

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	X線光電子分光法を用いたセラミックス粉末表面の化学状態分析に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	亀島欣一
Author(English)	YOSHIKAZU KAMESHIMA
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3513号, 授与年月日:2001年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:岡田清
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3513号, Conferred date:2001/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 12 年度 学位論文

「X 線光電子分光法を用いたセラミックス粉末表面の
化学状態分析に関する研究」

亀島 欣一

東京工業大学大学院
材料工学専攻

目次

第1章 緒言

1.1 はじめに～セラミックス原料と表面～	1
1.2 既往の研究	2
1.3 本研究のねらいと目的	3
1.4 本論文の構成	4
参考文献	6
図・表	7

第2章 X線光電子分光法とオージェ電子分光法を用いた表面分析

2.1 はじめに	11
2.2 X線光電子分光法	11
2.3 オージェ電子分光法	14
2.4 オージェ係数法	15
2.5 化学状態プロット	17
2.6 電子の脱出深さ	18
2.7 まとめ	21
参考文献	22
図・表	24

第3章 窒化ケイ素粉末の表面化学状態と粉砕による化学状態変化

3.1 はじめに	34
3.2 実験方法	35
3.2.1 測定試料	35
3.2.2 ボールミル粉砕	35
3.2.3 XPS・XAES測定	36
3.2.4 計算方法	36
3.3 結果と考察	38
3.3.1 市販の Si_3N_4 粉末の表面化学状態分析	38

3.3.2	粉碎処理による Si_3N_4 粉末の表面化学状態の変化	41
3.4	まとめ	47
	参考文献	49
	図・表	51

第4章 炭化ケイ素粉末の表面化学状態分析

4.1	はじめに	80
4.2	実験方法	80
4.2.1	測定試料	80
4.2.2	XPS・XAES測定	81
4.2.3	微構造観察	81
4.3	結果と考察	81
4.3.1	試料の結晶相	81
4.3.2	微量元素の分析	82
4.3.3	表面酸化物相の化学状態	82
4.3.4	2次元化学状態図	84
4.3.5	表面酸化物相の厚さ	84
4.4	まとめ	85
	参考文献	87
	図・表	88

第5章 窒化アルミニウム粉末の表面状態と耐候性の評価

5.1	はじめに	101
5.2	実験方法	101
5.2.1	as-received試料	101
5.2.2	保存条件・水蒸気暴露試料	102
5.2.3	XPS・XAES測定	102
5.2.4	粉末X線回折(XRD)	102
5.3	結果と考察	102
5.3.1	種々の AlN 粉末の化学状態分析	102
5.3.2	AlN 粉末の保存による表面化学状態の変化	106
5.4	まとめ	110
	参考文献	111

図・表	112
第6章 ケイ酸塩・アルミン酸塩の構造とXPS・XAESの化学シフトの関係	
6.1 はじめに	134
6.2 実験方法	134
6.2.1 試料の調製方法	134
6.2.2 XPS・XAES測定	136
6.3 結果と考察	136
6.3.1 ケイ酸塩試料の化学シフトと構造の関係	136
6.3.2 アルミン酸塩試料の化学シフトと構造の関係	137
6.3.3 アルミノケイ酸塩の化学シフトと構造の関係	139
6.3.4 化学シフトへの構造の影響	141
6.4 まとめ	143
参考文献	145
図・表	147

第7章 酸化物セラミックスの構造とXPSの化学シフトの化学計算シミュレーション

7.1 はじめに	169
7.2 分子軌道法	169
7.3 離散変分(DV)-X α 法	171
7.3.1 計算方法	171
7.3.2 クラスターサイズの影響	172
7.3.3 イオン結晶でのマーデリングポテンシャルと基底状態・遷移状態計算	173
7.3.4 共有性結晶でのMPとTSの計算	174
7.4 組成の違いによる内殻軌道エネルギーの変化	175
7.4.1 SiC, Si ₃ N ₄ , およびSiO ₂ の化学状態	175
7.4.2 SiX ₄ 四面体の組成変化と化学状態	176
7.5 構造の違いによる内殻軌道の変化	177
7.5.1 ケイ酸塩(Si-O)系物質について	177
7.5.2 アルミン酸塩(Al-O)系物質について	178
7.5.3 アルミノケイ酸塩(Si-Al-O)系物質について	179
7.5.4 α -SiCと β -SiC多形相の影響	180
7.6 まとめ	180
参考文献	182

図・表	184
第8章 総括	
8.1 本論文のまとめ	206
8.2 今後の展開	208
8.2.1 非酸化物の表面分析	208
8.2.2 物質の構造に伴う化学シフト	208
8.2.3 計算機シミュレーションと実験データ	209
8.3 発表論文	210
試料提供企業一覧	212
謝辞	214

第1章

緒言

1.1 はじめに ~セラミックス原料と表面~

セラミックスの原料には元来天然鉱物原料が利用されてきたが、ファインセラミックスと呼ばれる高機能かつ高性能なセラミックスの原料には、一般的に人工あるいは人造の原料粉体が利用されている。セラミックスの信頼性向上を目指した、高品質の原料粉末の製造に関する研究は1980年代より現在まで活発に続けられており、これらの原料に関する総括的なレビューが山口¹⁾や鈴木²⁾により報告されている。これらの報告によれば、セラミックス原料粉体の製造段階での不純物の存在状態が材料の高機能化・高性能化のために重要とされている。また、含有量が同程度のような場合であっても、その存在状態が異なることで得られる特性が大きく変化することが一般に知られている。例えば、 Fe_2O_3 原料に存在する不純物Siは通常母相とは別の相で存在しているが、ShinarとKennedy³⁾はそれと同程度のSiが Fe_2O_3 相中に固溶した場合は電導度や光触媒活性などが大きく向上すると報告している。従って、化学組成だけでなく存在状態、即ち組成を含めた「化学状態分析」が重要であると言える。

セラミックスは、原料を混合後、仮焼、本焼成を経て緻密な焼結体として用いられる。この緻密化の過程と原料粉末の表面状態が密接に関係している。というのも、この緻密化は原料粉末の点接触位置での化学反応が進行し、液相を生成、それと伴にネックが形成され、表面輸送・体積輸送と反応が進行していくためである。従って、原料粉体の表面化学状態を制御することで緻密化反応をコントロールすることができる。また、表面付近での不純物原子や不純物相を取り除くことが高純度のセラミックスを作製する上では欠かせない操作と考えられる。この観点から原料粉体の表面組成や表面化学状態に関する知見は重要であり、セラミックス粉体の表面分析に対する技術的な対応への必要性が高まっている。

本研究で多くの紙面を割く非酸化物原料粉体については、それらの原料粉末の純度と製品の特性に関して多くの報告例がある。非酸化物原料では、その表面に存在する酸化物層、不純物金属、そして表面吸着物について多くの注意が払われている。例えば、不純物元素が母相全体に均一に分散しているのか、表面や粒界に局在しているのか、といった存在状態が焼結挙動に大きく影響を与えられている。また、不純物元素の種類については、SiCではCの結合状態、 Si_3N_4 では酸素の化学状態の分析が重要であるといわれている。一般的には、このような未反応炭素や過剰な表面酸化物層を減らす方向で研究開発が進められているが、その一方で、HampshireとJack⁴⁾の報告では、 Si_3N_4 の表面酸化層が焼結時の液層生成に寄与することが明らかにされており、酸化物層の存在が必ずしもマイナス因子というわけではないことが示されている。また、篠崎ら⁵⁾は、窒化アルミニウム(AlN)の場合、焼結の際に Y_2O_3 のようにイオン半径が大きい焼結助剤を用いることで固溶酸素を粒界にトラップでき、これを窒素雰囲気下で焼成することで固溶酸素が低く粒界酸化物層がない高熱伝導 AlN が作製できることを報告している。この場合は、これまでに述べたような原料レベルでの酸化物量をそれほど意識せずとも、高品質の焼結体が作製可能であることを示している。

これは原料粉体製造後の維持管理を考えると、大変重要である。

このように、ファインセラミックス製品の機能・特性の向上には、出発原料の高品質化が重要であり、それと同時にそれに見合う分析技術の確立が重要である。とりわけ、粉末表面の不純物元素や化学状態に関する情報を得ることが重要である。ここでの不純物量はppmレベルと微量であり、また、場合によっては表面のみへの偏析物であると考えられることから、既往の分析手法では十分に解析することは難しい。そこで、X線光電子分光法(XPS)に代表される新しい表面分析技術をセラミックス粉末に適用することが必要と言える。

1.2 既往の研究

粉体の開発や研究に必要な分析法に関しては多くの成書の中で紹介されている⁶⁻⁸⁾。一般的なセラミックスでは、原料粉体は溶液中に分散させた状態で使用されることが多く、その為に粒度の測定やゼータ電位の測定、そして、分散剤による凝集構造の解析などが主に行われてきた。これらの分析法の対象は粉体の表面状態であるが、先に述べた組成や化学状態よりはむしろ溶媒との相互作用に重きがおかれている。このような研究の中で、ガラスとアルコールの相互作用⁹⁾、シリカとエタノールの相互作用¹⁰⁾、窒化ケイ素¹¹⁾やジルコニア¹²⁾とアルコールとの相互作用の研究などが行われてきた。それら以外に、シリカ粉体¹³⁾や窒化ケイ素粉体¹⁴⁾をアルコール処理し、その表面吸着質を赤外吸収法(IR)により分析した研究もある。これらの分析には、主にIR、或いはフーリエ変換型(FT)のIRが利用されてきたが、最近では表面感度が高い拡散反射型のFTIR(DRIFT)¹⁵⁾を利用した研究が増えている。

通常よく利用される結晶相や微構造、結合状態の解析には、粉末X線回折(XRD)、電子顕微鏡(EM)、そして核磁気共鳴(NMR)⁹⁾などが主に利用されてきた。また、組成分析についても蛍光X線(XRF)をはじめ、高周波誘導分析(ICP)や原子吸光分析などが利用されている。しかしながら、これらはバルク試料に対する分析手法であり、1.1で述べたような表面や局所構造に特化した分析手法ではない。しかし、このような既存の分析手法で表面化学状態の解析を行っている研究報告もある。

上述の多くの一般化された分析法に加えて、最近では新しい技術をもとにした多くの分析法、主に機器分析法が存在している。これらの方法の中には、表面に関する感度が高い分析法も多数含まれることから、図1.1のように分析深さと面積分解能をもとにそれらの特徴を分類することが多い¹⁶⁾。この図から明らかなように、最も利用されていると考えられるSEM、TEM、およびそれらをEDXと組み合わせた分析法は、面内方向の分解能は $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ と狭いものの、深さ方向は数100nmが限界であり、普通は μm 深さの情報を含んでいる。例えば、金属アルミニウム表面に存在する自然酸化被膜は数 $\text{\AA} \sim$ 数nmであることを考えると、これらの方法では表面分析として用いるには十分とは言えない。また、1.1で述べた非酸化物の表面層や異種界面に生じる非晶質層も同程度の厚さであり、濃度レベルの観点からも容易ではない。一方、本研究で扱うX線光電子分光法(XPS)やオージェ電子分光法(AES)は深さ方向の分解能が数nmオーダーであり、分析深さの幅も狭いことから、表面に特化した情報が得られることがわかる。図1.2は、図1.1の中でも良く利用される表面分析法についてまとめたものである¹⁷⁾。図1.1と比べると、最近では分析手法により領域と分析深さに基づく各手法の使い分けが進んでいることが示唆される。

XPSやAESを利用したセラミックスの研究には、多数の報告がある。しかし、それらのほと

んどは酸化物薄膜や非酸化物(とりわけ、窒化物)薄膜に関するものであり、粉体に関する研究例は少ない。例えば、SiCに関する研究を例に見ると、最近の多くの研究はSiC薄膜についての作製方法とその分析に関するもの¹⁸⁻²⁸⁾がほとんどを占めており、粉末に関する研究例は少ない²⁹⁻³²⁾。図1.3、1.4は各キーワードで検索した文献数の最近10年の変化を示している³³⁾。XPSとAESに関する研究は、2章で詳しく述べるがSiegbahnら³⁴⁾による一連の研究の後、1970年代に入り装置が確立され多くの物質についてデータが報告されるようになった。セラミックスを扱った研究についてもWagnerら³⁵⁻³⁷⁾の多くの物質に関するsurvey的な研究以降、多くの物質について、特にSi-O系物質やAl-O系物質についての報告が増加した。現在も、その研究報告数は年々増加の一途であることが図1.3より明白である。これに対してセラミックスに関する研究は絶対数では多いものの増加の度合いはXPS&AESよりも低く、研究が円熟期に入っていると思われる。先に述べた粉末に関する研究はもっと顕著であり、ここ10年あまりではほとんど変化が認められない。それと共に、セラミックス粉末に関してXPSとAESで測定した研究例は1980年代後半には増加傾向であったが、最近は報告数も横這いになりつつある。これは、新規な分析手法による試験的な研究展開の時期が過ぎ、恒常的に用いられるようになったことの現れとも言える。しかし、逆にこれ以上新たな知見が得られないとの認識を持たれ始めていることも考えられる。その原因の1つにデータの不確実性がある。セラミックスは一般的に絶縁性物質であり、XPSやAESで分析した場合、光電子やオージェ電子の放出に伴い、表面が帯電する。また、たとえ金属のような良導性物質であっても、粉末試料では絶縁物のような表面帯電を生じる。即ち、セラミックス粉末は最も帯電の影響を受けやすい試料である。この為、データの信頼性が低下し、組成以外の詳しい化学状態データに対する信頼性が得られにくい。

帯電状態の影響を取り除く手段の1つにオージェ係数を用いる方法がある。これはWagnerら³⁸⁾により提唱されたパラメータ(係数)であり、同時に測定した最も強い光電子スペクトルとオージェ電子スペクトルのエネルギー差に対応した値である。この値はある物質に特有の値³⁹⁾であり、この値を用いることで詳しい化学状態の解析が可能になる。従って、この係数を用いることで、セラミックス粉末のように帯電の影響を極端に受ける試料についてもESCAという名称に示されるような化学状態の解析が可能になると考えられる。

1.3 本研究のねらいと目的

X線光電子分光法(XPS)やオージェ電子分光法(AES)などの表面分析法で、セラミックスを分析した研究例は決して少なくない。しかしながら、その多くは表面組成に関する研究が占めており、また対象は薄膜やバルク体がほとんどである。これに対して、セラミックス粉体を扱った研究例は、前節で述べたような光電子・オージェ電子放出に伴う帯電による、測定データの不確実性のためにあまり多くはない。本研究ではXPS、AES(XAES)法を分析手段とし、前述のオージェ係数を取り入れた解析法を利用することで、セラミックス原料粉末の表面化学状態をより精度良く測定することを目的とした。さらに、得られた知見をもとにXPSでの化学シフトの発現機構について解明することを試みることにした。

