報 文 3

X線光電子スペクトルによる鋼板表面被膜の分析*
—— 電解クロム酸処理鋼板 ——

佐 藤 公 隆 ・ 船 木 秀 一**

(昭和48年2月14日受理)

X-Ray Photoelectron Spectrometric Analysis of Surface Film of Tin Free Steel

Kimitaka SATO and Shu'ichi FUNAKI

Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation
(1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi 211)

X-ray photoelectron spectrometry (XPS or ESCA), a new technique of physical analysis, was applied to the analysis of surface film (thickness; about 300 Å) of an electrolytic chromic acid conversion coating steel (Tin Free Steel); it is estimated that the film is made up of a hydrated chromium oxide and a metallic chromium layers. Photoelectron spectrum was measured for each new surface obtained by sputtering the film, in order to obtain analytical information of the depth direction for the film. The state of the sputtered surface of the film was compared to each other after making to replica, using an electron microscopic observation. The variation of the peak intensities for CrL_3 , FeL_3 and OK with each sputtering time of the film showed an interesting behavior, by which the structure of the film was discussed. This investigation suggests that new analytical information may be obtained for the surface of steel by an X-ray photoelectron spectrometric analysis.

1. 緒 言

電解クロム酸処理鋼板 (Tin Free Steel: 以下, TFS と略記)^{1)~8)} は, 最近のすぐ資源の減少により, ブリキにかわる新しい表面処理鋼板として開発され, ビール缶, ペール缶, 王冠などに広く利用されているものである. この表面被膜はクロム水和酸化物質層と金属クロム層の二層構造からなっているとされているが, 膜厚が両層合せて 300 Å 程度できわめて薄いことが特徴であり, そのため既存の分析法では解析できず, 詳しい構造について

はほとんど明らかにされていない. これまでのところ, 最表面のクロム水和酸化物質層について, 赤外吸収スペクトルを測定した例^{4), 5)} があるにすぎない.

しかし, 最近になって, 電子技術や超高真空技術の急速な進歩にともない, 表面の科学が再認識されるようになり, 新しい分析手法として, オーギュア電子分光^{6), 7)} (Auger electron spectrometry; AES), X線光電子分光^{8), 9)} (X-ray photoelectron spectrometry; XPS あるいは ESCA), イオンプローブマスアナライザー^{10)~12)} (Ion probe mass analyzer; IPMA あるいは IMA) などが開発されるおよんで, これまで未解決のまま残されていた表面の重要な問題がかなり明らかにされるようになってきた. しかしながら, これらの分析法は, 現状ではソフトウェアの蓄積もまだ少なく, いずれも有用な

* 日本金属学会 昭和47年度春期 (第70回) 講演大会にて発表. Contribution No. 39.

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (211, 川崎市中原区井田1618).

分析法として確立されるまでには至っていない。

著者らは、本研究において、とくにX線光電子分光に注目し、その活用の礎石を得ようとしてスパッタリングと併用すれば新しい表面分析の手法を確立できるのではないかと考え、TFSの二層構造からなるという表面被膜について、スパッタリングにより段階的にはく離した種々の面のX線光電子スペクトルを測定し、それを解析することによって表面分析への適用性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

電解クロム酸処理鋼板 (TFS) は表面被膜が、Fig. 1に示すように、クロム水和酸化物と金属クロムの二層構造になっており、その厚さは化学分析および偏光解析 (エリプソメトリー) から、それぞれ100 Å および150~200 Å 程度と推定されているものを使用した。

この試料のような表面処理鋼板の場合は、表面のみよりも表面から深さ方向の分析をできるようにした方が、より有効な知見が得られるものと期待される。そのため被膜をスパッタリング^{13),14)} によって深さ方向に数段階にはく離して、それぞれのスパッタ面のX線光電子スペクトルを測定するようにした。スパッタリングにより表面被膜を効率よく、しかも一様にはく離するためには、光電子スペクトロメーター内の付属機構ではその能力が十分でなかったため、別に用意したスパッタリング専用装置によって行なった。その操作はアルゴンイオンを用い、イオンエネルギー (13 Mc) 0.8 KV、真空度 8×10^{-4} Torr の条件でなされた。この条件ではく離の度合いを確かめるため、あらかじめ予備実験を行ない、約50分のスパッタリングで全被膜がはく離されることがわかったので、ほぼ等時間隔に数段階にスパッタした TFS を準備した。

2.2 測 定

TFS 試料はスパッタリングによりその被膜をはく離した後、いったん大気中に出さなければならないため、表面が汚染されるので、スペクトロメーター内で、スペクトルを測定するさいに、あらためて測定面を軽くスパ

Fig. 1. A model estimated as the cross section of Tin Free Steel.

