ニッケル新生面の酸化初期における質量変化^{*1}

田口正美 渡辺満生^{*2}

秋田大学工学資源学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 1 (2001), pp. 38-44
© 2001 The Japan Institute of Metals

Mass Change of Nickel Fresh Surface at the Beginning of Oxidation

Masami Taguchi and Maki Watanabe^{*2}

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

There are many cases when atmospheric corrosion produces serious problems—for example, in electronic equipment. In this report, Au and Ni were vacuum-evaporated to produce a thin film on a quartz oscillator and the mass changes of the fresh surfaces during introduction/evacuation of N₂ and artificial air were measured by the QCM technique in order to investigate the initial oxidation details of a fresh nickel surface near room temperature. The monolayer adsorption could be achieved on a fresh Au surface when the N₂ pressure reached 1.01×10^5 Pa, but the adsorbed layer was completely desorbed by evacuation of the gas. For the fresh Ni surface, the monolayer adsorption, which was formed within 10 seconds of the N₂ introduction, did not disappear even if the N₂ was evacuated. The mass change of the fresh Au surface during the introduction/evacuation of artificial air was substantially the same as that of N₂. However, the XPS analysis revealed that a nickel compound, NiO, was formed on the fresh Ni surface very early during the introduction of artificial air. A contaminant, SO₂, had a tendency to accelerate the rate of mass gain during the gas introduction, while H₂O only increased the mass of the initial adsorption layer.

(Received August 31, 2000; Accepted November 16, 2000)

Keywords: nickel, fresh surface, atmospheric corrosion, initial oxidation, QCM technique, mass change, adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy

1. 緒 言

電子機器には、マイクロメーター、時にはナノメーターオーダーの厚さの薄膜が使用されている。これらの薄膜では、通常の機械部品でそれほど問題とならない大気腐食が重大な意味を持つ。つまり、一年で数マイクロメーターという腐食速度は、機械部品では深刻なダメージにならないが、薄膜を多用する電子機器では様々なトラブルを誘発する。電子機器のメッキに使用されるNi薄膜でも、見かけ上腐食損傷は認められないが、極表面では吸着や酸化が進行しており、接合などの後処理を施した際に剥落などの製品不良を引き起こす事例が多数報告されている。

室内環境におけるNiの腐食に関しては、Riceら¹⁾やLeygrafら^{2,3)}などの研究があり、腐食生成物としてNi(OH)₂, NiO, NiClなどが報告されている。しかし、報告の多くは数日から数ヶ月にわたる比較的長期間の腐食に関するものであり、生成直後のNi新生面について初期酸化挙動を詳細に研究した例⁴⁻⁷⁾は極めて少ない。これは、室温での大気腐食による腐食損傷が軽微なため、従来の計測法では対応が困難なことに起因する。ところで、酸化などの界面反応を研究する基本的な方法は反応に伴う質量変化を計測するこ

とであるが、近年、微少な質量変動を計測する方法として水晶振動子マイクロバランス法(Quartz Crystal Microbalance Technique, 以後QCM法と記す)が開発され、注目を集めている^{8,9)}。この方法は、反応に伴う質量変動を水晶振動子の振動数変化に置き換えて計測するもので、その検出感度はナノグラムオーダーに達する。この値は通常のデジタル天秤の検出感度のおおよそ10万倍に相当することから、腐食速度が極めて遅い室温近傍での大気腐食をその場測定することが可能と期待される。

そこで、本研究では、QCM法を用いて生成直後のNi新生面の初期酸化挙動を追究することにした。すなわち、オイルフリーの真空下で作製したAuならびにNi新生面に対し、298 K一定でN₂の導入・排出を行い、吸・脱着反応に伴う質量変動をその場測定した。その後、H₂Oや微量汚染ガスであるSO₂を混入したN₂ならびに人工空気の導入・排出試験を繰り返し、Ni新生面の初期酸化挙動に及ぼすO₂, H₂OおよびSO₂の影響について検討を加えた。さらに、試験後の金属新生面をX線光電子分光により分析し、腐食生成層の化学結合状態を調査したので、報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 金属新生面の作製

Fig. 1には、実験装置の概略を示す。使用した水晶振動子は基本振動数5 MHzのATカット水晶であり、両面に電極としてAuをコーティングしてある。これをマスセンサー

^{*1} 1999年11月21日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 秋田大学大学院生、現在：山形電子㈱(Graduate Student, Akita University, Present address: Yamagata Electronics Co. Ltd., Yamagata)

Fig. 1 Experimental apparatus.

