



# 放射光を用いた化成処理皮膜の状態分析技術

野呂 寿人\*・奥出 進也\*<sup>2</sup>・名越 正泰\*<sup>3</sup>

Chemical State Analysis of Conversion Coatings by SR-XPS and TEY-XANES

Hisato NORO, Nobuya OKUDE and Masayasu NAGOSHI

**Synopsis** : Chromate coatings on galvanized steel have been studied by Synchrotron Radiation (SR) based techniques that include X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Total-Electron-Yield X-ray Absorption Near Edge Structure (TEY-XANES). Non-destructive depth profiling of the coatings by SR-XPS reveals the enhancement of  $\text{Cr}^{6+}$  in the outer surface. TEY-XANES spectroscopy based on simple specimen current measurement is demonstrated as an effective technique for analyzing chemical states of conversion coatings on general bulk substrates. The sampling depth of this technique, which exceeds several tens of nanometer, is determined by the penetration length of Auger electrons excited by X-ray and the inelastic mean free path of secondary electrons excited by inelastically scattered Auger electrons. The chemical states of phosphoric acid added chromate coatings are studied using this technique. The phosphoric acid is taken into the chromate coatings as partially changed into zinc and chromium phosphates, and the remainder is as simply dried. A specimen negative bias technique is useful to increase the TEY-XANES signals.

**Key words** : chromate coatings; chemical state; synchrotron radiation; XPS; XANES.

## 1. 緒言

自動車、家電製品、建材、飲料缶などに用いられる亜鉛系および錫系めっき鋼板の表面には、耐食性や塗料密着性などの向上を目的として、種々の化成処理が施されている。化成処理の一翼は、処理溶液に $\text{Cr}^{6+}$ を含有するクロメート処理によって担われているが、近年、地球環境保護の観点から、このような人体に有害な化学種に頼らない化成処理皮膜の設計が重要視されるようになってきた。

化成処理によって改善される諸特性には、化成処理皮膜中に存在する元素の化学状態の影響が大きい。そのため、化成処理皮膜の開発ではその化学状態の制御が大変重要である。例えば、飲料缶などに用いられるティンフリースチールでは、表層のクロム水和酸化物中の $\text{Cr-OH}$ 結合の割合を増やすことによって、塗料との二次密着性の向上が図られている<sup>1)</sup>。また、クロメート皮膜中の $\text{Cr}^{6+}$ は、クロメート皮膜を補修する効果によって耐食性を向上させていると考えられている<sup>2)</sup>。

元素の化学状態に敏感な分析手法で、化成処理皮膜にも適用可能なものとしては、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) がよく知られている。光電子の脱出深さ (非弾性散乱平均自由行程) は、通常、高々数 nm である。そのため、この方法で物質の内部の状態を分析する場合は、通常、イオンスパッタリングを併用して行

われる。この際、対象となる試料によっては、選択スパッタリングや還元<sup>3)</sup>などの現象によって試料本来の状態を調べることが困難になる場合があり、前述の $\text{Cr}^{6+}$ もそのような化学種の一つとして知られている<sup>4)</sup>。また、試料の極表面の化学状態を識別しようとする場合でも、可能性のある複数の化学状態に対応する光電子ピークのエネルギー差が小さいと識別は困難である。このようなXPSによる状態分析の現状を鑑みると、化成処理皮膜に適用可能な新たな状態分析技術を開拓する意義は大きい。

近年、放射光 (Synchrotron Radiation: SR) 技術の進歩に伴い、SRの特性を活かした新しい状態分析技術が注目を集めている。例えば、XPSの分析深さに制約があるのは、実験室レベルで利用可能な入射X線のエネルギー範囲が限られているためであり、SRのように利用可能なエネルギー範囲が広い高輝度の光源をX線源として利用できる場合には、分析深さを連続的に変化させることが可能である。これは、SRを利用することによって非破壊的に深さ方向の状態分析を行うことが可能であることを意味している<sup>5)</sup>。

注目する元素のX線吸収端から約50 eVのエネルギー範囲に現れるX線吸収端微細構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES)<sup>6)</sup>は、元素の電子状態、特に非占有電子軌道の構造を反映するため、状態分析に利用できる。SRの発達によって実用レベルでの利用が可能になったXANES測定法は、これまで化成処理皮膜の状態分析には

平成14年4月30日受付 平成14年8月13日受理 (Received on Apr. 30, 2002; Accepted on Aug. 13, 2002)

\* NKK 基盤技術研究所 (福山) (Applied Technology Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

\* 2 NKK 基盤技術研究所 (現: (株) システムオクデ) (Applied Technology Research Center, NKK Corp., now System Okude Corp.)

\* 3 NKK 基盤技術研究所 (京浜) (Applied Technology Research Center, NKK Corp.)

