

解説

XPS スペクトルに現れるイオン照射による酸化物の変化

橋本 哲

鋼管計測 (株) 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1
e-mail : sahasimo@kks.co.jp

(2003年6月30日受理, 2003年8月5日掲載決定)

XPSやAESを用いて材料の深さ方向分析をするとき、イオンスパッタリングによるダメージが生じる系では正しい元の試料の化学状態の評価が困難になる。そこで、酸化物におけるXPSスペクトルに現れるイオンスパッタリングによる表面変化を概説した。最初に、イオンスパッタリングによる変化の様式から酸化物を分類すると、無変化の酸化物、XPSスペクトルの半値巾が大きくなるもの、新たな成分が現れるものの3種の酸化物があることを示した。次いで、これらイオン照射による状態変化は、標準生成エンタルピー変化と結合の結晶性とに関連していることを示した。さらに、還元されて新たな成分が現れる酸化物のイオンスパッタによるAESやXPS強度変化は元の組成と関連があり、イオンによる還元断面積を用いて予測可能であることを示した。

Change of XPS spectra for Oxides after Ion Bombardment

Satoshi Hashimoto

Kokan Keisoku K.K., 1-1 Minamiwatarida, Kawasaki 210-0855, Japan
e-mail : sahasimo@kks.co.jp

(Received: June 30, 2003; Accepted: August 5, 2003)

When materials are analyzed by XPS or AES sputter depth profiling, it becomes difficult to determine precise chemical states of the materials which are damaged by ion bombardment. The damages of oxides by ion bombardment, which are reflected in XPS spectra, were reviewed. Firstly, the classification of the changes was described. Additional peaks appeared as a result of the reduction for the one type of the oxides, the spectra were broadened for the second one, and the third type oxides were unchanged. It is pointed out that these changes are related to the enthalpy and bond-type. Secondly, the change of the intensities as a function of sputtering time was formulated using reduction cross sections by the ion bombardment and sputtering yield.

1. 緒言

合金の表面組成が選択スパッタリングによって変化したり [1]、化合物においてはイオン照射によって変化することが知られている [2-19]。XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や AES (Auger Electron

Spectroscopy) を用いて、スパッタリングした後の表面を分析すると、組成変化や状態変化に起因してスペクトル強度や形状が変化する。

特に、これらイオンスパッタリングによってXPSスペクトルに変化が現れる化合物の多くは、触媒、

Table 1 Changes of oxides after ion bombardment which are classified using XPS spectral change or other techniques [2-19].

Change	Oxides
Additional peaks appears (reduction)	Ag ₂ O, Au ₂ O ₃ , CdO, Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , IrO ₂ , MnO ₂ , MoO ₃ , Nb ₂ O ₃ , NbO ₂ , Nb ₂ O ₅ , RuO ₂ , Ta ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , U ₃ O ₈ , V ₂ O ₅ , TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , NiO, WO ₃ , PbO, PbO ₂ , CuO, Cu ₂ O, CrO ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
FWHM broadening (become amorphous)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , GeO ₂ , Y ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₂ , Bi ₂ O ₃ , SnO ₂
No change	CaO, MgO, BeO, ZnO, CoO, MnO, SnO, ThO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , UO ₂

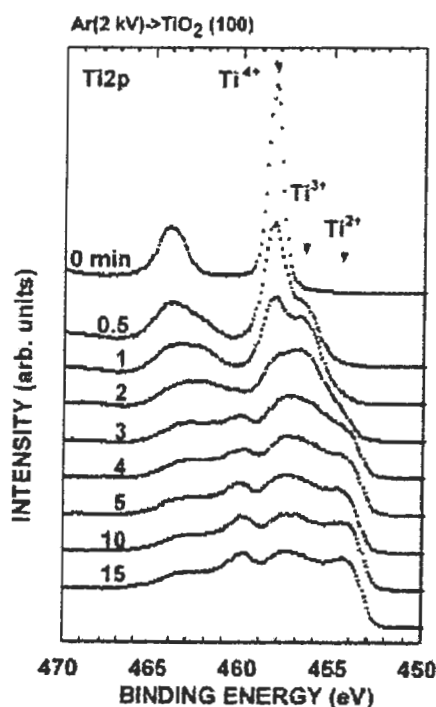


Fig. 1 Ti 2p XPS spectra of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV [8]

