低酸素圧下における金属の酸化

—測定技術を中心として—

長 阪 道 雄

北海道大学工学部原子工学科*

Oxidation of Metals under Low Pressure Oxygen

Michio Nagasaka

Department of Nuclear Engineering, Faculty of
Engineering, Hokkaido University*

1. はじめに

金属を酸素雰囲気に出るとその表面は酸化されて酸化皮膜で被われる。この場合、温度と酸素圧力が十分に高ければ酸化は速やかに進行し、この皮膜が $\sim 3,000 \text{ \AA}$ 以上に達すると、いわゆるスケール (scale) とよばれるようになる。このスケール生成の問題は熱処理中の“焼減り”として、あるいは製品の品質劣化として工業上きわめて大きな問題であるため、今日にいたるまで実に膨大な研究が行なわれてきたのは周知のとおりである¹⁾。

一方、厚さが $10 \sim 3,000 \text{ \AA}$ 程度の薄い酸化皮膜は酸化膜 (oxide film) といわれるが、このような薄い皮膜は温度、圧力などの反応条件がとくに酸化に有利でなくても生成される可能性が常にある。たとえば現在われわれが作成しうる最高の真空中、 $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$ の超高真空中でさえも露出された金属表面が薄い酸化皮膜で被われるのは結局のところ時間の問題である。すなわち、後述をするように金属原子がむき出しになっている表面 $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$ の酸素雰囲気に出したとすれば $\sim 10^4 \text{ sec}$ で、 $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ ならば数秒で表面第一層は酸化物となってしまうであろう。また、大気中におかれた金属の表面は室温でも、金のような特殊なものは別として $10 \sim$ 数十 $\text{ \AA}$ の酸化膜で被われている²⁾。したがって、われわれが通常手にしうる金属の表面は常に酸化膜を有するものと了解しておく必要がある。

このような薄い酸化膜は金属を塊りとして扱うときにはさほど大きな問題ではないが、吸着、触媒作用といった表面数原子層での固体物性を問題とするときには決定的要素となる³⁻⁵⁾。また、酸素圧が低いほどより薄い酸

化膜の生成過程がクローズアップされることから、低圧酸化の研究は従来の厚い酸化皮膜を取り扱ったものとは測定手段、考え方で大きなちがいがある。

筆者らの研究室では、主として真空工学上の問題からこれまでにチタニウムおよびジルコニウム系金属材料の高温における酸素、窒素、水素および重水素などの反応を取り扱ってきた⁶⁻¹⁴⁾。したがって、金属の低圧酸化全般にわたって述べることは筆者の能力を越えるところであり、またこの分野の研究も総括されるほどの進歩はしていない。このため、本稿の内容もやや断片的とならざるをえないが、ここでは低圧酸化について測定の技術的なことを中心として、

- i) 低圧酸化を支配する因子とその研究方法
 - ii) 低圧酸化速度
 - iii) 低圧酸化で生成した酸化皮膜の構造
- の観点から解説したい。

2. 低圧下における金属表面と気体の相互作用

金属の酸化に関与する因子として、酸素圧の高低を問わず次のようなものがあげられる。

- i) 酸素の吸着。すなわち、
物理吸着 $\text{O}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{phys. ads.})$
化学吸着 $\text{O}_2 (\text{phys. ads.}) \rightarrow 2\text{O} (\text{chem. ads.})$
- ii) 表面数原子層での酸化物生成
- iii) 酸化膜を介しての物質移動と厚い皮膜成長
- iv) 酸素の金属内部への溶解

酸素圧と温度が十分に高く酸化皮膜が保護スケール (protective scale) となりうるような通常の高圧酸化では i) と ii) の因子は通常は無視され、反応の特性は主として iii) の因子で支配される。そして、皮膜中の物質拡散が律速ならば酸化速度はよく知られた放物線則 (pa-

* 千060 札幌市北区北13条西8丁目 (Nishi 8 chome, Kita 13 jyo, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

abolic rate law) に従う¹⁾。

$$W^2 = K_p t + C \quad (1)$$

ここで $W(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$ は酸化量, $t(\text{sec})$ は時間, $K_p(\text{g}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{sec}^{-1})$ は放物線速度定数 (parabolic rate constant), C は定数で $t=0$ において皮膜がなければゼロである。この反応では表面の吸着層は飽和に達しているので反応速度に対する圧力の影響はきわめて小さい。放物線則は常圧レベルの反応にかぎらず, $10^{-2}\sim 10^{-5}$ Torr の低圧下でも長時間の反応により皮膜が保護的な作用を示すほど成長した場合には観測される^{6,7)}。

それに対して, 酸素圧力が極端に低くなって気相の酸素分子密度が小さい場合では, 酸素分子が表面に捕捉される速度も小さくなる。このため低圧酸化の特性は主として i) および ii) の要因で支配されるようになる。Fig. 1 は数原子層に至るまでの酸化膜生成の例としてタングステンの低圧酸化を示す^{15,16)}。この図において付着確率 s (sticking probability) は固体表面をたたく気相酸素分子が反応により表面に固定される割合であって, 反応速度を $(dW/dt)(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$ で表わした場合,

$$s = (dW/dt) / (5.83 \times 10^{-2} \cdot P_{\text{O}_2}(\text{Torr}) \cdot \sqrt{M_{\text{O}_2}/T}) \quad (2)$$

として定義される⁷⁾。ここで M_{O_2}, T はそれぞれ酸素の分子量, 気体温度 ($^{\circ}\text{K}$) である。Fig. 1 から付着確率 s は被覆率 θ が大きくなると小さくなるが, 金属表面で $\theta < 1$ の場合, たいていのガスに対して θ は $0.1 \sim 1$ の間の値をとる^{4,17)}。また, このように反応量が非常に小さい場合, 酸素の金属表面への吸着熱と酸化物生成熱はほぼ等しい値をとる。ちなみにチタニウムのそれぞれの値は $218^{18)}$ と $236(\text{Kcal}\cdot\text{mole}^{-1})^{16)}$ である。このため実際問題として化学吸着酸素 $\text{O}(\text{chem. ads.})$ と表面近傍での

