鋼材の表面物性とその評価技術

—(Ⅱ) 分析技術—

久 松 敬 弘*

Characterization and Control of Steel Surfaces

— (Ⅱ) Analyses —

Yoshihiro HISAMATSU

本報告は「鋼材の表面物性に関する基礎研究部会」の中間報告のうち、第2部として表面分析関係をまとめたものである。

鋼材の表面物性を研究するためには、当然、基礎として表面分析法の確立が必要であるが、一方、表面分析の結果を正しく解釈するためには、その分析法自身の問題点と同時に、鋼材表面をどのように理解しているか、すなわち金属表面に対する考え方がどのように確立しているかということが問題になる。そして金属表面に対する理解を確立するためにはその前提としてまた表面分析法の確立が必要であり、これらはお互いに自家撞着の関係にある。ここにバルクの組成分析と異なつた、表面分析の大きな特徴と困難さがあり、また同時に表面分析の面白さもあるのであろう。このような表面分析のむずかしさと面白さがおわかりいただければ幸いです。

(幹事 新居和嘉)

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

東北大学金属材料研究所 広 川 吉之助

6.1 はじめに

表面分析を始め、機器による“正確な定量分析”には標準試料群が不可欠である。分光化学的手法による分析の場合には基準スペクトルパターンなどの重ね合わせにより、元素の存在状態を、スペクトル強度によりその量を半定量的に推定できる場合が多い。現在表面分析に应用されているX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)とオージェ電子分光法(Auger

Electron Spectroscopy: AES)ではその情報を得る深さが数nm以下と浅いため、その表面の化学状態と化学組成を、ともに測定試料に近くきちんと規制した標準試料群を作成することは困難か、不可能に近い。そのため標準試料群を使用しない表面分析法の確立を第一の目的とし、さらに正確度の向上を目指して、ある特定の試料群については定量のための相対感度係数(定量補正係数)を得るため、標準試料群の調製が可能な試料の種類の選定と、その測定表面の作り方、そして測定方法の評価を検討することを第二の目的とした。

6.2 XPS による定量分析

標準試料群の有無にかかわらずXPSでの定量分析は(1)式を基準としている。もちろん標準試料群を使用しない分析の場合にはこの式が出发点となる。

ある平板試料の表面下 x の微小部 dx よりの電子線強度 de_x は

$$de_x = k I_x \cdot \sigma_{il} \cdot f(\beta_{il}) \cdot \delta_{il} \cdot R \cdot n_i \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{il} \cdot \cos \alpha}\right) dx \dots \dots \dots (1)$$

ただしX線の透過深さは電子の脱出深さより数オーダー大きいとする。 I_x はX線束、 σ_{il} は i 元素の l 殻からの電子の光イオン化断面積、 $f(\beta_{il})$ は i 元素 l 殻からの電子の非対称因子 β_{il} の関数、 δ_{il} は検出系を含む分光器関数、 R は表面粗さ係数、 n_i は単位体積中 i 元素の原子数、 λ_{il} は i 元素 l 殻からの電子の脱出深さ、 α は電子の取り出し角である。この式を0から ∞ に積分したり、適当な仮定(例えば表面薄層下のバルク組成は均一であるなど)を入れて計算を実施したりする。

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)

鋼材の表面物性とその評価技術 —(Ⅰ)物性・応用技術— は、「鉄と鋼」第69年第11号(1983年9月号)に掲載。主要目次は以下のとおり。

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
2. エリブ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
3. 電子エネルギー損失分光(EELS)による表面物性の研究
4. 鋼材表面層の組織と結合状態の解析
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—

標準試料群を使用しない分析法に対しては各パラメータの値が必要である。まず光イオン化断面積 σ は SCOFIELD の値⁹⁾を用いる。ただし、SCOFIELD の値は自由原子モデルに基づく Hartree-Fock 法による計算で求められているため化合状態で大きく変化する最外殻電子²⁾に対しては用いることができない。そのため本法で使用するスペクトル線も内殻レベルの線である。非対称因子 β は REILMAN らの値³⁾を、電子の平均自由行程 λ は PENN⁴⁾ または Seah-Dench⁵⁾ の式か、 $\lambda \propto E_k^{0.76}$ の実験式が有効である。しかしそれらの相対値を用いる場合には、いずれの方式で求めても大きな差は認められない⁷⁾。検出系を含めての装置関数 δ は各装置について必ず実験をして求めておく必要がある^{8)~10)}。とくに相対感度係数を求めて定量を行う場合にはその係数の中に含まれる感度係数 δ の値が各装置により異なるので、他の装置で求めた相対感度係数を、そのまま比較したり、使用してはならない¹¹⁾。X線励起-オージェ電子スペクトルを定量に使用する場合はオージェ強度係数を各元素の状態に対して求めて使用すると便利である¹⁴⁾。これらのパラメータを含んだ補正係数、すなわち相対感度係数は XPS のように内殻レベルの電子を使用する場合には真空中で安定な化学量論的化合物群¹²⁾について求めて使用することができる。

この方式の応用性については各種二元合金⁸⁾¹³⁾、鉄酸化物¹⁴⁾、鉄中の窒素や硫黄などについても確かめられた¹⁵⁾。また前に述べた各種パラメータのうち装置関数 S を除いたものを原子番号の関数として求め、これらの関数を用いる定量計算のプログラムも開発された¹⁶⁾。

6.3 AES による定量分析

AES の鉄鋼分野に対する応用は XPS よりむしろ古い。定量は標準試料群を使用し、検量線を作製して行われる場合が多い。しかしこの場合には任意の試料について広い濃度範囲の定量が実施しがたい。また補正係数法ではその補正係数を求める標準試料の種類と求め方にまだ問題が残されている。XPS のように実験的、物理的に得られたパラメータを使用する方法を確立するにはオージェ遷移確率などが満足に求められていない元素が多い。一方 AES で測定され応用されるスペクトル線では最外殻電子の関与するスペクトル線 (例えば Fe $L_{3/2}M_{4,5}$ $M_{4,5}$, Cr $L_{3/2}M_{4,5}M_{4,5}$ など) を使用する機会が多い。そのため合金などを高真空中で破断した面や、研磨した面のように化合物層を形成していない表面については相対感度係数を用いる方法でも比較的よい精度、正確度で定量が可能であるが、空气中に放置された金属表面のように酸化物など化合物を形成している表面層に対しては、化学形態によるプロファイルの変化、それともなう相対感度係数の変化などは無視できない。そこで測定試料と同じ成分を含み、かつ同一の AES プロファイルを示

