鋼材の表面物性とその評価技術

© 1983 ISIJ

— (I) 物性・応用技術 —

久 松 敬 弘*

Characterization and Control of Steel Surfaces

— (I) Structure and Properties —

Yoshihiro HISAMATSU

表面物性はここ数年、鋼材にかぎらず、材料一般に注目されている課題である。暗黒大陸という言葉は少々どぎついが、材料研究の未開分野に本来手をつけやすいはずの表面問題が含まれているのは、第一にはこれが数原子層の構造であつて、最近ようやく、局所分析技術の進歩によつて曙光をあびるようになったこと、第二には表面物性のばらつき、信頼性の欠除が緊急問題となつてきたからである。手をつけやすいという事情は材料研究者にも、また神様、仏様、そして王様であるユーザーにも同様(?)であつて、多種多様な自然の、あるいは人工的惑乱が表面に加えられるのはさけられない。こうした惑乱に耐える表面の設計とその基礎としての表面評価の問題がここでは重要である。

本部会報告はこうしたシーズ側の展開とニーズ側の要請を背景として昭和 56 年度より発足した特定基礎研究部会「鋼材の表面物性に関する基礎研究部会」の中間報告であり、大学・官庁研究所側の委員である 10 名の研究者が昨年度提出したレビュー報告書をまとめたものである。ここでは第 1 部としてシーズ側の課題のうちで物性・応用技術に関するもの 5 編をまとめた。後続する第 2 報ではもう一つの重要課題である分析技術自身の問題、分析精度とその信頼性の評価の問題に関する報告 5 編をまとめることになつている。オージェ分析を中心とする局所分析の技術はただちに薄鋼板の表面組成制御の技術として発展をはじめているし、光学的手法による水溶液中の鋼表面のその場分析は不働態皮膜の制御技術としてそのまま応用が見込まれている。また、イオン注入、高速スパッタ、レーザ処理など新しい表面改質の技術が鋼材表面を積極的に設計する技術シーズとして注目されている。表面物性の制御を考えるにあつて、今後は、今までのように表面数原子層の基礎的理解に関心を限定しないで、その内側にある鋼材表面層の制御を通じた表面改質にも目をむけた研究が重要と思われる。これら研究の詳細については、後述する各委員の報告をお読

みいただくことにする。

(幹事 石田洋一)

1. 鉄鋼材料の表面偏析および表面析出の制御に関する研究

金属材料技術研究所 新居 和嘉

1.1 はじめに

鉄鋼材料を高真空中で高温に加熱すると、(1)材料内部に存在していた S や P などの不純物が表面に濃縮し、表面に単層の偏析が生ずる現象-表面偏析-と、(2)材料内部に析出していた炭化物や窒化物が表面に析出し、3 次元的に生長していく現象-表面析出-のいずれかが生じ、その表面組成はバルク相とは著しく異なつたものとなる。

このような表面組成の変化は、鉄鋼材料の表面処理性¹⁾や、浸炭、窒化、ガス溶解、真空容器壁からのガス放出挙動など金属表面でのガス吸脱着現象や金属中へのガス溶解速度²⁾に大きな影響を与える。

ここでは、表面偏析と表面析出の現象について考察し、それらを利用した表面性状の制御の可能性について検討する。

1.2 表面偏析

Fe³⁾~⁵⁾、Ni⁶⁾~⁷⁾、Cu⁸⁾、Mo⁹⁾ など多くの金属を真空中で加熱すると、S、P、N、O、C などの金属中に微量に含まれている元素が表面に偏析してくる。これらの表面に偏析してくる元素の中では S が最も表面活性(表面偏析することにより表面自由エネルギーを下げる効果)である³⁾~⁵⁾。したがつて金属中に微量でも S が存在すれば、長時間加熱を続けると、表面に偏析した S 以外の元素はすべて置換されて、最終的には S のみが表面に偏析することになる。このように不純物が表面活性の差により置換されていく様子を示す例として、Fig. 1-1 に鉄単結晶を 2×10^{-7} Pa 程度の真空中で 1025K で加熱し

昭和 58 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1983)

* 本会特定基礎研究会鋼材の表面物性に関する基礎研究部会部会長 日新製鋼(株)常勤顧問 東京大学名誉教授 工博 (Nisshin Steel Co., Ltd., 3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku 100)

Fig. 1-1 The segregation behavior on the surface of Fe(100) at 1023K. (S:45, O:70, P:20 mass ppm)

たときの表面組成の変化を示す⁹⁾。加熱の初期には表面に S, O, P が同時に偏析し始めるが、時間が経つにつれ、表面活性の大きさに従つて、まず P が、次に O が S に置換され、最終的には最も表面活性な S のみが表面で単層に偏析する。この結果から、鉄表面における表面活性の順序は $P < O < S$ と考えられる。

以上は純金属表面上の偏析現象であるが、合金の場合には金属元素と非金属元素間の相互作用により非金属元素が金属元素と共に表面に偏析する“共偏析”が生ずることがある。例えば鉄基合金表面では N と $Cr^{10) \sim 12)}$, $Nb^{12)}$, 及び P と $Ni^{10) 12)}$, $Ti^{10)}$, $Mo^{10)}$ などが共偏析し、また Ni 基合金においても、N と $Cr^{13)}$ の共偏析が生ずる。このような共偏析が生ずると、例えばステンレス鋼の場合、N は Cr と共偏析するときと Nb と共偏析するときで、その相互作用の大きさの相違のため、表面活性の大きさが異なってくる¹²⁾。したがって、共偏析を考えると、ステンレス鋼表面上での非金属元素の表面活性の順序は以下になる。()内には共偏析する金属元素を示す。

$$C < N(Cr) < P(Ni, Fe) < N(Nb) < S$$

このような共偏析の現象については偏析元素間の相互作用のエネルギーを考慮に入れた理論的解析がなされている^{12) 14) 15)}。この現象を利用して、ある程度表面の組成を制御することが可能と思われる。すなわち Nb のように N との相互作用の大きい金属元素を添加すると安定な共偏析が生じ、P の表面偏析を阻止することが可能となる。