1.4 本論文の構成

本論文は8章から構成されるが、図1.5に確認ごとの関連性をまとめて図示した。

第1章「緒言」では、セラミックスの原料粉末における表面の重要性についてまとめ、その状態分析に対するXPSの有効性を提案し、本研究の目的と意義について述べた。

第2章「X線光電子分光法とオージェ電子分光法を用いた表面分析」では、XPSを中心とした電子分光法の基礎的概念と、本研究で主に利用したオージェ係数法の意味と有用性、表面の2次元化学状態プロット図とそこに反映される化学状態について説明した。また、XPSとXAESで重要な光電子の脱出深さに関しても検討し、光電子の脱出深さはTanumaら⁴⁰⁾の提案している式が最も実験結果と良い一致を示すことを確かめた。さらにこの式をもとに、 Si_3N_4 、 SiC 、および AlN における分析領域を計算し、 Si(KLL) 、 Al(KLL) では、それらの分析深さは約3nmであることを明らかにした。

第3章「窒化ケイ素粉末の表面化学状態と粉砕による化学状態変化」では、市販の Si_3N_4 粉末表面の化学状態をオージェ係数法で調査した。また、各試料をボールミル粉砕し、表面酸化相の量と化学状態の変化を詳細に調査した。 Si_3N_4 粉末の表面には母相の Si_3N_4 の他に酸化相と非化学量論組成の窒化物相が認められた。酸化相は SiO_2 に近いがNのわずかに固溶した組成で、平均の厚さは試料により0.1~0.8nmまで異なっていた。このように表面相の厚さと化学組成を求めるのには、本研究で用いたオージェ係数法が有効であった。一方、水中でのボールミルにより比表面積が増加し、それに伴い表面酸化相が増加した。この時、イミド粉より直接窒化粉の粉砕が進行しやすく、製造時の酸化相が多い粉末ほど粉砕による酸化相の増加が大きかった。一方、低極性、即ち酸素濃度が低い溶媒ほど粉砕による酸化が進行しにくい、粉砕効果も低下することが分かった。結局、窒化ケイ素の粉砕溶媒としてはアルコール系溶媒が最適であった。

第4章「炭化ケイ素粉末表面の化学状態分析」では、市販の SiC 粉末表面の化学状態と酸化相の厚さを調査し、TEM観察から酸化相の厚さの評価方法について検討した。 SiC 粉末の表面には、 SiC の他に表面酸化相とわずかに酸素を含む酸炭化物相が観察された。2次元化学状態図を用いると、 SiC の結晶相によりプロット領域に違いが見い出された。また、XPSのデータから平面モデルで算出した酸化相の平均の厚さは試料により0.2~0.4nmと見積もられたが、TEMでは表面非晶質層の厚さは約1nmと観察された。一方、粒子モデルを用いてXPSのデータから再計算した酸化相の厚さは0.5~0.9nmであり、TEMで観察された表面非晶質層の厚さと一致した。従って粉体の解析では平面モデルより粒子モデルを用いるべきであると結論した。

第5章「窒化アルミニウム粉末の表面状態と耐候性の評価」では、市販の AlN 粉末の表面状態について調査し、保存条件が表面状態の変化に及ぼす影響について検討した。 AlN 粉末の表面は酸化相に覆われているが、その化学状態は製法により $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から AlON に近い状態まで変化した。また、その厚さは還元窒化粉の方がCVD粉や直接窒化粉よりも厚く、 AlN 粒子内の酸素濃度は直接窒化粉、CVD粉よりも低かった。一方、デシケーター中で AlN 粉末を保存すると、表面酸化相は保存期間に応じて一定割合で増加した。この時還元窒化粉の方が直接窒化粉より初期酸化の進行が遅く、合成時の熱処理の違いが粉末の耐酸化性に影響していることが示唆された。一方、高水蒸気雰囲気中に試料を保持すると、表面酸化相は非流通状態では AlOOH に、流通状態では Al(OH)_3 に近い状態に変化した。つまり、酸化の進行には表面近傍の水蒸気濃度が影響を持ち、 AlN の表面酸化相は耐酸化被膜的な働きに乏しいことが明らかになった。

第6章「ケイ酸塩・アルミン酸塩の構造とXPS・XAESの化学シフトの関係」では、ケイ酸塩やアルミン酸塩構造中のSi-O, Al-O配位多面体の種類や結合状態とXPS・XAES・オージェ係数の化学シフトの関係について調査した。TO₄(T=Si,Al)四面体構造よりなる試料において、XPS・XAESスペクトルには化学シフトが認められ、それがTO₄四面体の縮合状態に対応していることがわかった。また、6配位構造のSi・Alのもつオージェ係数は4配位の場合よりも大きな値を示し、オージェ係数が組成だけでなく、配位数にも関係した化学シフトを示すことが明らかになった。一方、第2近接原子が持つ電子親和性の影響により、酸素分極の増加とともにオージェ係数が大きくなること示された。

第7章「酸化物セラミックスの構造とXPSの化学シフトの化学計算シミュレーション」では、クラスターモデルを用いてDV-X α 分子軌道計算を行い、主に構造的な要因に基づくXPSの化学シフトを第1原理計算からシミュレーションし、構造・化学組成とSi・Al原子の軌道エネルギー変化との関係を調べた。まず、HOMOとLUMOの中心を基準電位にとることで既存の方法よりも実測値との一致が良くなることを見出した。次に、SiO₄四面体を用いてケイ酸塩に対するモデル計算を行い、基底状態の軌道エネルギー変化がSi2pXPSスペクトルの変化に一致し、AlO₄四面体でも同様な結果が得られることが分かった。これより、同じオージェ係数をもつ光電子の化学シフトは、縮重合構造の変化に伴う基底状態での軌道エネルギーの変化に対応していることを明らかにできた。

第8章「総括」では、各章で述べたことを要約し、本研究論文の内容を総括した。

参考文献

- 1) 山口喬, "ニューセラミックス原料粉体", セラミックス 17 [10], 804-09 (1982)
- 2) 鈴木弘茂, "総論—セラミックス粉末への要求", セラミックス 22 [1], 3-7 (1987)
- 3) R.Shinar and J.H.Kennedy, "Photoactivity of doped α - Fe_2O_3 electrodes", Solar Energy mater., 6, 323-35 (1982)
- 4) S.Hampshire and K.H.jack, Proc. NATO Advanced Study Institute "Nitrogen Ceramics", Falmer 225-30 (1981)
- 5) 篠崎和夫, 柘植章彦, 機能回路用セラミック基板, pp.57, 電子材料工業会 (1985)
- 6) セラミックス編集委員会基礎工学講座小委員会編, セラミックスの評価法, 日本セラミックス協会 (1993)
- 7) 荒井康夫, 粉体の材料化学, 倍風館 (1987)
- 8)
- 9) H.Scholze, Review Paper, gastech. Ber., 63 [5], (1990)
- 10) R.G.Azrak and C.L.Angell, J. Phys. Chem., 77 [26], (1973)
- 11) L.Bergstrom and R.J.Pugh, J. Am. Ceram. Soc., 72 [1], 103-9 (1989)
- 12) M.S.Kaliszewski and A.H.Heuer, J. Am. Ceram. Soc., 73 [6], 1504-09 (1990)
- 13) 宇津木弘, 粉体および粉末冶金, 28 [5], 157-66 (1981)
- 14) 宇津木弘, 遠藤敦, 鈴木昇, 小野和也, 粉体及び粉末冶金, 31 [8], 260-65 (1984)
- 15) 例えば, Y.L.Li, Y.Liang, F.Zheng, K.Xiao, Z.Q.hu, and T.Shun, J. Mater. Sci. Let., 14 [10] 713-15 (1995)
- 16) 竹内義尚, 御子柴宣夫, 「トンネル現象の物理と応用」, 倍風館, (1987)
- 17)
- 18) S.Yoshida, K.Sasaki, S.Misawa and S.Gonda, Appl. Phys. Lett., 46, 766 (1985)
- 19) D.R.Wheeler and S.V.Pepper, Surf. Inter. Anal., 10, 153-62 (1987)
- 20) A.G.Fitzgerald, A.E.Henderson, S.E.Hicks, P.A.Moir and B.E.Storey, Surf. Inter. Anal., 14, 376-80 (1989)
- 21) A.Tabata, S.Fujii, Y.Suzuoki, T.Mizutani and M.Ieda, J. Phys. D: Appl. Phys., 23, 316-20 (1990)
- 22) M.Diani, J.L.Bischoff, L.Kubler and D.Bolmont, Appl. Surf. Sci., 68, 575-82 (1993)
- 23) A.T.S.We, Z.C.Feng, H.H.Hng, K.L.Tan, C.C.Tin, R.Hu and R.Coston, Appl. Surf. Sci., 81, 377-85 (1994)
- 24) 木本恒暢, 松波弘之, 応用物理, 64, 691 (1995)
- 25) O.Kordina, C.Hallin, A.Ellison, A.S.Bakin, I.G.Ivanov, A.Herry, R.Yakimova, M.Touminen, A.Vehanen and E.Janzen, Appl. Phys. Lett., 69, 1456 (1996)
- 26) H.Matsunami and T.Kimoto, Mat. Sci. Eng. R, 20, 125 (1997)
- 27) M.Uchida and M.Kibatake, Thin Solid Films, 335, 32 (1998)
- 28) H.Tsuchida, I.Kamata, T.jikimoto and K.Izumi, Matr. Sci. Forum, 338-342, 145 (2000)
- 29) M.N.Rahaman, Y.Boiteux and L.C.De Jonghe, Am.Ceram. Soc. Bull., 65 [8], 1171-76 (1986)

- 30) G.Chiarello, M.Bellotto, F.Curcio, M.Musci, M.Notaro and N.Ricci, *Vacuum* **41** [7-9], 1792-94 (1990)
- 31) S.Contarini, S.P.Howlett, C.Rizzo and B.A.De Angelis, *Appl. Surf. Sci.*, **51**, 177-83 (1991)
- 32) S.Contarini, E.Lambers and P.H.Holloway, *Appl. Surf. Sci.*, **62**, 181-88 (1992)
- 33) Commpendex, 東京工業大学付属図書館所蔵
- 34) K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, I.Lindgren and B.Lindbreg, *ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci Upsaliensis, Ser. IV, Vol.20 (1967)
- 35) C.D.Wagner, L.H.Gale, and R.H.Raymond, *Anal. Chem.*, **51** [4], 466-82 (1979)
- 37) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, and G.E.Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., (1979)
- 38) C.D.Wagner, D.E.Passoja, H.F.Hillery, T.G.Kinisky, H.A.Six, W.T.Jansen, and J.A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** [4], 933-44 (1982)
- 39) C.D.Wagner, *Frad. Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 291 (1975)
- 40) S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, *Surf. Interface Anal.*, **11**, 577-89 (1988)

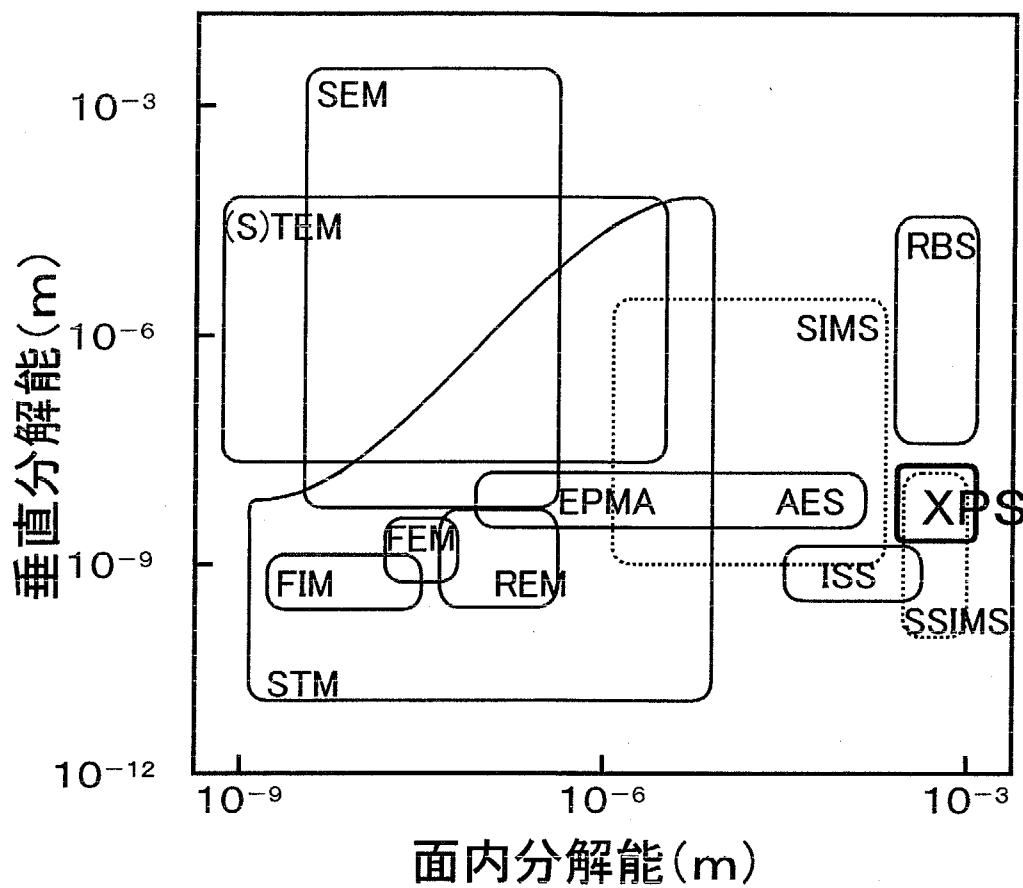


Fig.1.1 Schematic diagram represented a relationship between analyzable area and depth for each analytical method.

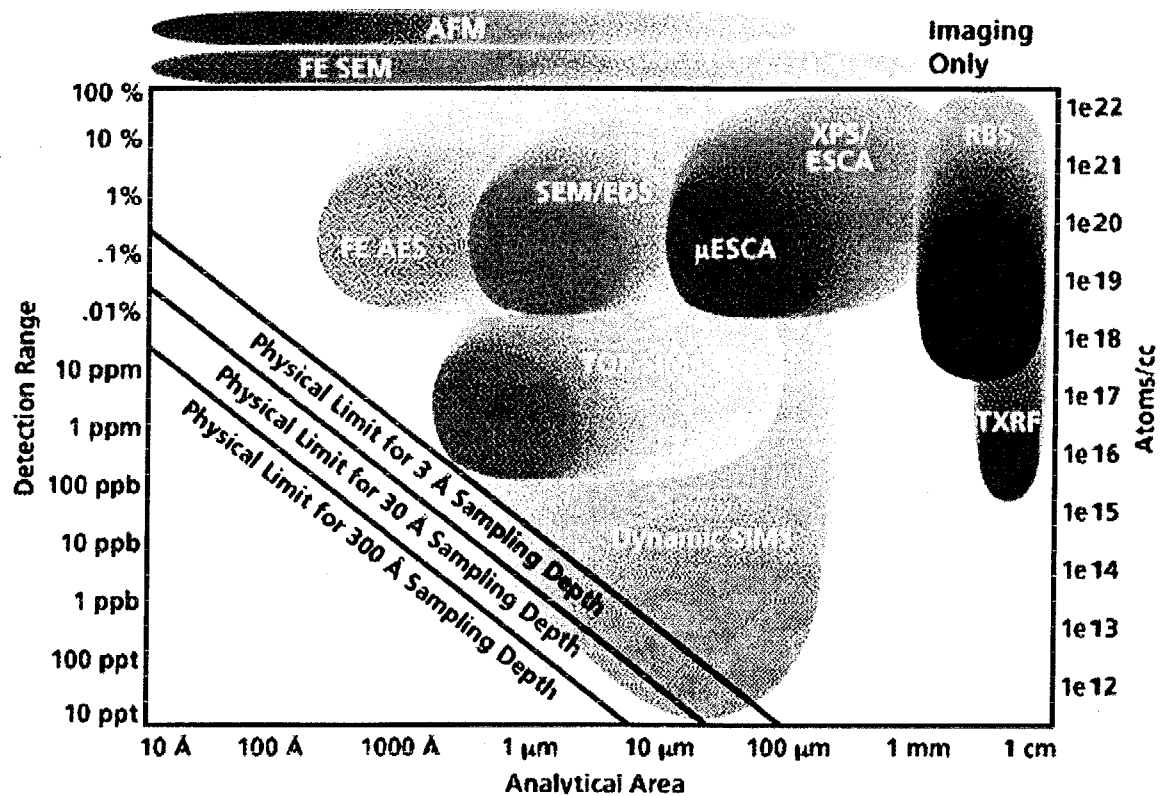


Fig.1.2 Schematic diagram represented a relationship between surface analysis method and analyzed region (area and depth).