す標準物質または標準試料を調製して測定試料と同一条件で測定し、相対感度係数に相当する補正項を消去する方法により AES の定量化を試みている¹³⁾。この場合には (1) 式の de_x に相当する電子線強度 de_A は (2) 式のように与えられ、無限厚さの試料を想定したり、試料の表面粗さの項を消去するため同一試料内の 2 元素からの強度比を採用したりして補正項の処理が行われている。

$$de_A = k I_A \cdot Q_{IA} \cdot A_{IA} \cdot B_{IA} \cdot S_{IA} \cdot R \cdot n_i \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{IA} \cdot \cos \alpha}\right) \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_A \cos \theta}\right) dx \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 Q_{IA} は電子イオン化断面積、 A_{IA} はオージェ遷移確率、 B_{IA} は背面散乱電子ならびにイオン化にともなうエネルギー損失などに関する係数、 I_A は照射電子線束、 λ_{IA} 、 λ_A はオージェ電子ならびに照射電子の透過長を示す。この方法を Fe-P 合金の粒界破断面のりに適用し、AES と XPS の結果からりんがりん化合物形の結合状態であることから Fe_3P としてその平均厚さの測定などが試みられている。XPS と AES の両方法による結果は納得のゆく程度の差で満足すべきものが得られている¹³⁾¹⁷⁾。

6.4 標準試料群の調製とその評価

定量分析法の正確度をさらに向上させるためには、標準試料群を用意して、その標準スペクトラムや相対感度係数などを求めておくことが望ましい。XPS の場合には高真空中で安定な化学量論的化合物をそのまま使用できる場合がある。しかし合金の場合は標準試料群の表面として①試料のバルク平均組成と同じ組成の表面を得ること、②測定表面層の化学状態と同じ化学状態の表面を得ることが必要である。また③現在のところ①②の条件は表面面積 50 nm 直径、深さ 5 nm 以下程度の均一度であればよいが、将来はこれらの均一度も規制する必要がある。現在これらの条件を満たす測定表面を得ることのできる標準試料群として鉄鋼を中心とした試料を考えると確実性のある表面作製方法として、(i) 高真空中で粒内破断を行うこと、(ii) 高真空中で低温研磨または高速切断を行うこと、(iii) ある特定の試料群の場合には特定条件下でのガス吸着や電解などによる表面処理などが考えられる。(ii) の方法は装置的な問題がかかわりあっているが、(i) の方法は試料の本質に関係する部分が多い。そこで筆者らは、鉄基合金はどのような成分でどの程度の組成範囲 (組織なども考慮して) の合金に対し、(i) の方法が可能であり、大まかであつてもある規則があるか、また得られた表面から理想的な検量線が得られるか、などを検討し、どのような試料調製や定量法が鉄鋼の表面物性の諸検討に有効に応用できるかを検討している。そしてそれとともに鉄鋼の表面、界面に存在する物質の標準スペクトルパターンを、AES、XPS とともに集めようとしている。

文 献

- 1) J. H. SCOFIELD: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), p. 129
- 2) M. OKU: J. Solid State Chem., 23(1978), p. 177
- 3) R. F. REILMAN, A. MSEZANE, and S. T. MANSON: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), p. 389
- 4) D. P. PENN: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 9 (1976), p. 29
- 5) M. P. SEAH and D. A. DENCH: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 1
- 6) K. HIROKAWA and M. OKU: Z. anal. Chem., 285 (1977), p. 192
- 7) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., 2 (1980), p. 240
K. HIROKAWA, F. HONDA, and M. OKU: Z. anal. Chem., 286 (1977), p. 41
- 8) K. HIROKAWA, T. SATO, and M. OKU: Z. anal. Chem., 297 (1979), p. 393
- 9) M. VULLI and K. SARBE: J. Phys. E., 16 (1977), p. 158
- 10) A. E. HUGHES and C. C. PHYLLIPS: Surf. Interface Anal., 4 (1982), p. 220
- 11) 広川吉之助, 奥 正興: 分析化学, 32(1983), T53
C. D. WAGNER, L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND, and H. GALE: Surf. Interface Anal., 3 (1981), p. 211
- 12) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., 4 (1982), p. 63
- 13) K. HIROKAWA, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and M. OKU: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 24 (1981), p. 243
- 14) M. OKU and K. HIROKAWA: J. Appl. Phys., 50 (1979), p. 6303
K. HIROKAWA and M. OKU: Talanta, 26 (1979), p. 855
- 15) F. HONDA and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 13 (1977), p. 313
広川吉之助, 奥 正興, 本多文洋: 分析化学, 26 (1977), T 7
F. HONDA and K. HIROKAWA: Talanta, 25 (1978), p. 383
- 16) M. F. EBEL, H. EBEL, and K. HIROKAWA: Spectrochim Acta, 37B (1982), p. 461
- 17) M. OKU, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 23 (1981), p. 147

7. 鉄鋼表面分析のためのX線光電子分光法

東北大学金属材料研究所

橋本功二 浅見勝彦

X線光電子分光法は、X線照射の結果、光電効果によって放射される電子の運動エネルギーを測定するものである。その第1の特徴は放射された電子の固体内における平均自由行程が数 nm であるため、厚さ数 nm の表面層から放射された光電子のみが分光され、薄い表面層

に関する知見を与えてくれることである。第2の特徴は、対象となる元素がイオン化すると、測定される光電子の運動エネルギーのピーク位置が比較的大きく移動することである。このことは、不動態皮膜が生じているステンレス鋼では、皮膜中の Cr^{3+} イオンと下地鋼中の金属クロム (Cr^{m}) とを非破壊で区別して分析することを可能にし、また、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{6+} のように、異なる価数のイオンがあれば、これらの区別をも可能にしてくれる。第3の特徴は、水素を除くすべての元素について、比較的高い検出感度で、スペクトルが得られることである。

以下、筆者らが AEI-ES 200 X線光電子分光装置を用いて実際に行っている分析方法を記す。光電子の励起源には、主として $\text{MgK}\alpha_{1,2}$ 線 1253.62 eV を用いている。最初に広いエネルギー範囲にわたり、スペクトルを測定し、試料表面から検出される元素についての目安をうる。次いで各元素について狭いエネルギー範囲にわたる詳細なスペクトルを測定する。例えば塩酸で処理した 316 ステンレス鋼であれば、 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Mo } 3d$ 、 $\text{Cl } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 、 $\text{Cl } 1s$ スペクトルは、少なくとも測定しなければならない。それぞれの光電子の結合エネルギーから定性分析が行える。

結合エネルギーの較正には、試料表面汚染層に由来する $\text{Cl } 1s$ スペクトルのピーク位置がしばしば用いられるが、炭素の種類によつて $\text{Cl } 1s$ スペクトルのピーク位置が変動することおよび見掛けの仕事関数が運動エネルギーによつて異なることから、筆者らは $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.07 eV)、 $\text{Au } 4f_{5/2}$ (87.74 eV)、 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.53 eV)、 $\text{Cu } L_{\text{III}} \text{MvMv}$ オージェ電子 (運動エネルギー 918.65 eV) の各スペクトルを別に測定し較正直線を作っている¹⁾²⁾。この場合、見掛けの仕事関数は、装置の状態によつて微妙に変化するので、一連の測定を行う際には新しい較正直線を作製して用いている。

