₂O₃ の場

合の Ar^+ イオンの入射角度は 33° であった. SIMS 測定では, Au を数 nm 真空蒸着して試料に導電性を付与したのちにスパッタリングした.

2.3 スパッタリング収率の求め方

スパッタリング収率 Y (スパッターされた原子数/入射したイオンの数) は以下の式で求められる⁸⁾.

$$Y = w \times F / (i \times T \times Z) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, w は単位面積当たりのスパッター質量 (g/m^2), F はファラデー定数 (C/mol), i はイオン電流密度 (A/m^2), T はスパッター時間 (s), Z は原子量に g/mol の単位をつけた値である. i はスパッタリング前後の電流密度の平均値とした. 蒸着膜および合金めっき試料の場合は w に付着量を用い, T は深さ方向プロファイルにおいて, 膜成分元素の信号強度が膜中の最大強度と基板中の強度の平均強度になる時間 T_1 と膜成分元素と重複しない基板元素の信号強度が基板中での強度の $1/2$ になる時間 T_2 平均時間とした. 合金めっき試料の場合は Z に平均原子量を用いた.

バルク試料の場合はバルク密度とスパッター深さから w を得た. T はあらかじめ定めたスパッタリング時間である.

3. 結果および考察

3.1 蒸着膜とバルク試料から求めた単元素物質のスパッタリング収率

蒸着膜のスパッタリング収率の測定精度を支配する要因は, (1) 式からイオン電流密度 i と深さ方向プロファイルから得られるスパッター時間 T である. スパッタリング前後の電流密度の変動は SAM では 30% 以内であり, SIMS では 5% 以内であった. SAM によって測定した Al の蒸着膜の深さ方向プロファイルを Fig. 3 に示す. 蒸着膜のスパッター時間は元素によらず 2.0

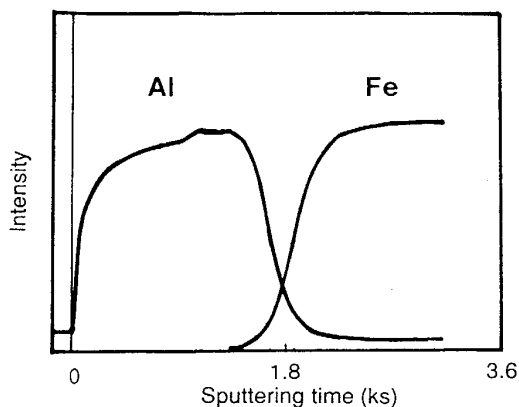


Fig. 3. AES in-depth profile of Al film evaporated on stainless steel.

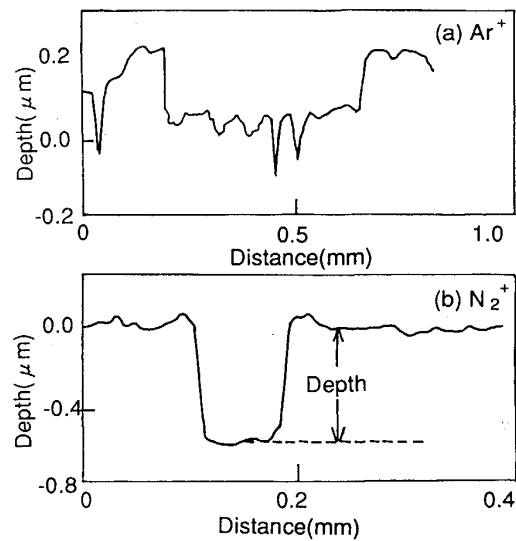


Fig. 4. Cross-sectional view of surface of a Cr-bulk specimen sputtered with (a) 4 keV Ar^+ ions at the angle of incidence of 53° and (b) 18.5 keV N_2^+ ions at normal incidence.

ks 程度であった. 同一蒸着膜内で 3 回測定したときのスパッター時間の相対標準偏差は 20% 以下であった. ここでスパッター時間の変動にはスパッタリング中のイオン電流量の変動の影響も含まれている. 基板からの信号が重複する Cr, Mn, Fe, Ni 蒸着膜の T_1 と T_2 の差は, 基板からの信号が重複しない Al や Cu のそれらと同程度であり, スパッター時間の算出にピークの重なりによる明瞭な影響は認められなかった.