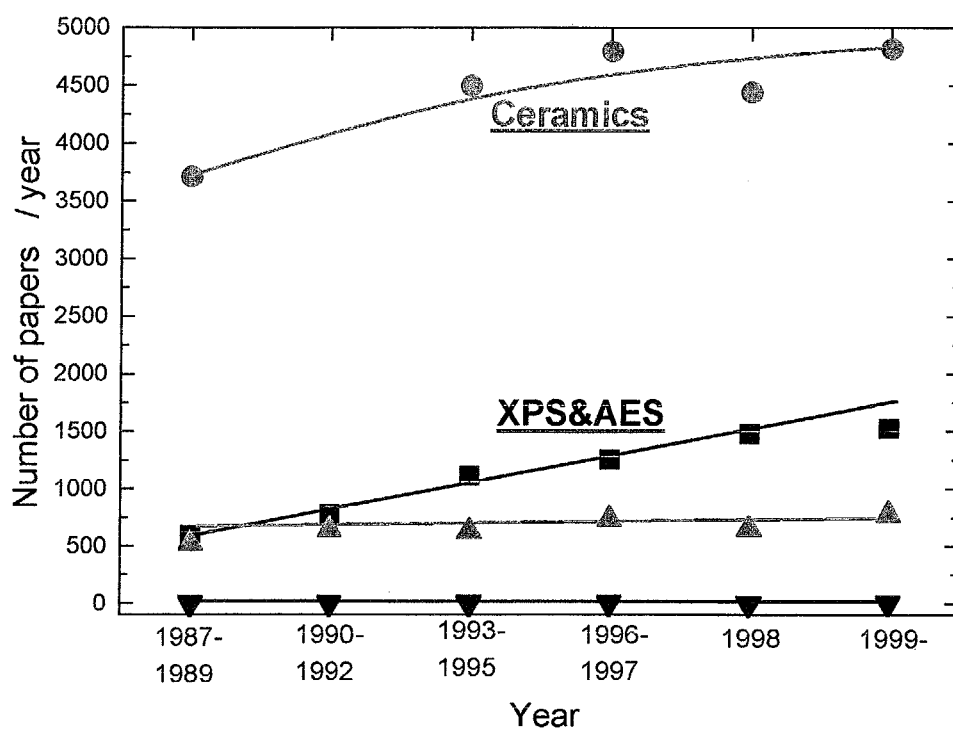


Fig.1.3 Number of published papers working on ceramics(●), XPS and AES(■), ceramics and powders(▲), and ceramics and powders and XPS/AES(▼).

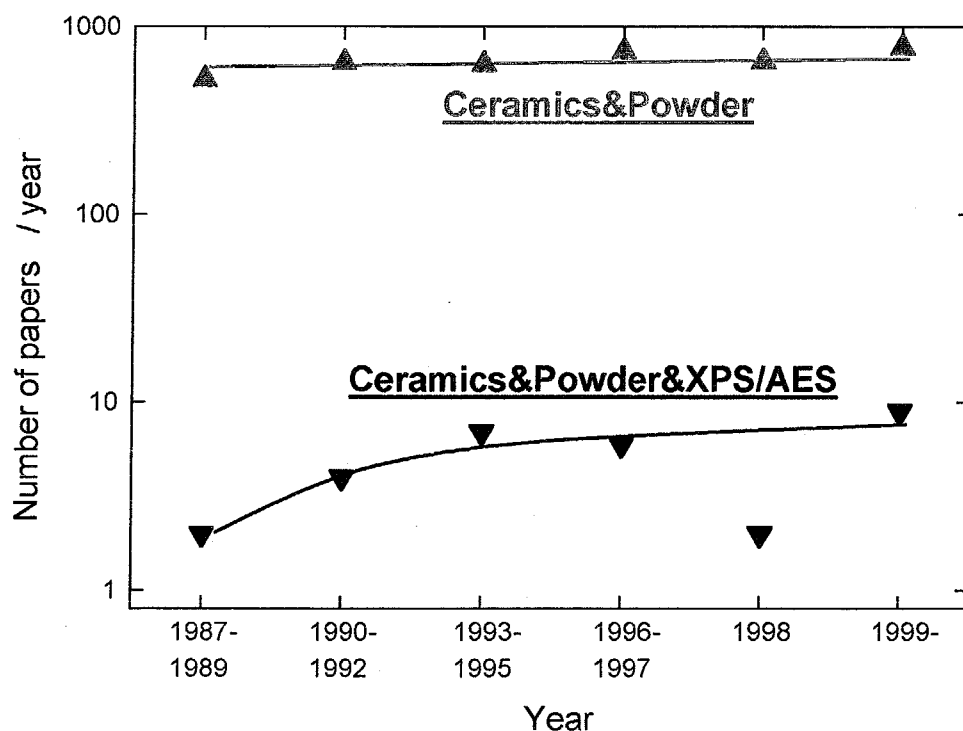


Fig.1.4 Number of published papers working on ceramics and powders(▲) and ceramics and powders and XPS/AES(▼).

本論文の構成

第1章 緒言

第2章 X線光電子分光法(XPS)とオージェ電子分光法(AES) を用いた表面分析

XPSの理論・オージェ係数・2次元化学状態プロット図

第3章 窒化ケイ素粉末の表面化学状態と粉砕による 化学状態変化

第4章 炭化ケイ素粉末表面の化学状態分析

第5章 窒化アルミニウム粉末の表面状態と耐候性の 評価

組成と化学シフト

第6章 ケイ酸塩・アルミン酸塩の構造とXPS・XAESの 化学シフトの関係

構造と化学シフト

第7章 酸化物セラミックスの構造とXPSの化学シフトの 化学計算シミュレーション

組成・構造による化学シフトのシミュレーション

第8章 総括

Fig.1.5 A schematic illustration on content of this thesis.

第 2 章

X 線光電子分光法(XPS)とオージェ電子分光法(AES)を用いた表面分析

2.1 はじめに

前章で述べたように、非酸化物試料の表面酸化相や酸化物材料の性質を明らかにしていく上で、表面のキャラクタリゼーション技術は非常に重要である。分析技術と面分解能・分析深さの関係については 1 章で触れた。その中で、電子を探索子あるいは信号子として用いる方法は、電子の固体中での透過力が弱いことや電子のエネルギーを精密に制御あるいは測定することが可能なこと、その検知を感度よく行えることを利用している。これらの性質を生かすと、表面領域の分析が可能となる。この電子を利用した表面分析法の中で、現在最もよく利用されている手法が、光電子分光法(PS)とオージェ電子分光法(AES)である。

本章では X 線励起の光電子分光法である XPS¹⁾と AES の概略を述べ、本論文で次章以降用いるオージェ係数法(AP)²⁾、2 次元化学状態図³⁾の持つ意味について説明する。また、光電子スペクトルを解析する上で重要となる光電子の脱出深さについての理論的な扱いと実際の測定結果について検証する。

2.2 X 線光電子分光法

(1) X 線光電子分光法の原理

X 線光電子分光法(XPS)は、X 線を用いて物質の表面をイオン化し、その際に放出される光電子のエネルギーを測定する方法である。その起源は Hertz⁴⁾による外部光電効果の発見と、Einstein⁵⁾による光量子仮説の提案にあるとされている。しかしながら、実験の困難さのため、XPS が分析法として確立されるのは Siegbahn ら⁶⁾による一連の研究以降のことである。そして、1970 年代より多くの元素・化合物に関する XPS データが報告されるようになり、現在に至っている。図 2.1 に XPS の模式図を AES の模式図とあわせて示す。励起源の X 線のエネルギーを $h\nu$ 、励起された軌道のエネルギー(束縛エネルギー)を E_b とすると、放出される光電子の運動エネルギー E_k は

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.1)$$

で表される。実際には、図 2.1 に示すように分光器の仕事関数(ϕ)が存在するために、

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2.2)$$

が一般に用いられる。XPS では、この E_k に対する電子の信号強度を測定して、普通はこれを E_b に対する信号強度に換算して表示する。こうして得られたスペクトルの例を図 2.2 に示す。

光電子放出に伴い生じた内殻空孔の緩和の際には、光子が放出されるか空孔より外殻の電子が放出される。前者が蛍光 X 線であり、後者がオージェ電子である。オージェ電子分光法(AES)の原理については 2.3 節で詳述する。一般の AES では励起源が電子であるのに対し、図 2.1 では X 線

励起により生じた空孔の緩和に対するオージェ遷移であることから、このオージェ電子を使った分析方法を X 線励起型オージェ電子分光法(X-ray excited Auger electron spectroscopy: XAES)と呼び、通常の AES とは区別している。本研究で用いたオージェ電子スペクトルは、すべてこの XAES に由来するスペクトルである。

(2) スペクトルに含まれる情報

図2.2は窒化ケイ素(Si_3N_4)試料の光電子スペクトルである。横軸は光電子の束縛エネルギーであるが、式2.2より放出光電子の運動エネルギーに簡単に変換できる。信号は高束縛エネルギー側に向かって連続的に増加していくが、高束縛エネルギー側に階段状にバックグラウンドの増加が認められる。これは、各ピーク(非弾性散乱電子)の弾性散乱電子によるバックグラウンドの増加である。ここで得られる信号は、大きく0 eV近傍の「価電子帯」、 「内殻準位」 およびX線により励起された「オージェ遷移」の3つに分けられる。

本研究では、価電子帯の情報はほとんど利用しない。これは、扱う対象が絶縁性のセラミックスであり、また平滑面を持たない粉体であることによる。価電子帯は、束縛エネルギーが示すようにごく表面の状態変化、例えば、比表面積、不純物の吸着種や吸着状態および材料の持つ表面活性により大きく変化する。従って、この領域を正確に解析することは困難であり、また、有益な情報も不純物などによる雑音で消されてしまう。XPSやAESにおいて、このような表面状態による「不確かさ」は常につきまとう問題であり、十分に注意しなければならない。

内殻準位のスペクトルは、図 2.2 では低束縛エネルギー側から、 $\text{Si}2p(102\text{eV})$, $\text{Si}2s(153\text{eV})$, $\text{Cl}1s(287\text{eV})$, $\text{N}1s(402\text{eV})$, $\text{O}1s(531\text{eV})$ と $\text{F}1s(686\text{eV})$ が認められる。これらのピークは各元素の軌道エネルギーの順に並んでおり、同じ元素であれば高束縛エネルギー側ほど内側の軌道になる。しかし、先に触れたように高束縛エネルギー側ではバックグラウンドが高くなることから、内殻軌道の中でも外側にある軌道を測定対象とするのが通例である。また、この試料で検出されている元素としては、試料の Si_3N_4 に由来する Si と N 以外に、表面酸化相に由来する O と Si_3N_4 の表面処理に由来する F、そして表面不純物に由来する C が見られる。この炭素成分は主に hidrocarbon (CH_x)であり、大気中や真空雰囲気下でロータリーポンプの油が試料表面に吸着したものである。Si と N のピークの高束縛エネルギー側では弾性散乱による階段状のバックグラウンドの増加が見られる。一方、C、O と F ではその様なバックグラウンドの増加は見られない。これは存在量が少ないことに加えて、これらの 3 元素が試料内部にはほとんど存在せずに表面近傍にのみ存在していることを示唆している。これに対し、Si と N は分析領域全体に存在するため、深い位置からの電子では弾性散乱の確率が高くなり、これがバックグラウンドを押し上げる。このように弾性散乱ピークを考慮すると、エッチングなしでも深さ方向の分析が可能となる⁷⁾。

内殻準位とは別に X 線励起によるオージェ遷移も見られ、 C(LVV) , N(LVV) , O(LVV) および F(LVV) がそれぞれ、990eV, 875eV, 743eV, 599eV 付近に現れている。また、この測定ではモノクロ化していない X 線源を用いているため、連続 X 線により励起された Si(KLL) スペクトルが高運動エネルギー側(1600eV 付近)に観察される。

(3) ケミカルシフトの意味と見積もり

内殻準位の電子は原子の中心付近に局在しているにもかかわらず、その結合エネルギーは原子

の環境によって変化する。これが、光電子スペクトル上で化学シフトとして観察される。化学シフトの原因としては、化合物により価電子密度が異なることから生じる電子間クーロン相互作用や静電ポテンシャルの変化による影響と、光電子放出に伴う再配列による影響の2つが考えられる。内殻軌道電子の化学シフトに関しては多くの理論モデルが提案されている。化学シフトの最も単純な表し方の1つが、Siegbahn ら⁸⁾による電荷ポテンシャルモデルである。このモデルについてはFadleyによる詳しい解説⁹⁾がある。簡単に説明すると、 i 原子の結合エネルギーの化学シフト(ΔE_i)は次式のように表される。

$$\Delta E_i = k_i q + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}} + I \quad (2.3)$$

ここで、 q は価数、 k_i は i 原子の内殻電子と価電子の相互作用のパラメーター、 R_{ij} は i と j 原子間の距離、 I は比較準位を表す項である。 k_i と I は、化学構造が類似した化合物間ではほぼ同じ値となり、電荷と化学シフトの間に比例関係が得られる。例えば、各種元素の酸化状態の違いにより XPS で化学シフトが生じるとした報告例¹⁰⁾がある。これを表 2.1 に示す。表からも明らかなように、価数が増加するに従い化学シフトも大きくなる。これは、式 2.3 の右辺の第 1 項に対応した変化である。また、一般に同価数であれば、配位している原子或いは原子団の電気陰性度が大きくなるほど化学シフトが大きくなる。Si 化合物の具体例を、表 2.2 に示す。表中の物質は全て Si^{4+} であるが、同一状態のもので比較すると配位子の電気陰性度が大きくなるほど、 $\text{Si} 2p$ の束縛エネルギーの値が大きくなる。これは、おもに式 2.3 の第 2 項に対応した変化である。実際には、配位状態と配位子に応じて化学シフトが生じることから、構造と組成が同時に変化する系では化学シフトの取り扱いが難しくなる。さらに、式 2.3 は光電子放出に伴う緩和過程が考慮されていないことから、一般に緩和の寄与が大きい無機系の材料への適用には十分でないといわれている。