金属元素のスペクトルからは、表面皮膜中のイオンのスペクトルと下地金属中の金属状態に対応するスペクトルを分離し、それぞれの積分強度を求める。また $\text{O } 1s$ スペクトルについては²⁾、低結合エネルギー側にピークを与える O^{2-} に対応する OM スペクトルと皮膜中の OH^- や H_2O の O に由来して高結合エネルギー側にピークを生ずる OH スペクトルに分離して積分強度を求める。スペクトルの分離は次のように行う。厚さ数 nm の表面皮膜を構成しているイオンのスペクトルのピーク位置や形は、同じイオンからなるバルクの標準物質とは異なるため、標準スペクトルは表面皮膜から求めることが望ましい。そこで、純粋の金属状態のスペクトルを測定する他、表面皮膜中の特定のイオンについて、これまで測定した多数のスペクトルを標準物質のスペクトルとあわせて総合的に検討し、例えば Cr^{3+} の $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 標準スペクトルを得、さらにスペクトルの裾の形を表す関数形

や半価幅を求めておく。この標準スペクトルを用い、例えば Cr^m と Cr^{3+} についてピークエネルギー差と強度比を想定して合成スペクトルを作り、実測スペクトルと一致するものを見出し、これから重量している Cr^m , Cr^{3+} それぞれのスペクトルの積分強度を求める³⁾。

求めるべきは、表面に存在する各元素の状態と共にそれらの濃度、および表面皮膜の厚さである。今、試料表面が均一な厚さ l の炭化水素汚染層で覆われ、その下に厚さ t の表面皮膜があり、その下にはX線光電子の脱出深さに比べて無限大の厚さをもつ下地合金層があり、表面皮膜および皮膜直下の合金中ではすべての元素が均一に分布していると仮定すると、例えば皮膜中の Cr^{3+} および下地合金中の Cr^m に対する $\text{Cr } 2p_{3/2}$ スペクトルの積分強度 I_{Cr}^{ox} , I_{Cr}^m はそれぞれ

$$I_{Cr}^{ox} = g_{Cr} \cdot \sigma_{Cr}^{ox} \cdot A_{Cr} (c_{Cr}^{ox} \cdot \rho^{ox} / A_{Cr}) \cdot \{1 - \exp(-t/A_{Cr})\} \exp(-l/A_{Cr}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$I_{Cr}^m = g_{Cr} \cdot \sigma_{Cr}^m \cdot A_{Cr} (c_{Cr}^m \cdot \rho^m / A_{Cr}) \cdot \exp\{-(t+l)/A_{Cr}\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

とあらわされる。ここで上付き記号 ox と m は表面皮膜および下地合金に対応する。 g は計数効率とか照射X線の強度などを含む幾何学的因子、 σ は光イオン化断面積、 A は有効脱出深さ ((光電子取り出し角の正弦) × (脱出深さ))、 c は皮膜中あるいは下地合金中の問題とする元素の重量分率、 ρ は密度、 A は原子量である。炭化水素汚染層中の炭素から得られる $\text{Cl } 1s$ スペクトルの積分強度についても同様の式が得られる。

$$I_{Cl}^{ox} = g_{Cl} \sigma_{Cl}^{ox} A_{Cl} (c_{Cl}^{ox} \cdot \rho^{ox} / A_{Cl}) \{1 - \exp(-l/A_{Cl})\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで上付き記号 con は汚染物質層を意味する。光イオン化断面積は、実験的には元素間の比として求められるので、通常の金属材料の表面には必ず存在する酸素による $\text{O } 1s$ スペクトルの積分強度に対する比としても (1) ~ (3) の積分強度をあらわすと

$$\frac{I_{Cr}^{ox}}{I_{O}^{ox}} = \frac{g_{Cr} \sigma_{Cr}^{ox} A_{Cr} A_O}{g_O \sigma_O A_O A_{Cr}} \cdot \frac{c_{Cr}^{ox}}{c_O^{ox}} \cdot \frac{1 - \exp(-t/A_{Cr})}{1 - \exp(-t/A_O)} \cdot \exp\left(\frac{l}{A_O} - \frac{l}{A_{Cr}}\right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{I_{Cr}^m}{I_{O}^{ox}} = \frac{g_{Cr} \sigma_{Cr}^m A_{Cr} A_O}{g_O \sigma_O A_O A_{Cr}} \cdot \frac{c_{Cr}^m}{c_O^{ox}} \cdot \frac{\rho^m}{\rho^{ox}} \cdot \frac{\exp(-t/A_{Cr})}{1 - \exp(-t/A_O)} \cdot \exp\left(\frac{l}{A_O} - \frac{l}{A_{Cr}}\right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{I_{Cl}^{ox}}{I_{O}^{ox}} = \frac{g_{Cl} \sigma_{Cl}^{ox} A_{Cl} A_O}{g_O \sigma_O A_O A_{Cl}} \cdot \frac{c_{Cl}^{ox}}{c_O^{ox}} \cdot \frac{\rho^{ox}}{\rho^{ox}} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-t/A_O)} \cdot \frac{1 - \exp(-l/A_O)}{\exp(-l/A_O)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

がえられる。表面皮膜を構成するすべての元素 i および下地合金を構成するすべての元素 j について、それぞれ式 (4) および (5) と同様な式を作ることができる。また表面皮膜を構成するすべての元素の重量分率の総和

$\sum_i c_i^{ox}$ および下地合金を構成する全元素の重量分率の総和 $\sum_j c_j^m$ はそれぞれ 1 である ($\sum_i c_i^{ox} = 1$, $\sum_j c_j^m = 1$) から

$$\begin{aligned} & \sum_j I_j \cdot K_j^m \cdot (\rho^{ox} / \rho^m) \cdot \exp\{(l+t)/A_j\} \\ &= \sum_i I_i^{ox} \cdot K_i^{ox} \cdot \exp(l/A_i) / \{1 - \exp(-t/A_i)\} \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & I_{Cl}^{ox} \cdot K_{Cl}^{ox} \cdot \rho^{ox} / \rho^{con} c_{Cl}^{con} \{1 - \exp(-l/A_{Cl})\} \\ &= \sum_i I_i^{ox} \cdot K_i^{ox} \cdot \exp(l/A_i) / \{1 - \exp(-t/A_i)\} \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

