

研究ノート

標準化データベース用金属化合物の分析

Surface Analysis of Metal Compounds for Standard Database

ティティ レイ*

THITHI, Lay*

概要： 光電子分光装置エネルギー軸較正法 (ISO 15472) の測定手順に沿って光電子分光装置 PHI5500 (ULVAC-PHI 社) の結合エネルギー軸の目盛りの直線性を確認した。較正用標準試料として金、銀、銅を用いて測定し、得られた測定データの計算結果から特定のピーク位置で観察されたエネルギーの直線性誤差 ϵ_2 は信頼度 95%で較正されたエネルギー軸目盛りの確からしさ U_{95}^1 (誤差範囲) よりも小さい ($\epsilon_2=0.0065 < U_{95}^1=0.0475$) 値が得られた。測定結果から装置の結合エネルギー軸目盛りは直線的であり標準データベースを目的とする測定が可能であることが分かった。利用する測定装置の信頼性が得られたため、工業用材料の標準データベースを目的としてハフニウムカーバイト (HfC) のスペクトル分析を行ったのでその結果について報告する。

1. はじめに

HfC, VC, Cr₃C₂, WC などカーバイト系金属化合物は機械的な強度が高いことや化学的に安定で耐食性に優れることなどから超硬質合金材料、高誘電率電子材料、表面硬装用材料、サーメット切削工具の主成分としての利用など様々な製品に工業用材料として広く利用されている [1], [2], [3], [4]。これら工業用材料を利用した製品加工及び表面処理の際不純物の混合や表面組成を正確に把握することは製品開発に於いて重要な課題となる。試料表面から数 nm 程度の元素情報や化学結合状態に関する情報を得ることが出来る分析手法である X-線光電子分光方法 (XPS) は、不純物あるいは混合物の同定から表面構造まで情報を得ることが出来る分析ツールで XPS を利用した金属化合物スペクトルの標準化データベースは製品開発・研究に於いて重要な情報源となる。今回は、標準化データベースを目的として装置の信頼性を XPS エネルギー軸較正法 (ISO 15472) の測定手順に沿って測定し装置の信頼性を確認後、HfC のスペクトル分析を行った。

2. 実験方法

今回標準化データベースを目的として利用する測定の信頼性を確認するために測定装置のエネ

* 城西大学理学部化学科

ルギー軸目盛校正を ISO15472: 「X 線光電子分光装置—エネルギー軸目盛りの校正」 [5], [6] の手順を利用して確認した。光電子分光装置 (XPS) は PHI5500 (ULVAC-PHI 社) を利用した。測定前の試料の表面クリーニングは Ar イオンスパッタにより行った。スパッタ条件として Voltage: 1kV、Current: 25mA、Ar pressure: 20×10^{-3} Pa、分析装置パラメータとして Pass energy (eV): 23.5, 11.75、Energy/Step (eV): 0.1, 0.05、Take off angle: 45 度、Sweep: 20 に設定し超高真空環境 10^{-8} Pa で測定を行った。[5]、[6] を参考として今回行った測定手順のフローを図 1 に示す。

校正用標準試料としてバルクの金、銀、銅を用いて各試料のワイドスペクトルを測定した後スパッタクリーニングを行った。スパッタ後の表面の清浄状態はスパッタ後のワイドスペクトルにより確認した。次に、各試料の元素ピークの測定に必要な分析装置の条件設定を行い、測定を 7 回繰り返し行った。得られた測定データから結合エネルギー軸の目盛りの直線性を計算し装置の信頼性を確認した。

図 2 に標準試料、金、銀、銅のスパッタクリーニング前と後のワイドスペクトルの比較を示す。上段はスパッタクリーニング前のスペクトルでいずれのスペクトルも高いバックグラウンドに酸素 (O1s) と炭素 (C1s) のピークが顕著に観測され、試料表面が酸化層に追われていることが分かる。下段はスパッタクリーニング後のワイドスペクトルを示す。各試料に於いてバックグラウンドがほぼなく、各金属の元素スペクトルが鮮明に表れた。[6]、[7] を参考にして測定したワイドスキャンで O1s 及び C1s 強度が際も高いピークの 2% (面積比) 以下であれば、清浄であるとす

