



入門講座

分析試験法編-14

総論「極表面を特性化する」

源内規夫
Norio Gennai

(株)コベルコ科研 受託研究事業部
分析・環境研究部 主席研究員

Surface Characterization of Iron and Steel

1 はじめに

これまで「元素を定量する」、「材料を評価する」が連載されてきましたが、これらに続くシリーズとして今月から「極表面を特性化する」を5回にわたって連載します。今回の総論に続き、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy、以下AESと略す)、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下XPSと略す)、二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry、以下SIMSと略す)、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunnel Microscope、以下STMと略す)が掲載されます。これらのうち、AES、XPS、SIMSは表面から数nm程度の深さの極表面の分析が可能な手法であり、STMはナノメートルオーダーで表面形状が測定できる手法です。すなわち、極表面の組成、化学結合状態、構造、欠陥などを明らかにすることで「極表面を特性化する」とした訳です。

鉄鋼材料は通常構造材として広く使われていますが、その表面ということになりますとまず思い浮かぶのは錆、すなわち腐食の問題です。また、機械部品などでは摩耗、潤滑といった現象が表面と関係しています。これ以外にも製造プロセスにおいて熱処理などによる表面への偏析や濃化の問題があります。これらの問題は極表面を特性化することなしに対策を講ずることは非常に困難で、ここに極表面を特性化する意味があるわけです。なお、表面ではないのですが結晶粒界や異種材料の界面についても、境界とその極近傍の状況が粒界の強度や界面の密着性を左右します。このような界面の問題にも表面特性化法が活用されており、それらも含めて考えてみたいと思います。

ここでは「極表面を特性化する」ための各手法の比較を行いながら、その特徴などを整理してみたいと思います。

2 表面特性化法の基礎

原理については次回以降で述べられると思いますので詳しくは述べませんが、基本的な事項について、まず簡単に説明しておきます。

極表面を特性化するためには、極表面から発生する信号のみが捉えられなければなりません。それにはこの信号を引き出す励起源が必要です。表1に励起源と利用される信号を、比較のため材料評価の各手法も含めて示しました。一般的にイオン線、電子線、X線を固体との相互作用という点で比較すると、この順番で小さくなります。すなわち透過力が大きくなります。勿論エネルギーも関係し大きくなるほど透過力は大きくなります。

AESとXPSでは信号に用いられるオージェ電子あるいは光電子のエネルギーは2000eV以下であり、信号として検出されるためには、発生した場所から一度も衝突を受けずに(エネルギーを失わずに)元素固有のエネルギーをもったまま表面から脱出できなければなりません。図1にオージェ電子のエネルギーと平均脱出深さの関係を示します。ほぼ2~3nmまでの深さから放出されていることが分かります。一方、SIMSでは入射イオンと固体との相互作用が強いので放出される二次イオンの深さは数nm程度となります。以上がAES、XPS、SIMSで表面から数nmの極表

表1 各手法の励起源と信号

手法	励起源	信号	検出深さ
電子線マイクロ分析(EPMA)	電子線(10~30keV)	特性X線	1~5 μ m
走査電子顕微鏡(SEM)	電子線(1~30keV)	二次電子	数nm
透過電子顕微鏡(TEM)	電子線(100~1000keV)	透過電子	薄膜厚さ
オージェ電子分光法(AES)	電子線(3~10keV)	オージェ電子	数nm
X線光電子分光法(XPS)	X線(MgK α , AlK α)	光電子	数nm
二次イオン質量分析法(SIMS)	イオン線(5~20keV)	二次イオン	数nm
ラマン後方散乱分析法(RBS)	イオン線(1~2MeV)	弾性散乱イオン	~1 μ m
走査トンネル顕微鏡(STM)	探針-試料間電圧	トンネル電流	表面1原子層
原子間力顕微鏡(AFM)	探針-試料間距離	原子間斥力	表面1原子層