(ULVAC, CRTS-4)に装着し、試料金属であるAu線(純度99.95%)あるいはNi線(純度99.9%)を入れたタングステンボートの直上に設置した。その後、真空チャンバー内を 1.33×10^{-4} Pa以下に排気し、タングステンボートに電流を印加して試料金属を加熱蒸発せしめた。真空排気システムには、磁気浮上型ターボ分子ポンプ(EDWARDS, EXT250)を使用するとともに、そのバックアップを行うロータリーポンプとの間にフォアライントラップを設置した。そのため、真空蒸着によって水晶振動子上に析出する金属新生面は、オイル汚染の無い清浄なものと考えられる。この金属新生面については、X線回折(日本電子, JDX-3530)により結晶構造を調査するとともに、触針式表面粗さ計(東京精密, サーフコム1400A)にて膜厚を測定した。

2.2 試験ガスの導入・排出および振動数の計測

AuあるいはNi新生面の初期酸化挙動を調査するため、 N_2 (純度99.9995%)および人工空気($N_2 + 21.0\% O_2$, 純度99.9995%)の導入・排出試験を行った。また、水分や微量汚染物質の影響を検討するため、 N_2 や人工空気に($N_2 + 43.5$ ppm H_2O)あるいは($N_2 + 0.0488\% SO_2$)ガスを混入した試験を実施した。すなわち、真空蒸着にて金属新生面を生成させた直後、排気システムのメインバルブを閉め、マスフローコントローラ(エステック, SEC-400MARK3)にて流速 $8.3 \times 10^{-6} m^3 s^{-1}$ で試験ガスを導入した。ガス導入によって、計測室でもある真空チャンバー内の圧力は次第に上昇し、約3 ksで大気圧 1.01×10^5 Paに到達する。本研究では、この時点で付属のストップバルブを開放し、試験ガスを大気中に放出した。その後、ガス排出に伴う金属新生面の質量変化を調査するため、7.2 ksで再度真空排気を行った。ガス導入・排出過程での金属新生面の質量変化は、水晶振動子の振動数変化として周波数カウンタ(日置電気, 3601)を通じてパーソナルコンピュータに記録された。なお、反応温度を一定にするため、試験ガスの流路には298 Kに制御した恒温水槽を

設けるとともに、マスセンサーの外周にもこの恒温水を循環させた。

2.3 X線光電子分光

試験ガス導入後の金属新生面の化学結合状態を調査するために、XPS(日本電子, JPS-9000SX)による分析を行った。X線ターゲットにはMgを使用し、加速電圧は10 kV, エミッション電流は20 mAに設定した。分析では、エッチングを行わずに光電子スペクトルを収集した後、Arガス圧 5×10^{-2} Pa, 加速電圧500 V, エミッション電流6.4 mAの条件でArイオンエッチングを繰り返し、スペクトルを収集した。

3. 結果と考察

3.1 水晶振動子の質量検出感度

水晶振動子における質量変化 dm ($kg m^{-2}$)と振動数変化 df (Hz)との間には、Sauerbreyの式¹⁰⁾と呼ばれる式(1)が成立する。

$$dm/df = -N\rho_q/f_0^2 \quad (1)$$

ここで、 f_0 は基本振動数(Hz), N は振動数定数(Hz m), ρ_q は水晶の密度($2.65 \times 10^{-3} kg m^{-3}$)である。本研究では、基本振動数 $f_0 = 5 \times 10^6$ (Hz), 振動数定数 $N = 1.67 \times 10^3$ (Hz m)のATカット水晶振動子を使用しているため、式(1)は式(2)となる。

$$dm = -1.77 \times 10^{-7} df \quad (2)$$

いま、水晶振動子上に密度 ρ_{Ni} ($8.85 \times 10^{-3} kg m^{-3}$), 膜厚 l (nm)のNi薄膜を蒸着すると、式(3)で示される質量変化 dm ($kg m^{-2}$)を生じる。

$$dm = \rho_{Ni}(l \times 10^{-9}) \quad (3)$$

したがって、式(3)を式(2)に代入すると、式(4)が導き出される。

$$df = -50.0l \quad (4)$$

Fig. 2は、水晶振動子上に膜厚の異なる9種類のNi薄膜

を蒸着し、質量検出感度を検証した結果である。Ni 薄膜の膜厚 l が増大するに従い、水晶振動子の振動数 f は一次関数的に低下した。その結果、振動数変化 df と膜厚 l に関する測定データは、図中直線で表した式(4)に沿うことが判明した。よって、水晶振動子における質量変化 dm は、計測される振動数変化 df から式(2)に基づいて正確に算出できると言える。

