XPS, AES および SIMS による 鉄鋼材料の表面・界面の解析

鈴木 茂*

*東北大学 多元物質科学研究所(〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

Characterization of Surfaces and Interfaces of Steels Using XPS, AES and SIMS

Shigeru SUZUKI*

*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University(2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577)

Keywords: XPS, AES, SIMS, Surface, Interface, Steel

1. はじめに

鉄鋼材料の表面や界面の制御は、鉄鋼製品基板の耐食性、生産プロセス上の表面性状、溶接などの施工性、鉄鋼構造体の外観、さらに鉄鋼自体の組織制御などの点からも、大きな意味を持っている。このため、それらの鉄鋼材料の表面や界面における元素の化学組成や状態を精度よく評価することが必要である。しかし、固体本来の“表面”や“界面”では原子レベルオーダーの配列が重要であるのに対し、通常の表面分析法で得られる分析信号は nm 以上の領域からのものであり、その中における組成不均一性などに関する任意性が出てくる。また、個々の分析法で得られた情報も断片的であることが多く、表面や界面の特徴に応じた幾つかの分析法を組み合わせ、それらの実態を明らかにすることが必要になる。

一般に鉄鋼材料の表面は、半導体などの場合とは異なり、表面形態に大きな違いがある。すなわち、Si 基板などの表面の平坦性は良いが、鉄鋼材料の表面には圧延ロールの転写などによるさまざまな起伏がある。このため、鉄鋼材料の深さ方向分析における深さ分解能は、平坦な基板を持つ Si などの場合に比べ低い。鉄鋼材料のイオンスputタによる深さ方向分析プロファイルから、見かけ上の深さの値を換算することができるが、このような表面の粗さが分析結果に大きく影響する。また、破断した材料内部の面を表面分析法で分析することも可能であるが、それらの面にも起伏があるためイオンスパッタなどを用いた深さ方向分析で得られる情報には限界がある。さらに、Si 基板上の薄膜などでは X 線反射率などによる表面皮膜の膜厚や密度の評価は可能であるが、鉄鋼材料では表面粗さのためにそのような解析は一般に困難である。

これらの鉄鋼材料の表面や界面の基本的特徴や表面分析法の性格を考慮しながら、本稿では表面分析法として広く普及している X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、オーグエ電子分光法(Auger Electron

Spectroscopy: AES)、および二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)を用いて鉄鋼材料の表面や界面などを分析した結果について紹介する。

2. X 線光電子分光法(XPS)

XPS では通常 Al K α 線や Mg K α 線を入射 X 線に用いるため、光電子の運動エネルギーは約 1 keV 以下であり、情報深さは数 nm 以下となる。このため、それ以下の厚さの表面層であれば非破壊で化学組成や状態に関する情報が得られ、鉄鋼表面を分析する一般的な方法として用いられている^{1)~3)}。XPS はほぼ確立した方法にも見えるが、応用面では色々な課題がある。たとえば、表面から深い領域の情報を得るためにイオンスパッタリングを併用した深さ方向分析が行われることが多いが、スパッタリングではイオンを入射するだけで表面の化学組成が変化してしまうことがある。これらのイオンスパッタリングによる表面変質にともなうスペクトル変化を避けるために、最近では放射光を用いた高エネルギー X 線により XPS 測定を行って、非破壊で表面から深い領域の情報を調べる技術も利用されている。

2. 1 ナノメータ厚さの表面相の化学組成と状態の分析

Fe 合金表面で起こる表面偏析を XPS で解析した例を示す。合金表面の大気暴露で形成した酸化層を取り除いた後に、その合金を超高真空中において高温で加熱すると、合金元素が表面に偏析することが多い。このような表面層の厚さは通常数 nm 以下であり、放出される X 線光電子を取り出し角を変えて測定すると、深さ方向の組成分布や化学状態に対応したスペクトルが観察される。

図 1 (a) および (b) は、それぞれ Cr が偏析していない Fe-25 mass%Cr 合金および Cr が表面偏析した Fe-25 mass%Cr 合金を大気に曝した試料の角度分解の Fe 2pXPS スペクトルを示している¹⁾。取り出し角が小さいときには、Fe 2p XPS スペクトルにおいて酸化物によるピークが高く、取り

出し角が大きいと金属鉄の成分が大きくなり、これらの結果は合金表面が酸化していることを示している。また、表面にCrが偏析している合金では、角度分解のFe 2pXPS スペクトルでのFeの金属ピークはCr偏析がない場合に比べ高く、表面酸化層が薄くなっていることを示唆している。このため、表面のCrはFe基板の酸化層成長を抑制する効果を持っていると考えられる。