一方バルク試料のスパッタリング収率の測定精度を支配する要因は (1) 式からイオン電流密度 i とスパッター深さから算出される単位面積当たりのスパッター質量 w である. スパッタリング前後でのイオン電流密度の変動は, SAM, SIMS とも蒸着膜の場合と同程度であった. Fig. 4 (a), (b) にそれぞれ 4 keV の Ar^+ イオンおよび 18.5 keV の N_2^+ イオンによって Cr のバルク試料上に形成されたクレーターの粗さ計プロファイルを示す. ビーム径の大きい Ar^+ イオンの場合も, 穴の開いたアルミ箔を試料にかぶせてスパッタリングしたことによりクレーターの壁が急峻になり, スパッター深さは正確に測定できた. 4 keV の Ar^+ イオン照射におけるバルク試料 Cr, Mn, Cu, W のスパッター時間とクレーターでの深さの関係を Fig. 5 に示す. 図中のエラーバーは各クレーターで 4 ないし 6 回の繰返し測定での標準偏差 σ である. σ から得たクレーター深さの相対標準偏差はいずれも 10~20% であり, スパッター深さによる相対標準偏差の変化はとくに認められなかった. それぞれのクレーター中には複数の結晶粒が含まれており, こ

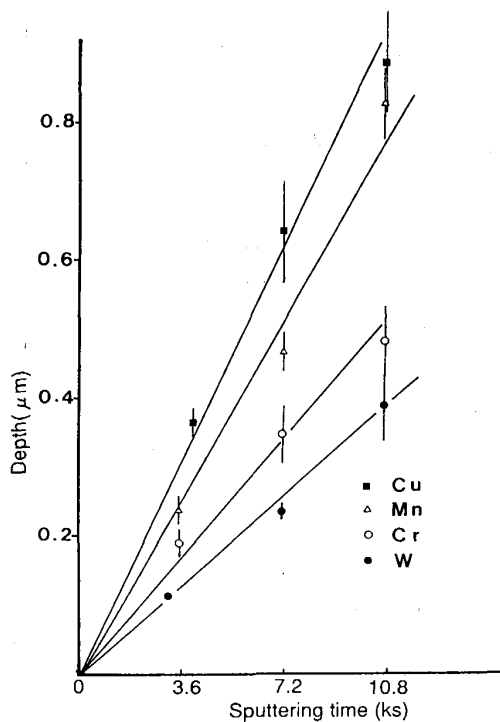


Fig. 5. Relationship between sputtering time and sputtered depth for various bulk specimens irradiated with 4 keV Ar^+ ions and current density of 0.2 A/m^2 .

のようにして求めたスパッター深さは複数の結晶方位での平均値とみなせる。同様にして求めた N_2^+ イオンによるバルク試料のクレーター深さの精度は変動係数で 5~10% 程度であった。蒸着試料の場合と同様に、これらにはスパッタリング中のイオン電流強度の変動の影響も含まれている。

つぎにイオン電流密度 i 、スパッター時間 T および単位面積当たりの付着量またはスパッター質量 w を用いて、(1)式から上記の元素のスパッタリング収率を算出した。蒸着膜のスパッタリング収率は、同一蒸着試料内でくり返し測定した結果の平均値とした。バルク試料では、クレーターの深さがスパッター時間に対して原点を通る直線の関係にあること、クレーター深さの測定値の相対標準偏差が深さによらないことから、スパッタリング収率は各深さで得られた結果の平均値とした。4 keV の Ar^+ イオンの結果を Table 3 に、18.5 keV の N_2^+ イオンの結果を Table 4 に示す。 R 値は 2 ないし 3 箇所の測定結果から得られたスパッタリング収率の最大値と最小値の差である。 R 値の大きさから、得られたスパッタリング収率の精度は比較的高いとみなせる。Table 3, 4 のそれぞれのバルク試料と蒸着試料のスパッタリング収率を比較すると、 Ar^+ イオンの場合も N_2^+

Table 3. Sputtering yields (atoms/ion) obtained with bulk and film specimens of various materials irradiated with 4 keV Ar^+ ions ($n=2$ or 3).