1.3 表面析出

C を添加した Ni 単結晶¹⁶⁾や低炭素鋼板^{17) \sim 21)}を真空中で加熱すると表面には 3 次元的な厚みを有するグラファイトが析出する。このような析出現象は固体内部の炭素あるいは炭化物の析出/固溶に対応している。Fig. 1-2 にアルミキルド鋼板を真空中で、各温度で 86.4 ks 保持したときの表面組成の変化を示す²⁰⁾。約 950 K 以下では表面はグラファイトで覆われており、S は認められな

Fig. 1-2 The surface composition of Al-killed steel after holding 86.4 ks at each temperature which was changed stepwise. (C:480, Mn:2 100, P:140, S:170, O:130 mass ppm)

い。またそれ以上ではグラファイトは表面から消失し、S が偏析する。表面でのこの可逆的な変化はバルク中での Fe_3C の析出/溶解に対応しているが、表面の変態点はバルクの変態点 (A_1 点) よりも約 50K 低い。これからわかるように、3 次元的な厚みを有する析出物が表面に存在すると、表面に単層に偏析していた元素は最も表面活性な S でさえも置換されて、表面から無くなつていく。しかし、低炭素鋼板中の Mn 量を増加させると、Mn による Fe_3C の安定化、さらには表面偏析した S の安定化のため、冷却の際、グラファイトによる S の置換が起こらなくなる²¹⁾。

ステンレス鋼の内部には炭化物や窒化物等が析出している。したがって、ステンレス鋼を真空中で加熱すると、表面にこれらの化合物が析出することがある。市販の SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加熱すると表面に TiC が析出する²²⁾。また SUS 304 の組成に N : 0.16%, B : 0.01% 添加したステンレス鋼を真空中で加熱すると BN が表面に析出する²³⁾。しかし、これらの表面析出層は均一ではなく、局部的に析出していない部分があり、そこではステンレス鋼表面上に S が偏析している。また析出物で覆われた部分には S のような非金属元素の偏析は認められない。

このようにバルク中に存在している化合物の表面析出を利用することにより、表面活性な非金属の偏析を阻止することが可能であるし、逆に表面活性な非金属元素の偏析を安定化することにより表面析出を妨害することも可能である。このような方法による表面状態の制御についてはまだ研究は少ない。

1.4 おわりに

現在のところ、どのような元素同志が共偏析し、またはどのような化合物が表面析出するかを正確に判定することはできない。おおよその目安として、安定な化合物を作る際の生成自由エネルギーの大きさと判定することが考えられているが^{24) 25)}、これも必ずしも十分ではない。しかし、今後さらに現象を原理的に明らかにし、表

面状態を制御するという観点からの合金開発も考える必要があるであろう。

文 献

- 1) 大坪孝至: 日本金属学会会報, 21 (1982), p.529
- 2) H.J. GRABKE, E.M. PETERSEN, and S.R. SRINIVASAN: Surface Sci., 67 (1977), p. 501
- 3) H.J. GRABKE, W. PAULITSCHKE, G. TAUBER, and H. VIEFHAUS: Surface Sci., 63 (1977), p. 377
- 4) A.C. YEN, W.R. GRAHAM, and G.R. BELTON: Metall. Trans. 9A (1978), p. 31
- 5) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 409
- 6) D.B. DUKE, N.O. LIPARI, G.E. LARAMORE, and J.B. THEETEN: Solid State Comm., 13 (1973), p. 579
- 7) L.C. ISETT and J.M. BLAKELY: Surface Sci., 58 (1976), p. 397
- 8) B. SINGH, R.W. VOOK, and E.A. KNABBE: J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980), p. 29
- 9) K. KUNIMORI, T. KAWAI, T. KONDOW, T. ONISHI, and K. TAMARU: Surface Sci., 46 (1974), p. 567
- 10) Ph. DUMOULIN and M. GUTTMANN: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 249
- 11) C.L. BRIANT and R.A. MOLFORD: Metall. Trans., 13A (1982), p. 745
- 12) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 494
- 13) J.J. BURTON, B.J. BERKOWITZ, and R.D. KANE: Metall. Trans., 10A (1979), p. 677
- 14) M. GUTTMANN: Surface Sci., 53 (1975), p. 213
- 15) I. JÄGER: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 245
- 16) J.C. SHELTON, H.R. PATIL, and J.M. BLAKELY: Surface Sci., 43 (1974), p. 493
- 17) 矢野 徹, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西條謹二: 金属表面技術, 25 (1974), p. 131
- 18) Y. INOKUTI: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 314
- 19) V. LEROY, J. RICHELMI, and H. GRAAS: CRM. No. 49 (1976), p. 49
- 20) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 549
- 21) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 283
- 22) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 963
- 23) K. YOSHIHARA and K. NII: Proceedings of 7th ICVM (1982), p. 492
- 24) M. GUTTMANN and D. McLEAN: Interfacial Segregation, ed. by W.C. JOHNSON and J.M. BLAKELY (1979), p. 261 [ASM]
- 25) 新居和嘉, 吉原一紘: 文部省科学研究費総合研究 (A), 超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究, 研究成果報告 (1979), p. 36

2. エリプソメトリーおよび変調可視紫外反射分光法によるステンレス鋼表面皮膜の解析

東北大学工学部 杉本 克久

2.1 不動態皮膜の *in situ* 分析

ステンレス鋼を始め各種の耐食合金の耐食性は使用環境に大きく依存しているが、これは合金表面に形成される不動態皮膜の性質や状態が使用環境によつて大きく影響されることに原因がある。そのため、不動態皮膜によつて耐食性が与えられている合金の腐食機構を解明するためには、使用環境中での不動態皮膜の物性を知ることが必要不可欠である。使用環境を保つたままの状態で表面皮膜を分析することは *in situ* 分析と呼ばれているが、ステンレス鋼のように不動態皮膜の厚さが1~5 nmと極めて薄くかつその使用環境が水溶液であるような場合には、*in situ* 分析のための方法は限られてくる。現在のところ、水溶液中で不動態皮膜の物性を *in situ* 測定できる手段としては、エリプソメトリー、変調可視紫外反射分光法、光電極法、変調ラマン分光法、光音響分光法、放射メスバウア分光法などが挙げられる。しかし、これらのうちステンレス鋼の不動態皮膜の測定に実際に適用されているのは、エリプソメトリーと変調可視紫外反射分光法だけである。そこで、ここでは、この2つの方法の概要と代表的な応用例について述べることにする。

