窒素イオンで照射された多結晶タングステン表面の X 線光電子分光法による評価^{*1}

上 浦 良 友^{1,*2} 梅 澤 憲 司¹ 寺 岡 有 殿² 吉 越 章 隆³

¹大阪府立大学高等教育推進機構

²国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

³国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 11 (2017), pp. 510–515

© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Characterization of Polycrystalline Tungsten Surfaces Irradiated with Nitrogen Ions by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yoshitomo Kamiura^{1,*2}, Kenji Umezawa¹, Yuden Teraoka² and Akitaka Yoshigoe³

¹Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University, Sakai 599–8531

²Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Hyogo 679–5148

³Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Hyogo 679–5148

Polycrystalline tungsten surfaces were irradiated at room temperature with two kinds of nitrogen ions— N^+ and N_2^+ —at 2.5 keV by using an ion beam apparatus. Results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments performed using synchrotron radiation at SPring-8 showed that upon irradiation of the tungsten sample with either kind of ion, the full widths at half maximum (FWHM) of the W $4f_{7/2}$ and W $4f_{5/2}$ peaks broadened and the peaks at 35.8 eV and 37.8 eV—which correspond to WO_3 binding energies—increased slightly; this indicated the formation of tungsten nitride at the subsurface below the interface. The N 1s spectra of tungsten after nitrogen ion beam irradiation were decomposed into four component peaks. The positions of these component peaks were observed to be the same as those of the standard tungsten oxynitride $W_{0.62}(N_{0.62}O_{0.38})$, which exhibited W_2N peaks in X-ray diffraction analysis. The main decomposed peaks at 397.3 eV and 398.1 eV were attributed to W–N bonds and W–N–O bonds, respectively. The variation of the intensity ratio of the N 1s peak at 397.3 eV to the W 4f doublet peaks (corresponding to W–N bonds) as a function of the escape depth, which was measured by angle-resolved XPS, apparently followed a normal distribution for the irradiated samples. This indicates that the W–N bond density of the tungsten surface irradiated with N_2^+ ions is higher than that of the surface irradiated with N^+ ions and also that the N_2^+ ions penetrate slightly deeper than the N^+ ions. [doi:10.2320/jinstmet.J2017009]

(Received March 6, 2017; Accepted July 25, 2017; Published September 1, 2017)

Keywords: polycrystalline tungsten, nitrogen ion beam irradiation, nitridation, oxynitride, X-ray photoelectron spectroscopy

1. 緒 言

タングステンは熱伝導率がよく、高融点かつ低スパッタリング率をもつ金属である。タングステンとその化合物には様々な用途がある。たとえば、三酸化タングステン(WO_3)はエレクトロクロミック素子の材料¹⁾として、汚染水処理の触媒²⁾やガスセンサー³⁾として用いられている。 WO_3 薄膜で形成される素子やセンサーを用いる場合、その酸化状態を調べることは特に重要になる。このような薄膜の組成と化学状態は X 線光電子分光法(XPS)、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)、および電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)といった分析方法によって評価されてきた^{4,5)}。酸素プラズマによるタングステン表面の酸化の場合、O 1s と W 4f の XPS 強度比は、酸化膜の化学量論比がプラズマの暴露時間

に依存しないこと、そして酸化物の化学組成は低次の酸化状態(W^{5+} および W^{4+})ではなくて W^{6+} 状態であり、 WO_3 が形成されることを示している。さらにTOF-SIMSの深さ方向分析によると、プラズマ酸化中に基板温度を高くすると酸化膜の厚みは増大し、同時に膜中の水や水素の不純物濃度が低くなる⁴⁾。

タングステンおよび酸化タングステン(WO_2 , $WO_{2.72}$, および WO_3)の化学状態を微小領域(すなわち、数マイクロメートルの分解能)で、かつタングステン表面の酸化層の影響を受けずに識別するには、XPSによる場合とは異なりEPMAが有効であることが報告されている⁵⁾。