Element	Bulk		Evaporated film	
	Sputtering yield	R (=Max-Min)	Sputtering yield	R (=Max-Min)
Al	4.6	0.60	4.4	0.16
Ti	2.8	0.25		
Cr	3.8	0.63	3.9	0.17
Mn	5.2	0.87	4.4	0.35
Fe	4.2	0.11	4.4	0.23
Ni	5.2	—	5.4	2.00
Cu	6.8	0.54	6.9	0.98
Zn	17.0	2.00		
Ta	1.6	0.35		
W	1.8	0.17		

Table 4. Sputtering yields (atoms/ion) obtained with bulk and film specimens of various materials irradiated with 18.5 keV N^+ ions ($n=1$ or 2).

Element	Bulk		Evaporated film	
	Sputtering yield	R (=Max-Min)	Sputtering yield	R (=Max-Min)
Al	1.3	0.40	1.2	0.20
Cr	1.0	0.03	1.2	—
Mn	1.5	0.20	1.0	—
Fe	1.5	0.40	1.8	0.25
Ni	2.1	0.30	2.0	—

イオンの場合も、蒸着試料で得られたスパッタリング収率は、同一元素のバルク試料で得られたスパッタリング収率にはほぼ一致することが明らかになった。

以上の結果を原子番号で整理して Fig. 6 に示す。比較のために 20 keV の O_2^+ イオンによるバルク試料の TSUNOYAMA らの測定値⁷⁾ (○印) と 4 keV の Ar^+ イオンの計算値 (◇印) も図中に示した。いずれもイオンを試料の法線から入射した場合の値である。◇印で示す Ar^+ イオンの計算値は、後述する MATSUNAMI らの半経験式²³⁾ を用いて求めた。□印と■印で示す入射角度 53° の Ar^+ イオンのスパッタリング収率は、◇印で示した計算値とほぼ同様の原子番号依存性を示したが、いずれの元素でも今回の測定値は計算値より大きい値になった。計算値に対する測定値の比は、Al と Ti でそれぞれ 3.4 と 2.5 と大きく、Ta, W で 1.1 から 1.2 と小さくなった。一方 Cr, Fe, Ni, Cu では、計算値に対する測定値の比は 1.5 程度でそれらの中間値であったが、詳細にみると元素ごとに若干の違いがあった。このことはスパッタリング収率のイオン入射角度依存性が元素によって異なることを示している。 O_2^+ イオンと N_2^+ イオンのスパッタリング収率も Ar^+ イオンとはほぼ同様の原子番号依存性を示した。

多結晶試料に法線方向からイオンを照射した場合のスパッタリング収率については、MATSUNAMI らの半経験

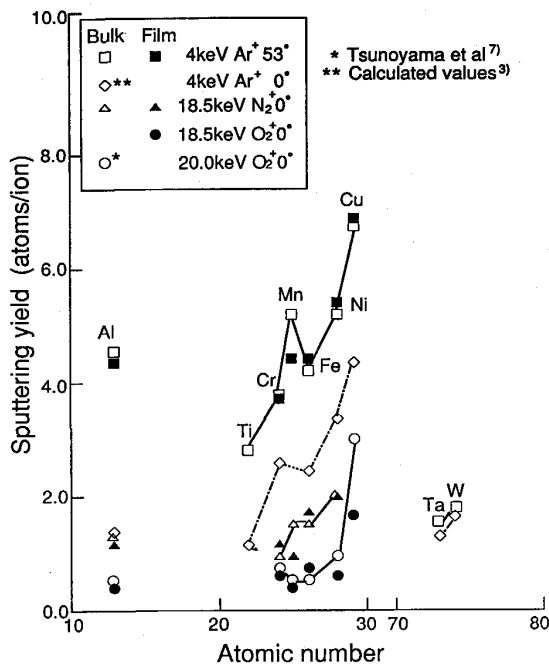


Fig. 6. Comparison of sputtering yields for various materials among present results ($\square$, $\blacksquare$, $\triangle$, $\bullet$), previous results⁷⁾ ($\circ$) and values calculated with semi-empirical formula³⁾ ($\diamond$).