とんど利用されていない。これは、通常の、板厚1mm前後の下地鋼板上に形成された、厚さ1 $\mu$ mにも満たない化成処理皮膜を測定する場合、一般的なXANES測定法である透過法の適用が困難だからだと思われる。この点を解決できれば、XANESは化成処理皮膜の新たな状態分析手法として大いに期待できる。

本論文では、化成処理皮膜の構造解析に新しい道を拓くものとして期待される、放射光を用いたこれらの状態分析手法のクロメート皮膜への応用について報告する。SR-XPSは、クロメート皮膜の深さ方向の状態変化を調査するのに応用した。クロメート皮膜中のCrの深さ方向の状態変化は、これまでも斜め研磨した皮膜断面のXPS測定<sup>7)</sup>やイオンスパッタリングを併用したXPS測定<sup>8)</sup>から調査されており、皮膜表層でCr<sup>6+</sup>リッチ、下層でCr<sup>3+</sup>リッチと報告されている。しかし、Cr<sup>6+</sup>は研削の際に変質する可能性があり、既述の通り、イオンスパッタリングではCr<sup>6+</sup>は還元されることが知られているため、この結論を安易に信用するのは危険である。もし、非破壊的に深さ方向の状態分析を行うことができれば、このような疑問は容易に払拭できる。

XANES測定は、リン酸添加クロメート皮膜中のCrとリン酸イオンの結合状態の分析に応用した。近年、多様なニーズに答えるため、リン酸やシリカ粒子などを添加した様々な化成処理皮膜が開発されてきたが、これらの添加剤が効果を発揮する理由については未だに不明な点が多い。例えば、リン酸添加クロメート処理鋼板の耐食性は無添加のものに比べて優れていることが知られており<sup>9)</sup>、その理由は、リン酸クロムが皮膜表面に形成されて物理的なバリア効果を発揮するためではないかという説<sup>10)</sup>があるが、これを実験的に証明した報告例はない。この背景には、XPSではクロメート皮膜中のCr<sup>3+</sup>やリン酸イオンの結合状態の識別が困難であるという事情がある。これに対して、XANESではこれらの結合状態の違いがスペクトル形状に現れやすい。特に、リン酸イオンの場合には、結合の相手となる金属イオンの種類の違いがスペクトル形状に明瞭に現れることが知られている<sup>11)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 放射光実験

実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光利用施設のBL27A(軟X線用ビームライン)で行った。入射X線のエネルギーは、XPS測定で求めたAu4f<sub>7/2</sub>光電子の運動エネルギーを用いて校正したInSb(111)の二結晶モノクロメータの角度から計算により求めた。入射X線の試料面上での照射領域は縦1mm×横10mm程度であった。尚、すべての測定は10<sup>-7</sup>Pa台の超高真空中で行った。

電子スペクトルの測定には、半球型静電アナライザー(VSW製CLASS-100)を用いた。分光器のパスエネルギーは、ワイドスペクトル測定時には90eV、ナロースペクトル測定時には44eVとした。アナライザーは試料表面の垂直方向に配置し、X線はそれに対して55°傾いた方向から試料に入射した。尚、分光器のエネルギー分解能は200WのMgK $\alpha$ 線(1253.6eV)で励起した時のAu4f<sub>7/2</sub>の半値幅で0.96eV、仕事関数は4.2eVであった。

XANES測定には全電子収量法(Total Electron Yield: TEY)<sup>12)</sup>を用いた。既に述べた通り、XANES測定は、透過法が一般的であるが、TEY法を用いれば、バルク試料の場合でもX線吸収後の緩和過程で試料外に放出される全電子量の変化として、透過法の吸収率スペクトルにほぼ等価なスペクトルデータを得ることができる。実際の測定は、試料吸収電流をモニターする方法で行った<sup>13)</sup>。Fig. 1に測定光学系の模式図を示す。試料吸収電流を入射X線強度に対して規格化するため、試料前にはCuメッシュを配置して入射X線強度をメッシュの吸収電流としてモニターした。

この方法の分析深さを把握することは、データを解釈する上で重要である。そこで、まず、マグネトロンスパッタ装置で種々の膜厚のAl薄膜をコーティングしたSiウエハーを用いて同手法の分析深さの実態とそれを支配している因子を調査し、鋼板上の化成処理皮膜の状態分析に対する同手法の妥当性について検討した。

### 2.2 試料調整

SR-XPSによる深さ方向状態分析用のクロメート処理鋼板は、実ラインで製造された溶融亜鉛めっき鋼板をバフ研

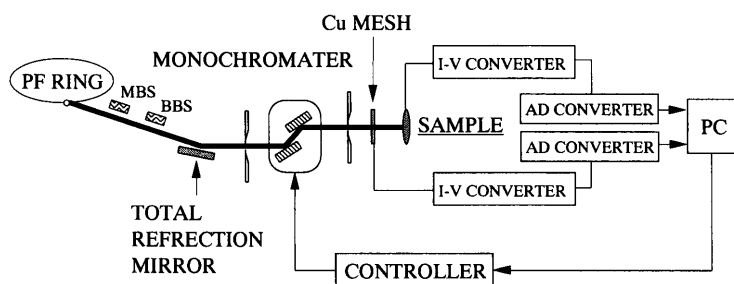


Fig. 1. Schematic diagram of TEY-XANES measurement system.