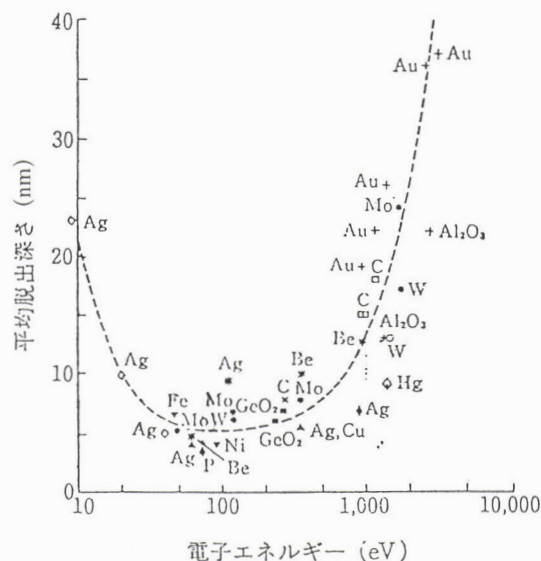


図1 固体内の電子の平均脱出深さ

面の情報が得られる理由です。

STMにおいては試料表面とプローブと呼ばれる鋭く尖った探針との間に電圧を印加し、流れるトンネル電流が一定になるようにプローブの高さを制御しながら試料面上を走査することにより、表面の凹凸像を得るのですが表面の性状が良ければ原子スケールの像が得られます。この場合には表面の原子の配列を示す像となります。

前項で鉄鋼材料の表面に関わる現象を列挙し、表面特性化の必要性を述べましたが、極表面だけが特性化できればよいというものでもありません。例えば、表面の酸化皮膜の構造を調べたいというとき、皮膜の厚さは通常数nmよりも厚い場合が多く、構造が深さと共にどのように変化しているかを知りたいということもありますし、そのような場合の方がむしろ多いともいえます。イオンスパッタリングはAESやXPSに付加されている機能で、このような場合や表面を清浄にするために使用されています。

AESやXPSでは3～5 keVのアルゴンイオンを試料測定面に照射し表面から原子をはじきとばすことにより(これをスパッタリングといいます)、深さ方向の分析を行います。スパッタリングを行いながら連続的に測定すると信号強度の時間的変化が得られ、この強度変化を濃度変化に、時間を深さに変換すれば元素あるいは化合物の深さ方向の分布が得られます。また、SIMSでは励起源のイオン線自身のスパッタリング作用によって深さ方向分析がなされますが、このような場合をDynamic-SIMSと呼び、このイオン線の電流量を小さくしてスパッタリングを極力減らし、表面最外層のみを分析する手法をStatic-SIMSとといいます。通常、SIMSといえば、前者を指しますが、表面特性化法の中でも表面層を分析する手法ではこのように深さ方向の分析が行えることが一つの重要な機能となっています。

3 表面特性化法の概要

ここではAES、XPS、SIMS、STM各手法について概説し、その特徴と限界について述べてみたいと思います。

3.1 オージェ電子分光法

AESは電子線の照射により放射されるオージェ電子を検出し、そのエネルギーから元素を同定するもので、原理的に水素、ヘリウムは分析はできませんが、それ以外のすべての元素の分析が可能です。検出下限はおおよそ0.1原子%であり、元素間の感度差は比較的小さい。ここでAESの特徴の一つである微小領域の分析について簡単に説明します。マイクロ分析の代表的手法である電子線マイクロアナライザー(EPMA)では励起源の電子線をいくら細く絞っても、信号となる特性X線の発生領域は電子線の試料内での拡散により μm オーダの大きさになり、その大きさが分析領域になります。しかし、AESでは信号となるオージェ電子の発生深さが数nmということで事情が異なります。オージェ電子は図2に示すように入射電子線で直接励起されるものに後方散乱電子で励起されるものが加わり、後者は分析領域を大きくする方向に働きますが、両者の強度比と放出される位置による強度分布を考慮しますと、詳細は省きますが分析面積は大きくても入射電子線径の数倍程度と見積もられます。AESの電子線径は電界放射型の電子銃を用いますと10nm ϕ まで小さくできますので、最小分析領域は数10nmになると考えられます。これはバルク試料では最も空間分解能の高い分析法といえます。