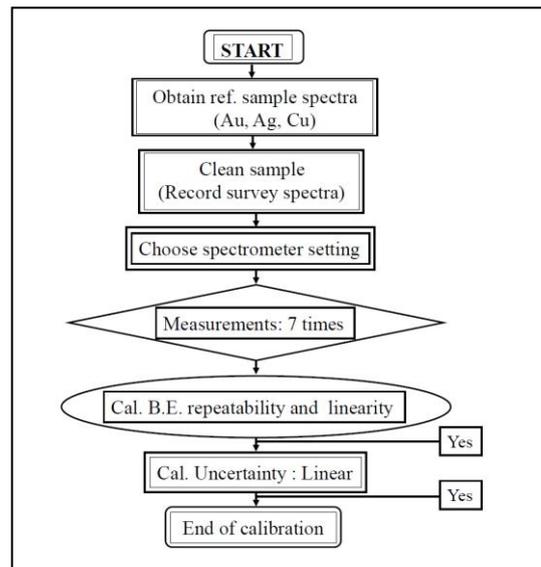


図 1 [5], [6] を参考して今回行った測定手順のフローチャート

るため今回の測定結果も 2% 以下であることから清浄表面であると判断した。図 3 は金、銀、銅

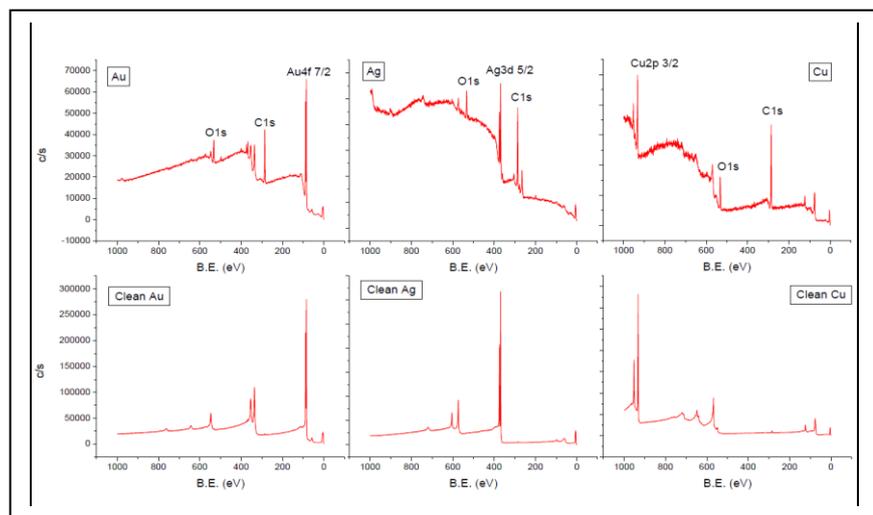


図 2 標準試料金、銀、銅のスパッタクリーニング前と後のスペクトル。上段はクリーニング前、下段はクリーニング後の各試料のスペクトル

の Au4f、Ag3d、Cu2p のナローキャンスペクトルを示す。各標準試料の元素のスペクトルがバックグラウンドもなく鮮明に表れる。

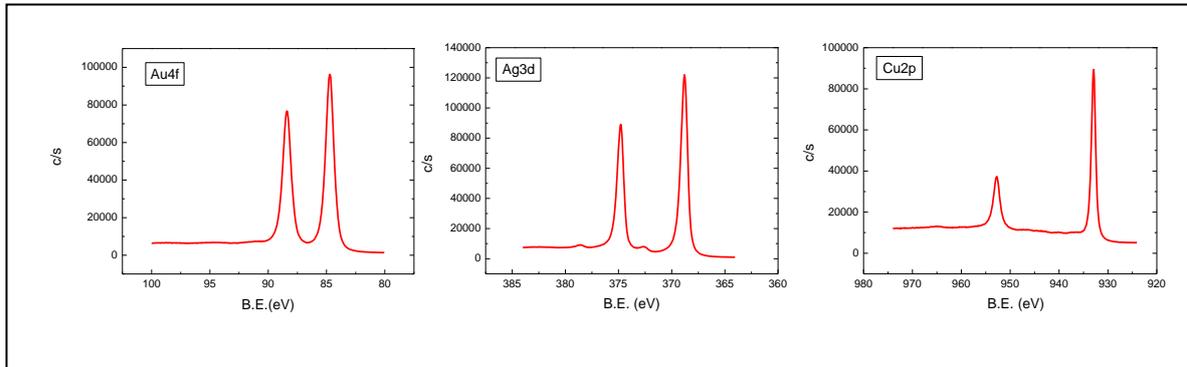


図3 金、銀、銅の Au4f、Ag3d、Cu2p のナローキャンスペクトル

ナローキャンによる測定を装置較正に必要となる7回繰り返し測定し、得られたデータから図4に示した式を利用してエネルギー軸の直線性の誤差、確からしさ(誤差範囲)を求め、結合エネルギー軸の目盛りは直線的であることを確認した。Table 1は、X線分光装置で利用するX線源により得られた金、銀、銅スペクトルの参考値である[6]。今回利用する装置のX線源は Mono. Alk α のためそれに対応する値が参考値となる。Table 2は、標準試料で7回繰り返し測定を3セット行ったときのスペクトルのピークの結合エネルギーの結果を示し、図4の式を用いて装置の直線性を求めた結果を示した。この測定結果から今回データベース用に利用した測定装置のエネルギー軸は直線的であり測定において信頼性があることを確認した。較正測定結果から今回の測定に利用する装置は較正する必要なく信頼できる測定装置であることが確認されたため、カーバイト系金属化

Peak No.	Assignment	Eref. (eV)		
		Mono. Alk α	Alk α	MgK α
1	Au 4f7/2	83.96	83.95	83.95
2	Ag 3d5/2	368.21	368.2	368.22
3	Cu L3VV	-	567.9	567.9
