

X線光電子分光法(XPS)による状態分析  
(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

XPS状態分析WGリーダー 福田安生(日本鋼管(株) 中研)

## 1 緒言

XPSを用いる状態分析で通常用いられている方法は結合エネルギーを求めてその値より結合状態を推定する方法である。すなわち実際には運動エネルギーが測定され次式により結合エネルギーが求められる。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_w$$

ここで $\phi_w$ は装置固有の定数であり、装置の仕事関数とよばれるものである。 $E_b$ ,  $E_k$ はそれぞれ電子の結合エネルギー、運動エネルギーで、 $h\nu$ は使用するX線のエネルギーである。ここで $E_b$ を求めるためには $\phi_w$ が決められなければならない。固体中の電子の結合エネルギーは一般にフェルミエネルギーレベルを0 eVとして定義されるので試料のフェルミエッジがシャープなもの(例えば3d金属など)ではフェルミエッジに対応する運動エネルギーを結合エネルギー0 eV(基準点)として簡単に結合エネルギーの測定が可能である。しかし半導体や絶縁物試料ではフェルミエネルギーレベルの位置がはっきり求まっていないものが多いのでそれを規準には出来ない。従ってAu4f 7/2 = 84.0 eV 表面汚染炭素のC1s = 285.0 eVを基準とし、 $\phi_w$ を求める方法が必要となる。

これらのことを考慮し、注意深く測定したとしても実用試料表面は複雑であるので測定データの信頼性などに不安が付きまとうことが多い。本共同研究では各研究所が所有する種々のXPS装置を用い、Au4f 7/2 = 84.0 eVを基準として共通試料の結合エネルギーを測定して、どの程度の誤差が生ずるかを検討した。又アメリカのASTM Committee E-42で行われた同様の結果との比較検討も行なった。

## 2 実験

金属試料としてはFe(99.9%), Ni(99.2%), Al(99.99%)を使用した。Fe Ni 酸化物は上記試料を研磨、脱脂後大気中で200°C, 30分及び600°C, 10分それぞれ加熱することによりえられた。Al酸化物は上記材料を空气中あるいはチェンバー内で酸化したもので各研究所でその方法は異なっている。測定前の金属試料の処理はチェンバー内でのイオンスパッターのみであった。酸化物試料ではイオンスパッターの効果を排除するために原則的にそれは行わなかった。

共同研究に参加した研究所は8ヶ所で(A~Hで表わす)使用された装置名はAEI-ES200(A), VG-ESCA3 Mark II(B, E), Kratos ES300(C), VG-ESCA Lab 5(D), Phi-550E(F, G), DuPont-650B(H)であった。

## 3 結果と考察

共同研究に参加した各研究所では同型機種もあるので機種間での傾向をみるためにAEI(Kratos) VG, Phi, DuPontで測定されたデータの表示には、○, ⊙, ●, ①をそれぞれ用いた。測定ではエネルギーの基準をAu4f 7/2 = 84.0 eVとして各装置のエネルギーの較正を行なった後に各試料の結合エネルギーを求めた。図中のLは文献値を、数字は文献をそれぞれ示す。

### 3-1 Auの結合エネルギーの測定

Fig.1 に研究所 ( C ) において約 2 年間, Au 4 f 7/2 のエネルギー位置の変動を調べた結果を示した。その運動エネルギーの平均は 1401.1 eV ( A l K α 線で測定 ) でほぼ ± 0.2 eV の範囲内で変動していることがわかる。従って装置に起因するエネルギー値の変動は特別な場合を除き非常に小さいといえる。

各所で測定された A u の結合エネルギーの平均値は, 4 f 5/2 = 87.7, 4 d 5/2 = 335.1, 4 d 3/2 = 353.1 4 p 3/2 = 546.4 eV であった。4 p 1/2, 4 s に関してはばらつきが大きかったので平均値は求めなかった。4 f 5/2, 4 d 5/2, 4 d 3/2, 4 p 3/2 のピークは比較的シャープでありピーク位置の決定に誤差が少ないために各測定値間で良く一致したと考えられる。又これらの値は文献<sup>1)</sup>とも良く一致している。4 p 1/2, 4 s にばらつきが大きかったのはそれらのピークがブロードなためと考えられる。