これらのスペクトルの変化に対して、取り出し角を変えて測定した結果から見かけの化学組成を見積もっても、取り出し角による組成の変化が見られる。図2は、Crを表面に偏析させた後に大気に曝したFe-13 mass%Cr合金およびFe-25 mass%Cr合金について、角取り出し角で見かけの化学組成を求めた結果である¹⁾。実測値は記号で、層構造モデルにより見積もった計算値が曲線で示されている。これらの結果から、合金中のCr量が増えると、偏析による表面Cr量が増加していることが分かる。また、表面偏析層は1 nm程度の厚さであり、偏析層と下地の金属部分も含めて約2 nmの厚さの自然酸化膜が形成していることが推定された¹⁾。このように、厚さが1 nm程度であれば、通常のXPSにより非破壊で表面の組成や化学状態を調べることが可能である。

2. 2 イオンスパッタリング

XPSによる深さ方向分析においては、一般にスパッター過程で元素の選択的スパッタリングが起こらないという仮定の下で解析が行われる。しかし、スパッタリング過程は複雑であり、選択スパッタリングも多かれ少なかれ起こりうる。イオン衝撃による表面の化学状態の変化の例を図3に示す。測定試料は鉄鋼防食などにも関係したクロメート化合物の一つである K_2CrO_4 である。その清浄表面を超高真空中での破断により作り、この例ではイオン衝撃時間にもなうCr

2pXPS スペクトルの変化を示している⁴⁾。イオン衝撃にともない Cr^{6+} のピークが Cr^{3+} に変化しており、これとともに酸素量がイオン衝撃によって優先的に減少していることが分かった。このように、イオン衝撃によって酸化物試料などの

図2 各取り出し角度において、(a)Crが偏析していないFe-25 mass%Cr合金、および(b)Crが表面偏析したFe-25 mass%Cr合金からの光電子から見積もった化学組成

図1 [A] Crが偏析していないFe-25 mass%Cr合金、および[B] Crが表面偏析したFe-25 mass%Cr合金からの角度分解XPS スペクトル

取り出し角は(a)15°, (b)30°, (c)45°, (d)60°, (e)75°
そして(f)は合金基板からのFe 2pXPS スペクトル

図3 (a)へき開した K_2CrO_4 、および(b)それを大気に曝した試料、さらに(c)60 s, (d)120 s, (e)240 s, (f)600 sの間イオン衝撃した試料のCr 2pXPS スペクトル

表面で還元が起こりやすくし、スペクトルにも影響が出ていたことが他の酸化物でも示されてきた⁵⁾。一般に多成分系のスパッタリングにおいては、表面層においてイオンミキシング、表面粗れなどが起こっているため、スパッタプロファイルを見る上は注意深く見る必要がある。

2. 3 面分析

XPS では入射 X 線の微小化が進み、二次元的にスペクトルを測定することにより試料表面の組成分布などを調べることができる。たとえば、図4はマイクロ XPS による不均一に生成した酸化層の分析の結果を示している⁶⁾。10 μm 程度の面内分解能で、表面組成などの不均一性が調べられている。O 1s 像や XPS スペクトルから、表面では FeOOH (いわゆる鉄さび) が不均一に生成し成長していることが示唆された。このように、XPS の性能向上により、状態分析だけでなく面内の不均一組成などに関する情報も引き出すことが可能である。

3. オージェ電子分光法 (AES)

一般的なオージェ電子分光法では電子ビームを用いて AES スペクトルを得るため、微視的領域の表面分析を行うことができる。最近では、電界放射型電子銃が普及し、10 nm オーダーの表面微小部の表面分析が可能になっている。たとえば、図5に示すような Fe 合金中の破断面の二次電子像において、粒界面(滑らかな面)や粒内面(破壊にともなって生じたり

バーパターンが観察される面)を識別し、像中において点分析を行うことができる⁷⁾。また、XPS の場合と同様に、イオンスパッタリングを併用することで深さ方向分析を行うことができる^{8),9)}。しかし、やはりスパッタリングではイオンミキシング、表面粗れなどが起こっているため、測定したスパッタプロファイルを補正する試みも行われている¹⁰⁾。

3. 1 微小複合析出物の分析

鉄鋼材料中には析出物や介在物が含まれ、それらは元素添加量や熱処理などにより制御することができ、材料特性も変化する。しかし、析出物などの大きさは不均一であることが多いため、それらの不均一性を考慮しながら解析することになる。AES ではそれらの巨視的分布などを観察しながら、局所的分析も行うことができる。図6は、Fe-Si 合金中の複合析出物の Fe, S, Al および N の AES マッピングを示している。試料は超高真空中で破断して露出させたものあり、表面は大気に触れていないため清浄である。S, Al および N が入り組んだ状態で分布しており、それらが複雑な過程で形成したことを示唆している。これらの複合析出物に対し AES による点分析で得られたスペクトルを、図7に示す。点分析によるスペクトルから、複合析出物中で Al-N と Mn-S の相関が見られ、AlN と MnS の形成が示唆されている。また、AES においては N, C, B などの軽元素の分析が比較的容易であり、それらの化合物の分析もできるのが特徴である。

