

表面皮膜が厚く ($t \gg A_1$) 下地合金からの金属状態のスペクトルが事実上観測されない ($I_0^{\circ} = 0$) ときにはもつと単純になり

$$I_0^{\circ} \cdot K_0 \rho^{\circ} / \rho^{\circ} \cdot c_0^{\circ} \{1 - \exp(-l/A_0)\} \\ = \sum_1 I_1^{\circ} \cdot K_1^{\circ} \cdot \exp(l/A_1) \dots \dots \dots (11)$$

$$c_1^{\circ} = I_1^{\circ} \cdot K_1^{\circ} \cdot \exp(l/A_1) / \sum_1 I_1^{\circ} \cdot K_1^{\circ} \cdot \exp(l/A_1) \dots \dots (12)$$

となる。

したがって一つの試料から測定されるすべてのX線光電子スペクトルの積分強度を用いることによつて、下地合金中の各成分濃度 c_i° 、表面皮膜中の各成分濃度 c_i^s 、表面皮膜の厚さ t および炭化水素汚染層の厚さ l が一度に求められる。

このような方法をステンレス鋼の表面の解析に適用した結果は文献 2) 3) 7) 9) 12) などに報告されている。

文 献

- 1) K. ASAMI: J. Electron Spectrosc, 9 (1976), p. 469
- 2) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 17 (1977), p. 559
- 3) 浅見勝彦, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌 40 (1976), p. 438
- 4) J. J. QUIN: Phys. Rev., 126 (1962), p. 1453
- 5) M. KLASSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, R. NIELSEN, C. MORDLING, and P. MELNIK: Physica Scripta, 5 (1972), p. 93
- 6) C. J. POWELL: Surface Sci., 44 (1974), p. 29
- 7) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 23 (1983)
- 8) K. HASHIMOTO, K. KASAYA, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 防食技術, 26 (1977), p. 445
- 9) K. TERAMOTO, K. ASAMI, and K. HASHIMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 57
- 10) 浅見勝彦, 橋本功二: 未発表
- 11) K. HASHIMOTO, M. NAKA, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 279
- 12) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, and K. TERAMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 3
- 13) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 1007

8. AESによる定量分析と状態分析に関する研究

東京大学生産技術研究所 本間 禎一

8.1 はじめに

オージェ電子分光 (AES) とX線光電子分光 (XPS) は、いま普及段階にある有力な表面分析法である。ところで C.C. CHANG は薄膜の分析手法として両者を取り上げて、現用装置の性能比較を行い、総合において XPS が優れているが理論的性能限界を考慮するとき AES にも期待できる潜在能力があることを指摘している¹⁾。そ

こでは、感度、迅速性、空間分解能、深さ方向分解能、化学結合に関する情報、試料損傷、定量分析、および静電荷効果などが検討されている。

表面分析の普及化と関連する動向として、分析の標準化のための調査活動が進められている。ASTM (米国) では表面分析に関する E-42 委員会 (委員長 C.J. POWELL) が中心となつて AES/ESCA の合同調査活動が進められ、共通の試料 (ESCA は Cu, Au, Ni, AES は Cu, Au) を用いて相対強度比および入射電子の運動エネルギーの測定が行われた。その報告²⁾によると、測定値は異なる装置、測定者によつてばらつきを示し、両方法とも、その範囲はオーダーに及んだと述べられている。操作方法、データ解析、補正方法の標準化が必要であることが指摘されている。

ここでは、AES について前述の潜在能力を顕在化せしめるために、実現をはばんでいる問題を明らかにし、併せて装置の開発を目的として進めている課題の研究について中間的に報告し、次いで定量電子分光のための標準の測定操作、データ処理の“処方”を見出す目的で調査を開始した装置関数制御方式について述べる。

8.2 AES による定量分析

8.2.1 化学効果を考慮した相対感度係数法

AES による定量分析には、一般に相対感度係数法が用いられているが、多くの場合、化学効果は考慮されていない。そこで、化学効果を考慮した相対感度係数法による金属-酸化物系の定量分析を対象事例として、金属状態と酸化状態のオージェスペクトルを系統的に調査し、酸化による化学効果を明らかにした。實用合金元素として重要な遷移金属 (Ti~Zn) とその酸化物について、定量分析に用いられる LMM 系スペクトルの化学効果を調査した結果、一般的な傾向として、価電子帯に属する電子が関与するピークは化学効果によつて相対感度係数が変化することが示された³⁾。この変化を考慮して、酸化物薄膜中の深さ方向の定量分析を行い⁴⁾、また化学効果を利用して、界面の同定が行えることを示した⁵⁾。さらに、計算の自動化とプロットアウト化を進め、高温酸化の研究に応用した。すなわち、ステンレス鋼の基本系である Fe-18Cr 合金単結晶を用い、その高温酸化層の組成、構造、結晶学的方位関係に及ぼすエビタキシ効果の研究⁶⁾を行つた。

併せて、強磁性体の電子分光における磁気特性の変化の影響を調査した。

8.2.2 スペクトル合成法 (線形結合法)

装置特性を考慮して信頼できるスペクトルを求めることによつて、金属-酸化物系のように化学状態の異なる複合系についても定量分析が可能であることを示した⁷⁾。

さらに、各成分スペクトルが線形独立であれば、各成分の寄与を求め、重なり効果を補正して、より精度高く

定量分析ができることを示した^{8)~10)}。原子番号効果、選択スパッタ効果が小さいことが期待できるモデル系として、Ni-Co 2 元合金について、それぞれの成分元素の基準スペクトルから線形結合による合成スペクトルを求め、実測スペクトルとの照合によつて、25.2 at% (化学分析値 23.8 at%) および 49.8 at% (同 50.5 at%) の結果をえた。理論的予測では表面の組成変化は少なく、予測とほぼ一致する結果が得られたことから、この系は表面分析の標準試料となることが期待される。