ディスプレイ、センサー、高耐食性表面処理などに用いられている。これら材料をイオンスパッタリングによる深さ方向分析する時、イオン照射による化学状態

変化が生じるため、スペクトルに現れる変化が試料固有の構造によるものか、イオン照射によるものであるのかが不明確になる。

様々な化合物試料におけるスパッタリングによる表面の変化については、多くの実験が行われてきた。ここでは、酸化物のXPSスペクトル変化に現れる、イオン照射の効果について概説する。

2. XPS スペクトルから見たイオンスパッタによる酸化物の化学状態変化

イオンスパッタした場合の表面状態変化から、酸化物が分類できることが示されている[4]。また、XPSに現れるスペクトル変化から酸化物は3種に分類されることが報告されている[2]。すなわち、(I) NiO、WO₃、PbO、CuOなどの酸化物は、還元されて新たな成分が現れる。(II) SiO₂、Al₂O₃などの酸化物では、光電子ピークの半値巾が広がる。(III) CaO、MgOなどの酸化物ではほとんど変化しない。これらの結果をTable1にまとめる。以下に、その詳細を述べる。

2. 1 イオンスパッタによって新たな成分が現われる酸化物

ArでイオンスパッタするとTiO₂では元々の4価の成分に加えてTi₂O₃やTiOの成分が現れるが、これ以下の価数を有するTi₂O、Ti₃Oなどの酸化物や金属Tiは現れないことが知られている[2, 8-11]。2kVのArイオンスパッタした単結晶TiO₂におけるTi 2p XPSスペクトル変化をFig. 1に示す[8]。

Ti酸化物では、TiO₂、Ti₂O₃、Ti₅O₃、TiO、Ti₂O、Ti₃Oなどの相が報告されている[20, 21]。これらは、TiO₆の八面体やTiO₄の四面体から成り立っている。例えば、TiO₂、Ti₃O₅、TiOの化学量論組成の違いは、TiO₆の八面体クラスターの繋がり方で異なる。したがって、イオンスパッタ後に、3価あるいは2価の化学量論組成から少しずれた状態のものも存在する可能性は高く、Ti₂O₃やTiOが、正確な化学量論組成を保って存在しているか否かは不明である。ここでは、4価、3価や2価の成分だけが存在することを前提としてピーク分離を行なうことによって得られた、スパッタ時間に対するTiO₂単結晶における各成分の変化をFig. 2に示す。スパッタ時間ともに、元々の4価の成分は単調に減少するが、スパッタ初期に3価の成分の量が増加し、極大となった後、減少し一定となる。2価の成分は、3価の成分の増加に遅れて増加し始め、一定となる。この結果は、HofmannらもTiO₂薄膜においても同様な結果を報告している[10]。なお、スパッタ時間に

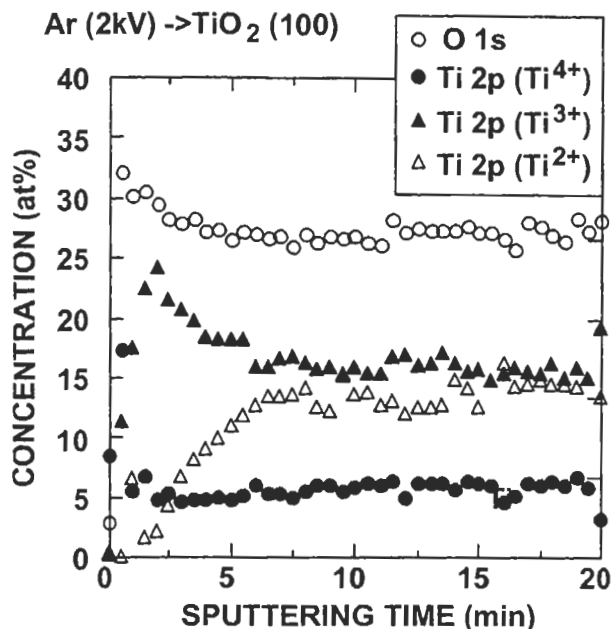


Fig. 2 Surface concentration of TiO_2 single crystal as a function of sputtering time. Ti 2p XPS spectrum is separated to three components (Ti^{4+} , Ti^{3+} and Ti^{2+}). Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV. [8]