3.2 Au および Ni 新生面における N_2 の吸着挙動

真空蒸着により作製した Au ならびに Ni 新生面の XRD パターンを Fig. 3 に示す。Au 新生面では、 $2\theta = 38^\circ$ 付近に (111) 面からの強い回折ピークが認められる。一方、Ni 新生面の XRD パターンでは、 $2\theta = 45^\circ$ 付近に唯一明確なピークを観察できる。これは Ni の (111) 面からの回折線と一致することから、両新生面とも (111) 面に結晶配向していることが伺える。なお、Ni 新生面の 27° 付近に見られるブロードなピークは、下地の非晶質ガラスの情報が加算された結果である。

Fig. 2 Relationship between change in frequency of quartz oscillator and thickness of vacuum-evaporated Ni film.

ークは、下地の非晶質ガラスの情報が加算された結果である。

Fig. 4 は、 N_2 ならびに人工空気導入・排出に伴う Au および Ni 新生面での質量変化を示す。横軸の原点はガス導入開始点であるが、作業の手順上、真空蒸着による新生面作製から約 6 s が経過している。ガスは $8.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 一定で導入されており、計測室内の圧力は連続的に上昇する。ガス圧は約 3 ks で大気圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に達し、その後は 7.2 ks まで一定である。また、7.2 ks ではバルブを閉じ、計測室内

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of fresh (a) Au and (b) Ni surfaces produced by vacuum evaporation.

Fig. 4 Mass changes of fresh Au and Ni surfaces during introduction/evacuation of (a) N_2 and (b) artificial air.

を真空排気することから、ガス圧は急激に低下している。(a)の N_2 導入において、Au新生面での質量はガス圧の上昇とともに徐々に増加し、約3 ksでガス圧が大気圧に達した時点では $0.36 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}$ となった。その後、ガス圧が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 一定の下では、質量も一定値を保った。ところが、7.2 ksにおいて N_2 の排出を行うと、質量は60 s程度でガス導入前の値まで急激に低下した。一方、Ni新生面では、Au新生面と異なり、 N_2 導入10 s以内のごく初期に $0.4 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}$ 以上の急激な質量増加が認められた。しかし、その後はAu新生面の場合と同様、ガス圧の上昇とともに質量は徐々に増加し、約3 ksでガス圧が大気圧に達した後は $0.76 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}$ でほぼ一定となった。また、7.2 ksでのガス排出により質量増加量は $0.4 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2}$ 程度まで低下するが、Au新生面の場合とは異なり、質量はガス導入前の状態には戻らないことが示された。したがって、 N_2 導入・排出による質量変動は、Au新生面では可逆的であるが、Ni新生面では不可逆であり、 N_2 排出後も吸着層が残存すると結論できる。

温度一定でガス圧を上昇させると、固体表面の吸着量は増加する。その際の吸着等温式としては、Langmuir 式あるいは BET 式が想定される。前者は吸着が単層に限定される場合に適用でき、次式で示される。

$$v = v_m KP / (1 + KP) \quad (5)$$

ここで、 v は吸着量(kg m^{-2})、 v_m は表面を全て吸着種で覆うのに必要な吸着量(kg m^{-2})、 P は気体の圧力(Pa)、 K は吸着平衡定数である。本研究では、計測室内のガス圧 P は、約3 ksまで導入時間 t とともに連続的に上昇する。この際、吸着速度が極めて速く、各ガス圧において平衡が達成されたと仮定する。さらに、吸着量 v として QCM 法で計測した質量増加量 dm を、 v_m として dm_m を用いると、式(5)は式(6)のように変形できる。

$$P/dm = 1/(dm_m K) + P/dm_m \quad (6)$$

Fig. 5 には、298 K における Au 新生面上での N_2 の吸着等温線を示す。これは式(6)に基づいた「Langmuir 型吸着」判定プロットに他ならず、 $P < 1.3 \times 10^4 (\text{Pa})$ の低圧領域を除けば、データに直線性が見いだせる。また、同様の手順で多層吸着に適用される BET 式に関する解析も行ったが、解析データからは吸着が「BET 型吸着」で進行するとの結論は得られなかった。そのため、Au 新生面への N_2 の導入では、Langmuir 型吸着すなわち単層吸着が進行すると推察した。

