

© 1987 ISIJ

共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会

金属の表面分析の現状と課題 (2)



大坪 孝至*・広川吉之助*²・福田 安生*³・大橋 善治*⁴
 薄木 智亮*⁵・源内 規夫*⁶・石田 英明*⁷・吉田 鎮雄*⁸
 関本 靖裕*⁹・鈴木 堅市*¹⁰

Activity Report of Surface Analysis Subcommittee of the Iron and Steel Analysis
 Committee, the Joint Research Society of ISIJ

Surface Analysis of Metals (2)

Takashi OHTSUBO, Kichinosuke HIROKAWA, Yasuo FUKUDA, Yoshiharu OH-HASHI,
 Noriaki USUKI, Norio GENNAI, Hideaki ISHIDA, Shizuo YOSHIDA,
 Yasuhiro SEKIMOTO and Ken-ichi SUZUKI

IV. X線光電子分光による定量分析

1. 緒 言

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、主に固体表面の元素の化学結合状態分析に用いられてきている。単体、化合物などの化学結合エネルギーは、その多くがすでに明らかにされており、したがって XPS による状態解析結果に分析所間で大きな差が現れることはほとんどない。しかし材料解析にあつては、化学結合状態にあわせて、表面物性上重要な成分の量的な把握が必要になることも多い。XPS による定量分析法は、光-イオン化断面積や光電子の脱出深さ^{1)~4)} が不確定であることや、スペクトルのバックグラウンドの設定のための理論的方法が定まっていなため⁵⁾⁶⁾ 分析所間で異なっているのが現状である。そこで本 WG では、各分析所の現状技術による定量値の相対的な差異の把握と、より妥当な手法を検討するため、共通試料を用いて XPS による定量分析の検討を計画した。

XPS の実際的な定量化の方法として検量線法が挙げられる。しかし実用表面 (工業的表面) の分析では、O や C その他、検量線を決定することが困難な元素を分析することが必要なことが多く、検量線の適用範囲が限られてくる。このような場合、実用表面の種々の要因 (粗度やマイクロ偏析など) を無視し、簡便な理論定量法を用いざるを得ない。元素の相対感度係数を用いる方法はその一つである。こうして求めた定量値は相対的な値であるが、データを蓄積して測定時期の異なる分析値を比較する際に、X線強度の変化など装置要因をキャンセルできるので有用である。

今回の共同実験では、Fe-Cr 二元合金を用いてバルクの定量と、表面酸化皮膜の深さ方向定量分析を各分析所の方法で実施し、定量値の所間比較を行つてその差異について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

共同実験の供試材として Fe-10%Cr, Fe-20%Cr 二元合金を用いた。これら試料の化学成分値を Table IV

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 3 月 24 日受付 (Received Mar. 24, 1986)

- * 新日本製鉄(株)分析研究センター部長研究員 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)
- *² 東北大学金属材料研究所教授 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)
- *³ 日本鋼管(株)中央研究所第三材料研究部界面解析研究室課長 理博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)
- *⁴ 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所分析物性研究部主任研究員 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)
- *⁵ 住友金属工業(株)総合技術研究所鉄鋼研究センタ 評価試験部分析研究室副主任研究員 (Iron & Steel Research Center, Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- *⁶ (株)コベルコ科研物理解析室長 工博 (KOBELCO Research Institute, INC.)
- *⁷ 日新製鋼(株)市川研究所研究員 (Ichikawa R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)
- *⁸ 大同特殊鋼(株)中央研究所研究第一部第 1 研究室主任研究員 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- *⁹ 日立金属(株)磁性材料研究所主管研究員 工博 (Magnetic & Electronic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd.)
- *¹⁰ 新日本製鉄(株)分析研究センター研究員 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

・1 に示す。本報告では、それぞれの試料を Fe-10 Cr, Fe-20 Cr として示す。試料は、5 mm×15 mm×1 mm に切り出し、バルク分析用として、湿式バフ研磨仕上げした。また、酸化皮膜の深さ方向分析用として、No. 1 200 エメリー紙で乾式研磨後、石油ベンジンで脱脂し、200°C で 2 h の大気中加熱をおこなった。

2.2 測定および定量分析方法

バルク試料の測定は、供試材表面を XPS 装置内で

Table IV・1 Chemical composition of samples (wt%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cr
1221 (Fe-10Cr)	0.002	0.017	0.001	0.002	0.002	10.01
1241 (Fe-20Cr)	0.003	0.018	0.001	0.002	0.001	20.22

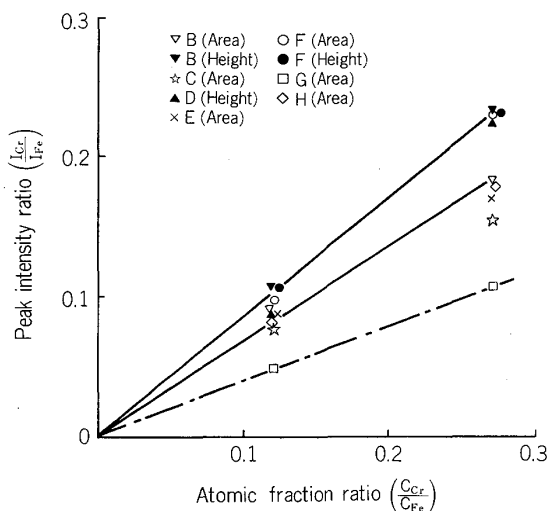


Fig. IV・1 The peak intensity ratio of Cr2p and Fe2p vs. the atomic ratio of Cr and Fe.

Ar イオンスパッターを十分おこない、Cr, Fe が金属状態になったことを確認した後、実施した。酸化皮膜の深さ方向分析は表面と、5, 25, 50, 100, 200 Å 深さ为目标に Ar イオンスパッターした面を実施した。スパッター条件は各分析所に一任した。

バルクの定量は、Cr2p, Fe2p スペクトル強度から求め、酸化皮膜の定量は、C1s, O1s, Cr2p, Fe2p スペクトル強度から求めた。各分析所で用いられた XPS 装置および測定条件、スペクトル強度の求め方、定量化に使用された元素の感度係数を Table IV・2 に示す。

スペクトル強度の求め方は、ピーク強度で求めた分析所 B, D, F とピーク面積で求めた分析所 B, C, E, F, G, H の二つのグループにわかれた。ピーク面積強度も、分析所 B, E, F, H は、Cr, Fe とも 2p_{3/2} スペクトルか

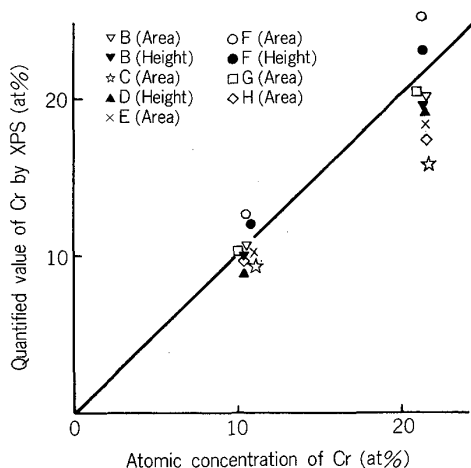


Fig. IV・2 Results of quantitative analysis of Cr for Fe-Cr binary alloys by XPS.

Table IV・2 Experimental condition and sensitivity factors for quantitative analysis by XPS.

Laboratory		B		C	D	E	F		G	H
Instrument		VG ESCA3MK II		Kratos ES-300	VG ESCALAB5	VG ESCA3MK II	PHI 550E		PHI 550E	PHI 555E
Experimental condition		AlKα 13kV-20mA		AlKα 15kV-20~30mA	AlKα 10kV-10mA	AlKα 10kV-10mA	MgKα 10kV-40mA		AlKα 8kV-40mA	MgKα 10kV-30mA
Determination of peak intensity										
		Area	Height	Area	Height	Area	Area	Height	Area	Area
Sensitivity factors [*Measured 2p Intensity]	C1s	17.8	23.7	8.47	11.4	11.5	8.2	13.2	5.4	12.5
	O1s	28.7	82.0	21.1	34.7	30.0	25.3	40.6	16.6	33.5
	Cr2p _{3/2}	77.5	96.7	76.7*	86.9	76.8	68.3	77.4	44.7	75
	Fe2p _{3/2}	100	100	100 *	100	100	100	100	100 *	100

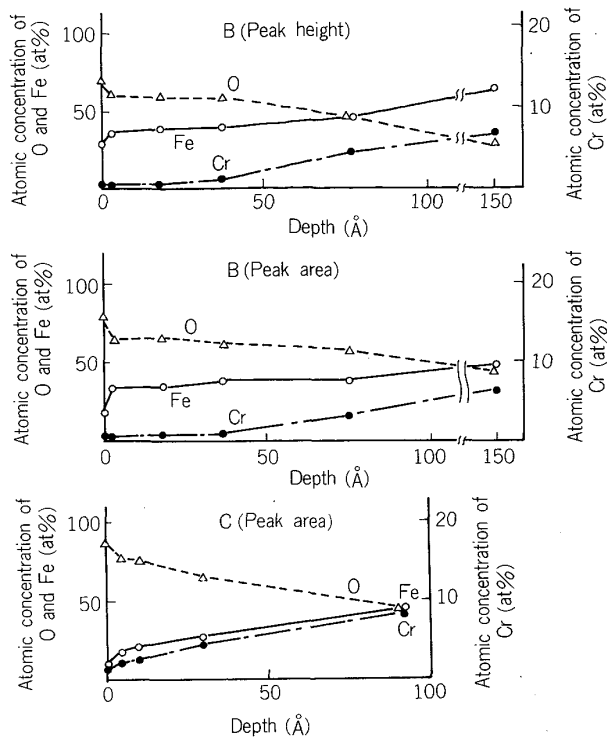


Fig. IV-3-1 Depth profiles of the oxide layer on Fe-10Cr alloy analyzed by Labs. B and C.

