

論 文

角度分解測定光電子分光法による鉄鋼材料
極表面層の分析山 下 孝 子*・角 山 浩 三*²Surface Analysis of Steel Products by Angular Distribution Measurement
in the XPS

Takako YAMASHITA and Kōzō TSUNOYAMA

Synopsis :

The angular distribution measurement of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) proposed by FADLEY *et al.* is one of the techniques which enable in-depth analysis without ion sputter etching. This technique has been applied mainly to well-defined samples such as vacuum deposits.

This paper describes the application of this technique to the surface analysis of steels : oxide films formed on a low carbon steel and chromate layer on Cr plated steel.

When the oxide films are analyzed by using conventional Ar^+ ion etching, both of the intensity ratios of $\text{Fe}2p_{3/2}$ to $\text{O}1s$ and the binding energies of $\text{Fe}2p_{3/2}$ obtained for various kinds of iron oxide converge to certain values with the increment of ion dose, which makes it impossible to identify the structure of oxide films. Meanwhile the angular distribution measurement can identify the layered structure of oxide films by adopting a precise elimination of surface contaminants and correction of binding energy of XPS peaks.

In the application of the angular distribution measurement to chromate layers on Cr plated steel, marked effects of the thickness of oxidized layer and the roughness of steel surface are found. It is shown that the effect of thickness is independent of take-off angle, and that the effect of roughness can be eliminated by using an empirical equation.

Key words : surface analysis ; X-ray photoelectron spectroscopy ; depth analysis ; Cr plated steel ; low carbon steel ; iron oxide.

1. 緒 言

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は固体表面層の状態解析手法として現在広く用いられているが、XPS で検出される表面深さは、光電子が固体原子から放出された後に非弾性散乱を受けるまでの距離、すなわち平均自由行程 λ で決まる。 λ は電子の運動エネルギーと材料物質に依存する値であり、鉄鋼材料で通常測定対象となる元素に限れば、入射X線として $\text{AlK}\alpha$ 線を用いた場合、光電子の運動エネルギーは $600 \sim 1400 \text{ eV}$ となり、 λ は $20 \sim 50 \text{ \AA}$ 程度となる。すなわち XPS で鉄鋼表面を測定した場合、その信号は表面 $20 \sim 50 \text{ \AA}$ 層の平均的な情報を得ていることになる。

一方、鉄鋼材料の高付加価値化に伴い、めつき、塗装など、各種の表面処理技術が開発されてきており、めつ

き表面やめつき原板の化学的状態を詳細に調べることが要求されつつある^{1)~7)}。このため表面数 $\text{\AA}$ の層の情報を高感度で得ることが必要となつてきているが、従来の表面 $\sim 50 \text{ \AA}$ からの平均情報が得られる XPS 測定法では、最表面層からの XPS 信号を十分に得ることができない。またこのような要求を満たすために、 Ar^+ イオンスパッタリングを用いて深さ方向分析を行うことも多いが、この場合にはイオン照射時に選択スパッタリングなどにより表面層が変質するという問題がある。

以上のような背景から、非破壊で深さ方向の分布を反映する情報を得る手法が重要となり、多くの研究者によつて検討が加えられてきた。最も有力な方法は、入射X線のエネルギーを変えて λ が要求される測定厚さとほぼ等しくなるように光電子運動エネルギーを小さくするという手法であるが、装置が複雑で高価になる。そこで深さ方向の分解能は劣るが、より簡便な方法として角度分

昭和 59 年 4 月・60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

解測定法が、FADLEY らによつて提案された⁸⁾。

この方法は試料を所定の角度に傾けながら光電子強度を測定するもので、試料表面の法線に対して光電子検出器のなす角度を大きくすることによつて試料最表面の情報を得ることができるし、更に、この角度を 90 度から数度まで変化させることによつて最表面から λ までの深さ方向の分布に関する情報を得ることが可能になる。

この角度分解測定法は従来主として良く整えられた蒸着試料等に対して実験室的に適用されてきたが、今回実用材料である鉄鋼の表面分析に適用することを試みた。試料として鋼板上に生成された酸化膜およびクロメート処理鋼板のクロメート皮膜を取り上げ、前者の分析では、 Ar^+ イオン照射を用いる従来の方法では測定することが困難であつたスケールの層構造を角度分解測定法で推定することを目的とした。また、後者の分析では角度分解測定時に必ず問題となる試料表面の粗度の影響を補正する方法を検討した。

2. 角度分解光電子測定法

Fig. 1 に角度分解光電子測定法の原理を示す。今、X 線は表面に対して角度 ϕ で入射し、角度 θ で放出された光電子を検出したとする。今回使用した装置 V. G. Scientific 社製 ESCALAB-5 では、X 線入射方向と電子線放出方向との間の角度 α は固定 (55°) であるが、光電子放出角 θ は試料を図面に垂直な軸のまわりを回転させることにより変化できるようになっている。従つて Fig. 1 に示すように、光電子の脱出深さは試料表面から $\lambda \sin \theta$ となり、試料表面上の点 A をとおり図面に垂直な軸の回りに矢印の方向へ回転させることにより任意の測定深さを得ることができる。この場合、 ϕ の変化による光電子励起の最表面域での変化は無視できるとする。