Table 1 には、 N_2 の導入・排出に伴う Au および Ni 新生面の質量変化を示す。Au 新生面では、 N_2 の導入直後において Ni 新生面で見られるような急激な質量増加は無く、ガス圧の上昇とともに質量は徐々に増加する。3~7.2 ks では $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ における平衡吸着層が得られるが、その際の質量増加量の平均値は $3.54 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ と計算できる。この吸着層は前述のように単層と推察できるが、7.2 ksにおける真空排気によって Au 新生面から完全に脱着した。それゆえ、この吸着種はファンデルワールス力のような弱い力で Au 新生面上に物理吸着していたと考察できる。そこで、この単層吸着の質量データに基づき、Ni 新生面上に形成される吸着層数を計算した。その結果、Ni 新生面では、 N_2 導入

Fig. 5 The Langmuir adsorption isotherm of N_2 on fresh Au surface at 298 K.

Table 1 Mass gains of fresh Au and Ni surfaces during introduction/evacuation of N_2 .

Fresh surface	Mass gain ($10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$)			
	Gas introduction		Gas evacuation	
	10 s	3~7.2 ks	60 s	14.4 ks
Au	—	3.54	0	0
Ni	3.89	7.61	3.89	4.96

Table 2 Change in number of absorption layers on fresh Au and Ni surfaces during introduction/evacuation of N_2 .

Fresh surface	Number of absorption layers			
	Gas introduction		Gas evacuation	
	10 s	3~7.2 ks	60 s	14.4 ks
Au	—	(1.00)	0	0
Ni	1.10	2.15	1.10	1.40

10 s 以内のごく初期に単層(1.10層)を生成することが分かった。これは、Ni 新生面と吸着種の親和力が Au 新生面のそれに比較して強いことに起因する。その後、 N_2 ガス圧の上昇に伴い初期生成の単層上においてさらに吸着が進行するが、 N_2 ガス圧が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に達した時点で吸着層はそれ以上増大せず、平均2.15層に留まる。しかも、真空排気を行うと、60 s 以内に上部に存在した第2層は全て取り除かれ、単層(1.10層)に戻ることが判明した(Table 2 参照)。

Fig. 6 は Au および Ni 新生面の N1s X 線光電子スペクトルである。Au 新生面ではピークは全く観測されない。この事は、 N_2 導入・排出試験においてガスは表面に吸着するが、その吸着力は極めて弱く、真空排気で容易に脱着することに関連する。これに対し、Ni 新生面では Ar イオンエッチング30および60 s において398 eV 付近にブロードなピークを観測できる。この値は Swartz ら¹¹⁾が Ni 上の N_2 分子の結合エネルギーとして報告している399 eV よりも1 eV 程度低い。また、Ar イオンエッチングを施さない場合には、

Fig. 6 N1s spectra of fresh (a) Au and (b) Ni surfaces after introduction/evacuation of N_2 .

ピークは見出せないが、それは試料を XPS に取り付ける際いったん大気中に暴露する必要があるためと解釈できる。したがって、Ar イオンエッチング30および60 s で認められるブロードなピークは、 N_2 導入・排出試験で Ni 新生面上に吸着した化学種を示す重要な証拠と考えられる。

3.3 Ni 新生面の初期酸化に及ぼす O_2 , H_2O および SO_2 の影響

次いで、Ni 新生面の初期酸化挙動に及ぼす O_2 の影響を調査するため、 N_2 に代えて人工空気の導入・排出試験を実施した (Fig. 4(b) 参照)。Au 新生面での人工空気導入・排出に伴う質量変化は、 N_2 導入・排出の場合とほとんど変わらない。したがって、Au 新生面では、人工空気導入・排出においても単層での吸・脱着反応が進行すると推定できた。一方、Ni 新生面では、人工空気導入においても N_2 の場合と同様ごく初期に急激な質量増加が認められ、その量は人工空気の方が大きい。また、その後の質量増加も人工空気の方が著しく、ガス圧が 1.01×10^5 Pa に達した時点での値は N_2 の1.5倍になった。さらに、7.2 ks でのガス排出に伴う質量減少を見ると、 N_2 より人工空気の方が著しいが、残存する吸着層は人工空気の方が大きいことが分かる。ここで、Au 新生面

Fig. 7 Ni2p spectra of fresh Ni surfaces after introduction/evacuation of (a) N_2 and (b) artificial air.