定量分析については相対感度係数を用いる方法¹⁾が実用上広く使われています。この方法は測定された各元素のオージェ強度を相対感度係数で補正して濃度に変換するもので、正確さについては若干問題がありますが20%程度の誤差で定量が行えます。状態分析についてはピーク形状の

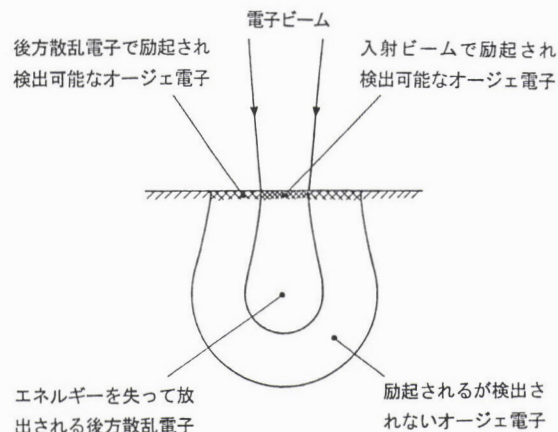


図2 オージェ電子発生の様式図

変化、ピーク位置のシフト、ピーク間での強度比の変化を利用して一部可能となることが報告されています^{2,3)}。深さ方向分析では時間を深さに変換するために必要となるスパッタリング速度のデータが十分にそろっておらず、データベースの構築が望まれます。なお、スパッタリング速度は材料により異なりますが、通常20~50nm/min程度であり、1~3 μ mが実用上掘れる限界かと思われます。絶縁物を分析する場合、電子線を照射するのでチャージアップは避けられず、非常に浅い角度で入射線を入れるなどの方法が用いられますが、限界があります。

AESの鉄鋼材料への応用例として結晶粒界への不純物の偏析によって生ずる粒界脆化の問題を紹介します。図3にその1例としてFe-Cr-Mo鋼熱時効材の粒界偏析調査の結果を示します。装置の超高真空中で衝撃破断された破面をSEMで観察し粒界破断の部分(point 1)でスペクトルを取ると、りん(P)のピークが認められますが、粒内破断している部分(point 2)では認められません。このPはスパッタリングによってすぐに消失し粒界面数原子層に偏析していることも確認されています。なお、大気中で破断させま

すと、瞬時に酸化皮膜が形成されますので、それからAES測定しても検出は困難で、超高真空中での破断が意味をもつわけです。

3.2 X線光電子分光法

XPSはX線照射により放射される光電子を検出し、そのエネルギーにより元素を同定しますが、それだけでなくこのエネルギーを精密に求めてエネルギーシフトから化学結合状態を推定しようとするものです。AESと同じく測定可能な元素は水素、ヘリウムを除く全元素であり、検出下限は1原子%程度です。この方法の最も大きな特徴は元素だけでなく化学結合状態の分析ができることです。定量分析に関してもAESと同様相対感度係数を用いる方法が一般的です。定量にはピークの面積が通常用いられますが、光電子の試料内での非弾性散乱によって形成されるバックグラウンドをどのように差し引くかが問題で、いくつかの方法が提案されています^{4,5)}。XPSの分析領域は通常1mm ϕ 前後ですが、微小部の分析に関して現状、数10 μ m程度が限界と思われます。感度向上には励起源(X線)の強度を上げるか、検出器の性能を上げる必要があります。放射光を用いる方法は感度および精度の向上や微小領域分析の面で有望と思われます。深さ方向分析については、分析領域が大きいいためスパッタリング速度はAESより1桁程度遅くなり、実用上掘れる限界は100~300nm程度と思われます。なお、気をつけなければならないことはイオンスパッタリングによって試料が変質することがあることで、その可能性について文献⁶⁾などで確認しておく必要があります。絶縁物を測定する場合、放出された光電子の量に対応して正の電荷が試料表面に蓄積されますが、X線源からいくらかの電子の供給があるため、表面は一定電位の定常状態になり、安定した測定ができます。問題はこの帯電量をいかに正確に見積もれるかにあり、表面に付着しているハイドロカーボンのC1sスペクトルを利用する方法がよく用いられますが、必ずしも良い結果が得られるとは限りません。何らかの内部標準になるもの(例えば酸化物の存在が確認できている場合のO1sスペクトル)があれば、それを利用することも考えられます。なお、XPSのスペクトル中にはオージェピークも検出され、これと光電子の運動エネルギーの差をオージェパラメータと称していますが、これを用いますと帯電量がキャンセルできますのでその影響を受けずに解析が行えます。オージェパラメータについては多くのデータ収録^{7,8)}がありますので利用が推奨されます。