2.2 エリプソメトリー

エリプソメトリー (偏光解析法) は、水溶液中における不動態皮膜の厚さと光学定数を決定する手段として用いられている。この方法は、表面皮膜を有する金属表面で偏光が反射される際に偏光の入射面に平行な成分と垂直な成分との間に位相と振幅に変化が生ずることを利用している。すなわち、両成分の間の位相差を Δ 、振幅反射係数比を $\tan \Psi$ とすると、 Δ と Ψ は共に下地金属、表面皮膜、環境のそれぞれの光学定数、皮膜の厚さ、光の波長と入射角の関数であるので、エリプソメトリーではこの Δ と Ψ を実験的に測定して、これらの値から皮膜の厚さと光学定数を決定している¹⁾²⁾。ステンレス鋼などの高耐食合金の不動態皮膜の解析にエリプソメトリーを適用する場合の難点は、これらの合金の皮膜はカソード還元法で除去できないことが多いので、合金素地の光学定数を簡単に得ることができないことである。このような合金の素地の光学定数を求める方法としては、臭素メタノール溶液で皮膜をはく離して測定する方法や非水溶液中で表面を機械研磨して測定する方法などが行われている²⁾。

Fig. 2.1 には、一連の Fe-Cr 合金の不動態皮膜の厚

Fig. 2-1 The thickness of the passive and transpassive films as a function of potential for pure chromium and Fe-Cr alloys in $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 6.0⁸⁾.

さの電位による変化を pH 6.0 の 1 mol/l Na_2SO_4 水溶液中で測定した結果を示した⁸⁾。いずれの合金についても、不動態皮膜は電位の上昇とともに厚くなるが、一定電位において比較すると、合金の Cr 含有量が高くなるほど皮膜は薄くなる。過不動態域に入ると、皮膜の性質および厚さが共に変化する。すなわち、Fe-20Cr 合金の場合を例にとると、皮膜の光学定数は不動態域では $N_2 = 2.5 - 0.4i$ であるが過不動態域では $N_2 = 3.0 - 0.6i$ になり、また、単位電圧当たりの皮膜の成長率も過不動態域では大きくなる⁸⁾。

オーステナイトステンレス鋼の不動態皮膜については、電位⁴⁾、pH⁴⁾、 Cl^- イオン⁵⁾、温度⁶⁾、合金元素の種類²⁾などの影響が調べられている。電位、pH、温度の上昇は、いずれも皮膜の厚さを増加させる。 Cl^- イオンの添加は、皮膜の光学定数を変化させる。合金元素については、Cr, Ni, Si の含有量の増加は膜厚を減少させるが、Mo, Mn の含有量の増加は膜厚を増加させる。

2.3 変調可視紫外反射分光法

水溶液中における金属電極表面の反射率 R は、電極電位の関数として変化する。それゆえ、今、電位 E において振幅 $\pm \Delta E$ の微小な交流を重畳し、電位を E を中心にして $\pm \Delta E$ だけ変調すると、それに応じて R も $\pm \Delta R$ だけ変化する。変調可視紫外反射分光法では、各波長の光に対する ΔR をロックイン増幅器で高感度検出し、これを同じ波長の光に対する R で規格化

Fig. 2-2 The cationic mass fraction of Cr^{3+} ions, $C_{\text{Cr}^{3+}}$, as a function of potential for the passive films on Fe-20Cr alloy in $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 2.0 and 6.0²⁾.

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = \text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$$

- : $C_{\text{Cr}^{3+}}$ determined from the photon energy of peak maximum, $h\nu_{\text{pm}}$, in the spectrum.
- : $C_{\text{Cr}^{3+}}$ determined from the ratio of the spectrum intensity at 5.0 eV to that at 3.2 eV, $I_{5.0\text{eV}}/I_{3.2\text{eV}}$.

した比 $\Delta R/R$ のスペクトルを求める⁸⁾。電極表面全体を半導体性の酸化皮膜が覆っている場合、変調電圧の ΔE が十分に小さくかつその周波数が高いときには、 $\Delta R/R$ は主として皮膜のエレクトロリフレクタンス効果によって決定されるので、 $\Delta R/R$ のスペクトル（エレクトロリフレクタンススペクトルと呼ばれる）に現れるピークなどの特徴的な構造から皮膜構成物質を同定することができる⁹⁾¹⁰⁾。また、スペクトルに現れる各物質に固有のピークの強度はその物質の量に依存しているので、これを利用して定量分析をすることができる²⁾¹¹⁾。

Fig. 2-2 は、pH 2.0 および 6.0 の 1 mol/l Na_2SO_4 水溶液中における Fe-20Cr 合金の不動態皮膜の組成の電位による変化を調べた結果を示している²⁾。図から明らかに、皮膜中の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は電位および溶液の pH に応じて著しく変化する。すなわち、同じ電位であれば低 pH の溶液中で生成した皮膜ほど $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は大きく、また、同じ pH の溶液中では低い電位で生成した皮膜ほど $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は大きい。また、pH 2.0 の場合の 0.80 V 以上の電位域での変化から明らかに、過不動態域に入ると $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は急激に減少する。このように、この方法によれば、電位あるいは溶液環境の変化に伴う皮膜組成の変化を連続的に検出することができる。

この方法の特徴の 1 つに情報深さが浅いことが挙げられる。すなわち、半導体性の酸化皮膜の場合、エレクトロリフレクタンススペクトルを決定するのは皮膜表面から約 0.5 nm くらいの深さまでの空間電荷層に相当する領域の組成である¹²⁾。それゆえ、カソード還元法などで皮膜を薄くしてゆきながらエレクトロリフレクタンススペクトルを求めることができる場合には、皮膜の深さ方

向の組成変化を知ることができる。このような技法はすでに Co の不働態皮膜の解析に応用されており、溶液の pH と電位に応じて 2 層ないし 3 層から成る多層構造皮膜が生成することが示されている¹³⁾。