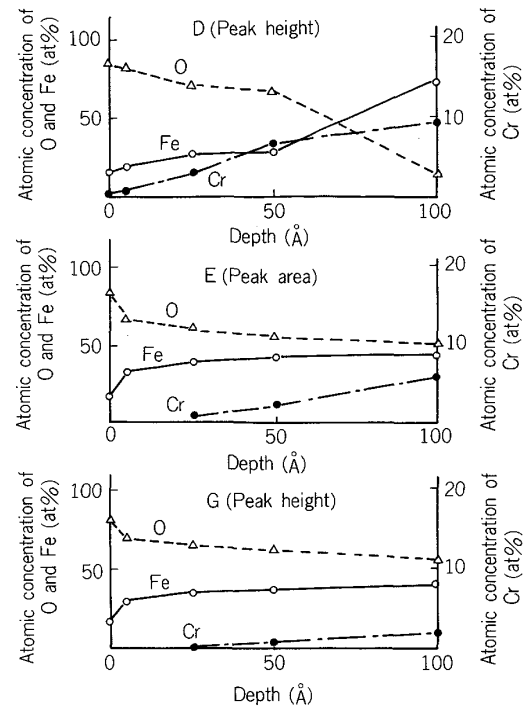


Fig. IV-3-2 Depth profiles of the oxide layer on Fe-10Cr alloy analyzed by Labs. D, E and G.

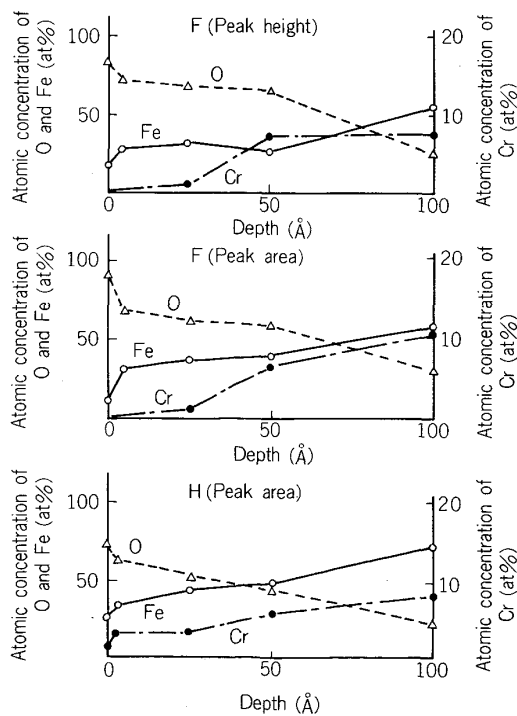


Fig. IV-3-3 Depth profiles of the oxide layer on Fe-10Cr alloy analyzed by Labs. F and H.

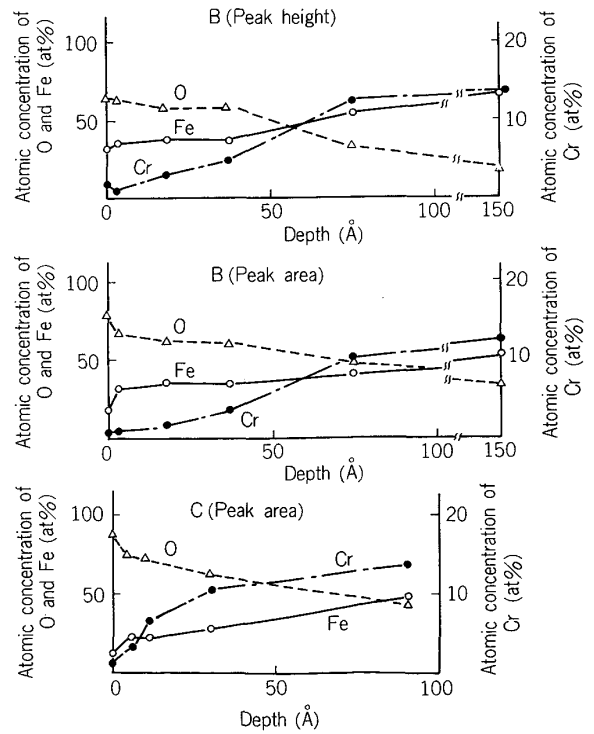


Fig. IV-4-1 Depth profiles of the oxide layer on Fe-20Cr alloy analyzed by Labs. B and C.

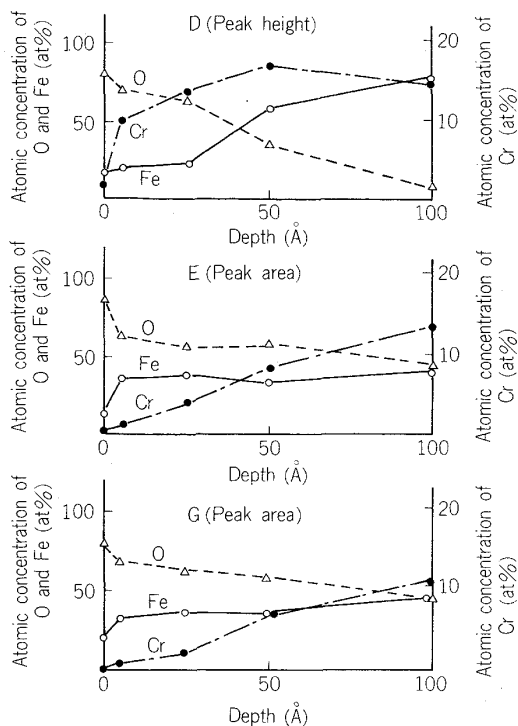


Fig. IV-4-2 Depth profiles of the oxide layer on Fe-20Cr alloy analyzed by Labs. D, E and G.

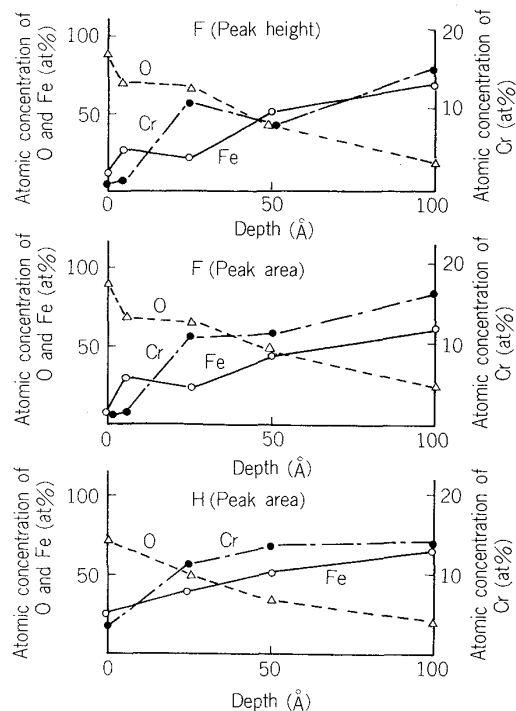


Fig. IV-4-3 Depth profiles of the oxide layer on Fe-20Cr alloy analyzed by Lab. F and H.

ら求めたが、分析所Gは、Feは2pスペクトル全体としてCrは $2p_{3/2}$ から、また分析所Cは、Cr、Feとも2pスペクトル全体の面積強度を求めた。バックグラウンドの引き方も、直線で求めた分析所(B, C, D, E, G)と計算式で求めた分析所(F, H)にわかれた。

定量化は、式(1)を用いて計算した。

$$C_A = \frac{(I_A/S_A)}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで C_A は、元素Aの含有率、 I_i は*i*元素のスペクトル強度、 S_i はそれに対応した元素の感度係数である。Table IV-2に示す各元素の感度係数は、Fe $2p_{3/2}$ あるいはFe2pのそれを100として表した。

3. 結 果

3-1 バルクの分析結果

各分析所で測定されたバルクのCr、Feのスペクトル強度比と供試材の濃度比の関係をFig. IV-1に示す。各分析所とも検量線は良好な直線性を示したが、その勾配はスペクトル強度をピーク高さで求めた時の方が、ピーク面積で求めた時より大であつた。X線源の差は、観察できなかった。

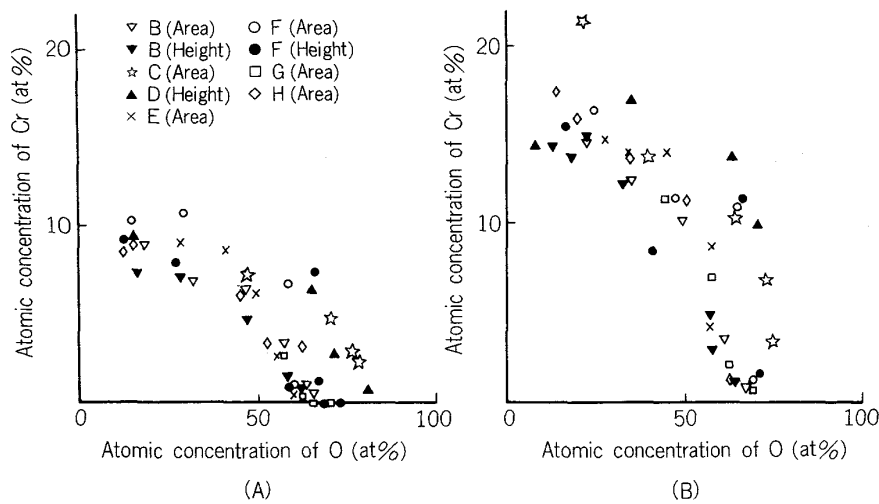
Fig. IV-2に、各分析所で得られたCrの定量値を供試材のCr量に対してプロットした。定量化されたCrの値の所間の相対誤差は±11~12%であつた。

3-2 酸化皮膜の深さ方向分析結果

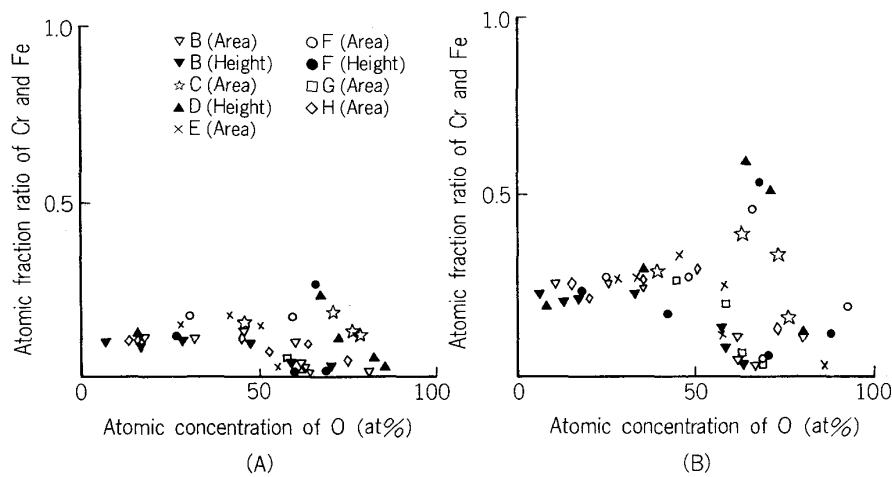
Fe-10Cr、Fe-20Crの酸化皮膜の深さ方向のCを除いて定量化した結果をFig. IV-3, IV-4に示す。

