

Ni-20Co合金上に形成された熱酸化薄膜における 深さ方向陽イオン分布のAES測定

AES Measurement of In-Depth Cation Distribution in Thin Oxide Films
Formed Thermally on Ni-20Co Alloy

竹 森 信*・田 中 彰 博*・本 間 禎 一*

Makoto TAKEMORI, Akihiro TANAKA and Teiichi HOMMA

1. 緒 言

Ni-Co合金は次のような意味で、合金の酸化の立場からみて最も単純な系である。

(1) この合金上に形成される酸化物は、多くの場合(Ni, Co)Oである。これは、NiOとCoOの全率固溶で単相であるので、実験的・理論的取り扱いが容易である。

(2) 試料を酸化させる前の段階で、合金元素が表面偏析をおこしにくい系である。

(3) 定量性のよいオージェ分析が可能な系である。(後で述べる。)

この合金の酸化挙動、特に酸化皮膜内深さ方向陽イオン分布の測定は、1965年に、Woodら¹⁾によって、Ni-10.9Co合金の厚い酸化皮膜についてEPMAを使って初めて調べられた。その結果、膜の元素分布は、外側ではCoが多く内側では少なく、その傾向は長時間酸化の厚い膜でも、短時間の比較的薄い膜でもだいたい同じであることがわかった。一方、理論的な研究も行われ、1969年にWagner²⁾によって、合金上の単相で密な酸化皮膜が、陽イオンの外方拡散で成長し、しかも、その拡散が律速になっている理想的な場合について、その酸化速度、皮膜内の陽イオン分布、酸素の化学ポテンシャル分布を酸化物と合金の物性定数を使って計算する方法が示された。1971年に、Dalviら³⁾はWoodによる陽イオン分布の測定結果をWagnerの理論で説明できることを示した。

その後、西田ら⁴⁾によって、実験と計算の照合がより精密に行われ、けっきょく、Ni-Co合金の厚い酸化皮膜が形成されている段階での酸化挙動、とくに陽イオン分布は、陽イオンの外方拡散で十分に説明できることがわかった。しかしこれらの研究はすべて、EPMAで深さ方向陽イオン分布が調べられるほどの厚さのある皮膜についてだけであった。しかし、酸化初期の、皮膜が薄い

場合には、皮膜の成長が陽イオンの拡散で律速されるのではなく、界面反応が律速になったり、強い電場が陽イオンの移動に影響をおよぼしたりする可能性が大きい。したがって、拡散律速を仮定したWagner理論からのはずれが期待される。ステンレス鋼などの耐食性の良い選択酸化皮膜を作る場合とか⁵⁾、化合物半導体を不活性化処理して電気特性の良い酸化皮膜を作る場合⁶⁾など、薄い酸化皮膜の形成される段階での物質の移動のしかたを知っておくことが必要となる場面は実用的にも多い。本実験はまず最も単純な合金系であるNi-Coを使って、この薄膜形成の段階での酸化挙動を調べた。

数百Å程度の薄膜の陽イオン分布は、EPMAよりも表面に敏感な分析法を用いないと測定できない。AES(オージェ電子分光)をスパッターと併用すればこの測定が可能である。しかし、NiとCoのオージェ・スペクトルは重なり合っていて、今までは正確に定量することが困難であった。後で述べるように、この重なりを分離する方法で、定量性のよい分析ができるようになった⁷⁾。最も単純な、Ni-Co合金を使って、厚い酸化皮膜の場合のような拡散律速が薄膜の場合にそのまま成り立つのか、そうでなければどのような機構で酸化が進むのか、を知るといふ目標へむけて、まず薄膜の場合に拡散律速が成り立つかどうかを検証することが本実験の目的である。

2. 実験方法

Wagnerの理論が成り立つかどうか、つまり、その前提である拡散律速が成り立つかどうかを見るためには、陽イオン分布を膜の厚さで規格化したとき、酸化時間を変えても規格化したプロファイルが同じであるかどうかを見ればよい。そのためには、時間以外の他の条件、酸素圧、温度、前処理、そして下地面方位を同じにしておかなくてはならない。特に、前処理と下地面方位が大きく影響することが⁸⁾酸化薄膜の形成される酸化の初期段階に見られる特徴だからである。それで、Ni-20Coの単結晶から切り出した同じ方位の試料を使った。