文 献

- 1) 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 798
- 2) 杉本克久: 表面, 19 (1981), p. 43
- 3) K. SUGIMOTO and S. MATSUDA: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 181
- 4) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌 39 (1975), p. 848
- 5) S. MATSUDA, K. SUGIMOTO, and Y. SAWADA: Passivity of Metals, ed. by R.P. FRANKENTHAL and J. KRUGER, (1978), p. 699 [The Electrochem. Soc. Inc.]
- 6) 松田史朗, 杉本克久: 防食技術, 29 (1980), p. 19
- 7) 松田史朗, 浜野公一, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 808
- 8) 原 信義: 杉本克久: 防食技術, 26 (1977), p. 145
- 9) N. HARA and K. SUGIMOTO: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p. 1328
- 10) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 599
- 11) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会シンポジウム講演予稿集 (昭和 54 年 10 月), p. 102
- 12) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 992
- 13) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 915

3. 電子エネルギー損失分光 (EELS) に よる表面物性の研究

京都大学理学部 恩地 勝

3.1 はじめに

金属や半導体などの単結晶清浄表面における原子・分子の吸着状態や表面反応などを、固体表面の構造や電子状態との相関において研究することを目的として、電子エネルギー損失分光を中心とした複合解析手段を用いている。化学吸着状態に関する重要な情報としては、1) 解離、非解離、2) 価電子状態、3) 吸着種の 2 次元的配列構造、4) 吸着サイトを含む局在的空間配置、5) 吸着種間の相互作用、6) 中間体の生成などがある。

我々の研究では電子エネルギー損失分光 (EELS) を中心としているので、これについて略述する。電子が真空中から固体表面に入射する場合に、エネルギーのやりとりがなく運動量の受けわたしだけが行われる弾性散乱と、エネルギーと運動量のやりとりが同時に行われる非弾性散乱との過程がおこる。この非弾性散乱は固体内部および表面に固有なエネルギー準位間の励起によつてお

こる。したがって単色電子線を入射し散乱電子の運動エネルギー分布を測定すると、種々な励起過程 (プラズマ振動の励起, バンド間遷移, 内殻電子の励起, 吸着原子・分子の電子励起および振動励起, 格子振動励起など) についての広汎な情報を得ることができる。固体内での電子の非弾性平均自由行程は 100 eV の電子で 10 Å 以下であるから、低速電子を入射させると表面に局在した特有な励起をバルクに固有な励起に比して大きい衝突断面積で測定できる。入射電子エネルギー E_p = 数 10 ~ 数 100 eV で電子励起を測定するものを通常の EELS とよび分解能 $E/\Delta E \approx 200$ 程度のものが多い。また最近になって急速に発展した EELS のなかに、 $E_p = 1 \sim 5$ eV の単色化電子線を用い、絶対分解能 $\Delta E = 4 \sim 20$ meV で表面格子振動と吸着原子・分子の振動励起とを測定できるものがあり、これを高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) とよび、その高感度特性のために単結晶清浄表面や吸着面の探索的研究に適しており、他の手段では得がたい新情報を提供しているため、現在では表面振動分光 (赤外反射吸収分光, ラマン分光, 中性子非弾性散乱など) の中核となつている。我々の研究に用いた電子励起 EELS には, Varian の single-pass CMA (Cylindrical mirror analyzer) を用い、入射電子エネルギー $E_p = 40 \sim 300$ eV, 相対分解能 $E/\Delta E = 200$ で価電子とコア電子の励起を測定して清浄表面と吸着面の電子状態の変化に関する情報を得た。ここでは特にロススペクトルの 2 次微分化 (ポテンシャル変調微分法による $-d^2N(E)/dE^2$ 形) によつて高感度を得ている。また HREELS には我々が試作開発した 127° 共軸円筒静電偏向型電子分光計を用い、 $E_p = 1 \sim 5$ eV, 絶対分解能 $\Delta E = 6 \sim 10$ meV の作動条件を達成し、表面吸着種の振動スペクトルの測定に成功し吸着状態や局在構造に関する直接的情報を得ている。これは本邦初演の実験的研究である。以下に最近の成果については紙数の都合上、ほとんど項目のみをのべるにとどめる。

3.2 EELS を中心とした複合解析装置

Fig. 3.1 は試作した HREELS スペクトロメーターである。127° モノクロメーターとアナライザー (中心軌道半径 25 mm), 電子銃, 電子レンズ, 検出部とより成る。アナライザーは回転できるので EELS スペクトルの角度分布が測定できる。Fig. 3.2 は測定室で上段 (a) には LEED-AES (Low energy electron diffraction-Auger electron spectroscopy), マスフィルター MS (Mass spectroscopy), CMA (AES, および電子遷移 EELS 用), イオン銃を備え、下段 (b) には 3 重の磁気シールド内に HREELS 装置を設置した。結晶試料は VG (Vacuum Generator : 会社名) のマニピュレーターで上下に 200 mm 移動できる。試料加熱冷却機構 (下限 80K) は自作。排気系はイオンポンプ, サブリ

Fig. 3-1 Schematic of the electron spectrometer for high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) of solid surfaces (vibrational and electronic excitations).

Fig. 3-2 Schematic of the multi-technique apparatus for solid surface characterization (LEED/AES/SES/HREELS/MS/ $\Delta\phi$): (a) upper level and (b) lower level.

メーソンポンプおよびターボ分子ポンプからなり到達真空度は 5×10^{-11} Torr である。HREELS において $E_p = 1 \sim 7$ eV, 入射角 60° , 鏡面反射ビーム強度 $1 \sim 2 \times 10^8$ cps, 弾性散乱ピークの半値幅は $6 \sim 10$ meV であり, ゴースト除去スリットによりバックグラウンドの低減に成功したので $\times 2000 \sim 30000$ の高感度で経常測定ができる。

3.3 主要な研究成果

3.3.1 電子遷移 EELS による表面電子状態の研究

CMA を用い $E_p = 30 \sim 300$ eV の入射電子線による表面(層)の電子遷移に伴うエネルギー損失を測定して表面の電子状態を研究した。EELS スペクトルの解釈のためには UPS (紫外光電子分光) による始状態の同定, 光学吸収スペクトルデータ (薄膜が多い), 高速透過型 EELS の結果などが参考となる。電子遷移の始状態が分かれば EELS によつて終状態に関する情報が得られる。これは他の手段にはみられない最大の特徴である。ここでは我々が低速電子反射散乱 EELS を用いてこ