深さ方向の元素の濃度プロファイルは、分析所によって非常に異なっていた。その原因のひとつは、Arイオンスパッター速度の設定が、分析所によつて大きな差をもっているためである。Fig. IV-3, IV-4の深さ方向分析結果に示されたOの濃度プロファイルやスペクトル形状から、スパッター速度が大きく見積もられていたのは分析所B, E, Gであり、スパッター速度が小さく見積もられていたのは分析所D, Hで、分析所C, Fはその中間であつた。XPS分析は分析面積が大きいためその全域を均一にスパッターすることが困難な場合が多く、スパッター速度の正確な測定が容易でない。したがつて深さ方向の濃度プロファイルに各分析所間で差がでるのを現状では避けられない。

このようなスパッター速度の各分析所間の差異をなくし、定量値を一定の酸化状態における皮膜の組成として取り扱うために、O量に対するCr量およびO量に対するCr量とFe量の組成比の関係を求めた。その結果をFig. IV-5, IV-6に示す。また、深さ方向の分析値として統一的に各分析所間の差を知るために、各分析所のCr、Feのスペクトル形状を、分析所Eのスペクトル形状と比較し、分析所Eで示された表面からの深さの値をかりに真とおき、各分析所の分析深さを適当に振り分け



(A) Fe-10Cr alloy
(B) Fe-20Cr alloy
Fig. IV-5 Plot of the atomic concentration of Cr vs. the atomic concentration of O on oxide layer quantified by XPS.



(A) Fe-10Cr alloy
(B) Fe-20Cr alloy
Fig. IV-6 Plot of the atomic fraction ratio of Cr and Fe vs. the atomic concentration of O on oxide layer quantified by XPS.

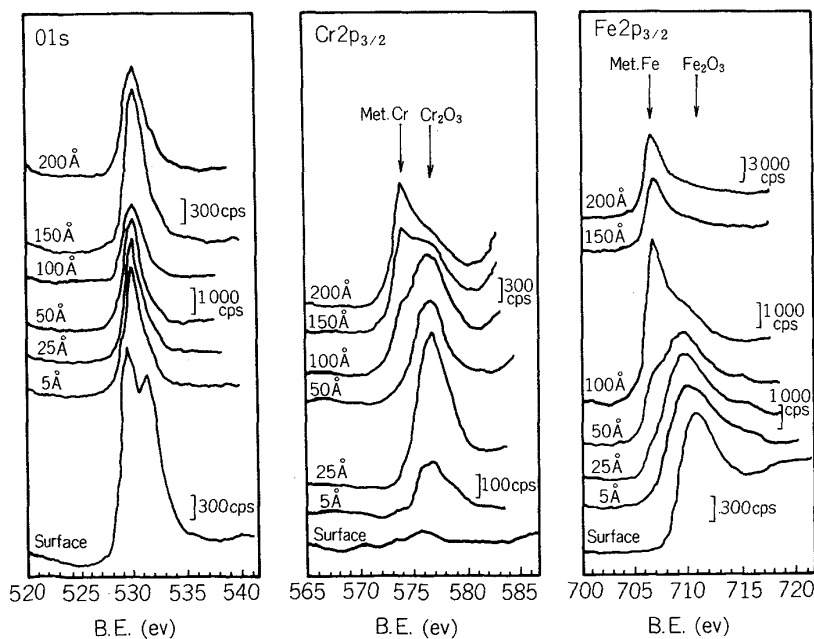


Fig. IV-7 In-depth XPS spectra of O1s, Cr2p_{3/2} and Fe2p_{3/2} of the oxide layer on Fe-20Cr alloy obtained by Lab. E.

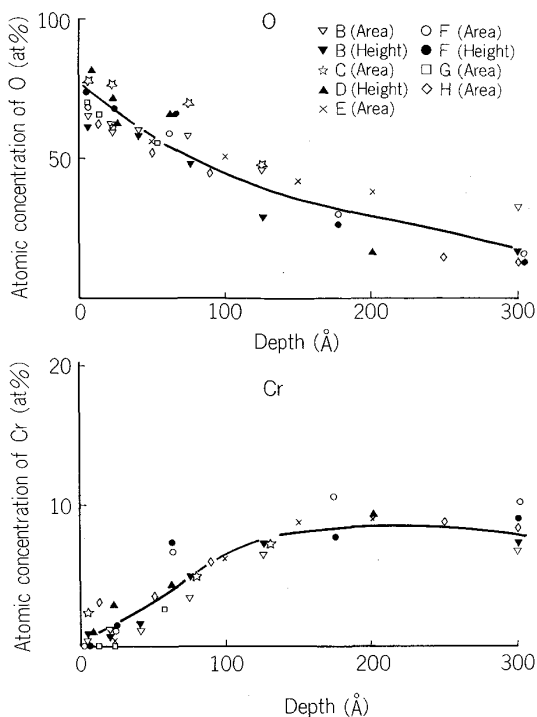
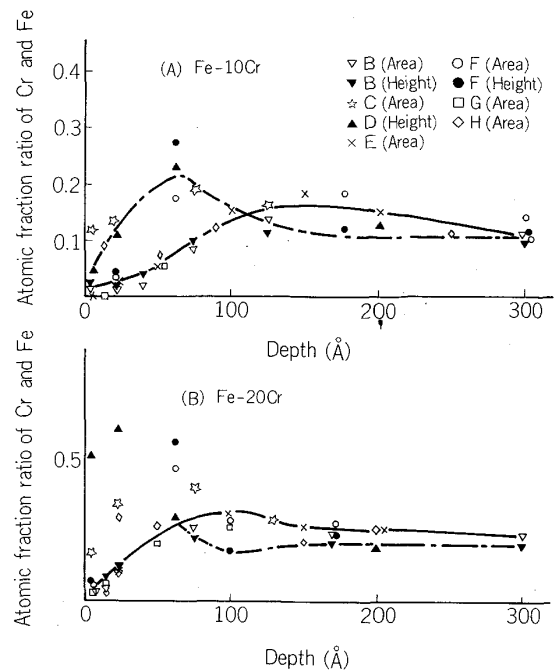


Fig. IV-8 Plot of the atomic concentration of O and Cr on the oxide layer on Fe-10Cr vs. depth which is normalized by the spectra obtained by Lab. E.



(A) on Fe-10Cr (B) on Fe-20Cr alloy

Fig. IV-10 Plot of the atomic fraction ratio of Cr and Fe of the oxide layer vs. depth which is normalized by the spectra obtained by Lab. E.

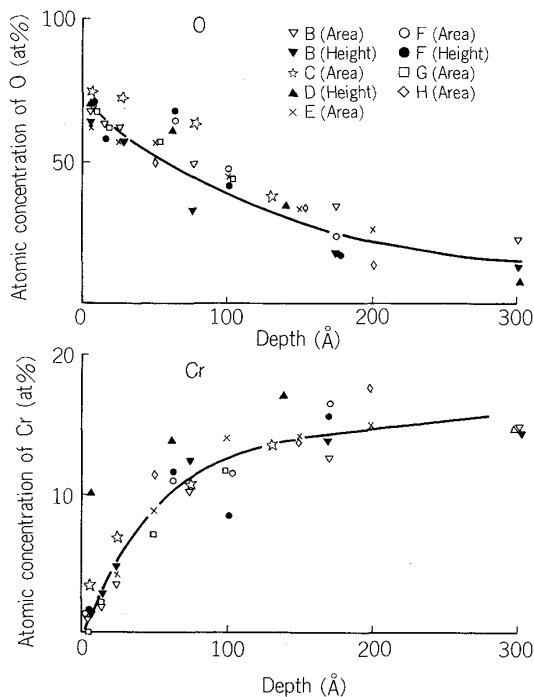


Fig. IV-9 Plot of the atomic concentration of O and Cr of the oxide on Fe-20Cr vs. depth which is normalized by the spectra obtained by Lab. E.

る操作をおこなった。Fig. IV-7 に分析所 E の Fe-20Cr 材の深さ方向への O1s, Cr2p, Fe2p スペクトル変化を示す。Fig. IV-8, IV-9 に、Fe-10Cr および Fe-20Cr 材の O, Cr の深さ方向への濃度変化を示し、Fig. IV-10 に Cr と Fe の組成比の深さ方向変化を示す。これらの結果は、次のことを示した。

(1) O 濃度の高い部分、すなわち、表面に近い酸化皮膜における定量値は、スペクトル強度をピーク面積で測定した値よりピーク高さで測定した値の方が Cr 濃度が高かった。

(2) O 濃度の低い部分、すなわち、バルクに近い酸化皮膜における定量値は、スペクトル強度をピーク面積で測定した値よりピーク高さで測定した値の方が Cr 濃度は低く算出された。

4. 考 察

4-1 バルクの検量線の勾配値

Fe-Cr 二元合金を用いた検量線の勾配値は、スペクトル強度を、ピーク高さで求めた場合より、ピーク面積で求めた場合の方が大きかった。

この原因について次のように考えることができる。Fig. IV-11 に金属状態における Fe2p_{3/2} スペクトルと Cr2p_{3/2} スペクトルのバックグラウンドを接線法で引いた場合のピーク高さとピーク面積の求め方を示す。ピーク高さが Cr と Fe で同程度であつても、ピーク面積は、それを求める時の積分範囲が Cr より Fe の方が広い

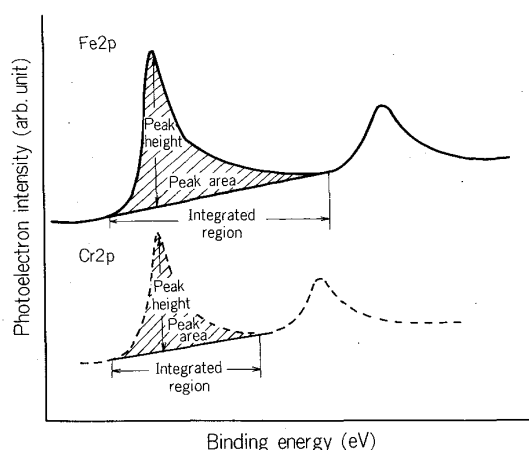


Fig. IV-11 Comparison between peak height and peak area intensities for the $\text{Fe}2p_{3/2}$ and $\text{Cr}2p_{3/2}$ shown as metallic state.