Braun ら⁶⁾は、パルスレーザーアブレーションによって WO_3 ターゲットから堆積された $WO_{3-\delta}/TiO_2(110)$ 薄膜中の酸素空孔の欠陥状態を調べた。放射光によるXPSで得られたこれら薄膜の価電子帯スペクトルから、成膜直後の薄膜において酸素空孔に関連した欠陥状態がその薄膜自体の構造あるいは薄膜-基板界面領域に起因していること、そしてその欠陥状態

^{*1} Mater. Trans. 57 (2016) 1609–1614に掲載

^{*2} Corresponding author, E-mail: kamiura@las.osakafu-u.ac.jp

はポストアニール中での酸化によって改善されることがわかった。

遷移金属窒化物の成膜中に第 2 の気体として酸素を混合する試みがなされている。Khamseh⁷⁾は、反応性マグネトロンスパッタリングにより成膜されたタングステン酸化窒化膜はアモルファスになっており、この薄膜は 0.05 M の H_2SO_4 溶液中で窒化タングステン膜に比べてすぐれた耐食性を示すことを報告した。

タングステンの窒化に関する研究も XPS, X 線回折法 (XRD), 走査型電子顕微鏡 (SEM) を使って行われてきた。WNx は半導体デバイス作製における有望な材料の一つである。超大規模集積回路 (ULSI) の微細化に伴い、配線材料として Al にかわり Cu が使用されてきており、WNx 薄膜はアニール中の Si 基板への Cu の拡散に対するバリアとして機能する。WNx 薄膜は、既存のデバイス製造法と成膜方法の整合性を考慮して、Ar と N_2 の混合気体を用いたスパッタ成膜あるいは原子層堆積 (ALD) によって合成されている⁸⁻¹⁰⁾。Uekubo ら⁸⁾は、Si/(W, W_2N または WN)/Cu 構造のなかで、790°C、30 分の加熱後 W_2N 層が Cu の Si 基板への拡散を最も効果的に妨げることを報告した。彼らは、Cu の拡散の開始から Cu シリサイド形成までの経過時間を解析することで W_2N 中の Cu の拡散係数と活性化エネルギーを決定し、 W_2N 層のバリアとしての可能性を実証した⁸⁾。Baker ら¹¹⁾は、Ar と N_2 の混合気体を用いた W ターゲットの反応性スパッタリングによって W_2N 薄膜の蒸着過程と陰極のポイズニング効果を調べた。彼らの XPS と XRD の結果は、スパッタリングガス中で 10% 以上の N_2 を用いると W_2N 薄膜が堆積すること、余剰の N_2 は W_2N の八面体サイトに組み込まれることを示した。

ULSI デバイスおよびマイクロセンサーのさらなる微細化が今後も予想されることを考慮すれば、数ナノメートルの深さまでの表面近傍領域がデバイスの特性に強く影響を及ぼすことから、遷移金属窒化膜や酸化窒化膜のより詳細な評価が求められる。本研究では、デバイス作製中の遷移金属表面と注入イオンとの相互作用を理解するために、自然酸化膜を有する多結晶タングステン (ポリタングステン) 表面を所定の運動エネルギーをもつ 2 種類の窒素イオン (N^+ および N_2^+) で照射した。それぞれのイオンによって形成された表面近傍領域の化学状態を放射光角度分解 XPS により評価した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

各ポリタングステンシート (W, 99.99%, $15 \times 15 \times 0.3 \text{ mm}^3$, フルウチ化学) を電子工業用アセトンとエタノールで 10 分間超音波洗浄し、乾燥 N_2 ガスで乾燥させた。そのタングステン表面にイオンビーム装置により 2.5 keV の N^+ および N_2^+ ビームを照射した。この装置は冷陰極型イオン源; ウィーンフィルタ ($E \times B$ 質量分離器); イオンビームの加速, 集束, および減速のための静電レンズからなる。窒素ガス (99.9995%) をベース圧が $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下に維持されているそのイオンビーム装置に導入した。ファラデーカップにより見積もられた照射表面の N 原子のドーズ量は室温で $2 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ であった。

