

W 試料表面にイオン注入された窒素の深さ分布と 化学状態の放射光 X 線光電子分光測定

Evaluation of the depth profiling and chemical states for nitrogen implanted into tungsten surface using X-ray photoelectron spectroscopy by synchrotron radiation

上浦 良友¹⁾ 梅澤 憲司¹⁾ 寺岡 有殿²⁾ 吉越 章隆²⁾

Yoshitomo KAMIURA Kenji UMEZAWA Yuden TERAOKA Akitaka YOSHIGOE

¹⁾大阪府立大学大学院理学系研究科 ²⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

多結晶タングステン(W)表面に高速原子・イオンビーム装置を用いて質量分離された2種類の窒素イオン(N^+ および N_2^+)をそれぞれ2.5 keVの加速電圧で照射した。照射されたW表面の化学状態と組成を高輝度・高分解能放射光を用いた角度依存X線光電子分光法により分析した結果、両表面から得られたN1sスペクトルは4つの成分に分解され、両試料ともにN1sスペクトルにおいて主たるピークを形成するタングステン窒化物(W_2N/WN)の存在が示唆された。また、同スペクトルにおいては高結合エネルギー側にN-Oボンドに由来すると思われるピークも観測された。N1sスペクトルにおける各成分の深さ方向分布からN-Oボンドが両試料ともバルク側に向かってわずかに増加することが確かめられた。

キーワード:

放射光角度依存光電子分光, タングステン, 窒化タングステン, プラズマ, 変性層

1. 目的

高速の原子・分子イオンビーム装置を利用して窒素イオンビームをタングステン(W)などの金属に照射することで、プラズマのチャンパー内壁材料にプラズマからの不純物高速粒子で材料表面に形成される変性層(サブサーフェイス)の形成を実験室で模擬し、放射光を利用した高分解能光電子分光法により変性層の組成や化学結合状態の深さ方向分析を試みている。前回の報告では、放射光のエネルギー依存スペクトルから金属の $W4f_{7/2}$, $W4f_{5/2}$ およびそれらの表面酸化物に由来する2つのピークのほか、酸化物のスペクトルに $-W-N$ 結合由来のピークも混在していることを示した[1]。放射光のエネルギー依存スペクトルにおける深さ方向の化学状態の変化をより明確にするために、前回とほぼ同条件で窒素イオンビームを照射した多結晶W表面において角度依存XPS測定を行うことで、高融点金属材料中の不純物窒素導入の模擬および不純物窒素の化学状態ならびに組成を分析する方法の確立を目指す。

2. 方法

多結晶タングステンシート(W, 99.99%, $0.3t \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ フルウチ化学)をアセトンおよびエタノールにて各10分間超音波洗浄後、前回と同様にイオンビーム発生装置により2.5 keVの運動エネルギーを持つ窒素イオンビーム(N^+ , N_2^+ の2種類)を各々W表面に室温にて照射した。本イオンビーム発生装置はSpring-8 BL23SUにオフラインに設置されている高速原子・分子ビーム装置であり、イオン源、加速・集束用静電レンズ系、ウィーンフィルター($E \times B$ 質量分離器)、減速用静電レンズ系、微調整用静電レンズ系などから構成されている。電場一定のもと磁場を変化させて質量分離させた各窒素イオンを所定の時間Wシートに照射した。ドーズ量は両試料とも $\sim 2 \times 10^{16}$ ions/cm²であった。ビーム照射した各試料を一旦大気中に出して素早くSpring-8 BL23SUに設置されている表面反応分析装置に導入した。イオンビーム照射後のWの変性層の組成と化学状態の深さ方向分析を、高輝度・高分解能放射光を利用した $W4f$ 、 $N1s$ 、 $O1s$ の光電子スペクトルの角度依存光電子分光測定により行った。放射光のエネルギーは688 eVおよび1569 eVであり、光電子の脱出角度は 30° , 40° , 50° , 60° , 70° , 80° および 90° (アナライザーに垂直)であった。なお、エネルギー較正にはAu蒸着試料($Au4f$)とwideスペクトルにおける不純物炭素($C1s$)を用いた。