め、その強度も Cr より Fe の方が大きくなる。この結果、ピーク高さで求めた検量線の勾配値は、ピーク面積で求めたそれより大きくなる。この量的な把握は次節で示す。

これら検量線の勾配値はピーク強度の求め方によつて異なるが、装置間での差は小さかつた。これは、 $\text{Cr}2p$ 、 $\text{Fe}2p$ の光電子の運動エネルギー差が小さいため各分析所の装置のアナライザーのエネルギー依存性の影響が小さいことによる。

また X 線源による差もほとんど無視できるのは、 $\text{Fe}2p$ と $\text{Cr}2p$ の光-イオン化断面積比が、 AlK_α を用いた時と MgK_α を用いた時で大差がないためである。 $J. H. \text{SCOFIELD}^{7)}$ によれば、 MgK_α に対する光-イオン化断面積比 $\sigma_{\text{Cr}}/\sigma_{\text{Fe}} = 0.721$ であり、 AlK_α に対して 0.711 である。

4.2 酸化皮膜分析結果に及ぼすスペクトル強度の求め方の影響

酸化皮膜分析においても、スペクトル強度の求め方によつて、Cr、Fe の定量値に差を生じた。すなわち、Cr や Fe が主に酸化状態で存在している場合、スペクトル強度としてピーク面積を用いて定量化した時よりピーク高さをを用いて定量化した時の方が、Cr 量が高く算出され、スパッタリングの進行によつて金属層の混在が多くなる領域ではその逆の傾向を生じた。この原因について以下で考察する。

ピーク高さとピーク面積の関係を、分析所 E の測定データから求めた結果を Fig. IV-12 に示す。またピーク面積に対するピーク高さの比率を分析所 B、E のデータから求めた結果を Table IV-3 に示す。なお、分析所 B では、ピーク高さを求めるために、金属状態と酸化状態のピーク分離をおこなつた。

金属状態の Cr や Fe のピーク面積に対するピーク高さの比が酸化状態の Cr や Fe のそれに比べて大きかつ

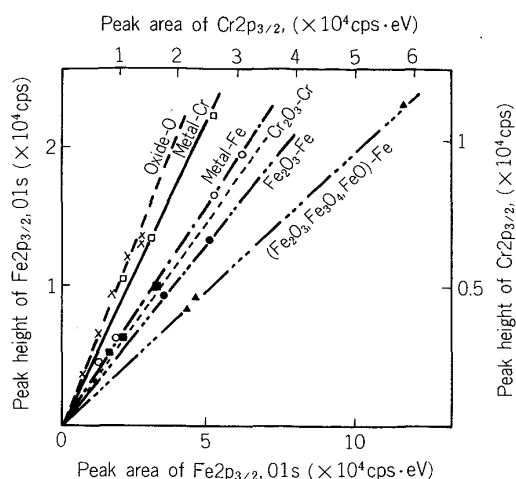


Fig. IV-12 Relationships between peak height intensity and peak area intensity of $\text{O}1s$, $\text{Cr}2p_{3/2}$ and $\text{Fe}2p_{3/2}$ obtained by Lab. E.

た。また酸化状態と金属状態におけるピーク高さとピーク面積の比の変化率は、Cr よりも Fe の方が大きかつた。このことは、酸化状態では、スペクトル強度をピーク高さで求めて定量化した場合、ピーク面積で求めた場合に比べて、Cr 量が Fe 量に対して高い値を示し、金属状態ではその逆であることを意味する。

一方、Fe と Cr の金属状態でのピーク高さとピーク面積の比は、Fe の方が Cr より小さかつた。Cr と Fe のこれらの比は、ピーク高さで求めた検量線の勾配とピーク面積で求めた検量線の勾配の比を示し、1.14~1.40 であつた。本共同実験での、ピーク高さで求めた検量線の勾配のピーク面積で求めた検量線の勾配に対する比は、約 1.25 であり、良い一致を示した。

ピーク面積の求め方で、Cr、Fe の $2p$ スペクトル全体を積分して強度を測定した分析所に C、G があつた。この求め方と $2p_{3/2}$ のみでピーク面積強度を求める方法を比較するために、一例として分析所 C の結果を Fig. IV-13 に示す。 $2p$ の面積強度と $2p_{3/2}$ の面積強度はほぼ比例関係を持ち、これら元素については、スペクトル強度としていずれを用いても大差ないことがわかる。ただし、 $2p$ と $2p_{3/2}$ の面積強度比は Fe で 2.5、Cr で 1.9 であるため、Cr に対する Cr の感度係数は、 $2p_{3/2}$ の値より $2p$ 全体の値を小さく見積もる必要がある。

4.3 XPS の定量分析上の問題点

本共同実験では、スペクトル強度としてピーク高さをを用いた定量とピーク面積を用いた定量で、金属状態では、それぞれの検量線の良好な直線性を示し、いずれの方法でも定量化は可能であることが示された。しかしながら、酸化物状態と金属状態では、ピーク面積強度とピーク高さ強度が比例関係を持たないため、定量値の大きなばらつきの原因となる。この問題点を解決するためには、ピーク面積とピーク高さに対する状態別の感度係数の設定が

Table IV-3 Ratio of peak height intensity to peak area intensity for O1s, Cr2p_{3/2} and Fe2p_{3/2}.

Laboratory		B	E
Spectrum	Chemical state	$\left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Relative to O1s}}$	$\left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Relative to O1s}}$
O1s		1	1
Cr2p _{3/2}	Metal	0.837	0.834
	Oxide	0.636	0.570
Fe2p _{3/2}	Metal	0.735	0.596
	Oxide	0.408	0.37 ~ 0.488
$\left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Fe Oxide}} / \left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Fe Metal}}$		0.555	0.621 ~ 0.819
$\left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Cr Oxide}} / \left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Cr Metal}}$		0.760	0.683
$\left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Cr Metal}} / \left(\frac{I_{\text{Height}}}{I_{\text{Area}}}\right)_{\text{Fe Metal}}$		1.14	1.40

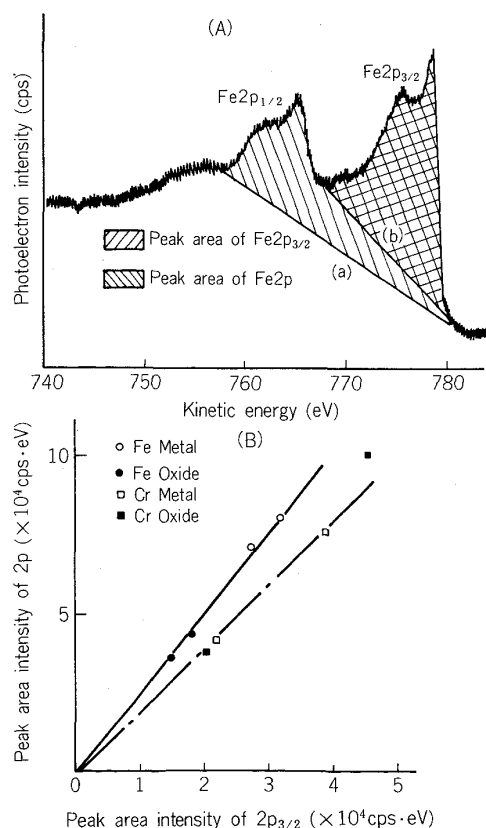


Fig. IV-13 (A) Background subtraction method of Fe2p spectrum; The line (a) shows the background subtraction method of Fe2p obtained by Lab. C. The line (b) shows the background subtraction method of Fe2p_{3/2} obtained by Lab. E.

(B) Relationships between 2p_{3/2} peak area intensity and 2p peak area intensity of Cr and Fe obtained by Lab. C.

必要であろう。浅見、橋本は⁸⁾、Fe、Cr、Ni、Moの金属状態と酸化状態での O1s に対するイオン化断面積比を求め、Fe2p_{3/2} や Ni2p_{3/2} は、状態によつてそれが大きく変わつてゐるのを見いだした。このことは今後の検討課題とならう。

また、スペクトルのバックグラウンドの取り方も種々の方法があり、現状では定まつてゐない⁵⁾⁶⁾。本共同実験では、バックグラウンドの取り方として接線法を用いた方法と計算式による方法の二通りがあつたが、両方による定量値の差はそれほど大きくはない。しかしながら、精度の高い XPS の定量化のためには、バックグラウンドの取り方の設定が必要とならう。

5. 結 論

XPS による定量分析を検討するために、Fe-Cr 二元合金を用いたバルク分析および酸化皮膜の深さ方向分析をおこなつた。その結果、次のことがわかつた。

(1) バルクで求められた検量線の勾配値は、スペクトル強度をピーク高さで求めた時の方がピーク面積で求めた時より高かつた。バルクの定量値の所間の相対誤差は ±11~12% であつた。

(2) 酸化皮膜の深さ方向分析では、スパッター深さの設定値に大きな差が存在した。酸化物状態と金属状態の混在した状態の定量化は、本来スペクトル強度としてピーク面積を用いるべきであるが、今回の共同実験ではピーク高さを用いた分析所もあり、ピーク面積を用いた定量値と比較した。その結果、定量値の差は、酸化状態ではピーク高さで求めた定量値の比 Cr/Fe はピーク面積で求めたそれより大きく、金属状態ではその逆であつた。

(3) 定量化の問題点として、スペクトル強度の求め方と元素の結合状態別の感度係数の関係を明らかにする必要がある。

文 献

- 1) C. D. WAGNER: Anal. Chem., **49** (1977), p. 1282
- 2) S. EVANS, R. G. PRITCHARD and J. M. THOMAS: J. Electron Spectrosc., **14** (1978), p. 341
- 3) M. P. SEAH and W. A. DENCH: Surf. Interface Anal., **1** (1979), p. 2
- 4) D. R. PENN: J. Electron Spectrosc., **9** (1976), p. 29
- 5) D. A. SHIRLEY: Phys. Rev., **B5** (1972), p. 4709
- 6) M. P. SEAH: Surf. Interface Anal., **2** (1980), p. 222
- 7) J. H. SCOFIELD: J. Electron Spectrosc., **8** (1976), p. 129
- 8) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corros. Sci., **19** (1979), p. 1007