3. 2 粒界破面の分析

上記の析出物の分析と同様に、鉄鋼材料の破面を超高真空中で作ると、粒界面すなわち二つの結晶粒間の面が露出されて観察されることがある⁷⁾。この現象は粒界偏析と呼ばれ、鉄鋼の焼戻し脆性などと密接に関係している^{11),12)}。粒界面が現れる理由としては、粒界割れを促進する不純物原子が原子レベルの粒界の隙間に偏析することなどが考えられる。これらの粒界破壊などの原因を調べるのにも、AES による破面分析は有力な方法であり。破面上の点を選びながら分析することができる。しかし、多結晶材料の粒界にはさまざま偏析サイトがあり、熱力学的な取り扱いも単純ではない^{13),14)}。このため、粒界偏析の速度論的取り扱いも慎重に行う必要がある。

4. 二次イオン質量分析法 (SIMS)

SIMS は質量分析法の一つであり、一般に分析感度が高い

図4 高純度鉄表面上に形成した不均一な酸化層の(a)顕微鏡写真、(b)O 1sXPS 像、および(c)Fe 2pXPS 像

図5 鉄合金を破断したときに現れた粒内面と粒界面が混在した破面の二次電子像

という特徴などがあるため、鉄鋼材料の表面分析にも用いられる^{15)~20)}。しかし、元素によるイオン化のしやすさが大きく異なるため、組成の定量性は十分でないが、SIMS の結果と他の方法による結果と組み合わせることにより、有用な結論が得られる。SIMS では、一次イオンの衝撃により試料表面から飛び出してくる二次イオンを分析するため、その測定方法は試料表面を直接分析する XPS や AES の電子分光法

の場合とは対照的であるが、SIMS では電子分光法では得られない貴重な情報が得られることがある。

4. 1 内部酸化層の深さ方向分析

SIMS における高感度測定を示す前に、図 8 に Au を僅かに蒸着した Fe-Si 合金、およびそれを還元性雰囲気で焼鈍した試料からの XPS スペクトルを示す¹⁶⁾。Au は室温で蒸着したままであるので、Au による大きなピークが観察され

図 6 Fe 合金中の直径 1 μm 程度の複合析出物の Fe, S, Al および N のオージェ電子像

図 7 Fe 合金中の AlN-MnS 複合析出物において (a) AlN が多い部分, (b) MnS が多い部分からの AES スペクトル

る。しかし、それを焼鈍すると、XPS スペクトル上の Au のピークは観察されない。これは、Au が焼鈍によって試料基板中に潜り込んだことを示しており、そのような微量な Au の深さ方向分布を SIMS により検出することができる。

図 9 は、Au を蒸着後に焼鈍した Fe および Fe-Si 合金の

図 8 (a)Au を僅かに蒸着した Fe-Si 合金, および(b)それを高酸素分圧下で焼鈍した試料の表面からの XPS ワイドスペクトル

図 9 (a)Fe 中に Au が浸透した試料, および(b)内部酸化した Fe-Si 合金中へ Au が浸透した試料からの Au⁻ と Fe⁻ の二次イオンカウント比の深さ方向プロファイル

SIMS 深さ方向プロファイルを示している¹⁶⁾。低酸素分圧下で焼鈍した Fe は酸化しないが、Fe-Si 合金中の Si は酸化し内部酸化を起こしている。いずれの試料でも Au は試料内部に向かって分布しており、Fe における Au のプロファイルから求められる Au の拡散係数(図中に記入)は、Fe 中の Au の拡散係数とほぼ一致する。これに対し、Fe-Si 中の Au の浸透距離は、金属 Fe 中の Au の場合に比べずっと大きい。これは、焼鈍中に Si の内部酸化層が形成したため、Si 酸化粒子の形成とともに Au の浸透が促進されたため、見掛けの拡散係数(図中に記入)が大きくなったものと考えられる。