またスペクトルの比較のために、組成が既知のタングステン酸窒化物 $W_{0.62}(O_{0.38}N_{0.62})$ (日本新金属)を

用いて同スペクトルの光電子分光測定を、マシンタイムの制約のため別途 ESCA850 (SHIMADZU) で行った。X 線源は Mg K α (1253.6 eV) であり、測定は $\theta=90^\circ$ で行った。なお、本試料は粉末 X 線回折測定も行っており、W₂N 由来のピークを観測している。

3. 研究成果

右図は窒素イオンビーム (N₂⁺) を $\sim 2 \times 10^{16}$ ions/cm² で入射した W 表面に対する $h\nu=1569$ eV の放射光を光源とした W4f および N1s の角度依存スペクトルを示す。図中の θ は光電子脱出角度を表している。金属の W4f7/2, W4f5/2 および高結合エネルギー側 (> 35 eV) にそれらの酸化物に由来する 2 つのピークのほか [2-4], 酸化物のスペクトルに W-N 結合由来のピークも混在していることが未照射試料との差分スペクトルから分かった。また, N1s スペクトルには主要な W₂N+WN ピーク (~ 397.3 eV) のほか [5], 高結合エネルギー側 (> 399 eV) にケミカルシフトが生じた。未照射試料ではわずかに酸化物 (WO₃) が存在していたことから [2-4], 酸窒化物の形成も示唆される。図において, W4f, N1s スペクトルはともに θ を小さくするにつれ, 表面感度が上がっていくのが分かる。すなわち, W4f スペクトルでは 35 eV より高結合エネルギー側の W4f7/2 および W4f5/2 に対する酸窒化物由来のピークと, N1s スペクトルでは高結合エネルギー側 (> 399 eV) にケミカルシフトしたピークが強くなっている。これは N⁺イオン注入試料でも確かめられた。なお, N1s と W4f の面積強度比および Scofield のイオン化断面積 [6] より見積もられた窒素の原子数比は数%であった。次に, N₂⁺イオンビーム照射後の $\theta=90^\circ$ で測定された N1s スペクトルとその分解スペクトルを図 2(a) に示す。N1s スペクトルは 397.3 eV を主要な成分として 4 つのスペクトルに分解された。各成分のピーク位置はそれぞれ, 397.3 eV (N1s_1), 398.1 eV (N1s_2), 399.7 eV (N1s_3) および 401.6 eV (N1s_4) であり, 先の報告 [1] と矛盾しない。N1s スペクトルの分解では, 直線法でバックグラウンドを差し引いた後, 4 成分に対してガウス型関数 60% とローレンツ型関数 40% の合成関数でフィッティングしており, 4 成分の半値全幅 (FWHM) はそれぞれ, 1.41 eV (N1s_1), 1.70 eV (N1s_2), 1.71 eV (N1s_3) および 2.06 eV (N1s_4) であった。同図 (b) はタングステン酸窒化物 W_{0.62}(O_{0.38}N_{0.62}) の N1s 分解スペクトルである。このスペクトルも脱出角度 $\theta=90^\circ$ で得られた。図 2(b) の各ピーク位置は同図 (a) とよく一致している。タングステン酸窒化物の粉末 X 線回折測定では W₂N 由来のピークを観測していること [7-8], 窒素イオン未照射試料では主要なピークの 397.3 eV (N1s_1) をはじめ 398.1 eV (N1s_2) が観察されなかったことから, この 397.3 eV の主要なピークは W₂N 形成によるものと考えられる。また, 酸素との結合ではその電気陰性度が大きいので, 高結合エネルギー側へのシフトが予想される [9]。先に述べたように, W4f スペクトルの酸窒化物の形成が示唆されることから, 398.1 eV (N1s_2) のピークは N-O ボンド由来のピークとも考えられる [10]。一方, wide スペクトルでは表面において不純物炭素に由来する C1s スペクトルが観察されていること, 図 1 の N1s 角度依存スペクトルから分かるように高結合エネルギー側 (> 399