V. X線光電子分光法による状態分析

1. 緒 言

X線光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は 1900年代初めより研究されていた古い分光法であるが、現在のような方式となつたのは 1950年代初めであり SIEGBAHN らによるものである。固体表面の研究へ応用され始めたのは真空技術が急速に進歩した 1960年代後半である。この方法は別名 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれるように表面 ($\sim 20 \text{ \AA}$) の化学結合状態を分析することを特徴としているといえる。

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。しかしながら XPS においては結合エネルギーの絶対測定はできないのでエネルギーのゼロ点 (あるいは規準点) を決めなければならない。この規準点の決定法にはいろいろあり、サンプルの種類、測定者、測定装置などにより異なっているのが現状である。清浄な導電性試料 (主に清浄金属表面など) ではフェルミエネルギーでのピークの立ち上がりシャープであるので、その点を規準に取りやすい。しかし半導体や絶縁物試料ではフェルミエネルギーの位置がはつきり求まていないものが多いのでフェルミエネルギーを規準にはできない。また絶縁体では光電子が放出された後、アースから電子が補給されないで試料が正に帯電するチャージアップ現象が起こり、測定している光電子の運動エネルギーがシフトする。従つて測定したエネルギー値は真の値を反映していないのでチャージアップによるシフト分を補正する必要がある。

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つかまうことが多い。本共同研究では各分析所が所有する種々の XPS 装置を用い、Au $45_{7/2}$ (84.0 eV) を規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。またアメリカの ASTM Committee E-42 で行われた同様の結果との比較検討も行った。

2. 実 験

XPS の測定では試料から放出される電子の運動エネルギー (E_k) が電子エネルギーアナライザーで測定される。しかしこの運動エネルギーは入射する X 線源のエネルギー ($h\nu$) によつて異なる。電子の結合エネルギー (E_b) はその物質固有の値をもつので、一般に測定された運動エネルギーは結合エネルギーに変換される。これらの間には (1) 式が成立する。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_w \dots \dots \dots (1)$$

ここで ϕ_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。従つて E_b を決めるためには ϕ_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レベルを 0 eV として定義されるので試料の荷電子帯のフェルミエッジがはつきりしているもの (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 として簡単に結合エネルギーの測定が可能である。その他に Au $4f_{7/2}$ = 84.0 eV, 表面汚染炭素の C1s = 285.0 eV を規準とする方法も通常行われている。

本共同研究では Au $4f_{7/2}$ = 84.0 eV としてすべての結合エネルギーの測定を行った。すなわち共通試料を用いて共通のエネルギー規準点で測定値を比較する。

2.1 供試材

測定に供した Fe, Ni, Al 試料はおのおの純金属を用いた。Fe, Ni 酸化物は、純金属を研磨、脱脂後、おのおの大気中 200°C で 30 min, 600°C で 10 min 加熱したものを用いた。Al 酸化物は純金属を空気中あるいはチェンバー内で酸化したもので、各分析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つた。酸化物試料ではイオンスパッターの影響を排除するために原則としてイオンスパッターは行わなかつた。

2.2 測定装置

共同研究に参加した分析所は 8 か所で、使用された装置名、エネルギーアナライザー、線源、及び真空度を Table V・1 に示した。

3. 結果と考察

2.2 に示したように共同研究に参加した各分析所では同型機種もある。機種間での傾向をみるために AEI (Kratos), VG, PHI, Du Pont で測定されたデータを層別して○, ◎, ●, ①で示した。測定ではエネルギーの規準を Au $4f_{7/2}$ = 84.0 eV として各装置のエネルギーの較正を行った後に各サンプルの結合エネルギーを求めた。図中の L は文献値 (数字はその文献番号) を示す。

3.1 Au の結合エネルギーの測定

Fig. V・1 に分析所 C において約 2 年間 Au $4f_{7/2}$ ピークのエネルギー位置の変動を調べた結果を示した。その

Table. V・1 Instrument used in the laboratories.

Lab.	Model	Analyzer	Source	Vacuum(Torr)
A	AEI-ES 200	Hemispherical (180°)	Al	1×10^{-9}
B	VG-ESCA3 Mark II	Hemispherical (150°)	Mg	2×10^{-9}
C	Kratos Model ES 300	Hemispherical (180°)	Al	5×10^{-10}
D	VG-ESCA Lab 5	Hemispherical (150°)	Al	2×10^{-10}
E	VG-ESCA 3 Mark II	Hemispherical (150°)	Al	2×10^{-10}
F	PHI-550E	CMA	Mg	2×10^{-9}
G	PHI-550E	CMA	Al	5×10^{-10}
H	Du Pont 650B	Non-dispersive filter	Mg	3×10^{-8}

運動エネルギーの平均は 1401.3 eV ($\text{AlK}\alpha$ 線で測定) ではほぼ ± 0.2 eV の範囲内で変動していることがわかる。従つ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。

Fig. V・2 に代表的な Au の XPS スペクトルを、Fig. V・3 に各分析所で測定された結合エネルギーを図示した。図中の直線は平均値を、 Δ 印は文献値を示す¹⁾。平均値は $4f_{5/2}=87.7$, $4d_{5/2}=335.1$, $4d_{3/2}=353.14$, $4p_{3/2}=546.4$ eV であつた。 $4p_{1/2}$, $4s$ に関してはばらつきが大きいので平均値は示さなかつた。 $4f_{5/2}$, $4d_{5/2}$, $4d_{3/2}$, $4p_{3/2}$ 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分析所間で良く一致したと考えられる。またこれらの値は文献値¹⁾とも良く一致している。逆に $4p_{1/2}$, $4s$ に関してはブロードなピークのために分析所間でのばらつきが大きいと考えられる。

3・2 Fe 及び酸化物の結合エネルギー

Fig. V・4 に Fe の $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3s$, $3p$ 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し、それぞれ $2p_{1/2}=720.0$, $2p_{3/2}=706.9$, $3s=91.2$,

$3p=52.9$ eV であつた。 $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ については ± 0.4 eV, $3s$, $3p$ では分析所 H を除き ± 0.3 eV の範囲で変動した。

ここで測定された $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ の値はほぼ HÜFNER¹⁾ の値と近いが SHIRLEY ら²⁾ の値と比較すると、共同実験結果の方がかなり低い。 $3s$, $3p$ では共同実験結果と SHIRLEY らの値はほぼ一致している。結合エネルギーの値が近い $\text{Fe}2p$ と $\text{Au}4s$ の測定値を比較すると $\text{Fe}2p$ の方がはるかに良く一致している。このことは $\text{Au}4s$ におけるばらつきの大きさはエネルギー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 $\text{Au}4s$ ピークがブロードなためと考えられる。

Fig. V・5 に $2p_{3/2}-2p_{1/2}$, $3p-3s$, $2p_{3/2}-3s$, $2p_{3/2}-3p$ の相関を示した。 $2p_{3/2}-2p_{1/2}$, $3p-3s$ の間ではエネルギーが近接しているのではほぼ良い正の相関がある。一方 $2p_{3/2}-3s$, $2p_{3/2}-3p$ で相関がないことは広いエネルギー範囲ではアナライザーの直線性がやや不足していることを示している。図より機種間における相関もないことがわかる。

Fig. V・6 に Fe 酸化物の $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3s$, $3p$, $\text{O}1s$ の結合エネルギー値を示す。分析所 B の測定値が $2p$, $3s$, $3p$ で大きくはずれているのは 1 min 試料表面をスパッターしたためで平均値算出には含まれていない。 $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ のばらつきは Fe 金属でのそれと同程

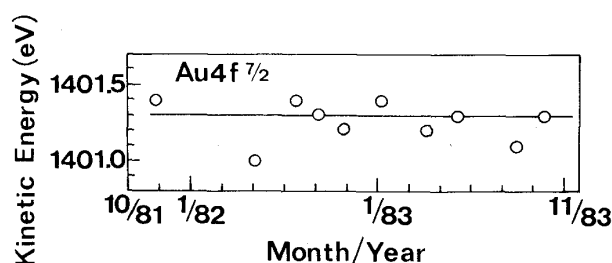
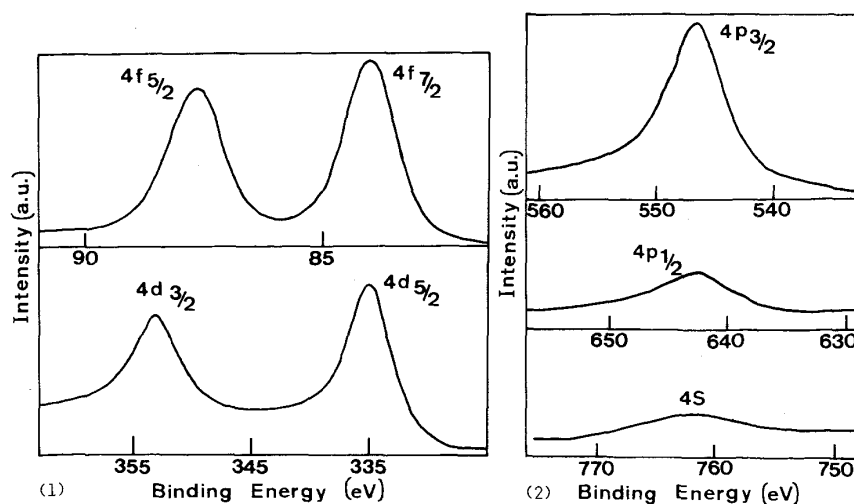
Fig. V・1 Change in the kinetic energy for Au $4f_{7/2}$.

Fig. V・2 XPS spectra of Au.