ッタするようにした。

X線光電子スペクトルは、AlK α (1,486 eV) 線励起により、20 KV-30 mA の条件で、真空度 10^{-7} Torr (油拡散ポンプ使用) のもとで測定した。

なお、それぞれのスパッタ面の様相を知るため、レプリカにより電子顕微鏡観察を行なうとともに、各はく離面のクロムと鉄をX線マイクロアナライザーによっても調べた。

3. 実 験 結 果

3.1 TFS 被膜の X線光電子スペクトル

試料被膜の各スパッタ面について得られた光電子スペクトルのうち、一部の例を Fig. 2 に示す。大気にさらされた状態の TFS 表面被膜面は、表面に汚染吸着層が

Fig. 2. X-ray photoelectron spectra of sputtered surface of Tin Free Steel.

あるために、クロム (CrL_3) のピークを識別することは困難であった。そこで、光電子スペクトロメーター内であらためて5分間のスパッタリングを行なったところ、炭素のピーク強度がかなり減少し、クロムのピークがはっきりと観察されるようになった。ここで、5分間のスパッタリングで清浄面が得られたかどうかを判定することは困難であり、また、油拡散ポンプで排気しているためスペクトロメーター内での汚染も加味しなければならないが、この程度のスパッタリングで炭素のピークは小さくなるとともにほとんど変化しなくなることが確かめられたので、本実験では一応清浄のためのスパッタリングをすべて5分間行なうようにした。

Fig. 2 から、60分間スパッタリングした被膜面では、クロムのピークはほとんど消失し、鉄の FeL_3 ピークがかなり大きくなることがわかる。とくに鉄、クロムのピークに注目すると、明らかに経時変化が認められるので、この変化を中心に解析すれば、被膜構成について新しい知見が得られるものと思われる。

3.2 ピークのプロファイルおよび強度

X線光電子スペクトルのピーク強度に定量性があると

すれば、被膜のクロム水和酸化物と金属のクロム層ではクロムの含有率が異なるので、そのピーク強度に変化があるはずであり、また、それに応じて酸素や鉄のピークにも変化があることが期待される。

このような観点から、クロム、酸素、鉄などの被膜中の主要元素について、そのピークプロファイルおよび強度を調べた。まず、 CrL_3 、 FeL_3 および OK の各ピークについて、その前後のある程度のエネルギー幅を 1eV 間隔に設定し、その各 30sec の計数値を求め、ピークプロファイルを作成した。その主な例を Fig. 3 に示す。この結果により、スパッタリング時間、すなわち被膜の深さ方向にしたがって各ピーク強度に変化があることがわかった。なお、各元素のピークシフトは本実験の範囲からは認められないので、シフトがかりにあってもスペクトロメーターの分解能からみて 1eV 以下であると推定される。

このクロム、酸素および鉄について、各スパッタリング時間ごとにピーク計数値をプロットした結果を、Fig. 4 に示す。なお、前述したように、ここで炭素についても同一条件でピーク計数値をとってみたが、60m. までス

Fig. 3. Peak profiles of CrL_3 , FeL_3 and OK in the X-ray photoelectron spectra of Tin Free Steel (Numeral: Sputtering time (min.)).

Fig. 4. Variation of peak intensity for CrL_3 , FeL_3 , OK with sputtering time in the X-ray photoelectron spectra of Tin Free Steel.

パッタした被膜面でもほとんど一定であったので、5m. 間の清浄スパッタリングによりはく離被膜面の清浄度はほぼ同一になっていると考えられる。

3.3 スパッタ被膜面の電子顕微鏡観察

表面を分析対象とする場合、その状態がどのようになっているかということは、きわめて重要、かつ興味深い問題であり、スパッタリングによりはく離された TFS 被膜についても同様である。ここでは、各スパッタ面をレプリカし、その様相を電子顕微鏡によって観察した。その結果を Photo. 1 に示す。