が得られる。ここで $K_i^{ox} = g_O \sigma_O^{ox} A_O A_i / g_i \sigma_i^{ox} A_i A_O$ である。 g_i は一般に光電子の運動エネルギーの関数であつて、AEI-ES 200 はレターディング比一定で作動しているので g_i は光電子の運動エネルギーに比例している。 A_i も一般には光電子の運動エネルギーの関数であつて^{4)~6)}、 $A_i \approx \text{定数} \times (\text{運動エネルギー})^{0.5}$ または 0.7 とあらわされる。炭化水素汚染物質が、分光器内に存在する拡散ポンプ油に由来するものであれば、 c_{Cl}^{con} および ρ^{con} は推定可能である。また σ_i^{ox} / σ_O あるいは σ_j^m / σ_O が Table 7.1 に示すように、積分強度の求め方に応じて合理的に推定されている場合、 ρ^m と ρ^{ox} を合理的に推定することができれば式 (7) および (8) で未知数は l と t のみである。そこで式 (4) と $\sum_i c_i^{ox} = 1$ から c_i^{ox} が求まる。

$$c_i^{ox} = \frac{I_i^{ox} \cdot K_i^{ox} \cdot \exp(l/A_i) / \{1 - \exp(-t/A_i)\}}{\sum_j (I_j^{ox} \cdot K_j^{ox} \cdot \exp(l/A_j) / \{1 - \exp(-t/A_j)\})} \quad \dots\dots\dots (9)$$

また式 (5) と $\sum_j c_j^m = 1$ から c_j^m が求まる。

$$c_j^m = \frac{I_j^m \cdot K_j^m \cdot \exp\{(t+l)/A_j\}}{\sum_i I_i^m \cdot K_i^m \cdot \exp\{(t+l)/A_i\}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

Table 7.1. Photo ionization cross-sections relative to that of the $\text{O } 1s$ electrons.

Element A	Electron level q	σ_{Aq}/σ_{O1s}	Reference
Fe^{ox}	$2p_{3/2}$	1.45	2
Fe^m	$2p_{3/2}$	2.46	7
Cr^{ox}	$2p_{3/2}$	1.71	2
Cr^m	$2p_{3/2}$	1.71	2
Ni^{ox}	$2p_{3/2}$	1.53	8
Ni^m	$2p_{3/2}$	7.47	7
Co^{ox}	$2p_{3/2}$	3.92	7
Co^m	$2p_{3/2}$	4.53	7
Mo^{ox}	$3d_{5/2} + 3d_{3/2}$	3.46	9
Mo^m	$3d_{5/2} + 3d_{3/2}$	3.46	9
W^{ox}	$4f_{7/2} + 4f_{5/2}$	2.97	10
W^m	$4f_{7/2} + 4f_{5/2}$	2.97	10
P^{ox}	$2p$	0.786	8
P^m	$2p$	0.786	8
B^{ox}	$1s$	0.231	11
B^m	$1s$	0.231	11
Si^{ox}	$2p$	0.303 ₅	11
Si^m	$2p$	0.303 ₅	11
S^{ox}	$2p$	0.515	9
Cl	$2p$	1.017	12
F	$1s$	2.054	13

表面皮膜が厚く ($t \gg A_1$) 下地合金からの金属状態のスペクトルが事実上観測されない ($I_0^s = 0$) ときにはもつと単純になり

$$I_0^{on} \cdot K_0 \rho^{on} / \rho^{on} \cdot c_0^{on} \{1 - \exp(-l/A_0)\} \\ = \sum_i I_i^{on} \cdot K_i^{on} \cdot \exp(l/A_1) \dots\dots\dots (11)$$

$$c_i^{on} = I_i^{on} \cdot K_i^{on} \cdot \exp(l/A_1) / \sum_i I_i^{on} \cdot K_i^{on} \cdot \exp(l/A_1) \dots (12)$$

となる。

したがって一つの試料から測定されるすべてのX線光電子スペクトルの積分強度を用いることによって、下地合金中の各成分濃度 c_i^s 、表面皮膜中の各成分濃度 c_i^{on} 、表面皮膜の厚さ t および炭化水素汚染層の厚さ l が一度に求められる。

このような方法をステンレス鋼の表面の解析に適用した結果は文献 2) 3) 7) 9) 12) などに報告されている。

文 献

- 1) K. ASAMI: J. Electron Spectrosc., 9 (1976), p. 469
- 2) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 17 (1977), p. 559
- 3) 浅見勝彦, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌 40 (1976), p. 438
- 4) J. J. QUIN: Phys. Rev., 126 (1962), p. 1453
- 5) M. KLASSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, R. NIELSEN, C. MORDLING, and P. MELNIK: Physica Scripta, 5 (1972), p. 93
- 6) C. J. POWELL: Surface Sci., 44 (1974), p. 29
- 7) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 23 (1983)
- 8) K. HASHIMOTO, K. KASAYA, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 防食技術, 26 (1977), p. 445
- 9) K. TERAMOTO, K. ASAMI, and K. HASHIMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 57
- 10) 浅見勝彦, 橋本功二: 未発表
- 11) K. HASHIMOTO, M. NAKA, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 防食技術, 27 (1978), p. 279
- 12) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, and K. TERAMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 3
- 13) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 1007

8. AESによる定量分析と状態分析に関する研究

東京大学生産技術研究所 本間 禎一

8.1 はじめに

オージェ電子分光 (AES) とX線光電子分光 (XPS) は、いま普及段階にある有力な表面分析法である。ところで C. C. CHANG は薄膜の分析法として両者を取り上げて、現用装置の性能比較を行い、総合において XPS が優れているが理論的性能限界を考慮するとき AES にも期待できる潜在能力があることを指摘している¹⁾。そ

こでは、感度、迅速性、空間分解能、深さ方向分解能、化学結合に関する情報、試料損傷、定量分析、および静電荷効果などが検討されている。

表面分析の普及化と関連する動向として、分析の標準化のための調査活動が進められている。ASTM (米国) では表面分析に関する E-42 委員会 (委員長 C. J. POWELL) が中心となつて AES/ESCA の合同調査活動が進められ、共通の試料 (ESCA は Cu, Au, Ni, AES は Cu, Au) を用いて相対強度比および入射電子の運動エネルギーの測定が行われた。その報告²⁾によると、測定値は異なる装置、測定者によつてばらつきを示し、両方法とも、その範囲はオーダーに及んだと述べられている。操作方法、データ解析、補正方法の標準化が必要であることが指摘されている。

ここでは、AES について前述の潜在能力を顕在化せしめるために、実現をはばんでいる問題を明らかにし、併せて装置の開発を目的として進めている課題の研究について中間的に報告し、次いで定量電子分光のための標準の測定操作、データ処理の“処方”を見出す目的で調査を開始した装置関数制御方式について述べる。

8.2 AES による定量分析

8.2.1 化学効果を考慮した相対感度係数法

AES による定量分析には、一般に相対感度係数法が用いられているが、多くの場合、化学効果は考慮されていない。そこで、化学効果を考慮した相対感度係数法による金属-酸化物系の定量分析を対象事例として、金属状態と酸化状態のオージェスペクトルを系統的に調査し、酸化による化学効果を明らかにした。実用合金元素として重要な遷移金属 (Ti~Zn) とその酸化物について、定量分析に用いられる LMM 系スペクトルの化学効果を調査した結果、一般的な傾向として、価電子帯に属する電子が関与するピークは化学効果によつて相対感度係数が変化することが示された³⁾。この変化を考慮して、酸化物薄膜中の深さ方向の定量分析を行い⁴⁾、また化学効果を利用して、界面の同定が行えることを示した⁵⁾。さらに、計算の自動化とプロットアウト化を進め、高温酸化の研究に応用した。すなわち、ステンレス鋼の基本系である Fe-18 Cr 合金単結晶を用い、その高温酸化層の組成、構造、結晶学的方位関係に及ぼすエビタキン効果の研究⁶⁾を行つた。

