

© 1991 ISIJ

論 文

Fe-42Ni 合金における微量元素の表面偏析

橋 本 哲*

Surface Segregation of Trace Elements in Fe-42Ni Alloy

Satoshi HASHIMOTO

Synopsis :

The surface compositions of Fe-42wt%Ni alloy at high temperatures have been observed in ultra high vacuum by using AES (Auger Electron Spectroscopy).

Phosphorus, manganese, chromium, boron, nitrogen and sulfur segregate to the surface at various temperatures. Phosphorus, is dominant at temperatures from 550°C to 600°C. Boron nitride is substituted the element from 600°C to 850°C. Moreover, sulfur substitute boron nitride above 850°C. B KLL AES spectrum and B1s EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) spectrum have revealed that boron and nitrogen precipitate as boron nitride after the annealing. Moreover, boron segregates as a boron at the first stage. At the second stage, boron nitride is formed as a result of the surface reaction between the segregated boron and nitrogen which segregates after the boron segregation. Auger images have revealed that the coverage of the elements is almost uniform at the surface.

The calculation of the intensity of the AES peak revealed that the thickness of the layer for the surface segregated elements is about one or three monolayers.

Key words: Fe-Ni alloy; AES (Auger electron spectroscopy); EELS (Electron energy loss spectroscopy); surface segregation; phosphorus; manganese; boron nitride; sulfur.

1. 緒 言

Fe-42wt%Ni 合金は LSI チップの Si と同等の熱膨張率を有するため、IC リードフレーム用材料として広く利用されている。Fe-42wt%Ni 合金をリードフレーム用として用いる場合、配線のための Ag めっきが施されるので、良好なめっき密着性を有することが求められる。この密着性は、表面に偏析した元素により劣化するとされている。

INABAらは、 1.3×10^{-2} Pa の真空中において 1100°C の熱処理を行うとインバー合金 (Fe-36wt%Ni) で、Cr が表面偏析し、さらに MnS が析出すること、1200°C の熱処理では Cr の表面偏析と CaS や CaO などの析出とが生じることを示した¹⁾。また、水素雰囲気中における 1100°C から 1200°C の熱処理により、インバー合金で SiO₂ や MnSiO₃ などが生成することも報告した²⁾。しかし、彼らは電子線マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) を用いて調べたので、EPMA の分析深さの約 1 μ m における偏析元素の平均組織を測定したこととなり、最表層における偏析を調べるためには不十分である。

OLEFJORD, MARCUS らは X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) を用い 2.6×10^{-5} Pa の真空中で 800°C の熱処理を行うと、Fe-Ni (75at%Ni) 合金には S が表面偏析することを示した³⁾。しかし、彼らは主に表面酸化について実験を行ったため、真空中でさまざまな温度で生じる表面偏析については報告していない。

一方、FUJITA, HOMMA はオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) と熱脱離法を用いて 1×10^{-7} Pa の超高真空中で SUS 316 L ステンレス鋼を加熱すると 697°C 以下では、N や S が表面偏析するが、697°C 以上に加熱すると偏析する B と N とが反応して BN が生成することを報告した⁴⁾。また吉原、新居は AES を用い 10^{-7} Pa の超高真空中で B、N と添加した SUS 304 ステンレス鋼を 827°C で加熱すると、加熱初期に偏析した P や一部分の S を析出した BN が置換すること、また一部の S は BN と混在することを報告している⁵⁾。STULEN, BASTASZ は AES と XPS を用い 21Cr-6Ni-9Mn ステンレス鋼を 10^{-7} Pa の超高真空中で加熱し BN が析出することを示した⁶⁾。しかし、Fe-Ni 合金においては、表面偏析についての報告は少

平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

Table 1. Chemical composition (wt%) of Fe-42wt%Ni alloy.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	sol. Al	T. N.	O
0.016	1.16	0.47	0.004	0.0016	41.68	0.19	0.1	0.006	0.0007	0.0044

Table 2. Experimental conditions of AES measurements.

Analyzer	PHI 540, PHI SAM-600
Primary electron energy	3 keV
Absorbed current	10 μ A
Incident angle	30° (Normal to the surface)
Modulation energy	4 eV
Sensitive factor	
B KLL	0.15
C KLL	0.19
N KLL	0.32
O KLL	0.5
P LMM	0.53
S LMM	0.82
Cr L ₃ M ₂₃ M ₄₅	0.32
Mn L ₃ M ₁ M ₂₃	0.17
Fe L ₃ M ₂₃ M ₄₅	0.17
Ni L ₃ M ₄₅ M ₄₅	0.27

なく、42wt%Niの合金組成でどのような偏析が生じているのかは明らかとなっていない。

そこで、Fe-42wt%Ni合金を超高真空中で加熱した場合、表面に合金中の不純物元素がどのように偏析するかを明らかにするため、AESを用いて調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として、0.5 mm厚さのFe-42wt%Ni合金を用いた。その化学組成をTable 1に示す。これをアルミナバフ研磨によって鏡面研磨し、アセトン中で超音波洗浄した後、AES測定用の試料とした。