2.2 分析方法

イオンビーム照射後の試料を、直ちに SPring-8 のビームライン BL23SU に設置されている表面反応分析装置 (SUREAC 2000) に導入した。本分析装置を使った放射光 XPS 実験において、ベース圧は $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下に維持された。

タングステンの表面近傍領域の化学状態を放射光角度分解 XPS により調べた。タングステンの表面近傍領域と N^+ および N_2^+ イオンとの相互作用を想定して、W 4f, N 1s, O 1s, およびワイドスペクトルを放射光のエネルギー 1569.0 eV で、かつ光電子の脱出角度を 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° および 90° (試料表面に垂直) で測定した。スペクトルのエネルギー値の校正には Au 板試料の Au 4f_{7/2} ピーク (結合エネルギー 83.9 eV) を用いた。本実験では、試料表面が多結晶であるゆえに放射光の偏光は考慮しなかった。

加えて、表面近傍領域の化学状態と組成を比較するために、タングステン酸化窒化粉末試料 ($\text{W}_{0.62}\text{N}_{0.62}\text{O}_{0.38}$, 日本新金属) に対して、同じスペクトルを ESCA 850 (島津, MgK α 線 (1253.6 eV)) によって測定した。この粉末試料の XPS 測定では、ベース圧を $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下に維持した。スペクトルのピーク位置は Ar⁺ スパッタリング後の Ag 試料の Ag 3d_{5/2} ピーク (結合エネルギー 368.3 eV) で校正した。この粉末試料の XRD プロファイルは RINT 2500 (リガク, Cu K α 線 (0.154 nm)) を用いて加速電圧 40 kV, チューブ電流 200 mA で測定した。

3. 結果および考察

3.1 窒素イオンビーム照射前後のタングステンの XPS スペクトル

Fig. 1 に N^+ および N_2^+ イオンビームを別々に照射したタングステン表面の W 4f および N 1s スペクトルを照射前のスペクトルとともに示す。測定は 90° の光電子脱出角度で行った。スペクトルのピーク強度は直線法でバックグラウンドを差し引いた後、W 4f_{7/2} および N 1s ピーク高さと規格化した。

未照射タングステン表面の W 4f スペクトルにおいて、結合エネルギーが 31.3 eV および 33.4 eV の 2 本のピークはそれぞれ W 4f_{7/2} および W 4f_{5/2} のスピン軌道相互作用による分裂ピークに相当し、金属 W 基板の寄与である。より高結合エネルギーでの、すなわち 35.8 eV ならびに 37.8 eV の 2 つの弱いピークは酸化物 (WO_3) の存在を示すものである。W 4f_{7/2} の半値全幅 (FWHM) は窒素イオンビーム照射前のタングステン試料で 0.75 eV であったのに対し、 N^+ および N_2^+ イオンビームをそれぞれ照射後、W 4f_{5/2} ピークの広がりとともに 1.04 eV および 1.12 eV に広がった。 WO_3 の結合エネルギーの弱いピークの強度は N^+ イオンで表面を照射後増加した。またこの増加は N_2^+ イオン照射表面でさらに大きくなった。

未照射タングステンの N 1s スペクトルは 399.7 eV で非対称のピーク形状を示した。どちらの窒素イオンビーム照射後の表面も 399.7 eV のピークは 397.6 eV に現れた新しいピークの小さなショルダーに変化した。399.7 eV のピークの減少は窒素イオンビームによるスパッタリングに起因するものであり、このピークはおそらく表面汚染物によるものと思われる。

Fig. 1 XPS spectra measured at $\theta = 90^\circ$ for non-irradiated tungsten, as well as for tungsten after its irradiation with N^+ and N_2^+ beams. (a) W 4f and (b) N 1s peaks.