スパッタ被膜面は、初期段階では比較的微細な起伏になっているが、スパッタリングが進むにつれて、それが次第にオーソドックスなものになっていく傾向がみられる。スパッタリングによるはく離性の難易は対象面の材質によると思われるので、このような観察だけでその様相を評価することは難しい。しかしながら、TFS 被膜の場合はその主要構成元素であるクロム、酸素および鉄のスパッタ効率¹⁵⁾の差などから、どちらかといえば金属クロム層よりもクロム水和酸化物層の方がより早く、かつ微細にはく離されるのではないかと推察される。この考え方が妥当であるならば、Photo. 1 で現われている面の様相はそれをよく表現しているといえる。

4. 考 察

4.1 X線光電子スペクトルにおけるピーク強度の変化について

Fig. 4 におけるピーク変化をもとにして、TFS 被膜構成とそのX線光電子スペクトルとの関連性について、以下に考察を行なう。

X線光電子分光の場合、X線照射によって光電子が試料表面層からとび出す深さは、通常 $100 \text{ \AA}$ 程度であるとされている。Fig. 4 から、この TFS 被膜は 50 m. のスパッタリングによってほぼ全部はく離されているが、それが一様になされたものと仮定すれば、膜厚が $300 \text{ \AA}$ であるならばスパッタリング速度は $5 \text{ \AA/m.}$ になる。したがって、たとえば 10 m. スパッタされた被膜の場合を考えると、表面から $60 \text{ \AA}$ はく離されていることになるから、得られたスペクトルは、そのはく離面からさらに $100 \text{ \AA}$ 程度の内面までの情報を含んでいることになり、その上、クロム水和酸化物層の厚さが推定されているように約 $100 \text{ \AA}$ ならば、そのスペクトルの中には金属クロム層の一部の情報も包含されているものと考えなければならない。また、同じような見方をすれば、スパッタリング 30 m. 経過以後のはく離面のスペクトルは素地(地鉄)の情報も入ったものになっているはずである。したがって、Fig. 4 に示されるクロムや鉄のピーク強度には補正が必要であり、実際には含まれる情報の内容によって、もっと大きな値になったり、あるいは小さい値でなければならないものと解釈される。

Fig. 4 から、クロムと鉄は明らかに相反する挙動を示している。そこで、さらに被膜の二層構造について、裏付けとなるようなデータを得るため、Cr/Fe とスパッタリング時間との関係を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。この結果をみると、その傾向は Fig. 4 のクロムのピーク強度の変化をより極端にしたようになっており、この傾向は明らかに二層構造を示唆しているように思われる。

また、クロム水和酸化物層は主として酸素とクロムから構成されていると考えられるので、Cr/O と鉄のピーク強度との関係についても調べてみた。その結果を Fig. 6 に示す。これは、Cr/O が大きくてかつ鉄がほとんど関係のない一群(A群)のほかに、Cr/O は小さいが鉄がかなり大きくでている一群(B群)とクロムや酸素には無縁で鉄が大部分の一群(C群)があることを示している。ここで、A群はクロム水和酸化物層に、B群は金属クロム層に、またC群は地鉄に対応するものと解釈さ

Photo. 1. Electron micrographs of sputtered surface of Tin Free Steel.
(Numeral: Sputtering time (min.))

Fig. 5. Correlation of the ratio of peak intensity, Cr/Fe, with sputtering time in the X-ray photoelectron spectra of Tin Free Steel.

Fig. 6. Correlation of peak intensity for FeL₃ with the ratio of peak intensity, Cr/O, in the X-ray photoelectron spectra of Tin Free Steel.

れる。このことから、TFS 被膜は二層構造になっているものと推察することができる。

以上のような考え方で、Fig. 4 をみると、クロムや鉄のピーク強度の変化は、クロム水和酸化層と金属クロム層からなるといわれている TFS の被膜構造をよく表

現しており、X線光電子スペクトルがこのような表面被膜を説明できる新しい情報源になり得ることを示唆していると思われる。

4.2 X線マイクロアナライザーによるクロム、鉄の分析

電子線が試料表面から侵入する深さは、この場合主として加速電圧に依存^{16),17)} し、かつ、発生するX線は表面に近いほど効率よく放出されるので、適当な加速電圧を選択すれば、X線マイクロアナライザーによっても比較的薄い表面層の分析が可能になる。

そこで、各はく離面について、X線光電子スペクトルを測定したときと同じような方法で、X線マイクロアナライザーによりクロムと鉄のX線強度を求め、スパッタリング時間との関係をプロットしてみた。ここで、加速電圧は、比較的低く、かつ TFS 被膜面からの FeK α と CrK α のX線強度がほぼ同程度になるところをとり、すべて 8.5KV に設定した。また、電子線スポット径は 200 μ m ϕ とし、同一試料につき10点のX線強度を 10 sec. 間計数し、かつその平均値を求めた。