2.2 表面偏析元素のAES測定

表面の元素の分析にはAESを用いた。AESの測定条件をTable 2に示す。AES分析装置として円筒鏡型分光器(Cylindrical Mirror Analyzer: CMA)型のもを用い、ロックインアンプにより微分型のAESスペクトルの測定を行った。分析に用いた真空チャンバーはイオンスパッタポンプにより、超高真空(9×10^{-8} Pa)に排気されている。本装置では、試料背面から1 kV程度に加速した電子を照射することにより試料を加熱できる。加熱温度は、Pt-Pt/Pd熱電対を用いて測定し、 $\pm 5^\circ\text{C}$ の精度で制御した。

表面の酸化や汚染に起因するOやCがAES装置で検出されなくなるまで、 Ar^+ イオンにより試料をスパッタした後、上記加熱装置を用いて550から1000°Cの範囲で最大500 minの加熱を行った。表面に偏析した元素の原子濃度は、PHI社より示されている相対感度因

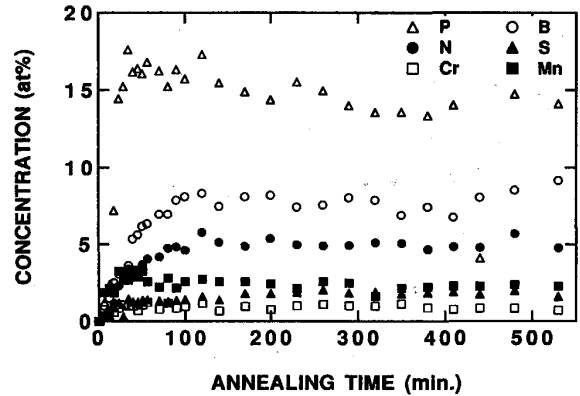


Fig. 1. The surface composition of Fe-42 wt%Ni alloy annealed at 550°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa) as a function of the time.

子を用いて求めた。なお、600°Cの加熱実験には、抵抗加熱装置を備えた走査型AES (PHI社製 SAM-600)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 加熱温度に対する表面偏析元素の変化

試料を550°Cに加熱した時、AESで測定した表面に存在する元素量の加熱時間に対する変化をFig. 1に示す。ここでは、合金の主成分であるFeとNiについては除いてある。加熱開始とともに、P、Mn、Crの量が増加し始め、20 min程度加熱した後ほぼ一定となる。これに対し、B、N、Sは加熱開始とともに増加するが、それらの量が一定になるまで100 min程度かかる。100 min以降さらに400 minの加熱を行ったが、これら元素の量は変化しなかった。また、酸素、炭素などは検出されなかった。したがって、100 min以上の加熱によってFe-42wt%Ni合金の表面偏析は平衡に達したものと考えられる。400 min加熱を行い平衡に達したFe-Ni合金において、Pが最も多く存在し、次いでB、N、Mn、Sの順に多い。Bの濃度は化学分析では検出できなかったため1 ppm以下と思われるが、このように量の少ないBでも表面偏析した。

同じく、試料を650°Cに加熱した時、加熱時間に対する表面に存在する元素量の変化をFig. 2に示す。加熱開始とともに、P、Mnの量が増加し12 minの加熱で最大となり、その後、減少する。Pは200 min以降ほとんど表面には存在していない。Mnは100 min以降表面には認められない。これに対し、Bは加熱開始直後か

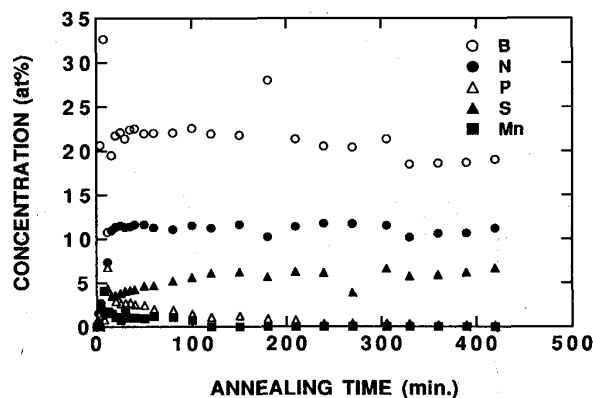


Fig. 2. The surface composition of Fe-42wt%Ni alloy annealed at 650°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa) as a function of the time.

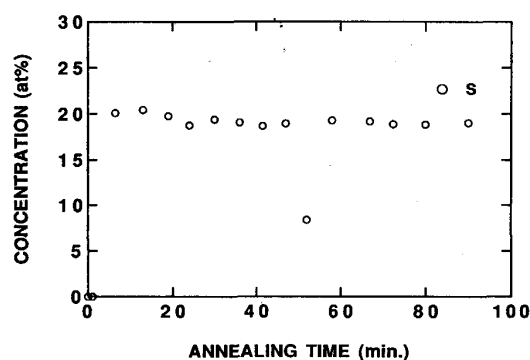


Fig. 3. The surface composition of Fe-42wt%Ni alloy annealed at 1000°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa) as a function of the time.