4	Cu 2p3/2	932.62	932.6	932.62

Table 1 X線分光装置で利用するX線源により得られた金、銀、銅スペクトルの参考値 [6]

繰り返しの標準偏差

$$\sigma_{R1}^2 = \sum_{i=1}^7 \frac{(E_{measli} - E_{meas1})^2}{6}$$

オフセットエネルギー

$$\Delta_n = E_{measn} - E_{ref.n}$$

直線性の誤差

$$\varepsilon_2 = \Delta_2 - \left[\frac{\Delta_1(E_{ref.4} - E_{ref.2}) + \Delta_1(E_{ref.2} - E_{ref.1})}{E_{ref.4} - E_{ref.1}} \right]$$

信頼度95%校正されたエネルギー目盛りの確からしさ(誤差範囲)

$$U_{95}^1 = [(1.2\sigma_R)^2 + (0.026)^2]^{1/2}$$

図4 装置の結合エネルギー軸の目盛りの直線性計算式

Standard metals			
	1st. Time	2nd. Time	3rd. Time
	1st day	2nd. day	2nd day
Au4f7/2	84.68	84.72	84.72
Au4f5/2	88.37	88.38	88.39
Ag3d5/2	368.82	368.79	368.81
Ag3d3/2	374.82	374.79	374.82
Cu2P3/2	932.94	932.95	932.88
Cu2P1/2	952.75	952.75	952.75

$$\sigma_R = 0.0331 \quad \Delta_n = 0.59 \quad \varepsilon_2 = |0.0065| \quad U_{95}^1 = 0.0475$$

$$|\varepsilon_2| < U_{95}^1 \quad \varepsilon_2 \rightarrow \text{結合エネルギー軸の目盛りは直線的とみなされる。}$$

Table 2 X線分光装置で利用するX線源により得られた金、銀、銅スペクトルの参考値 [5], [6]