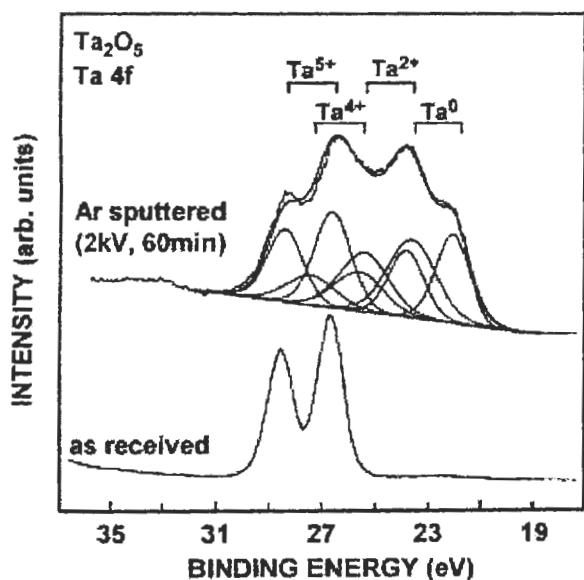


Fig. 3 Ta 4f XPS spectrum of Ta_2O_5 powder before and after Ar sputtering. Acceleration voltage of Ar ion

対しTiの全強度は増加し、Oの強度は減少した後、それぞれ一定になる。これは、酸素の化学量論組成の小さい酸化物が増加することで、説明される。

さらに、Mathieuらは、スパッタしながら TiO_2 のTiおよびOのAESを用いた強度変化測定の結果、XPS

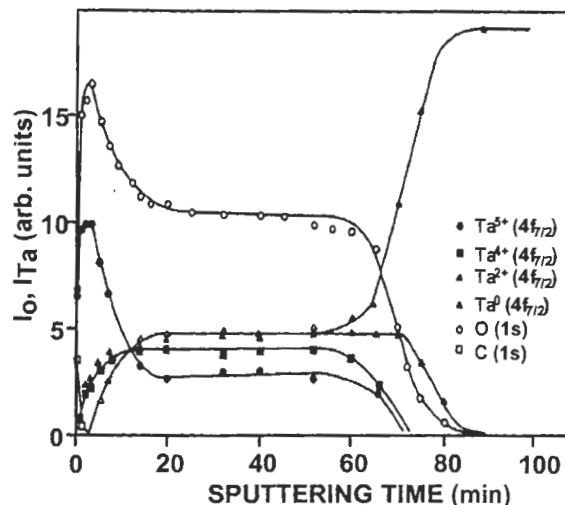


Fig. 4 Depth profile of each state of Ta, C, and O for anodic oxidized Ta_2O_5 on Ta [11]. Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV.

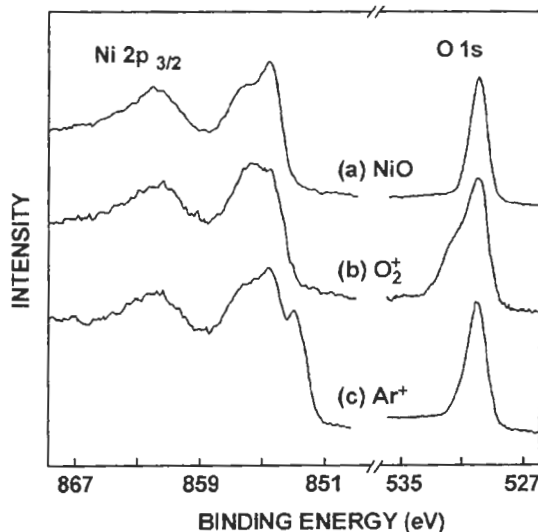


Fig. 5 Ni 2p and O 1s XPS spectra of NiO prepared by thermal oxidation of Ni. Acceleration voltage of Ar ion and O_2^- is 400 V. [12]

の場合と同様、Tiの強度が増加するとともに、Oの強度が減少し、その後、それぞれ一定になることを示した [22]。一定となった後のTiに対するOの強度比が TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO の順に大きくなることを示した。また、3章で後述するように、その組成変化が推定可能

なことも示されている [23, 24]。

TiO₂ のように、異なる価数の複数の安定な酸化物相を有する Nb₂O₅ や Ta₂O₅ でも同様な結果が得られている。Fig. 3 に示した Ta₂O₅ 粉末では、元々の 5 価の成分に加えて、4 価や 2 価の成分および金属 Ta の成分も見られている。Fig. 4 に、金属 Ta をアノード酸化した Ta₂O₅ 酸化膜における、Ar イオンスパッタしながら XPS で測定した例を示す [11]。スパッタ時間とともに元々の 5 価の成分が減少し、4 価や 2 価の成分および金属 Ta の成分が増加している。このような変化は、Nb₂O₅ においても見られている [10, 11]。