なお、角度分解測定法の適用範囲として表面層の厚みを t とすると $t < \lambda \sin \theta$ であることが必要であるが、物質の結合状態または密度等により光電子のエネルギー損失過程が変化するため、正確な λ の値をあらかじめ規定

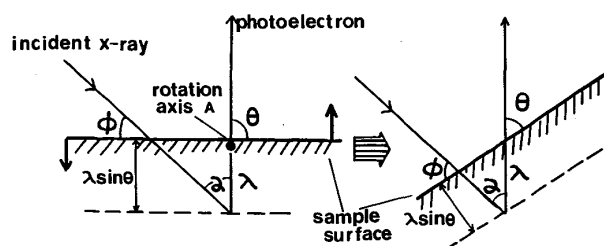


Fig. 1. Method of XPS angular distribution measurement.

しておくことが困難である。従つて、この研究では便宜上表面層およびバルク両方の信号 Nb , Nb' が同時に測定できるとともに、バルクと異なる層が表面上にある場合はその時得られるバルク信号 Nb が、表面層が存在しない時に得られるバルク信号 Nb' に対し、

$$\text{Nb} / \text{Nb}' \geq e^{-1}$$

となることをもつて角度分解測定法の適用範囲とした。

3. 実験方法

本報告では低炭素鋼板上に生成された酸化膜とクロムめつき鋼板のクロメート層の 2 種類を試料として取りあげた。

前者の分析では、鉄酸化物の状態分析を目的とし、まずスパッタリングの影響を明らかにするために市販の粉末状標準試薬、 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 3 種類を使用した。いずれも和光純薬の特級試薬である。次に実際のスケールを得るために、真空溶解した低炭素冷延鋼板を $900^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ 大気雰囲気中で焼鈍し、空冷した。

得られた酸化膜の構造を模式的に Fig. 2 に示す。これらの構造を X 線回折等で確認した後試料の横から衝撃を与え、各層間で剝離しやすいことを利用して図示した箇所へき開し、それぞれの酸化状態の試料とした。

なお、大気中でへき開したためこのようにして得られた試料には吸着層が存在するが、この吸着層は CO_2 , H_2O あるいは炭化水素等の活性分子と思われ、通常行われているように⁹⁾ 試料を超高真空中で $150 \sim 200^\circ\text{C}$ でベークすることにより除去できると考えられる。そこで一度測定後装置内に放置してベークアウトし、再び測定を行い両データの比較を行った。ベーク条件は $180^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ であり、ベーク中の真空度は $2.0 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ であつた。なお、測定にあつては角度分解測定法の利点を明確にするために、 $\theta = 10^\circ$ と 90° で比較した。また薄い Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の 2 層構造を持つ酸化膜を得るために、低炭素鋼を大気中で $400^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ 焼鈍したものを別に用意した。

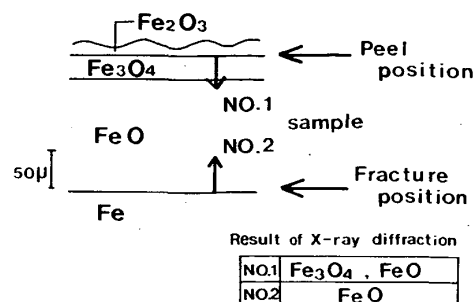


Fig. 2. Schematic representation of a scale formed on a low carbon steel.

ところで XPS で精密な状態分析を行うには、特定の元素を基準にした結合エネルギーの較正が必要であり、一般には吸着 C の C 1s ピーク位置を 284.6 eV として補正を行うことが多い¹⁰⁾。しかし、今回のように微小な化学シフトを評価する場合には精度が不十分であり、Au 等を基準にすることが望ましい。ただ今回の試料では Au を標準として用いることが困難なため、別のエネルギー較正法が必要である。そこで、これまでの鉄酸化粉末を用いた研究結果¹¹⁾¹²⁾(Au 粉末と混合し、そのピークを用いてエネルギーを較正している)をまとめたところ、Fig. 3 に示すように O 1s のピーク位置が鉄の酸化状態によりほとんど変化しないことが判明した。そこで、ここではこの O 1s ピーク (530.0 eV) を新たな基準として Fe2p3/2 ピークのエネルギー較正を行った。

次に後者のクロムめつき鋼板 (Tin Free Steel: 以下、T. F. S. と略す) の分析では、いずれも同等の塗料密着性を持つ 4 種類の T. F. S. (Cr 付着量 20 mg/m² 程度、逆電解法実験材) を用いた。ただ種々の条件で製作したため、酸化クロム層の厚みや鋼板の粗度が一定ではなかった。そこでこれらの影響を検討するために純鉄をバフ研磨または #1500 エメリー研磨した上に Cu を極く薄く蒸着した試料を別途作製した。Cu 蒸着は島津製電子ビーム蒸着装置 (E-450P-EB) で行い、付属の膜厚計により、蒸着面積当たりの蒸着量を厚みが 2~3 Å 相当となるようにした。2次元的に均一に Cu が蒸着されていることを AES 分析により確認したが、オージェ電子