磨して表層のAl濃化層を除去したものに、パーコーターで濃度8 g/lの無水クロム酸水溶液を金属Cr換算で20 mg/m<sup>2</sup>塗布後、熱風乾燥して作製した。尚、XPS測定は、クロメート処理から一昼夜経過してから行った。

XANES測定用のクロメート処理鋼板には、実ラインで製造された垂鉛付着量20 g/m<sup>2</sup>の電気垂鉛めっき鋼板にラボでクロメート処理したものを用いた。この際のクロメート処理溶液には、無水クロム酸だけの水溶液(CrO<sub>3</sub>: 50 g/l)、これに金属換算したクロムの4倍の重量のリン酸(オルトリン酸: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を添加したものの、2種類を用意した。この2種類の溶液をクロメート付着量(金属クロム換算)が約20 mg/m<sup>2</sup>になるように水で適度に希釈した上で別々の電気垂鉛めっき鋼板にパーコーターで塗布し、85°Cで乾燥、50°Cで5日間のエージング処理を行ったものを試料とした。また、状態分析の際の標準試料には、三酸化クロム(VI) (CrO<sub>3</sub>)、酸化クロム(III) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、水酸化クロム(III) (Cr(OH)<sub>3</sub>)、オルトリン酸クロム(III) (Cr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、オルトリン酸垂鉛(Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、五酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の粉末(いずれも純度3N以上のもの)を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 SR-XPSによるクロメート皮膜の非破壊深さ方向状態分析

入射X線のエネルギーを変化させて測定したクロメート皮膜のCr 2p, Zn 2p, O 1sスペクトルをFig. 2に示す。入射X線のエネルギーは図中に示す通りで、そのエネルギーが高いほど得られる光電子スペクトルには、より深い位置の情報が含まれる<sup>14)</sup>。Fig. 2(a)のCr 2pピークにはCr<sup>3+</sup>とCr<sup>6+</sup>に帰属されるピークが認められ、入射X線のエネルギーが増加するにしたがってCr<sup>6+</sup>の比率が減少していることがわかる。このことは、皮膜上層がCr<sup>6+</sup>リッチで、皮膜下層がCr<sup>3+</sup>リッチであることを意味している。このように、本研究では、既報<sup>7,8)</sup>の解釈が正しいことが非破壊的に確かめられた。Cr<sup>3+</sup>を含まない処理溶液を使用したにも拘わらず、皮膜下層がCr<sup>3+</sup>リッチになっているということは、処理溶液中のCr<sup>6+</sup>が基板のZnと反応してその界面にCr<sup>3+</sup>の皮膜が生成することを示唆している<sup>7)</sup>。尚、Cr<sup>6+</sup>は光還元されることが指摘<sup>15)</sup>されているが、Fig. 2(a)のスペクトルは、入射X線のエネルギーが高い方(分析深さが深い方)から順次測定したため、光還元が起こっていたとしても、皮膜下層がCr<sup>3+</sup>リッチと判断することに影響はない。

一方、Fig. 2(b)のZn 2pピークはZn系酸化物に帰属されるが、入射X線のエネルギーを変化させてもそのピーク位置は変化しない。これは、めっき表層のZn、もしくは、クロメート皮膜中に取り込まれたZnが酸化物として存在していることを意味している。また、Fig. 2(c)に示したO 1sピークは、入射X線のエネルギーを変化させても位置も形

