

イオンスパッタリングによる酸化物の X 線 光電子スペクトルの変化

橋本 哲*・広川吉之助*²・福田安生*³・鈴木堅市*⁴・鈴木敏子*⁵
 薄木智亮*⁶・源内規夫*⁷・吉田鎮男*⁸・甲田 満*⁹・瀬崎博史*¹⁰
 堀江 浩*¹¹・田中彰博*¹²・大坪孝至*¹³

Changes of X-ray Photoelectron Spectra for Oxides by Ion Sputtering

Satoshi HASHIMOTO, Kichinosuke HIROKAWA, Yasuo FUKUDA, Ken-ichi SUZUKI, Toshiko SUZUKI,
 Noriaki USUKI, Norio GENNAI, Shizuo YOSHIDA, Mitsuru KODA, Hiroshi SEZAKI,
 Hiroshi HORIE, Akihiro TANAKA and Takashi OHTSUBO

Synopsis :

Round-robin experiments have been performed in order to establish the correction of binding energy shift of XPS spectra in oxides by the chargeup which results from the radiation of X-rays or ion sputtering and to determine the criteria for the change of chemical state by Ar ion sputtering. Samples of Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂ and NiO, in plate and powder form, were used for the experiments. We determined that the difference in energy between the Al 2p (Si 2p or Mg 1s) line and the O 1s line gives a better correction of the measurements of the binding energy shift of Al₂O₃ (SiO₂ or MgO) than that between the Al 2p (Si 2p or Mg 1s) line and the C 1s line. After Ar ion sputtering, TiO₂ and NiO are reduced and damage is induced in the case of Al₂O₃ and SiO₂, while MgO remains stable, as examined using the binding energy and FWHM of XPS spectra. We revealed that the changes caused by ion sputtering of oxides depend on the change of free formation enthalpy and the ionicity. We also showed that both plate and powder samples are useful as standards for determining the binding energy from XPS spectra.

Key words : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy); binding energy; charge up; sputtering; round-robin; chemical state; oxide.

1. 緒 言

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会は、その研究成果を「金属の表面分析の現状と課題」¹⁾²⁾としてすでに報告した。本論文は同委員会の第二期の一連の共同研究(イオンスパッタリング、オージェ電子分光法(AES)定量分析、AES 状態分析、X

線光電子分光法(XPS)状態分析、XPS 定量分析、二次イオン質量分析法(SIMS)による極表面分析)のうち、XPS 状態分析に関する研究成果を報告するものである。本件に関する共同実験には、新日鉄第一技研、NKK 鉄鋼研、川崎製鉄技研、住友金属鉄鋼技研、コベルコ科研、日立金属冶金研、アルバックファイの7分析所が参加した。

平成3年2月27日受付 (Received Feb. 27, 1991)

- * NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)
- *² 東北大学金属材料研究所 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University)
- *³ 静岡大学電子工学研究所 理博 (Research Institute of Electronics, Shizuoka University)
- *⁴ 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- *⁵ 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)
- *⁶ 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- *⁷ (株)コベルコ科研 工博 (KOBELCO Research Institute, INC.)
- *⁸ 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- *⁹ 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- *¹⁰ 日立金属(株)冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.)
- *¹¹ 九州電子金属(株)半導体研究センター (Semiconductor Research Lab., Kyushu Electronic Metal Co., Ltd.)
- *¹² アルバックファイ(株) 工博 (ULVAC-PHI Incorporated)
- *¹³ (社)日本鉄鋼連盟 工博 (The Japan Iron & Steel Federation)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) では、X線の照射によって試料より放出された光電子のスペクトルから表面に存在する元素の特定が可能である。さらに結合エネルギーの化学シフトを用いてその元素の化学結合状態が推定できるため、XPSは状態分析の可能な表面分析手法としてさまざまな材料に応用されている。放出された光電子の運動エネルギー (E_k) は次のように表される。

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \dots \dots \dots (1)$$

ここで $h\nu$ は入射 X 線のエネルギー、 E_B は元素の結合エネルギー、 ϕ は仕事関数である。

XPS で化学シフト量から状態を決めるとき、結合エネルギーの原点を正確に決定することが重要である。清浄金属では状態密度の立ち上がり急峻なフェルミ準位を原点とすることができる。しかし、半導体や絶縁物ではフェルミ準位がバンドギャップ中にあるため、フェルミ準位をエネルギーの原点にすることは難しい。また、絶縁物では X 線照射によって二次電子が放出されて試料表面が正の電位にチャージアップするため、光電子ピークがシフトする。あるいは、表面の清浄化や深さ方向分析の際にイオンスパッタリングを行うと、入射イオンにより表面がチャージアップし光電子ピークが同様にシフトする。このようなチャージアップが生じる場合、表面の汚染元素の炭素に起因する C 1s ピークを 285.0 eV として他のピークを補正することが一般に行われる。これに対し、第 1 期の本共同研究において C 1s の結合エネルギーを用いて補正することは必ずしも適正でないことが指摘された²⁾。