以上の結果から、窒素イオンビームを照射することでタングステン表面が窒化および酸窒化またはそのいずれかに変化することが示唆される。

3.2 窒素イオンビームを照射したタングステンの角度分解 XPS スペクトル

Fig. 2 に窒素イオンビームを照射後のタングステンの W 4f および N 1s 角度分解スペクトルを示す。図中の θ は光電子の脱出角度を表す。スペクトルのピーク強度は W 4f_{7/2} および N 1s ピーク高さで規格化した。N⁺ ビーム照射後 (Fig. 2(a)), 脱出角度を 60° 未満に減少させると、表面感度の増加により WO₃ の結合エネルギーのピーク強度にわずかな増加が見られた。タングステンの清浄表面の場合、W 4f_{5/2} ピークに対する W 4f_{7/2} ピークの面積強度比は縮重度の比 (4/3) になる。しかしながら、Fig. 1 に示したように未照射表面はタングステン酸化物を含むことから、これらの分裂ピークの強度比はもともと縮重度の比に等しくない。しかも、N⁺ ビーム照射表面では $\theta = 50^\circ$ および $\theta = 30^\circ$ で分裂ピークの高さが等しくなった (Fig. 2(a))。タングステン窒化物および酸窒化物が形成されると、W-N および W-N-O 結合に起因するピークがわずかに化学シフトして W 4f の分裂ピークおよび WO₃ のピーク付近に重なることになる。それゆえに、分裂ピークの強度比は縮重度の比からさらにずれ、それらの半値全幅も広がると考えられる。これらの結果からも、N⁺ ビームを照射後に金属タングステンが窒化または酸窒化されたことが示唆される。

N₂⁺ ビームをタングステンに照射後 (Fig. 2(c)), WO₃ の結合エネルギーのピーク強度は $\theta = 30^\circ$ でのみわずかに増加した。

Fig. 2 Angle-resolved W 4f and N 1s spectra after irradiation of tungsten with (a), (b) N^+ beam and (c), (d) N_2^+ beam.

N^+ ビーム照射に対する結果とは違って、分裂ピークの強度比に何ら変化は生じなかった。しかしながら、 N_2^+ ビームを照射後のW 4f分裂ピークの半値全幅は N^+ ビーム照射後のものより広がったことから、 N_2^+ ビーム照射表面ではW-N bondの密度が N^+ ビーム照射表面よりも若干高いと考えられる。

Fig. 1 に示したように、399.7 eVのピークは N^+ ビームをタングステンに照射後かなり減少した。一方、 N_2^+ ビームを照射後、399.7 eVのピークとそのテールは少し残った。Fig. 2 (b)および2 (d)に示すように、脱出角度を 60° 未満に減少させると、表面感度の増加により399.7 eVのピーク強度とそのテールがわずかに増加することから、それらは表面不純物に起因したものであることが分かる。

Fig. 3 に窒素イオンビーム照射前後のO 1s スペクトルを示す。角度分解XPS測定中、スペクトルの形状と半値全幅に明確な変化はみられなかった。スペクトル強度に関しては、スパッタリング率の違いから、 N^+ ビーム照射表面と N_2^+ ビーム照射表面とで差がみられた。窒素イオンビーム照射前後のO 1s スペクトルは高結合エネルギー側にわずかに非対称なピーク形状を示した。これはO 1s スペクトルにタングステンの酸化に対応した成分があるからである。未照射試料の酸化膜厚は、そのスピン軌道相互作用分裂ピークに対するそれらの酸化ピークの強度比からほぼ1.9 nmと見積られた。この酸化物層がO 1s スペクトルにおける酸窒化の小さな変化の観察を妨げているものと思われる。

Fig. 3 Angle-resolved O 1s spectra after irradiation of tungsten with (a) N^+ beam and (b) N_2^+ beam.

3.3 スペクトルの分離

XPS スペクトルの分離はイオンビーム照射後のタングステン表面の化学状態を調べるうえで有益である。酸化状態を含むW 4f スペクトルを分離するためにはW 4fの分裂ピークとそれらの酸化ピークを考慮する必要がある。これらの分裂ピークの形状は、電子-正孔対励起により、すなわち内殻電子によるX線の吸収で生成される正孔とフェルミ準位近傍の伝導電子との相互作用により、高結合エネルギー側に非対称になる。したがって、Doniach-Sunjićのプロファイルを採用し、装置関数を考慮したうえで測定されたスペクトルにフィットさせることが望ましい¹²⁾。しかしながら、本実験結果においてW-N結合およびW-N-O結合またはそのいずれかに起因するピークがW 4f スペクトルの成分になっているものと予想され、その正確な分離は困難である。したがって、次の段階として、同時に測定したN 1s スペクトルの分離を試みた。