ら急激に増加し 8 min で最大になった後その量は減少し、16 min 以降その量がほぼ一定となる。N は B より若干遅れて偏析し、その量は 16 min 後に一定となる。また、S は加熱初期から徐々に増加し 150 min の加熱後その量が一定となる。したがって、200 min の加熱の後、表面に存在する元素は平衡に達したものと考えられる。その時、B、N が最も多く S がそれに次ぎ、若干の P も存在する。次に、試料を 1000°C に保持した時、表面に存在する元素量の加熱時間に対する変化を Fig. 3 に示す。加熱初期に S が増加し、すぐに一定となる。そのほかの元素の偏析は認められない。

超高真空中で試料を長時間加熱して表面に存在する元素量が平衡に達した時、加熱温度に対し表面に存在する元素量を Fig. 4 に示す。550°C では、P が最も多く次いで B、N さらに若干の Mn、Cr も存在する。600°C では、P の量は、550°C の時のほぼ半分まで減少する。Mn、Cr の表面偏析は認められない。一方、B と N の量は 550°C の場合に比べ、ほぼ同じであり、S は増加する。その結果、B が最も多く次いで S、N、P の順で

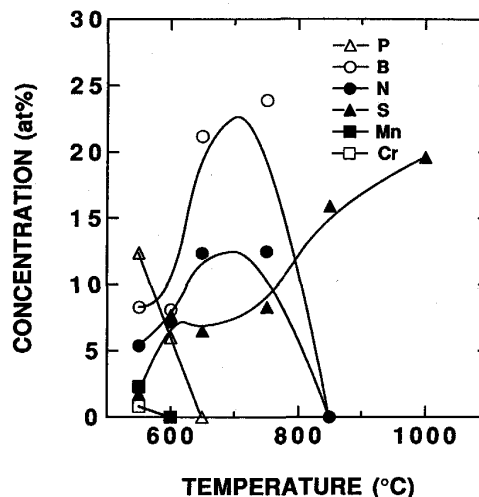


Fig. 4. The composition of the segregated elements to the surface of Fe-42wt%Ni alloy which was observed after the composition reached the equilibrium as a function of the annealed temperature.

多い。さらに、650°C では、B と N の量が 600°C の時よりも多くなり、P は認められなくなる。S の量は、600°C の場合とほぼ同じである。650°C では、B が最も多く次いで、N、S の順に多く存在する。750°C では、650°C の場合とほぼ同様である。850°C に保持すると、B、N は消失し、S のみが表面に存在する。さらに、1000°C に保持すると、850°C に比べ S が多くなる。また、他の元素の偏析は認められない。

300 min 以上加熱して表面に偏析する元素量が一定になった時の AES で測定した Fe に対する Ni の存在比を Fig. 5 に示す。加熱温度が低い時、Fe に対し Ni の方が多く存在し、加熱温度が高くなると Ni 量は相対的に減少する。表面を Ar^+ イオンスパッタによって清浄化した表面では、Fe に対する Ni の存在比が 0.53 であった。Fe-Ni 合金では選択スパッタはほとんど生じないと報告されている⁷⁾ので、この値 (0.53) は母材の組成に対応したものと考えられる。なお、組成から計算された Fe に対する Ni の原子比は、0.69 で、AES による測定値 0.53 との違いは、それぞれの感度因子の合金化による変化を反映したものと考えられる。したがって、550°C から 850°C 程度の温度領域では、表面で Ni が富化しており、十分高温では母材と同様な組成になっているものと考えることができる。

600°C で加熱により Fe-42wt%Ni 合金の表面に偏析した B、N、P、S のオーグメント電子像を二次電子像とあわせて Photo. 1 に示す。結晶粒の大きさは、10 μm 程度であった。P と S は観察領域全面ではほぼ一様な分布

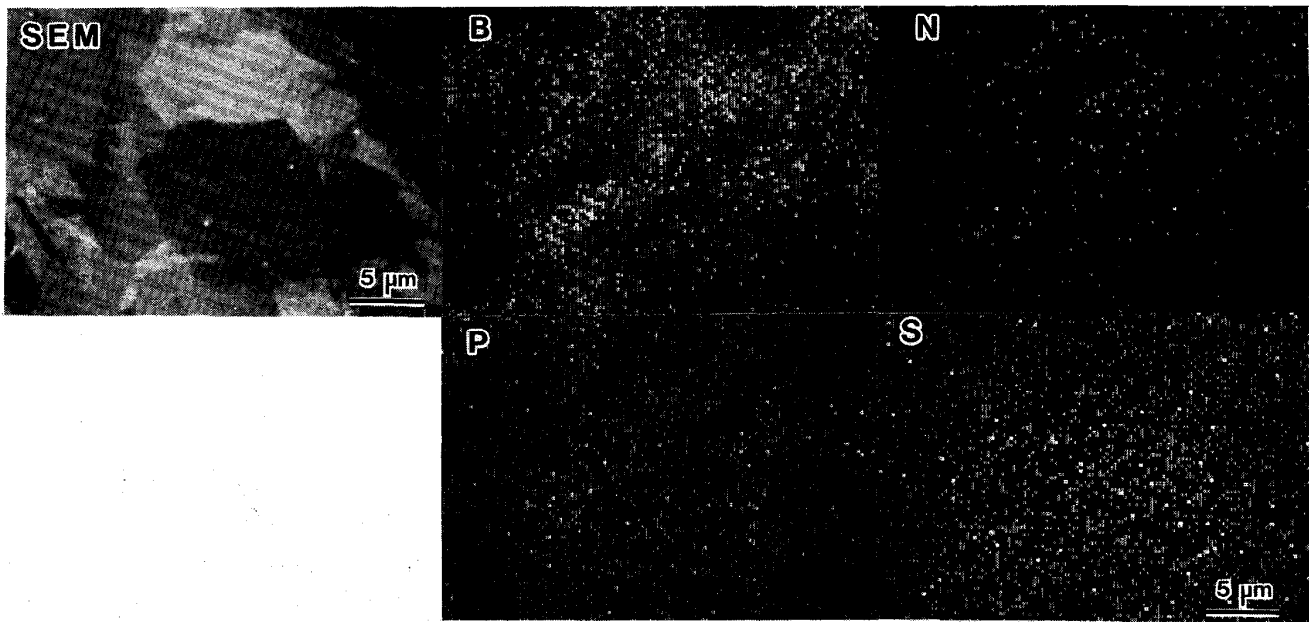


Photo. 1. The SEM image and the AES images of B, N, P and S for Fe-42wt%Ni alloy annealed at 600°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa).