の数年間に得た結果のみを要約する。まず LEED/AES で規定した Ni (100) 清浄表面の電子状態¹⁾では $d \rightarrow d$ バンド内遷移, バンド間遷移, プラズモン励起および 3 p コア準位に関する情報を得たが表面固有の準位はいまだ認められない。すべてバルク内準位で解釈可能といえる。次に Ni (100) 表面 (300K) での CO の分子状吸着状態¹⁾を明らかにした。即ち 5 本のロスピークを初めて測定し, $\text{CO}2\pi^*$ を終状態とする分子内遷移, および $\text{Ni}d \rightarrow \text{CO}2\pi^*$ 遷移の存在を提唱した。また Ni (100)-NO 系 (室温) では分子状か解離吸着かの区別も不明であったが, 我々は初期吸着での解離状態, 次いで分子状吸着状態の共存, 最終的に NiO 層が形成されることを明らかにした²⁾。分子状吸着における分子内遷移の終状態は $\text{NO}2\pi^* - \text{Ni}3d_{\pi}$ の空軌道と推定できる。Ni (111)-NO での他研究者の結果 (UPS) でもほとんど同じ結論が得られている。また Ni (100) 表面からの 2 次電子放出分光 (SES) を初めて研究し, $0 \sim 30$ eV 領域にみられる微細構造が理論で予見された真空レベルより上の空準位の状態密度 (DOS) によく対応することを初めて明らかにして電子遷移の終状態に関する新見解を導入した。次いで基本的な H_2 吸着状態³⁾を研究し Ni (100) (室温) では解離しており, EELS と SES スペクトルの変化の解析から Ni-H 吸着ボンドの形成には主として Ni sp 電子が関与し d 電子の寄与は少ないとの結論を得た。Cr (110) 表面では原子的清浄表面の作成に成功し $d \rightarrow d$ バンド内遷移 $d \rightarrow sp$ および pf バンド間遷移, プラズモン励起を明らかにし, H_2 は解離吸着であり Cr-H 吸着ボンドには Ni の場合と異なつて Cr d 電子の寄与が大きいと結論した⁴⁾⁵⁾。Cr (110)-CO (室温) では解離吸着, 炭化物, および酸化物の形成⁶⁾, Cr (110)- O_2 では解離吸着状態, 再配列状態, 酸化物 Cr_2O_3 薄膜の形成, 成長の各段階を EELS により明らかにした⁷⁾。これは Cr の初期酸化機構を微視的に解明した初めての研究である。Cr (110)- N_2 (室温) においても解離吸着による $\text{N}_{2p} \rightarrow E_F$ 遷移を認め飽和吸着時の $\theta \approx 0.2$, 初期付着確率 0.04 を得た。現在, Fe (100) 清浄表面の電子状態について表面固有の準位と思われるものを認め解析中である。次いで O_2 の化学吸着状態, 初期酸化段階の詳細を LEED/AES/EELS/SES により研究する予定。

3.3.2 HREELS による表面原子・分子振動の研究

現在試作した分光計の分解能は 7 meV ($\sim 60 \text{ cm}^{-1}$) に達しバックグラウンドの著しい低減や結晶試料の冷却 (80K) に成功している。Ni (110)-CO 吸着面 (室温)⁸⁾ では 2 種の C-O 伸縮振動を認め分子状吸着の直接的証拠を示し, さらに CO 分子の吸着位置を同定した後, $\theta = 1$ における (2×1) -CO 構造の新モデルを提出し従来の構造モデルを否定したが現在最も合理的モデルとして支持されている。さらに Ni (110) 表面での酸素の吸着構造と吸着状態の相関および初期酸化過程を表面振動

の立場から初めて研究し⁹⁾, 他研究者による (100), (111) 表面での結果との関連を明らかにした. 即ち吸着初期における O 原子-Ni 表面間伸縮振動を測定しその吸着位置を同定. (2×1) -O 構造における 2 種の伸縮振動の存在とその変化とから (2×1) 構造は再配列構造であり O 原子は再配列面の長ブリッジ位置に存在するとの結論を得て, 従来の定説 (非再配列面の短ブリッジに位置) を否定し新しい表面構造モデルを提唱ししだいに多くの支持を得つつある. また (3×1) -O, (9×4) -O 構造では NiO ドメインの振動のみが観測され酸化物の形成初期と考えられる. NiO 薄層の形成時には表面光学フォノンによる多重ロスピークが認められその振動数はバルク NiO の値から予期される理論値とよい一致を示している. 次に最も基本的ではあるが研究困難な H_2 の吸着状態を振動分光の立場から研究した. 即ち室温および 100 K における Ni(110) 表面上の H_2 吸着状態を調べ, Ni-H 原子伸縮振動数種を確認して 100K においても解離吸着状態にあることを実証した¹⁰⁾. また 100K での (2×1) -H 構造, (1×2) -H 構造および室温の (1×2) -H 構造に対応する振動スペクトルの解析から, 各吸着構造における H 原子の吸着位置を同定した新しい表面構造モデルを提出した. H 原子の吸着位置 (サイト) としては, Ni(110) 表面上にある傾斜した微小 (111) 面 (enbyronic (111) 面) の 3 配位のすきまのサイト, $\langle 110 \rangle$ 原子列の短ブリッジサイト, 2 回対称のすきまのサイトなどが有力候補であるが, まだ確実なことをいえる段階ではない.