Fig. 1. タングステン表面での酸素の付着確率と被覆率との関係 (酸素圧 5×10^{-7} Torr)^{15,16)}。

酸化物生成とを区別することは困難である。

Fig. 2 は気体分子運動論から予想される表面第一層が気体で被われるまでの時間 $t_m(\text{sec})$ と気体圧力 $P(\text{Torr})$ の関係を $s=1$ と $s=0.1$ の場合について作図したものである^{4,5,17)}。いま, 酸素の圧力を 10^{-6} Torr とすれば表面第一層は数秒の瞬間的ともいえるはやさで酸化物になってしまうことがわかる。

以上に述べた事情は低圧酸化の研究方法にも直接的関連をもっている。すなわち, 反応を精度よく調べるにはまず表面の汚染を除いた清浄表面 (clean surface)⁴⁾ を作り出し, しかもそのうえでの低圧酸素の反応を不純気体による汚染がない状態で行う必要がある。したがって, 低圧酸化の速度あるいは酸化膜の構造を研究するには, Fig. 2 からわかるように最低限度 $\sim 10^{-9}$ Torr 以下の超高真空の雰囲気が必要不可欠であることは言をまたない。

Fig. 1 に示したタングステンでは $\theta > 1$, すなわち単原子層の酸化が完了ののち付着確率は急激に低下するが, 反応系によってはかなりの厚さの酸化膜が形成されるまで付着確率 s の値が一定に保たれるものがある。たとえば, あとで説明するように Fig. 10 に示した鉄の低圧酸化では $\sim 20 \text{ \AA}$ の酸化膜ができるまで付着確率は一定である。また付着確率が一定の場合, 酸化速度は直線則 (linear rate law)

$$W = K_1 t \quad (3)$$

によって表わされることは (2) 式より容易に理解される。ここで $K_1(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$ は直線速度定数 (linear rate constant) といわれる。また, K_1 は一般に次の形を満足することが知られている¹⁰⁾。

$$K_1 = A \cdot P_{\text{O}_2}(\text{Torr}) \exp(-E_A/RT) \quad (4)$$

ここで A は定数, E_A は直線反応の活性化エネルギーである。直線速度定数が (4) 式を満足する場合, 酸化速度が酸素の吸着過程に支配されていることを示し, 低圧酸

Fig. 2. 表面第一層が気体で被覆されるまでの時間 $t_m(\text{sec})$ と圧力 (Torr) の関係¹⁷⁾

化における直線則は一般に酸化膜中の物質拡散が反応を律しないようなきわめて薄い皮膜の成長過程に適用されるものである。

さらに、直線則が大きな意義をもつ例として IV-A 金属 (Ti, Zr, Hf), V-A 金属 (V, Nb, Ta) の低圧酸化がある。これらの金属は高温で酸素 (および窒素, 水素) を侵入型不純物としてきわめて容易に溶解し, 酸化により酸化膜と内部酸化層の成長が同時進行する¹⁹⁾。したがって, これらの金属の高温低圧の条件下の酸化では, 反応量が少ないうに酸素は内部へ溶解していくため, 皮膜の成長が著しくおそくなり直線酸化が長時間にわたって観測される。たとえば, チタニウムの $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=4\times 10^{-5}$ Torr では被覆率 θ に換算した酸化量の値が $10^4\sim 10^5$ に達するまで直線酸化が観測される¹³⁾。

以上のように (3), (4) 式で表わされる直線則が低圧酸化においてもつ意義は大きい, その反応機構の考え方については筆者らの別の解説¹⁰⁾を参照していただきたい。

3. 低圧下における酸化速度

酸化速度の測定は酸化に伴う試料の重量増加をマイクロバランスで測定する重量法 (gravimetric method) と, 酸化によって消費された酸素の量を系内の圧力変化として決定する容量法 (volumetric method) とに分けられる。さらに容量法は一定容積の容器中の酸素圧の変化から反応量を決める定容法 (constant volume method) と, 気体消費に伴う導入気体流量を圧力差として測定する流量法 (flow rate method) とに細分される¹⁰⁾。

低圧酸化に应用されるこれらの方法は原理的には従来から圧力が高い場合の金属の酸化あるいは吸着などの測定に用いられたものと大差ない。しかし, 前節で述べたように低圧酸化を精度よく測定するには測定装置が超高真空排気に耐えられるものでなければならない。このため, 低圧酸化の測定装置はそれぞれの目的に応じて各研究者の自作にたよっているのが現状である。

3.1 マイクロバランスによる測定

マイクロバランスによる測定は定圧下における反応量を試料の重さの変化として決定するため酸化速度の解析には好適である。マイクロバランスはこれまでに多種多様なものが発表されているが²⁰⁾, $10^{-7}\sim 10^{-2}$ Torr の酸素圧下での酸化速度を測定できるものはそれほど多くはない。その一例として筆者らが製作した超高真空マイクロバランス²¹⁾を Fig. 3 に示す。この装置はベークアウトが可能なステンレス製超高真空容器に Gulbransen 型のトーションバランスを収納したものである。構成は通常の熱天秤と同様であるが, この装置により 10^{-7} Torr から大気圧に至るまでの酸化を定圧条件下で測定するこ

Fig. 3. 超高真空マイクロバランス²¹⁾

a: 20 l sec^{-1} イオンポンプ, b: B-A ゲージ, c: シュツツゲージ, d: 100 mm ϕ ビューイングポート, e: メタルバルブ, f: パリアブプリークバルブ, g: 試料位置調整用ベローズ, h: ガラスアダプタ, i: 石英反応管, j: マイクロバランス, k: 読取顕微鏡, l: 電気炉, m: 熱電対