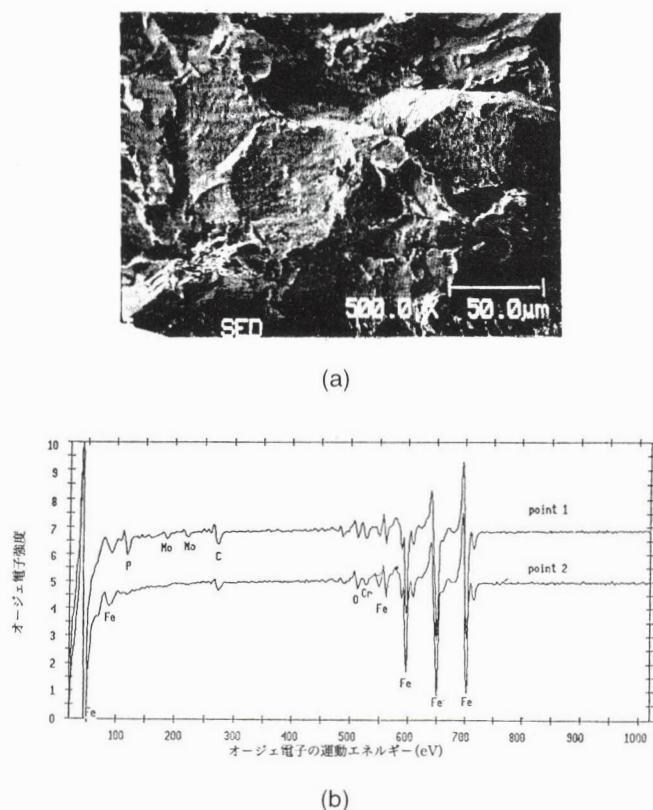
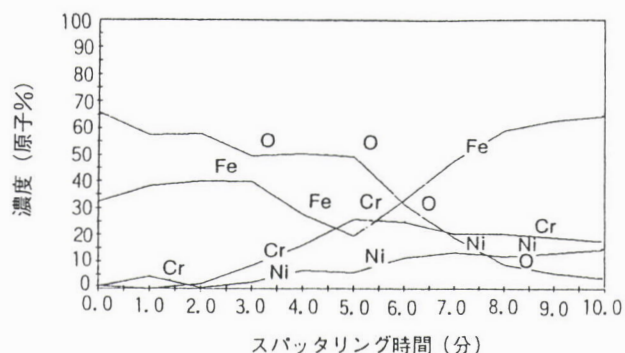