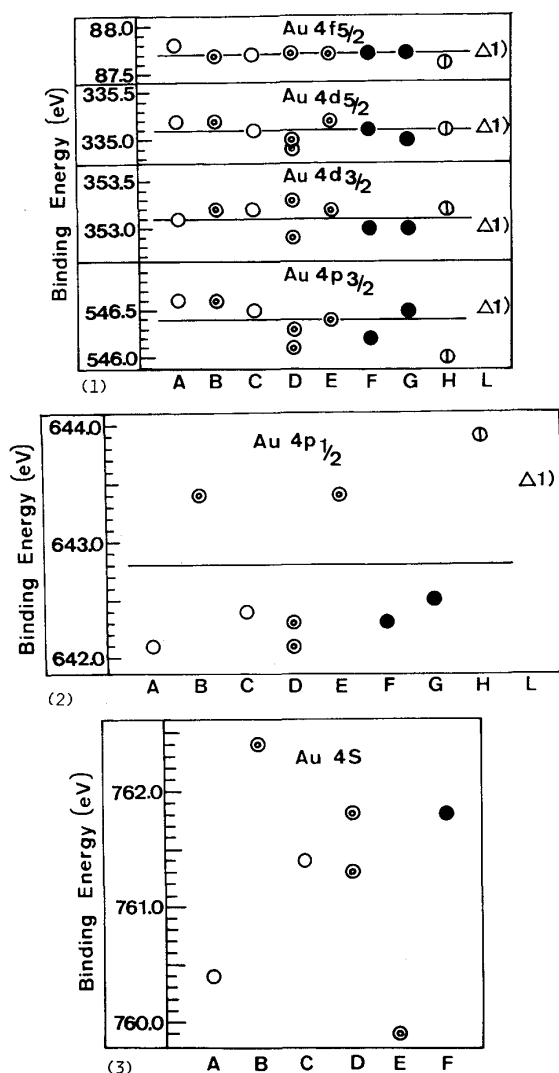


Fig. V-3 Binding energies of Au 4f, 4d, 4p and 4s levels.

度であるが、3s, 3p ではそれに比して大きかった。

2p_{3/2} の図中に Fe₂O₃ (△印) と各種酸化物 (□印) の文献値を挿入した。Fe₂O₃ の文献値はいずれもエネルギー規準値を Au4f_{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もほぼ文献値のばらつきの内に入っている。すなわちこの程度の測定誤差が生ずることを示している。酸化状態と結合エネルギーを比較すると例えば分析所Fの測定値と文献⁵は FeO の値 (約 710.2 eV) に近い。また文献^{3, 4, 6}は Fe₃O₄ 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、スピン-軌道スプリッティング、シェイクアップ、オージェピーク、オージェパラメーターなどを考慮するか、他の機器との組合せなどが必要である。

測定試料が絶縁体の場合ピーク位置がシフトするチャージアップと呼ばれる現象が起こる。このような場合 C1s=285.0 eV (あるいは O1s=530.0 eV) と仮定

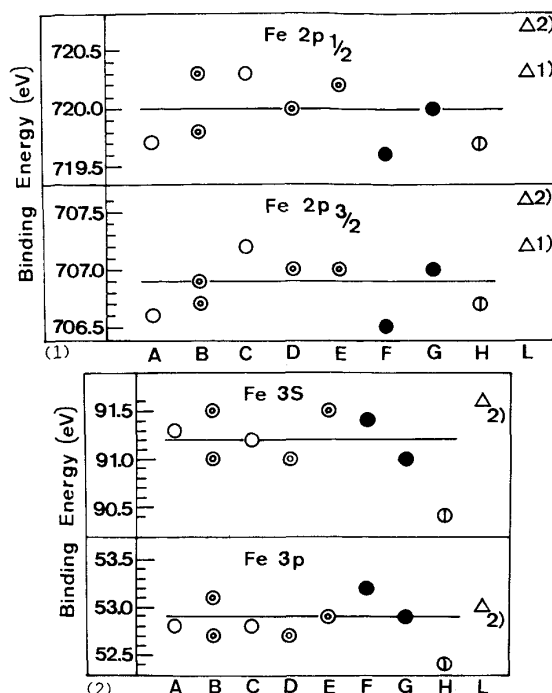


Fig. V-4 Binding energies of Fe 2p, 3s and 3p for Fe metal.

してシフト量を補正することがある。同様な仮定をした場合の Fe 酸化物の Fe2p_{3/2} の結合エネルギーを Fig. V-7 に示す。それらの平均値はいずれも 711.0 eV であり完全に一致した。Au4f_{7/2}=84.0 eV を規準にした値は Fig. V-6 に示したように 710.7 eV であり、この値とも良く一致している。すなわちこの場合、C1s=285.0 eV, O1s=530.0 eV と仮定しても良い結果が得られることを示している。

3-3 Ni 及び酸化物の結合エネルギー

Fig. V-8 に Ni の各結合エネルギーの測定値を示す。それらの平均値は 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する (ただし分析所Fの 2p_{3/2} は除く)。2p_{1/2} の測定値にばらつきが大きいのは、①ピークが 2p_{3/2} に比してブロード、②シェイクアップピークとの重なりがある (Fig. V-15 を参照)、などが原因と考えられる。3s, 3p などとは 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 SHIRLEY²⁾, HÜFNER¹⁾ の文献値を示した。Fe の場合と同様に HÜFNER の値とはよく一致するが、SHIRLEY らの値は共同実験結果より高い傾向を示している。

Fig. V-9 に Ni の 2p_{3/2}-2p_{1/2}, 3p-3s, 2p_{3/2}-3s, 2p_{3/2}-3p 間の相関を示した。Fe の場合と同様に 2p_{3/2}-2p_{1/2}, 3p-3s 間では良い正の相関があるが、他では相関はない。理由は Fe の場合と同様であろうと考えられる。

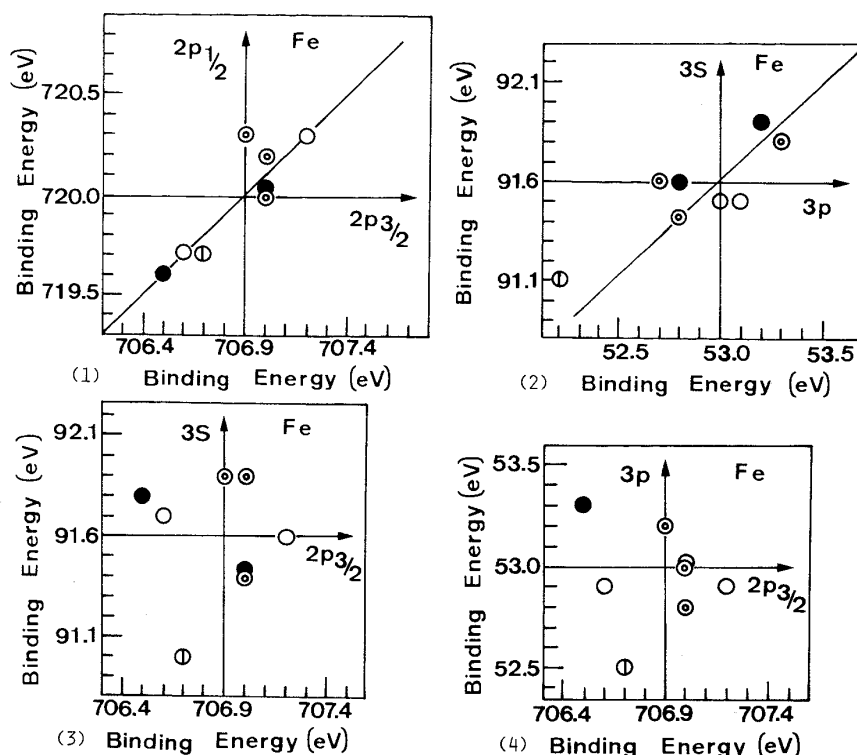


Fig. V-5 Relationships among Fe 2p, 3s and 3p binding energies for Fe metal.

Fig. V-10 に酸化ニッケルの各エネルギー測定値を示す。平均値は $2p_{1/2}=872.5$, $2p_{3/2}=854.5$, $3s=112.3$, $3p=67.5$, $O1s=529.8$, $C1s=284.8$ 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れるためと考えられる。 $3s$, $3p$ も金属 Ni に比してばらつきが大きい。一方 $O1s$ や $C1s$ ではばらつきが小さい。その理由は O や C のピークはシャープでありその形状も複雑ではないためと考えられる。 $2p_{3/2}$ の図中に文献値を挿入した (Δ 印)。文献値の間にもばらつきがあるが、それらの値はここで測定された値のばらつきの中に入っている。

Fig. V-11 にエネルギーの規準を $C1s=285.0$, $O1s=530.0$ eV とした場合の $2p_{3/2}$ の結合エネルギーを示す。それらの平均値はいずれも 854.5 eV で $Au4f_{7/2}=84.0$ eV を規準とした場合の平均値と一致した。

3-4 Al 及び酸化物の結合エネルギー

Fig. V-12 に Al の $2s$, $2p$ の結合エネルギーの測定値を示す。その平均値は $2s=117.8$, $2p=72.7$ eV であり分析所 H を除き良く一致している。また文献値 ($2s=117.5^{(2)}$, $117.9^{(13)}$, $118.2^{(1)}$ eV, $2p=72.6^{(2)}$, $72.8^{(1)(13)}$ eV) ともよく一致した。

Fig. V-13 に酸化アルミニウムの $2s$, $2p$, $O1s$, $C1s$ の結合エネルギー値を示す。平均値は $2s=120.3$, $2p=75.5$, $O1s=532.3$, $C1s=285.8$ eV であった。 $2s$, $2p$, $O1s$ の結合エネルギーはかなりよい一致を示すが $C1s$