式²⁾³⁾が導かれている。これは Sigmund の式を改良した ROSENDAAL ら⁹⁾や YAMAMURA¹⁰⁾の理論式に一致する。それらによれば多結晶のスパッタリング収率は入射イオンの原子量とエネルギー、ターゲットの原子量、表面結合エネルギー、核的衝突による阻止断面積、およびエネルギーのしきい値の関数で表すことができる。MATSUNAMI らは多くのイオン種とターゲット種の組合せにおいて半経験式の中の二つのパラメーターの最適値を実験データから決定し、0.1 から 1000 keV のエネルギーの入射イオンについてスパッタリング収率を計算した。Fig. 7 (a) には、Ni に O₂⁺ イオンを照射した場合の蒸着膜の試料から得た今回の実験値と MATSUNAMI らの計算値を示す。同様に Fig. 7 (b) には、Fe に N₂⁺ イオンを照射した場合の蒸着膜とバルク試料から得た今回の実験値と MATSUNAMI らの計算値を示す。Fig. 7 (a), (b) 中にはそれぞれ MATSUNAMI らの半経験式中のパラメーターのフィッティングに用いた BAY ら³⁾¹¹⁾や BADER ら³⁾¹²⁾の実験値も示した。今回の実験で得られた結果は、BAY らや BADER らの結果および半経験式による計算値と比較的良好一致し、信頼性が高い値であると考えられる。

蒸着膜の結晶構造は蒸着条件、基板の種類などによって異なるが一般には多結晶であるので、本実験で用いた蒸着膜も多結晶であると考えられる。ちなみにガラス基板上にステンレス基板上と同一の条件で作製した Cr 蒸

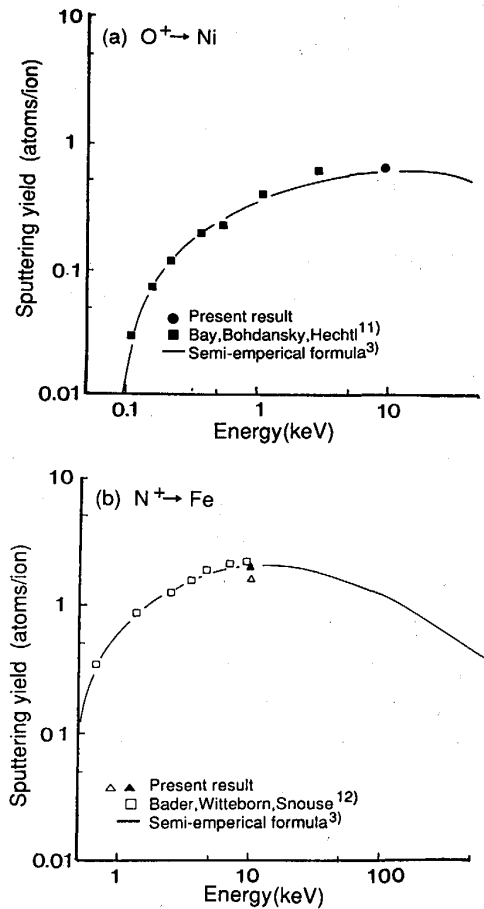


Fig. 7. Comparison of sputtering yields as a function of irradiated ion energy among present results ($\bullet$, $\blacktriangle$, $\triangle$), previous results ($\blacksquare$, $\square$)¹¹⁾¹²⁾ and calculated values³⁾ (—) for (a) Ni irradiated with O⁺ (O₂⁺) ions and (b) Fe irradiated with N⁺ (N₂⁺) ions.