化合物のデータベースの蓄積を目的に HfC のスペクトル測定を行った。

3. 結果及び考察

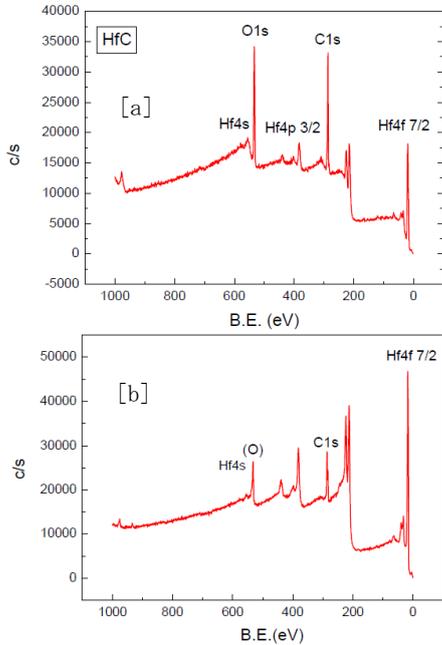


図 5 HfC 試料のスパッタクリーニング前と後のワイドスキンスペクトル。(a) : スパッタクリーニング前のスペクトル、(b) : スパッタクリーニング後のスペクトル

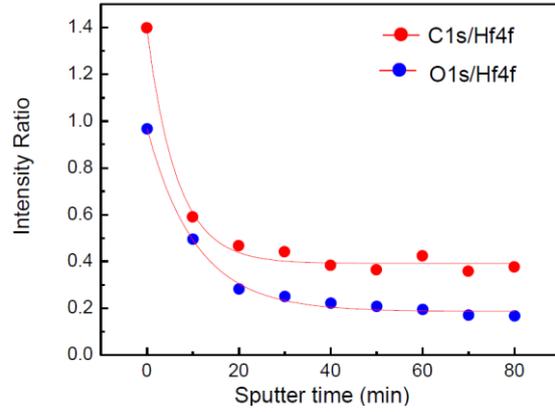


図 6 O1s/Hf7/2 と C1s/Hf7/2 強度比のスパッタクリーニング時間に対する変化

図 5 に HfC 試料のスパッタクリーニング前と後のワイドスキンスペクトルを示す。図 5(a) はスパッタクリーニング前のスペクトルで Hf 元素の Hf4f7/2, Hf4p3/2, Hf4s ピークと強度の強い酸素 O1s と炭素 C1s が観測された。図 5(b) は、スパッタクリーニング後のワイドスキンスペクトルを示す。スパッタクリーニング後のスペクトルでは Hf4f7/2, Hf4p3/2, Hf4s ピークが顕著に表れ酸素