化合物に対してイオンスパッタリングすると、前述のチャージアップによるピークシフトが生じるだけでなく、結合状態に変化の生じるものもある。例えば、 MoO_3 では Ar イオンスパッタリングによって酸素が脱離して還元され、 MoO_2 の成分が現れることが知られている³⁾。このイオンスパッタリングによる還元については、KIM ら³⁾⁴⁾ や KELLY ら⁵⁾ により酸化物を中心にかなり系統的に調べられているが、還元を生じる系と生じない系が何によって分かれるのかまだ十分に解明されていない。

以上で述べたように、酸化物においては XPS スペクトルの化学シフトによってその化学結合状態を決定することが困難な場合がある。そこで本共同研究では、各分析所が所有する XPS 装置を用いて共通の酸化物試料 (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , NiO) の XPS スペクトルを測定し、結合エネルギーの補正法を検討した。また、Ar イオンスパッタリングによる酸化物の状態変化がど

のような系で生じるのか、状態変化の生じる系の判定基準は何であるのかについても検討した。また、実際の XPS 分析では板状の試料を用いるのが一般的であるが、酸化物試料の場合は板状の標準物質の入手が困難なため粉末状試料を用いることも多い。そこで状態分析用標準試料として、板状試料と粉末試料とでどのような違いが生じるのかについてもあわせて検討した。

2. 実 験

2.1 供試材

本実験に供した試料は単結晶 Al_2O_3 の (001) 面、多結晶 SiO_2 、単結晶 MgO の (100) 面単結晶 TiO_2 の (100) 面から切り出した板状試料とこれら酸化物と NiO の粉末試料とを用いた。板状試料は各分析所に配布してそのまま測定に供し、粉末試料は各分析所において Pb 板上に圧着して供試材とした。

2.2 実験方法

共同実験に参加した各分析所で用いられた XPS 装置を Table 1 に示す。それぞれの供試材について Table 2 に示した光電子ピークを測定した。その際、Ar イオンスパッタリングを行いながら、C 1s ピークが消失して各光電子ピークのエネルギーおよび強度が一定になるまで測定した。イオンスパッタリングの条件を Table 3 に示す。

3. 結果および考察

酸化物試料をイオンスパッタリングを行った際に生じ

Table 1. Instruments used for the round-robin.

Laboratory	Model	Analyzer	Source
B	VG-ESCA3 Mark II	Hemispherical	AlK α
C	Kratos Model ES-300	Hemispherical	AlK α
D	VG-ESCA Lab 5	Hemispherical	AlK α
E	VG-ESCA3 Mark II	Hemispherical	AlK α
F	PHI-550E	CMA	MgK α
I	PHI-5300	Hemispherical	AlK α
K	PHI-5400MC	Hemispherical	AlK α

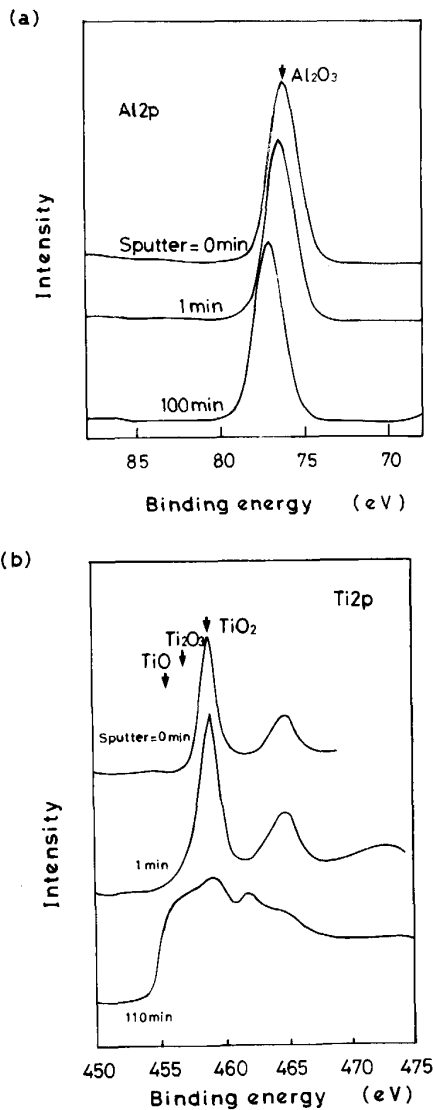
Table 2. Measured XPS lines.

Sample	Al_2O_3	SiO_2	MgO	TiO_2	NiO
XPS spectra	Al 2p O 1s C 1s	Si 2p O 1s C 1s	Mg 1s O 1s C 1s MgKLL	Ti 2p O 1s C 1s	Ni 2p O 1s C 1s

Table 3. Accelerating voltage for Ar ion sputtering.

Laboratory	B	C	D	E	F	I	K
Accelerating voltage (kV)	5	5	3	10	5	3	2

るチャージアップの補正方法について検討した。Al₂O₃, SiO₂, MgO については各酸化物の結合エネルギーに対応するピークのみが見られたのに対し, NiO では NiO と Ni, TiO₂ では TiO₂, Ti₂O₃, TiO の結合エネルギーに対応するピークが見られた。Al₂O₃ (分析所 I による), TiO₂ (分析所 C による) のイオンスパッタによる光電子ピークの形状の変化の一例を Fig. 1 (a), (b) に示す。



(a) Al₂O₃ (b) TiO₂

Fig. 1. Change of Al2p and Ti2p, XPS spectra for Al₂O₃ TiO₂ plates, respectively, as a function of Ar ion sputtering time.