文 献

- 1) K. AKIMOTO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: Surface Science, 88 (1979), p. 109
- 2) Y. SAKISAKA, M. MIYAMURA, J. TAMAKI, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: Surface Science, 93 (1980), p. 327
- 3) H. KATO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: Phys. Rev., B22 (1980), p. 1709
- 4) Y. SAKISAKA, H. KATO, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: Solid State Commun, 36(1980), p. 353
- 5) H. KATO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: Surface Science, 107 (1981), p. 20
- 6) H. KATO, Y. SAKISAKA, T. MIYANO, K. KAMEI, M. NISHIJIMA, and M. ONCHI: Surface Science, 114 (1982), p. 96
- 7) Y. SAKISAKA, H. KATO and M. ONCHI: Surface Science, 120 (1982), p. 150
- 8) M. NISHIJIMA, S. MASUDA, Y. SAKISAKA, and M. ONCHI: Surface Science, 107 (1981), p. 31
- 9) S. MASUDA, M. NISHIJIMA: Y. SAKISAKA, and M. ONCHI: Phys. Rev., B25 (1982), p. 863
- 10) M. NISHIJIMA, S. MASUDA, H. KOBAYASHI, and M. ONCHI: Rev. Sci. Instr., 53 (1982), p. 790; J. Electron Spectroscopy and Relat. Phenom. 印刷中

4. 鋼材表面層の組織と結合状態の解析

東京大学生産技術研究所 石田 洋一

4.1 はじめに

最近の高真空型表面分析装置の発展は多彩で, 質的にも, これまで得られなかつた局所的かつ構造や結合状態と直接つながつた情報を提供するようになってきている. 解析手法上のいつそうの開発が, この発展の著しい分野を支える第一のカギとなつている. ここでは表面解析法として期待される手法のうちでこれまであまり普及していないものを選んで, 表面解析のさまざまな局面にこれらがどのように応用できるか評価してみる. 表面 1 原子層というよりはその内側にある数~数十原子層の領域に注目する. 表面物性を支配する要素として従来この領域が軽視されてきたように思われるからである. このような表面層を解析するための前提として重要な試料調成の技術にも言及することにする.

4.2 高分解能電子顕微鏡

電子顕微鏡における最近の最大のトピックスは電子部品の安定度向上を背景とした解像力の原子配列直視レベルへの到達であろう.

材料表面層という数 nm の領域の構造を観察するためにはこのレベルの解像力が必要で, 高分解能電子顕微鏡はこの領域の組織学に重要な役割りを果たすと期待される. 表面層という外的惑乱にさらされた領域は母相とくらべてかなり異なつた組織になりうる. たとえば Photo. 4.1, (a), (b) は Cu-Ni 合金の例であるが, 室温照射では表面層数 nm の領域はアモルファス層になつていふのに対し, 873K で照射すると数 nm の微細晶組織となつてしまつている. このように照射条件によつて全く異なつた, 母相と著しくちがつた組織が表面層には生成する. このような領域は数 nm の厚さしかないからこれまでの透過電顕観察では見逃されてきたものである.

電顕格子像は本質的には干渉像で, 電子レンズのもつ収差を利用したものだから, その解釈には計算像とのつきあわせが不可欠だが, この計算のためにも, また像の重量を減らすためにも試料厚を数 nm とすることが必要である. 鋼材表面層として注目されるのもこの程度と思われるので, 片面から研磨し薄膜として透過観察すればよい. すでに通常の炭素鋼試料を薄膜として格子像観察する実験が各所で成功している¹⁾²⁾. 表面層を断面としてみるのは, これとくらべてむづかしいが, 何枚も重ねて周囲を固定してから輪切りにしてイオン研磨し格子像観察する実験が半導体界面の観察で行われており応用できる³⁾. これでミクロン程度の表面層組織から原子配列尺度のそれまで, 電子顕微鏡により組織観察する技術が完成したと言うことができる.

表面自体の電子顕微鏡観察, たとえば原子尺度のステ

Photo. 4-1 Surface layer structure of a Cu-Ni alloy irradiation-damaged by low energy Ar⁺ at (a) room and (b) 873 K.

ップの観察は最近反射型電子顕微鏡⁴⁾や禁制反射暗視野像法⁵⁾で行われている。解像度は原子尺度でないがステップの高さが原子尺度で間隔が十分はなれていることが観察の条件である。電顕観察にはこのような試料条件があるので鉄鋼表面の観察に応用するにあたっては電顕技術者との事前の打ち合わせが大切であろう。

4.3 分析電子顕微鏡

特性X線を半導体検出器で測定する非分散タイプの分析では試料に入射した電子線のタマネギ状分散が原因となつて局所性はどうしても原子尺度にはなれない。深さ方向への分析の局所性はオージェ電子のように脱出深さがnmレベルであることを利用して達成されているわけであるが、面内方向の局所性に欠けている。エネルギー損失型分析は透過電子線を直接分析するので窮極的には原子尺度の分析も可能な局所分析法として鋼材表面層組成分析への応用が期待される。最近開発されつつある Ω フィルターは低倍率ながら特定元素の電顕像を撮像することを可能にしており⁶⁾、バックグラウンドノイズの除去の技術が確立されれば局所分析の壁を破る手法として実用できよう。この場合もエネルギー損失の割合が最適となる試料厚さが数十nmなため、試料を裏側から研磨して非常に薄い薄膜として分析する必要がある。薄膜試料作成技術は透過電子顕微鏡による表面層解析にとつて今後改良発展させなければならない重要な技術である。

4.4 電顕オートラジオグラフィ

微量分析は局所分析法一般にいえる弱点である。放射性同位元素は微量分析の切り札と言えようが局所性をあ

げるために電顕観察が望ましい。とくに組織との対応をみるとき、薄膜透過方式が有用である。このためにはしかし、200 keV級の電子顕微鏡を放射線管理区域内に設置しなくてはならない。筆者の研究室ではこれにより鉄鋼の粒界に対する水素（トリチウム）のトラップを調べている⁷⁾が鋼材表面層への特定の微量不純物元素の偏析の検出にも応用できる。

4.5 メスbauer効果

メスbauer効果の金属組織解析への応用はあまり盛んではないが個々の鉄原子の周囲との結合状態に関する種々の情報がスペクトルの位置、幅、分布（分裂）およびこれらのパラメータの測定温度による変化から評価することができる⁸⁾⁹⁾。表面層だけ⁵⁷Feとなるように試料を調製して実験することもできるから深さ方向の局所性としても十分なものをもっている。表面第一原子層に磁場があるか否か調べる実験にも使われた。放射性同位元素の実験だから微量分析にも途がある。ただし、この場合、使用できる原子核種が限られているから実験計画の際に十分検討する必要がある。メスbauer効果実験法にはメスbauer γ 線を直接測定してその共鳴吸収を調べる方式と、メスbauer γ 線のかわりに放出される内部転換電子やオージェ電子を測定する方式がある。この場合、電子は脱出深さが数百nmなのでこれを用いて鋼材表面層の状態分析をすることができる。メスbauer効果研究の側でも表面解析はトピックスとなつていて、この春の「理工学における同位元素研究発表会」ではこれをテーマとした特別講演会が催された¹⁰⁾。測定されるのが電子なので、脱出深さに応じたエネルギー損