スペクトル合成による多元系の定量分析に関連して、異なる状態を含む複合系の定量状態分析の具体例として Si-SiO₂, Ni-NiO, 炭化物-グラファイト (Nb 基) の各系が調査された。

AES がもっている感度、迅速性、空間分解能を損なうことなく定量分析の精度を高められる電子分光器の開発¹¹⁾を進めている。測定用と解析用の 2 台のマイクロコンピュータを用いることにより実験室規模で S/N 改善処理と合わせて測定時間の短縮が進められた。その結果、(1) 深さ方向の分析における微量成分の分析感度と精度が向上し、(2) 適当なモニターと転送を行うことによつて同時的にデータの解析が可能となり、(3) スペクトルの微細構造の判別、解析が容易となるなどの見通しがえられた。

8.3 AES による状態分析

遷移時間不確定性のために、オーজেピークが数 eV の幅をもつことから AES は状態分析法として不利であるとされている。しかし、十分に大きな信号量が検出できれば、原理的には、代表値を確定できる。実際に、市販の装置 (エネルギー分解能 $\Delta E/E \sim 0.6\%$) を用いた装置特性についての調査結果から、相互作用の小さいスペクトル系を標準として選び、装置関数に依存しないで測定できる量を求め、スペクトルの数学的処理によつて各成分スペクトルを解析して、高いエネルギー領域 (たとえば > 500 eV) であつても状態変化を捕えられることを示した¹²⁾。

その際、 $\pm 10\%$ の定量精度を得るためには、装置の安定性を $\pm 1\%$ 程度にする必要があることを明らかにした。

8.4 装置関数制御による電子分光

AES による定量分析の検出感度、精度、再現性、定量性を高め、併せて高速化を実現するために装置関数の制御によつて最適条件で電子分光を行う方式の開発のための調査研究を行つた。すなわち、(1) 市販の分光器 (CMA) について装置特性の調査を行い、CMA 操作および動作の最適条件を解析した。次いで電子分光器の分解能を改善するため、「阻止電位式一段型円筒鏡分光器」の開発に着手し、(2) 装置関数制御を行うためにコンピ

ュータによる制御システムの開発を進めた。

また、定量分析、状態分析の標準化とも関連して、標準スペクトルの収集を開始した。

スペクトル合成の手法を利用して、装置関数を用いるスペクトルの変換についても開発化を進めた。これは、異なる装置、測定条件でえられるスペクトルの相互比較および変換と関連しており、標準スペクトルの収集とも関係するものである。

スペクトルのデータ処理化によつて可能となつた微量成分の検出感度の向上およびスペクトルの微細構造の判別、解析が可能となつた実例として、アルミニウムの陽極酸化皮膜中の B, P などの微量元素の分布と状態の測定、評価が挙げられる¹³⁾。別の例として、イオン照射によつて注入された微量の Ar のスペクトルがマトリックスの種類によつて形状が変化することが観察された。この変化は原子間遷移によるものと考えられる。

AES による定量分析に関する研究とは別に、鋼材表面の評価に関して次の調査、研究も行われた。

(1) ステンレス鋼 (304, 430, Fe-18 Cr) 表面の酸化挙動

(2) 鋼材 (430) 表面の偏析挙動とその酸化、気体吸着への影響¹⁴⁾

これらは、前述の強磁性体の電子分光における磁気特性の変化の影響とも関連して、磁気の影響を除去または制御できる分光システムの開発による表面評価法の確立とつながっている。

文 献

- 1) C. C. CHANG: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), p. 276
- 2) C. J. POWELL, N. E. ERICKSON, and T. E. MADEY: J. Electron Spectroscopy Rel. Phenomena, 17 (1979), p. 361; 同上, 25 (1982), p. 87
- 3) 石黒勝彦, 本間禎一: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 360
- 4) K. ISHIGURO and T. HOMMA: J. Electrochem. Soc., 127 (1980), p. 1205
- 5) K. ISHIGURO and T. HOMMA: Proc. of Intern. Conf. of High Temperature Corrosion, NACE (1982)
- 6) 大島一英, 本間禎一, 田中彰博: 日本金属学会秋期大会 (1982. 9) 講演概要, p. 367
- 7) 田中彰博, 本間禎一: 生産研究, 32 (1980), p. 476
本間禎一, 田中彰博, 石黒勝彦: マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 28 回研究会資料 (1981. 5), p. 21
- 8) 田中彰博, 本間禎一: 応用物理学連合講演会予稿 (1981. 3), p. 375
- 9) A. TANAKA and T. HOMMA: Abst. of 9th Intern. Conf. on Atomic Spectroscopy and XXII Colloq. Spectroscopicum Intern. (1981. 9), p. 249
- 10) 田中彰博, 本間禎一: 応用物理学学会講演予稿 (1981. 10), p. 273, 401
- 11) 国有特許 (国内) 出願 (発明者: 田中彰博, 本間

- 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の問題 (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。KELLY¹⁾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), ρ 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 ρ 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²⁾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, α 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 θ (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 (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²⁾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³⁾についても衝突カスケード機構で説明されるもの (Al_2O_3 , MgO , Ta_2O_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 (WO_3 , V_2O_5 , 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, McINTYRE³⁾らは, Fe_3O_4 , NiO および Cr_2O_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, Ar^+) で比較し, Cr_2O_3 皮膜のスパッタリング速度 ($1.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) が Fe_3O_4 および 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⁴⁾および $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 合金系⁵⁾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⁵⁾⁶⁾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⁷⁾およびレーザ励起蛍光スペクトル法⁸⁾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