TiO₂ におけるピーク形状の変化は Ar イオンによる還元のためと考えられる。Al₂O₃ におけるピークシフトは, O1s など Al2p の光電子ピークと同様にシフトしていることから, イオンスパッタによるチャージアップのためと考えられる。イオンスパッタリングによるこのようなピーク形状の変化は, いずれの分析所においても同様の結晶が得られた。

3.1 チャージアップの補正

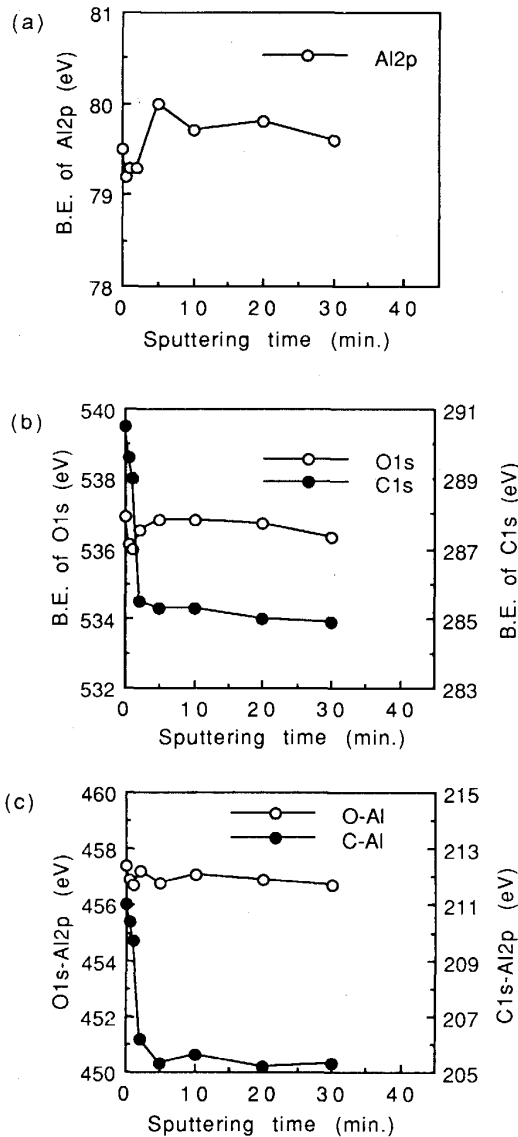
Ar イオンスパッタリングを行っても形状変化の生じない Al₂O₃, SiO₂, MgO を用いて結合エネルギーの補正方法を検討した。

各分析所で測定されたイオンスパッタリングを行う前の Al2p, Si 2p, Mg 1s の結合エネルギーを Table 4 に示す。板状, 粉末とも結合エネルギーはチャージアップのため 3~7 eV 高結合エネルギー側にシフトしており, このシフト量は分析所, 試料ごとで異なっている。Fig. 2 (a), (b) は, 板状 Al₂O₃ をスパッタリングした際の Al2p ならびに C 1s, O 1s の結合エネルギーの変化の様子を示したものである (分析所 C)。各スパッタ時間に対する Al2p と O 1s および Al2p と C 1s との結合エネルギーの差 (エネルギー差) を Fig. 2 (c) に示した。Al 2p と O 1s とのエネルギー差はスパッタ時間が増加してもほとんど変化していないにもかかわらず, Al 2p と C 1s とのエネルギー差は数分間のスパッタリングで 5 eV ほど小さくなり, その後一定値を示した。

各所で測定した板状 Al₂O₃ における Al2p と O 1s とのエネルギー差に対する Al2p と C 1s とのエネルギー差の関係を Fig. 3 (a) に示した。同様に板状 SiO₂, MgO におけるエネルギー差の関係 (O 1s-Si 2p に対する C 1s-Si 2p, Mg 1s-O 1s に対する Mg 1s-C 1s) を Fig. 3 (b), (c) に示す。データの数は, Al₂O₃ で 31, SiO₂ で 41, MgO で 31 であった。Al₂O₃ のエネルギー差のばらつきは, C 1s-Al 2p が 6 eV 程度であるのに対し, O 1s-Al 2p では 1 eV 程度と小さいことが明らかである。同様に SiO₂ でも C 1s-Si 2p が 4 eV 程度であるのに対し, O 1s-Si 2p では 1 eV 程度, また, MgO でも Mg 1s-C 1s が 11 eV もあるのに対し, Mg 1s-O 1s は 2 eV 程度といずれも O 1s とのエネルギー差の方がばらつきが小さい。

Table 4. Binding energy of Al 2p in Al₂O₃ plate(a), Si 2p in SiO₂ and plate(b), Mg 1s in MgO plate(c) before Ar ion sputtering.