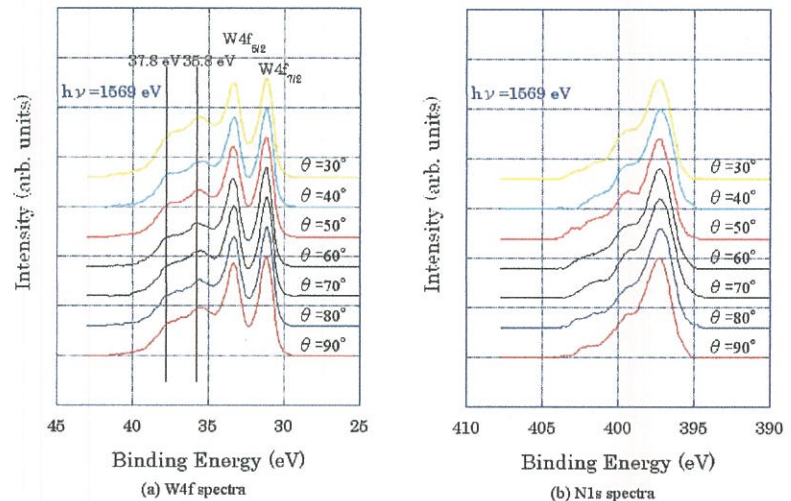


図 1 N₂⁺イオンビーム照射後の W4f, N1s スペクトル

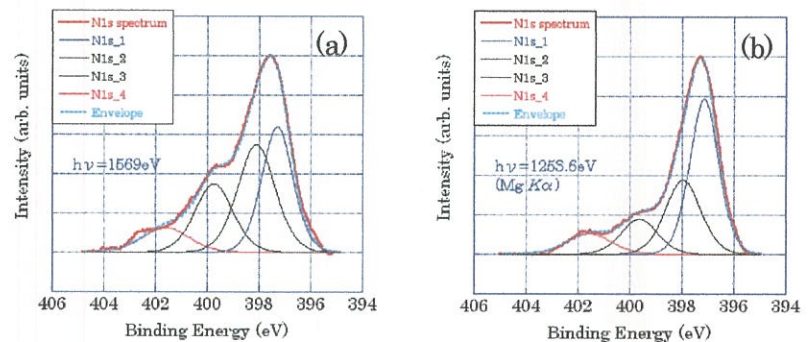


図 2 N1s スペクトルとその分解スペクトル (a) poly W, $h\nu=1569$ eV, (b) N_{0.62}(O_{0.38}N_{0.62}), Mg K α

図 2(a) に示す。N1s スペクトルは 397.3 eV を主要な成分として 4 つのスペクトルに分解された。各成分のピーク位置はそれぞれ, 397.3 eV (N1s_1), 398.1 eV (N1s_2), 399.7 eV (N1s_3) および 401.6 eV (N1s_4) であり, 先の報告 [1] と矛盾しない。N1s スペクトルの分解では, 直線法でバックグラウンドを差し引いた後, 4 成分に対してガウス型関数 60% とローレンツ型関数 40% の合成関数でフィッティングしており, 4 成分の半値全幅 (FWHM) はそれぞれ, 1.41 eV (N1s_1), 1.70 eV (N1s_2), 1.71 eV (N1s_3) および 2.06 eV (N1s_4) であった。同図 (b) はタングステン酸窒化物 W_{0.62}(O_{0.38}N_{0.62}) の N1s 分解スペクトルである。このスペクトルも脱出角度 $\theta=90^\circ$ で得られた。図 2(b) の各ピーク位置は同図 (a) とよく一致している。タングステン酸窒化物の粉末 X 線回折測定では W₂N 由来のピークを観測していること [7-8], 窒素イオン未照射試料では主要なピークの 397.3 eV (N1s_1) をはじめ 398.1 eV (N1s_2) が観察されなかったことから, この 397.3 eV の主要なピークは W₂N 形成によるものと考えられる。また, 酸素との結合ではその電気陰性度が大きいので, 高結合エネルギー側へのシフトが予想される [9]。先に述べたように, W4f スペクトルの酸窒化物の形成が示唆されることから, 398.1 eV (N1s_2) のピークは N-O ボンド由来のピークとも考えられる [10]。一方, wide スペクトルでは表面において不純物炭素に由来する C1s スペクトルが観察されていること, 図 1 の N1s 角度依存スペクトルから分かるように高結合エネルギー側 (> 399