これに対して遷移状態法¹¹⁾では、電子配置が $\{x_i\}$ の時の全エネルギー $E(\{x_i\})$ を、ある電子配置 $\{n_j\}$ のまわりにテーラー展開できると仮定して、次のように表す。

$$E(\{x_i\}) = E(\{n_j\}) + \sum \varepsilon_i (x_i - n_i) + \sum \varepsilon_{ij} (x_i - n_i)(x_j - n_j) + \sum \varepsilon_{ijk} (x_i - n_i)(x_j - n_j)(x_k - n_k) + \dots \quad (2.4)$$

この右辺の第 2 項の係数 ε_i は、ハートリー・フォック・スレーター(HFS)方程式¹²⁾の 1 電子エネルギー近似と等しくなる。ここで、電子配置が $\{n_j\}$ から $\{n'_j\}$ に変化する時の全エネルギー変化 ΔE は

$$\Delta E = \sum \varepsilon_i (n'_i - n_i) + \sum \varepsilon_{ij} (n'_i - n_i)(n'_j - n_j) + \sum \varepsilon_{ijk} (n'_i - n_i)(n'_j - n_j)(n'_k - n_k) + \dots \quad (2.5)$$

のように表すことができる。ここで、始状態と終状態の平均の電子配置 $(n_i + n'_i)/2$ における HFS 方程式の 1 電子エネルギーは

$$\partial E / \partial x_i = \varepsilon_i + \sum \varepsilon_{ij} (n'_j - n_j) + \sum \varepsilon_{ijk} (n'_j - n_j)(n'_k - n_k) + \dots \quad (2.6)$$

となる。式 2.4 と式 2.5 から、 x_i の 2 次展開までの範囲では次式が成立する。

$$\Delta E = \sum \partial E / \partial x_i (n'_i - n_i) \quad (2.7)$$

この式は始状態と終状態の平均電子配置の計算、即ち XPS では 0.5 価の電子が移動した状態の計算により、状態間の全エネルギー差が求められることを表している。HFS 方程式を用いた場合、この状態間のエネルギー変化は

$$\Delta E = E(\{n'_j\}) - E(\{n_j\}) \quad (2.8)$$

のように表されるが、ここには軌道緩和の要素は全く取り込まれてはいない。一方、式 2.7 で表される遷移状態法では、完全ではないが緩和の影響も取り込まれているため実測値と計算値がよく一

致することが報告されている¹³⁾。

ここでは、電荷ポテンシャルモデルと遷移状態モデルによる XPS での化学シフトについてかいつまんで説明したが、直感的な理解としては電荷ポテンシャルモデルでの化学シフトの概念の方がわかりやすい。一方、第 7 章で扱う計算によるシミュレーションでは後者の遷移状態法の考えが主に利用されている。

2.3 オージェ電子分光法¹⁴⁾

励起した原子から 2.2 で解説した光電子が放出されると、この空いた準位にそれよりも外側の軌道より電子が遷移する。この時に生じる余分なエネルギーは、1 つは光子として放出される。これが特性 X 線である。或いは、図 2.1 で示したように、この余分なエネルギーが原子内の別の電子を放出するのに使われる。この結果、放出される電子がオージェ電子¹⁵⁾である。この励起原子の緩和過程は相補的な関係にあり、例えば K 殻については原子番号が 30 番までオージェ電子放出が優勢であり、それ以上では特性 X 線の放射が優勢になる。図 2.1 に示すオージェ電子($KL_{23}L_{23}$)は、K 殻に生じた空位を L_{23} 殻の電子が緩和し、これにより生じたエネルギーで L_{23} 殻から放出された電子であることを示している。図からも明らかなように、オージェ電子の放出では始状態が 1 電子空孔状態であり、これが終状態では 2 電子空孔状態となる。

一般に、AES では励起源に電子銃が用いられる。この為、絶縁性物質の測定には不向きである。XPS では絶縁性物質の場合、表面に低速の電子銃で電子を照射して帯電を防ぐ方法が採られているが、AES ではこの手法を利用できない。逆に言うと絶縁性物質の測定では、得られた XAES のデータに特別な帯電補正法を使う必要がなくなる。それでは、電子線励起の場合と X 線励起の場合で AES スペクトルに違いはあるのだろうか。Dufour ら¹⁶⁾は Al の KLL 遷移について詳細に検討している。図 2.3 にその Al(KLL)遷移スペクトルを示す。この図から明らかなように、強度比などにわずかな差が認められるものの、X 線励起と電子励起はほぼ同じスペクトルを示すことが分かる。図 2.4 は図 2.2 に示した Si_3N_4 試料の Si(KLL)スペクトルである。図 2.3 と 2.4 に見られるように、オージェスペクトルは普通、複数の一連のピーク集団として観察される。各ピークエネルギーの違いは、原子内での遷移過程の違いを反映している。KLL 遷移過程については Shirley¹⁸⁾が多くの元素について理論的に計算している。なお、図 2.4 のピークの帰属は、彼らの結果をもとに行った。Si のような軽元素では 2p 軌道が $1/2$ と $3/2$ に分裂していないことから、KLL 遷移は全部で 3 種類の遷移となり 6 種類の終状態が生じる。これが、 $KL_1L_1:1S$ 、 $KL_1L_{2,3}:1P$ 、 $KL_1L_{2,3}:3P$ 、 $KL_{2,3}L_{2,3}:1S$ 、 $KL_{2,3}L_{2,3}:3P$ 、そして $KL_{2,3}L_{2,3}:1D$ である。この中で、 $KL_{2,3}L_{2,3}:3P$ はパリティ保存則¹⁷⁾から禁制である。残り 5 種類の遷移の中で、測定範囲の関係で $KL_1L_1:1S$ を除く 4 種類が確認される。最も強いピークは $KL_{2,3}L_{2,3}:1D$ 遷移で、次章以降の測定でもこのピークを測定している。図 2.4 では、金属 Si の場合ほどではないが、バルクプラズモンが強く見られる。金属では表面プラズモンが強く観察されるが、窒化ケイ素では弱いピークとしてしか見られない。これは、最表面が酸化しているためである¹⁹⁾。また、次章以降でサテライトと記述しているピークは、実際にはここに示した $KL_{2,3}L_{2,3}:1S$ ピークである。

オージェ遷移は内殻電子の緩和過程を伴うことから、XPS での光電子と同様に原子の化学状態の影響を受けて、ピークに化学シフトが生じる。内殻電子のピークに比べて、オージェ電子のピー

クは化学状態の違いによるシフト量が多い。この為、内殻電子ピークよりもピーク分離が容易である。3章で詳細に述べるが、本研究ではオージェスペクトルのピーク分離情報をもとに、光電子スペクトルをピーク分離したことで、合理的なピーク分離が可能となった。

2.4 オージェ係数法

オージェ係数は Wagner によって提唱された経験的な係数である²⁾。前述したように XPS, XAES とともに最表面状態の影響によりデータに不確実性が存在する。これは、表面の帯電状態、表面吸着種の吸着状態などに大きく依存する。特に絶縁性物質の測定では、表面吸着したハイドロカーボンを帯電補正の指標として利用するため、金属などに比べると不確実性が増す。Wagner ら²⁰⁾は、内殻遷移を含むオージェ電子の化学シフトが光電子の化学シフトに対応していること、同時に測定したときの帯電の寄与は同程度であることから、経験的にオージェ係数(α)を次式のように定義した。

$$\alpha = E_K(A) - E_K(P) \quad (2.9)$$

ここで、 $E_K(A)$ はオージェ電子の運動エネルギー、 $E_K(P)$ は光電子の運動エネルギーを表している。実際の測定では、オージェ電子・光電子ともに最も強いピークを選択する必要がある。しかし、このオージェ係数の値は用いる X 線源によって変わってしまうため、一般的には $h\nu$ を両辺に足した、修正オージェ係数(α')が用いられる。

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_K(A) - E_K(P) + h\nu = E_K(A) + E_B(P) \quad (2.10)$$

ここで、 $E_B(P)$ は光電子の運動エネルギーである。このオージェ係数は、次の 3 つの考え方が基本となっている²¹⁾。

1. 同一試料中の同元素の 2 つのエネルギー(光電子とオージェ電子)間の差を表している
2. 個々のピークの帯電の影響は相殺され、補正の必要はなくなる
3. 仕事関数の校正も不必要であり、真空準位のデータは直接フェルミ準位対象に校正できる

即ち、オージェ係数はあらゆる静電的な影響を受けない、化合物、或いは物質特有の値となることを示している。次に、オージェ係数の値が何を表しているのかを考えてみる。

KLL 遷移のオージェピークのエネルギーは

$$E_K(KLL) = -E_K(K^+) + E_K(L^+L^+) \quad (2.11)$$

のように表される。ここで、 $E_K(K^+)$ は始状態の 1 電子ホール状態、 $E_K(L^+L^+)$ は終状態の 2 電子ホール状態を表している。この式より、エネルギー変化 $\Delta E_K(L^+L^+)$ は

$$\Delta E_K(L^+L^+) = \Delta E_K(K^+) + \Delta E_K(KLL) \quad (2.12)$$

と表される。K 殻でのイオン化に伴うエネルギー変化は、イオン化による K 軌道のエネルギー変化と内殻でのホール生成に伴う周辺原子間との緩和エネルギー、即ち原子外緩和エネルギーで表すことができる。

$$\Delta E_K(K^+) = -\Delta\epsilon(K) + \Delta R^{ea}(K^+) \quad (2.13)$$

ここで、 $\Delta\epsilon(K)$ は K 軌道のエネルギー変化を、 R^{ea} は原子外緩和エネルギーを表している。同様に、オージェ電子放出に伴う変化を考えると、

$$\Delta E_K(KLL) = \Delta\epsilon(K) - \Delta\epsilon(L) - \Delta\epsilon(L) - \Delta R^{ea}(K^+) + \Delta R^{ea}(L^+L^+) \quad (2.14)$$

となる。ここで、 $\Delta\epsilon(K)=\Delta\epsilon(L)$ であり、また、原子外緩和エネルギー R^{ea} は

$$R^{ea} = \frac{(1 - \epsilon_0^{-1})q^2}{2r_0} \quad (2.15)$$

で表される。ここで、 q は点電荷、 ϵ_0 は静電誘電率、 r_0 は電子の有効スクリーニング距離である。この式から、2 ホール状態の R^{ea} を計算すると、

$$\Delta R^{ea}(L^+ L^+) = 4\Delta R^{ea}(K^+) \quad (2.16)$$

となる。式 2.13, 2.14, 2.16 を 2.9 に代入すると

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= \{\Delta\epsilon(K) - 2\Delta\epsilon(L) - \Delta R^{ea}(K^+) + \Delta R^{ea}(L^+ L^+)\} - \{-\Delta\epsilon(K) + \Delta R^{ea}(K^+)\} \\ &= \Delta R^{ea}(L^+ L^+) - 2\Delta R^{ea}(K^+) = 2\Delta R^{ea}(K^+) \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。即ち、オージェ係数の変化は軌道エネルギー変化を含まない、原子外緩和エネルギーの変化を反映した値となる。一方、式 2.12~14 より

$$\Delta E_K(L^+ L^+) = -2\Delta\epsilon(L) + \Delta R^{ea}(L^+ L^+) \quad (2.18)$$

が得られる。この式より、緩和エネルギーに差がない、即ちオージェ係数に差がない場合、2 電子空孔の終状態のエネルギーは L 軌道のエネルギー変化の 2 倍に等しくなり、軌道状態だけを反映することを示している。言い換えれば、終状態のエネルギーは基底状態での原子の電子密度に依存している。本研究で主に扱う Si と Al に対象を絞ってみよう。どちらの元素についても扱うオージェ遷移は $KL_{2,3}L_{2,3}$ であり、光電子としては $L_{2,3}(2p)$ 遷移を利用する。各元素の $K\alpha$ X 線のエネルギーを $h\nu_e$ とすると

$$h\nu_e = E_B(K^+) - E_B(L^+) \quad (2.19)$$

のように表される。ここで E_B は束縛エネルギーを表す。式 2.11 を束縛エネルギーに変換して、式 2.19 を代入すると

$$E_K(KLL) = h\nu_e + E_B(L^+) - E_B(L^+ L^+) \quad (2.20)$$

が得られる。 $h\nu_e$ は化学状態によらず一定の値であることから、 $E_B(L^+ L^+)$ は $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ遷移と $L_{2,3}$ 光電子のエネルギーで決まる。また、これらの式導出には仕事関数や帯電の状態は無関係であり、オージェ係数が帯電などの影響を受けないことを示している。

オージェ係数を使った研究としては、West と Castle²¹⁾ がオージェ係数と分極性をもとにして、屈折率との関係を調べ、ケイ酸塩において良い一致を示すことを報告している。その他、オージェ係数の有効性については多くの報告例²³⁻²⁵⁾ がある。一方、Riviere ら²⁶⁾ はオージェ係数の正確性について疑問を投げかけている。彼らは、すべての内殻順位で近似的に

$$\Delta\epsilon(K) = \Delta\epsilon(L) = \Delta\epsilon(M) = \dots \quad (2.21)$$

としてしまうことは誤りであるとして、内殻準位の選択とオージェ係数の関係を調査した。まず、 $1s$ 準位と $2p$ 準位の化学シフトの比について調査している。この結果を表 2.3 に示す。Al と Si に着目すると、 $\Delta E_B(2p)/\Delta E_B(1s)$ は Al では 0.46, Si では 0.74 が得られており、彼らの述べているように式 2.21 の近似が不適切ではないかと思われた。彼らは、次に 2 系統のオージェ係数について検討している。この結果を表 2.4 に示す。ここで、Al は $E_B(2p) + E_K(KLL)$ と $E_B(1s) + E_K(KLL)$, Si は $E_B(2s) + E_K(KLL)$ と $E_B(1s) + E_K(KLL)$ の計算を行っている。得られたオージェ係数の化学シフトの比は、Al で 0.99, Si で 1.08 となった。彼らは他にも Mg や Ga など 10 種類ほどについて調べており、この比は 0.81~1.46 までの幅がある。しかし、Al や Si については光電子の化学シフトと比較すると、かなり良い一致が見られており、選択準位の影響を無視できると考えられる。