Laboratory	B	C	D	E	F	I	K	Reference
B. E. of Al 2p (eV)	77.0	79.5	81.3	78.4	78.7	78.1	—	74.7 ⁶⁾
B. E. of Si 2p (eV)	103.5	106.8	109.4	106.0	108.4	106.5	—	103.8 ⁷⁾
B. E. of Mg 1s (eV)	1317.9	1311.0	1310.0	1309.5	—	1310.1	1311.7	1304.3 ⁸⁾

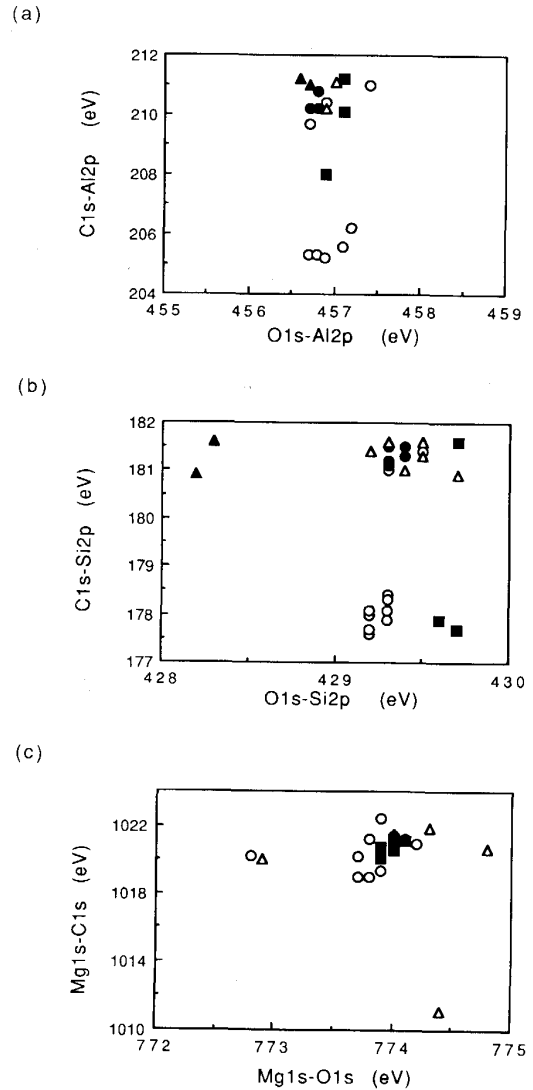


(a) Al2p (b) O1s and C1s (c) Al2p-O1s, Al2p-C1s

Fig. 2. Change of binding energy of Al_2O_3 plate as a function of Ar ion sputtering time.

Fig. 4 に各所で測定された板状 Al_2O_3 , SiO_2 および MgO における O1s に対する上記エネルギー差を示す。それぞれのプロットは、イオンスパッタリングを行ってピーク位置、ピーク強度が一定になったときのエネルギー差を示した。各試料のエネルギー差のばらつきは、 SiO_2 の 1 か所を除くと 0.5 eV 程度で分析所間で非常に良い一致を示している。また、O1s とのエネルギー差の値そのものも、 Al_2O_3 は WAGNER らによる 456.9 eV⁶⁾ と、 SiO_2 は PAPAZZO による 429.3 eV⁷⁾ と、そして MgO については FUGGLE による 773.6 eV⁸⁾、FUGGLE らによる 774.3 eV⁹⁾ と非常によく一致した。

Fig. 5 は、Fig. 3 と同様に各所で測定された粉末の Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 試料におけるエネルギー差の関係を



Laboratory: O; C ●; D △; E ▲; F ■; I

Fig. 3. Binding energy difference between C1s and Al2p (or Si2p, Mg1s) lines of Al_2O_3 plate (a) (or SiO_2 plate (b), MgO plate (c)) as a function of that between for O1s and Al2p (or Si2p, Mg1s) lines.

示したものである。データ数はそれぞれ 35, 37, 32 であった。粉末試料における分析所間のばらつきも、板状試料と同じく C1s とのエネルギー差の方が O1s とのエネルギー差よりも大きい。また、分析所間でのエネルギー差のばらつきは、 Al_2O_3 および SiO_2 において 0.5 eV 程度、 MgO ではやや大きく 1.0 eV であった。粉末試料のエネルギー差も板状試料と同様に文献値^{6)~9)} とよく一致した。

以上のことから、それぞれの光電子ピークと C1s とのエネルギー差のばらつきは、O1s とのエネルギー差のばらつきと比べて大きいことが明らかである。したがって、C1s を結合エネルギーの基準 (285.0 eV) とし