とができる。

Gulbransen 型の天秤は一般に自動記録ができないが, この欠点をおぎなうものとして Cahn 社製の RG 型電気秤²²⁾が知られている。この天秤は感度, 安定性および操作特性はすぐれているが, ガラス製収納容器が高真空向きでないうに気体放出の大きな電気回路が真空中に露出されているなど真空技術的な配慮が十分でない。このため通常の使用法での到達圧力はせいぜい $10^{-4}\sim 10^{-5}$ Torr である。したがって, 低圧における酸化速度を測定可能とするには, a) 排気能力の大きな排気系に接続する^{11,23)}, あるいは b) 気体放出の主因となる電気回路を真空系の外に出す^{24,25)}などの改良を加える必要がある。筆者らの研究室では測定部をステンレス製容器に収め $800\text{ (l}\cdot\text{sec}^{-1})$ の拡散ポンプで排気することで, 酸化速度を $10^{-5}\sim 10^{-8}$ Torr の圧力下で測定できるように改良したものを使用している¹¹⁾。また, b) のような改善法をとった Takaishi ら²⁴⁾および Cohen ら²⁵⁾の例では, いずれも $\sim 100^{\circ}\text{C}$ でベークアウトを行なった後 $\sim 10^{-8}$ Torr の到達圧力を得ている。また同社より RG-UHV 型といわれる超高真空用の天秤が市販されているが, 気体放出の特性は十分に改良されたとはいえない²⁶⁾。

次に重量法による低圧酸化の測定例をいくつか示そう。

Fig. 4, Fig. 5 は筆者らが測定したチタニウム^{9,10)}とジルコニウム^{11,12)}の 700°C における低圧酸化を示す。これらの図から酸素圧が十分に低い場合には酸化は (3) 式

Fig. 4. チタニウムの低圧酸化 ($T=700^{\circ}\text{C}$)^{9),10)} Fig. 5. ジルコニウムの低圧酸化 ($T=700^{\circ}\text{C}$)^{11),12)}

に示した直線則に従い、圧力依存性は (4) 式を満足することが知られる。それに対して圧力がやや高くなると反応は初期の直線則から放物線則へと移行する。チタニウム、ジルコニウムは酸素の溶解能力が大きいため直線則が長時間にわたって観測されるのが特徴であるが、それでも酸化膜は徐々に成長し、皮膜中の拡散が律速となると放物線則へと変わっていく。この移行は酸素圧が高くなるほど早期に行なわれ、たとえば Fig. 4 の $P_{\text{O}_2}=4 \times 10^{-4}$, 1×10^{-3} Torr の酸化でははじめから放物線則に従うものとみなせる。

また、Fig. 6 は $T=600^{\circ}\text{C}$ におけるチタニウムの低圧

Fig. 6. チタニウムの低圧酸化に対する酸素圧急変効果¹¹⁾. (A) と (B) は直線則, (C) と (D) は放物線則 ($T=600^{\circ}\text{C}$) Fig. 7. チタニウムの低圧窒化 ($T=700^{\circ}\text{C}$)⁹⁾

酸化で酸素圧を急変させた場合の反応曲線である¹¹⁾。(A), (B) のような低圧では酸素圧の急変に対しても (4) 式の関係もただちに追従している。それに対して (C), (D) のように酸化が放物線則による領域では反応に対する圧力の影響はほとんどなく、反応曲線は 1 本の連続した放物線で表わされる。また、真空中のアニール後、再度放物線則が観測されるのはアニールにより酸化膜を構成していた酸素が金属内部へ溶解したためである。

Fig. 7 は同様の特性を示す反応の例として $T=700^{\circ}\text{C}$ におけるチタニウムの定圧窒化を示す。

3.2 定容法による測定

定容法では反応によって消費された気体量を反応容器に導入された気体の初圧 P_0 と反応時における圧力 P との差 $\Delta P = P_0 - P$ から決定する。定容法では系内の圧力は時間とともに変化していくため、酸化速度の測定手段としては先に述べた重量法に一步ゆずるが装置が簡便なのが利点である。

Fig. 8 には筆者らが用いている超高真空定容法装置を示す¹⁴⁾。装置全体はベークアウト可能なステンレス製で

Fig. 8. 超高真空定容法装置¹⁴⁾

a: ソープションポンプ, b: イオンポンプ,
c: メタルバルブ, d: バリアブルリークバルブ,
e: B-A ゲージ, f: ピラニー真空計,
g: 試料, h: 熱電対, i: 水冷ジャケット,
j: 赤外線ランプ, k: 反応気体

~ 10^{-9} Torr まで排気できる。試料を反応温度に設定したのち、容器 (A), (B) を排気系から分離し、(A) に気体を必要量導入する。次に (A) と (B) の間にあるバルブを開放すると反応により気体が失われていく。これに伴う圧力減少 ΔP をピラニー真空計で測定する。この際、フィラメントを使用した電離真空計を圧力測定に用いると測定子自体の排気作用が誤差の原因となるので注意の必要がある²⁷⁾。また、この装置では試料の加熱に赤外線ランプを用いている。この方法では温度の伝達が非常に早く 100 deg の温度上昇を数秒で行なうことができ、反応に対する温度急変効果を調べるのに有効である。

定容法での反応速度は次の式から求められる¹⁴⁾。

$$VdP = -kPSat \quad (5)$$

ここで k ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) は反応速度を反応で消費された気体の体積で評価したものでゲッター速度 (gettering rate) といわれる。さらに V (cm^3), P (Torr) および S (cm^2) はそれぞれ装置の容積, 気体圧力および試料の表面積である。(4) 式において k が一定であれば $t=0$ における圧力を P_0 として

$$P = P_0 \exp \{-k \cdot (S/V) \cdot t\} \quad (6)$$

と書きかえられる。

定容法の測定例として Fig. 9 に $T=700^\circ\text{C}$ におけるジルコニウムの低圧窒化を示す¹⁸⁾。初期圧が十分に低い条件で開始された反応 A, B, C では $\log P$ と時間 t の関係は直線となり、その勾配と (5) 式から k の値が決定される。さらに k の温度依存性を調べることににより、

Fig. 9. 定容法によるジルコニウムの低圧窒化の測定¹⁸⁾

A, B, C は直線則, F と G は放物線則 ($T=700^\circ\text{C}$)