Fig. 4 に、 N^+ および N_2^+ イオンビームを照射したタングステン表面に対して $\theta=90^\circ$ で測定したN 1s スペクトルを分離波形とともに示す。N 1s スペクトルは4つのピーク、すなわち397.3 eV(A), 398.1 eV(B), 399.7 eV(C), および401.6 eV(D)の4成分に分離できる(Table 1)。

スペクトルの分離は、直線法でバックグラウンドを差し引いた後、60%ガウス関数と40%ローレンツ関数の積を仮定した合成関数(Table 1の“GL(40)”)を用いて行った。ここで、スペクトルの各成分ピークの相対感度因子は1と仮定した。

Fig. 4 Decompositions (labeled A, B, C, and D) of $\theta=90^\circ$ N 1s spectra (circles) of tungsten after nitrogen ion irradiation: (a) after N^+ irradiation and (b) after N_2^+ irradiation.

Table 1 にピークフィッティングのパラメータをまとめている。

3.4 タングステン酸窒化粉末の XPS および XRD 分析

XPS による測定結果の解釈を補助するために、標準のタングステン酸窒化物 $W_{0.62}(N_{0.62}O_{0.38})$ の N 1s スペクトルを $\theta = 90^\circ$ で測定した (Fig. 5(a))。このスペクトルは 4 つの成分に分離でき、そのピークの結合エネルギー値は Fig. 4 に示した N 1s スペクトルの分離波形のピーク位置と一致することが分かった。XPS の測定結果に加えて、 $W_{0.62}(N_{0.62}O_{0.38})$ の XRD プロファイルも測定した結果 (Fig. 5(b))、 W_2N に起因するピークを見出した^{11,13)}。397.3 eV (A) および 398.1 eV (B) の主要なピークは、Fig. 1 に示したように窒素イオンビーム照射前には存在しないことから、397.3 eV (A) のピークは W_2N の形成に起因するものである。酸化物が形成されると、酸素の電気陰性度がより高いために、高結合エネルギー側に化学シフトが生じるものと予想される¹⁴⁾。さらに、Fig. 1 に示したようにタングステン表面近傍領域において酸窒化物の形成が示唆されたことから、398.1 eV のピーク (B) は W-N-O 結合に起

Table 1 Values of parameters used for decomposition of N 1s spectrum.

Component	A	B	C	D
Position (eV)	397.3	398.1	399.7	401.6
Line shape	GL(40)	GL(40)	GL(40)	GL(40)
FWHM (eV) Irradiated surfaces	1.41	1.70	1.71	2.06
FWHM (eV) $W_{0.62}(N_{0.62}O_{0.38})$	1.28	1.58	1.64	1.96
Relative sensitivity factor	1	1	1	1

Fig. 5 (a) N 1s spectrum and (b) XRD profile of $W_{0.62}(N_{0.62}O_{0.38})$.

因するものと考えられる¹⁵⁾。Fig. 2(b) および 2 (d) に示したように、400 eV 付近の 2 つのショルダーピーク (C および D) は光電子の脱出角度の減少とともにわずかに増加した。C 1s ピークがワイドスペクトルにおいて測定されたことを考慮して、N 1s スペクトルのショルダーピークは炭素不純物の N-C および N=C 結合であると推測した¹⁶⁾。