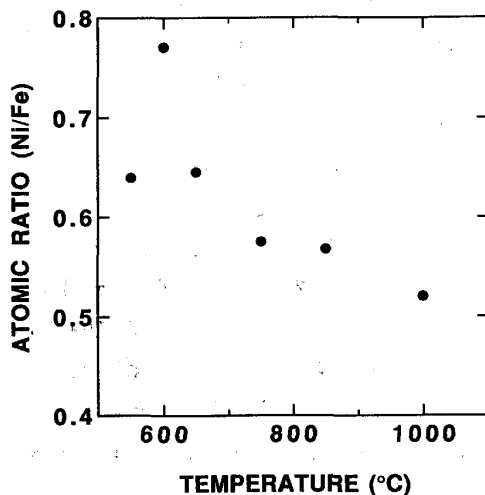


Fig. 5. The ratio of the concentration of Ni to that of Fe which was observed after the composition reached the equilibrium as a function of the annealed temperature.

をしている。BとNも試料全面にわたって存在するものの、場所によって若干のコントラストの違いが見られる。Bのコントラストの高い場所ではNのそれも高い。これはBとNが同じ場所に偏析し、BNとなっていることを示唆するものである。この分布は、SEMにより観察した結晶粒との関係は不明である。ただし、場所によるBやNの分布の違いはわずかなものであるため、試料表面では、これら元素がほぼ一様に偏析するものと考えられる。

3.2 表面のB, N, Sの化学結合状態

650°Cで加熱した時に見られたB KLL, N KLL, S

LMM AES スペクトルの加熱時間に対する変化を Fig. 6 に示した。加熱 0 min のスペクトルに見られる Ar のピークは表面清浄化のため用いた Ar^+ が試料中にイオン注入されたため生じたものである。加熱初期に 185 eV の B KLL ピークが急激に高くなっている。このスペクトルは単体の B に見られるものとほぼ同様なもの⁸⁾である。すなわち、加熱初期においては B が単体で表面に偏析していることを意味する。加熱開始 12 min でこのピークの形状が変化した後、表面が平衡に達するまで形状は変化しなかった。平衡に達した時の S LMM AES スペクトルにも、単体の S のスペクトル⁸⁾には見られない高運動エネルギー側にショルダーが存在する。平衡に達したときのスペクトルから、B や S は元素状態で表面に偏析したものではないことを示唆している。

そこで、Fig. 6 の 390 min 加熱を行ったものについてモデュレーションエネルギーを 1 eV とし、高分解能で測定した B KLL と S LMM AES スペクトルを Fig. 7 に示す。B KLL ピークには 6 本のピーク (C, D, E, F, G, H) が見られる。この AES スペクトルは STULN, BASTASZ によって測定された BN のそれ⁶⁾と良く似ているため、この B は主に BN として存在するものと考えられる。BN における B KLL AES スペクトルの微細構造は、オージェ電子生成過程で B1s に生じたホールを緩和する際、B2s からだけではなく、BN の価電子帯やエキシトン準位からの緩和のため生じるとされている⁹⁾。しかし、この B KLL AES スペクトルには純 BN

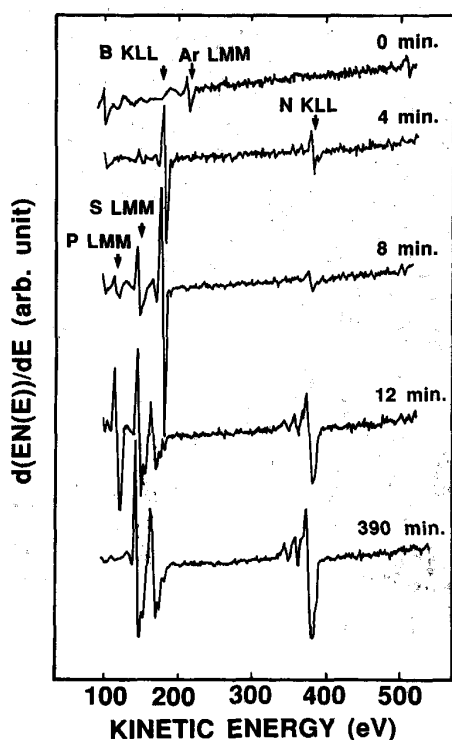


Fig. 6. The change of the AES spectra for Fe-42wt%Ni alloy annealed at 650°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa).

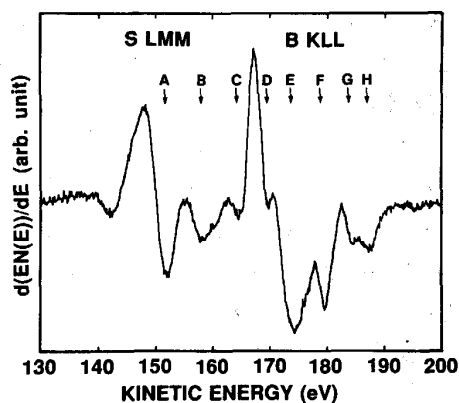


Fig. 7. B KLL and S LMM AES spectrum of Fe-42wt%Ni alloy after annealed 650°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa).