そこで、本研究では比較的簡便にピークを測定できる $2p$ 準位を使って、オージェ係数を求め

ることとした。

2.5 化学状態プロット

オージェ係数は、前節で述べたように特定の化学状態を反映した値であり、しかも静電的な影響を受けない。しかし、式 2.18 で述べたようにオージェ係数に差がない場合でも、内殻軌道のエネルギーに差が生じている場合もありうる。そのような場合、1 次元的なデータであるオージェ係数だけでは、化学状態を決定することができない。Wagner²⁾は横軸に光電子、縦軸にオージェ電子のエネルギー値をプロットした図を用いることで、化学状態に対応したプロット領域が見られることを見だし、この図を「2 次元化学状態プロット」とした。そして、多くの元素に対して化学状態プロットを報告している²⁷⁾。Si に関する化学状態プロットの例を図 2.5 に示す。この図は、横軸に Si2p の光電子のエネルギーを逆向きに、縦軸に Si(KLL)のオージェ電子のエネルギーを順向きにとっている。このような軸の取り方をすることで、 $y = x$ の方向にオージェ係数を表すことができる。即ち、式 2.10 を

$$E_K(A) = \alpha' - E_B(P) \quad (2.22)$$

のように書き改めたものに対応した図である。この図を用いることで、1 次元情報であるオージェ係数を光電子とオージェ電子について展開することができ、それにより 2 次元的な解釈が可能となる。図 2.5 では、Si-Si 結合から Si-O 結合へと変化するにつれ、オージェ係数が小さくなる方向にシフトし、また、プロット位置は右上から左下に、各結合ごとに独立した領域を持っていることがわかる。式 2.20 で示した光電子・オージェ電子と 2 電子空孔状態 ($E_B(L^+L^+)$) の関係から $E_B(L^+L^+)$ の値を算出すると、Si-Si の 216eV から Si-O の 234eV まで変化する。従って、図 2.5 に示した Si から SiO₂ までの点線は、2 電子空孔状態のエネルギー変化に対応している。また、6, 7 章で詳しくふれるが、オージェ係数が同じ値を示しながら、光電子・オージェ電子の値が変化する場合の右上から左下への変化は、式 2.18 より軌道(ここでは Si2p)のエネルギー変化が 2 電子空孔状態のエネルギー変化に直接反映されることを示している。

このように、2 次元化学状態図はオージェ係数と密接な関係にある。本研究で扱う Si や Al では光電子やオージェ電子の化学シフトが比較的現れやすいが、Cu のような遷移金属では金属状態と酸化物状態で光電子に化学シフトがほとんど見られない場合もある。この例を図 2.6 に示す。このようなときには、2 次元化学状態プロット図を用いることで比較的容易に化学状態の判断ができる。遷移金属化合物では、サテライト構造の変化とともによく利用される方法である。

ここまでは主に化学状態について論じてきたが、化学状態プロット図には他の要素についても論じることができる可能性がある。図 2.5 について詳しく見てみると、Si-O 系化合物は他の系に比べてプロット領域が幅広い。この中で SiO₂ のデータについては他の系と同様に狭いプロット領域になっていることから、Si-O 系化合物における第 2 近接以降の陽イオン種の効果が推察される。Wagner ら²⁸⁾は、Si-O 系と同様に Al-O 系についても幅広いプロット領域を持つことを報告している。彼らは、試料の配位状態、結合状態、Si/Al 比などをもとにプロットを分けたが、明確な関係については論じていない。Al-O 系化合物については、NMR と XPS を併用した研究を Hughes ら²⁹⁾が行っており、Al の 2 次元化学状態プロットで Al-O の配位数とプロット領域に密接な関係があることを報告している。本研究では、6 章で構造の影響による化学シフトと 2D プロットの関係に

ついて論じた。

2.6 電子の脱出深さ

この章の導入でも述べたが、XPS や AES が表面分析として利用できるのは、探査子である電子が物質のごく表面からしか放出されないためである。従って、どの程度の深さからの情報が得られているのかという知見は大変重要である。この電子の飛び出てくる深さを脱出深さと言うが、これは電子の減衰深さ(Attenuation Length :AL), または非弾性平均自由行程(Inelastic Mean Free Path :IMFP)と電子の取り出し角度から算出される値である。厳密には AL と IMFP の値は異なるが、ここでは意味としては同じものとして IMFP に統一する。この節では、IMFP より求まる脱出深さについて検討した。

XPS の一般的な使われ方は表面組成の分析である。最近の廉価型の XPS 分析装置は Ar エッチングを利用した深さ方向分析に特化したものが多い。前節までに述べてきた、化学状態分析を行う場合は、Ar エッチングによる状態変化の影響が無視できないため、深さ方向の化学状態の変化に関する研究はあまり多くない。しかし、組成分析は各元素のピーク面積をもとに、分析器ごとに決まっている相対感度係数を用いて算出する。従って、選択スパッタなどの現象を除けば、大きな化学状態の変化がない限り組成分析にエッチングの影響を考慮する必要は無い。XPS での信号強度 I は

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T \quad (2.23)$$

のように表される。ここで、 n は単位体積あたりの原子数、 f は単位面積あたりの励起 X 線からの光子数、 σ は光電子放出の光イオン化断面積、 θ は装置の幾何学的な配置に関する定数、 y は光電子放出の励起効率、 λ は試料中の光電子の IMFP、 A は分析器のアパーチャーサイズ(分析領域)、そして T は分析器の検出効率である。この中で、 f 、 θ 、 y 、 A 、そして T は対象となる軌道によらずほぼ同じような値になることから、2種類の元素についての比を求めると

$$I_1 / I_2 = n_1 f \sigma_1 \theta y \lambda_1 A T / n_2 f \sigma_2 \theta y \lambda_2 A T \approx (n_1 / n_2) (\sigma_1 / \sigma_2) (\lambda_1 / \lambda_2) \quad (2.24)$$

となる。従って、元素 1 と元素 2 の原子数比(n_1 / n_2)は

$$n_1 / n_2 = (\sigma_2 / \sigma_1) (\lambda_2 / \lambda_1) \times (I_1 / I_2) \quad (2.25)$$

のように表される。Wagner らは Scofield による計算値の³⁰⁾と Penn による計算値の λ ³¹⁾をもとに相対感度係数(σ_2 / σ_1) (λ_2 / λ_1)を計算した³²⁾。また、Ebel³³⁾や広川ら³⁴⁾も、同様に標準試料を用いずに定量分析する方法を提案している。式 2.25 は光断面積と電子の脱出深さから相対感度係数(σ_2 / σ_1) (λ_2 / λ_1)が求まり、これを利用して XPS のピーク強度から相対的な原子の比が求まることを表している。通常は Fls の感度係数が 1 になるように換算した値を用いている。ここで、光断面積と電子の脱出深さの精度が定量分析の精度に結びつくことから、この 2 つの値を正確に求める試みが長い間行われてきている。この節で扱う電子の IMFP(λ)は、XPS の解析にとって本質的なパラメーターなのである。

電子の IMFP は、電子の運動エネルギー E とそのエネルギーを持つ電子が通過する物質の種類に依存する。この値を実験で求めることは容易でないことから、経験式や理論式が提案されている。Seah と Dench³⁵⁾は 350 種類ほどの物質について実験し、図 2.7 に示す結果を得ている。彼らはこの結果をもとに、XPS で利用される $E > 150\text{eV}$ の領域で、 λ は $E^{1/2}$ に比例することを見だし、次

のような経験式を提案した。

$$\lambda = C a^{3/2} E^{1/2} \quad (2.26)$$

ここで、C は定数であり、彼らは単体で 4.1、化合物で 7.2 としている。a は

$$a^3 = \frac{A}{\rho n N} \times 10^{24} \quad (2.27)$$

で表されるパラメーターである。A は原子量、或いは分子量、 ρ は密度、n は分子の場合、分子中の原子数、N はアボガドロ数である。XPS に関する多くの書籍で、彼らの結果が引用されている。これに対して、Wagner ら³⁶⁾は E の指数に物質ごとに違いがあると考え、10 種類の物質について調査している。彼らは、

$$\lambda = k E^m \quad (2.27)$$

という式を立て、実際の測定データを用いて k と m を算出したところ、物質により m の値が 0.54 ~ 0.81 まで異なっていることを見いだした。この 2 つの方法は経験的な要素が大きい。その一方で、Penn³⁰⁾は先にも触れたように、経験的なパラメーターを用いて脱出深さを算出するアルゴリズムを見いだした。しかし、この経験的なパラメーターを求めるには、物質の光学的な測定が必要であり、全ての物質について必要なパラメータが得られるわけではない。この Penn のアルゴリズムによる脱出深さを、Bethe 式の一般化により近似したのが Tanuma ら³⁷⁾である。彼らが、導き出した理論式 TPP-2³⁸⁾は

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \left(\frac{C}{E} \right) + \left(\frac{D}{E^2} \right) \right]} \quad (2.28)$$

である。ここで、 λ は IMFP、E は電子のエネルギー、 E_p は自由電子のプラズモンエネルギーである。 β 、 γ 、C と D はパラメータである。ここで、 E_p 、 β 、 γ 、C と D は次のように定義される。

$$E_p = 28.8 \left(\frac{N_V \rho}{M} \right)^{1/2} \quad (2.29)$$

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{(E_p^2 + E_g^2)^{1/2}} + 7.39 \times 10^{-4} \rho \quad (2.30)$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.50} \quad (2.31)$$

$$C = 1.97 - 0.91 \frac{N_V \rho}{M} \quad (2.32)$$

$$D = 53.4 - 20.8 \frac{N_V \rho}{M} \quad (2.33)$$

ここで、 ρ は密度、 N_V は原子・分子 1 個あたりの価電子数、M は原子量、或いは分子量を表している。この理論式は一見複雑だが、用いている値は一般的な物質定数であることから多くの研究者に受け入れられ、この方法により IMFP を算出するのが一般的になりつつある。そこで、ここに取り上げた 3 つの方法について実測値と検討してみた。

(1) 計算方法

計算には、Seah と Wagner の方法が経験式であるためにパラメータが既知な物質に限られてしまうことから、Si 系の物質を選択した。計算に用いた試料のパラメータを表 2.5 に示す。この値を、各式に代入して MgK α (1253.6eV) を励起 X 線としたときの Si2p, Si(KLL) の運動エネルギー

をそれぞれ、1152eV, 1612eVとして計算した結果を表 2.6 に示す。Si と SiO₂ を比較すると、Wagner と Tanuma らの方法が良い一致を示した。これは、Seah らの E の指数を 1/2 に固定することと、元素と化合物で係数が異なることが影響していると考えられる。Wagner らの方法で求めた係数は実測データより求めた経験的な値であるが、Tanuma らの方法がこれと一致することは、その理論式が実験値とよく一致することを示唆している。また、 λ_A/λ_p については、同様に Seah らの結果に対して Wagner と Tanuma らの方法が良い一致を示した。これは、Seah らの方法と Wagner らの方法では、それぞれ係数項を相殺することから単に E の係数が効いていると考えられる。E の係数に注目すると、Seah らは 0.5、Wagner は 0.70(SiO₂) と 0.81(Si)、Tanuma らは 0.78 となり、 λ_A/λ_p の関係が E の指数に影響されることが分かった。

(2) 実測値との比較

次に、図 2.8 に示すような平面 2 層構造を持つ試料について考えてみる。表面層の厚さが $d(\text{\AA})$ 、IMFP が $\lambda_L(\text{\AA})$ の時、ある準位(X)でのピーク面積比 R_X は

$$R_X = R_\infty \frac{1 - \exp(-d/\lambda_L)}{\exp(-d/\lambda_L)} \quad (2.34)$$

と表される³⁹⁾。ここで R_∞ は表面層成分とバルク成分が、各々単独で無限大の厚さを持って存在するときのピーク強度比で、

$$R_\infty = \frac{D_L \lambda_L}{D_B \lambda_B} \quad (2.35)$$

と表される。ただし、 D は各層の原子密度、 λ は IMFP を表している。ここで、先程求めた λ の値を利用して、SiO₂/Si、SiO₂/Si₃N₄、SiO₂/Si₂N₂O と Si₂N₂O/Si₃N₄ の組み合わせについて、Seah らの方法と Tanuma らの方法で R_∞ を計算した。その結果を表 2.7 に示す。Seah らの方法、Tanuma らの方法ともに、 $R_{\infty A}$ と $R_{\infty p}$ は良い一致を示した。理想的には同じ値となるはずであるから、ここに 2 つの方法による差は認められない。また、SiO₂/Si₃N₄、SiO₂/Si₂N₂O と Si₂N₂O/Si₃N₄ については、得られた R_∞ はほぼ同じ値を示した。これは、式 2.35 では λ の値よりも D の値による影響が大きいことを示している。一方、SiO₂/Si は R_∞ の値に差が見られた。これは、表 2.7 から明らかなように、 λ の値が大きく異なることに由来する。即ち、元素と化合物で係数をそれぞれに固定していることが誤差の原因になっていると言える。

ここで、式 2.34 を用いて R_A と R_p の連立方程式を立てて、 R_p について解くと

$$R_p = R_\infty \left[\left(\frac{R_A}{R_\infty} + 1 \right)^{\left[\frac{\lambda_L}{\lambda_p} \right]} - 1 \right] \quad (2.36)$$

が得られる。この式を用いて SiO₂/Si について XPS で測定を行い、 R_A を求め、実測の $R_{p, \text{real}}$ と計算により得られた $R_{p, \text{cal}}$ を比較した。試料には市販のシリコン粉末(和光純薬製)を用いた。また、Si 粉末を空气中で 650°C、30 分焼成後の試料も測定した。Si は Si₃N₄ や SiC に比べ、酸化物相との化学シフトが大きくオージェ電子、光電子ピークともにピーク分離が容易であることから利用した。測定スペクトルとピーク分離した結果を合わせて、図 2.9 に示す。また、得られたピーク面積比 R_A と、表 2.6、2.7 に示す λ 、 R_∞ から計算した $R_{p, \text{cal}}$ 、Si2p ピークのピーク分離より求めた $R_{p, \text{real}}$ を表 2.8 に示す。図 2.9 の Si(KLL)スペクトルは、Si、Si のサテライト、表面酸化物相、及び(バルクの)プラズモンピークという 4 つのピークに分離できた。ただし、Si のサテライトはピーク位置と面積

比を Si ピークに対して固定してピーク分離した。これは、2.3 で説明したようにこのピークが $KL_{2,3}L_{2,3}^{1S}$ 遷移によるオージェピークであり、主ピークである $KL_{2,3}L_{2,3}^{1D}$ に対して強度比、ピーク位置が一義的に決定されるためである。実際には、ピーク位置を 6.4eV シフトさせ、ピーク強度比を 0.07 とした。Si2p ピークは Si、表面酸化物相の 2 つにピーク分離できた。この様にして得られた各スペクトルの Si に対する酸化物相の比を求めた。表 2.8 を見ると、 R_A が小さい as-received 試料については、Wagner, Tanuma の 2 つの方法による計算値が実測値と一致した。これに対し、 R_A が大きい焼成後の試料では、全ての計算値が実測値よりも小さくなった。これは式 2.34 の近似が、表面酸化相がバルク部分に比べて十分に薄いとき、即ち R が小さい時にしか成り立たないためである。この条件の中では、Tanuma 法による計算値が最も実測値に近かった。

従って、電子の脱出深さを求める式には Tanuma らの方法が最も適していると考えられる。また、この方法は、理論計算であることから報告されていない物質についても、IMFP を求めることが可能である。そこで、3 章以降扱う物質の IMFP 値を計算した。対象物質は、SiC, AlN, AlON, α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 である。計算に用いた各パラメータを表 2.9 にまとめた。得られた λ と E の関係を Si 系と Al 系に分けて、図 2.10 に示す。この図では、エネルギー範囲を 100eV 以上としていることから、 E の増加に対して単調に増加する曲線となる。Tanuma らの方法は Bethe 式の減衰関数を元に行っていることから、図 2.7 のような低エネルギー側での立ち上がりは近似できない。しかしながら、これまでに述べてきたように、XPS や AES の領域である数 100~数 1000eV の範囲では、精度の良い計算が可能である。