*東京大学生産技術研究所 第1部

表 1

AES 測定条件	電子銃 加速	10 kV
	変調 電圧	2 V _{p-p}
	時定数	300ms
	エネルギー掃引速度	3.3 eV/s
スパッター条件	測定室内 P _{Ar}	≈ 1 × 10 ⁻⁶ Torr
	イオン銃 エMISSION電流	20 mA
	加速	2 kV (0.5分酸化の試料)
		3 kV (2.5分) 4 kV (12.5分)

試料は過塩素酸で電解研磨し、約 10⁻⁴ Torr の真空中で 850°C 約 40分アニールした。続いて、その温度で、1 × 10⁻² Torr の酸素を導入し、3つの試料をそれぞれ 0.5分、2.5分、12.5分酸化させた。圧力はシュルツ・ゲージで測定し、酸素は油拡散ポンプで少しずつ排気し、同時に補給して制御した。酸化が終わったとき、まず放冷し、続いて酸素圧を下げた。次に、試料は一度大気中に出してから、AES装置にセットし、アルゴン・イオンでスパッターしながらオージェ・スペクトルをとり、陽イオン分布を調べた。測定条件・スパッター条件は表1に示す。

3. 結 果

スパッターしていくと、やがて下地が出てくるが、いつ下地が出たかの判断は次のように行った。スペクトルの酸素、Co、Niのピークとして、503eV、657eV、847eVのものを使い、(このCoピークには、Niの小さいピークが重なっている。)

I_o/I_{Co} vs I_{Ni}/I_{Co}(1)
の値をプロットした(図1)。単純に、ピークの大きさ、(濃度) × (感度係数) になっているとして、酸素、Ni、Coの感度係数を、それぞれ $\alpha_o, \alpha_{Ni}, \alpha_{Co}$ とおくと、できている酸化物は (Ni, Co)O であるので、

$$(Ni \text{ の濃度}) + (Co \text{ の濃度}) = (O \text{ の濃度})$$

つまり

$$I_{Ni} / \alpha_{Ni} + I_{Co} / \alpha_{Co} = I_o / \alpha_o$$

$$\text{ゆえに } \left(\frac{I_o}{I_{Co}} \right) = \frac{\alpha_o}{\alpha_{Ni}} \left(\frac{I_{Ni}}{I_{Co}} \right) + \frac{\alpha_o}{\alpha_{Co}} \dots\dots\dots(2)$$

(1)のプロットは直線になることになる。この直線の切片 α_o / α_{Co} 、傾き α_o / α_{Ni} を、NiO、CoOのスペクトルから求め、(2)の直線を書くと図1の線になる。NiO、CoOのスペクトルを図2 a, bに示す。スパッターしていくと、はじめは図1の直線の近くを点が移動していき、やがてはずれてくる。はずれるところまでが皮膜内の情報であると考えた。いつ下地が出たかの判断はこのよう

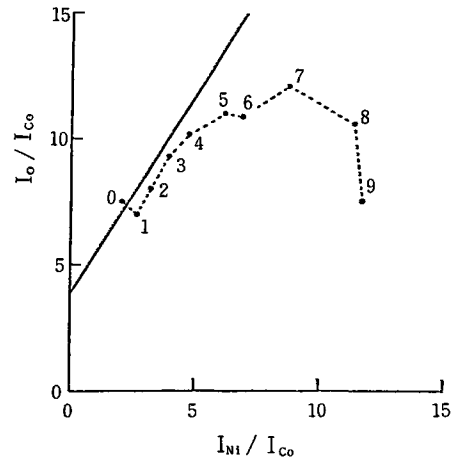
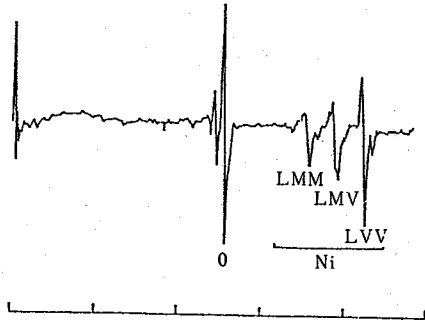