複数の価数を持たない酸化物でも、変化する系がある。Fig. 5 に示すように、NiO では、O イオンスパッタでは変化が生じないのに対して、Ar イオンスパッタにより金属 Ni 成分が現れている [12]。

2. 2 イオンスパッタによって半値巾が変化する酸化物

NiO、WO₃、PbO、CuO などの酸化物のように新たな成分は現れないが、SiO₂、Al₂O₃ などの酸化物ではそのピークの半値巾が変化する。Fig. 6 に、Si ウエハに熱酸化により形成した SiO₂ に、70kV の As⁺ イオンを照射した場合の XPS スペクトルの変化 [18] を示す。ピーク位置は特に変化していないが、半値巾が大きくなっていることが明らかである。

Hofmann と Thomas は、Si ウエハに熱酸化によって形成した SiO₂ を、加速電圧を 0.5 から 2kV とした He、Ar、Xe イオンでスパッタし、XPS スペクトルを測定した結果、イオンスパッタによる XPS ピークの広がり

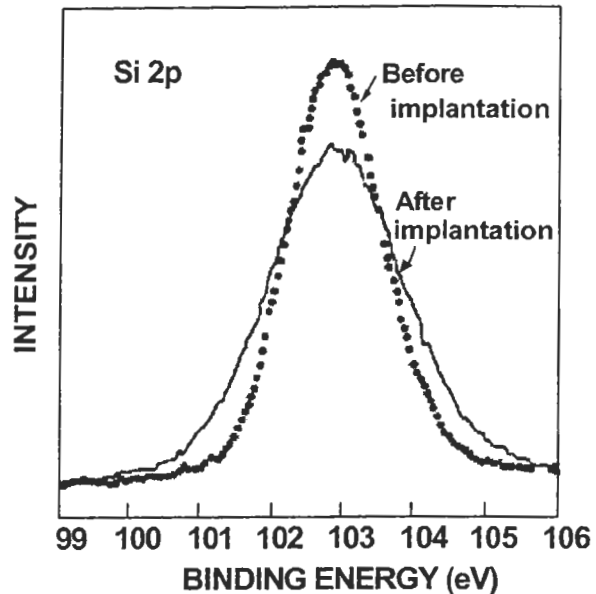


Fig. 6 Si 2p XPS spectra of thermally oxidized SiO₂ on Si wafer as a function of sputtering time. Acceleration voltage of As⁺ ion is 70 kV [18].

は、注入されたイオンの飛程中で生じた Si-O 結合の結合角が変化する無秩序化に起因するものと考えている [17]。さらに、He の方が Ar や Xe よりも大きく増加すること、また加速電圧が大きくなるにつれて増加することを示した。これは、注入されたイオンの飛程内で、状態変化が生じていることを示唆しており、飛程の大きい He イオンの方が、あるいは加速電圧の大きい方が、XPS スペクトルの半値巾の増加が大きくなることを意味している。