併せて、強磁性体の電子分光における磁気特性の変化の影響を調査した。

8.2.2 スペクトル合成法 (線形結合法)

装置特性を考慮して信頼できるスペクトルを求めることによつて、金属-酸化物系のように化学状態の異なる複合系についても定量分析が可能であることを示した⁷⁾。

さらに、各成分スペクトルが線形独立であれば、各成分の寄与を求め、重なり効果を補正して、より精度高く

定量分析ができることを示した^{9)~10)}。原子番号効果、選択スパッタ効果が小さいことが期待できるモデル系として、Ni-Co 2 元合金について、それぞれの成分元素の基準スペクトルから線形結合による合成スペクトルを求め、実測スペクトルとの照合によつて、25.2 at% (化学分析値 23.8 at%) および 49.8 at% (同 50.5 at%) の結果をえた。理論的予測では表面の組成変化は少なく、予測とほぼ一致する結果が得られたことから、この系は表面分析の標準試料となることが期待される。

スペクトル合成による多元系の定量分析に関連して、異なる状態を含む複合系の定量状態分析の具体例として Si-SiO₂, Ni-NiO, 炭化物-グラファイト (Nb 基) の各系が調査された。

AES がもっている感度、迅速性、空間分解能を損なうことなく定量分析の精度を高められる電子分光器の開発¹¹⁾を進めている。測定用と解析用の 2 台のマイクロコンピュータを用いることにより実験室規模で S/N 改善処理と合わせて測定時間の短縮が進められた。その結果、(1) 深さ方向の分析における微量成分の分析感度と精度が向上し、(2) 適当なモニターと転送を行うことによつて同時にデータの解析が可能となり、(3) スペクトルの微細構造の判別、解析が容易となるなどの見通しがえられた。

8.3 AES による状態分析

遷移時間不確定性のために、オージェピークが数 eV の幅をもつことから AES は状態分析法として不利であるとされている。しかし、十分に大きな信号量が検出できれば、原理的には、代表値を確定できる。実際に、市販の装置 (エネルギー分解能 $\Delta E/E \sim 0.6\%$) を用いた装置特性についての調査結果から、相互作用の小さいスペクトル系を標準として選び、装置関数に依存しないで測定できる量を求め、スペクトルの数学的处理によつて各成分スペクトルを解析して、高いエネルギー領域 (たとえば > 500 eV) であつても状態変化を捕えられることを示した¹²⁾。

その際、 $\pm 10\%$ の定量精度を得るためには、装置の安定性を $\pm 1\%$ 程度にする必要があることを明らかにした。

8.4 装置関数制御による電子分光

AES による定量分析の検出感度、精度、再現性、定量性を高め、併せて高速化を実現するために装置関数の制御によつて最適条件で電子分光を行う方式の開発のための調査研究を行つた。すなわち、(1) 市販の分光器 (CMA) について装置特性の調査を行い、CMA 操作および動作の最適条件を解析した。次いで電子分光器の分解能を改善するため、「阻止電位式一段型円筒鏡分光器」の開発に着手し、(2) 装置関数制御を行うためにコンピ

ュータによる制御システムの開発を進めた。

また、定量分析、状態分析の標準化とも関連して、標準スペクトルの収集を開始した。

スペクトル合成の手法を利用して、装置関数を用いるスペクトルの変換についても開発化を進めた。これは、異なる装置、測定条件でえられるスペクトルの相互比較および変換と関連しており、標準スペクトルの収集とも関係するものである。

スペクトルのデータ処理化によつて可能となつた微量成分の検出感度の向上およびスペクトルの微細構造の判別、解析が可能となつた実例として、アルミニウムの陽極酸化皮膜中の B, P などの微量元素の分布と状態の測定、評価が挙げられる¹³⁾。別の例として、イオン照射によつて注入された微量の Ar のスペクトルがマトリックスの種類によつて形状が変化することが観察された。この変化は原子間遷移によるものと考えられる。

AES による定量分析に関する研究とは別に、鋼材表面の評価に関して次の調査、研究も行われた。

(1) ステンレス鋼 (304, 430, Fe-18 Cr) 表面の酸化挙動

(2) 鋼材 (430) 表面の偏析挙動とその酸化、気体吸着への影響¹⁴⁾

これらは、前述の強磁性体の電子分光における磁気特性の変化の影響とも関連して、磁気の影響を除去または制御できる分光システムの開発による表面評価法の確立とつながっている。

文 献

- 1) C. C. CHANG: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), p. 276
- 2) C. J. POWELL, N. E. Erickson, and T. E. MADEY: J. Electron Spectroscopy Rel. Phenomena, 17 (1979), p. 361; 同上, 25 (1982), p. 87
- 3) 石黒勝彦, 本間禎一: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 360
- 4) K. ISHIGURO and T. HOMMA: J. Electrochem. Soc., 127 (1980), p. 1205
- 5) K. ISHIGURO and T. HOMMA: Proc. of Intern. Conf. of High Temperature Corrosion, NACE (1982)
- 6) 大島一英, 本間禎一, 田中彰博: 日本金属学会秋期大会 (1982. 9) 講演概要, p. 367
- 7) 田中彰博, 本間禎一: 生産研究, 32 (1980), p. 476
本間禎一, 田中彰博, 石黒勝彦: マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 28 回研究会資料 (1981. 5), p. 21
- 8) 田中彰博, 本間禎一: 応用物理学連合講演会予稿 (1981. 3), p. 375
- 9) A. TANAKA and T. HOMMA: Abst. of 9th Intern. Conf. on Atomic Spectroscopy and XXII Colloq. Spectroscopicum Intern. (1981. 9), p. 249
- 10) 田中彰博, 本間禎一: 応用物理学連合講演予稿 (1981. 10), p. 273, 401
- 11) 国有特許 (国内) 出願 (発明者: 田中彰博, 本間

禎一) 公示中

- 12) 田中彰博, 本間禎一: 日本金属学会春期大会予稿 (1982. 4), p. 191
- 13) 望月 隆, 田中彰博, 本間禎一, 増子 昇: 未発表
- 14) 竹森 信, 本間禎一, 石黒勝彦: 日本金属学会秋期大会 (1982. 9) 講演概要, p. 345