得られた結果を整理し、3 章で実際に測定する Si_3N_4 , SiC, および AlN に関する脱出深さと R_∞ を表 2.10 にまとめて示す。表面酸化相を Si 系では SiO_2 , AlN では Al_2O_3 とした場合、分析領域は約 3nm であることが分かった。

2.7 まとめ

この章では、XPS, XAES の簡単な概念と本研究で主に用いるオージェ係数法、2 次元化学状態プロットについて解説した。また、XPS や AES のデータ解析を行うにあたり、最も重要である電子の脱出深さについて、代表的な計算方法である、Seah の方法、Wagner の方法、そして Tanuma の方法による計算値と実測値の比較検討を行った。その結果、Tanuma らの方法が最も優れていることが明らかになった。そして、この方法をもとに 3 章以降で必要となる Si 系の化合物、Al 系の化合物について脱出深さを計算した。その結果、分析深さはこの系では約 3nm であることが分かった。

参考文献

- 1) 詳しい解説書としては
D.Briggs and M.P.Seah, "Practical surface analysis", John Wiley & Sons Ltd., (1983)
- 2) C.D.Wagner, *Frad. Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 291 (1975)
- 3) C.D.Wagner, *J. Electron Spectrosc.*, **41**, 1 (1977)
- 4)
- 5)
- 6) K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, I.Lindgren and B.Lindbreg, *ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Soc. Sci Upsaliensis, Ser. IV, Vol.20 (1967)
- 7) 田中彰博, 「エッチングも角度分解測定も使わない電子分光による深さ方向データ解析」, 表面科学, **15**, [1], 40-45 (1994)
- 8) K.Siegbahn, et al., *ESCA Applied to Free Molecules*, North Holland, Amsterdam (1969)
- 9) C.S.Fadley, "Electron Spectroscopy", Vol. 2, Academic Press, p.1 (1981)
- 10) 二瓶好正, 光電子分光法, ぶんせき, **1987**, 836 (1987)
- 11) W.L.Jolly, *Faraday Discussion Chem. Soc.*, **54**, 13 (1972)
- 12) J.F.Janak, *Phys. Rev. B*, **18**, 7165 (1978)
- 13) 里子允敏・大西梢平, 「密度汎関数法とその応用」, 講談社サイエンティフィック, p96 (1994)
- 14) 詳しい解説書として
志水隆一・吉原一宏, 「ユーザーのための実用オージェ電子分光法」, 共立出版, (1989)
- 15) P.Auger, *Compt. rend.*, **177**, 169 (1923)
- 16) G.Dufoir, J.M.Mariot, P.E.Nilsson-Jatko, and R.C.Karnatak, *Physica Scripta.*, **13** [6], 370-72 (1976)
- 17) D.A.Shirley, *Physic. Rev. A*, **7** [5], 1520-28 (1973)
- 18) 例えば, R.M.Eisverg, *Fundamentals of Modern Physics*, P436, John Wiley & Sons, (1963)
- 19) J.H.Thomas III and S.Hofmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 1921 (1985)
- 20) C.D.Wagner and P.Biolen, *Surf. Sci.*, **35**, 82 (1973)
- 21) C.D.Wagner and A.Joshi, *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **47**, 283-313 (1988)
- 22) R.H.West and J.E.Castle, *Surf. Interface Anal.*, **4** [2], 68-75 (1982)
- 23) T.N.Taylor, *J. Mater. Res.*, **4** [1], 189-203 (1989)
- 24) J.C.Riviere and J.A.A.Crossley, *Surf. Interface Anal.*, **16**, 129-34 (1990)
- 25) R.Alfonsetti, G.De Simone, L.Loizzi, M.Passacantando, P.Picozai and S.Santucci, *Surf. Interface Anal.*, **22**, 89-92 (1994)
- 26) J.C.Riviere, J.A.A.A.Crossley and G.Moretti, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 257-66 (1989)
- 27) C.D.Wagner, L.H.Gale, and R.H.Raymond, *Anal. Chem.*, **51** [4], 466-82 (1979)
- 28) C.D.Wagner, D.E.Passoja, H.F.Hillery, T.G.Kinisky, H.A.Six, W.T.Jansen, and J.A.Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** [4], 933-44 (1982)

- 29) A.E.Hughes, S.Rajendran, and M.E.Smith, Mater. Lett., **17**, 303-08 (1993)
- 30) J.H.Scofield, J.Electron Spectrosc., **8**, 129 (1976)
- 31) D.R.Penn, J.Electron Spectrosc., **9**, 29 (1976)
- 32) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, and G.E.Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., (1979)
- 33) M.F.Ebel, Surf. Interface Anal., **1**, 58 (1979)
- 34) K.Hirokawa and M.Oku, Anal. Chemie, **285**, 192 (1977)
- 35) M.P.Seah and W.A.Dench, Surf. Interface Anal., **1** [1], 2-11 (1979)
- 36) C.D.Wagner, L.E.Davis, and W.M.Riggs, Surf. Interface Anal., **2** [2], 53-55 (1980)
- 37) S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, Surf. Interface Anal., **11**, 577-89 (1988)
- 38) S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, Surf. Interface Anal., **17**, 927-39 (1991)
- 39) K.Okada, K.Fukuyama, and Y.Kameshima, J. Am. ceram. Soc., **78** [8], 2021-26 (1995)

Table 2.1 Chemical shifts of several elements depending on the oxidized states¹⁰⁾

	Oxidized state										
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
B 1s	-	-	-	0	-	-	+5.7	-	-	-	-
N 1s	-	-	0	-	+4.5	-	+5.1	-	+8.0	-	-
Si 2p	-	-	-	0	-	-	-	+4.0	-	-	-
P 2p	-1.3	-	-	0	-	-	+2.8	-	+3.1	-	-
S 2p	-	-2.0	-	0	-	-	-	+4.5	-	+5.8	-
Cl 2p	-	-	0	-	-	-	+3.8	-	+7.1	-	+9.5
Cr 3p	-	-	-	0	-	-	+2.2	-	-	+5.5	-
Cu 2p	-	-	-	0	+0.7	+4.4	-	-	-	-	-

Table 2.2 Chemical shifts of Si 2p photoelectron related to coordinated atoms and molecules¹⁾

Material	Bond	State*	Si 2p /eV	Electro-negativity
SiC	Si-C	s	100.4	2.5
Si ₃ N ₄	Si-N	s	101.9	3.0
SiO ₂	Si-O	s	103.4	3.5
SiMe ₄	Si-Me	s	100.5	-
SiPh ₄	Si-Ph	s	101.2	-
SiH ₄	Si-H	g	107.1	2.1
SiCl ₄	Si-Cl	g	110.2	3.0
SiF ₄	Si-F	g	111.7	4.0
SiMe ₄	Si-Me	g	107.7	-
SiPh ₄	Si-Ph	g	108.8	-

*; s: solid, g: gas

Table 2.3 Compariosn of the relative energy shifts $\Delta E_B(i)$ and $\Delta E_B(j)$ in the core levels i and j for various elements²⁶⁾

Element	Core levels j	i	$\Delta E_B(i)/\Delta E_B(j)$	Number of values	Correlation coefficient
Mg	2p	1s	0.78 ± 0.015	16	0.9728
Al	2p	1s	0.46 ± 0.01	7	0.9831
Si	2p	1s	0.74 ± 0.02	15	0.9314
P	2p	1s	0.89 ± 0.005	28	0.9947
S	2p	1s	0.86 ± 0.005	24	0.9994
Ge	3d	2p	≈ 1	5	0.9997
As	3d	2p	0.93 ± 0.01	29	0.9806
Br	3d	2p	≈ 1	5	0.9977
Te	4d	3d	1.04 ± 0.015	13	0.9867
W	4f	3d	1.09 ± 0.015	13	0.9793

Table 2.4 The parameters α_1 and α_2 , and the slope $\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2$, for 10 elements²⁶⁾

Element	α_1	α_2	$\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2$	Number of values	Correlation coefficient
Mg	2p+KLL	1s+KLL	1.05 ± 0.015	15	0.9961
Al	2p+KLL	1s+KLL	0.99 ± 0.045	6	0.9967
Si	2s+KLL	1s+KLL	1.08 ± 0.010	7	0.9991
P	2p+KLL	1s+KLL	0.91 ± 0.015	28	0.9500
S	2p+KLL	1s+KLL	1.01 ± 0.010 0.81 ± 0.025	24	0.9968 0.9545
Ge	3d+LMM	2p+LMM	1.00 ± 0.010	5	0.9998
As	3d+LMM	2p+LMM	0.99 ± 0.010	29	0.9838
Br	3d+LMM	2p+LMM	1.46 ± 0.040	5	0.8951
Te	4d+MNN	3d+MNN	1.05 ± 0.015	13	0.9974
W	4f+MNN	3d+MNN	0.92 ± 0.030	13	0.9551

Table 2.5 The values of material parameters used in the analysis of inelastic mean free path (IMFP) data

	Si	SiO ₂	Si ₂ N ₂ O	Si ₃ N ₄
ρ /kg·m ⁻³	2.33×10 ³	2.26×10 ³	2.82×10 ³	3.18×10 ³
M	28.1	60.1	100.2	140.3
N _v /number	4	16	24	32
E _g /eV	1.1	9.1	6?	4
E _p /eV	16.6	22.0		25.5
D / kg·m ⁻³	2.33×10 ³	1.06×10 ³	1.58×10 ³	1.91×10 ³

D: Atom density of Si in each materials

Table 2.6 The IMFP values of Si and Si compounds calculated based on three different methods

			Si	SiO ₂	Si ₂ N ₂ O	Si ₃ N ₄
(a)	Seah ³⁵⁾	λ_A /Å	23.3	35.1	31.4	29.6
		λ_p /Å	19.7	29.7	26.6	25.0
		λ_A / λ_p	1.18	1.18	1.18	1.18
(b)	Wagner, <i>et al.</i> ³⁶⁾	λ_A /Å	30.0	30.8		
		λ_p /Å	22.8	24.3		
		λ_A / λ_p	1.31	1.27		
(c)	Tanuma, <i>et al.</i> ³⁸⁾	λ_A /Å	30.1	31.9	29.1	28.0
		λ_p /Å	23.0	24.4	22.3	21.5
		λ_A / λ_p	1.31	1.31	1.30	1.30

Table 2.7 Calculated intensity ratio (R) values for Si compounds by Seah and Tanuma method

		SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Si ₂ N ₂ O
		Si	Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O	Si ₃ N ₄
(a)	Surface layer				
	Bulk				
(a)	R _{∞A}	0.684	0.657	0.749	0.877
	Seah <i>et al.</i> R _{∞p}	0.683	0.656	0.748	0.878
(b)	R _{∞A}	0.493	0.628	0.734	0.858
	Tanuma <i>et al.</i> R _{∞p}	0.492	0.629	0.732	0.857

Table 2.8 Calculated and observed R values in as-received and heated Si powders

Samples	Observed		Calculated $R_{p,cal}$		
	R_A	$R_{p,real}$	Seah	Wagner	Tanuma
as-received Si	0.31	0.44	0.38	0.44	0.44
heated Si (650°C)	1.73	3.34	2.36	2.94	3.04

Table 2.9 Various material parameters used in the analysis of IMFP data

	SiC	AlN	AlON	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
ρ /kg·m ⁻³	3.21×10 ³	3.05×10 ³	3.84×10 ³	3.97×10 ³	3.40×10 ³
M	40.1	41.0	244.9	102.0	102.0
N_V /number	8	8	32	24	24
E_g /eV	2.3	6.28	(8.1)	9.0	(9)
E_p /eV	23.0	22.2	20.4	25.5	25.5
D / kg·m ⁻³	2.25×10 ³	2.00×10 ³	2.12×10 ³	2.10×10 ³	1.80×10 ³

D: Atom density of Si in each materials

Table 2.10 Calculated R values for various Si and Al compounds used in this work

Surface layer	SiO ₂	SiO ₂	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Bulk	Si ₃ N ₄	SiC	AlN	AlN
λ_A (Å)	30.1	30.1	27.3	27.5
λ_p (Å)	23.0	23.0	24.0	24.2
λ_A / λ_p	1.31	1.31	1.14	1.14
R_∞	0.629	0.545	1.090	0.941

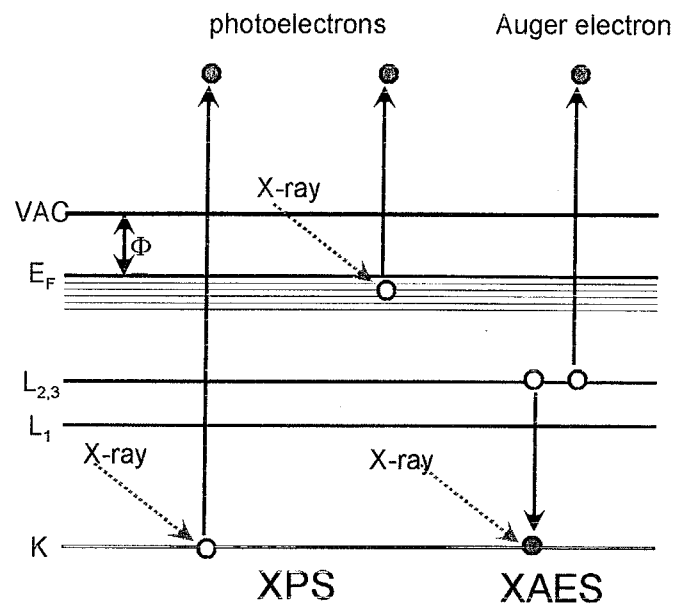


Fig.2.1 Schematic diagrams of the photo emission and the Auger emission excited by X-ray source.