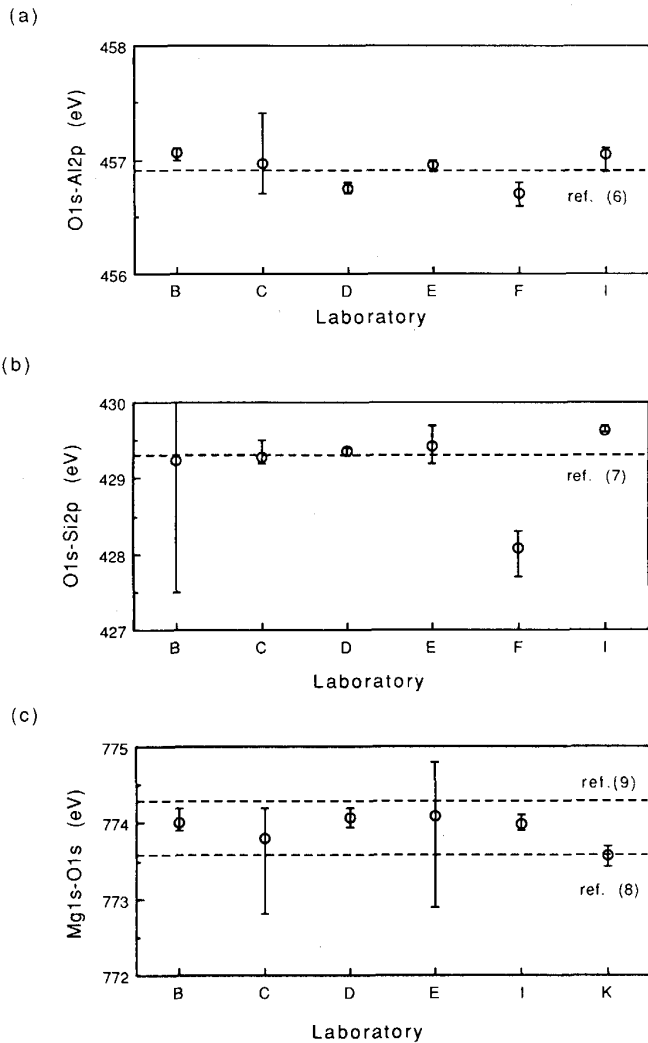
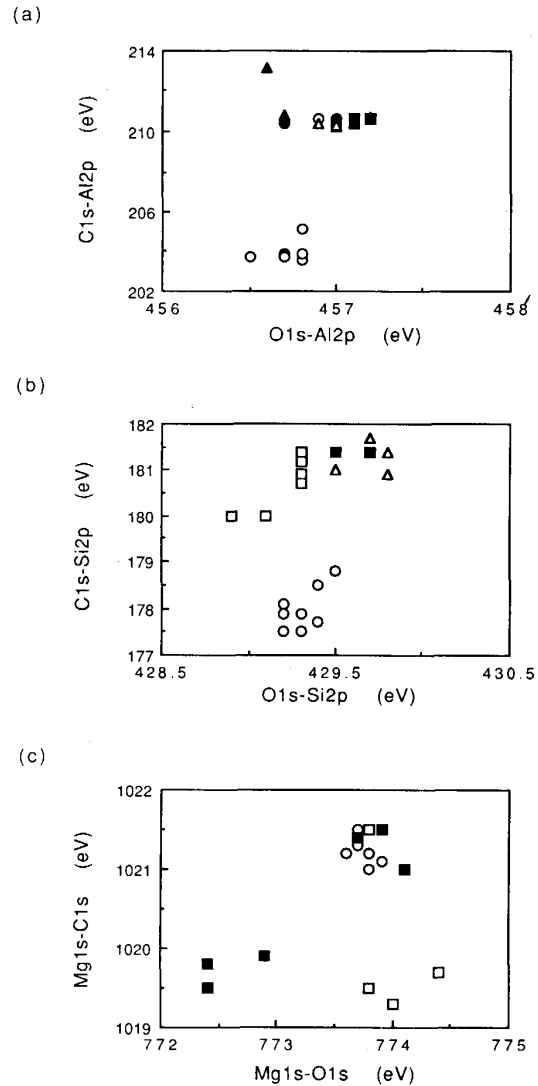


Fig. 4. Binding energy difference between O 1s and Al 2p (or Si 2p, Mg 1s) lines of Al_2O_3 plate (a) (or SiO_2 plate (b), MgO plate (c)) at each laboratory.

て XPS スペクトルを補正すると、3~4 eV の誤差が生じるおそれがある。一方、O 1s の結合エネルギーを基準に、すなわち酸化物を構成する金属元素の光電子ピークと、結合の相手である酸素の O 1s ピークとのエネルギー差を用いて補正すると、C 1s を用いた時より誤差を少なくできるので、その酸化物の化学結合状態をより正確に決定することができる。なお、この O 1s とのエネルギー差は、板状試料と粉末試料との間で、その値や所間のばらつきにほとんど差のないことが明らかになった。

XPS によっても X 線励起によるオージェ電子が測定できる。各所で測定された板状 MgO の Mg 1s 光電子ピークと、MgKLL オージェ電子ピークとのエネルギー差を Fig. 6 に示す。ここで MgKLL オージェ電子のエネルギーは、結合エネルギーに対して表示された XPS



Laboratory: □; B ○; C ●; D △; E ▲; F ■; I

Fig. 5. Binding energy difference between C 1s and Al 2p (or Si 2p, Mg 1s) lines of Al_2O_3 plate (a) (or SiO_2 powder (b), MgO powder (c)) as a function of that between for O 1s and Al 2p (or Si 2p, Mg 1s) lines.

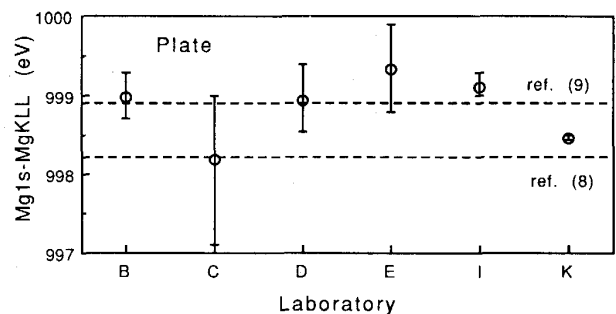


Fig. 6. Binding energy difference between Mg 1s and MgKLL Auger lines of MgO plate at each laboratory.