9. 鉄鋼表面酸化皮膜の深さ方向の組成分布の定量

北海道大学工学部

瀬尾 眞浩 佐藤 教男

鉄鋼表面に形成される非常に薄い酸化皮膜 (1~100 nm) の深さ方向の組成分析には、スパッタ・エッチング法を組み合わせたオージェ電子分光法 (AES) が用いられている。スパッタ・エッチング法とは、アルゴンなどの不活性ガスイオンビームを固体表面に入射させ、入射イオンの運動エネルギーの一部を貰った表面原子が最終的に固体表面から放出される現象を利用した表面剝離法である。この手法を用いて表面酸化皮膜の深さ方向の組成分布を正確に求めるためには、AES による皮膜組成定量の問題 (相対感度, 脱出深さ, 背面散乱因子など) のほかに皮膜のスパッタ・エッチングに付随する諸問題 (スパッタリング収率, 優先スパッタリング, ノックオン効果など) を解決しなければならない。

深さ方向の定量には、まず皮膜および下地金属のスパッタリング速度を知る必要がある。皮膜のスパッタリング速度は下地金属のスパッタリング速度と異なり、その大小関係は皮膜および下地金属の種類に依存する。KELLY¹⁾らは特定のスパッタリング条件 (10 kV, Kr) のもとで、金属と金属酸化皮膜のスパッタリング収率の比較をおこなっている。スパッタリング速度 v (nm/s) とスパッタリング収率 Y (atoms/ion) との間には次式の関係が成立する。

$$v = \frac{M \cdot Y \cdot j_p}{\rho \cdot F} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 M は試料原子の質量 (g)、 ρ は試料の密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、 j_p は入射イオンビームの電流密度 ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)、 F は Faraday 定数である。ただし、試料が酸化皮膜の場合、 M および ρ の値に皮膜の平均原子質量および平均原子密度を用いる必要がある。スパッタリング収率に関して衝突カスケード機構と熱スパイク機構がある。無定形の単原子固体のスパッタリングに関する SIGMUND の衝突カスケード理論²⁾によれば、スパッタリング収率 $Y(E_k, \theta)$ は次式で与えられる。

$$Y(E_k, \theta) = \frac{0.042 \cdot \alpha (M_2/M_1, \theta) \cdot S_n(E_k)}{U_b} \dots (2)$$

ここで、 α は入射イオンの質量 M_1 と固体表面原子の質

量 M_2 の比および入射角 θ (試料に垂直方向を $\theta=0^\circ$ にとる) で決まる定数、 $S_n(E_k)$ は弾性散乱断面積 ($\text{\AA}^2$)、 E_k および U_b は、入射イオンの運動エネルギー (eV) および原子の表面結合エネルギー (eV) である。スパッタリング収率の入射角依存性は、 $\theta=0^\circ$ におけるスパッタリング収率 $Y(0)$ を基準にとると、 $Y(\theta) = Y(0) (\cos \theta)^{-f}$ で与えられる。 f は M_1/M_2 に依存する変数であり、ほぼ 1 に近い値をとる。純金属のスパッタリング収率に関して実測値と SIGMUND の理論値²⁾ との間に比較的良好な一致がみられる。衝突カスケード機構では、試料原子の一部が格子点から叩き出されるか、他の試料原子は格子点にあり、もとの骨格を保持しているのに対し、熱スパイク機構では、イオン照射を受けた部分の骨格はもはや存在せず、試料原子が局部的にガスに近い状態にあると考えられる。熱スパイク機構によるスパッタリングは表面結合エネルギーの小さい重金属試料を重元素イオンで照射した時に起こりやすく、この場合、スパッタリング収率は衝突カスケード機構から予想されるよりも大きくなる。金属酸化物のスパッタリング収率¹⁾ についても衝突カスケード機構で説明されるもの (Al_2O_3 , MgO , Ta_2O_5 など) と熱スパイク機構を考慮しなければならないもの (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 など) とがある。

ところで鉄鋼材料の主成分である鉄、ニッケルおよびクロムの表面酸化皮膜のスパッタリング速度 (あるいはスパッタリング収率) および皮膜と下地金属とのスパッタリング速度の大小関係を調べた研究は少ない。McINTYRE³⁾らは、 Fe_3O_4 , NiO および Cr_2O_3 皮膜のスパッタリング速度を特定のスパッタリング条件 (3 kV, Ar^+) で比較し、 Cr_2O_3 皮膜のスパッタリング速度 ($1.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) が Fe_3O_4 および NiO 皮膜のスパッタリング速度 (ともに $4.0 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) に比べて極端に低いことを報告している。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ 系⁴⁾ および $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe-Ni}$ 合金系⁵⁾ では、いずれも下地のスパッタリング速度が皮膜のスパッタリング速度に比べて大きくなる。スパッタリング速度およびスパッタリング収率の測定には、マイクロバランス、表面あらさ計および光干渉計が用いられている。しかし、皮膜の場合、エリブソメーター⁵⁾ を用いると皮膜厚を正確に測定できるので、他の方法に比べて測定精度は高い。最近では、二光束レーザ干渉計⁷⁾ およびレーザ励起蛍光スペクトル法⁸⁾ により、その場でスパッタリング速度を連続して測定する方法が開発されている。深さ方向のカチオン分率が異なる合金表面酸化皮膜では、スパッタリング速度が深さ方向で異なることが予想され、深さ方向のスパッタリング速度の連続測定が必要となる。

スパッタリング過程は本来統計的な性質を有し、スパッタリングが進行するにつれて表面粗度が増加し、深さ方向の測定精度を低下させる。仮に、厚さ Z の酸化皮膜の深さ方向の酸素濃度分布がステップ関数であらわさ

れ、スパッタリング過程によつて生じた皮膜/下地界面の濃度分布のひろがりをも ΔZ とする。HOFMANN⁹⁾ は最表面に露出した原子が同じ確率でスパッタリングされる理想的スパッタリングモデル¹⁰⁾を用いて、皮膜/下地界面の濃度分布が、Gauss の積分分布関数であらわされることを示した。深さ方向の測定精度を $\Delta Z/Z$ であらわすとすれば次式が得られる。

$$\Delta Z/Z = 2(a/Z)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 a は皮膜の単原子層の厚さに相当する定数である。下地金属の上に異種金属を蒸着した系 (Cu/Ni, Au/Ni, など) および Nb₂O₅/Nb 系などの界面における酸素濃度分布のひろがり¹¹⁾は Fig. 9.1 に示されるように (3) 式に良く一致し、 a の値として単原子層に相当する厚さ (0.3 nm) が得られている。しかし皮膜/下地界面における酸素濃度分布は、Nb₂O₅/Nb などの例外を除き、一般に下地金属側に長い尾を引き (NiO/Ni 系³⁾では特に顕著である)、Gauss の積分分布関数からずれを生ずる。深さ方向の測定精度を低下させる他の要因としては、優先スパッタリング、ノックオン効果およびカスケード混合による表面変質層の形成があげられる。スパッタリングが定常状態に到達すると、変質層の厚さは一定となり、 $\Delta Z/Z$ は Z^{-1} に比例することになる。SHIMIZU¹²⁾は、スパッタリング過程を条件付き確率として取り扱われる Stochastic Process とみなし、 $\Delta Z/Z$ をあらわす式として次式を得ている。

$$\frac{\Delta Z}{Z} = 2\varepsilon(a/Z)^{1/2}\sqrt{1+Y} \dots\dots\dots (4)$$

ここで ε はスパッタリング条件 (入射イオン種、入射イオンの運動エネルギー、試料の物質など) に依存する 1 より小さな変数、 Y はスパッタリング収率である。