失が深さ方向の分析に使える。従来放出電子の測定にはガスフロー型比例計数管が用いられ、これでは深さ分析をするだけの精度がないが、最近ではオージェ分析に用いられた円管鏡型スペクトロメーターがこれに採用され、深さ分析がはじめられている¹¹⁾。鋼材表面に生成した反応層を調べるだけならこれは不要であるが、表面層内の組成変化にともなう結合状態の連続・不連続な変化を検出するにはエネルギー損失の測定が有用である。

文 献

- 1) M. H. LORETTO: Proc. 10th Int. Congress Electron Microscopy, Hamburg, 2 (1982), p. 1
- 2) Y. ISHIDA, H. ICHINOSE, and M. MORI: Proc. 10th Int. Congress Electron Microscopy, Hamburg, 2 (1982) p. 245
- 3) H. FÖLL 著, 大泊巖訳: 応用物理, 51 (1982) 2, p. 221
- 4) K. TAKAYANAGI and K. YAGI: Trans. JIM, 24 (1982) 4 (掲載予定)
- 5) D. CHERNS: Phil Mag., 30 (1974), p. 549
- 6) B. JEOFFREY, Y. KIHN, J. Ph. PEREZ, J. SEVELY, and G. ZANCHI: Proc. 9th. Int. Congress Electron Microscopy, Toronto, 3 (1978), p. 292
- 7) 浅岡昭夫, 斎藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一: 鉄と鋼, 69 (1983) 2, p. 109
- 8) 石田洋一, 小沢孝好: 日本金属学会報, 17 (1978), p. 806
- 9) 氏平祐輔: 第 19 回理工学における同位元素研究発表会パネル討論会要旨集, 2 (1982), p. 230
- 10) 新庄輝也: 同上, 2 (1982), p. 214
- 11) 鳥山 保: 同上, 2 (1982), p. 218

5. 鉄鋼へのイオン注入 (I) — 注入イオン分布へのスパッタリングの影響 —

理化学研究所 岩木 正哉
吉田 清太

5.1 はじめに

真空中でイオンを用いる表面・表層処理技術は、近年めざましい発展を遂げ、各種産業とりわけ半導体産業においては重大な役割をはたしている。なかでも、イオン注入法は半導体素子作成における不純物ドーピング法として、LSI 製造工程には不可欠な技術となつている。これまでの実験的成果の上から、イオン注入法の特徴は不純物ドーピングにおいて基板平面上の均一性がすぐれていること、深さ方向の分布の制御性が良いこと、また、添加量が正確であることがあげられる。また、工業的利用において室温で不純物を添加できることが魅力の一つにあげられた¹⁾。

この方法を鉄鋼表層特性の改質に利用することが、欧米を中心に 1970 年初期から試みられはじめた²⁾³⁾。し

かしながら、新しい複合材の社会的要求の欠如、コストの問題も当然のことながら、Cr や Ti などの金属イオン電流における大電流化等の装置自体の問題も多くかかえていた。このため、イオン注入による表層改質にかかわる研究は急速な進展をみるにいたらなかった。

しかし、材料工学面での新しい材料を要求する動きが目増しに高まり、また、イオン工学におけるイオンビーム技術が進展するにつれ、イオン注入を金属学へ応用することが活発に試みられはじめた⁴⁾。主な研究としては表層の組成変化、注入イオンが占める格子位置、照射損傷の熱的な振舞いなどの材料特性にかかわる基礎的な研究から、溶液中や酸化雰囲気中での腐食や潤滑、無潤滑下での摩擦など応用的研究まで、幅広く行われている。

ここでは、金属へのイオン注入で最も基本的な研究である注入層の組成、すなわち、注入イオン分布に関して述べる。

5.2 低注入量での注入イオン分布

イオン注入によつて材料表層の組成は深さ方向に変化し、その変化の度合いは深さの関数として注入イオンの分布で表示される。注入イオン分布は一般に良く知られた LSS 理論⁵⁾と呼ばれる飛程理論を用いて計算された⁶⁾。この飛程理論にはいくつかの仮定が含まれている。その中で実測分布と比較する上で重要になるものは、基板が非晶質であること、すなわち、基板原子が注入イオンの入射方向から見てランダムに並んでいるということである。したがつて、単結晶へのイオン注入では、注入イオンが結晶軸にそつて深くまで侵入(チャネリング効果)することを防ぐために、イオンの入射方向を軸に対し角度傾けることが、上記条件の近似となる。次に重要な仮定はイオン注入もイオンを照射する技術の一種であるから、入射イオン自身による表面の削り取り効果、いわゆるスパッタリング現象をとらなつてい。しかし、この現象はイオンの照射量が少ない時(低注入量)は無視できるほど小さいため、この飛程理論では考慮していない。第 3 の仮定は、照射損傷の増加による増速拡散は無視していることである。この現象はイオン照射によつて熱平衡以上の格子欠陥が発生し、その欠陥の拡散に呼応して注入イオンが拡散することである。飛程理論においては、室温のような温度の場合、この効果は無視できるとしている。

シリコンへのイオン注入において注入したイオンの分布は、ラザホード後方散乱法、放射化分析法、二次イオン質量分析法などで測定されてきた。一般の注入条件では注入イオンの入射方向を例えば<111>から約 8 度傾け、注入量はスパッタリングが無視できるほど小さく、また注入中の基板温度は注入イオンビームによる温度上昇を抑止し、ほぼ室温に持つている。このような条件でイオン注入された試料の実測分布は、LSS 理論で計算さ

れた分布と比較的良好一致を示した⁷⁾。

注入イオン分布 ($N(x)$) は LSS 理論によると次式のようなガウス分布で示される。

$$N(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right\} \quad \text{.....①}$$

この式において、 D は注入量 (ions/cm²)、 x は表面からの深さ、 $\bar{R}_p$ は平均投射飛程 (最大濃度の深さ) で、 ΔR_p はその標準偏差である。一般に、注入イオンが軽いほど、また、注入イオンのエネルギーが高いほど、これらの値はより大きくなる。