$T=600 \sim 800^\circ\text{C}$ におけるジルコニウムの低圧窒化は

$$k = 1.48 \times 10^5 \exp(-23,000/RT) \quad (7)$$

で表わされることが知られた。

ゲッター速度による反応速度の表わし方は、真空工学ではよく用いられるものだが、これを (3) 式のような一般的な直線速度定数 K_1 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) と対応させると次のようになる¹⁰⁾。

$$k = 6.24 \times 10^{-4} \cdot (T/M) \cdot (K_1/P_{N_2} \text{ (Torr)}) \quad (8)$$

したがって、定容法で k の一定値が得られることと、定圧下の反応で直線反応が観測されることは同意義をもつことになり、(7) 式は次のように変換することができる。

$$K_1 = 6.69 \times 10^{-2} \cdot P_{N_2} \text{ (Torr)} \cdot \exp(-23,000/RT) \quad (9)$$

それに対して初期圧 P_0 が高い条件で開始した反応 (F), (G) では $\Delta Pa \sqrt{t}$ の関係が成り立つことから反応は放物線則に従うことがわかり、 $T=600 \sim 850^\circ\text{C}$ における放物線速度定数 K_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$) は次の式で与えられる。

$$K_p = 1.75 \times 10^{-8} \exp(-28,100/RT) \quad (10)$$

低圧下においても、放物線反応が観察されることは Fig. 4, Fig. 5, Fig. 7 および Fig. 9 に示すとおりであるが、Fig. 10 はそれらの値を通常の高温酸化 (窒化) で測定されたものと比較したものである。この図から、圧力に数桁の差があるにもかかわらず Jenkins らの Ti-O₂ 系 (76 Torr)²⁸⁾, Gulbransen らの Ti-N₂ 系 (76 Torr)²⁹⁾, Dechamps らの Zr-O₂ 系 (760 Torr)³⁰⁾ および Draunikes の Zr-N₂ 系 (100~300 Torr)³¹⁾ の K_p の値とよく一致することが知られ、放物線反応では圧力の影響はきわめ

Fig. 10. 低圧および常圧下の放物線速度定数の比較

(A), (C), (E) および (G) は低圧下における著者らの測定値¹³⁾。(B) は Jenkins ら (76 Torr)²⁸⁾, (D) は Gulbransen ら (76 Torr)²⁹⁾, (F) は Dechamps ら (760 Torr)³⁰⁾ および (H) は Dravnieks (100~300 Torr)³¹⁾ の測定値

て小さいという一般則の成立が認められる。

3.3 流量法による測定

流量法はもともと薄膜の気体吸着速度を測定するため Wagener^{32,33)} により考案されたものである。このため酸化速度の測定法としてはやや特殊なものであり、低圧酸化をこの方法で測定したものは少ない。

Fig. 11 には著者らが試作した装置の概略を示す³⁴⁾。装置はガラス製で $\sim 10^{-8}$ Torr まで排気できる。全系を排気後バリアブルリークバルブより少量の気体を連続的に導入する。導入された気体は金属試料の酸素消費により容器 (A) から (B) へと流れるが、その際キャピラリーを通過させるキャピラリーの抵抗が大きければその前後に P_1-P_2 なる圧力差が生じ、ゲッター速度 k ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) は

$$k = F \frac{P_1 - P_2}{P_2} \quad (11)$$

で表わされる³⁵⁾。ここで F ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) はキャピラリーの気体通過に対するコンダクタンスである。したがって、 P_1 と P_2 を同時測定すればゲッター速度が決定される。

この方法により Wagener は $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} - 10^{-4}$ Torr における $T = 350^\circ\text{K}$ のバリウム、 $T = 350^\circ\text{K}$ のマグネシウムおよび $T = 950^\circ\text{K}$ のトリウムのゲッター速度を測定し、それぞれに対して $k = 83, 13$ および 120 ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) の値を得ている³²⁾。

Fig. 11. 超高真空流量法装置³⁴⁾

(A) ソープションポンプ, (B) イオンポンプ, (C) B-A ゲージ, (D) メタルバルブ, (E) バリアブルリークバルブ, (F) オメガトロン質量分析計, (G) 反容器, (H) キャピラリー, (I) 反応気体

Fig. 12. 高純度鉄の 25°C における低圧酸化³⁶⁾

3.4 その他の方法による測定

以上の方法は酸化速度を試料の重量増加あるいは酸素消費量から決定するいわば古典的な方法であるが、その他、皮膜の光学的性質からその厚さを決めるエリブソメトリー、酸化に伴う電気抵抗の変化を測定するものなどがある。

Fig. 12 には Kruger ら^{16,36)} による高純度鉄の 25°C における低圧酸化をエリブソメトリーで測定した例を示す。この図から明らかに鉄の低圧酸化は酸化膜がおよそ 20 Å に達するまで直線則で進行し、その圧力依存性は (4) 式を満足することが知られる。

次に、Fig. 13 には Fehlner の測定したチタニウム薄膜の低圧酸化に伴う電気抵抗の変化を示す^{16,37)}。酸化は全体としては対数則だが、酸化初期では Fig. 13 に示したように抵抗と酸化時間の片対数作図は直線となり、近似的に反応は直線反応として表わされる。また、酸素圧が低いほど直線反応が長時間にわたるのは Fig. 12 の例と同様である。

Fig. 13. チタニウム薄膜の 25°C における低圧酸化³⁷⁾

3.5 低圧酸化速度の特徴

低圧酸化速度のいくつかの測定例をこれまで述べてきたが、測定法あるいは金属の種類によらない共通的な特徴として、酸化初期が直線則に従うことがあげられる。また、低圧における酸素との反応にかぎらずチタニウム、ジルコニウムでは窒素、水素（重水素）、一酸化炭素との低圧反応でもこの特性が観測される¹³⁾。その他、アルミニウム ($T \approx 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-8} - 10$ Torr)^{38)*}、ゲルマニウム ($T \approx 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.4$ Torr)³⁹⁾、シリコン ($T = 1,100 \sim 1,300^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}$ Torr)⁴⁰⁾、ニオブ ($T = 1,200 \sim 1,700^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4} \sim 0.5$ Torr)⁴¹⁾、鉄 ($T = 350 \sim 400^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \sim 60$ Torr)²³⁾、Cb-1 Zr 合金 ($T = 927^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ Torr)⁴²⁾、バナジウム ($T = 600 \sim 800^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} - 10^{-4}$ Torr)²⁶⁾、ニッケル ($T = 23 \sim 450^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-3} - 6 \times 10^{-1}$ Torr)⁴³⁾ および Ti-15 Mo-5 Zr 合金 ($T = 500 \sim 900^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr)¹¹⁾ の低圧酸化においても反応初期で直線則の成立を認めている。