のそれ⁶⁾⁹⁾には見られない 169.8 eV や 184.5 eV の小さなピークが存在している。ここでは微分スペクトルの最小値をピークエネルギーとした。HANKE, MÜLLER は単体の B では 184.8 eV のピークのみが存在することを報告している⁹⁾。さらに、 B_4C では単体の B とほぼ同様なスペクトルを、 B_2O_3 では BN と同様なスペクトルが得られ、主ピークは 184 eV にシフトすることも報告している⁹⁾。平衡状態まで表面偏析した B に見られた

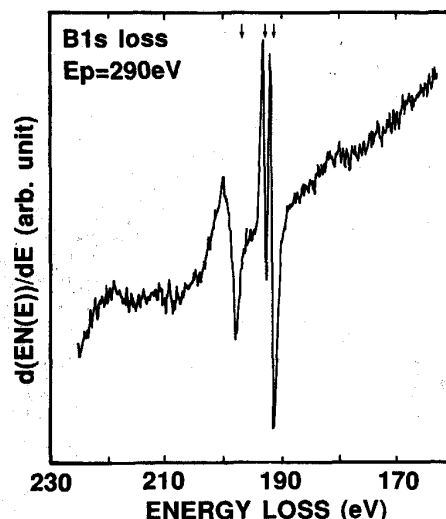


Fig. 8. B1s EELS spectrum of Fe-42wt%Ni alloy after annealed at 650°C in ultra high vacuum (9×10^{-8} Pa).

184.5 eV (ピーク G) のピーク位置は単体の B のものとほぼ一致するが、169.8 eV (ピーク D) のピークはこれら化合物のものとは一致しない。したがって、これらは表面に存在する B の一部が単体の B あるいは複雑な化合物となっているために生じたものと考えられる。

次に、表面偏析した B から得られた B1s EELS (EELS: 電子エネルギー損失分光法, Electron Energy Loss Spectroscopy) スペクトルを Fig. 8 に示した。191.8 eV と 193 eV に幅の狭い、また 198.6 eV に幅の広いピークが見られる。ここでは文献に示されている積分型のスペクトルと比較するため、その傾きが最も大きいところをピークエネルギーとした。LEAPMAN らは、透過型電子顕微鏡に装着した EELS 分光器を用いて六方晶 BN の EELS スペクトル測定した結果、192 eV, 199 eV, 204.5 eV のピークはそれぞれ B1s から π^* , $\sigma 1^*$, $\sigma 2^*$ への遷移のため生じるとした¹⁰⁾。LEAPMAN らの結果は Fig. 8 にみられる B1s EELS スペクトルと 191.8 eV のピークを除き良く一致している。なお、LEAPMAN らの 204.5 eV のピーク強度は小さいため、Fig. 8 には見られないものと思われる。さらに、軟 X 線放射分光法 (Soft X-ray Emission Spectroscopy: SXES) の結果から、HANKE, MÜLLER⁹⁾ や FOMICHEV, RUMSH¹¹⁾ は、六方晶の BN の伝導帯の底に B 原子に局在したエキシトン準位が存在することを示した。その準位はバンドの底から 0.7 eV であるとしている¹¹⁾。また、DAVIES らは 1.9 eV であると報告している¹²⁾。Fe-42wt%Ni 合金に見られた B の B1s EELS スペクトルのピーク間隔は 1.2 eV で彼らの値とほぼ一致する。したがって、191.8

eV のピークはエキシトンに起因するピークであるものと考えられる。さらに、B と N を添加した SUS 304 で FUJITA, HOMMA は偏析した BN は六方晶のものであることを示している¹³⁾。以上の結果から Fe-Ni 合金表面に偏析した B は六方晶 BN として存在しているものと考えられる。

Fig. 7 に見られる S LMM AES スペクトルには、149.9 eV の主ピーク(A)のほかに 156.6 eV にもピーク(B)が見られる。ここでは文献¹⁴⁾と比較するため、その傾きが最も大きいところをピーク位置とした。SALMERÓN ら¹⁴⁾は Fe, Ni を超高真空中で加熱して表面に偏析した S の AES スペクトルには、Fe 表面で 150.9 eV の主ピークと 157 eV のピークとが、Ni 表面で 151.3 eV の主ピークと 156.9 eV にピークとが存在することを報告している。PANZNER や EGERT¹⁵⁾は Fe 表面に偏析した S と FeS と FeS₂ の AES スペクトルを比較し、この 157 eV のピークは偏析によって生じた S が Fe と結合した結果、S 2p に生じたホールを Fe 3d 電子が緩和するため生じるとしている。ただし、偏析した S は FeS と FeS₂ などの化合物とは異なる状態であると報告している。Fe-42wt%Ni 合金に表面偏析した S に見られたピーク A とピーク B のエネルギーの差は 6.7 eV である。一方、PANZNER や EGERT¹⁵⁾のスペクトルからそのエネルギー差は偏析した S で 5.8 eV, FeS と FeS₂ では 5.0 eV と推定される。SALMERÓN ら¹⁴⁾の結果では Fe で 6.1 eV, Ni で 6.0 eV と報告されている。本実験の S で見られたピーク A とピーク B のエネルギーの差は彼らが偏析した S について報告したものとほぼ一致するので、Fe-42wt%Ni 合金の加熱によって偏析した S は、彼らが指摘したように、Fe や Ni と強く結合しているものの、FeS や FeS₂ などの化合物とはなっていないものと考えられる。