3-2 Fe 及び Fe 酸化物の結合エネルギー

Fig 2 に清浄 Fe の Fe 2 p 3/2 レベルの結合エネルギーの測定結果を示す。図中の実線は平均値を表わし, 706.9 eV であった。その他のエネルギーレベルは 2 p 1/2 = 720.2, 3 s = 91.2, 3 p = 52.9 eV であった。2 p 1/2, 2 p 3/2 については ± 0.4 eV, 3 s, 3 p では H を除き ± 0.3 eV の範囲で変動した。

ここで測定された 2 p 1/2, 2 p 3/2 の値はほぼ Hünfner<sup>1)</sup>の値と近いが Shirleyら<sup>2)</sup>と比較すると彼らの値の方がかなり高い。しかし 3 s, 3 p では我々の値とほぼ一致している。結合エネルギーの値が近い Fe 2 p と A u 4 s の測定値を比較すると Fe 2 p の方がはるかに良く一致している。このことは A u 4 s におけるばらつきの大きさはアナライザーに加える電源電圧のばらつきではないことを示している。すなわち A u 4 s ピークがブロードなためと考えられる。

Fig 3 に Fe 酸化物の 2 p 3/2 の測定値を示す。図中に Fe 2 O 3 ( △ 印 ) と各種酸化物 ( □ 印 ) の文献値をそう入した。Fe 2 O 3 の文献値はいずれもエネルギー規準値を A u 4 f 7/2 = 84.0 eV

としたものであるが, かなりのばらつきがある。本共同研究でえられた測定値のばらつきは文献値のばらつきよりは小さい。酸化状態と結合エネルギーを比較すると例えば F の測定値と文献 5 は Fe O の値 ( 約 710.2 eV ) に近い。又文献 3, 4, 6 は Fe 3 O 4 に近い。これらのことから単純に結合エネルギーの比較のみで結合状態を判別するには危険な場合があることがわかる。このような場合, 例えばサテライト構造, Spin-orbit Splitting, Shake up, オージェピーク, オージェパラメーターなど

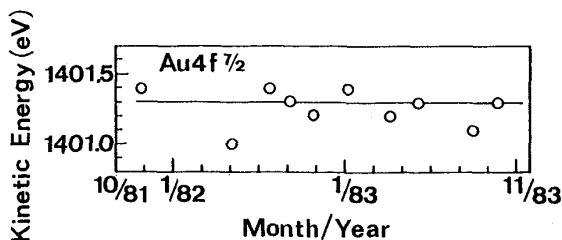


Fig.1 Changes of kinetic energy for Au 4f7/2 as a function of time.

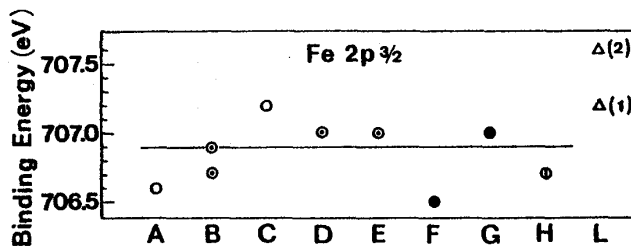


Fig.2 Fe 2p3/2 binding energy of Fe metal measured in different institutes.

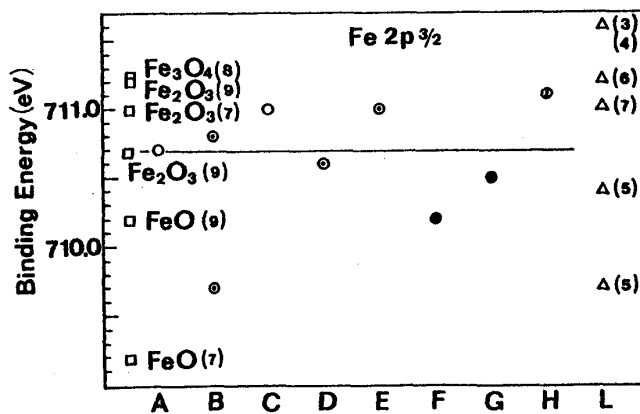


Fig.3 Fe 2p3/2 binding energy of Fe oxide measured in different institutes. The values (□) for various oxides are inserted in the figure.