反応の進行により酸化速度は直線則からはずれ、反応条件に応じて放物線則あるいは対数則などへ移行していくが、ともあれ低圧酸化の初期過程は酸素の吸着が律速で速度は直線則に従うものとみなせよう。

4. 低圧酸化の生成物分析

低圧酸化による皮膜はきわめてうすく、その生成過程は表面の数原子層の性質が大きく関与する。したがって、低圧酸化による生成物の分析には吸着、触媒作用の研究に用いられる表面分析と共通的な要素がつよい⁴⁴⁾。また、最近の傾向として異なった情報を与える測定法で一つの現象を同時に調べる例が多くなってきている。

ここでは低圧酸化による生成物の構造、組成を調べる

* 原著者は全体の反応速度式としては対数則を提唱しているがごく初期は直線則とみなせる。

のに有効と思われる最近の測定手段をいくつか選び、例を示しながら説明をしよう。

4.1 AES-EID 法

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) は固体表面の二、三原子層の組成を高感度で分析する方法として表面物性の研究に広く利用されていることは周知である⁴⁵⁾。そこで、ここでは西嶋らによって開発された AES を電子衝撃脱離法 (Electron Impact Desorption, EID) と組み合わせた AES-EID 法⁴⁶⁻⁴⁸⁾ について説明する。

金属表面に吸着した酸素は 100 eV 程度の弱い電子線で衝撃されるとイオンあるいは中性分子として表面から脱離する。衝撃電子のエネルギーが一定ならば、脱離してくるイオンの運動エネルギーは酸素と金属の結合状態によって決められる。したがって、脱離イオンのエネルギー分布を測定すれば酸素の結合状態に関する情報が得られる。すなわち、吸着が強固なほど脱離に大きなエネルギーが消費されるから、脱離イオンのエネルギーは小さくなる。また、イオンの脱離確率（1 個の入射電子により脱離するイオンの個数）が高いほど吸着酸素の密度が大きいことを示す。

この方法をシリコンの低圧酸化の研究に用いた例⁴⁶⁾を紹介しよう。Fig. 14 にはシリコン (111) 清浄表面の酸化にともなう AES スペクトルの変化を示す。清浄表面 (A) では酸素のピークはみられないが、室温で $\sim 10^{-5}$ (Torr·min)* の酸素に露出すると、(B) のように酸素の

Fig. 14. シリコンの酸化に伴う AES スペクトルの変化⁴⁶⁾

(A) 清浄表面, (B) $\sim 10^{-5}$ Torr·min の酸素に露出後, (C) $\sim 10^{-2}$ Torr·min の酸素に露出後, (D) 1 気圧の酸素に 2 時間露出後, (E) $\sim 700^\circ\text{C}$ で $\sim 10^{-3}$ Torr·min の酸素に露出後

* たとえば 10^{-5} Torr で 1 分間, 10^{-6} Torr で 10 分間酸素に露出した状態をいう。

Fig. 15. シリコンの酸化に伴う EID スペクトルの変化⁴⁶⁾

(B) $\sim 10^{-5}$ Torr·min の酸素に露出後、
(C) $\sim 10^{-2}$ Torr·min の酸素に露出後、
(D) 1 気圧の酸素に 2 時間露出後、(E)
 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ で $\sim 10^{-3}$ Torr·min の酸素に露出後

ピークが現われ Si のピークが小さくなる。しかし、そののち露出量を $\sim 10^{-2}$ (Torr·min) に増大してもスペクトル (C) はほとんど変化がなく、酸素の化学吸着層はすでに飽和していることが知られる。しかし、1 気圧の酸素に 2 時間放置 (D) あるいは 700°C で $\sim 10^{-3}$ (Torr·min) の酸素に露出するなど酸化を促進すると、酸素のピークはさらに増大し表面に酸化膜が成長していくのがわかる。

Fig. 15 は Fig. 14 に対応する EID スペクトルである。縦軸のイオン電流はイオン脱離確率に比例する。(B) は化学吸着した酸素が O^{+} イオンとして脱離したもののエネルギー分布である。AES でもみられたように、(B) の状態で化学吸着層は飽和しているため露出量をやや増した (C) のスペクトルはほとんど変化がない。それに対して、(D) ではイオン脱離確率が増大している。これは酸化物表面に弱く吸着した酸素が多く存在しているためである。さらに、その後の高温で酸素に露出した場合のスペクトル (E) は再びイオン脱離確率の減少を示している。これはシリコン表面で酸化膜の形成が助長され、酸素がより強固に結合したことを示している。

このように AES-EID 法は表面の組成と状態を同時に知ることができるが、イオンの脱離過程が複雑であるため、定量分析の域には達していない。

4.2 EASI 法

EASI 法は、1) エリプソメトリー (Ellipsometry), 2) AES, 3) 表面電位差法 (Surface Potential Difference, SPD) および 4) イオン衝撃法 (Ion Bombardment) を複合したもので、Smith により考案された⁴⁹⁾。1) では酸化膜の厚さ、2) では化学吸着酸素の濃度、3) では仕事関数の変化から吸着酸素 (物理吸着を含む) の濃度、および 4) による表面はく離と AES の組合せにより深さ方向への組成変化がそれぞれ分離して測定される。

Smith はこの方法によりチタニウムの $25\sim 400^{\circ}\text{C}$ に

Fig. 16. 金をドーブしたチタニウムの低圧酸化 ($T=391^{\circ}\text{C}$, $P=6\times 10^{-6}$ Torr)⁴⁹⁾

