

氏 名	薄 木 智 亮
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 10 月 11 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 49 年 3 月 大阪大学理学部化学科卒業
学 位 論 文 題 目	X線光電子分光法 (XPS) による非伝導性化合物表面の解明に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 八田 有尹

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

X線光電子分光法 (XPS) は、固体表面の数nm程度の表面の元素分析や結合状態分析法として広く普及してきた。しかしながら、定量分析に関しては、光電子スペクトルの示す強度の物理的、装置的要因の実験による確証がなされておらず、さらに、光電子ピーク強度の算出法さえも、標準となる方法がないのが現状である。結合状態分析に関しても、非伝導性物質に生じるチャージアップの妥当な補正法の検討が、十分ではない。これら問題点を解決し、実用分析に適した方法を確立するために“X線光電子分光法 (XPS) による非伝導性化合物表面の解明に関する研究”にいたった経緯について述べた。さらに、これら分析法に基づき、XPSの特徴を生かした結合状態解析法を検討しつつ、非伝導性化合物の表面が関与する鉄鋼材料、金属材料の表面反応性の解明にXPSを応用したことについて述べた。

第 2 章 XPSの定量分析と感度係数

XPSの定量分析を実用的な観点からおこなうために、光電子強度におよぼす試料の原子密度、電子の非弾性散乱平均自由行程および装置の感度特性の影響について検討し、感度係数の実験値と理論計算値の差異について考察した。さらに、実用的なバックグラウンド除去法により算出された光電子ピーク強度にみあった実用感度係数の設定法について述べた。

均一なバルク試料からのXPSスペクトルは、非弾性散乱電子による大きなバックグラウンドを持ち、それらを含まない光電子強度は、組成と原子密度、光イオン化断面積、非弾性散乱平均自由行程、装置の感度特性の積に比例することを実証した。しかしながら、実用的な試料に対して非弾性散乱電子のない光電子スペクトルを求めることは現在のところ不可能である。実用的なバックグラウンド除去法として直線法やシャーレイ法が用いられるが、それらの方法で求めた光電子ピーク強度は、非弾性散乱電子のない“真の”光電子強度と異なっている。その比率を強度補正係数 α とし、理論感度係数を S (光イオン化断面積と非弾性散乱平均自由行程、装置の感度特性の積) で表すと、均一なバルクとして表面を定量分析するための実用感度係数として αS を用いる必要があることを明らかにした。

また、非弾性散乱平均自由行程より薄い薄膜の定量には、薄膜分析用感度係数として光イオン化断面積と装置の感度特性の積 (S/λ , λ : 非弾性散乱平均自由行程) に強度補正係数 α を考慮した $\alpha S/\lambda$ を用いて定量化をする必要があった。

従来、実験的に標準物質を用いて求めることのできる相対感度係数は、理論計算値と誤差を持つが、この主因は、強度補正係数 α が、元素によって異なっているためであることを明らかにした。

種々の元素を含む実用材料のXPSの定量分析において、強度補正係数 α を考慮した実用感度係数を用いることによって、正確度を大きく向上させることができた。

第3章 非伝導性物質測定上の問題点

XPSの非伝導性物質測定時に生じるチャージアップ現象の装置をよび試料要因について調査するとともに、金蒸着法によるチャージアップ補正法を用いる際の問題点とその解決法について、無機化合物と高分子材料を対象に述べた。

チャージアップ量は、測定時に試料に照射される電子量と試料から放出される電子量に大きな影響を受ける。前者は、非単色化X線源を用いたXPS装置ではおもにX線管球から照射される二次電子、後者は試料から放出される光電子のうちエネルギーの小さい二次電子の寄与が大きいことが明らかとなった。

金蒸着法によるチャージアップ補正は、蒸着金膜厚にたいして金の結合エネルギーと基板光電子の結合エネルギーの変化量が一致するものについては、一意的に金の結合エネルギーを基準とすることで可能である。しかし、一部高分子材料には、それら変化量が一致しないものもある。この場合は、金と基板の光電子の結合エネルギーの関係を一次回帰から求め、基板の光電子の結合エネルギーを金の結合エネルギーの標準値に外挿することによってチャージアップ補正が可能であることを示した。

第4章 酸素イオン照射による表面反応の解明とその酸化物分析への応用

酸素イオン照射による金属材料および酸化物超伝導材料表面に形成される酸化物の状態分析を、XPSを用いてin-situでおこない、酸化状態のイオン照射条件依存性を明らかにするとともに、酸化物超伝導材料の元素結合状態に関する知見を得たことについて述べた。

酸素イオン照射による金属材料表面の酸化度は、イオン照射条件により異なる。表面酸化反応は、熱力学的な酸化平衡反応に類推して考えることができ、低いイオンエネルギーによる酸素イオン照射は、高い酸素分圧下での酸化反応に対応し、基板温度の低下は、酸化物の生成自由エネルギーの低下に対応することから説明できた。

この酸素イオン照射を種々の条件下で、酸化物超伝導体(YBCO) : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 表面にほどこし、XPS, UPSによるin-situ分析を実施し、Ba, Cu, Oの結合状態の変化からYBCO中には Cu^{3+} , O^- 種がわずかに存在し、その原因としてBaにCu, Oから電子が流れ込んでいるためと考えることができることを述べた。