その結果は Fig. 7 に示すとおりで、とくにクロムの計数値の変化は、Fig. 4 のX線光電子スペクトルによるものとよく類似していることがわかった。それぞれのスパッタリング時間におけるX線強度にばらつきが認められるのは、はく離面が一様に平滑になっていないことに

Fig. 7. Variation of X-ray intensity for FeK α and CrK α with sputtering time in electron probe microanalysis of Tin Free Steel.

起因していると推定される。

X線マイクロアナリシスの定量性がよいことは、すでに立証されているので、クロムだけについて考えるならば、X線光電子スペクトルも比較的よい定量性をもっていると思われる。しかし、両分析法を一義的に結びつけることは、本来無理な面があるので、ここではこれ以上の議論はしないことにする。この結果からみると、活用の仕方によっては、X線マイクロアナライザーによっても比較的極薄層の表面分析ができるように思われる。

4.3 X線光電子スペクトルの表面分析への適用上の問題点

本研究からX線光電子スペクトロメトリーを表面層の分析に活用できる見通しを得た。ここで、X線光電子スペクトルにより、あるいはスパッタリングを併用して表面分析を行なう場合、解決しておかなければならない問題点を本研究の範囲内で抽出してみると、つぎのようになる。

1) まず、スペクトロメーターの分解能について考えてみたい。光電子スペクトルは、本来、いわゆるケミカルシフトの測定ができることが大きな特徴になっている。本研究においても、はじめ各はく離被膜面でのクロムの存在状態が異なっていて、それがケミカルシフトとして現れる¹⁹⁾のではないかと期待したが、現時点ではそれを明らかにすることはできなかった。ここで得られる情報は表面下100 Åの平均したものであるという制約があり、ケミカルシフトを期待するのは無理であるかも知れない。しかし、すくなくともクロム水和酸化物層と金属クロム層ではクロムの状態が異なるから、スペクトロメーターの分解能がより向上すれば、ケミカルシフトの性質をうまく活用することによって、新しい貴重な情報を得ることができると考えられる。

2) つぎに、各元素の検出感度および定量性について考えてみたい。たとえば、Fig 4 をみるとクロムや鉄と比較して酸素のピーク強度はきわめて高い。TFS 被膜の成分としては酸素はそれほど多くはないと思われる。酸素は炭素と同じように汚染によっても入りこむが、前述したように炭素のピーク強度はきわめて小さく安定したところで測定しているので、酸素は感度的にかなり高いのではないとも思われる。このように各元素毎に感度が異なるとすれば、定量性という観点からもそれを明確にしておくことはぜひとも大切である。

本研究の結果から判断すると、Fig. 4 と Fig. 7 におけるクロムのピーク強度の変化の傾向はよく類似している。X線光電子分光はX線励起により光電子をとりだしており、また、X線マイクロアナライザーは電子線励起

によりX線をとるだけのものであるから、両者には根本的な差異があり、一義的な比較はできないが、この対応をみると、あるいはX線光電子スペクトルのピーク強度にも定量性が十分であると推定される。

3) さらに、スパッタリングによる試料表面状態の変化と試料の温度上昇の影響についても考究してみたい。スパッタリング現象については、単結晶によって結晶学的な検討はかなり詳細に行なわれているが、それによる表面性状の変化やはく離の定量性の有無などについては明らかではない。Photo. 1 からわかるように、TFS 被膜のはく離が進むにつれて、その表面状態はいろいろな変化をする。この現象には各元素や物質のスパッタリング効率が寄与していると思われるが、本研究ではそこまで追究することができなかった。

また、スパッタリングによる試料表面の温度上昇も大切な問題である。通常アルゴンイオンによるスパッタリングで、融点70°C位の物質は容易にとけるとい¹⁹⁾。したがって、それが物質の表面性状などにおよぼす影響は、表面分析においてかなり大きいものと思われる。この点は、今後イオンマイクロアナリシスの研究が盛んになるにつれて、しだいに解決されていくにちがいない。

5. 結 言

電解クロム酸処理鋼板 (Tin Free Steel) のクロム水和酸化物層と金属クロム層の二層構造からなるとされている表面被膜 (厚さ: 約300 Å) について、X線光電子スペクトルを測定し、その表面分析への適用性を検討した。その成果を要約するとつぎのようになる。