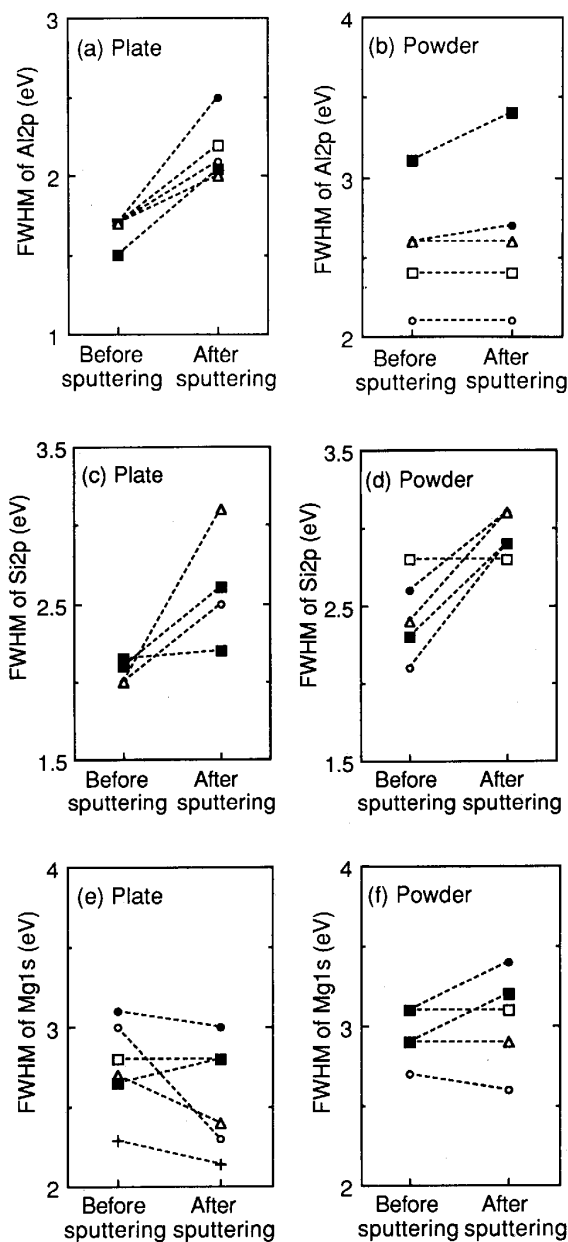
スペクトルのエネルギー値、すなわち入射 X 線のエネルギー ($h\nu$) からオージェ電子の運動エネルギー (E_K) と仕事関数 (ϕ) を引いた値 ($E = h\nu - E_K - \phi$) を用いた。すなわち、Mg1s と MgKLL とのエネルギー差は、オージェパラメーターと同じものである。各所で測定された Mg1s と MgKLL とのエネルギー差のばらつきは、板状試料のデータ数 31 点で 1 eV、粉末試料のデータ数 32 点では 0.5 eV 程度であった。MgO の Mg1s と MgKLL とのエネルギー差として、998.2 eV⁸⁾、998.9

eV⁹⁾ が報告されており、今回の共同実験結果はこれらの値にほぼ一致した。このことは、O1s ピークの場合と同様に、オージェ電子を用いても XPS スペクトルのエネルギーの補正を行うことが可能であることを示している。

3.2 Ar イオンスパッタリングの影響

Al₂O₃、SiO₂ および MgO は、Ar イオンスパッタリングを行っても化学結合状態に変化が見られないことを既に示した。Al₂O₃ における Al2p、SiO₂ の Si2p および MgO の Mg2p 光電子ピークのスパッタリング前後における半値幅 (FWHM) の変化を Fig. 7 (a)~(f) に示した。MgO は板状試料、粉末試料とも半値幅は変化しないが、SiO₂ の Si2p はいずれもイオンスパッタリングによって半値幅が増加する。一方 Al₂O₃ は、粉末試料は Al2p の半値幅が変化しないのに対し、板状試料ではイオンスパッタリングによって半値幅が増加する。SiO₂ に 0.5~2 eV の He⁺、Ar⁺、Xe⁺ を注入することにより、Si2p スペクトルの半値幅が増加することを Hofmann らは報告している¹⁰⁾。また、結晶性の SiO₂、TeO₂ などの酸化物をイオンスパッタリングすると表面にダメージが入ることを Naguib らは報告している¹¹⁾。これから、板状、粉末の SiO₂ および板状 Al₂O₃ における半値幅の増加は、イオンスパッタリングにより表面にダメージが導入されたものと考えられる。また、粉末の Al₂O₃ はイオンスパッタ前後で半値幅に変化が見られないが、その半値幅は板状試料のスパッタリング前よりも大きく、スパッタ前の値とほぼ同じである。したがって、粉末のものではもともとダメージが存在していたものと思われる。MgO では半値幅の変化がないことから、イオンスパッタリングによるダメージが生じないものと考えられる。

次に、板状の Al₂O₃ 試料をスパッタリングした際のイオンのエネルギーに対する Al2p スペクトルの半値幅



(a) Al₂O₃ plate (b) Al₂O₃ powder (c) SiO₂ plate (d) SiO₂ powder (e) MgO plate (f) MgO powder
Laboratory: □; B ○; C ●; D △; E ■; I +; K

Fig. 7. FWHM of Al2p, Si2p and Mg1s line before and after Ar ion sputtering.