上の吸着層を単層と見なして計算を行うと、残存吸着層は約2.1層となった。

Fig. 7 には、 N_2 ならびに人工空気導入・排出後の Ni 新生面の Ni2p X 線光電子スペクトルを示す。Ar イオンエッチングを施さない場合、 N_2 導入・排出後の Ni 新生面では、852.9 eV 付近の金属 $Ni^{12)}$ および 855.5 eV の $Ni(OH)_2^{13,14)}$ に関係すると推察できるブロードなピークが認められる。ところが、人工空気の場合には、852.9 eV 付近のピークは大幅に減衰し、代わって 854.2 eV 付近に、 N_2 導入・排出の試料には見られないピークが観測できた。このピークは NiO の結合エネルギー 854.2 eV^{2,15)} に一致することから、導入ガスに O_2 が混在する場合、初期段階において Ni 新生面上に $NiO^{16)}$ が生成する可能性を指摘できる。さらに、Fig. 8 には、その O1s X 線光電子スペクトルを示す。両ガスでは、Ar エッチングを施さない場合のスペクトルに大きな違いが認められる。すなわち、 N_2 導入で認められる 530 eV 付近のピークが、人工空気導入において著しく増大している。このピークエネルギーは NiO に関する文献値 529.3 eV¹⁵⁾ とは一致しないが、著者らが高純度酸化物を用いて調査した値 530.0 eV¹⁷⁾ にはほぼ一致した。そのため、前述の Ni2p X 線光電子スペクトルの知見と併せて、人工空気を導入した Ni 新

生面においては極表層に化合物 NiO が生成すると結論できる．なお、531.5 eV に認められるピークは、Ar イオンエッチングにより容易に消失することから、XPS への試料取り

付けの際に大気から吸着した H_2O と判断される．

Fig. 9 には、 N_2 あるいは人工空気導入・排出に伴う Ni 新生面の質量変化に及ぼす H_2O ならびに SO_2 混入の影響を示す． H_2O を 43.5 ppm 混入したガスと未混入のそれを比較すると、 N_2 および人工空気の両方において、 H_2O が導入 10 s 以内での質量増加やガス排出後の残存量を増加させることが分かる．しかしながら、ガス圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ における質量変動にはほとんど違いが認められない．そのため、ガス導入の初期段階では H_2O は単に吸着量を増大させるにすぎないと判断される．ところが、汚染ガスである SO_2 を 10 ppm 混入した場合には、 N_2 および人工空気の両方において、10 s ～約 3 ks の質量増加の勾配が急峻になることが示された．さらに、ガス圧が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保持された約 3～7.2 ks においても、質量が引き続き増加することが判明した．

N_2 ならびに人工空気導入・排出における質量変動より Ni 新生面の初期酸化挙動を解釈すると、次のようになる．ガス導入 10 s のごく初期にできる吸着層は、 N_2 では 1.1 層であるが、人工空気では 1.7 層程度になる．これは Ni と O の親和力が Ni と N のそれよりも強く、XPS 分析が示すように、一部に化合物 NiO が生成することに起因すると考えられる．ガス導入を続けると約 3 ks でガス圧は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ に達するが、その際の吸着層数は N_2 導入で約 2.2 なのに対し、人工空気では 3.4 程度まで増大する．また、7.2 ks におけるガス排出では、 N_2 導入における上部吸着層はほぼ消失し、吸着層数は 1.1 程度まで減少するが、人工空気では 2.0 層ほど残存する．これは、化合物 NiO とその上部に吸着したガス種の結合力が比較的強いことを示唆する．また、 H_2O や微量汚染ガスである SO_2 と化合物 NiO の結合力はさらに強力であり、Ni 新生面の初期酸化の進行に重要な役割を果たすと推察できる．ただ、混在する H_2O は初期吸着層や残存する吸着層の質量を増やすが、単独ではこの段階でそれ以上の影響は無いと思われる．それに対し、汚染物質である SO_2 の存在は吸着層を増大させる効果を持つ．つまり、ガス

Fig. 8 O1s spectra of fresh Ni surfaces after introduction/evacuation of (a) N_2 and (b) artificial air.

Fig. 9 Mass changes of fresh Ni surfaces during introduction/evacuation of (a) N_2 and (b) artificial air containing H_2O and/or SO_2 .

Fig. 10 S2p spectra of fresh Ni surfaces after introduction/evacuation of (a) N₂ and (b) artificial air containing 10 ppm SO₂.