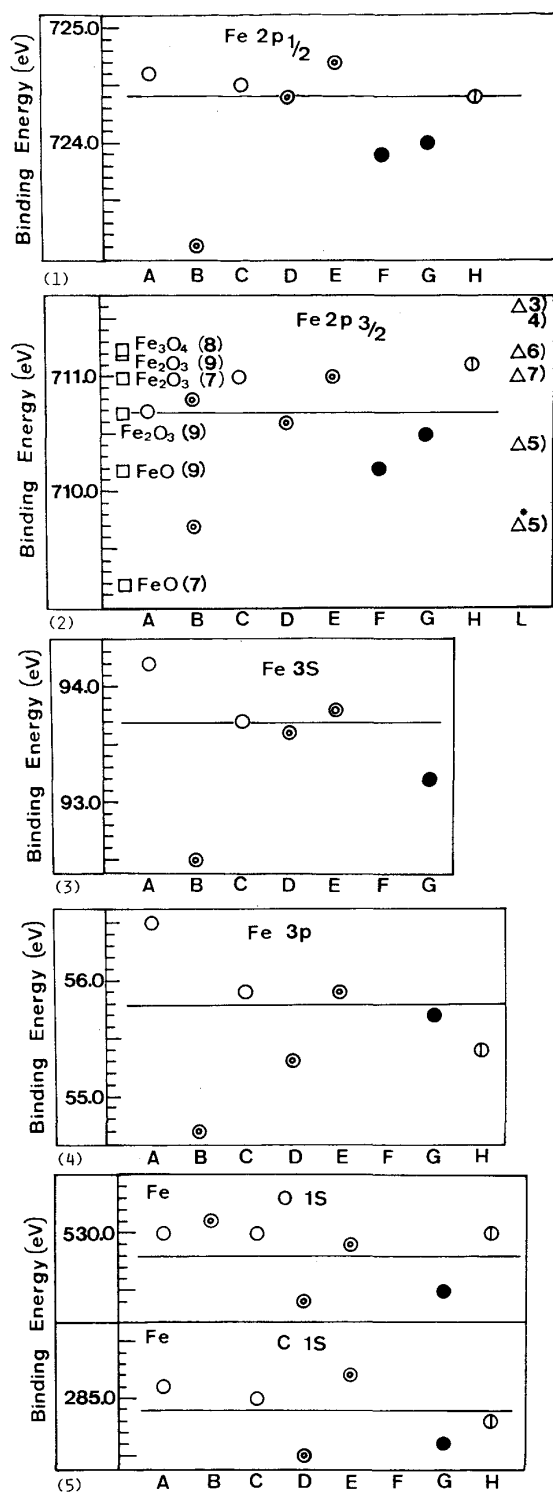
ではばらつきが大きい。 $2p=75.5$ eV は文献 14 とよく一致するが他の文献値 ($74.0\sim74.6$ eV)⁹⁾ とは一致していない。 $C1s=285.8$ eV は通常いわれている汚染カーボンの 285.0 eV と比較するとやや高い値であり、常に汚染カーボンの値を 285.0 eV として使用することはできないことを示している。

3-5 Fe, Ni, Al 酸化物の化学シフト

Fig. V-14 に各分析所においておのおのの酸化物で測定された Fe ($2p_{3/2}$), Ni ($2p_{3/2}$), Al ($2p$) の化学シフト (それぞれの金属の結合エネルギーと酸化物のそれとの差) を示す。分析所 H の Al を除けば測定値のばらつきは ± 0.4 eV の範囲内であった。このばらつきの程度はそれぞれの結合エネルギーのばらつきの程度とはほぼ等しい。この程度のばらつきならば Al や Ni の酸化物の同定では問題はないであろうが、Fe などのように種々の酸化状態が存在し、それらの化学シフトが近接している場合には注意が必要である。このような場合、3-2 で述べたようにサテライト構造、スピン軌道スプリッティング、シェイクアップ、オージェピーク、オージェパラメーターなどを考慮して同定を行うべきであろう。

3-6 試料処理の影響

Fig. V-15 にイオンスパッターによる酸化鉄 $2p$ スペクトルの変化を示す (分析所 C の結果)。 $2p_{3/2}$ の結合エネルギーは 1 min のスパッター (b) で、711.0 から 710.6 eV に減少した。5 min スパッター (c) では 710.2 eV となった。しかし金属 Fe によるピーク (約



*) The value is obtained on a sputtered sample

Fig. V-6 Binding energies of Fe 2p, 3s, 3p O1s and C1s for Fe oxide.

707 eV) はスパッターにより出現しなかつた。上記結果は Fig. V-6 において分析所Bのデータの1点が他に比して非常に低いことと一致している (絶対値はスパッター条件などが異なるので比較はできない)。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

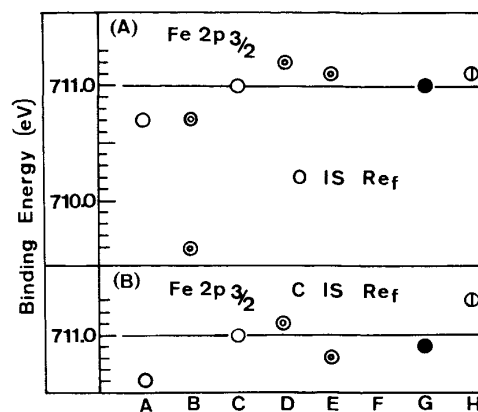


Fig. V-7 Binding energies of Fe $2p_{3/2}$ for Fe oxide. O1s=530.0 eV were C1s=285.0 eV were used for energy reference.

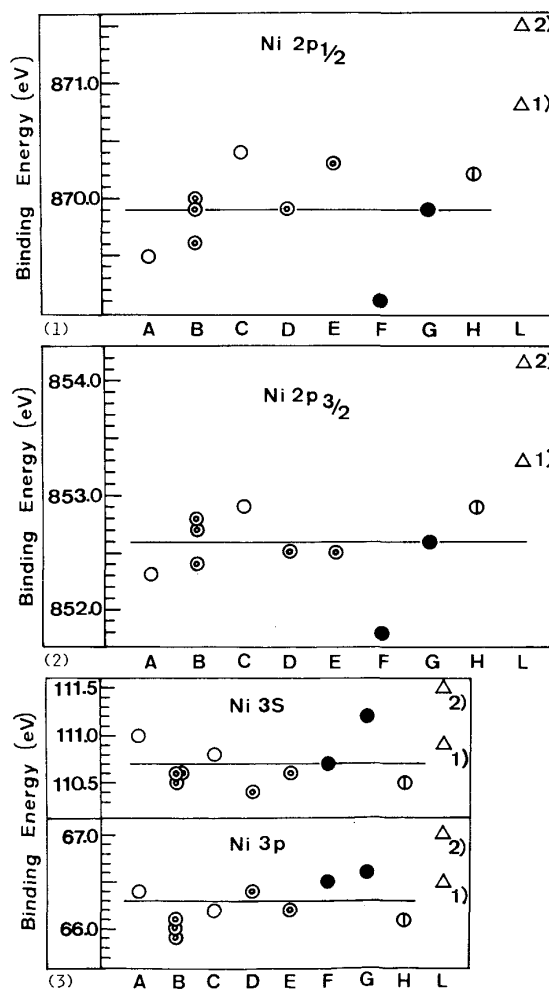


Fig. V-8 Binding energies of Ni 2p, 3s and 3p for Ni metal.

ギー側にシフトする現象はすでにいくつか報告されている⁵⁾⁶⁾。

Fig. V-16 に酸化ニッケルの 2p スペクトルのイオンスパッターによる変化を示した (分析所Cの結果)。イ

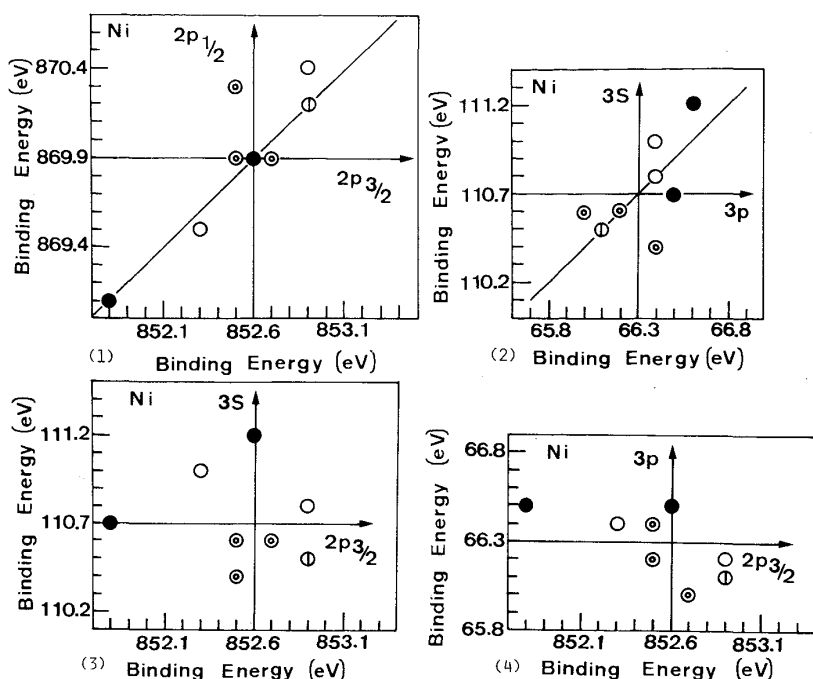


Fig. V-9 Relationships among Ni 2p, 3s and 3p for Ni metal.

オンスパッターによらず $2p_{3/2}$ の主ピークは 854.6 eV で変化しないが 5 min 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つ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。

Fig. V-17 に酸化鉄サンプルをデシケーター内に放置して時間の経過によりスペクトルがどのように変化するかを調べた結果を示す (分析所 H の結果), 数字は測定年月日である。絶対強度の定量的比較はむずかしいが図より時間がたつに従つて強度が低下していることがわかる。また形状も複雑に変化している。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むことを示している。

3-7 ASTM Committee E-42 の結果との比較

E-42 委員会では 37 研究所からの測定結果 (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¹⁵⁾。本共同実験と共通する事項について以下に比較検討を行う。E-42 ではエネルギーの規準を Ni のフェルミエネルギーレベルを結合エネルギー 0eV として装置を校正し, Au, Cu の結合エネルギーを測定している。そして $Au 4f_{7/2}$ を 84.0 eV (中央値) と決定した。本共同実験では逆に $Au 4f_{7/2}$ を 84.0 eV として, 0eV 点と Fe, Ni のフェルミレベルを比較したところ (1 分析所のみデータではあるが) 完全に一致した。このことから E-42 と本共同実験とのデータの比較は意味のあるものと考えられる。

Table V-2 に両者の比較を示した。いずれにおいても中央値はよく一致している。しかし標準偏差では本共

同実験の方がはるかに小さいことがわかる。

ここで C1s の値について検討する。E-42 では Au, Cu 上の汚染炭素の C1s を測定している。Au では 283.8~285.1 eV 範囲で中央値が 284.7 eV, 標準偏差が 0.39 eV であつた。Cu ではそれぞれ, 284.1~285.6 eV, 284.7 eV, 0.40 eV であつた。通常いわれている 285.0 eV に近い値が得られているがばらつき範囲はかなり大きいので注意を要する。

4. 結 言

種々の機種を持つ 8 分析所が参加して Au, Fe, Ni, Al 及びそれらの酸化物の共通試料を用いて結合エネルギーの測定を行った。参加分析所数や実験例が十分多くなく, これらの結果から多くの結論は下せないが, 以下に得られた傾向及び注意点をあげる。

- 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文献の値を単純に比較して状態分析を行うと誤った結論をだす危険性がある。
- 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) わずかなイオンスパッターによつても結合エネルギー変化が起こる物質があるので注意が必要である。
- 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のがよい。