1) 被膜の深さ方向の情報を得るため、被膜をアルゴン・スパッタリングにより段階的にはく離し、それぞれの面でX線光電子スペクトルを測定したところ、深さ方向でクロム、鉄、酸素のピーク強度が変化することがわかった。

2) クロム、鉄および酸素のピーク強度の変化を解析することによって、被膜の二層構造を裏付けるような興味深いデータが得られた。

3) 各はく離面をレプリカにより電子顕微鏡観察した結果、その表面性状の変化はきわめて大きく、はじめは微細であった起伏はしだいに大まかになることがわかった。

4) この被膜はく離面をX線マイクロアナライザーによっても調べ、クロムのX線強度の変化がX線光電子分光の場合とよく似た傾向を示すことを確かめた。

5) さらに、X線光電子スペクトロメトリーを鉄鋼などの固体材料の表面分析に適用する場合の問題点とし

て、スペクトロメーターの分解能、検出感度、定量性およびスパッタリング現象の活用をとりあげ、考察を行なった。

6) 本研究は、スパッタリング装置の性能、X線光電子スペクトロメーターの感度、精度などに制約があったため、十分とはいえないが、このような方法により、鉄鋼などの固体材料の表面について、新しい情報が得られる可能性のあることを示唆した。

本研究で示したX線光電子分光にスパッタリングを併用する分析法は、固体表面の研究手法として興味深いものであり、新しい分析的情報を生む手段になると思われる。しかしながら、X線光電子分光を分析的活用の面からみると、ソフトウェアがきわめて弱く、ほとんど未開拓に近い状態にあるといえる。X線光電子分光を分析の一手法として確立させるためには、今後とも強力な研究の推進がなくてはならない。

終わりに、本研究を行なうにあたり、ご支援とご助言をいただいた新日本製鉄㈱基礎研究所取締役所長大竹正博士ならびに松本竜太郎室長に感謝いたします。また、本研究は国際電気株式会社の全面的なご援助により行なわれたものであり、ここに同社の中井陽作、星野 清、稲舟健治の各氏に謝意を表します。

文 献

- 1) S. Yonezaki: Sheet Metal Ind., **48** (1971), 25.
- 2) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 加藤忠一: 金属誌, **33** (1969), 1286, 1920.
- 3) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 小笠原正: 金属誌, **33** (1969), 1295.

- 4) 末高 治: 金属誌, **32** (1968), 301.
- 5) 佐藤公隆: 化学の領域, **25** (1971), 524, 646, 753.
- 6) D. F. Stein, R. E. Weber and P. W. Palmberg: J. Metals, **Feb.** (1971), 39.
- 7) C. C. Chang: Surface Sci., **25** (1971), 53.
- 8) 浅田栄一, 合志陽一: 応用物理, **38** (1969), 969.
- 9) J. M. Hollander, W. L. Jolly: Accounts Chem. Res., **3** (1970), 193.
- 10) H. Liebl: J. Appl. Phys., **38** (1967), 5277.
- 11) D. J. Blickwede: Metal Progr. **Nov.** (1969), 77.
- 12) 田村一二三: 日本金属学会会報, **11** (1972), 813.
- 13) 上田隆三, 神谷尚武, 真下正夫: 応用物理, **37** (1968), 106.
- 14) 坂入英雄: 応用物理, **38** (1969), 65.
- 15) H. E. Beske: Z. angew. phys., **14** (1962), 30. Z. Naturforsch., **19a** (1964), 1627; **22a** (1967), 459.
- 16) M. J. Berger and S. M. Seitzer: *Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons (NASA SP-3012)*, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D. C. (1964).
- 17) K. Murata, T. Matsukawa, and R. Shimizu: Japan. J. Appl. Phys., **10** (1971), 678.
- 18) S. Ikeda, Y. Yokoyama, K. Kishi, I. Watanabe, K. Wakino and M. Murata: *Abstracts of IUPAC International Congress on Analytical Chemistry, Kyoto*, p. 353, The Japan Society for Analytical Chemistry (1972).
- 19) 田村一二三: 私信.

(追記) 本論文脱稿後、X線光電子スペクトルにおける各元素の検出感度について、つぎの論文があることがわかった。

C. D. Wagner: Anal. Chem., **44** (1972), 1050.