の平均自由行程を考えると、一応均一であることを仮定して、以下の実験及び考察を進めた。

なお光電子の信号強度は、積算後得られたデータを平滑化し、各ピーク近傍で直線近似のバックグラウンド引き取り後ピークの最大強度を counts/s として求めた。また状態が 2 種類以上存在しスペクトルが重なっている場合は、ピーク分離後の各ピークの最大強度を信号強度とした。X 線源は AlK α 線 (10 kV, 10 mA)、測定中の真空度は 9.0×10^{-11} Torr である。

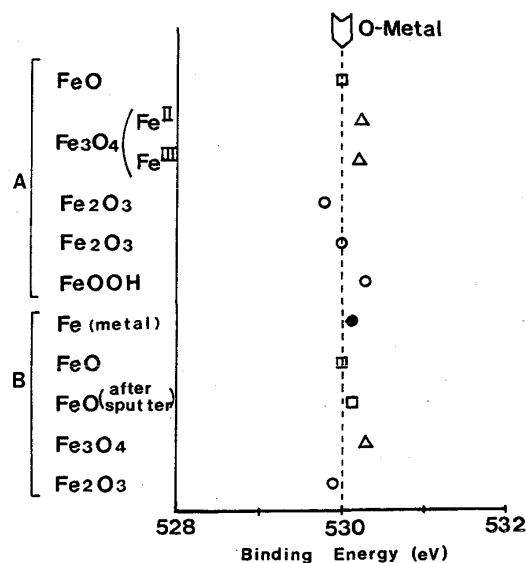
4. 鋼板上のスケールの状態分析

鉄酸化物の状態分析に関してはこれまでに多くの報告があるが^{11)~15)}、それらは通常標準試料として単結晶や粉末試料を使用している。しかし実際に鋼板上にできたスケールは、これらの試料と異なり導電性を有しており、電子構造に相違があると予想されたことから、その状態分析を行うことを考えた。

ところで一般に、XPS 等の表面分析装置では試料表面の清浄度が試料調整の上で重要であり、大気中からの吸着等の汚染を取り除く必要がある。そのため一般には Ar⁺ イオン照射による汚染層の除去が行われるが、前述のように選択スパッタリングあるいは酸化物の還元等の問題が生じると予想される。ここでは角度分解測定に先立って、まずこの Ar⁺ イオン照射の影響を調査した。

4.1 鉄酸化物の分析に及ぼす Ar⁺ イオン照射時の影響

試料として市販の粉末状標準試薬を用い、Ar⁺ イオ



A; N. S. MCINTYRE and D. G. ZETARUK: Anal. Chem., 49 (1977), p. 1521

B; P. MILLS and J. L. SULLIVAN: J. Phys. D; Appl. Phys. 16 (1983), p. 723

Fig. 3. O 1s peak positions after two references for various iron oxides.

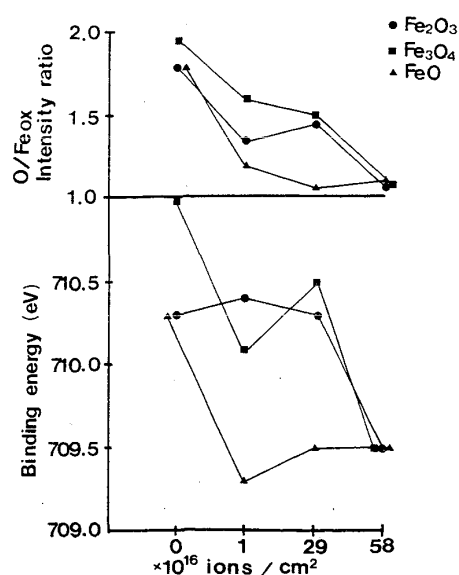


Fig. 4. Variation of Fe2p3/2 oxide peak position and O 1s/Fe2p3/2 oxide intensity ratio with Ar⁺ ion bombardment.

Table 1. Angular dependence of Fe2p3/2 oxide peak position obtained for Fe₃O₄ layer (No. 1) and FeO layer (No. 2).

Bake out	Before bake out		After bake out	
Take off angle	90°	10°	90°	10°
No. 2 FeO	710.6	710.7	709.5	709.5
No. 1 Fe ₃ O ₄	710.3	710.5	710.3	710.3

ンスパッタリングによる Fe2p3/2 ピークのピーク位置の変化を測定した。Fig. 4 に示すように Fe2p3/2 ピークのピーク位置は Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO の 3 種類とも 58×10^{16} ions/cm² 照射とともに同一ピーク位置をとるようになる。また O 1s とこの酸化状態の Fe2p3/2 ピークの強度比も同一になる。

