XPS, AES による Nb 酸化膜の評価

浅野 清光・斉藤 健治・光延 信二・小島 融三・土佐 正弘*・吉原 一紘*

高エネルギー物理学研究所 〒305 茨城県筑波郡大穂町上原 1-1

* 金属材料技術研究所 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1987 年 3 月 4 日受理)

XPS and AES Studies on Nb Oxide Films

Kiyomitsu ASANO, Kenji SAITO, Shinji MITSUNOBU, Yuzo KOJIMA,
Masahiro TOSA* and Kazuhiro YOSHIHARA*

National Laboratory for High Energy Physics
1-1, Uehara, Oho-machi, Tukuba-gun, Ibaraki-ken 305

* National Research Institute for Metals
2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received March 4, 1987)

X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy have been used to study the oxygen depth profile of niobium surfaces which were treated by typical procedures used in the preparation of superconducting rf cavities. The outermost layer of the niobium surface consisted of Nb_2O_5 and NbO_2 . However, it was found that the homogeneous oxide layers of Nb_2O_5 formed on the niobium surface by anodic oxidation were decomposed into NbO 60%, NbO_2 30% and Nb_2O_5 10% due to the preferential sputtering of oxygen from Nb_2O_5 .

アルゴンなどの不活性ガスのイオンビームによるスパッタリングは、試料の深さ方向の組成分析のため、通常、X線光電子分光 (XPS) やオージェ電子分光 (AES) などの電子分光法と組み合わされて用いられている。しかし、酸化膜をスパッタする場合、酸素成分の選択スパッタリングがしばしば観測¹⁾ されているが、Nb 酸化膜の組成に対するスパッタリングの影響に関する研究は少なく、XPS, AES による詳細な説明が待たれている。

一方、Nb は、超伝導高周波加速空洞用の材料として使用されているが、表面処理は超伝導空洞の性能に大きく影響する。表面処理法としては、電解研磨、化学研磨、陽極酸化などが挙げられるが、各表面処理において Nb 表面に形成される酸化膜の厚さ、組成、構造を解明することは、空洞の性能をはじめとして、Nb の超伝導特性を理解する上でも重要である。

本研究では、超伝導空洞表面と陽極酸化表面について、スパッタリングによる Nb と O の組成比の変化を

AES で追跡し、スパッタリング前後の酸化膜の組成を XPS で同定したのでここに報告する。

超伝導空洞用の表面処理として、50 μm の電解研磨 (EP)、残留応力除去および水素脱ガスなどのためのアニール、5 μm の仕上げ EP を行った。Ar⁺ スパッタリングは、約 2×10^{-7} Torr の高純度アルゴンガスを導入し、2 kV、ラスター 5 で行った。XPS, AES のエネルギー分析には、PHI の double-pass CMA を使用した。

超伝導空洞表面の酸化膜のスパッタリングによる組成変化を Fig. 1 に示す。酸化物の組成と割合は、Nb3p_{3/2} の XPS スペクトルのピーク分離より決定した。スパッタ速度は約 1 Å/分である。167 eV の Nb (MNV) と 510 eV の O (KLL) のオージェピーク比 (O/Nb) は、選択スパッタリングによる低級酸化物への還元に対応して、4 段階で減少していることがわかる。XPS で決定した Nb 酸化物の組成の変化を Fig. 2 に示す。超伝導空洞の最表面は、Nb₂O₅ 75% + NbO₂ 18% であり、スパッタリング約 10 分で Nb₂O₅ は消失している。Nb₂O₅

第 6 回表面科学講演大会 (1986 年 12 月 4, 5 日) にて発表。

Fig. 1 Auger peak-to-peak height ratio of oxygen signal at 510 eV to niobium signal at 167 eV as a function of sputtering time.

Fig. 2 Changes in the composition of the niobium oxide film as a function of sputtering time.

は最も容易に還元され、このために表面層で NbO_2 と NbO が増大していることがわかる。したがってこれらのことは、高級酸化物の方が低級酸化物に比べて選択スパッタリングが生じやすいことを示していると考えられる。超伝導空洞の性能は、これらの臨界温度の低い酸化層の存在によって制限される。

陽極酸化膜のスパッタリングにおいて、 O/Nb のオージェピーク比は、初め急激に減少し、その後一定値をとった後、再び減少し、皮膜/下地界面に到達する。陽極酸化膜をスパッタして $\text{O/Nb} \approx 2$ の一定値になった時の XPS スペクトルを Fig. 3 に示す。Nb を陽極酸化すると、 Nb_2O_5 のみが形成され、これをスパッタすると

Fig. 3 Nb $3p_{3/2}$ XPS spectra of the real and sputtered surfaces of anodized niobium.

NbO 60%, NbO₂ 30%, Nb₂O₅ 10% に分解することがわかる。Nb₂O₅ などのように、生成自由エネルギーが大きくても、金属成分の質量が大きく、低級酸化物への自由エネルギー変化が比較的小さなものは、選択スパッタリングが生じ、容易に低級酸化物に還元されると考えられている²⁾。

文 献

- 1) K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy and N. Winograd: J. Electron Spectros. 5, 351 (1974).
- 2) 瀬尾真浩, 佐藤教男: “鋼材の表面分析と表面物性” (日本鉄鋼協会, 1986).