図3 AESによるFe-Cr-Mo鋼の粒界偏析調査*

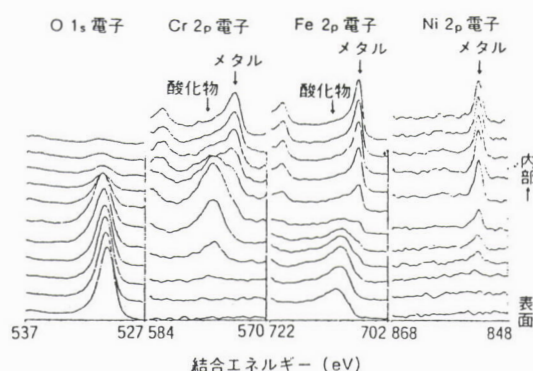
(a)二次電子像 (b)粒界および粒内のオージェスペクトル

* オージェ電子強度

オージェ電子の強度 $N(E)$ をその運動エネルギーに対して測定したのですが、この強度をエネルギーに関して一次微分した量になっています。



(a)



(b)

図4 XPSによるステンレス鋼の酸化皮膜解析
(a)元素の深さ方向濃度分布
(b)XPSスペクトルの深さ方向での変化

XPSの鉄鋼材料への応用として、ステンレス鋼の不働態皮膜を解析した例を図4に示します。ステンレス鋼の耐食性は表面の酸化皮膜によりますが、XPSで深さ方向分析を行い、その皮膜構造を調べたものです。(a)図は元素の深さ分布であり、(b)図は各元素の状態が深さと共にどのように変化するかをみたものです。最表面近傍にはFeの酸化層(Fe_2O_3)があり、その内部にCrの酸化層(Cr_2O_3)がありますが、この部分ではFeはメタル状態になっています。Niは表面には存在せず、Cr酸化層が出現する深さの所からメタル状態で出現しています。この皮膜の厚みは20nm程度です。

3.3 二次イオン質量分析法

酸素などのイオン線を照射し発生する二次イオンを質量分析して元素分析を行うもので、原理的に水素からウランまでのすべての元素が分析できます。最も大きな特徴は検出感度が非常に高いことで、ppb~ppmの分析が可能です。反面、元素による感度差は大きく4~5桁の差があります。さらに同じ元素でも母材が変わると感度が変化することも知られています。二次イオンの生成機構についても理論的に不明な部分が残されています。

入射イオン線には主として酸素あるいはセシウムが用い

られますが、いずれも試料表面上で $1\mu\text{m}\phi$ 以下に絞れますので、微小領域の分析ができます。定量分析を行う場合はSIMSにおいても相対感度係数を用いる方法が用いられますが、分析試料と同一母材でその中に濃度既知の目的元素を含む標準試料が必要となります。この方法は分析元素と母材の種類ごとに標準試料を準備するという煩雑さがありますが、信頼できる標準試料があれば比較的精度よく定量が可能です。深さ方向分析に関しては、AESよりもっと速いスパッタリング速度が利用できますので、実用上 $10\mu\text{m}$ を越す深さまで掘ることも可能です。SIMSでは比較的細く絞ったイオン線を矩形に走査して割りとっていくので、AESやXPSに比べ生じたクレータの断面は矩形に近く、これを表面形状測定器で測定してスパッタ深さを求める方法が通常用いられています。絶縁物の分析では、金あるいは金-パラジウムをコーティングし、さらに電子線照射によって帯電を中和しながら分析するのが一般的ですが、どうしても困難な場合もあります。

SIMSの応用として溶接材の不良原因解明の一環としてロータ材肉盛部と母材との界面に生成した相中の炭素(C)の定量分析を行った例を紹介します。図5はこの界面に対して直角方向に約 $300\mu\text{m}$ の範囲を線分析した結果を示しています。肉盛部と母材のC量は夫々0.14%と0.1%であり、これらとの比較から0.04%と定量されました。この測定はセシウムを一次イオン線に用いています。なお、このC量はEPMAで分析するのは困難です。

3.4 走査トンネル顕微鏡

この手法は1982年に発表され⁹⁾、原子配列が直接観察可能ということで非常に注目を集めました。この方法は絶縁物には適用できないという短所がありましたが、1986年に原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope、以下AFMと