3.5 W-N 結合に対応した W 4f 分裂ピークに対する N 1s ピーク (A) の強度比

Fig. 6 に W 4f 分裂ピークに対する N 1s ピーク (A) の強度比の変化を脱出深さの関数として示す。強度比は、測定条件のもとでデータを補正後、光子エネルギーが Al K α 線 (1486.6 eV) のエネルギーにかなり近いという仮定のもと N 1s ピークと W 4f 分裂ピークの相対感度因子¹⁷⁾を考慮することで得られた。 λ (nm) を表面に垂直な光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) とすると、これは以下の Tanuma ら¹⁸⁾の式 TPP-2M より求めることができ、W 4f に対するこの値は 2.07 nm と算出された。

$$\lambda = \frac{0.1 \times E}{E_p^2 \left\{ \beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right\}} \quad (1)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944 \left(E_p^2 + E_g^2 \right)^{-\frac{1}{2}} + 0.069 \rho^{0.1}, \quad (2a)$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.50}, \quad (2b)$$

$$C = 1.97 - 0.91U, \quad (2c)$$

$$D = 53.4 - 20.8U, \quad (2d)$$

$$U = N_v \frac{\rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4}, \quad (2e)$$

$$E_p = 28.8 \left(\frac{N_v \rho}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2f)$$

ここで、 E (eV) は電子のエネルギー、 E_p (eV) は自由電子のプラズモンエネルギー、 E_g (eV) は非導体のバンドギャップエネルギー、 N_v は 1 原子または 1 分子当たりの価電子数、 ρ (g/cm³) は基板の密度、 M は原子または分子量、 β , γ , C , およ

Fig. 6 Variation of intensity ratios of N 1s (A) to W 4f doublet peaks as a function of escape depth after nitrogen ion irradiation.

Table 2 Values of parameters used in equations (2a)–(2f) for determination of IMFP of W.

M	ρ (g/cm ³)	N_V	E (eV)	E_p (eV)	E_g (eV)	β	γ	C	D
183.85	19.30	6	1537.8	22.9	0	0.0341	0.0435	1.40	40.3

び D はパラメータである。Table 2 にこれらのパラメータの数値をまとめて示す。N 1s 内殻準位の電子の IMFP 値に関して、そのプラズモンエネルギーを見積もることはできないが、“universal curve.”¹⁹⁾で脱出深さを外挿することにより決められる W 4f の値と実質的には等しい。

Fig. 6 の横軸にとった脱出深さは、IMFP 値と、本実験における検出器方向と試料表面とのなす角のサインとの積で与えられる。窒化率は N⁺ ビーム照射試料に対して 7 %、N₂⁺ ビーム照射試料に対して 8 % であった。W-N 結合に対応する強度比の変化は見かけ上正規分布となった。界面の位置は、酸化物による光電子強度の減衰による非対称なプロファイルから、N⁺ ビーム照射試料に対して約 1.8 nm、N₂⁺ ビーム照射試料に対して約 1.3 nm と推定された。また、Fig. 6 は N₂⁺ イオンの方が N⁺ イオンよりも W 基板中に若干深く侵入することを示唆している。N₂⁺ イオンの N 原子の運動エネルギーは同じ加速電圧でも N⁺ イオンの 1/2 である。しかしながら、N₂⁺ のような 2 原子分子の照射では衝突カスケードがかなり増加する。その結果、N₂⁺ イオンによる自然酸化物のスパッタリングも増加し、N₂⁺ イオンの方が N⁺ イオンを照射した場合よりも界面の位置が浅くなるものと思われる。いずれにせよ、自然酸化物は窒素イオンによりスパッターされ、窒素イオンが酸化物中の酸素原子と一部置換し、酸化物とタングステン基板との界面に至って、基板の界面近傍領域でタングステン窒化物を形成するものと推測される。このように、放射光の光子エネルギーが適切であれば表面近傍領域の強度比の変化を比較することができる。脱出深さに対する窒素密度の真の深さ分布はイオン注入プロファイルのシミュレーションを使って他で議論するつもりである。

さらに、N 1s スペクトルにおける組成比 (A/B, すなわち、Table 1 で示した組成の比) は標準試料のタングステン酸窒化粉末で 1.7 であり、これは化学量論比 1.6 に近い。一方、この比は N⁺ ビーム照射タングステンで 1.1 であり、N₂⁺ ビーム照射タングステンで 1.0 である。したがって、窒素イオンを照射したタングステン試料に対する酸窒化物のイオン価は標準のタングステン酸窒化粉末のものよりも若干大きく、W(NO) が表面近傍領域で形成されていることは明らかである。