(A) はエリプソメトリーによる膜厚の変化、(B) は酸素の AES ピーク高さ (APPH) の変化、および (C) は SPD による仕事関数の変化を示す

における低圧酸化を研究したが、Fig. 16 にその例として Au をドーブしたチタニウムの $T=391^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=6\times 10^{-6}$ Torr における酸化を示す。図において SPD は酸素の吸着による仕事関数の変化であり、物理吸着種 (O_2^{-}) と化学吸着種 (O^{-}) をこみにした吸着酸素の濃度変化を示している。SPD 曲線は反応開始と同時に飽和に達するため吸着反応は瞬時に完了することがわかる。AES では入射電子により物理吸着酸素は脱離するため化学吸着層をふくむ表面二、三原子層の酸素濃度が測定される。AES で測定される酸素濃度の上昇は数百秒に達するまで続き、SPD の結果と対照的である。またエリプソメトリーによる膜厚の測定では 100 Å に達するまでは S 字形で増大するが、それ以上では時間に対して直線的な皮膜成長がみられる。次に酸素の供給を止めて排気すると、SPD 曲線の減少から吸着酸素はほぼ完全に脱離することがわかる。それに対して AES の酸素ピークの高さは約半分減少したところで一定に保たれ、酸化物として表面に存在する酸素は容易に脱離しないことがわかる。それにもかかわらず膜厚はしだいに減少していくことから、皮膜を構成している酸素は金属内部へ溶解し表面から除かれることがわかる。

さらにこの研究では試料表面に微量 (単原子層以下) 蒸着した Au をマーカーとして酸化反応に伴うその移動を AES で追跡している。その結果、低温低圧で膜厚が 100 Å 以下では主に金属イオンの移動により、また酸素圧と温度が高く皮膜が厚い場合には酸素イオンの移動に

よって酸化が進行することが確認された。この研究では温度、反応圧と酸化速度の相関性を系統的に取り扱っていない点が不十分であるが、低圧下における酸化反応の速度を実証的に研究したものとして高く評価されている。

4.3 SIMS 法

SIMS は二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry) の略称である^{50,51)}。酸化された表面あるいは気体が吸着している表面に数 KeV の希ガスイオンを一次イオン (primary ion) として衝撃すると表面の構造に対応してさまざまな種類の二次イオン (secondary ion) がスパッタリングされる。SIMS ではこの二次イオンを質量分析することにより表面の酸素の結合状態を調べることができる。

Fig. 17 に Benninghoven による SIMS 装置の概略⁵¹⁾を示す。装置全体は軸流分子ポンプにより $\sim 10^{-10}$ Torr の超高真空中に排気される。イオン化室でつくられた一次イオン (Ar^+) は四極子レンズで収束されたのち、磁場により特定のエネルギーのものが選別される。一次イオンの照射により表面から負イオンと正イオンが同時にスパッタリングされるが、これをマスフィルターで質量分析する。

Benninghoven はこの装置を用いて Mo, Al, Cr, Ti, Cu などの低圧酸化反応を調べているが、ここでは Cr の例を紹介する。Cr は $10^{-8} \sim 10^{-7}$ Torr の酸素雰囲気中に露出されると表面数原子層が酸化される。この表面に 3 KeV の Ar^+ イオンを照射すると正イオンとして O^+ , O_2^+ , Cr^+ , CrO^+ , CrO_2^+ , Cr^+ , Cr_2O^+ , Cr_2O_2^+ , Cr_2O_3^+ , また負イオンとして O^- , O_2^- , CrO^- , CrO_2^- , CrO_4^- , Cr_2O_4^- , Cr_2O_5^- など実にさまざまなイオンが二次イオンとしてスパッタされる。Fig. 18 はそれらのうちおもなものとして CrO_2^- , CrO_3^- および CrO^+ を選び質量スペクトルの相対強度*と酸素の露出量 (Langmuir**) との関係を示したものである。

Benninghoven によるとこの結果は Fig. 19 のような

Fig. 17. SIMS 装置の概略⁵¹⁾

* 各イオンのピークの最大値を 1 としたものである。

** (Langmuir) とは付着確率を 1 とし、被覆率が 1 になるまでの露出量である。Fig. 2 からわかるように、 10^{-7} Torr では 20 sec の間気体に露出することを意味する。

Fig. 18. 清浄クロム表面の酸化に伴う二次イオンの変化⁵¹⁾

Fig. 19. 低圧酸化したクロム表面からの二次イオン脱離のモデル⁵¹⁾
○はクロム原子, ●は酸素原子を示す

モデルにより説明される。すなわち酸素に対する露出量が小さい反応初期においては表面の酸化は不十分であるため Fig. 19 の (A) のように表わされ、 Ar^+ の衝撃により二次イオンは CrO_2^- としてスパッタされる。次に、酸化が進行して (B) のような酸化層が出現すると CrO_3^- が脱離するようになる。さらに酸化が進行すると (C) のように表面全体が酸素で被われた部分ができ、この部分からのイオンは CrO^+ としてスパッタされる。また、 CrO_2^- イオンが極大を経て減少するのは酸化の進行に伴う (B), (C) の出現により、 CrO_2^- としてスパッタされる機会が少なくなるためとして説明している。

以上、Fig. 19 のモデルに従って Cr の低圧酸化を説明したが、実際には先に述べたようなさまざまなイオンが無視できぬほど測定されており、酸化物表面からの二次イオン放出はそう単純に説明されるものではない。しかし、SIMS 法は

- 1) 単原子層単位での分析ができること、
- 2) 酸化物の化学量論的組成が推定できること、
- 3) 検出感度が $< 10^{-6}$ (layer) すなわち $< 10^{-14}$ g ときわめて高いこと、
- 4) 測定がほぼ非破壊的であること、
- 5) AES, ESCA では不可能な水素の化合物についても分析できること、