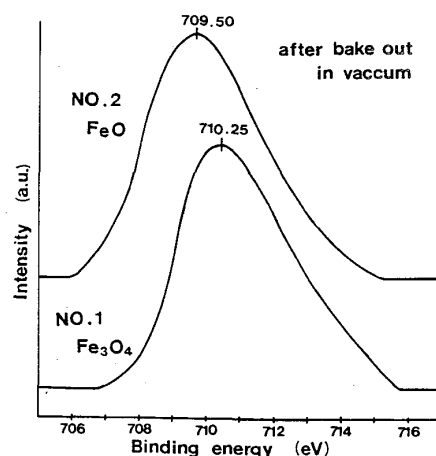
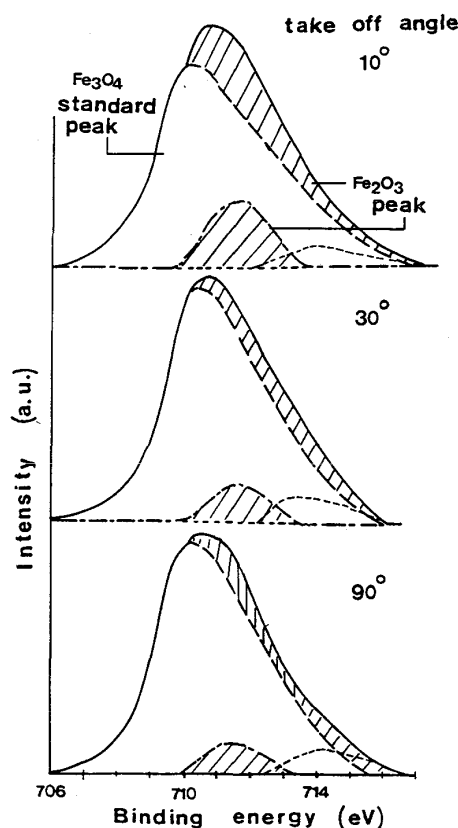
これは選択スパッタの影響で O が優先的に放出され還元された状態になるためか、あるいは Ar⁺ イオンの注入によつて Fe と O との結合が切り離されたためと考えられるが、いずれにしても鉄酸化物を試料とする場合はイオン照射はできる限り避けなければならないことを示している。このような背景から、酸化膜の分析には角度分解測定法を用いることにした。

4.2 角度分解測定法によるスケールの分析

低炭素鋼板上に生成した酸化膜を FeO, Fe₃O₄ 面でへき開した試料を装置内に装入後、ベーク前後に分析した結果をまとめて Table 1 に示す。ベーク前に FeO, Fe₃O₄ から得られた Fe2p3/2 ピークは、 $\theta = 10^\circ$ の時に高い結合エネルギーを示している。一方ベーク後は両試料とも θ によらない一定の値をとるようになり、それらはいずれもベーク前より低いエネルギー値となつている。このことは、ベーク前では吸着層の存在により鉄の電子状態が変化し、特に表面層の影響を受けやすい $\theta = 10^\circ$ で顕著であつたものが、超高真空中のベークによつて吸着層が除去されたため、下地本来の酸化層の信号が直接得られるようになったと考えることによつて理解できる。なお、ベーク後に得られる Fe2p3/2 ピークは Fig. 5 のようになっており、単結晶等から得たこれまでの測定値^{11)~15)} と非常に良い一致を示している。

そこでここではベーク後に得られたピークが FeO, Fe₃O₄ 面のピークに相当すると考え、これらを標準ピークとして二層構造を持つスケールの形態分析に適用してみた。

試料は低炭素鋼板を 400°C×42 h 大気雰囲気中で焼鈍して形成した酸化膜であり、真空中でベークして得られた Fe2p3/2 ピークを Fig. 6 に示す。この酸化膜は Fe₂O₃/Fe₃O₄ の二層構造からなつていると考え、このピークから先ほど得た標準ピークを通常のピーク分離法


 Fig. 5. Fe2p3/2 spectrums obtained for FeO and Fe₃O₄ layers after baking in high vacuum ($\theta = 90^\circ$).

 Fig. 6. Fe2p3/2 oxide spectrums obtained for Fe₂O₃/Fe₃O₄ layer formed on a low carbon steel by annealing 400°C×42 h in air.

により引き去つたところ 711.55 eV に極大を持つもう一つのピークが得られた。このピーク位置は Fe₂O₃ 単結晶から求めた値と一致する。そこで Fe₂O₃ からの Fe2p3/2 ピークはガウス分布をとると仮定しさらにピーク分離を行つたところ、Fig. 6 に示す斜線部が得られた。高エネルギー側に残るブロードな分布は、パッ

クグラウンドを直線で近似したり、 Fe_2O_3 からのピークをガウス分布で近似したりしたために生じた誤差と考えられる。この図には $\theta=10^\circ, 30^\circ, 90^\circ$ で測定した結果が含まれているが、 θ が小さくなりより表面層の信号を多く含むようになるほど、 Fe_2O_3 に帰属したピークは大きくなり、 Fe_3O_4 のそれは小さくなっており、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の二層構造がより明確に見られるようになっていく。このことは、適当な試料を用いて標準ピークをあらかじめ求めておくことができれば、それらの層構造を角度分解測定法で推定できることを示している。