を考慮する必要がある。

### 3-3 Ni及びNi酸化物の結合エネルギー

Fig 4にNi 2p 3/2の結合エネルギーの測定値を示す。各レベルの平均値は2p 1/2=869.9, 2p 3/2=852.6, 3s=110.7, 3p=66.3 eVであった。2p 1/2を除いてほぼ測定値は一致した。3s, 3pは2p 3/2に比してブロードなピークであるが極めてばらつきが小さいのはエネルギー規準値に近いせいと考えられる。このことはFeの3s, 3pについても同様であろう。図中にShirley<sup>2)</sup>, Hünfner<sup>1)</sup>の文献値を示した。Feの場合と同様にHünfnerの値とはほぼ一致するが、Shirleyらの値は我々の値より高い傾向を示している。

Fig 5にNi酸化物のNi 2p 3/2レベルの測定値を示す。各レベルの平均値は2p 1/2=872.5, 2p 3/2=854.5, 3s=112.3, 3p=67.5 eVであった。2p 3/2の測定値は金属Niに比してばらつきが大きい。その原因は酸化物の2p 3/2ピークに複雑なサテライトピークが現われるためと考えられる。

### 3-4 Al及びAl酸化物の結合エネルギー

金属Alの各レベルの平均値は2s=117.8, 2p=72.7 eVでありばらつきは少なかった。又文献値(2s=117.5<sup>2)</sup>, 117.9<sup>14)</sup>, 118.2<sup>1)</sup> eV, 2p=72.6<sup>2)</sup>, 72.8<sup>1)14)</sup> eV)とも良く一致した。Al酸化物の各レベルの平均値は2s=120.3, 2p=75.5

O 1s=532.3, C 1s=285.8 eVであった。2s, 2p, O 1sではばらつきは小さいけれどC 1sではそれは大きかった。2p=75.5 eVは文献15とよく一致するが文献9とは一致しない。C 1s=285.8 eVは通常いわれている汚染カーボンの285.0 eVと比較するとやや高い値であり、常に汚染カーボンの値を285.0 eVとして使用することは出来ないことを示している。

### 3-5 試料処理の影響

Fe酸化物を1分間スパッター(5kV, ~0.5µA/cm<sup>2</sup>)すると2p 3/2結合エネルギーは711.0 eVから710.6 eVに減少した。5分間スパッターでは710.2 eVとなった。イオンスパッターにより酸化鉄の2p 3/2ピークが低結合エネルギー側にシフトする現象はすでにいくつか報告され<sup>5)6)</sup>, +2, 0価のピークの重なりのためと考えられている。Ni酸化物ではイオンスパッター時間によらず2p 3/2の主ピークは854.6 eVで変化しないが5分スパッターで金属状のピークが出現した。以上の結果をみるとたとえ短時間のイオンスパッターであっても結合エネルギーの変化をもたらす物質もあるので注意を要する。