第5章 冷延鋼板の表面状態ならびに反応性の解明

自動車用などに用いられている低合金冷延鋼板を対象に、表面に存在するSi, Mnを含有する酸化物のXPSによる状態解析法を明らかにするとともに、表面状態におよぼす成分元素と焼鈍条件の関係を述べた。さらに、冷延鋼板の重要な表面反応の一つである化成処理性へ与える表面状態、成分元素の影響について論じた。

低合金冷延鋼板の表面には、微量に含まれている成分であるSiやMnが光輝焼鈍時に表面に濃化する。この表面濃化元素の結合状態解析には、対象元素とともに、それが結合している相手元素のケミカルシフトを考慮しなければならないこと、さらに、酸化物のケミカルシフトには、酸化物の酸-塩基性が関与していることを示した。これら解析法から、表面組成比(Si/Mn)により、O, Si, MnのXPSスペクトルの示す結合エネルギーは異なるが、表面組成比(Si/Mn)が小さい場合は、MnOに近い塩基性酸化物が、表面組成比(Si/Mn)が大きい場合は、 SiO_2 に近い酸性酸化物が生じており、いずれの場合もSiは+4価、Mnは+2価で存在していることを結論づけた。

また、光輝焼鈍後の表面組成比(Si/Mn)が、バルク組成比に比例することや焼鈍温度、雰囲気が大きく依存することについて述べた。

このような冷延鋼板の化成処理反応性は、表面酸化物やバルク添加元素の溶解性とともにとれらが溶解したときに溶液/鋼板界面のpHなどの環境に与える効果が重要な因子となることを明らかにした。

第6章 オーステナイトステンレス鋼の高温水腐食表面における添加元素の効果

ステンレス鋼の耐食性を著しく向上させる元素としてMoがよく知られてきた。このMoがオーステナイトステンレス鋼の高温純水環境下の腐食皮膜の組成や結合状態に与える影響をXPSで調査し、腐食反応におよぼす効果について考察した結果を述べた。

高温純水中では、Moは溶解し、溶液／鋼界面のpHを下げCrの富化した皮膜を形成するとともに、表面電位を低下させる効果を持つことを示した。また、隙間腐食環境下では、溶液中に溶解したMo酸イオンが、隙間での著しいpHの低下や電位の低下にともなって再析出し、この反応がpHや電位の低下に対する抑制効果を持つことにより、耐局部腐食性を保持することを考察した結果を述べた。これは、腐食皮膜自体が耐食性を維持するという従来の考え方だけでなく、腐食皮膜を腐食反応の結果として位置づけ、腐食反応がもたらす固体と溶液界面の相互作用が耐食機構の解明に重要であることを示唆している。

第7章 結 論

非伝導性化合物表面を念頭において、実用的なXPSによる定量分析法および結合状態分析法の前提となるチャージアップ補正法を研究し、その解析法に基づいて、実用材料の表面状態あるいは表面反応性の研究に応用したことを述べた。

定量分析法においては、XPSスペクトルの示す強度の物理的要因や装置要因を明らかにし、実用的手法を、強度補正係数を導入することにより確立した。また、チャージアップ補正のための、金蒸着法の適用法を明らかにした。

これら解析法に基づいて、酸素イオン照射による金属材料、酸化物超伝導材料の表面反応、冷延鋼板の表面状態と表面反応性の関係、オーステナイトステンレス鋼の高温水中の腐食反応を解明したことを述べた。

審査結果の要旨

X線光電子分光法（XPS：X-ray photoelectron spectroscopy）による定量分析では装置関数、バックグラウンドなどの実用的な求め方、ならびに非伝導性物質の測定で問題となるチャージアップの補正法が、ほとんど考慮されてこなかった。本論文はこれらの問題点を解決し、実用分析に適した方法を確立し、これを非伝導性化合物表面の解析に応用したもので全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章ではXPSによる定量分析を実表面に応用する観点から光電子強度と試料中の各元素の原子密度、電子の非弾性散乱平均自由行程、装置の感度特性ならびに、これらとバックグラウンド強度との関係を求め、実用的な感度係数の設定法提案している。

第3章では非伝導性物質の表面測定時に生じるチャージアップ現象に対する装置ならびに試料要因を追求し、X線管球から照射される2次電子ならびに試料から放出される2次電子の寄与を明らかにするとともに、実用的に応用の可能性が高い金蒸着によるチャージアップ補正の限界を求めている。

第4章では酸素イオン照射による表面反応として金属表面の酸化反応では低エネルギーの酸素イオンによる照射は高圧酸素下の酸化反応に対応し、基盤温度の低下は酸化物の生成エネルギーの低下に対応することを明らかにし、この酸素照射で生じる現象を酸化物超伝導体の分析に応用した。

第5章では以上の各章で明らかにした定量の基礎的事項を利用し、冷延鋼板の表面反応として成分元素とくにマンガロンとケイ素の化成処理性への影響を、第6章では同じくオーステナイトステンレス鋼の高温水腐蝕表面ならびに隙間腐蝕における添加元素としてモリブデンとクロムの効果を解明している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は従来ほとんど考慮されていなかったバックグラウンド差し引き、装置関数、チャージアップ効果などXPSによる非伝導性化合物表面の実際測定に必要な因子と、その効果を解明するとともに、実用的表面定量分析法を提案し、それを応用した成果をまとめたもので金属工学ならびに分析科学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。