鉄へイオン注入した Ni の分布を二次イオン質量分析法で測定した結果、低注入量の場合、最大濃度の深さは理論計算とよい一致を示すが、注入イオンは予測よりも深くまで侵入していた⁸⁾。この深い侵入はイオン照射による格子欠陥と注入イオンビーム自身による温度上昇で増速拡散したものであると考えられる。注入イオンビーム電流を低下させ、温度上昇をおさえると、この増速拡散効果の影響を小さくすることができる⁹⁾¹⁰⁾。

5.3 高注入量での注入イオン分布

イオン注入に本質的にともなう、注入イオン自身によるスパッタリングを、多量注入においては無視することができない。例えば、注入イオンによるスパッタ率が 2 atoms/ion であるとする 10¹⁷ ions/cm² 注入を行う場合 24 nm 削り取られる。したがって、注入イオンの飛程が浅い場合、最大濃度は表面に近づく。

イオン注入中に起こるスパッタリングを考慮した注入イオン分布は次式で示される。

$$N(x) = K \int_0^L \exp\left\{-\frac{(x - \bar{R}_p - l)^2}{2\Delta R_p^2}\right\} dl \quad \text{.....②}$$

ここでは、注入イオンの単位時間あたりの注入イオン分布が①式で近似でき、スパッタ深さが l で、最終的に L であると仮定した。また、 K は $N(x)$ の x に関する積分値が注入量と等しいという関係から得られる定数である。この式における最大濃度の深さは $\bar{R}_p - L/2$ であり、 $2\Delta R_p$ 以上スパッタされると最大濃度は表面に現れる。また L が小さいときは、分布の形はスパッタリングを無視したときのガウス分布とほぼ等しく、最大濃度の深さのみ $L/2$ だけ浅くすればよい。しかし、 L が大きくなると分布全体が少し広がるので注意を要す。

Fig. 5-1 に典型的な高濃度注入の分布を示す。純鉄へのイオン注入は 40 keV の Ti を 10¹⁷/cm² で行つた。図中の点線は LSS 理論によつて予測される分布を示し、実線はスパッタリング効果を考慮して計算した理論分布である。注入イオンの最大濃度は最表面で認められ、スパッタ率は 2~3 atoms/ion 程度であると考えられる。また、注入イオンは理論予測よりも深い侵入を示し、これは前述した増速拡散によるものであると考えられる。

Fig. 5-1 Concentration profile of Ti implanted in pure iron with a dose of 1×10^{17} Ti/cm² at an energy of 40 keV. Solid and dotted curves indicate the theoretical distributions including and excluding the sputter removal effect, respectively.

このような分布を REYNOLDS ら¹¹⁾は 90 keV の Cr を鉄へ注入した場合について詳細に調べている。注入量の増加にともなつて Cr の表面濃度は増加し、 1.5×10^{17} Cr/cm² の注入ではほぼ一定値になる。そのときの Cr の深さ方向の分布は最大濃度が最表面にあり、また、注入イオンが増速拡散効果により予測よりも深くまで侵入していた。この増速拡散効果は注入イオンを深くまで侵入させる方法として役立つと考えられる。

5.4 おわりに

このように、高濃度注入すると最大濃度は表面に現れ、それ以上注入しても注入したイオンの基板中の量はわずかに増加するが、材料特性へのイオン注入効果の影響はとばしいと思われる。HARTLEY ら¹²⁾や Li ら¹³⁾は N 注入鉄の耐摩耗性の向上や硬さの増加が、ある注入量以上になると飽和することを示した。

また、Ti を 40 keV、 1×10^{17} ions/cm² 注入した純鉄と 150 keV、 5×10^{16} ions/cm² 注入したものの電気化学的性質を比較するとほぼ同様な性質を示す。したがって、注入イオンのエネルギーを高くし、スパッタ効果の影響を小さくするような条件で注入した方がよいと思われる。

文 献

- 1) 難波 進: イオン注入技術 (エレクトロニクス技術全書 8), (1973) [工業調査会]
- 2) S.T. PICHAUX, E.P. EERNISSE, and F.L. VOOK: Applications of Ion Beams to Metals (1973) [Plenum Press, New York]
- 3) J.F. ZIEGLER: New Uses of Ion Accelerators (1975) [Plenum Press, New York]
- 4) J.K. HIRVONEN: Ion Implantation. Treatise on Materials Science and Technology 18 (1980) [Academic Press, New York]

- 5) J. LINDHARD, M. SCHARFF, and H.F. SCHIOTT: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd., 33 (1963), p. 14
- 6) G. DEARNALEY, J.H. FREEMAN, R.S. NELSON, and J. STEPHEN: Ion Implantation Appendix 3, (1973), p. 766
- 7) K. GAMO, M. IWAKI, K. MASUDA, S. NAMBA, S. ISHIHARA, and I. KIMURA: Jpn. J. Appl. Phys., 10 (1970), p. 523
- 8) M. IWAKI, H. HAYASHI, A. KOHNO and K. YOSHIDA: Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981), p. 31
- 9) M. OKABE, M. IWAKI, K. TAKAHASHI, and K. YOSHIDA: Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983), p. L165
- 10) N.E.W. HARTLEY: Thin Solid Films, 64 (1979), p. 177
- 11) G.W. REYNOLDS, A.R. KNUDSON, and C.R. GOSSETT: Nucl. Instrum & Methods 182/183 (1981), p. 553
- 12) G. DEARNALEY and N.E.W. HARTLEY: Thin Solid Films, 54 (1978), p. 215
- 13) H.T. LI, P.S. LIU, S.C. LU, H.H. WANG, and K. TAO: Nucl. Instrum. and Methods, 182/183 (1981), p. 915

「鋼材の表面物性とその評価技術—(II)分析技術—」は、「鉄と鋼」第69年第14号(1983年10月号)に掲載予定、目次は以下のとおりです。

6. 鉄を中心とした物質の表面分析用標準試料群の調製とその応用性
7. 鉄鋼表面分析のためのX線光電子分光法
8. AES による定量分析と状態分析に関する研究
9. 鉄鋼表面酸化皮膜の深さ方向の組成分布の定量
10. 低速イオンによる合金の表面損傷