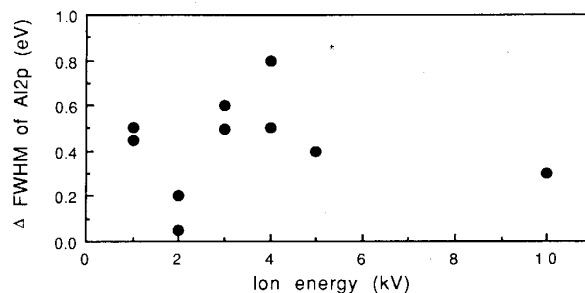


Fig. 8. Increase in FWHM of Al2p in Al₂O₃ plate before and after Ar ion sputtering as a function of primary ion energy.

の変化を Fig. 8 示す. この測定は各分析所で行った. 1~10 keV のエネルギー範囲では, イオンスパッタリングによっていずれも半値幅が増したが, とくにエネルギー依存性は認められない. したがってイオンのエネルギーを 1 keV 程度まで下げても, イオンスパッタリングによるダメージの生成は避けられないものと思われる.

イオンスパッタリングによってある種の酸化物は還元され, 本研究でも TiO_2 試料から Ti_2O_3 および TiO が, また NiO 試料から Ni が新たに現れることを既に示した. この結果はそれぞれ, BARDI らによるもの¹²⁾, KIM らによるもの⁴⁾と一致する. なお, 実験に供した板状および粉末の TiO_2 , 粉末の NiO いずれにおいても還元が生じた.

以上のように, 酸化物はイオンスパッタリングによって, (A) 無変化のもの, (B) ダメージが入るもの, (C) 還元が生じるもの, の 3 種類に分けられる.

3.3 イオンスパッタリングにより状態変化する酸化物の分類

イオンスパッタリングによる還元は多くの酸化物や他の化合物で知られている^{11)13)~18)}. KELLY らは, 酸化物の自由生成エンタルピーよりも, 還元されたときに生成する物質の自由生成エンタルピーの方が大きいときに還元が生じると説明している. ここで, M_xO_y なる酸化物が還元されると M_xO_u になるとする. M_xO_y , M_xO_u の生成エンタルピーをそれぞれ ΔH_a^i , ΔH_a^r とすると, 還元によるエンタルピー変化 ($\Delta H_a = \Delta H_a^i - \Delta H_a^r$) が負の時にイオンスパッタリングによる還元が生じ, 正の時には還元が生じないと考えるものである⁵⁾¹¹⁾. 他にもい

くつかの説があるが, いずれの説も例外が存在すること, ダメージの有無については判定できないことなどまだ問題点がある.

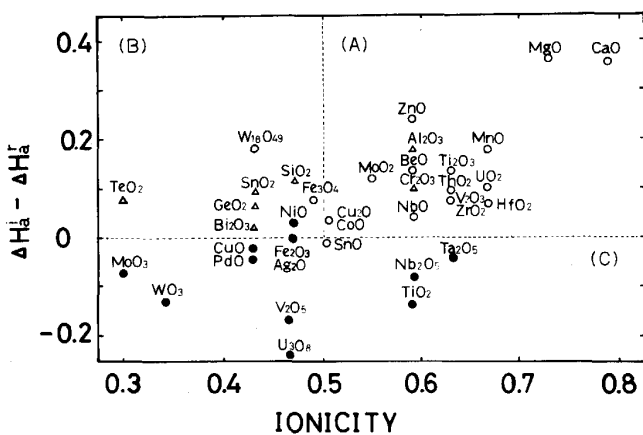
そこで, KELLY の用いたエンタルピー変化⁵⁾ と, PAULING が定義したイオン結晶性¹⁷⁾との両方を用いて整理すると, Fig. 9 に示すようにイオンスパッタリングによって生じる酸化物の変化¹¹⁾を分類できることが明らかとなった. 同図から, イオンスパッタリングによって, (A) 無変化の酸化物 (○), (B) ダメージが入る酸化物 (ただし還元は生じない, △), (C) 還元が生じる酸化物 (●) を三つの領域にはば分けることができる. すなわち, 酸化物の還元の際の自由生成エンタルピー変化が正のものは還元が生じず, 負のものは還元が生じる. イオン結晶性の小さいものはダメージが生じ, 大きいものは生じない. 光電子ピークでみると, (A) の領域では変化がみられず, (B) の領域では, 半値幅が増大し, (C) の領域では新たなピークが現れる. 今回の共同研究で用いた酸化物はこの分類どおり MgO は無変化, SiO_2 はダメージが生じ, TiO_2 は還元された. 一方, 無変化に分類される Al_2O_3 はダメージが生じ, 還元されない領域の NiO では還元が生じた. しかし, これらのずれはあまり大きいものではなく, Fig. 9 を用いて酸化物のイオンスパッタリングによる変化をほぼ判定できるものと考えられる.