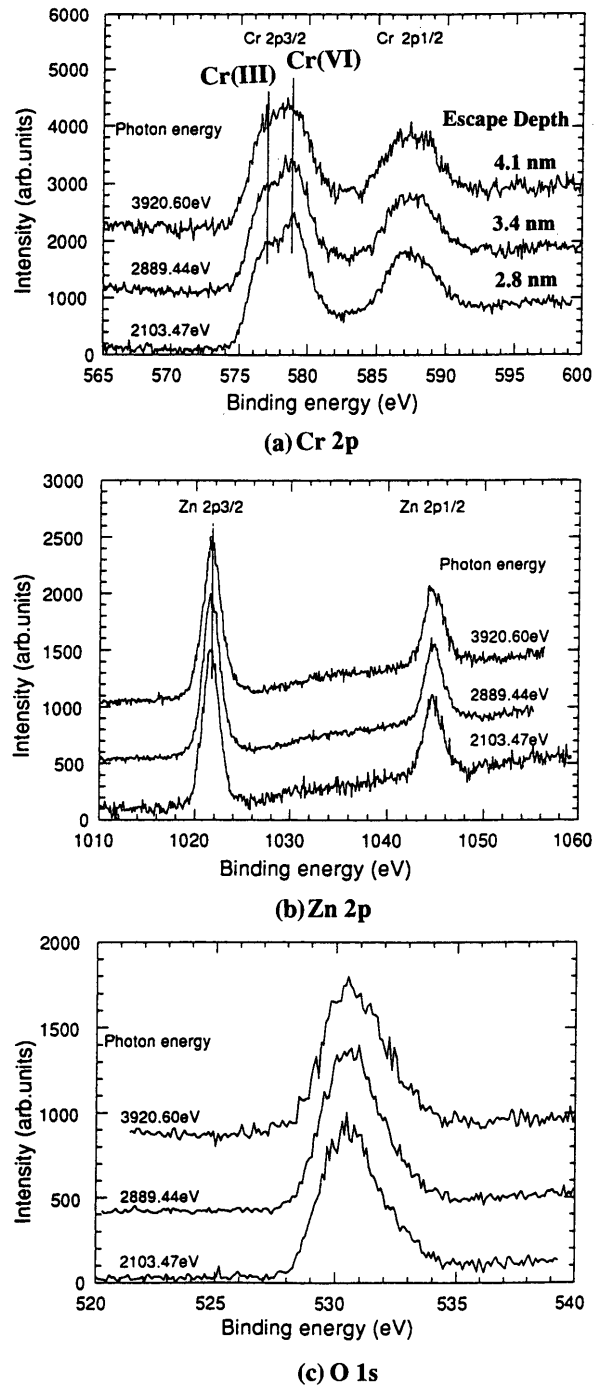


Fig. 2. Photoelectron spectra for chromate conversion coating excited by various photon energies indicated. (a) Cr 2p, (b) Zn 2p, (c) O 1s.

状もほとんど変化しない。Crの状態変化が認められているにも拘わらず、Oの状態変化が認められていないのは、Cr<sup>3+</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Zn<sup>2+</sup>と結合しているO 1sの結合エネルギー(それぞれ、531.0, 530.2, 530.4 eV<sup>16)</sup>)の差が光学系のエネルギー分解能を下回るため、識別できなくなっているからと思われる。

#### 3.2 試料吸収電流モニターによるTEY-XANES法の分析深さ

Al薄膜をコーティングしたSiウエハーから得られたSi

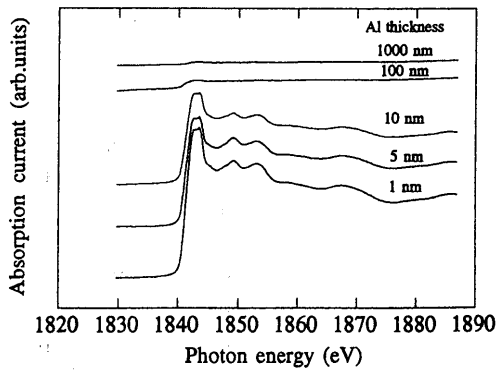


Fig. 3. Si K-XANES spectra for Al coated Si substrates with various Al thickness indicated.

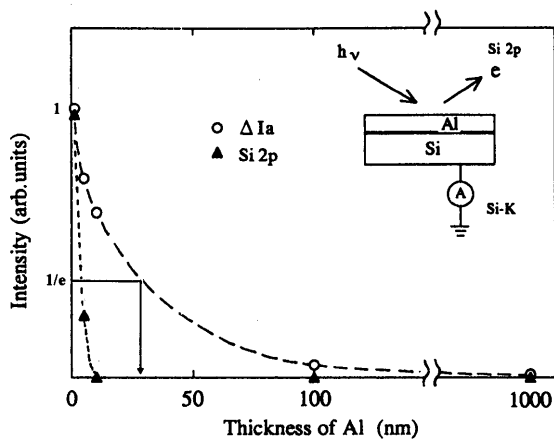


Fig. 4. Si K-edge jump current ( $\Delta I_a$ ) and Si 2p relative intensity as a function of thickness of Al overlayers on Si substrates.

K吸収端のXANESスペクトルをFig. 3に示す。得られたXANESスペクトルは基板のSiによるもので、その特徴はSi清浄表面のXANES<sup>17)</sup>のものと良く一致している。図から明らかなように、Alの膜厚の増加に伴って、吸収端での試料吸収電流の増分（以下、 $\Delta I_a$ ）は減少している。Fig. 4に、 $\Delta I_a$  (○)ならびにSi 2p光電子ピークの相対強度(▲)をAl膜厚に対してプロットした結果を示す。 $\Delta I_a$ はAl膜厚の増加に伴って減少しているが、100 nmのAl膜厚でも明瞭に観察されている。このことから、TEY-XANES法の分析深さは100 nmに及ぶことがわかる。 $\Delta I_a$ が未被覆の状態の1/eになる深さは、数10 nmと考えられるが、これは、Si 2p光電子の分析深さ（5 nm以下）よりも約1桁大きい。

Alの膜厚が10 nmの試料をSi K吸収端直後のエネルギーのX線で測定した光電子スペクトルから、直前のエネルギーのX線で測定した光電子スペクトルを差し引いた、差スペクトルをFig. 5に示す。この差スペクトルは、 $\Delta I_a$ に対応する放出電子のエネルギー分布を表している。このスペクトルの1300 eV付近と300 eV付近に認められるスパイク的な強度変化は、最表面が自然酸化したAl薄膜からのO 1s, Al 1sの光電子ピークによるものである。差スペクトル

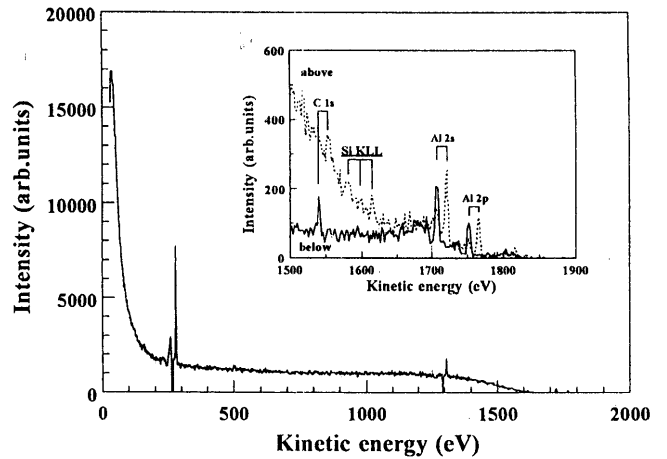


Fig. 5. Difference of two photoelectron spectra exited at photon energies a few eV higher and lower than Si K-edge, obtained from 10 nm thick Al coated Si wafer. Inserted shows original spectra expanded along horizontal axis.