5. クロムめつき鋼板クロム酸化膜中の Cr の状態分析

次に、T. F. S. の表層における Cr の状態分析に角度分解測定法を適用した例を示す。一般に T. F. S. の表面層は金属クロムと酸化クロムの二層構造になっているが、その塗料密着性には表面から 10 数 Å の極表面域での Cr の状態が最も関連していると言われており^{16)~21)}、非破壊でより薄い層の状態分析が可能な測定法が有効な評価手段となる。

5.1 角度分解測定法によるクロメート処理皮膜の分析

製法は異なるが同様の塗装密着性を持つ 4 種類の T. F. S. についての $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ ピークを求め、通常の方法により酸化状態のクロムと金属状態のクロムにピーク分離し、その強度比 $\text{Cr ox}/\text{Cr met}$ をいろいろな角度 θ で測

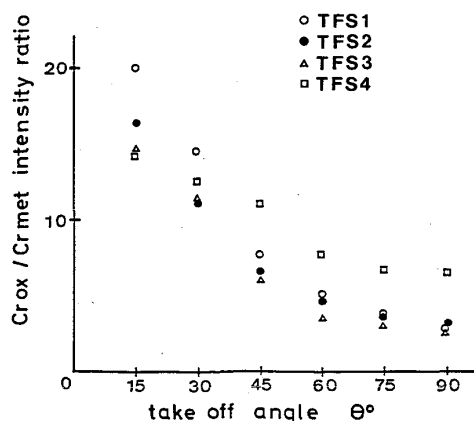


Fig. 7. Angular distributions of $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ (oxide) / $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ (metal) intensity ratio for oxide film of tin free steel.

定した (Fig. 7). いずれの試料も θ に対し同様な依存性を示すが、その変動幅は試料によって大きく異なっている。この相違は鋼板に凹凸があること、金属クロムが必ずしも均一に電着されていないこと等、試料表面の粗度が一定でないことや、酸化クロム層の厚みの違いによって生じたものと考えられる。FADLEY ら⁸⁾ は数値計算によりこれらの影響を補正することを検討しているが、ここでは実用的な観点から経験則を見出すことを試みた。

用いた試料は純 Fe をバフ研磨または #1500 エメリー研磨した上に Cu を極く薄く蒸着したもので、蒸着厚みの違う試料についても $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}/\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 強度比の角度分布を求めた。

5.2 角度分解測定法における上層の厚みの影響

粗度の影響の検討に先立って蒸着厚みの影響について検討した。試料表面の粗度の影響を除くために同一の試料に再蒸着することとし再蒸着前後における Cu/Fe 強度比およびそれらの間の比を求めた (Table 2)。試料を XPS 装置に再装入したためばらつきは大きいですが、両者の比は θ によらず一定の値となつている。このことは表層域が光電子の脱出深さ以下の厚みで、かつ今回測定した $\theta=10^\circ\sim90^\circ$ の範囲では、厚みによって角度依存性は変化しないことを示している。

5.3 角度分解測定法における粗度の影響

次に純鉄を #1500 エメリーで一方向性研磨した上に

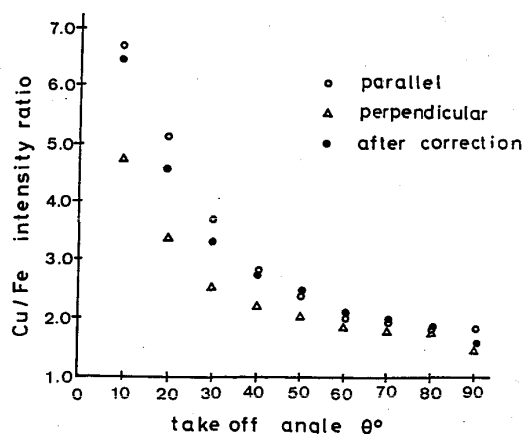
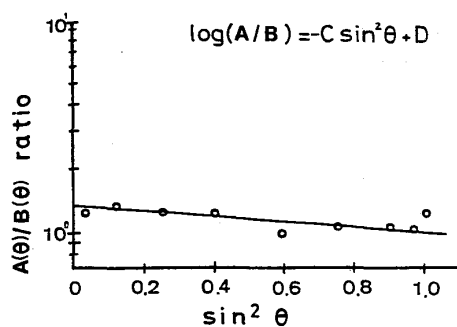


Fig. 8. Angular distributions of $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}/\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ intensity ratio for a copper deposite on steel.

Table 2. Variation of $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}/\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ intensity ratio with take off angle and thickness of deposited Cu layer.

Take off angle θ	10	20	30	40	50	60	70	80	90
A; Cu/Fe thin film	6.24	4.84	3.48	2.82	2.53	1.87	2.11	1.67	1.93
B; Cu/Fe thick film	8.24	5.30	4.34	3.36	2.52	2.37	3.34	2.42	2.26
B/A ratio	1.32	1.10	1.25	1.19	1.00	1.27	1.58	1.45	1.17



$A(\theta)$ and $B(\theta)$ represent $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Fe}2p_{3/2}$ intensity ratios obtained for θ variation parallel to and perpendicular to the polished grooves, respectively.