酸化皮膜では通常、酸素の優先スパッタリングが起き、スパッタリング条件に依存して低価数の皮膜あるいは金属状態へと皮膜の還元が進行する。酸化物生成の標準自由エネルギー、 ΔG_f° の比較的大きな Al₂O₃ および Cr₂O₃ などの皮膜では、酸素の優先スパッタリングは

起こりにくい。しかし ΔG_f° の大きな酸化物でも、低級酸化物が熱力学的に安定に存在し、高級酸化物から低級酸化物への自由エネルギー変化の比較的小さな酸化物 (例えば Nb₂O₅¹³⁾ および MoO₃¹⁴⁾ など) では酸素の優先スパッタリングが容易に進行し、低級酸化物へと変化する。優先スパッタリング、ノックオン効果およびカスケード混合による表面変質層の推定に種々のモデルが提案されている。ISHITANI と SHIMIZU¹⁴⁾ はモンテカルロ法により、ノックオン効果およびカスケード混合による表面変質層の厚さをシミュレーションしている。MICHELL¹⁵⁾ は鉄表面酸化皮膜の変質層の組成および厚さを入射イオンの種類および入射イオンの運動エネルギー (1~4 kV) を変えて調べている。変質層の厚さは入射イオンの運動エネルギーの増加とともに 1 nm から 6 nm へと増加するが、アルゴンイオンよりも質量の大きいキセノンイオンを用いた方が変質層の厚さは薄くなる。スパッタリングは表面層に種々の欠陥を導入し、バルクから表面への原子の拡散過程を促進する。この場合、表面混合層の内側に拡散層がひろがることになり、変質層の厚さは増加する。したがって表面変質層の推定には拡散促進効果¹⁶⁾を考慮する必要がある。深さ方向の測定精度を向上させるには、表面変質層の厚さを極力、薄くする必要がある。そのためには低エネルギー (1 kV 以下) の重元素イオンを斜めの角度から試料表面に入射させると良い。以上、深さ方向の定量に関して、スパッタ・エッチングに付随する諸問題について検討をおこなった。AES の定量性に関する問題については、紙面の関係上、省略するが、深さ方向の測定精度に影響を及ぼす因子として、オージェ電子の脱出深さがある。脱出深さを考慮した皮膜の深さ方向の組成分布の定量で特に問題になるのは脱出深さのマトリックス依存性¹⁷⁾である。

今後、深さ方向の測定精度を低下させる諸因子を考慮して皮膜の深さ方向の真の組成分布を推定する方法が開発されることを期待する。なお、スパッタリング過程の詳細については石谷ら¹⁸⁾および志水ら¹⁹⁾の総説を参照されたい。

文 献

- 1) R. KELLY and N. Q. LAM: Radiat. Eff., 19 (1973), p. 39
- 2) P. SIGMUND: Phys. Rev., 184 (1969), p. 383
- 3) N. S. MCINTYRE and D. G. ZETARUK: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977), p. 181
- 4) R. N. YASKO and L. J. FRIED: Rev. Sci. Instr., 43 (1972), p. 335
- 5) 瀬尾眞浩, 佐藤教男: 表面科学 3 (1982), p. 11
- 6) R. G. HART and G. W. SIMMONS: J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978), p. 714
- 7) J. KEMPF: SIMS II, ed. by A. BENNINGHOVEN, C. A. EVANS, R. A. POWELL, R. SHIMIZU, and H. A. STORMS, (1979), p. 97 [Springer, Berlin]
- 8) R. BEHRISCH, J. ROTH, J. BOHDANSKY, A. P. MARTINELLI, B. SCHWEER, D. RUSBULT, and E.

Fig. 9.1. Relation between film thickness Z , and relative depth-resolution $\Delta Z/Z$, at the film/substrate interface for various systems.¹¹⁾

- HINTZ: J. Nucl. Mater., 93/94 (1980), p. 645
 9) S. HOFMANN: Appl. Phys., 9 (1976), p. 59;
 Surf. Interface Anal., 2 (1980), p. 148
 10) A. BENNINGHOVEN: Z. Phys., 230 (1970), p. 403
 11) S. HOFMANN: Appl. Phys., 13 (1977), p. 205
 12) R. SHIMIZU: Appl. Phys., 18 (1979), p. 425
 13) P. C. KARULKAR: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), p. 169
 14) T. ISHITANI and R. SHIMIZU: Appl. Phys., 6 (1975), p. 241
 15) D. F. MICHELL, G. I. SPROULE, and M. J. GRAHAM: J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), p. 690
 16) P. S. HO: Surf. Sci., 72 (1978), p. 253
 17) M. P. SEAH and W. A. DENCH: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 2
 18) 石谷 亨, 田村一二三: 表面, 18 (1980), p. 38
 19) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊藤憲昭: 応用物理, 50 (1981), p. 470

Fig. 10-1. Surface composition changes of a 40 at%Ni alloy, having average grain diameter 1-3 μm , after sputtering of a 3 keV argon ion beam at various temperatures and ion beam densities for 1 h. The dotted line indicates the equilibrium composition expected after sputtering at room temperature.

10. 低速イオンによる合金の表面損傷

電子技術総合研究所

清水 肇 村上 寛

10-1 序

合金材料のスパッタリング現象の解明は核融合炉壁材料の開発に関し重要な課題となっている。一つの問題点は、スパッタリングによる壁材料の損耗効果であり、他の1点は、放電中に鉄などのZ番号の大きい原子がプラズマに飛び込むと輻射によりプラズマの温度が上昇しない効果である。その他に、入射イオンが壁内部に侵入することで形成される種々の格子欠陥に寄因する照射誘起拡散が、壁温度が600~700°C程度に上がると合金では重要になってくる。

耐イオン衝撃性に優れた合金材料を開発する上で、Cu-Ni合金をモデル系に取り上げ¹⁾、低速希ガスイオンによる表面ならびに表面近傍の組成変化やガス吸着特性の解析を行うとともに、レーザ蛍光法による放出物質の組成、速度分布などを明らかにする必要がある。

10-2 オージェ電子分光法、X線マイクロアナリシス法による表面・表面近傍の組成解析

Cu-Ni合金を室温でArイオン(3 keV)衝撃すると、表面でニッケル富化がAESで検出される。この現象は銅のスパッタ率の方がニッケルより大きいことに寄因する“選択スパッタリング”と解釈され、表面分析の分野では重要な現象として、10年以上前から種々の合金系で基礎研究が進められている。