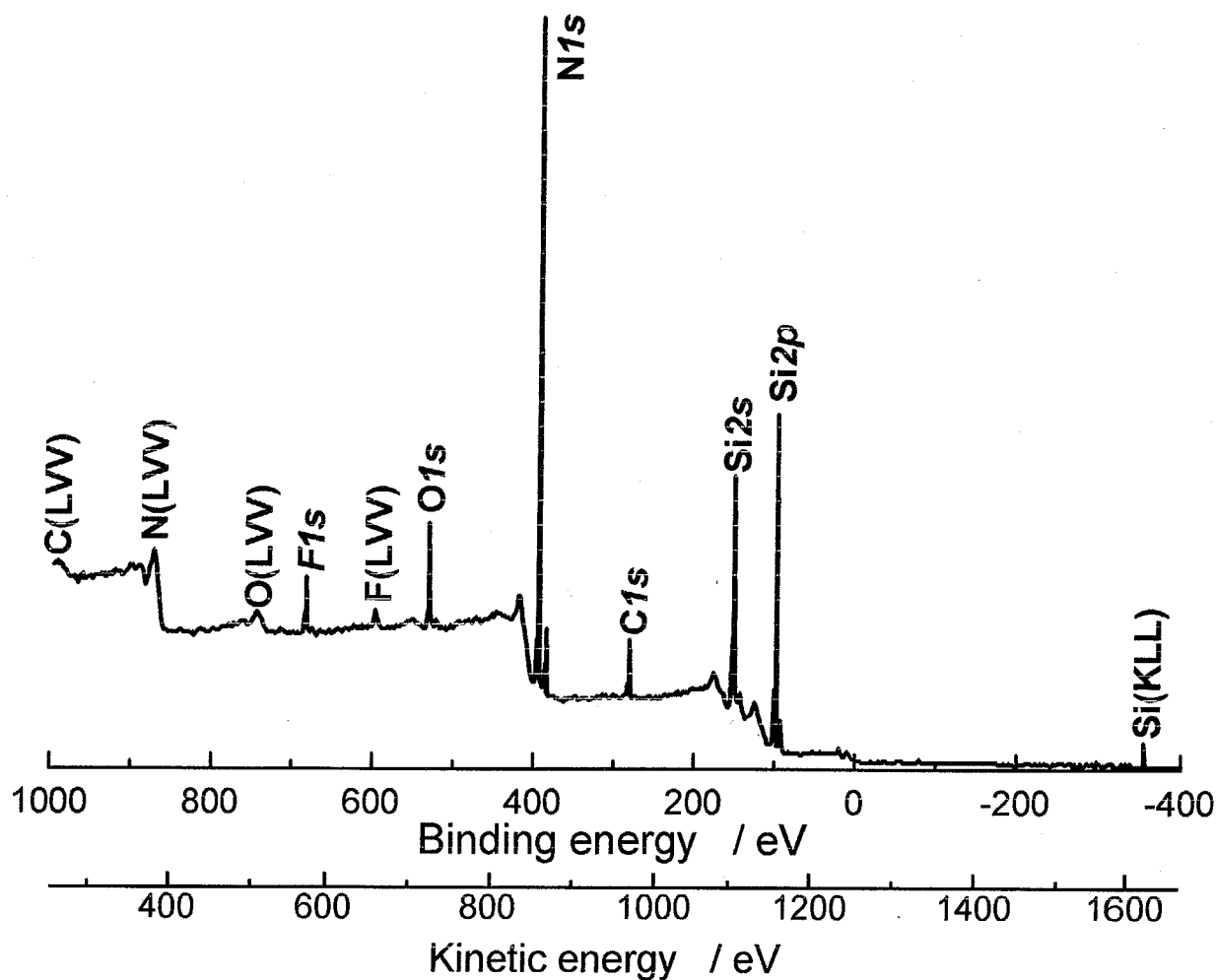


Fig.2.2 X-ray photoelectron spectrum of silicon nitride excited by Mg K α .

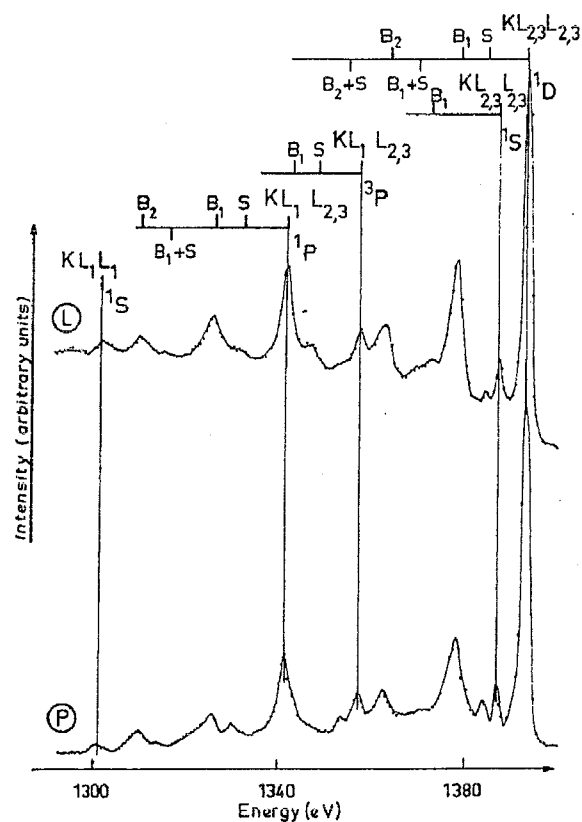


Fig.2.3 Al(KLL) Auger spectra: X-ray induced (L) and electron induced (P).

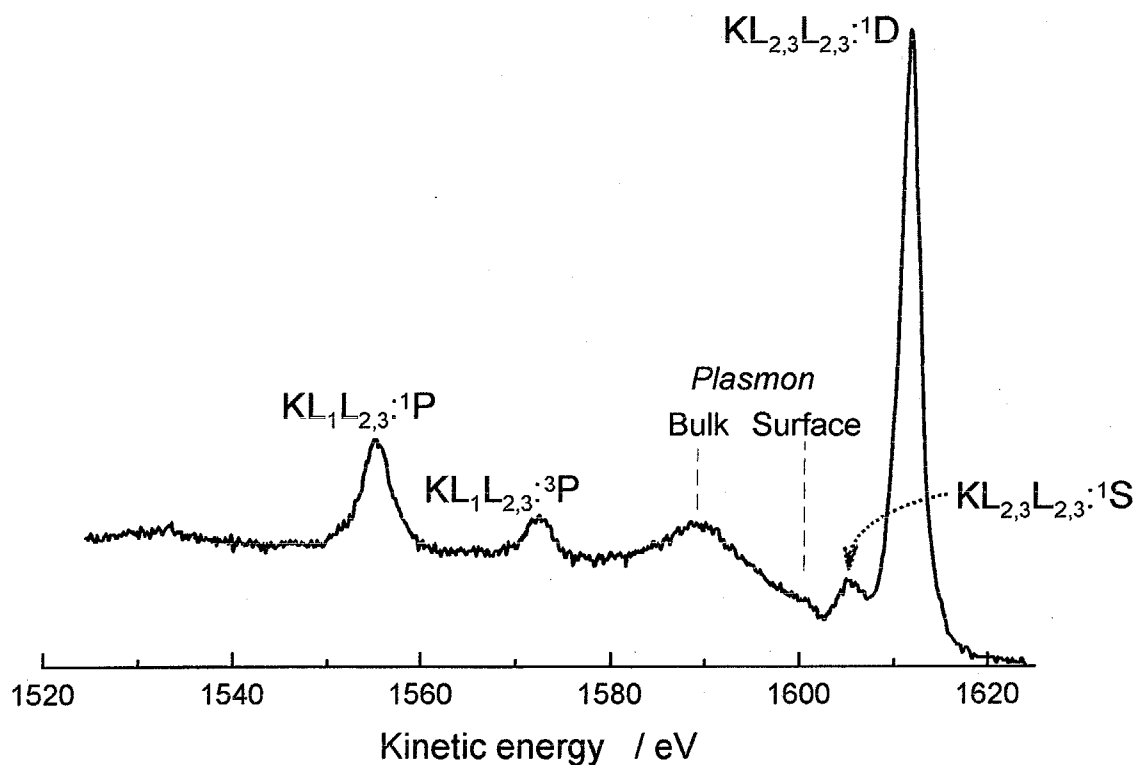


Fig.2.4 Al(KLL) Auger spectra of silicon nitride powder. The series of Auger peaks are indicated $KL_{2,3}L_{2,3}(^1D)$, $KL_{2,3}L_{2,3}(^1S)$, surface and bulk plasmon, $KL_1L_{2,3}(^3P)$, and $KL_1L_{2,3}(^1P)$.

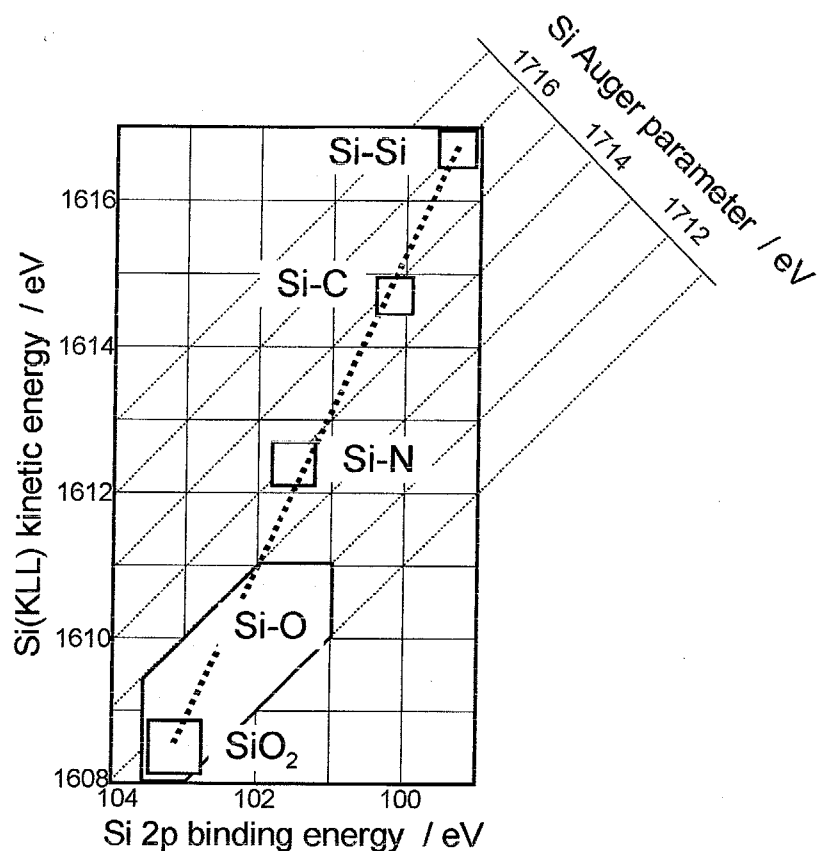


Fig.2.5 Two dimensional chemical state plot of Si(KLL) Auger electron and Si $2p$ photoelectron for various silicon compounds.

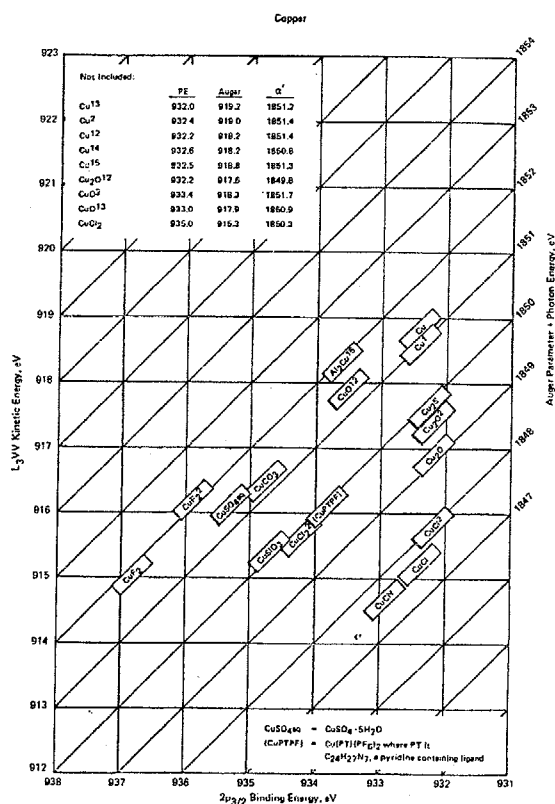


Fig.2.6 Two dimensional chemical state plot of Cu(LVV) Auger electron and Cu $2p_{3/2}$ photoelectron for various Cu compounds.²⁷⁾

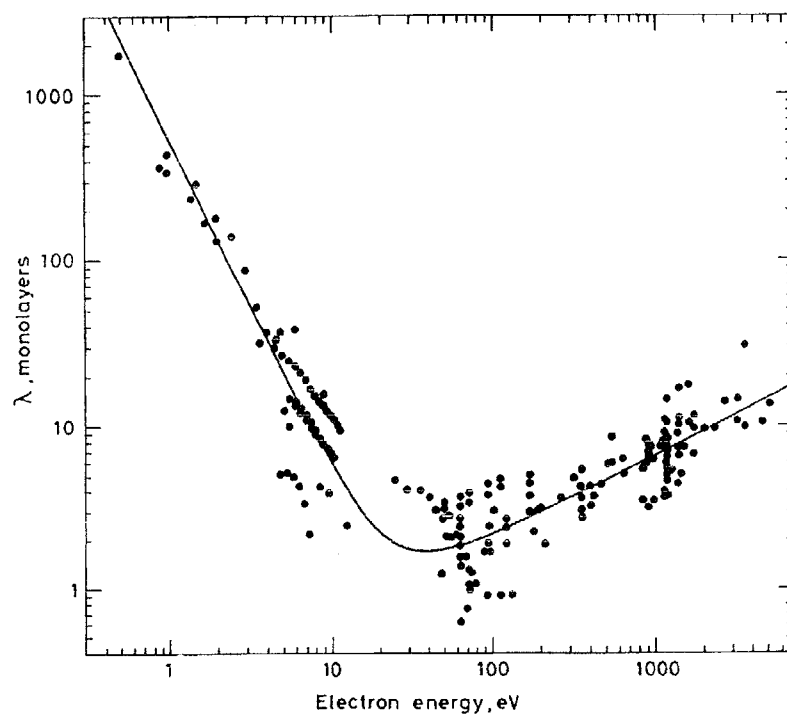


Fig. 2.7 The dependence of inelastic mean free path λ on the emitted electron energy for elements.³⁵⁾

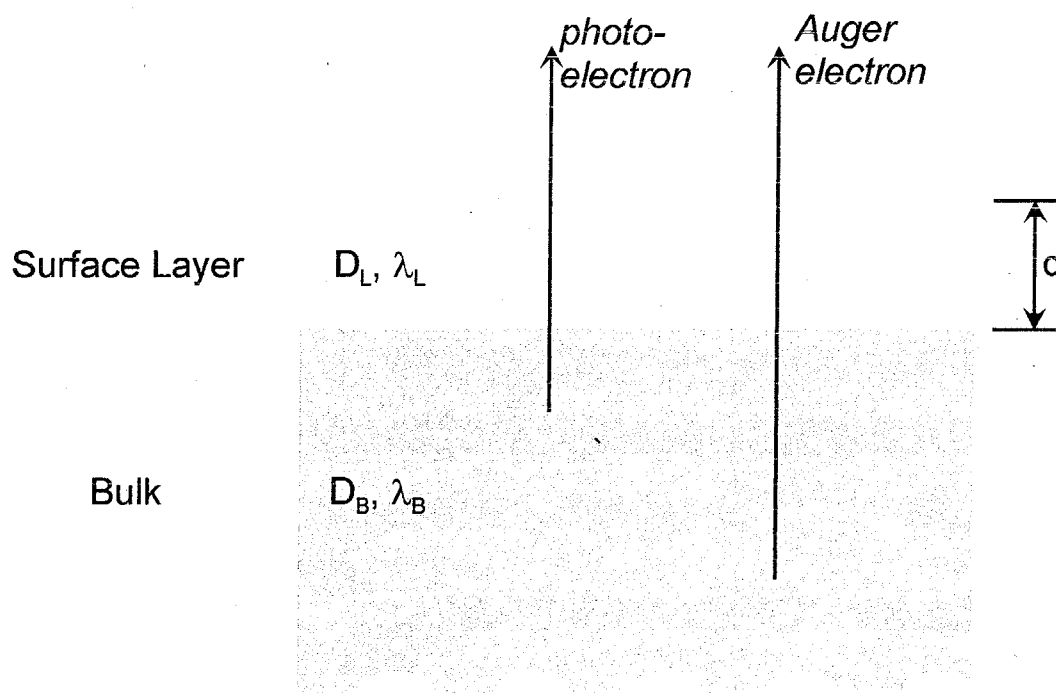


Fig. 2.8 The schematics of a layer model for photoelectron and Auger electron.