圧上昇時の質量増加の勾配を急峻化させるとともに、平衡ガス圧 1.01×10^5 Pa における質量を漸次増大させる。SO₂ を混入させた N₂ および人工空気導入・排出後の Ni 新生面の S2p スペクトルでは、Ar イオンエッチング無しの状態でのみピークが認められた (Fig. 10 参照)。長期間の SO₂ 混入ガスによる室内酸化では、一般にニッケル(II)硫化物が生成するとされる³⁾。しかし、(a)N₂+10 ppm SO₂ 導入の際の結合エネルギー 167~168 eV や (b)人工空気+10 ppm SO₂ 導入の結合エネルギー 168.5 eV は、報告されている NiS の結合エネルギー 162.8 eV¹⁸⁾ と大きく異なる。むしろ、SO₂ の結合エネルギー (168 eV 前後)¹⁹⁾ に近い。これらの事柄は、SO₂ がその結合状態を大きく変えず、ごく初期に生成する化合物層よりもその後に生成する上部吸着層に濃縮することを意味する。また、(N₂+10 ppm SO₂) よりも (N₂+42.6 ppm H₂O+10 ppm SO₂) において質量増加が著しいことは、汚染物質 SO₂ の影響が H₂O の共存によって強調されることを示唆する。

4. 結 言

本研究では、質量変動を高感度にその場測定できる QCM

法を用いて、Ni 新生面の初期酸化挙動を調査した。すなわち、水晶振動子上に Au あるいは Ni 新生面を生成させ、N₂ および人工空気の導入・排出に伴う質量変動をその場測定するとともに、X 線光電子分光を用いて生成相の結合エネルギーを分析した。得られた結果は、以下のように要約できる。

(1) Au 新生面への N₂ 導入では単層吸着が進行するが、この吸着層はその後の真空排気により完全に消失する。一方、Ni 新生面では、ガス導入 10 s 以内のごく初期に、真空排気などによっても脱着しない強い結合の単層吸着が生起する。

(2) 人工空気導入・排出において、Au 新生面では、N₂ 導入・排出の場合と同様の質量変動が観測される。これに対し、Ni 新生面では、ごく初期に化合物 NiO 層が生成すると推察できる。また、この化合物層へのガス種の吸着も著しく、 1.01×10^5 Pa における質量増加は N₂ 導入時の約 1.5 倍に達する。

(3) Ni 新生面の初期酸化過程において、混在する H₂O はガス導入のごく初期に生成する吸着層の質量を増大させる。一方、SO₂ はその後の質量増加速度を増大させる傾向を示す。XPS 分析では、S はガス導入のごく初期よりも、その後に生成する吸着層に濃縮することが示される。

本研究は、平成 9 年度~平成 11 年度文部省科学研究費補助金助成研究 (課題番号 09875173) の一環として行われた。ここに付記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) D. W. Rice, P. B. P. Phipps and R. Tremoureux: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 563-568.
- 2) D. Persson and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 2243-249.
- 3) S. Zakipour, J. Tidblad and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 3513-3517.
- 4) K. Fujii, S. Kobayashi, M. Ito and N. Ohnaka: Corrosion Engineering **43** (1994) 378-384.
- 5) S. Lee and R. W. Staehle: Corrosion Science **53** (1997) 33-42.
- 6) S. Lee and R. W. Staehle: Materials and Corrosion **48** (1997) 86-94.
- 7) T. Aastrup and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 2986-2990.
- 8) A. W. Czanderna and R. Vasofsky: Progress in Surface Science **9** (1979) 45-75.
- 9) M. Taguchi and T. Hirasawa: J. Surface Finishing Soc. Japan **48** (1997) 1025-1031.
- 10) G. Sauerbrey: Z. Physik **155** (1959) 206-222.
- 11) W. E. Swartz, Jr. and M. Youssefi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 61-70.
- 12) N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima and Y. Nagasawa: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, (JEOL, Tokyo, 1991) 71.
- 13) C. P. Li, A. Proctor and D. M. Hercules: Appl. Spectrosc. **38** (1984) 880-886.
- 14) A. N. Mansour and C. A. Melendres: Surface Science Spectra **3** (1996) 247-254.
- 15) D. Wagner: Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd. Ed., Ed. by D. Briggs and M. P. Seah, (Wiley, New York, 1990) 608.
- 16) G. T. Tyuliev and K. L. Kostov: Phys. Rev. B **60** (1999) 2900-2907.
- 17) M. Taguchi and M. Watanabe: Unpublished data.
- 18) C. D. Wagner and J. A. Taylor: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20** (1980) 83-93.
- 19) J. F. Moulder, W. F. Stickley, P. E. Sobol and K. D. Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, (Parkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1992) 61.