ルから、放出電子は、およそ200~1600 eVのエネルギー範囲の電子（以下、Aグループ）と、およそ100 eVより低いエネルギーを有する低エネルギー電子（以下、Bグループ）の二つのグループに大別できる。図中に挿入した、吸収端直後で測定した光電子スペクトルに注目すると、1600 eV付近には微弱なSi KLL オージェピークが観察されており、それよりも低運動エネルギー側で測定強度が増加していることがわかる。これは、前述のAグループの電子が、非弾性散乱したSi KLL オージェ電子であることを意味している。Bグループの電子は、この非弾性散乱の結果生じた二次電子と考えられる。このことから、本手法の分析深さは、Erbilらが提案しているように、オージェ電子の有効侵入距離<sup>13)</sup>と二次電子の非弾性散乱平均自由行程<sup>12)</sup>によって決定されていると考えることができる。

$\Delta I_a$ に寄与する上記の各成分の総量は、その起源であるオージェ電子の量が非弾性散乱過程を介して増幅されたものと捉えることができる。したがって、試料最表面で発生するオージェ電子や光電子がほとんど非弾性散乱できないことを考えると、本手法の最表面に対する感度は低いと予想される。以上の結果は、本手法が数10 nm程度の膜厚を有する化成処理皮膜の平均的な結合状態の分析に適していることを意味している。

### 3.3 TEY-XANESによるクロメート皮膜の状態分析

Cr系標準試料から得られたCr K-XANESスペクトルをFig. 6に示す。CrO<sub>3</sub>粉末試料から測定されたスペクトルには、吸収端の低エネルギー側に明瞭なプリエッジピークが観察されている。このプリエッジピークはCr 1sから非占有軌道であるCr 3dとO 2pの混成軌道への遷移に起因するCr<sup>6+</sup>に特徴的な構造である<sup>18)</sup>。Cr<sup>6+</sup>の有無は、このプリエッジピークの有無によって判断することができる。一方、Cr<sup>3+</sup>を含む3種類の標準試料の吸収端周辺の微細形状はそ

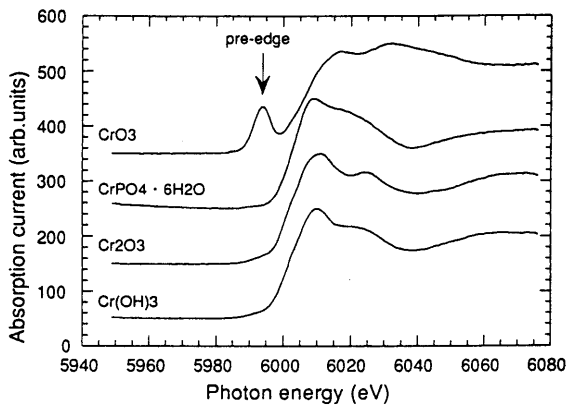


Fig. 6. Cr K-XANES spectra for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  standard specimens.

それぞれ微妙に異なっている。このように、吸収端周辺の微細構造には注目する元素の周辺に存在する元素による多重散乱の影響<sup>6,19)</sup>が現れるため、この微細構造の違いから化学状態を識別することができる。

リン酸を添加しない場合と添加した場合のクロメート皮膜から得られたCr K-XANESスペクトルをFig. 7, 8に示す。いずれのスペクトルも吸収端の高エネルギー側の安定域の強度で規格化してあり、各図には、同様の方法で規格化したFig. 6の標準スペクトルでフィッティングした結果も併せて示した。

いずれのクロメート皮膜のスペクトルにもプリエッジピークが認められることから、これらには $\text{Cr}^{6+}$ が混在していることが明らかである。更に、プリエッジピークの相対強度に注目すると、リン酸を添加した場合の方が6価の混在比率が高くなっていることがわかる。フィッティングからは、リン酸を添加しない場合で約3割、添加した場合で約5割という6価比率が得られている。このことは、前述のリン酸を添加した場合の耐食性の向上が、 $\text{Cr}^{6+}$ の高い残存率に起因している可能性を示唆している。

Fig. 7に示したリン酸無添加のクロメート皮膜のCr K-XANESスペクトルは、プリエッジ部分を除いて、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ のものに類似しており、その全体形状は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と $\text{CrO}_3$ の標準スペクトルの重ね合わせでほぼ再現できる。一方、Fig. 8に示したリン酸添加クロメート皮膜のスペクトルの微細構造は、Fig. 6の個々の標準スペクトルのいずれか一つで説明することは困難で、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CrO}_3$ に $\text{CrPO}_4$ を加えた3種類の標準スペクトルの重ね合わせとしてほぼ再現できる。