図1 スパッターにともなうオージェ・ピーク比の変化。試料は12.5分酸化させたもの。

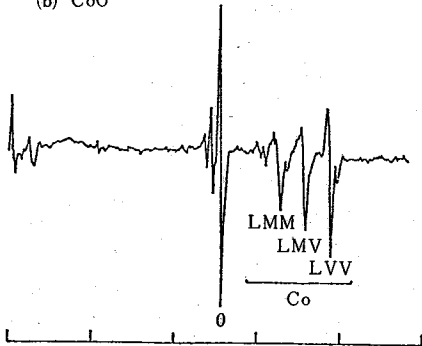
にして行った。なお、0.5分酸化の皮膜では、はじめから (Ni, Co)O の直線からはずれていたが、それなりに1つの直線に乗った部分があったので、一応そこまですべてを皮膜と考えた。この二つの直線のくいちがいの原因が何か、今のところ不明である。それらの範囲内での Ni, Co の定量は、オージェ・スペクトルの線型結合法による検量線を使う方法を用いた。⁷⁾ 図3に示すように、純 Ni と純 Co のスペクトルを 0.580 : 0.195 の割合で足し合わせて、Ni-25Co のスペクトルを作る(点で示す)と、実測した Ni-24Co のスペクトル(実線)とよく一致する。このことから次のことが言えるだろう。まず、この状態(室温でスパッターをした状態)では、Ni-24Co の表面組成はやはりほぼ Ni-24Co であること。そしてそのスペクトルは純 Ni と純 Co のスペクトルを重みをつけた足し合わせで表せることである。したがって、さまざまな表面組成の Ni-Co合金のスペクトルも、同様に足し合せて表せると思われる。つまり、さまざまな組成に相当するスペクトルを計算で作っておけば、それと照合して、実際の表面組成を知ることができる。実際には、計算でスペクトルを作り、その 657 eV と 717 eV のピークの比と、Co/(Ni+Co) の関係の検量線を作っておき、それを使って定量するわけである(図4)なおこの検量線は、酸化物中の Ni, Co の定量にも使える。なぜなら、これらのピークは、valence を含まないオージェ過程に対応していて、メタル状態か酸化物状態かで大きく違わないからである。⁹⁾ このようにして、陽イオン分布を測定した結果を図5に示す。この酸化条件は、(Ni, Co)O の形成される条件であり、⁹⁾ (1)のプロットが使え。なお、スパッターによる表面あれ効果¹⁰⁾ などに関する検討が必要である。皮膜の厚さは直接測定しては

研究速報

(a) NiO



(b) CoO



(c) (Ni, Co)O

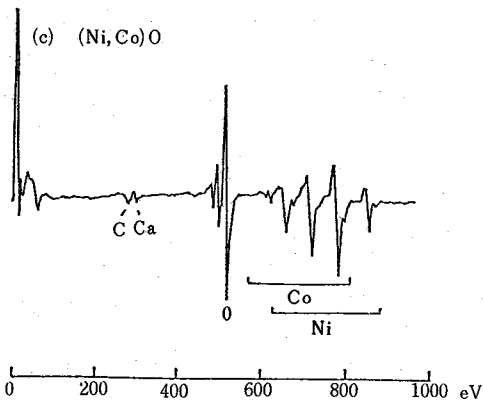


図2 NiO, CoO, (Ni, Co)O のオージェ・スペクトル.

いないが、多結晶を用いて酸化増量を測定した結果から推察すると、0.5分、2.5分、12.5分酸化させたものは、それぞれ約400 Å、約1500 Å、約5000 Åと思われる。プロファイルを見ると、2.5分、12.5分のはかなりよく重なっている。また、皮膜の外側ではCo濃度が高く、内側では低く、拡散律速を仮定したDalviらのシミュレーション計算と一致する。一方、0.5分酸化のものは傾きのゆるやかなプロファイルであり、2.5分、12.5分のものとは重ならない。つまり、2.5分以後は拡散が律速になっ

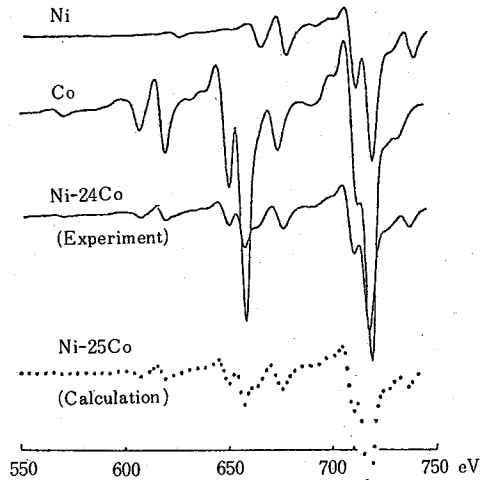


図3 実測と計算のオージェ・スペクトルの比較.