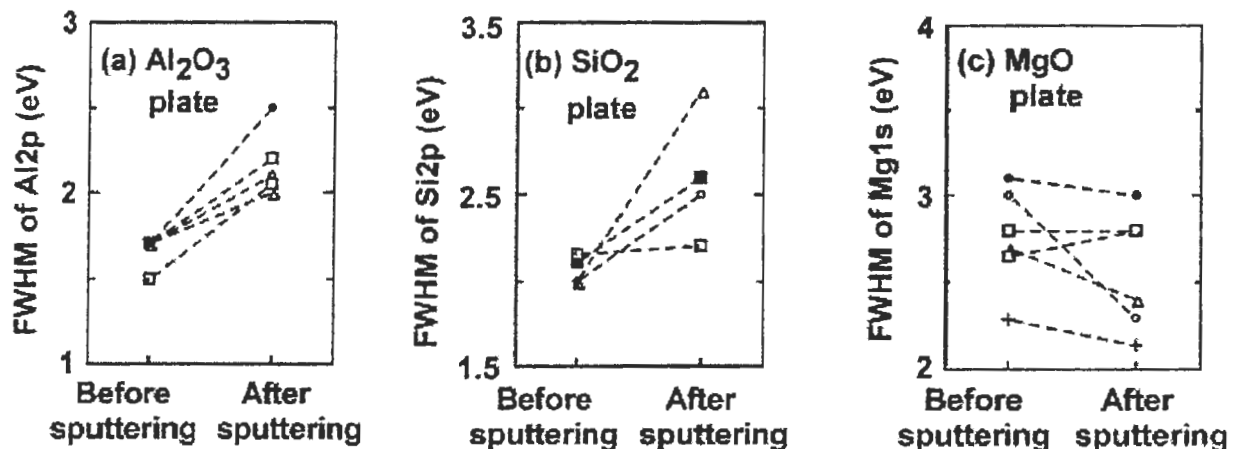


Fig. 7 FWHM of XPS spectra before and after Ar ion sputtering [2]. (a) Si2p for SiO₂ plate, (b) Al2p for Al₂O₃ plate, and (c) Mg1s for MgO plate.

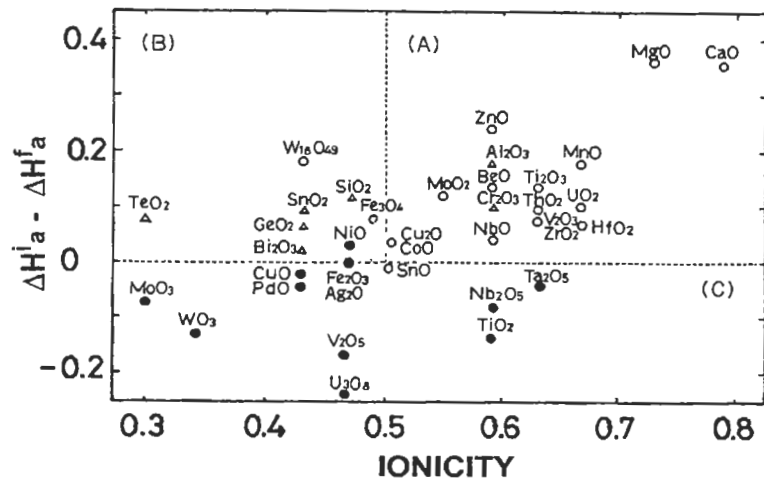


Fig. 8 Surface change for various oxides by Ar ion sputtering, which is classified by atomization heat and ionicity. (A): stable region, (B): FWHM broadening / becoming amorphous region,

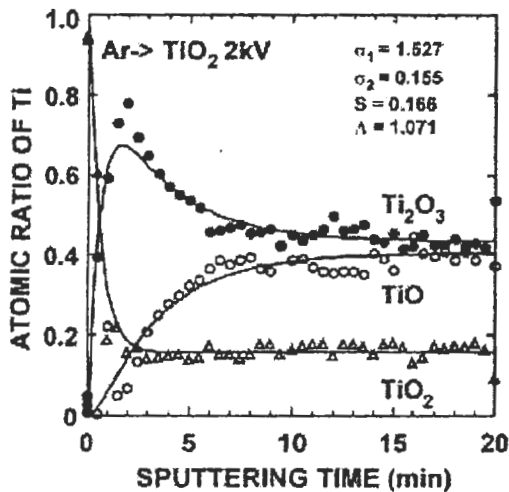


Fig. 9 XPS depth profile of Ti^{4+} , Ti^{3+} and Ti^{2+} states for TiO_2 single. Circles and triangles represent experimental data and lines are fitted results. [23]

また、鉄鋼協会の表面分析小委員会に参加9機関で行った板状の Al_2O_3 および SiO_2 試料に関するスパッタ前後での半値巾変化を、Fig. 7(a), (b)に示す。板状の Al_2O_3 および SiO_2 試料では、ほとんどの機関で半値巾が増加することが確認された [2]。

2. 3 イオンスパッタによってもスペクトルに変化が認められない系

MgO, BeO, CaO などでは、イオンスパッタリングを行っても、特に XPS スペクトルに変化が認められない。Fig. 7(c)に、板状の MgO におけるスパッタ前後における半値巾の変化を示す [2]。