などの利点があり、先に述べた AES-EID 法と同様に AES と組み合わせたりすれば低圧酸化の研究に有力な手段となろう。

4.4 Back Scattering 法

加速器（通常はバンデグラフ加速器）により数 MeV の高エネルギーに加速された He^+ , H^+ , D^+ などのイオンを固体表面に照射し、入射イオンのエネルギーと後方散乱 (back scattering) されたイオンのエネルギーとの関係から固体表面の化学分析を行なうものである⁵²⁾。この場合、イオンは表面第一層のみならず固体内部からも散乱されるので、深さ方向に対する元素の分布を直接調べられるのが大きな特長である。

Fig. 20 に測定原理を示す。 E_0 のエネルギーをもつ質量 M_1 のイオンを質量 M_2 の原子から成る固体の表面に衝突させ、深さ t まで侵入して散乱されたイオンのエネルギー $E'_{x=t}$ を半導体検出器で測定する。このとき散乱角 θ_1 が 180° に近いならば $E'_{x=t}$ は通常の散乱モデルから次式で与えられる。

$$E'_{x=t} = E_0 \cdot K^2 - t \cdot [s] \quad (12)$$

ただし、

$$K^2 = \left[1 - \frac{2M_1M_2}{(M_1+M_2)} (1 - \cos \theta_1) \right] \quad (13)$$

$$[s] \approx K^2 \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e, (E=E_0)} + \frac{1}{|\cos \theta_1|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e, (E=K^2E_0)} \quad (14)$$

(13) 式の K^2 は質量 M_1 と M_2 の剛体球の弾性衝突によるエネルギー損失項であり、 $E_0 \cdot K^2$ は表面第一層で散乱されたイオンのエネルギー $E'_{x=0}$ に相当する。また、(14) 式の $[s]$ は後方散乱エネルギー損失係数 (back scattering energy loss factor) といわれ、 $t \cdot [s]$ はイオンが固体中を通過するとき非弾性散乱衝突によって失われるエネルギーを示す。さらに、 $(dE/dx)_e$ は電子阻止能 (stopping power) といわれ物質に固有な値である。以上は固体が質量 M_2 のみの原子で構成されている場合であるが、 $M_3, M_4, \dots, M_x$ の混合体であってもそれぞれの元素に対して (12)~(14) 式が成り立つ。したがって、後方散乱

Fig. 20. Back Scattering 法の測定原理

エネルギーのスペクトルから表面の構成物質の定性および定量分析が可能となる。

Fig. 21 にはこの方法の簡単な応用例として、Si の表面に Au を $900 \text{ \AA}$ 蒸着したものを空气中酸化したときのスペクトルの変化を示す⁵³⁾。横軸は散乱イオンのエネルギーであり、(12) 式からわかるように元素の種類と存在位置を示す。また、縦軸は散乱イオンの個数であり元素の濃度に対応する。また、図において Au, Si, Oedge とあるのはその元素が表面第一層にある場合のスペクトルの位置であり、左方向への移動あるいは広がりは深さ方向への分布状態を示している。酸化処理前後のスペクトルを比較すると、1) Si は Au 蒸着膜を拡散して表面に析出し SiO_2 酸化皮膜をつくること、2) 酸化処理により Au のスペクトルがブロードになり Au/Si の界面が不明確になることなどが非破壊的な実験から知ることができる。

Fig. 22 には Back Scattering 法のもう一つの応用例として、鉛を O_2^+ イオンで酸化した場合の酸素濃度の分布を直接的に決定した結果を示す⁵⁴⁾。

Back Scattering 法が金属の低圧酸化の研究に応用された例はまだ見当たらない。しかし、この分析法は次の特長をもっている。

- 1) 構成元素の同定を O, N, C の軽元素から重金属に至るまで行なえること
- 2) 深さ方向への構成元素の分布を非破壊的に ~ 100

Fig. 21. Si (110) 面に $900 \text{ \AA}$ の Au を蒸着した試料へ 2 MeV の He^+ を照射したときの後方散乱スペクトル⁵³⁾。上の図が酸化前および下の図が酸化処理（大気中、 200°C , 10分間）後のスペクトル

Fig. 22. Back Scattering 法により決定された O_2^+ イオンで酸化された鉛の酸素濃度分布⁵⁴⁾ $T=135, 188, 242^\circ\text{C}$ の鉛の表面に 44 eV の O_2^+ イオンを 0.9×10^{18} (個 $\cdot\text{cm}^{-2}$) 照射。いずれの温度でも表面近傍は PbO の組成であることがわかる

Å の精度で数ミクロンの深さまで測定できること

3) 検出限界は物質の種類, イオンの入射エネルギーなどで異なるが $\sim 10\text{ ppm}$ とかなり高いこと

したがって, 低圧, 常圧を問わず今後金属の酸化反応の研究に対し広く活用されることが期待される。

以上は高エネルギーイオンの後方散乱の利用だが, 1.5 KeV 程度の低エネルギーイオンの表面散乱を用いてステンレス表面の O, S, C の分析も試みられている⁵⁵⁾。

5. おわりに

以上, 幾種類かの金属の低圧酸化速度と最近の表面分析手段の皮膜分析への応用例を紹介した。だが, ここで指摘できることは前半の速度論的研究と後半で述べた表面の構造論的研究が関連をもって議論されていないことであろう。これは筆者の浅学にも一部の責があるが, 低圧酸化の研究自体が速度論と構造論を結びつけて議論できる水準に達していないとみるのが妥当であろう。

しかし, 超高真空技術を背景とした近年の表面分析手段の発達には目ざましいものがあり, たとえば先に述べた EASI 法のように低圧酸化を多角的かつ実証的に研究するやり方は今後ますます多くなると予想される。

本稿の執筆にあたり, 終始有益なご助言をいただいた北海道大学工学部山科俊郎教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 金属の酸化に関する一般的な成書として
P. Kofstad: "High Temperature Oxidation of Metals," Wiley, New York (1966); K. Hauffe: "Oxidation of Metals" (Plenum Press, New York (1965); O. Kubaschewski & B. E. Hopkins: "Oxidation of Metals and Alloys" (But-