着膜は、X 線回折パターンから多結晶であることを、電子顕微鏡観察から結晶粒径が約 10 nm であることを確認した。これらのことからステンレス基板上的 Al, Cr, Mn, Fe, Ni 蒸着膜においても分析面積中には多数の結晶粒が含まれていると推定される。したがって蒸着膜中のイオンと原子の衝突には、多結晶バルクと同様のモデルが成立すると考えられる。このことから、イオン種とエネルギーおよびターゲットの元素が同じであれば、スパッタリング収率を決定するパラメーターはバルクと蒸着膜とではほぼ等しく、そのため蒸着膜とバルクのスパッタリング収率がほぼ一致したと考えられる。Cr と Mn の蒸着膜の密度はバルク密度の約 60% と著しく異なっているにもかかわらず、付着量から得たスパッタリング収率はバルク試料とほぼ等しい値であった。このことは蒸着膜のポロシティがスパッタリング収率に大きく影響しないことを示している。Cr と Mn は蒸気圧が高いために蒸発時にスプラッシュを起こしやすい。こ

のためクラスター状の蒸着物が基板に付着して膜中に空隙が生じ、バルク密度の約 60% になったと考えられる。このような場合も個々の結晶内ではバルクと同様なスパッタリング機構が成立し、蒸着膜のポロシティがスパッタリング収率に大きく影響しない結果になったと推定される。

3.2 Fe-Ni 合金めっきのスパッタリング収率

蒸着膜と同様の方法で Fe-Ni 合金めっきの付着量を用いて Ar^+ イオンのスパッタリング収率を測定した。得られた結果を Fig. 8 に示す。縦軸は電流密度 0.2 A/m^2 のイオンを照射した時に単位時間、単位面積あたりにスパッターされた Fe-Ni 合金の量であり、横軸は Ni 濃度である。Fe と Ni の質量差は小さいので縦軸はほぼスパッタリング収率に比例する。 N_2^+ イオンの場合⁵⁾ と異なり Ar^+ イオンの場合は、Ni が 0 から 25.6 mass% の濃度範囲でもスパッタリング収率は合金濃度により変化することが明らかになった。

3.3 Cr_2O_3 のスパッタリング収率

Table 5 に蒸着膜およびめっき試料と同様の方法で求めたスパッタリング収率を、金属原子数/イオン数と総原子数/イオン数で示す。総原子数/イオン数の値の計算にあたっては、KELLY らの報告¹³⁾ にしたがって、 Cr_2O_3 では選択スパッターが生じてないとし、さらに X 線回折の結果から金属 Cr がすべて Cr_2O_3 に変化したとした。入射角度 33° の 4 keV の Ar^+ イオンの場合にそれ

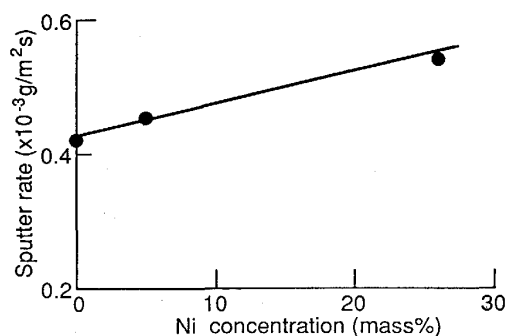


Fig. 8. Dependence of sputtering rate of Fe-Ni alloy on Ni concentration irradiated with 4 keV Ar^+ ions and current density of 0.2 A/m^2 .

Table 5. Sputtering yields for Cr_2O_3 irradiated with 4 keV Ar^+ ions at the angle of incidence of 33° and 18.5 keV O_2^+ ions at normal incidence.

Ion species	Angle of incidence of ions (deg)	Sputtering yield	
		Metal atoms/Ion ($R = \text{Max} - \text{Min}$)	Total atoms/Ion
Ar^+	33	0.8 (0.26)	2.0
O_2^+	0	0.58 (0.04)	1.45