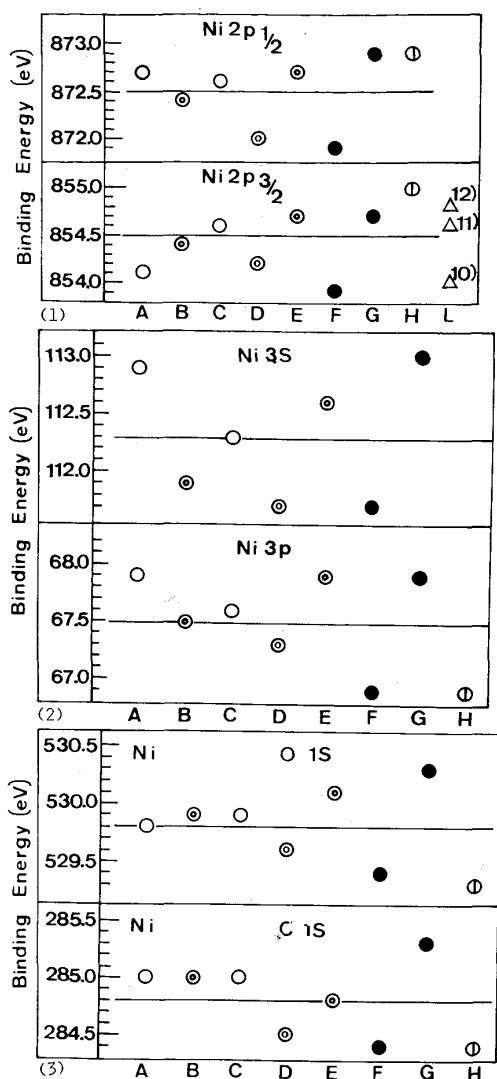


Fig. V-10 Binding energies of Ni 2p, 3s, 3p, O1s and C1s for Ni oxide.

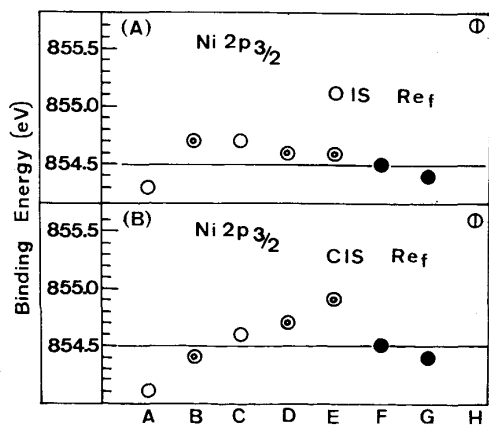
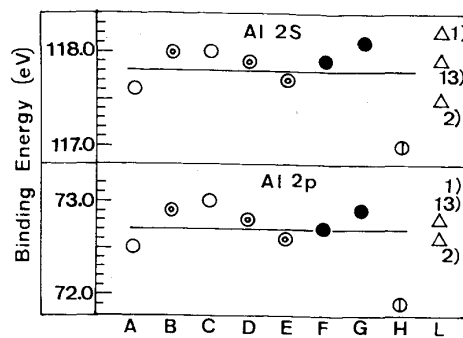

 Fig. V-11 Binding energies of Ni $2p_{3/2}$ for Ni oxide. O1s=530.0 and C1s=285.0 eV were used for energy reference.


Fig. V-12 Binding energies of Al 2s and 2p for Al metal.

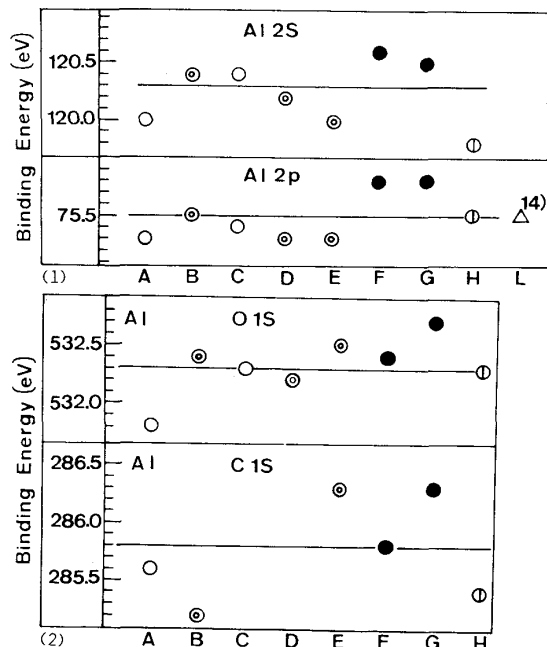


Fig. V-13 Binding energies of Al 2s, 2p, O1s and C1s for Al oxide.

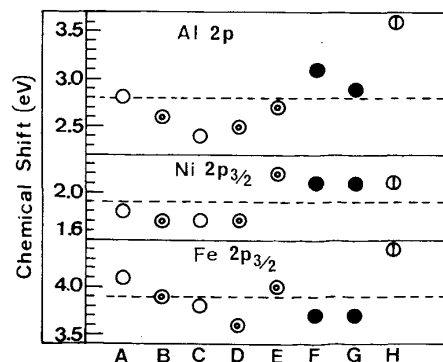
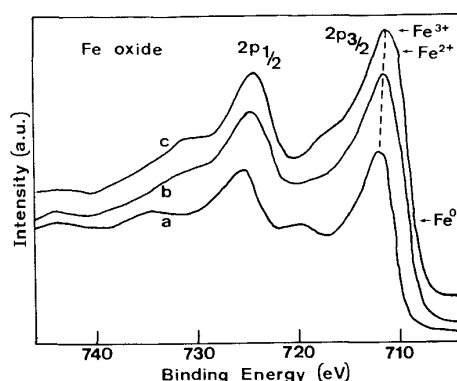


Fig. V-14 Chemical shifts for Al, Ni and Fe oxides.

Table V-2 Comparison of the binding energy obtained in this work with that in E-42.

Orbtal	E-42			This work		
	Median value(eV)	Range (eV)	Standard (eV)	Median value(eV)	Range (eV)	Standard (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



(a) No sputtered (b) Sputtered for 1 min (c) Sputtered for 5 min
Fig. V-15 Change of XPS Fe 2p spectra for Fe oxide as a function of Ar⁺ ion sputter time.

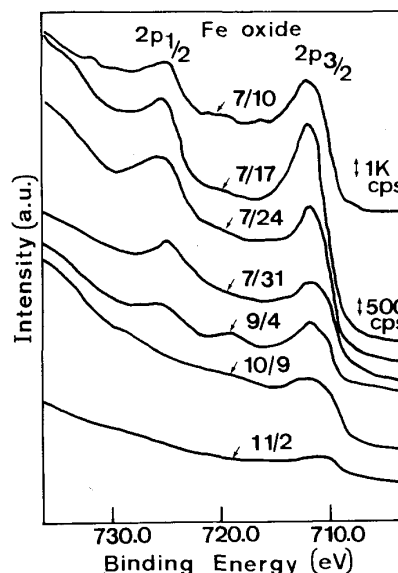
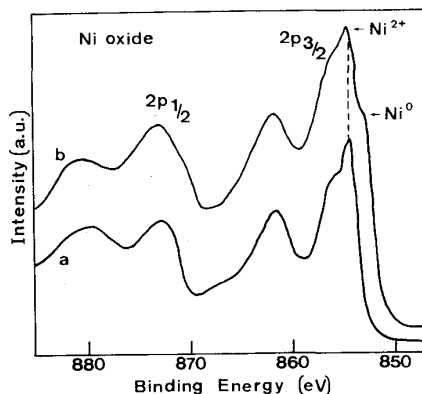


Fig. V-17 Change of XPS Fe 2p spectra for Fe oxide as a function of days in which the sample was kept in a desiccator.



(a) No sputtered (b) Sputtered for 5 min
Fig. V-16 Change of XPS Ni 2p spectra for Ni oxide as a function of Ar⁺ ion sputter time.

文 献

- 1) S. HÜFNER: Photoemission in Solids II, ed. by L. LEY and M. CARDONA (1979), p. 381 [Springer-Verlag, NY]
- 2) D. A. SHIRLEY, R. L. MARTIN, S. P. KOWALCZYK, F. R. MCFEELY and L. LEY: Phys. Rev., **B15** (1977), p. 544
- 3) R. L. KURTZ and V. E. HENRICH: Surface Sci., **129** (1983), p. 345
- 4) P. MILLS and J. L. SULLIVAN: J. Phys., **D16** (1983), p. 723
- 5) D. F. MITCHELL, G. I. SPROULE, M. J. GRAHAM and J. VAC: Sci. Tech., **18**(1981), p. 690
- 6) T. J. CHUANG, C. R. BRUNDLE and K. WANDEL: Thin Solid Films, **53** (1978), p. 19
- 7) N. S. MCINTYRE and D. G. ZETARUK: Anal. Chem., **49** (1977), p. 1521

- 8) G. C. ALLEN, M. T. CURTIS, A. J. HOOPER and P. M. TUCKER: J. Chem. Soc., (Dalton) (1974), p. 1526
- 9) 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 Corp. Physical Electronics Div.]
- 10) N. S. MCINTYRE, T. E. RUMMERY, M. G. COOK and D. OWEN: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), p. 1165
- 11) K. S. KIM and R. E. DAVIS: J. Electron Spectr., **1** (1972), p. 251
- 12) L. J. MATIENZO, L. O. YIN, S. O. GRIM and W. E. SWARTZ: Inorg. Chem., **12** (1973), p. 2762
- 13) J. C. FUGGLE, E. KÄLLNE, L. M. WATSON and D. J. FABIAN: Phys. Rev., **B16** (1977), p. 750
- 14) S. A. FLODSTRÖM, C. W. B. MARTINSON, R. Z. BACKRACH, S. B. M. HAGSTRÖM and R. S. BAUER: Phys. Rev. Lett., **40** (1978), p. 907
- 15) C. J. POWELL, N. E. ERICKSON and T. E. MADEY: J. Electron Spectr., **17** (1979), p. 361

「共同研究会鉄鋼分析部会表面分析小委員会報告 金属の表面分析の現状と課題 (1)」は、「鉄と鋼」第73年第2号(1987年2月号)に掲載しています。目次は以下のとおりです。

- I. 緒言
- II. 金属のスパッタリングイールド
- III. オージェ電子分光法による定量分析