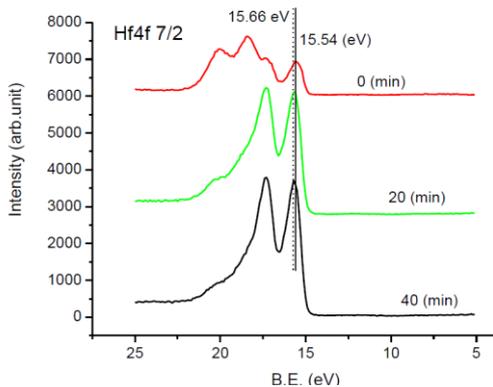


図 7 ナROWSキャンによるスパッタ時間と Hf7/2 スペクトルの結合エネルギーシフトの関係

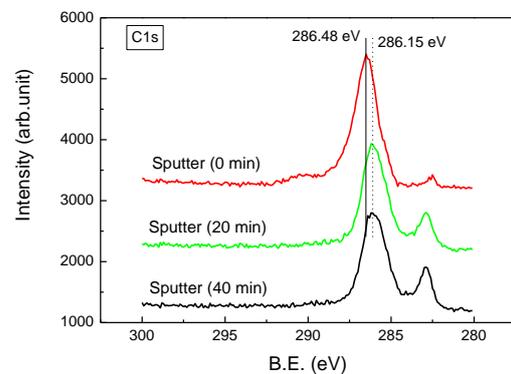


図 8 ナROWSキャンによるスパッタ時間と C1s スペクトルの結合エネルギーシフトの関係

O1s ピークと炭素 C1s ピークの強度が減少した。

スパッタクリーニングにより試料表面に追われている酸化層がなくなり HfC の清浄表面が得られたため Hf と C の強度の高いスペクトルとして観測された。それを関連付けるデータとして Hf7/2 と O1s のピークおよび Hf7/2 と C1s のピークの強度比（面積）とスパッタ時間の関係を示したのが図 6 である。図 6 から O1s/Hf7/2 と C1s/Hf7/2 のスパッタクリーニング時間に対する変化を比較するとスパッタ開始とともに強度比が減少し、スパッタ時間 20 分で飽和しはじめた。40 分以上では Hf7/2 と O1s 比と Hf7/2 と C1s 強度比は殆ど変化しないことが分かった。

図 6 の結果はスパッタにより表面の酸化層が取れたことを示し、HfC として強い結合状態構造が現れたため図 5 (b) で Hf 元素のピークが鮮明に観測できたと考えられる。また、40 分以上スパッタを続けても強度比が一定の値を示すことからのスパッタの影響が少なく HfC 結合状態を維持していると考えられる。図 7 は、ナローズキャンによるスパッタ時間と Hf7/2 スペクトルの結合エネルギーのシフトを示す。図 7 からスパッタ時間が長くなるにつれて Hf7/2 スペクトルのピーク位置が高い結合エネルギー側へとシフトすることが分かる。図 8 はナローズキャンによるスパッタ時間と C1s スペクトルの結合エネルギーシフトの関係を示す。C1s の場合スパッタ時間が長くなるにつれてピーク位置が低い結合エネルギー側へシフトすることから酸化系カーボンからカーバイト系カーボンへ変わったと考えられる。Hf7/2 と C1s の結合エネルギーを示すスペクトルがスパッタ時間と比例してピーク位置がシフトすることからスパッタクリーニングにより試料表面の状態変化が結合エネルギーシフトとして表れ、最終的に表面の清浄状態でカーバイト系金属化合物のスペクトルが観測された。スパッタ時間の飽和状態以降はスパッタの影響を殆ど受けず安定したカーバイトの構造を維持することが分かった。

4. まとめ

工業用材料として広く応用されているカーバイト系金属化合物スペクトルの標準データベース蓄積を目的として ISO15472 の装置較正方法の手順に沿って測定を行い装置の信頼性を確認した。装置の信頼性を確認後、標準データベースを目的としてハフニウムカーバイト (HfC) 金属化合物のスペクトル測定を行った。スパッタ時間に対する酸素 O1s と炭素 C1s の強度変化から表面清浄状態と最適時間が確認され、Hf7/2 及び C1s のスペクトルピーク位置での面積比からカーバイト系金属化合物として安定した状態でスペクトルを測定することができた。今回の測定結果から本測定手順は様々な工業材料のスペクトルデータ蓄積に利用可能であることを確認した。

謝辞

本研究は著者の前職場、国立研究開発法人産業技術総合研究所、計測標準研究部門において NEDO Program (The Material Nanotechnology Program, 2001- 2008) の一環として行ったものであった。計測標準研究部門材料評価研究室の今村元泰氏、松林信行氏、ご協力して頂いた方々に感謝いたします。

参考文献

- (1) H.P. Liermann, A.K. Singh, B. Manoun, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 22, 129, (2004)
- (2) R.D.K. Misara, *Acta Mater.*, 44: 4367, (1996)
- (3) H. Preisis, D. Schultzeb, K. Szulzewsky, *J.Eur. Ceram.Soc.*, 19, 187, (1999)
- (4) W. Reichl, K. Hayek, *J. Catal.*, 53, 222, (2004)
- (5) ISO 15472, (2000)
- (6) Satoshi Hashimoto and Shigeo Tanuma, *J. Surface Analysis*, 8(2), 166, (2001)
- (7) D.Wagner, W.M. Riggs, etc., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, 184, (1979)