リン酸添加クロメート皮膜と、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の2種類の標準試料のPK-XANESスペクトルをFig. 9に示す。スペクトル中のメインピークは、P 1sから主にP 3pで構成される非占有軌道への遷移が双極子遷移の選択則を満足するために生じた“共鳴ピーク”と考えられる。同図に示した標準スペクトル同士の比較から、

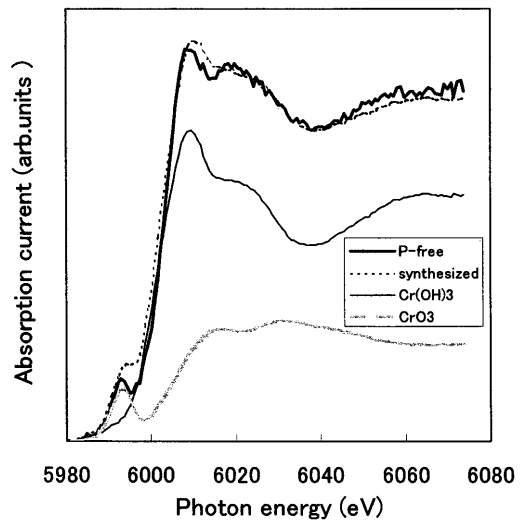


Fig. 7. Cr K-XANES spectrum for phosphoric acid free chromate conversion coating, fitted with related standard spectra shown in Fig. 6.

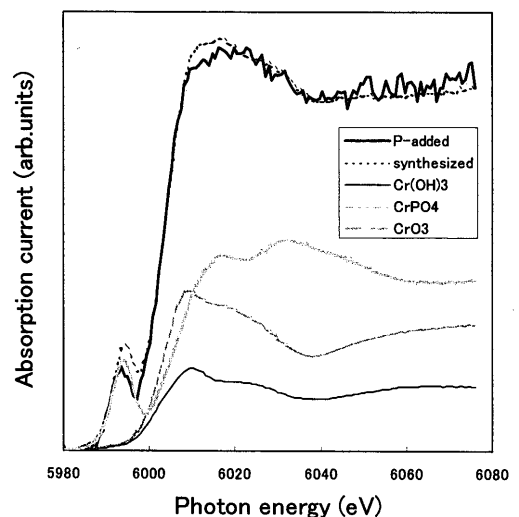


Fig. 8. Cr K-XANES spectrum for phosphoric acid added chromate conversion coating, fitted with related standard spectra shown in Fig. 6.

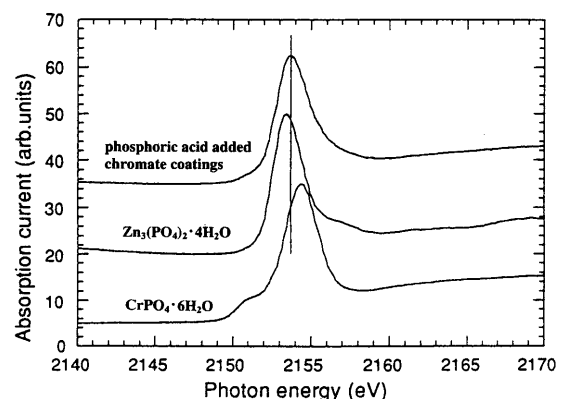


Fig. 9. PK-XANES spectra for phosphoric acid added chromate coating, Zn phosphate and Cr phosphate.

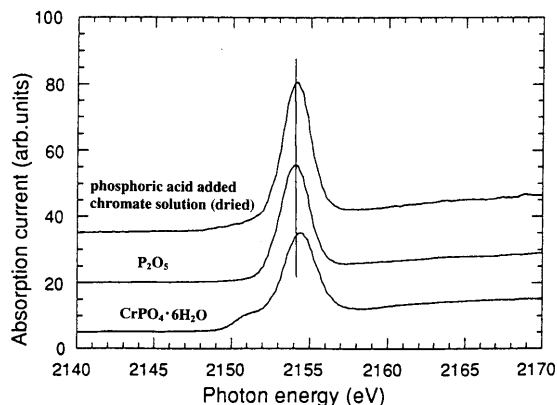


Fig. 10. PK-XANES spectra for phosphoric acid added chromate solution (vacuum-dried on Al sheet), phosphorus pentoxide and Cr phosphate.