数 keV のエネルギーのイオンが照射されると, 試料表面に約 10 nm 程度の深さの衝突カスケードが生成する¹⁸⁾. 衝突カスケード中でばらばらになった原子は, より自由生成エンタルピーの低い酸化物になりやすいものと考えられる. すなわち, ΔH_a が正の酸化物では状態変化が生じないが, ΔH_a が負のものでは還元が生じる傾向にある. また, イオン結晶性の高い酸化物では, ばらばらになったイオン間のクーロン相互作用が大きく, かつ広範囲にわたっているため, カスケードの中にランダムに回復するよりは秩序正しく回復して元の結晶になりやすいものと考えられる. イオン結晶性の低い酸化物では, 原子間の相互作用が比較的小さいので, 元の格子点からずれた位置でそのまま安定化するものと考えられる.

4. XPS 状態分析方法の標準化の提言

4.1 チャージアップが生じたときの結合エネルギーの補正方法

1) 絶縁物試料でチャージアップが生じると, 絶対的な結合エネルギーの決定が困難である. その結合エネルギーを推定するためには, その物質を構成する元素の結



Region (A); Stable region (B); Damage induced region (C); Reduced region

Fig. 9. Surface alteration of various oxides¹¹⁾ by Ar ion sputtering, which is classified by free formation enthalpy and ionisity defined by PAULING.

合エネルギーの差を用いる。とくに酸化物の場合は、O 1s とのエネルギー差を用いて状態分析する。

2) X 線励起のオージェ電子ピークが測定できるときには、そのオージェ電子ピークとのエネルギー差を用いても状態分析が可能である。

4.2 イオンスパッタリングによる光電子ピークの変化

イオンスパッタリングによる物質の状態変化による光電子ピークの変化は、Fig. 9 に示すように酸化物の還元前後の自由生成エンタルピー変化とイオン結晶性の2種類のパラメーターを用いて以下のように判定することが可能である。

(A) 無変化の酸化物: イオン結晶性 > 0.5 , $\Delta H_a > 0$

(B) ダメージが生じ半値幅が大きくなる酸化物: イオン結晶性 < 0.5 , $\Delta H_a > 0$

(C) 還元が生じ新しいピークがあらわれる酸化物: $\Delta H_a < 0$

5. 結 論

7 分析所の参加により、同一の板状および粉末の Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , NiO 試料を用いて Ar イオンスパッタリングを行いながら、各光電子ピークの強度、結合エネルギー、半値幅が一定になるまで測定を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 酸化物では入射 X 線、イオンスパッタリングによりチャージアップが生じる。チャージアップによる XPS スペクトルの結合エネルギーのシフト量は、試料、分析所間で異なる。

2) イオンスパッタリングによって還元されない Al_2O_3 , SiO_2 , MgO の結合エネルギーの補正は、C 1s よりも O 1s を基準に用いた方が結合エネルギーの所間のばらつきが小さい。

3) X 線励起のオージェ電子ピークを基準に用いても O 1s の場合と同様に結合エネルギーの補正を行うことが可能である。

4) 酸化物はイオンスパッタリングによって光電子ピークが、(A) 無変化のもの、(B) ダメージのため半

値幅が増大するもの、(C) 還元のため新しいピークが現れるものに分類することができる。これらの変化は、還元の際の自由生成エンタルピー変化と、イオン結晶性を用いて判定することができる。

5) 板状試料、粉末試料いずれも XPS の状態分析用標準物質として用いることができる。ただし、 Al_2O_3 のように板状試料と粉末試料とで、イオンスパッタリングによって生成するダメージが異なるものもあるので注意を要する。

文 献

- 1) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 259
- 2) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 437
- 3) K. S. KIM, W. E. BAITINGER, J. W. AMY and N. WINOGRAD: J. Electron Spectro. and Rel. Pheno., **5** (1974), p. 351
- 4) K. S. KIM and N. WINOGRAD: Surf. Sci., **43** (1974), p. 625
- 5) R. KELLY: Surf. Sci., **100** (1980), p. 85
- 6) C. D. WAGNER, W. M. RIGGS, L. E. DAVIS, J. F. MOULDER and G. E. MUILENBERG: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1979) [Perkin Elmer]
- 7) E. PAPAARAZZO: J. Electron Spectro. and Rel. Pheno., **43** (1987), p. 97
- 8) J. C. FUGGLE: Surf. Sci., **69** (1977), p. 581
- 9) J. C. FUGGLE, L. M. WATSON, D. J. FABIAN and S. AFFROSSMAN: J. Phys. F, **5** (1975), p. 375
- 10) S. HOFMANN and J. H. THOMAS III: J. Vac. Sci. Technol. B, **1** (1983), p. 43
- 11) H. M. NAGUIB and R. KELLY: Rad. Eff., **25** (1975), p. 1
- 12) U. BARDI, K. TAMURA, M. OWARI and Y. NIHEI: Appl. Surf. Sci., **32** (1988), p. 352
- 13) G. PANZNER, B. EGERT and H. P. SCHMIDT: Surf. Sci., **151** (1985), p. 400
- 14) T. J. CHUAMG, C. R. BRUNDLE and D. W. RICE: Surf. Sci., **59** (1976), p. 413
- 15) G. J. COYLE, T. TSANG and I. ADLER: Surf. Sci., **112** (1981), p. 197
- 16) R. KELLY: Mater. Sci. Eng. A, **115** (1989), p. 11
- 17) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond (1960) [Cornell University Press]
- 18) R. BEHRISCH: Sputtering by Particle Bombardment I (1981) [Springer-Verlag]