イオン衝撃を受けた試料を真空中で焼鈍(150~600°C)すると、銅の表面偏析がおこり、高い温度では母相

濃度を上まわる値を示す。また偏析速度も著しく速く、600°Cでは数秒のオーダーである。これは、表面エネルギーを極小に保つ熱力学的な効果と、照射により形成された格子欠陥が拡散を促進したためと解釈できる。表面近傍でイオンによる銅の優先的剝離と偏析現象という逆向きの作用が起こるため、高温でのスパッタリングが合金の場合単純でないことがわかる。

Fig. 10-1は40 at%Ni-Cu合金を150~600°Cの範囲でイオン密度を変えながらイオン衝撃を行ったときの表面組成変化をAESで測定した結果である。低イオン密度[†]では、剝離速度より銅の偏析速度が大きいために、温度が高くなるにつれて表面は銅濃度が高くなる。イオン密度が大きくなるにつれ、銅の濃度が減少し始め、600°Cの場合、40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では80 at%Ni相当までニッケルの富化が起こる。

このような組成変化はEPMAでも検出され、EPMAの分析深さを考慮するとかなり深い領域まで及んでいることがわかる。損傷層内での組成の変化を求める目的で試料をイオン衝撃法により徐々に剝離すると、40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の入射イオンで300, 450, 600°Cの各温度で衝撃した試料中の銅の欠乏層の深さは、それぞれ150, 420, 680Å程度であつた。温度が高まるにつれ拡散が促進されてゆくことがわかる。

この欠乏層の形成は、表面からの銅の優先的な剝離と内部からの銅の供給の平衡条件によつて起こるもので、Fickの第2法則に剝離条件を加えて解析すると、損傷層内での拡散定数を求めることができる。Fig. 10-2には、このようにして求めた照射誘起拡散定数(D^*)と正常な体拡散定数(D)とを比較して示した。筆者ら以外のデータとの間には多少のばらつきも認められるが、注目すべき点は活性化エネルギーを示す傾斜が著しく異な

[†] 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン密度で一原子層剝離するのに計算上23s要する。

Fig. 10-2. The effect of sputtering temperature on the ion-enhanced diffusion of copper alloy having average grain diameter 1-3 mm and the apparent activation energy. The results of Okutani⁶⁾ were obtained by AES and those of Swartzfager⁷⁾ were obtained by ISS. The normal lattice diffusion coefficients were obtained by radiographic result of Monnma²⁾.

つてのことである。門間²⁾ らによれば、正常な体拡散の活性化エネルギーは 60 kcal/mol であるのに対し、照射誘起拡散では僅か 5~6 kcal/mol となつている。この値は拡散機構が損傷層内では全く異なつてゐることを示し、透過電顕による格子像を利用した損傷層の金属組織の観察が有効であることがわかる。

10.3 レーザ共鳴散乱とスパッタリング

イオン衝撃によって固体表面から放出された粒子の中にはかなりの量の中性原子が含まれていて、これらを高感度で分析する新しい手法が実用化されつつある。手法の原理はいわゆる蛍光分析であつて、かなり古くから鉄鋼材料の分析には用いられているものであるが、最近になつて波長可変レーザが利用できるようになり、各方面でレーザ共鳴散乱法が利用されるようになってきた³⁾。

レーザ共鳴散乱法で検出可能な原子の個数は、およそ $10^6 \sim 10^8$ atoms/cm³ と言われているが、チャンピオンデータとしては数個の Na 原子を検出したとの報告もある。

レーザ共鳴散乱法を実用化していく上で一番の問題点は、中性原子をいかに多く励起し、かつ効率良く蛍光を

Fig. 10-3. Effect of oxygen adsorption on the sputtering yield of iron measured by means of laser fluorescence method by Behrisch et al.

検出する光学系を開発するにかかっている。励起に必要な光は紫外領域で、YAG レーザの高調波やエキシマレーザの利用が考えられるが、共鳴吸収波長と一致した場合以外には使えないので、一般には色素レーザと非線形結晶を用いて必要な波長を得ている。筆者はフラッシュランプ励起の色素レーザを用いた装置の開発を試みている。

レーザ共鳴散乱法の高感度性を示す例として、Max-Planck 研究所の BEHRISCH⁴⁾ らによつて報告された鉄のスパッタリング収率に及ぼす単原子層程度の吸着酸素ガスの効果を Fig. 10-3 に紹介する。エメリ紙によつて研磨を行つた鉄多結晶試料を 6 keV の He⁺ と 2 keV の H⁺、D⁺ で衝撃した場合に、それぞれのイオンを 2×10^{17} , 1×10^{18} , 2×10^{17} 個/cm² 打ち込むと急激に鉄のスパッタリング収率が大きくなる。同様の現象は一度清浄化処理を行つた試料に再度酸素ガスを吸着させた場合でも認められる。入射イオンの総数は、ほぼ酸素吸着層を一原子層剝離する量に対応している。単原子量の酸素の存在によつてスパッタリング収率が著しく低くなることは、核融合炉内で起こる損傷の度合を弱めている可能性があり、今後の検討が必要である。

低速イオンによるスパッタリングの実験を共鳴散乱法を用いて行う問題点は、先に述べた残留ガスの影響があるため、イオン銃を差動排気する必要があることや、絶対量を光学的に決めることが難しいために、相対変化に限られることである。定量解析を行うためには、現在のところマイクロバランスの併用が最も簡単な手法であるが、既知濃度の希薄液体試料の利用も有効であろう。

10.4 おわりに

単位金属のスパッタリングに関しては、測定データの充実も徐々にはかられる一方、スパッタリング収率や放出物質の角度分布などのシミュレーションもかなり良く実験と合うようになり、固体とイオンの相互作用の解明が進んでいる⁹⁾。しかし、化合物や合金、あるいは高温下でのこれらのスパッタリングに関してほとんど解明されてないのが現状であつて、耐イオン衝撃材料の開発を進めてゆく上で研究が大いに必要とされる。

文 献

- 1) 清水 肇, 古山直行, 石田 洋一: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 768
H. SHIMIZU, M. ONO, N. KOYAMA, and Y. ISHIDA: J. Appl. Phys., 53 (1982), p. 3044
- 清水 肇: 真空, 25 (1982), p. 111
- 2) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌 28 (1964), p. 192
- 3) 前田三男, 村岡克紀, 浜本 誠, 赤崎正則, 宮副泰: レーザ研究, 9 (1981), p. 237
- 4) R. BEHRISCH, J. ROTH, J. BOHDANSKY, A. P. MARTIENELLI, B. SCHWEER, D. RUSBÜLDT, and E. HINTZ: J. Nucl. Mat., 93 & 94 (1980), p. 645
- 5) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅樹, 伊藤憲昭: 応用物理, 50 (1981), p. 420
山村泰道, 志水隆一, 清水 肇, 伊藤憲昭: 真空 26 (1983), p. 69
- 6) T. OKUTANI, M. SHIKATA, and R. SHIMIZU: Surface Sci., 99 (1980), L 410
- 7) D. G. SWARTZFAGER, S. B. ZIEMECKI, and M. J. KELLEY: J. Vacuum Sci. Technol., 19 (1981), p. 185