2. 4 XPS スペクトル上に変化から見たイオンスパッタによる酸化物の状態変化の分類

Kellyらは、自由生成エンタルピー変化により、スパッタによる還元を判定できるとしている [4]。すなわち、ある酸化物の自由生成エンタルピーが、熱力学的に還元した後の酸化物のそれより小さい時、すなわち、熱力学的に還元前後での自由生成エンタルピー変化が正となる酸化物では、イオンスパッタリングによる還元が生じるとしている。一方、自由生成エンタルピー変化が負となる酸化物では還元が生じないとしている。

また、酸化物のアモルファス化は、ポーリングの与えた結晶性 [25] から判定されるとされている [4]。すなわち、CaO などのようにイオン結合性の高いものは変化しにくく、低いものはアモルファスになりやすい。これらをパラメータを用い、XPS スペクトルに現れる変化をまとめたものを Fig. 8 に示す [2]。すなわち、(C) NiO, WO_3 , PbO, CuO などの酸化物は、還元されて新たな成分が現れる。(B) SiO_2 , Al_2O_3 などの酸化物では、光電子ピークの半値巾が広がる。(A) CaO, MgO などの酸化物ではほとんど変化しない。

3. イオン照射時間に対する化学状態の経時変化

先に示したように Mathieu らは、AES を用いた TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO のイオン照射による強度評価から、定常状態になった後の強度が出発物質の組成に依存しており、その強度を評価すれば元の組成を推定可能であることを示した [22]。一方、1 次粒子に対する状態変化の断面積を用いて、電子照射による還元の経時変化や X 線

照射による高分子の経時変化が予測できることが示されている [26-28]。これらと同様に、イオンによる状態変化が化学状態ごとに一定の割合で変化する反応で表されるとし、スパッタリングにより表面から物質が失われる効果も考慮すると、イオン照射時間に対する状態変化量が予測できる。入射した1個のイオンによる、酸化物 M_0 (Ti^{4+}) から還元した状態 M_1 (Ti^{3+}) への還元量

および M_1 から状態 M_2 (Ti^{2+}) への還元量を、それぞれ σ_1^0 , σ_2^0 とし、スパッタリング収率を S とする。さらに、還元が生じる厚さ内の酸化物分子の総数 (N_{Tot})、イオン電流密度 (i)、電気素量 (e) を用いて、実効的な還元量 (σ) を、

$\sigma_m = \sigma_m^0 i / e N_{Tot}$, ($m=1$ or 2) と定義すると、酸化物のスパッタリング時間に対する変化は (1) 式で与えられる [23, 24]。

$$\begin{aligned}
 I_1(t) &= K \cdot \left(\frac{\sigma_1}{k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{S}{k_1} \right) + K \cdot (\Lambda - 1) \\
 I_2(t) &= K \cdot \left(\frac{\sigma_1^2}{k_1 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)} \cdot \exp(k_1 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \cdot \exp(k_2 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot S}{k_1 \cdot k_2} \right) \\
 I_3(t) &= K \cdot \left(\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_1 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{k_1 \cdot k_2} \right)
 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $k_m = \sigma_m + S$ 、 Ti^{4+} の初期値を 1、 Ti^{3+} および Ti^{2+} の初期値をそれぞれ 0 とした。K は比例定数である。

2kV の加速電圧で、 TiO_2 単結晶に対して Ar イオンスパッタリングを行った時の状態変化に対して、 Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元収率、 Ti^{3+} から Ti^{2+} への還元収率、スパッタ収率および光電子の情報深さ (Λ) をパラメータとして、フィッティングを行った。その結果を Fig.9 中に実線で示した。このフィッティング結果は、実験値と良い一致をしている。さらに、これらパラメータを知ることにより、イオン照射による損傷の経時変化が予測可能になるものと考えられる。

4. 結論

Ar イオンスパッタリングを行い、XPS や AES を用いて、材料の深さ方向分析をするとき、試料のスパッタリングによるダメージが生じる系では、試料の正しい評価が困難になる。本解説では、酸化物を中心に、XPS スペクトルに現れるイオンスパッタリングによって生じる表面変化を概説した。

低加速電圧や低入射角度では表面の損傷量が小さくなるように、実験条件の選択により、元の状態を評価できるようになる可能性があるし、スパッタリング後のスペクトルに隠れている元の構造を推定できる可能性もある。新たな実験方法やデータ解析方法を考えることで、より正確な状態の評価ができるものと信じて

いる。

(文献)