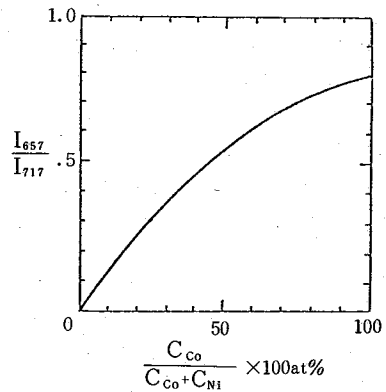


図4 オージェ・スペクトルの足し合わせ計算で求めた検量線。これを使って、酸化物中のNi, Co濃度を求める。

ているが、それ以前ではそうでない段階があるということである。また、12.5分のプロファイルは、表面近くでのばらつきが大きかった。また、2.5分のもの、スパッターする前のオージェ・スペクトル(図2(C))は、Niのvalenceを含むオージェ・ピーク(847 eV, LVV)が非常に小さかったが、少しスパッターするとすぐ大きくなった。これは、吸着などによる状態の微妙なちがいの現れだと思われる。

4. 考 察

0.5分酸化の数百Å程度の酸化薄膜ではプロファイルの傾きがゆるやかなので、酸化の初期段階では拡散が律速ではないことがわかる。そこで考えられる可能性としては

- ① 酸化物の核が十分合体していない。つまり、皮

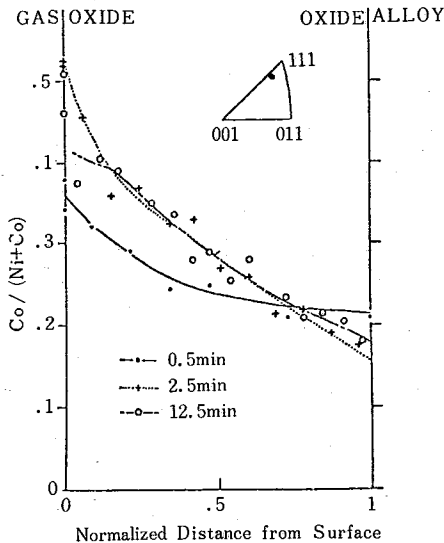


図5 酸化皮膜の厚さで規格化した深さ方向陽イオン分布

膜が十分に密ではない。

- ② 電場が強く作用している。
- ③ 界面での反応が律速している。
- ④ 空間電荷の密度がかなり高い。

などが挙げられる。

①は、顕微鏡で見ても、多少ガサガサしていることから、可能性が大きい。

②は、 Co^{2+} と Ni^{2+} の移動の速さのちがいを平均化する効果があると思われるので、電場のないときよりもゆるやかなプロファイルになると思われ、かなり可能性がある。

③の可能性も大きい。多結晶で酸化増量の時間変化を調べた結果、約10分以後は、(酸化増量) \propto (時間) $^{1/2}$ になり、それ以前は(時間) 2 である⁸⁾からである。そうだと

とすると、皮膜内での陽イオン分布は、やはりならされておらずであり、実験結果と一致する。

④の、空間電荷があるとすると、大きくうねったプロファイルも予想され、この場合可能性は大きくない。

このように、多くの可能性が残る、どれが本当か見きわめが困難である。

より緻密で薄い皮膜を作って、また、初期の酸化増量変化をより詳細に調べるなどして、何が本当かを知ること、今後の課題である。

5. 謝 辞

本実験を計画するにあたっては、東北工業試験所・石川育夫氏、通産省機械技術研究所・前田龍太郎氏、動力炉核燃料事業団・石黒勝彦氏の開拓的な研究を大いに参考にさせていただいた。末筆ながら感謝の意を表す。

(1981年11月25受理)

参 考 文 献

- 1) G.C. Wood and J.M. Ferguson: Nature **208** (1965), 369.
- 2) C. Wagner: Corrosion Sci. **9** (1969), 91
- 3) A.D. Dalvi and D.E. Coates: Oxid. of. Metals **3** (1971), 203
- 4) K. Nishida, T. Narita, N. Ohya and T. Yamauchi: Trans. JIM **16** (1975), 755
- 5) G. Hultquist and C. Leygraf: Corrosion Sci. **21** (1981), 401
- 6) 長谷川 英機: 応用物理 **47** (1978), 441
- 7) A. Tanaka and T. Homma: 9th ICAS/CSI Abstr acts (1981), 249
- 8) 前田, 石黒, 竹森: 未発表
- 9) 石黒勝彦, 本間禎一: 日本金属学会誌, **45** (1981), 360
- 10) 清水肇, 小野雅敏: 第42回 応用学会 予稿集 321