ぞれ 0.8 ($R=0.26$) と 2.0 , 法線方向からの 18.5 keV の O_2^+ イオンの場合には同じく 0.58 ($R=0.04$) と 1.45 のスパッタリング収率を得た。入射角度 33° の時の Ar^+ イオンのスパッタリング収率 $Y(33^\circ)$ を角度依存性を示す $Y(\theta) = Y(0) \times \cos \theta^{-f}$ の式¹⁾を用いて金属分析時の入射角度 53° での収率に変換すると、金属原子数/イオン数と総原子数/イオン数はそれぞれ 1.1 , 2.8 となった。式中の f の値は不明であるが、SIGMUND の提唱によれば f の値は 1 に近いとされているのでここでは $f=1$ とした。この仮定によって生じる誤差は $1/2 \sim 2$ 倍程度である。Fig. 6 に示した蒸着膜による金属 Cr の収率は、 Ar^+ イオンで 3.7 , O_2^+ イオンで 0.6 である。このことから Cr が Cr_2O_3 になることにより、 Ar^+ イオンの場合はスパッタリング収率が小さくなり O_2^+ イオンの場合は単位時間あたりにスパッターされる Cr 原子の数はほとんど変わらないことが明らかになった。

4. 応 用

4.1 Zn めっきの付着量の測定

鋼板上に電気めっきした Zn の付着量を算出するために、バルク試料で得た Zn のスパッタリング収率を用いて、エネルギー 4 keV , 電流密度 0.37 A/m^2 の Ar^+ イオンを用い SAM による深さ方向分析を行った。2.3 の定義にしたがって求めたスパッター時間は 3.57 ks であった。これから算出した付着量は 13.1 g/m^2 であり、原子吸光法による付着量 11.4 g/m^2 に近い値であった。このようにバルク試料で求めたスパッタリング収率を用いて Zn めっきの付着量を求めることができる。

4.2 Ni 拡散層の深さ方向分析

3.3 で求めた Ar^+ イオンによる Fe-Ni 合金めっきのスパッタリング収率の濃度依存性の関係を、Ni めっき鋼板の熱処理によって生じた Ni 拡散層の SAM による深さ方向分析の解析に応用した。SIMS 等と同様の方法で、組成によるスパッタリング収率の変化を考慮してスパッター時間を付着量に変換し、さらにバルク密度を用いて深さに変換した。同一試料の SIMS の結果とともに Fig. 9 に示す。合金濃度の算出には SAM では相対感度係数を、SIMS では検量線法⁵⁾を用いた。本分析条件下では、SAM の深さ分解能が SIM のそれより若干劣るために Ni の減衰がゆるやかであるが、両者のプロファイルは一致しており、SAM の場合も Fe-Ni 合金の深さ方向プロファイルにおける厚さ変換が正しく行われたことを示している。

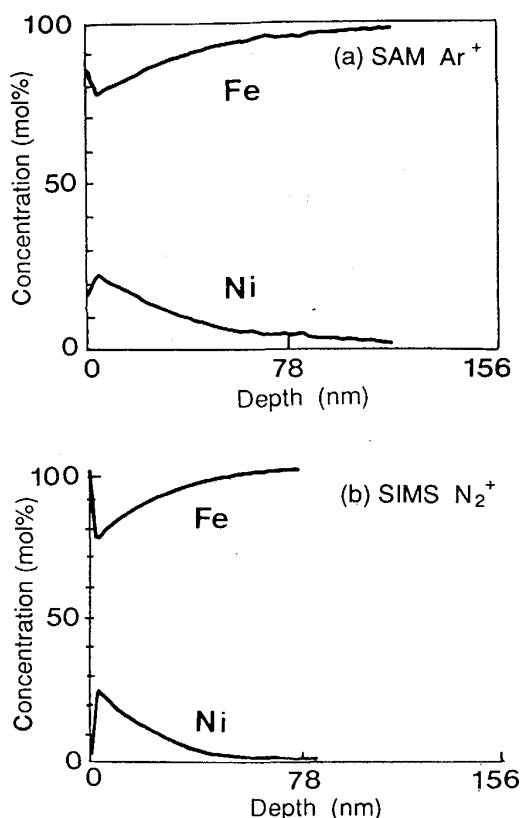


Fig. 9. Quantitative in-depth profile of Ni diffused layer after the correction of sputtering rate variation with Ni concentration, obtained by (a) SAM and (b) SIMS.