4. 2 表面酸化層の深さ方向分析

上記のような高酸素分圧下での Si の内部酸化とは対照的に、酸素分圧が低いときには酸化しやすい元素が鉄表面に出てきて、その酸化層が表面を覆ってしまうことがある。これは表面酸化と呼ばれ、酸素の鉄試料内部への供給が不十分で、むしろ合金中の酸化しやすい元素が酸化層を形成するように表面に出てくる現象である。その例として、低酸素分圧下での焼鈍により表面酸化した Fe-Al 合金, および高酸素分圧下での焼鈍により内部酸化した合金の SIMS 深さ方向プロファイルを, 図 10 に示す²⁰⁾。表面酸化した合金では Al 酸化物が約 100 nm 以下の厚さで表面を覆っており、内部酸化した合金では Al が試料内部で酸化物を形成している。鉄に比べ酸化しやすい元素の表面酸化や内部酸化は、酸化雰囲気や合金元素量などに依存し、それらは実際の鉄鋼プロセスや使用環境下の材料において重要である。たとえば、特定元素の表面酸化現象は、合金基板の酸化が進まないように保護性被膜を形成させるために利用されている。一方、このような酸化物の皮膜で覆われたような表面は、めっきの濡れ性などが悪い。このため、材料の用途に応じて、雰囲気などの条件を制御することにより表面酸化や内部酸化を制御し、材料表面層が作り込まれる。

5. おわりに

本稿では XPS, AES および SIMS による幾つかの鉄鋼材料の表面分析結果の例を紹介したが、その他にも多くの結果

図 10 低酸素分圧および高酸素分圧での焼鈍により、Al が表面濃化し酸化層を形成した Fe-3 mass%Al 合金における Al⁺ および O⁺ の SIMS 深さ方向プロファイル

が報告されている。各表面分析法により表面に敏感な情報などが得られるが万能ではない。工業的な鉄鋼材料の表面解析においては、グロー放電発光分析法²¹⁾による迅速で平均的な深さ方向組成分布分析、X線回折法や赤外吸収分光法などによる構造情報も有用である。このため、各手法による表面・界面の化学組成、状態、構造などの各分析結果を多面的に見ながら、鉄鋼の表面や界面での現象を推測することになる。さらに、それらの解析においては、鉄中の各元素の熱力学的挙動、反応条件における表面・界面現象の予測などを行うことも重要である。

謝 辞

本稿で示した研究結果を得るのに当たってご支援いただいた東北大学多元物質科学研究所 早稲田嘉夫教授、井上博文先生、伊東益男氏、佐藤史生氏らの皆様に感謝したい。

(2008-6-7 受理)

文 献

- 1) S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki and Y. Waseda; *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 495 (1996).
- 2) R. Berger, U. Bexell T. M. Grehk and S.-E. Hörnström; *Surf. Coat. Tech.*, **202**, 391 (2007).
- 3) M. Flori, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier and C. R. Goumet; *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4738 (2008).
- 4) S. Suzuki, M. Oku and Y. Waseda; *Surf. Interface Anal.*, **25**, 161 (1997).
- 5) S. Suzuki, K. Sugiyama and Y. Waseda; *J. Surf. Anal.*, **9**, 455 (2002).
- 6) S. Suzuki, K. Yanagihara and K. Hirokawa; *Surf. Interface Anal.*, **30**, 372 (2000).
- 7) 鈴木 茂; 固体表面分析II, p. 539 (講談社サイエンティフィク, 1995).
- 8) A. Vesel, M. Mozetič and A. Zalar; *Appl. Surf. Sci.*, **200**, 94 (2002).
- 9) D. Genève, D. Rouxel, B. Weber and M. Confente; *Mater. Sci. Eng. A*, **435-436**, 1 (2006).
- 10) S. Hofmann; *Thin Solid Films*, **398-399**, 336 (2001).
- 11) P. Lejček, V. Paidar, J. Adámek and S. Hofmann; *Acta Materialia*, **45**, 3915 (1997).
- 12) P. Lejček, S. Hofmann and J. Janovec; *Mater. Sci. Eng. A*, **462**, 76 (2007).
- 13) S. Suzuki and Y. Waseda; *Scripta Mater.*, **49**, 351 (2003).
- 14) C. J. McMahon Jr.; *Scripta Mater.*, **49**, 1215 (2003).
- 15) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki; *Oxid. of Metals*, **57**, 281 (2002).
- 16) S. Suzuki, K. Yanagihara, S. Yamazaki and Y. Waseda; *Mater. Trans.*, **44**, 1655 (2003).
- 17) S. Suzuki, K. Yanagihara, S. Yamazaki, K. Tanaka and Y. Waseda; *Surf. Interface Anal.*, **35**, 276 (2003).
- 18) S. H. H. H. Gazestani, M. G. Shahraki, M. R. Hantehzadeh, M. Ghoranneviss and A. Shokouhy; *Appl. Surf. Sci.*, **237**, 332 (2004).
- 19) F. Noli, A. Lagoyannis and P. Misaelides; *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sec. B*, **266**, 2437 (2008).
- 20) S. Suzuki, T. Yamamoto, K. Shinoda and S. Sato; *Surf. Interface Anal.*, **40**, 311 (2008).
- 21) S. Suzuki and K. Suzuki; *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, p. 575 (John Wiley & Sons, 1997).