- terworths, London (1962); 梶山正孝: "金属材料の加熱と酸化", 誠文堂新光社 (1955) などがある。
- 2) O. Kubaschewski & B. E. Hopkins: "Oxidation of Metals and Alloys" p. 38, Butterworths, London (1962).
- 3) 山科俊郎: 電気化学, **31**, 2 (1963).
- 4) 山科俊郎: 表面, **6**, 349 (1968).
- 5) 山科俊郎: 化学と工業, **22**, 889 (1969).
- 6) M. Nagasaka & T. Yamashina: *J. Vac. Sci. Tech.*, **8**, 605 (1971).
- 7) 長阪道雄, 山科俊郎: 真空, **14**, 320 (1971).
- 8) 長阪道雄, 山科俊郎: 金属, **41**, 82 (1971).
- 9) M. Nagasaka & T. Yamashina: *J. Vac. Sci. Tech.*, **9**, 543 (1972).
- 10) 長阪道雄, 山科俊郎: 金属学会会報, **9**, 639 (1972).
- 11) 長阪道雄, 鹿野良孝, 山科俊郎: 金属学会誌, **36**, 865 (1972).
- 12) M. Nagasaka, E. Uyeda & T. Yamashina: *Vacuum*, **23**, 51 (1973).
- 13) 長阪道雄: 真空, **17**, 220 (1974).
- 14) M. Nagasaka & T. Yamashina: *Proc. 6th Intern. Vacuum Congr. 1974 (Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, 1974)*.
- 15) J. A. Becker & C. D. Hartman: *J. Phys. Chem.*, **57**, 153 (1953).
- 16) E. P. Fehlner & N. F. Mott: *Oxid. Met.*, **2**, 59 (1970).
- 17) R. W. Roberts & T. A. Vanderslice: "Ultra-high Vacuum and its Application," p. 3, Prentice-Hall, London (1963).
- 18) D. Brennan, P. O. Hayward & B. M. W. Trapnell: *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.*, **256**, 81 (1960).
- 19) P. Kofstad: "High Temperature Oxidation of Metals," p. 147, Wiley, New York (1966).
- 20) マイクロバランス一般については "Vacuum Microbalance Techniques," Vol. 1-8, Plenum Press, New York (1961-1971); 石村 壹: 真空, **10**, No. 2-5 (1967) に詳しい。
- 21) 長阪道雄, 山科俊郎: 真空, **13**, 216 (1970).
- 22) L. Cahn: "Vacuum Microbalance Techniques," Vol. 3, p. 29, Plenum Press, New York (1963).
- 23) M. J. Graham & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1430 (1969).
- 24) T. Takaishi, A. Yusa, Y. Ogino & S. Ozawa: *Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **70**, 671 (1974).
- 25) R. J. Hassey, M. J. Graham & M. Cohen: *J. Vac. Sci. Tech.*, **11**, 397 (1974).
- 26) R. C. Svedberg: *J. Vac. Sci. Tech.*, **8**, VM41 (1971).
- 27) K. Watanabe, T. Hanasaka & T. Yamashina: *J. Catalysis*, **26**, 484 (1972).
- 28) E. A. Jenkins: *J. Inst. Met.*, **88**, 1 (1955-56).
- 29) E. A. Gulbrandsen & K. F. Andrew: *Met.*

- Trans.*, **185**, 741 (1949).
- 30) M. Dechamps & P. Lehr: *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C.*, **270**, 169 (1970).
- 31) A. Dravnieks: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3568 (1950).
- 32) S. Wagener: *Proc. I.E.E.*, **99** (III), 135 (1952).
- 33) S. Wagener: *J. Phys. Chem.*, **60**, 567 (1956).
- 34) 長阪道雄, 山科俊郎 (未発表)
- 35) 熊谷寛夫, 富永五郎: “真空の物理と応用”, p. 103, 裳華房 (1972).
- 36) J. Kruger & H. T. Yolken: *Corrosion*, **20**, 29 (1964).
- 37) F. P. Fehlner: “Trans. 3rd Intern. Vac. Congr.,” Vol. 2, p. 691, Pergamon Press, Oxford (1966).
- 38) G. T. Kirk & E. E. Huber: *Sur. Sci.*, **9**, 217 (1968).
- 39) A. J. Rosenberg, J. N. Butler & A. A. Menna: *Sur. Sci.*, **5**, 17 (1966).
- 40) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew & F. A. Brassant: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 834 (1966).
- 41) P. Kofstad & S. Espevik: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 153 (1965).
- 42) T. F. Lyon: *J. Vac. Sci. Tech.*, **8**, VM41 (1971).
- 43) M. J. Graham & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 879 (1972).
- 44) 山科俊郎: 応用物理, **39**, 1152 (1970).
- 45) オージェ電子分光法の原理および最近の進歩については
A. Pentenero: *Catalysis Rev.*, **5**, 199 (1971)
または
真空, **15**, No. 12 (1972); **16**, No. 1 (1973)
の特集を参照されたい。
- 46) 西嶋光昭, 室谷利夫: 真空, **16**, 1 (1973).
- 47) 西嶋光昭, 藤原賢三, 室谷利夫: 真空, **17**, 108 (1974).
- 48) 西嶋光昭, 藤原賢三, 室谷利夫: 真空, **17**, 154 (1974).
- 49) T. Smith: *Sur. Sci.*, **38**, 292 (1973).
- 50) Benninghoven: *Sur. Sci.*, **28**, 541 (1971).
- 51) Benninghoven: *Sur. Sci.*, **35**, 427 (1973).
- 52) 原理および応用例の解説は
平木昭夫: 真空, **16**, No. 8~10 (1973)
に詳しい。また, 薄膜の酸化などへの応用例は
Thin Solid Films, **19**, No. 2 (1973)
に特集されている。
- 53) A. Hiraki & E. Lugujjo: *J. Vac. Sci.*, **9**, 155 (1972).
- 54) J. Geerk & O. Meyer: *Sur. Sci.*, **32**, 222 (1972).
- 55) 赤石憲也: 真空, **17**, 364 (1974).