3.3 表面偏析元素の温度による置換

Fig. 4, 7, 8 に示した結果から 600°C 以下の低温領域において、P および Mn が表面に主として偏析しているが、650°C から 750°C の中温度領域ではこれらと B および N が置換し、BN として析出する。さらに 750°C 以上の高温領域では、S がこの BN と置換し偏析する。吉原、新居は SUS 304 ステンレス鋼を 1×10^{-7} Pa で加熱すると、低温では C, N が、高温では P が、さらに高温で S が表面偏析することを示し、これは表面活性が $C < N < P < S$ の順で大きいことによる¹⁶⁾。Fe-42wt%Ni 合金においても彼らの結果と同様、表面活性の小さい P は低温でこれが大きい S が高温で偏析したのと考えられる。

Fig. 6 の加熱による B KLL AES スペクトルの変化や Fig. 7 の B KLL AES スペクトルおよび Fig. 8 の B1s EELS スペクトルに見られるように、Fe-42wt%Ni 合金では、B は加熱初期に単体の B として偏析するが、その後 BN に変化するものと考えられる。また、単体の B に帰属される B KLL ピークの強度は加熱直後 (8 min) に強度が高くなるのに対し、N KLL ピークの強度は加熱初期には B KLL ピーク強度ほど高くない。以上の結果から、加熱開始後まず単体の B が偏析し、次いで偏析してきた N と反応し BN として析出するものと考えられる。一方、FUJITA, HOMMA⁴⁾や STULEN, BASTASZ⁶⁾は BN を添加したステンレス鋼では 800°C 以上で BN の析出が起きることを報告した。特に、FUJITA, HOMMA はまず N が表面偏析し、その後偏析した B と反応して、表面に BN が生成するとしている⁴⁾。

Fe-42wt%Ni 合金に見られた結果は FUJITA, HOMMA らの結果と BN が偏析と同時に生成するのではない点で似ているが、先に偏析する元素が異なっている。これは、母材が今回の Fe-Ni 合金と彼らが用いたステンレス鋼と異なるため、B と N で異なる拡散係数や表面活性を有するためであろうと思われる。

このようにして析出した BN は吉原、新居の結果⁵⁾に見られるように P よりも活性なため、中温度領域で置換したのと考えられる。さらに、高温では最も活性な S が置換し偏析するものと思われる。

3.4 表面偏析した元素の厚さ

Fe-42wt%Ni 合金において表面偏析が生じた時でも、オージェピーク強度から 50 から 80% 程度の Fe と Ni が表面に存在するものと計算された。これは、いずれの元素もバルク中に均一に存在すると仮定して計算したためである。すなわち偏析元素の深さ方向分布やオージェ電子の減衰深さなどが考慮されておらず Fe や Ni が見かけ上表面に存在するように計算されたものと考えられる。そこで、表面偏析した元素が表面をどの程度覆っているのかを調べるため、表面偏析元素に起因するオージェ電子強度の計算を行った。母材 M 中に存在する元素 X に起因するオージェ電子ピークの強度 I_X は(1)式で表現できる¹⁷⁾。

$$I_X = I_0 \sigma_X(E_p) (1 + r_M(E_X, \alpha)) T(E_X) D(E_X)$$

$$\int_0^\infty N_X(z) \exp(-z/\lambda(E_X)) \cos \theta dz \cdots (1)$$

ここで、 I_0 は入射電子の電流量、 σ_X は入射電子エネルギー (E_p) に対するオージェ電子放出断面積、 $(1 + r_M(E_X, \alpha))$ はオージェ電子エネルギー (E_X) と入射電子の入射方向 (α) に対する背面散乱補正係数、 T は分光

器の透過率, D は検出器の検出効率, N_X は深さ (z) に対する元素 X の濃度分布, λ はオージェ電子の減衰長さ, θ はオージェ電子の試料表面の法線に対する放出方向をそれぞれ示す. ここで, 母材中の他の元素 Y のオージェ電子ピークの強度 (I_Y) と元素 X のピークの強度比は

$$I_X/I_Y = \{ \sigma_X(E_p)(1+r_M(E_X, \alpha)) \int_0^\infty N_X(z) \exp(-z/\lambda(E_X)) dz \} / \{ \sigma_Y(E_p)(1+r_M(E_Y, \alpha)) \int_0^\infty N_Y(z) \exp(-z/\lambda(E_Y)) dz \} \dots\dots\dots (2)$$

純元素から測定されるオージェ電子強度 (I_X^∞, I_Y^∞) を用いると, (3) 式で表される.

$$I_X/I_Y = \{ I_X^\infty (1+r_M(E_X, \alpha))(1+r_Y(E_Y, \alpha)) \int_0^\infty N_X(z) \exp(-z/\lambda(E_X)) dz \} / \{ I_Y^\infty (1+r_M(E_Y, \alpha))(1+r_X(E_X, \alpha)) \int_0^\infty N_Y(z) \exp(-z/\lambda(E_Y)) dz \} \dots\dots\dots (3)$$

Photo. 1 に見られたように, 偏析した元素は表面に一樣に存在するので, Fe-42wt%Ni 合金表面に単元素 (X) だけからなる厚さ d の表面偏析層が存在すると仮定し, 偏析元素の Fe に対するオージェピーク強度を計算した.