Fig. 9. Relationship between $A(\theta)/B(\theta)$ ratio in Fig. 8 and $\sin^2 \theta$.

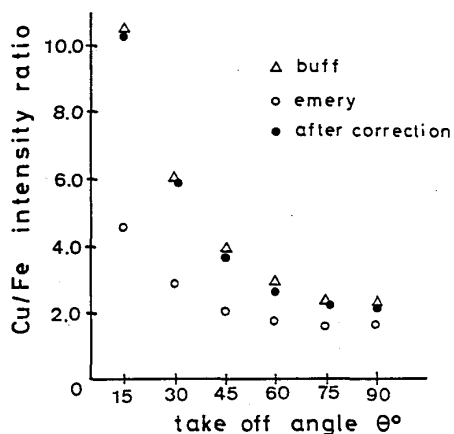


Fig. 10. Angular distributions of $\text{Cu}3/2/\text{Fe}3/2$ intensity ratio for a copper deposit on steel.

Cu を蒸着した試料について、光電子の検出角度を変えて測定し、厚み一定の条件の下で粗度の影響を検討した。Fig. 8 に研磨方向と光電子検出方向が平行である場合および垂直である場合の Cu/Fe 強度比の角度分布を示す。ここで、研磨方向に対して平行に入射したものの角度分布を $A(\theta)$ 、垂直に入射したものの角度分布を $B(\theta)$ とすると、その比は $\sin^2 \theta$ に対して Fig. 9 に示すような相関を持っていることを見出した。すなわち、ほぼ

$$\log(A(\theta)/B(\theta)) = -C \sin^2 \theta + D \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表せる。ここで C, D は定数で図の直線の勾配と $\theta = 90^\circ$ での値から算出できる。 $\theta = 90^\circ$ の場合、粗度の影響はほとんど受けないと考えられ、また実際 Fig. 9 に見られるように $A(90^\circ) \sim B(90^\circ)$ となっている。したがって(1)式は

$$\log(A(\theta)/B(\theta)) = C \cdot \cos^2 \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

とまとめることができる。確認のために(2)式を用いて $B(\theta)$ を変換すると Fig. 8 の●印のように $A(\theta) \sim B(\theta)$ となった。

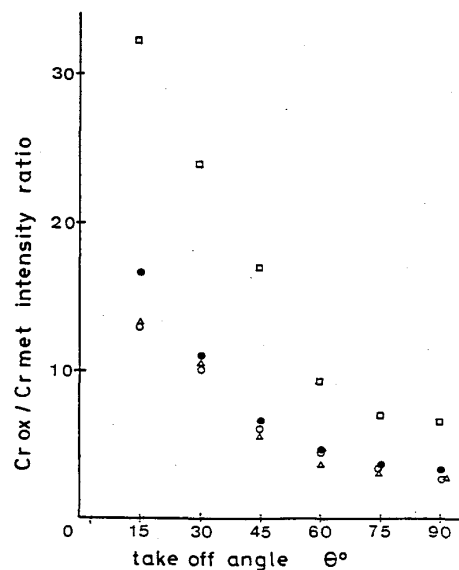


Fig. 11. Correction of surface roughness in angular distributions $\text{Cr ox}/\text{Cr met}$ ratio for tin free steel.

最後に実試料を想定し厚みも粗度も違う試料として、純鉄をバフ研磨したものと #1500 エメリーで方向性研磨した上に Cu を蒸着した試料の Cu/Fe 強度比の角度分布を測定した。この時のエメリー研磨した試料の光電子検出方向は研磨方向に対して任意に選択した。結果を Fig. 10 に示す。

図中の●印は、まず Cu 層の厚みの粗度を $\theta = 90^\circ$ の値で補正し、次に(2)式により粗度の影響を補正したもので、エメリー研磨した純鉄上の Cu から得られた角度分布(○印)はバフ研磨した同様の試料から得られた角度分布(△印)とよく一致するようになった。

このように、試料表面の粗度が異なる場合でもその影響は、(2)式で補正でき、異なる粗度の試料間でも相対的なデータの比較ができることが明らかになった。

5.4 粗度の影響補正のクロメート処理鋼板分析への適用

以上の補正法を 5.1 に述べた T. F. S. の表面酸化膜の分析に適用した結果を Fig. 11 に示す。補正前では複雑であり、中にはあまり大きな角度依存性を持たないものもあつたが、図中最も粗度が小さいと思われる●印を基準として各分布を補正すると、表面層ではほぼ同様の $\text{Cr ox}/\text{Cr met}$ 比となつた。なお、一試料(□印)のみ大きな値となつているが、 $\theta = 90^\circ$ での値の相違が膜厚の違いによるとみなすと、他とほぼ同様の角度分布となつた。このような表面構造の類似が、同様の塗料密着性を与えていたものと思われる。