Fe酸化物試料をデシケーター内に放置すると時間が経過するに従ってXPS強度が低下した。又形状

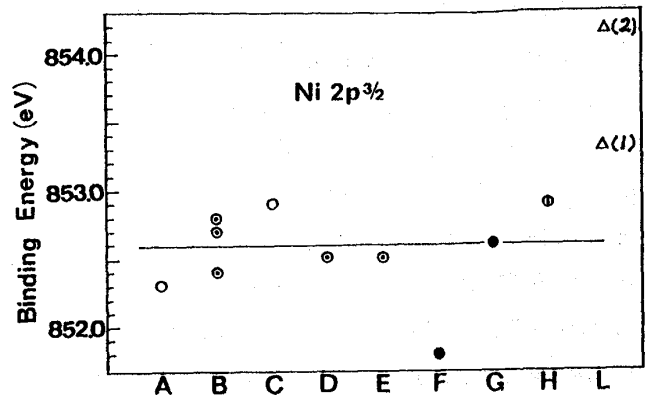


Fig.4 Ni 2p3/2 binding energy of Ni metal measured in different institutes

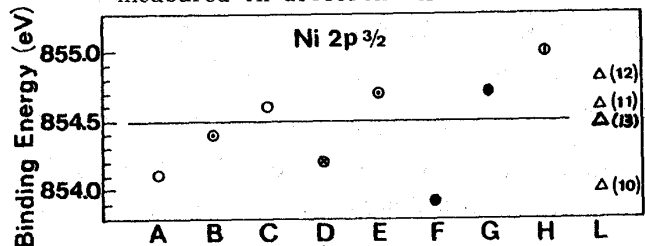


Fig.5 Ni 2p3/2 binding energy of Ni oxide measured in different institutes

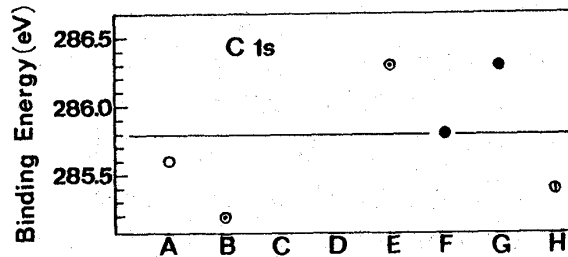


Fig.6 C 1s binding energy of carbeneous species on Al oxide measured in different institutes

も複雑に変化した。これらの現象はたとえ試料をデシケーター内に保管しても表面の汚染が進行することを示している。

### 3-6 ASTM Committee E-42の結果との比較

E-42では37研究組織からの測定結果(Au, Cuの結合エネルギー, 強度の測定)を解析し, すでに論文として報告されている<sup>16)</sup>。我々が行なった測定と共通する事項について以下に比較検討を行なう。表1に両者の比較を表した。いずれにおいても中央値はよく一致した。しかし標準偏差では当小委

Table 1. Comparison of the binding energy obtained here with that in E-42.

Orbital	E - 4 2			This work		
	MEDIAN Value(eV)	Range(eV)	Deviation(eV)	MEDIAN Value(eV)	Range(eV)	Deviation(eV)
Au4d 5/2	335.2	334.1~336.5	0.44	335.1	334.9~335.2	0.11
Au4p 3/2	546.4	545.1~547.8	0.43	546.3	546.0~546.6	0.22

員会の方がはるかに小さいことがわかる。

## 4 結 論

- (1) 機種によるデータのばらつきはほとんどない。
- (2) シャープなピークほど結合エネルギーの値は一致する。
- (3) 測定された結合エネルギー値とハンドブックの値を単純に比較して状態分析を行うと誤った結論を出す危険性がある。
- (4) 常に汚染カーボンの値を285.0 eVとしてエネルギーの規準に用いるのは危険である。
- (5) わずかなイオンスプッターによっても結合エネルギー変化が起る物質があるので注意が必要。
- (6) デシケーター内に試料を保管しても表面汚染は進行するので測定はすぐに行うこと。

- (1) Hüfnier "Photoemission in Solids II" edited by L. Ley et al (Springer) p. 381, 1979.
- (2) D. A. Shirley et al, Phys. Rev. **B15**, 554(1977).
- (3) R. L. Kurtz, V. E. Henrich, Surf. Sci., **129**, 345(1983).
- (4) P. Mills, J. L. Sullivan, J. Phys. **D16**, 723(1983).
- (5) D. F. Mitchell, G. I. Sproule, M. J. Graham, J. Vac. Sci. Tech., **18**, 690(1981).
- (6) T. J. Chuang, C. W. Brundle, K. Wandelt, Thin Solid Films, **53**, 19(1978).
- (7) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, Anal. Chem., **49**, 1521(1977).
- (8) G. C. Allen et al, J. Chem. Soc., (Dalton), **1974**, 1526.
- (9) C. D. Wagner et al, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Div.).
- (10) N. S. McIntyre et al, J. Electrochem. Soc., **123**, 1165(1976).
- (11) K. S. Kim, R. E. Davis, J. Electr. Spectr., **1**, 254(1972).
- (12) L. J. Matienzo, L. O. Yin, S. D. Grim, W. E. Swartz, Inorg. Chem., **12**, 2764(1973).
- (13) K. S. Kim, N. Winograd, Surf. Sci., **43**, 625(1974).
- (14) J. C. Fuggle, E. Kallne, L. M. Watson, D. J. Fabian, Phys. Rev., **B16**, 750(1977).
- (15) S. A. Flodstrom et al, Phys. Rev. Lett., **40**, 907(1978).
- (16) C. J. Powell, N. E. Erickson, T. E. Madey, J. Electr. Spectr., **17**, 361(1979).