すなわち, $N_X(z), N_{Fe}(z)$ は母材中の Fe の組成 ($N_{Fe}^0=59.07$ at%) を用いて (4) 式で表される.

$$\left. \begin{aligned} N_X(z) &= 1, N_{Fe}(z) = 0 \quad (z \leq d \text{ の時}) \\ N_X(z) &= 0, N_{Fe}(z) = 59.07 \quad (z \geq d \text{ の時}) \end{aligned} \right\} \dots\dots (4)$$

(3) 式と (4) 式から (5) 式が得られる.

$$I_X/I_{Fe} = \{ I_X^\infty (1+r_M(E_X, \alpha))(1+r_Y(E_{Fe}, \alpha)) \lambda(E_X) \exp(d/\lambda(E_X))(1-\exp(-d/\lambda(E_{Fe}))) \} / \{ I_{Fe}^\infty (1+r_M(E_{Fe}, \alpha))(1+r_X(E_X, \alpha)) \lambda(E_{Fe}) 59.07 \} \dots\dots\dots (5)$$

背面散乱補正係数 ($1+r_M(E_X, \sigma)$) として, Over voltage ratio ($U=E_p/E_c$; E_c はオージェ電子の発生に必要な内殻の励起エネルギー) と原子番号 (Z) とを用いた経験式が知られている¹⁸⁾. 今回の実験で用いた 1 次電子の入射角 30° の時, 背面散乱補正係数は (6) 式で表される.

$$R = 1 + (0.462 - 0.777 Z^{0.2}) U^{-0.32} + (1.15 Z^{0.2} - 1.05) \dots\dots\dots (6)$$

また, 単原子層の厚さ (a) とオージェ電子のエネルギー (E) とを用いて, 減衰長さ (λ) は単位を nm として (7) 式で表される¹⁹⁾.

$$\lambda = 538 a E^{-2} + 0.4 a^{1.5} E^{0.5} \dots\dots\dots (7)$$

(5)(6)(7) 式を用いて, 計算した偏析層の厚さに対する表面偏析元素の Fe に対するオージェ電子ピーク強

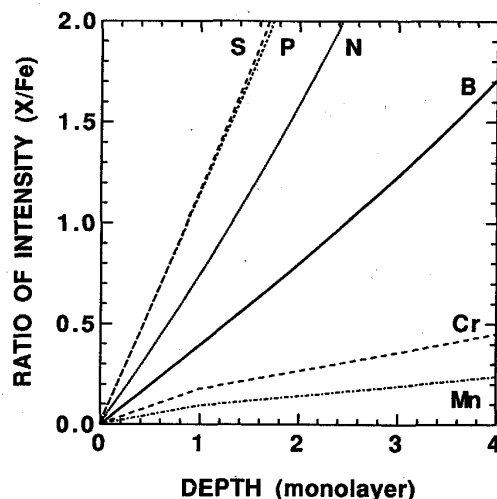


Fig. 9. The calculated ratio of the intensity of Auger peak of the segregated elements to that of Fe as a function of the thickness of the segregated elements. The used Auger peaks are Fe $L_{3M_{23}M_{45}}$, B KLL, N KLL, P LMM, S LMM, Mn $L_{3M_1M_{23}}$ and Cr $L_{3M_{23}M_{45}}$.

度比を Fig. 9 に示す. ここでは, E として測定した各オージェ電子ピークの運動エネルギー, E_c として計算による各内殻準位の結合エネルギー, $I_X^\infty, I_{Fe}^\infty$ として Table 1 に示した相対感度因子をそれぞれ用いた. また, B と N は BN として存在するとした. 測定した偏析元素の Fe に対するオージェ電子ピーク強度比から, 加熱温度に対する表面偏析元素の偏析厚さを計算した結果を Fig. 10 に示す. ここでは, 異なる偏析元素どうしの相関については考慮していない. いずれの加熱温度においても, それぞれの元素の偏析層の厚さは 1 原子層程度であり, 偏析した元素の全厚さは 1 から 3 原子層程度である. 特に P, Mn, B, N, S がともに存在している 750°C 以下の低温度領域では, 2 ないし 3 原子層の偏析層が存在し, 850°C 以上で 1 原子層の偏析層が存在する.

実験に用いた試料の化学分析を行ったところ, B は検出されなかった. 化学分析による B の検出限界は 1 ppm である. ここで, 1 ppm の B がすべて表面に BN として析出したとするとその厚さは 4.4 原子層になる. また, 加熱によって表面偏析させた後, 加速電圧 1 kV で吸収電流 1.5 mA の条件で Ar^+ イオンスパッタし, 偏析層の深さ方向分析を行ったところ, 1 min のスパッタで偏析元素はほぼ消失した. 加速電圧 5 kV で吸収電流 4 mA の条件でのスパッタ速度は Ni で 26 nm/min であった. BEHRISCH²⁰⁾ によると, 加速電圧が 1 kV の時のスパッタ収率は 5 kV の時の 40% で吸収電流量が 38% であるため, 今回のスパッタ速度は, 4 nm/min 程度で