5. 結 言

オージェ電子分光法における深さ方向分析から正確なスパッター量を得るために、通常用いるエネルギーとイオン入射角度での Ar^+ イオンによる種々の材料のスパッタリング収率を決定する実験をおこなった。エネルギーは 4 keV とし、イオン入射角度は 53° または 33° とした。同時に二次イオン質量分析装置において用いられている O_2^+ イオンと N_2^+ イオンの常用条件におけるスパッタリング収率を決定する実験を行った。いずれもイオンエネルギーは 18.5 keV, イオン入射角度は 0° とした。

(1) Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, W および Ta の多結晶バルク試料を用いて, Ar^+ イオンにたいするそれぞれの元素のスパッタリング収率が求まった。これらの実験値は MATSUNAMI らの半経験式²⁾³⁾を用いて算出した同一エネルギーの Ar^+ イオンの垂直入射におけるスパッタリング収率よりいずれの元素でも大きい値になった。またそれぞれの変化量は、元素によって異なった。

(2) Al, Cr, Mn, Fe および Ni の多結晶バルク試料を用いて, N_2^+ イオンにたいするそれぞれの元素のスパッタリング収率が求まった。

(3) 電子ビーム蒸着法による Al, Cr, Mn, Fe, Ni および Cu の蒸着試料を用いて, Ar^+ イオン, O_2^+ イオンおよび N_2^+ イオンにたいするそれぞれの元素のスパッタリング収率が求まった。これらの結果はバルク試料から得たそれぞれの元素のスパッタリング収率とほぼ一致した。

(4) Ni 濃度 0~25.6 mass% の Fe-Ni 合金試料を用いて, Ar^+ イオンにたいする Fe-Ni 合金のスパッタリング収率の Ni 濃度依存性が明らかになった。Fe-Ni 合金のスパッタリング収率は Ni 濃度が高いほど大きくなった。

(5) 付着重量が既知の Cr 蒸着膜を酸化して作製した Cr_2O_3 薄膜を用いて, 入射角度 33° の Ar^+ イオンと垂直入射の O_2^+ イオンにたいする Cr_2O_3 のスパッタリング収率が求まった。

これらの結果を電気 Zn めっきの付着量や Ni 拡散層の深さプロファイルの解析に応用した結果、それぞれ化学分析や SIMS の結果にほぼ一致した。スパッタリング収率を用いて、スパッター時間からスパッター量へ変換することにより、イオン強度によらず一意的な結果が得られるようになった。

文 献

- 1) P. SIGMUND: Phys. Rev., **184** (1969), p. 383
- 2) Y. YAMAMURA, N. MATSUNAMI and N. ITOH: Radiat. Eff., **71** (1983), p. 65
- 3) N. MATSUNAMI, Y. YAMAMURA, Y. ITIKAWA, N. ITOH, Y. KAZUMATA, S. MIYAGAWA, K. MORITA and R. SHIMIZU: Report IPPJ-AM-14, Institute of Plasma Physics, Nagoya University (1980)
- 4) Sputtering by Particle Bombardment II, ed. by R. BEHRISCH (1983), p. 68 [Springer-Verlag]
- 5) 鈴木敏子, 大橋善治, 角山浩三: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1775
- 6) 鈴木敏子, 広川吉之助, 福田安生, 鈴木堅市, 橋本 哲, 薄木智亮, 源内規夫, 吉田鎮雄, 甲田 満, 瀬崎博史, 堀江 浩, 田中彰博, 大坪孝至: 鉄と鋼, **77** (1991) 12
- 7) K. TSUNOYAMA, T. SUZUKI, Y. OHASHI and H. KISHIDAKA: Surface and Interface Analysis, **2** (1980), p. 212
- 8) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 259
- 9) H. E. ROSENDAAL and J. B. SANDERS: Radiat. Eff., **52** (1980), p. 137
- 10) N. YAMAMURA: Radiat. Eff., **55** (1981), p. 49
- 11) H. L. BAY, J. BOHDANSKY and E. HECHTL: Radiat. Eff., **41** (1979), p. 77
- 12) M. BADER, F. C. WITTEBORE and T. W. SNOUSE: NASA Tech. Report (1961), R105
- 13) R. KELLY: Nucl. Instrum. & Methods, **149** (1978), p. 553