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ よりも $Cr(PO_4) \cdot 6H_2O$ の方が高エネルギー側に共鳴ピークを持っていることがわかる。また、このうち、 $Cr(PO_4) \cdot 6H_2O$ のスペクトルにだけプリエッジピークが観察されているが、これは、Pの非占有軌道の混成相手であるZnとCrの3d軌道の占有状態の違い、すなわち、 $Zn^{2+}$ の3d軌道に空きがないのに対して、 $Cr^{3+}$ の3d軌道に空きがあることを反映している。これと同様のプリエッジピークは、3d軌道に空きがある $Fe^{2+}$ のリン酸化合物である $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ のXANESスペクトルにも観察されている<sup>20)</sup>。

リン酸添加クロメート皮膜のPK-XANESスペクトルにも僅かに $Cr(PO_4) \cdot 6H_2O$ と同様のプリエッジピークが認められる。リン酸添加クロメート皮膜の共鳴ピークは2種類の標準試料の共鳴ピークの間位置しており、その形状は $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ のものに比較的近い。リン酸添加クロメート皮膜中のPはリン酸クロムとして存在しているという説があるが、以上の特徴から、少なくとも本実験試料に関する限り、Pの一部はリン酸クロムとして混在しているものの、それが主体ではないと言える。

リン酸を添加したクロメート処理溶液を、Al基板の上に、基板との反応が十分無視できる程度の量だけ滴下し、真空乾燥させた試料のPK-XANESスペクトルを、 $P_2O_5$ ならびに $Cr(PO_4) \cdot 6H_2O$ の標準試料のXANESスペクトルと共にFig.10に示す。この乾燥試料の共鳴ピークのエネルギー位置や形状は、 $Cr(PO_4) \cdot 6H_2O$ よりも、 $P_2O_5$ のそれに非常に近い。これは、処理溶液中でリン酸とCrが反応しにくいことを示唆している。また、リン酸と $P_2O_5$ は水の着脱によって相互に変化する( $P_2O_5 \cdot 3H_2O = 2H_3PO_4$ )関係にあることから、これは、処理溶液中のPの大半が、リン酸のままの状態が存在している可能性も示している。

$P_2O_5$ の共鳴ピークは、リン酸クロムのそれよりもリン酸添加クロメート皮膜の共鳴ピークに近い位置にある。そのため、リン酸亜鉛単独よりは、それと $P_2O_5$ の重ね合わせと考えた方が、リン酸添加クロメート皮膜のスペクトルの

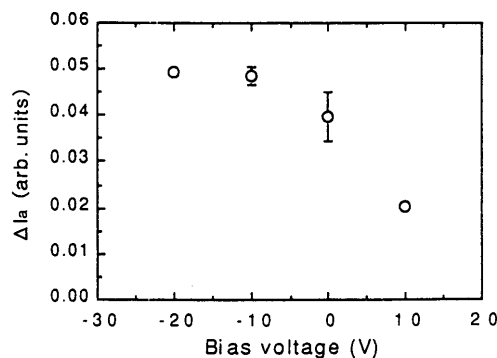


Fig. 11. Cr K-edge jump current as a function of specimen bias-voltage.

特徴をより良く説明できる。このことは、リン酸添加クロメート皮膜中に、未反応のリン酸が脱水した状態も混在している可能性を示している。

以上の知見を総合すると、クロメート皮膜の形成過程でリン酸はめっき皮膜の亜鉛と反応してリン酸亜鉛に変化するもの、亜鉛と反応しきれないまま乾燥過程で脱水だけするもの、リン酸クロムに変化するもの、が混在した状態でクロメート皮膜中に取り込まれてゆくのが妥当と思われる。この脱水状態のリン酸は、亜鉛が溶出する環境下で亜鉛と反応することによって、 $Cr^{6+}$ とは別の補修効果を発揮している可能性も考えられる。

### 3.4 TEY-XANES法の検出感度

試料吸収電流モニターによるTEY-XANES法は検出感度の良い状態分析法である。例えば、クロメート皮膜中のCrについては、これまでに示した約 $20 \text{ mg/m}^2$ の付着量に対応するスペクトルの正味の強度が、その1/10の約 $2 \text{ mg/m}^2$ 相当まで減少したとしても、その有無をノイズレベルから識別して判断することは可能である。ただし、付着量が低下すればそれだけスペクトル形状の特徴も捉えにくくなることは否めず、上記の例でも付着量が1/4程度(約 $5 \text{ mg/m}^2$ )までならスペクトル形状をノイズレベルから識別して状態分析に利用することも可能であるが、それ以下となると判別は困難と思われる。そこで、同手法の検出感度を向上させる方法について検討した。

試料で発生する二次電子のうち、極低エネルギーの電子は、通常、試料周辺の弱い電場の影響で試料にトラップされるが、試料に負のバイアス電圧を印加すれば、このような極低エネルギーの二次電子の放出をアシストできる<sup>21)</sup>。3.2節で述べた通り、試料吸収電流モニターによるTEY-XANES法で信号強度に寄与する成分の一つは二次電子であるから、この知見を利用すれば、測定対象となる皮膜が薄い場合の信号強度を改善できる可能性がある。

Fig.11は、熔融亜鉛めっき鋼板上のクロメート皮膜(付着量:約 $20 \text{ mg/m}^2$ , 金属Cr換算)のCr K吸収端での $\Delta I_a$ を、試料に印加した負のバイアス電圧を変えて測定した結果である。負のバイアス電圧の印加によって15%程度、

$\Delta I_a$ が増加していることがわかる。このように、増幅幅は小さいが、試料に負のバイアス電圧を印加すれば信号強度の改善は実際可能である。また、この方法によって検出感度が改善するという事は、裏返せば、正に二次電子が試料吸収電流モニターによる TEY-XANES 法の信号強度に寄与していることを検証していると考えられる。