- [1] G. Betz, *Surf. Sci.* 92, 283 (1980).
- [2] 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, 799 (1992).
- [3] G. Betz and G. K. Wehner in *Sputtering by Particle Bombardment II* ed. by R. Behrisch, pp.11, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [4] H.M.Naguib and R.Kelly, *Rad. Eff.* 25, 1 (1975).
- [5] K. S. Kim, W. E. Battinger, J. W. Amy and N. Winograd, *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* 5, 351 (1974).
- [6] R. Kelly, *Surf. Sci.* 100, 85 (1980).
- [7] J. B. Mahlherbe, S. Hofmann, and J. M. Sanz, *Appl. Surf. Sci.* 27, 355 (1986).
- [8] S. Hashimoto and A. Tanaka, *J. Surf. Anal.* 8, 799 (2002).
- [9] U. Bardy, K. Tamura, M. Owari and Y. Nihei, *Appl. Surf. Sci.* 32, 352 (1988).
- [10] S. Hofmann, and J. M. Sanz, *J. Trace Microprobe Technol.* 1, 213 (1982-83).
- [11] S. Hofmann and M. Sanz, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314, 215 (1983).

- [12] K. S. Kim and N. Winograd, *Surf. Sci.* 43, 625 (1974).
- [13] G. Panzner, B. Egart and H. P. Schmidt, *Surf. Sci.* 151, 400 (1985).
- [14] T. J. Chung, C. R. Bramble and D. W. Rice, *Surf. Sci.* 59, 413 (1976).
- [15] R. Holm and S. Strop, *Appl. Phys.* 12, 101 (1977).
- [16] S. Suzuki, K. Sugiyama, and Y. Waseda, *J. Surf. Anal.* 9, 455 (2002).
- [17] S. Hofmann and J. H. Thomas III, *J. Vac. Sci. Technol.* B1, 43 (1983).
- [18] T. Ajioka and S. Ushio, *Appl. Phys. Lett.* 48, 1398 (1986).
- [19] E. Paparazzo, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 20, 1091 (1987).
- [20] in *Crystal Structures* ed. by R. W. G. Wyckoff, John Wiley & Sons, New York, vol.1, (1963), vol.2 (1964), vol.3 (1965)
- [21] in *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ed. by P. Villards and C. D. Calvert, American Society of Metals, Metals Park (1985).
- [22] H. J. Mathieu, J. B. Mathieu, D. E. McClure and D. J. Landolt, *J. Vac. Sci. Technol.* 14, 1023 (1977).
- [23] S. Hashimoto, A. Kamiyama, T. Sakurada and A. Tanaka, *J. Surf. Anal.* 9, A-19 (2002).
- [24] S. Hashimoto, A. Kamiyama, T. Sakurada and A. Tanaka, *Surf. Sci.* (to be published).
- [25] L. Pauling, in *The Nature of the chemical bond*, Cornell university press (1960).
- [26] C. G. Pantano and T. E. Madey, *Appl. Surf. Sci.*, 7, 115 (1981).
- [27] S. Tanuma, T. Kimura, M. Inoue, M. Suzuki, S. Hashimoto, and K. Miura, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* 23 40 (2002).
- [28] A. Tanaka, R. Oiwa and K. Yoshihara, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* 20 791 (1999).

います。そのような内容を結論の部分に追加すると、このような複雑な系の分析に対する一つの提案となると思います。

[著者]

ご指摘のとおり、今回のパラメータ、すなわち酸化物 M_0 から還元した状態 M_1 への還元量、および M_1 から状態 M_2 への還元量、スパッタリング収率、および情報深さは、物質固有の値です。これらパラメータを知ること、イオンによる変化を予測できるものと考えています。しかし、現状では、これらすべてをフィッティングパラメータとしていること、損傷の分布を一様なものとしていること、さらにはスパッタリング収率や情報深さを組成によらない量としていることなどに、課題があるものと考えています。現在、他雑誌 (*Surf. Sci.*) に投稿中であり、その中でこれらに関して言及しています。しかし、未だ受理されていませんので、今回の解説では、PSA-02 で発表した内容までにとどめ、3章の最後に、”さらに、これらパラメータを知ることにより、イオン照射による損傷の経時変化が予測可能になるものと考えられる。”を加えました。

編集部が付加した質疑応答 (参考資料)

[査読者]

このフィッティングで得られたパラメータの値は単なるフィッティングパラメータではなく、物理的意味を持ったものであり、これらの値を使って別のスパッタ条件での変化の様子を推定することが可能となると思