4. 結 論

本研究では、タングステン表面と窒素イオンとの相互作用を理解するために、窒素イオン (N⁺ および N₂⁺) ビーム照射前後のポリタングステン表面の化学状態を放射光角度分解 XPS により調べた。ポリタングステン表面に窒素イオンビームを照射すると、W 4f ピークの半値全幅は広がり、不純物に対応するピークの減衰とともに N 1s ピークが 397.6 eV に現れた。

タングステンの窒化が進むと、W 4f のスピン軌道相互作用分裂ピークの面積強度比は縮重度の比からずれてくる。窒素イオンビームをタングステンに照射後の N 1s スペクトルは 4 つのピークに分離され、そのうちの 2 つの主要なピークは W-N および W-N-O 結合に起因するものであった。また W(NO) が N⁺ および N₂⁺ 照射表面で形成された。窒化率は N⁺ および N₂⁺ 照射表面でそれぞれ 7 % および 8 % であった。W 4f 分裂ピークに対する N 1s ピーク (A) の強度比の変化は、脱出深さを横軸として見かけ上正規分布に従い、N₂⁺ イオンが N⁺ イオンよりも表面中に若干深く侵入することが分かった。

本研究の遂行にあたり、イオンビーム照射実験で技術的なご支援をいただいた戸出真由美博士に感謝します。また XRD 測定でご協力いただいた大阪府立大学石橋広記講師に感謝いたします。高輝度放射光による XPS を用いた実験は、日本原子力研究開発機構 (JAEA) ならびに高輝度光科学研究センター (JASRI) の共同利用研究課題 (2010B3806) として、Spring-8 BL23SU ビームラインで実施しました。

文 献

- 1) C. G. Granqvist: Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **60** (2000) 201–262.
- 2) H. Habazaki, Y. Hayashi and H. Konno: Electrochim. Acta **47** (2002) 4181–4188.
- 3) C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi and M. Passacantando: Sensors Actuat. B **31** (1996) 81–87.
- 4) A. Romanyuk, V. Melnik and P. Oelhafen: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **232** (2005) 358–361.
- 5) M. Katoh and Y. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 7292–7295.
- 6) A. Braun, S. Erat, X. Zhang, Q. Chen, T.-W. Huang, F. Aksoy, R. Löhnert, Z. Liu, S. S. Mao and T. Graule: J. Phys. Chem. C **115** (2011) 16411–16417.
- 7) S. Khamseh: J. Alloy. Compd. **611** (2014) 249–252.
- 8) M. Uekubo, T. Oku, K. Nii, M. Murakami, K. Takahiro, S. Yamaguchi, T. Nakano and T. Ohta: Thin Solid Films **286** (1996) 170–175.
- 9) B.-S. Suh, Y.-J. Lee, J.-S. Hwang and C.-O. Park: Thin Solid Films **348** (1999) 299–303.
- 10) J. S. Becker and R. G. Gordon: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2239–2241.
- 11) C. C. Baker and S. I. Shah: J. Vac. Sci. Technol. A **20** (2002) 1699–1703.
- 12) S. Doniach and M. Sunjic: J. Phys. C **3** (1970) 285–291.
- 13) C. Shi, X. F. Yang, A. M. Zhu and C. T. Au: Catalysis Today **93–95** (2004) 819–826.
- 14) R. C. Gray, J. C. Carver and D. M. Hercules: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 343–357.
- 15) L. R. Shaginyan, M. Mišina, J. Zemek, J. Musil, F. Regent and V. F. Britun: Thin Solid Films **408** (2002) 136–147.
- 16) S. Lopez, H. M. Dunlop, M. Benmalek, G. Tourillon, M.-S. Wong and W. D. Sproul: Surf. Interface Anal. **25** (1997) 315–323.
- 17) J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 129–137.
- 18) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. **21** (1993) 165–176.
- 19) G. A. Somorjai: Chemistry in Two Dimensions: Surfaces, (Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1981) p. 41.