6. 考 察

FADLEY ら²²⁾²³⁾によると、深さ x までに発生し測定される光電子の個数 $N(\theta)$ は

$$N(\theta) = N_0(1 - \exp(-x/\lambda \sin \theta)) \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで N_0 は単位表面積あたりに発生する光電子の数、 λ は光電子の平均自由行程である。また、厚みが t の層が半無限厚のバルク上に載っている二層構造の試料から放出される光電子の信号強度は、上層からの信号強度を N_t 、下層からの信号強度を N_b 、また上層のパラメーターをそれぞれ N'_0, λ' とすると、

$$N_t = N'_0(1 - \exp(-t/\lambda' \sin \theta)) \dots\dots\dots (4)$$

$$N_b = N_0 \exp(-t/\lambda \sin \theta) \dots\dots\dots (5)$$

となる。これらの式より、

$$N_t/N_b = N'_0/N_0 \cdot (1 - \exp(-t/\lambda' \sin \theta)) / \exp(-t/\lambda \sin \theta) \dots\dots\dots (6)$$

となる。ここで 2. で述べたように $t/\lambda \sin \theta < 1$ 等の条件が満たされている場合には、

$$N_t/N_b = N'_0/N_0 \cdot (t/\lambda' \sin \theta) \dots\dots\dots (7)$$

と近似できる。そこで、厚みが t_1, t_2 の試料を考えそれらの(7)式の比を取ると、

$$N_{t1}/N_{t2} \propto t_1/t_2 \dots\dots\dots (8)$$

となり θ に依存していないことがわかる。これが Table 2 の二つの Cu/Fe の比が角度分布を持たない理由と考えられる。

一方(7)式に示す粗度の影響は正確には FADLEY らのようにいろいろな表面粗度について数値計算により評価しなければならないが、理想化された条件の下では次のように解析的に取り扱うことができる。

今、Fig. 12 に示すように傾斜した試料表面に垂直に y 軸、表面に平行に x 軸をとり、下層のバルクより放出された光電子が点 (x_0, y_0) で厚さ t の上層に入り、点 (x_1, y_1) で真空中に脱出したとすると、今回のように $y_1 - y_0 < \lambda' \sin \theta, y_1 - y_0 < \lambda \sin \theta$ の成立する時

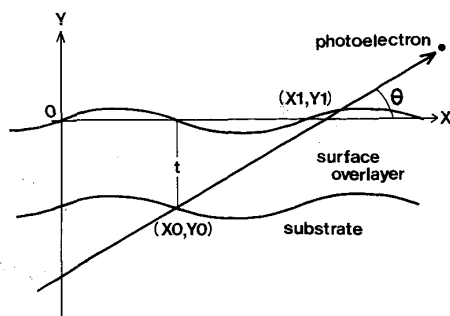


Fig. 12. Schematic representation of simple periodic surface with photoelectron emission.

$$N_t/N_b = N'_0/N_0 \cdot (y_1 - y_0)/\lambda' \sin \theta \dots\dots\dots (9)$$

となる。そこで、上層は正弦関数状の粗度を持つておりその最表面、バルクとの境界はそれぞれ

$$y_1 = a \sin(2\pi x_1/L), y_0 = a \sin(2\pi x_0/L) - t$$

で与えることができるとすると、点 $(x_0, y_0), (x_1, y_1)$ がこれらと $y = x \tan \theta + \text{const}$ の交点で与えられることから、波長 L が十分大きく $(x_1 - x_0)/L < 1/2\pi$ のとき

$$y_1 - y_0 \approx \frac{t}{1 - \frac{2\pi a}{L} \cdot \frac{1}{\tan \theta} \cdot \cos 2\pi \frac{x_1}{L}} \dots\dots\dots (10)$$

となる。そこで粗度パターン振幅 a は、その波長 L より十分小さく $a/L < 1/2\pi$ であり、光電子放出角 θ は大きく ($\theta = 60^\circ \sim 90^\circ$)、一度試料外に放出された光電子は再び上層部を通過しないとすると

$$y_1 - y_0 \approx t \left\{ 1 + \frac{2\pi a}{L} \cdot \frac{1}{\tan \theta} \cos 2\pi \frac{x_1}{L} + \left(\frac{2\pi a}{L} \cdot \frac{1}{\tan \theta} \right)^2 \cos^2 2\pi \frac{x_1}{L} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

となる。光電子の放出源が $\sim 8 \text{ mm}\phi$ と大きいことを考慮して、これを x_1 について 0 から波長 L の整数倍 (nL) にわたって平均すると、 θ が十分大きい時 $1/\tan^2 \theta \sim \cos^2 \theta$ となることから

$$y_1 - y_0 \approx t \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi a}{L} \right)^2 \cos^2 \theta \right] \dots\dots\dots (12)$$

となる。したがって振幅 a 、波長 L の異なる 2 種の試料から得られる上、下両層からの信号強度 N_t/N_b の比は $x < 1$ の時 $\log(1+x) \sim x$ となることから

$$\log \left(\frac{(N_t/N_b)_1}{(N_t/N_b)_2} \right) \approx 1 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{2\pi a_1}{L_1} \right)^2 - \left(\frac{2\pi a_2}{L_2} \right)^2 \right] \cos^2 \theta \dots\dots\dots (13)$$