#### 4. 結論

SR-XPS と TEY-XANES 法をクロメート処理鋼板に適用して以下の結論を得た。

##### (1) SR-XPS による非破壊深さ方向状態分析

入射 X 線のエネルギーを変化させて光電子の非弾性散乱平均自由行程を変えることにより、クロメート皮膜を非破壊的に深さ方向に状態分析することが可能である。既報の通り、上記皮膜の上層は  $\text{Cr}^{6+}$  リッチ、下層は  $\text{Cr}^{3+}$  リッチである。

##### (2) TEY-XANES 法の分析深さ

試料吸収電流モニターによる TEY-XANES 法の分析深さは、オージェ電子の有効侵入距離と二次電子の非弾性散乱平均自由行程によって決定され、その値は数 10 nm に及ぶ。したがって、この方法を用いれば、めっき鋼板上に形成された一般的な化成処理皮膜の状態分析が可能である。

##### (3) TEY-XANES 法による状態分析

塗布型処理の場合、クロメート処理溶液中に添加されたリン酸はめっき皮膜の垂鉛と反応してリン酸垂鉛に変化するもの、リン酸クロムに変化するもの、垂鉛と反応しきれないまま乾燥過程で脱水するもの、が混在した状態でクロメート皮膜中に取り込まれてゆくと考えられる。また、この場合、クロメート皮膜中での  $\text{Cr}^{6+}$  の残存率は無添加に比べて高くなる。リン酸を添加した場合の耐食性の向上はこの高い  $\text{Cr}^{6+}$  の残存率に起因している可能性がある。

##### (4) TEY-XANES 法の検出感度の改善

試料吸収電流モニターによる TEY-XANES 法は検出感度の点で優れているが、試料へ負のバイアス電圧を印加すれば、更にそれを向上させることができる。

本研究は高エネルギー加速器研究機構との共同研究の中

で実施されたものであり、その遂行にあたってお世話になりました同機構ならびに物質構造科学研究所の小林克巳助教授に深く感謝の意を表します。また、実験ならびに測定結果のディスカッションで御世話になりました日本原子力研究所の佐々木貞吉博士、馬場祐治博士、山本博之博士および吉井賢資博士、クロメート処理鋼板の作成と測定結果のディスカッションで御世話になりました NKK 総合材料技術研究所の山地隆文主任研究員、杉本芳春主任研究員、NKK 福山製鉄所の岡本幸太郎統括スタッフに深く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) T.Hara, M.Terasaka, S.Doi, H.Ishikawa, S.Kanbara and Y.Kashiya: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **105** (1984), 98.
- 2) H.Odashima and K.Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 469.
- 3) S.Hashimoto, K.Hirokawa, Y.Fukuda, K.Suzuki, T.Suzuki, N.Usuki, N.Gennai, S.Yoshida, M.Koda, H.Sezaki, H.Horie, A.Tanaka and T.Ohtsubo: *Surf. Int. Anal.*, **18** (1992), 799.
- 4) S.Suzuki, M.Oku, F.Sato and Y.Waseda: *J. Surf. Anal.*, **2** (1996), 305.
- 5) H.Yamamoto, Y.Baba and T.A.Sasaki: *Surf. Sci.*, **349** (1996), L133.
- 6) X-ray Absorption; Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, ed. by D.C.Koningsberger and R.Prins, John Wiley & Sons, New York, (1988), 53, 573.
- 7) Y.Yoshikawa and J.F.Watts: *Surf. Int. Anal.*, **20** (1993), 379.
- 8) M.Miyaoka, M.Ishihara and K.Yoshihara: *Shikizai-Kenkyuu-Happyou-Kai*, **1993** (1993), 119.
- 9) M.Nakazawa and M.Yoneno: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 115.
- 10) C.Kato: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45** (1994), 1226.
- 11) N.Okude, M.Nagoshi, H.Noro, Y.Baba, H.Yamamoto and T.A.Sasaki: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101-103** (1999), 607.
- 12) R.G.Jones and D.P.Woodruff: *Surf. Sci.*, **114** (1982), 38.
- 13) A.Erbil, G.S.Cargill, R.Frahm and R.F.Boehme: *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 2450.
- 14) M.P.Seah and W.A.Dench: *Surf. Int. Anal.*, **1** (1979), 2.
- 15) B.A.De Angelis: *J. Electron Spectrosc.*, **9** (1976), 81.
- 16) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol and K.D.Bmben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by J.Chastain and R.C.King Jr., Physical Electronics Inc., Eden Prairie, (1995), 231.
- 17) A.Bianconi, A.Di Cicco, N.V.Pavel, M.Benfatto, A.Marcelli, C.R.Natoli, P.Pianetta and J.Woicik: *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 6426.
- 18) A.Suda and T.Ogino: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46** (1995), 79.
- 19) A.Bianconi: *EXAFS and Near Edge Structure*, ed. by A.Bianconi, L.Incoccia and S.Stipcich, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1983), 118.
- 20) C.Sugiura, Y.Fujino and S.Kiyono: *Technol. Rep. Tohoku Univ.*, **34** (1969), 107.
- 21) M.Futamoto, M.Hanbucken, C.J.Harland, G.W.Jones and J.A.Venables: *Surf. Sci.*, **150** (1985), 430.