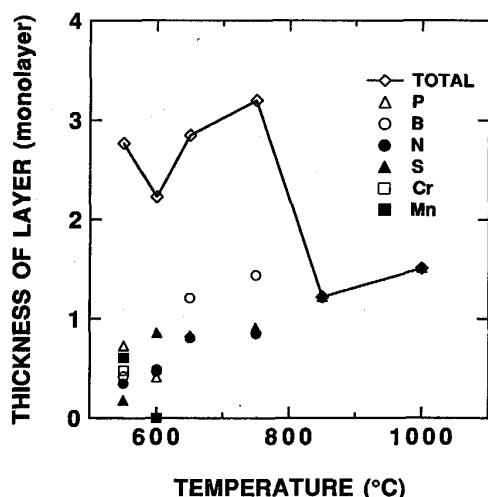


Fig. 10. The calculated thickness of the segregated layer as a function of the temperature. The thickness is calculated from the results of Fig. 4 and Fig. 9.

あるものと考えられる。したがって、偏析層の厚さは20原子層以下であるものと考えられる。オージェ電子強度の計算から求めた厚さは化学分析値から推定した偏析層の厚さや深さ方向分析から推定した厚さとはほぼ一致する。したがって、偏析元素の偏析厚さは1から3原子層程度であり、超高真空中の加熱によって生じる表面偏析元素はFe-Ni合金の表面を完全に覆うことができるものと考えられる。

4. 結 言

Fe-42wt%Ni合金の加熱による表面偏析元素を明らかにするための、超高真空中において550°Cから1000°Cの範囲で加熱し、AESを用いて表面に偏析する元素を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Fe-42wt%Ni合金を 9×10^{-8} Pa台の超高真空中で長時間加熱し平衡に達した表面には、加熱温度によって、P, Mn, Cr, B, N, Sが偏析する。550°Cから600°Cの範囲ではPが主として偏析し、B, N, Mn, S, Crも若干存在する。600°Cから850°Cの範囲ではB, Nが主として存在し、Sも偏析する。850°C以上の温度領域では表面にはSだけが偏析している。Fe-42wt%Ni合金では加熱温度によってこれら表面偏析元素の置換が生じる。

(2) B KLL AES スペクトルおよびB1s EELS スペクトルから650°Cから750°Cで見られたB, Nは主として六方晶のBNとして存在するものと考えられる。またこれらの一部は単体のBあるいは複雑な化合物としても存在する。また、このBNにはエキシトンに起

因すると思われる単位が見られた。また、偏析したSでは母材のFeあるいはNiとの結合ができた状態となっているものと考えられる。

(3) Bは加熱初期において単体のBとして偏析するが、その後偏析するNと反応してBNに変化するものと考えられる。

(4) 平衡に達した表面におけるFeとNiの組成は母材中のものと異なる。P, Mn, B, Nが見られた550°Cから850°Cの温度領域では、母材に比べNiの組成が高くなっている。850°C以上の領域では母材の組成とはほぼ同程度であった。

(5) 背面散乱因子、減衰長さを考慮してオージェピーク強度の計算を行った結果、偏析したそれぞれの元素の厚さは、1原子層程度で、偏析元素の全厚さは最大3原子層程度である。

文 献

- 1) M. INABA, Y. HONMA, T. YAMASHITA and M. AWA: J. Mater. Sci. Lett., **4** (1985), p. 818
- 2) M. INABA, M. AWA, Y. HONMA, E. AKIYOSHI and Y. OTAKE: J. Mater. Sci. Lett., **5** (1986), p. 16
- 3) L. OLEFJORD and P. MARCUS: Surf. Interface Anal., **4** (1982), p. 23
- 4) D. FUJITA and T. HOMMA: Thin Solid Films, **181** (1989), p. 267
- 5) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 941
- 6) R. H. STULEN and R. BASTASZ: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979), p. 940
- 7) R. KELLY: Surf. Sci., **100** (1980), p. 85
- 8) L. E. DAVIS, N. C. MACDONALD, P. W. PALMBERG, G. E. RIACH and R. E. WEBER: Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1972) [Physical Electronics Industries, Inc.]
- 9) G. HANKE and K. MÜLLER: J. Vac. Sci. Technol. A, **2** (1984), p. 944
- 10) R. D. LEAPMAN, P. L. FEJES and J. SILLCOX: Phys. Rev. B, **28** (1983), p. 2361
- 11) V. A. FOMICHEV and M. A. RUMSH: J. Phys. Chem. Solids, **29** (1968), p. 1025
- 12) B. M. DAVIES, F. BASSANI, F. C. BROWN and C. G. OLSON: Phys. Rev. B, **24** (1981), p. 3537
- 13) D. FUJITA and T. HOMMA: J. Vac. Sci. Technol. A, **6** (1988), p. 230
- 14) M. SALMERÓN, A. M. BARÓ and J. M. ROJO: Phys. Rev. B, **13** (1976), p. 4348
- 15) G. PANZNER and B. EGERT: Surf. Sci., **144** (1984), p. 651
- 16) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46** (1982), p. 494
- 17) D. BRIGGS and M. P. SEAH: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (1983), p. 181 [John Wiley & Sons]
- 18) R. SHIMIZU: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983), p. 1631
- 19) M. P. SEAH and W. A. DENCH: Surf. Interface Anal., **1** (1979) p. 2
- 20) R. BEHRISH: Sputtering by Particle Bombardment I (1981), p. 175 [Springer Verlag]