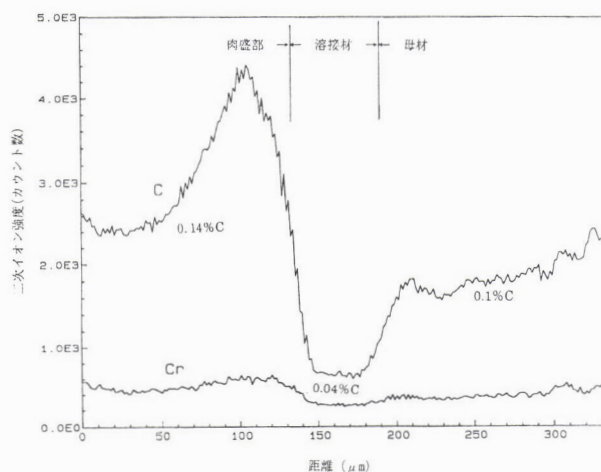


図5 ロータ材肉盛部と母材界面のSIMSによるCの線分析

略す)が開発され¹⁰⁾、絶縁物分析も可能となりました。その後、磁気力や摩擦力を利用する同様の顕微鏡も開発され、これらを総称して走査プローブ顕微鏡と呼ばれています。

STMの原理は2項で簡単に述べましたので、これと並んで普及しているAFMの原理を簡単に述べます。AFMでは試料表面の原子とプローブの原子間に働く斥力を利用します。バネ定数の非常に小さいカンチレバーの先端に鋭く尖ったプローブをつけ、試料とプローブの間に斥力が働いてカンチレバーがたわむ位の距離までプローブを近づけ、このたわみが一定となるように制御しながらプローブを走査して表面の凹凸像を撮ります。

STMの最大の特徴は試料表面に垂直な方向の分解能が非常に高いことです。その値は10pm程度であり原子オーダーの測定が可能であることが分かります。AFMにおいても改良がなされ原子像の観察が可能な状況になっています。STMやAFMは真空中だけでなく、大気中、溶液中でも測定が可能です。

鉄鋼材料への応用としては材料の損傷評価をナノオーダーレベルで行える手法として、腐食過程のその場観察の研究などが活発に行われています¹¹⁾。

4 おわりに

「表面を特性化する」手法についてその特徴、問題点などを述べました。この中で表面を分析する手法であるAES、XPS、SIMSは市販から30年近くの歴史をもち、装置性能や解析技術に多大の進歩がなされてきましたが、未解決な問題も残されており、分析法として確立された手法に至ったとはまだいえない状況にあると思われます。また、標準試料の整備や解析の基礎となる各種データベースの拡充も今後の重要な課題と思われます。一方、STMに代表される表面形状測定法はこれからの活用が期待される段階にある

と考えられます。

分析技術者には、このような状況にあって取得したデータに関し、測定原理を十分に理解すると共に装置の性能や測定条件などを考慮してその不確かさを推定する努力が必要と思われます。本文がその一助になれば幸いに思います。

参考文献

- 1) L. E. Davis, N. C. Macdonard, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber : Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries Inc., (1976)
- 2) 広川吉之助 : 日本金属学会会報, 45 (1982), 885.
- 3) 石黒勝彦, 本間禎一 : 日本金属学会誌, 45(1981), 360.
- 4) D. A. Shirley : Phys. Rev., B5 (1972), 4709.
- 5) A. Proctor and M. A. Sherwood : Anal. Chem., 54 (1982), 13.
- 6) S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, T. Suzuki, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, H. Horie, A. Tanaka and T. Ohtsubo : Surf. Interface Anal., 18 (1992), 799.
- 7) D. Briggs and M. P. Seah : Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photo-electron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, (1983)
- 8) C. D. Wagner and A. Joshi : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 47 (1988), 283.
- 9) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Appl. Phys. Lett., 40 (1982), 178.
- 10) G. Binnig and C. F. Quate : Phys. Rev. Lett., 56 (1986), 930.
- 11) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 伊藤雅彦 : 材料, 43 (1994), 329.

(1999年9月6日受付)