eV) にケミカルシフトした2つのピークが θ を小さくするにつれ、表面感度がわずかに上がっていくのが分かることから、炭素不純物(N-Cなど)であると推測される[11]。図3は N_2^+ イオンビーム照射後の分解スペクトル成分の脱出深さ依存性を示している。N1s コアレベルからの光電子の平均自由行程はその運動エネルギーから原子層単位[AL]で概算した[12]。深さ方向にわずかであるがN-O ボンド(N1s_2)が増加しており、酸窒化物の増加が見られた。この結果は N^+ イオンビーム照射後の試料でも観測された。

4. 結論・考察

高速の原子・分子イオンビーム装置を利用して窒素イオンビームをタングステン(W)などの金属に照射することで、プラズマのチャンパー内壁材料にプラズマからの不純物高速粒子で材料表面に形成される変性層(サブサーフェイス)の形成を試みた。放射光を利用した角度依存高分解能光電子分光法による変性層の化学状態の変化をW4f, N1s スペクトルを中心に調べる過程で、N1s スペクトルの分解を行うことが出来た。そのN1s スペクトルは4つの成分から出来ており、標準試料として用いたタングステン酸窒化物 $W_{0.62}(O_{0.38}N_{0.62})$ のN1s 分解スペクトルも同様に同じピーク位置で4つの成分に分解されたことから W_2N ならびにN-O ボンドの形成が示唆された。今後は、身近なところからプロセスプラズマなどで使用される内壁材料において窒素をはじめとする種々の不純物原子で形成される変性層の分析結果との比較検討が必要となる。

5. 引用(参照)文献等

- [1] 上浦他：第55回応用物理学学会学術講演会 27a-T-7 (2008)
- [2] M. Katoh and Y. Takeda, Jpn. J. of Appl Phys. Vol. 43, No. 10, 7292-7295 (2004)
- [3] A Romanyuk, V. Melnik and P. Oelhafen, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 232, 358-361 (2005)
- [4] F. Bussolotti, L. Lozzi, M. Passacantando, S. La. Rosa, S. Santucci and L. Ottaviano, Surf. Sci. 538, 113-123 (2003)
- [5] R. J. Colton and J. W. Rabalais, Inorganic Chemistry, Vol.15, 236-238 (1976)
- [6] J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. & Related Phenomena, 8, 129 (1976)
- [7] C. Shi, X. F. Yang, A.M. Zhu and C. T. Au, Catalysis Today, 93-95, 819-826 (2004)
- [8] C. C. Baker and S. I. Shah, J. Vac. Sci. Technol. A 20(5), 1699-1703 (2002)
- [9] R. C. GRAY, J. C. CARVER and D. M. HERCULES, J. Electron Spectrosc. & Related Phenomena, 8, 343-357 (1976)
- [10] L.R. Shaginyan, M. Misina, J. Zemek, J. Musil, F. Regent and V.F. Britun, Thin Solid Films, 408, 136-147 (2002)
- [11] B. Angleraud, N. Mubumbila, P. Y. Tessier, V. Fernandez and G. Turban, Diamond and Related Materials, 10, 1142-1146 (2001)
- [12] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979)

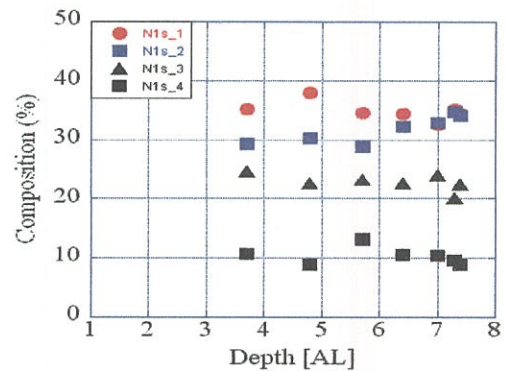


図3 N1s スペクトルにおける各成分の深さ方向分布