となり、(2)式が成立することがわかる。つまり(2)式の C は二つの粗度の振幅と波長の比の差によつて与えられることになる。

もちろん以上の議論はすべての粗度のパターンにそのまま適用できるわけではない。 θ が小さい時も実験的に成り立っているので、(13)式はもつと普遍的な傾向を持っているであろう。先に引用した FADLEY の実験結果⁸⁾を Fig. 13 に示す。試料はアルミ板を一方向性研磨したものを大気中で表面酸化させたもので、研磨方向に対して X 線を平行に入射した場合と垂直に入射した場合の Al の酸化ピークと金属ピークの強度比の角度分布を測定したものである。図から測定値を読み取り、(2)式の補正法で平行に入射した場合の分布を基準にして垂直に入射した場合のものを補正すると Fig. 13 の○印のように良い精度で補正できる。

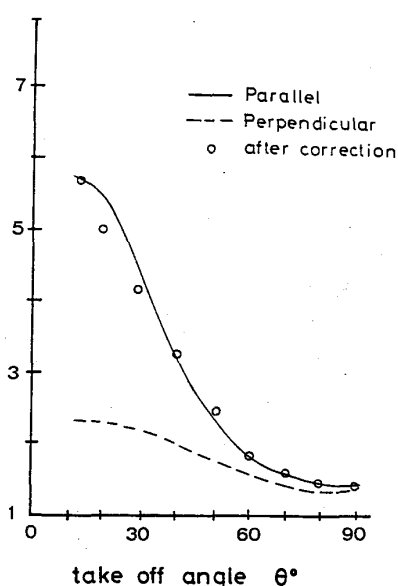


Fig. 13. Angular distributions of Al₂p oxide/Al₂p metal for a unidirectionally-polished aluminium specimen⁸⁾.

7. 結 言

角度分解測定法を鋼板の酸化膜、クロメート処理皮膜に適用し、次の知見を得た。

(1) 酸化膜の状態分析を行う際に Ar⁺ イオン照射による深さ方向分析を行うと、選択スパッタリング等により酸化膜の変質、還元が起こるが、角度分解測定法を用いることによつて非破壊にその層構造を観察することができる。

(2) クロメート処理皮膜等の実試料ではその厚みと粗度の影響が著しいが、厚みの影響は角度依存性を持たない。また粗度の影響は簡単な経験測により補正することができる。

本手法およびここで提案した補正法は、他のさまざま

な試料に対しても利用できる。

文 献

- 1) 島田昌治: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1530
- 2) 高橋政治, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, **64** (1978), A167
- 3) D. J. BLICKWEDE: Trans. Am. Soc. Met., **61** (1968), p. 653
- 4) 井上 泰, 前田重義, 小林 尚: 鉄と鋼, **64** (1978), A159
- 5) 吉岡 治, 西條謹二, 乾 恒夫: 鉄と鋼, **64** (1978), A163
- 6) 前田重義: 金属表面技術, **31** (1980), p. 352
- 7) 横井昌幸, 江口晴一郎, 宮城政和, 小西三郎: 金属表面技術, **31** (1980), p. 365
- 8) C. S. FADLEY: Faraday Discuss. Chem. Soc., **60** (1976), p. 18
- 9) C. RUSSO and R. KAPLOW: Surf. Sci., **69** (1977), p. 453
- 10) 羽根孝子, 大橋善治: 鉄と鋼, **69** (1983), S294
- 11) N. S. MCINTYRE and D. G. ZETARUK: Anal. Chem., **49** (1977), p. 1521
- 12) P. MILLS and J. L. SULLIVAN: J. Phys. D: Appl. Phys., **16** (1983), p. 723
- 13) C. R. BRUNDLE, T. J. CHUANG and K. WANDEL: Surf. Sci., **68** (1977), p. 459
- 14) R. L. KURTZ and V. E. HENRICH: Surf. Sci., **129** (1983), p. 345
- 15) K. ASAMI, K. HASHIMOTO and S. SHIMODAIRA: Corros. Sci., **16** (1976), p. 35
- 16) 乾 恒夫, 清水信義, 藤本輝則: 金属表面技術, **32** (1981), p. 562
- 17) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 小笠原正: 日本金属学会誌, **33** (1969), p. 1295
- 18) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義: 金属表面技術, **32** (1981), p. 80
- 19) 金野英隆, 川合真人, 永山政一: 金属表面技術協会, 第57回学術講演大会要旨集 (1978), p. 138
- 20) S. MAEDA, T. ASAI, H. OMATA and H. OKADA: Proc. Interfinish 80 (1980), p. 432
- 21) 吉田勝可, 塚原靖夫, 小山堅司: 金属表面技術, **30** (1979), p. 457
- 22) C. S. FADLEY: Proc. Solid Chem., **11** (1976), p. 265
- 23) C. S. FADLEY: J. Electron Spectr. and Related Phenomena, **5** (1974), p. 725