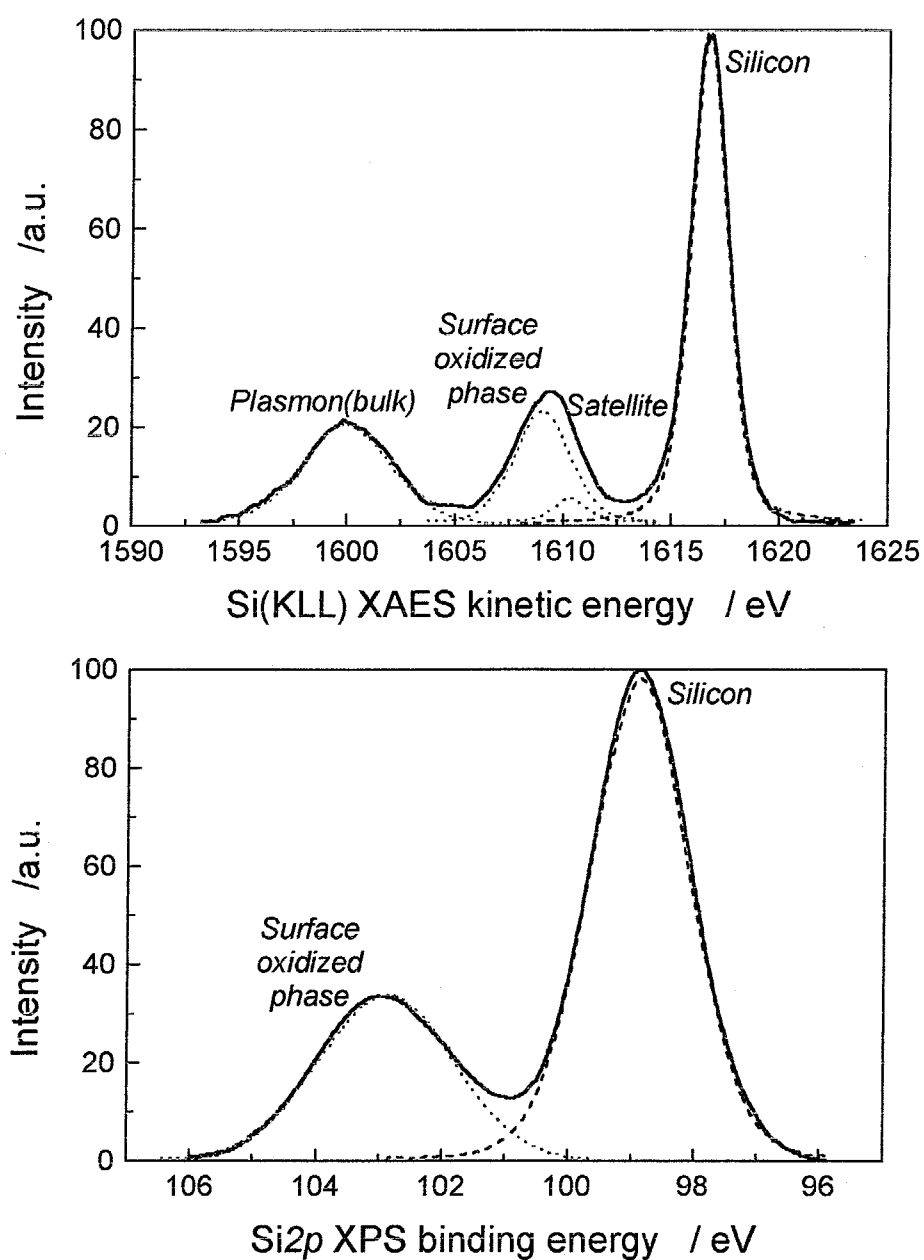


Fig. 2.9 Si(KLL) XAES and Si2p XPS spectra and deconvoluted peaks of as-received Si powder.

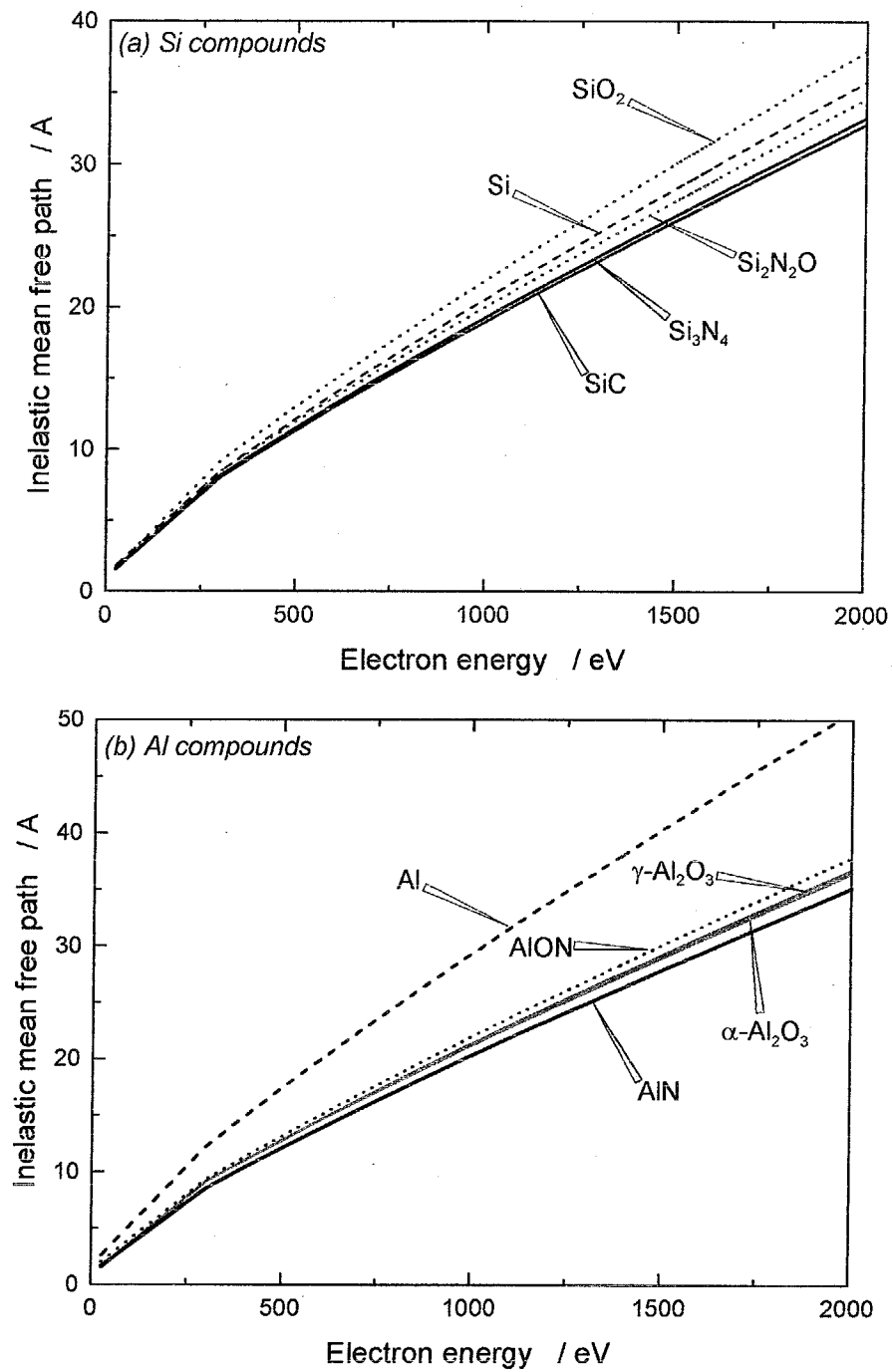


Fig. 2.10 Calculated IMFP values of Si and Al compounds used for in work; (a) Si compounds and (b) Al compounds.

第3章

窒化ケイ素粉末の表面化学状態と粉砕による化学状態の変化

3.1 はじめに

窒化ケイ素(Si_3N_4)は、高温での安定性、耐食性、および高強度性などの諸特性に優れた材料で、主にエンジニアセラミックスに用いられている代表的な非酸化物セラミックスである。 Si_3N_4 は難焼結性材料としても知られており、焼結挙動や物性に関して多くの成果が報告されている¹⁻²⁾。この焼結性には Si_3N_4 原料粉末の表面化学状態も大きく影響を与えると考えられ、 Si_3N_4 の表面化学状態への関心が高まっている。 Si_3N_4 については、現在までに多くの研究がXPSを用いて行われてきているが、その多くは化学蒸着法(CVD)により作製された薄膜に関するものである。Riviereら³⁾はオージェ係数とラザフォード後方散乱スペクトル(RBS)を用いて非晶質Si-N-O薄膜の表面化学組成を測定した。彼らはその表面酸化物相の化学組成が SiO_2 と Si_3N_4 の中間的な組成で、 SiO_xN_y のように表される組成であると結論づけた。PadmanabbanとSaha⁴⁾は光化学気相反応法で作製した Si_3N_4 薄膜の表面酸化物相をXPSとXAESで測定した。彼らは、 Si_3N_4 (化学量論組成)の他に SiO_2 (酸化物相)、 SiN_x ($0 < x < 1$: 非化学量論な窒化物相)、 SiHy (水素と結合した過剰なSi)を見いだした。これに対して、化学量論な($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)は Si_3N_4 薄膜表面には見いだされてはおらず、高温で酸化された場合にだけ、表面酸化物相と Si_3N_4 相の境界に見いだされている。

一方、 Si_3N_4 とその関連物質の粉末に対する研究は十分に行われていない。超微粉のサイアロン($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$)粉末に関して $\text{Si}2p$ 、 $\text{N}1s$ 、 $\text{O}1s$ 束縛エネルギーの報告があるが、それらの値は少なからず帯電の影響によりシフトしていた。従って、束縛エネルギーだけを用いて化学状態を詳細に検討することは困難である。Rahamanら⁵⁾は、TEMを用いて Si_3N_4 粉末の表面非晶質相について調べ、その厚さが3~5nmであると報告している。一方、渡辺ら⁶⁾はXPSにより Si_3N_4 粉末の酸化物相を調べ、PeuckertとGreil⁷⁾らの報告した方法で厚さを見積もった。その厚さは1nm以下であったが、1000°Cで1時間の熱処理後には3nmまで増加した。浅山ら⁸⁾の研究によると、 Si_3N_4 中のハロゲン不純物、特にフッ素は Si_3N_4 の高温強度を下げる原因になるとのことである。これは、ハロゲンが粒界に生成する液相の粘度を下げ、また非晶質相の結晶化を妨げることが原因と考えられている。これらの知見は、 Si_3N_4 原料粉末の表面状態の解析がセラミックスの物性評価の上でも重要であることを示唆している。

また、一般的なセラミックスの作製過程において、ボールミル等を用いた混合・粉砕過程は避けて通れないプロセスである。非酸化物セラミックスの作製工程においては、ボールミル時に粉体表面が酸化されて、酸素含有量が増加することが知られている。これは、高機能な製品を作製する上であまり好ましいことではない。

そこで本章では、市販の Si_3N_4 原料粉末の表面層について、XPS・XAES分析とオージェ係数(AP)を用いて化学状態を分析し、そのデータの詳しい解析方法について説明する。次に、ボールミルにより Si_3N_4 粉末の表面化学状態がどのように変化するかについて調査し、溶媒による粉砕効果につ

いてもあわせて検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 測定試料

実験に用いた Si_3N_4 粉末は次の通りである(表3.1)。(1) α - Si_3N_4 (DN1)粉末(SN-9S(電気化学工業製))：金属Siを直接窒化した後に、乾式ボールミルで粉碎・分級($\sim 10\mu\text{m}$)して粒径を調整。(2) α - Si_3N_4 (DN2)粉末(SN-9FW(電気化学工業製))：(1)と同様に作製後、HFにより表面酸化層を化学処理。(3) α - Si_3N_4 (DN3)粉末(SN-9(電気化学工業製))：(1)と同様に作製後、乾式ボールミルで粉碎・分級($\sim 325\text{mesh}$)して粒径を調整。(4) α - Si_3N_4 (DN2)粉末(SN-9L(電気化学工業製))：(1)と同様に作製後、乾式ボールミルで粉碎・分級($\sim 65\text{mesh}$)して粒径を制御。(5) α - Si_3N_4 (RN1)粉末(A-100(東芝セラミックス製))： SiO_2 とCの窒素雰囲気下での炭素還元窒化法で作製。(6) α - Si_3N_4 (RN2)粉末(A-1000(東芝セラミックス製))： SiO_2 をプロパンとアンモニアの混合雰囲気下で還元焼成法で作製。(7) α - Si_3N_4 (TI1)粉末(TS10(東ソー製))：イミド熱分解法により作製。(8) α - Si_3N_4 (TI2)粉末(SN-E10(宇部興産製))：Siイミドを熱分解して作製。(9) β - Si_3N_4 粉末(SN-BL(電気化学工業製))：直接窒化法。(10)酸窒化ケイ素($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)粉末(電気化学工業製)：直接窒化法で作製。これらの試料粉末の主な不純物、比表面積、および平均粒径を表3.2に示す。

これらの試料の他にSi粉末(和光純薬製)と SiO_2 粉末(和光純薬製)をそれぞれの参照試料として用いた。

3.2.2 ボールミル粉碎

(1) 製法が異なる Si_3N_4 粉末の水中での粉碎処理

上述した市販の3種類の Si_3N_4 粉末、DN1、DN2、およびTI2を実験に用いた。これらの粉末はボールミルを用い、水を媒体にして12～168時間粉碎処理した。粉碎条件は次の通りである。粉体試料5g、蒸留水100ml、10mm径の Al_2O_3 ボール360gを400mlの Al_2O_3 ポットに入れて、80rpmの回転数で粉碎した。Si成分のコンタミネーションを避けるため、粉碎メディアには Al_2O_3 を選択した。粉碎後、得られたスラリーは 110°C で24時間乾燥した。粉碎前後での結晶相の変化をXRD(ガーガーフレックス、リガク)により調べた。試料の比表面積は窒素吸着等温線(オートソーブ1、カンタクロム)からBET法を用いて求めた。XPS・XAES測定には試料粉末をペレット状に成形し、金属ダイスからの汚染を避けるために表面をダイヤモンドシートで軽く擦り取ったものを用いた。

(2) Si_3N_4 粉末の各種溶媒中での粉碎処理

試料には上で述べたDN1を用いた。試料粉末は水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、ペンタノン、およびシクロヘキサンを媒体にして5日間ボールミルで湿式粉碎した。粉碎条件は次の通りである。試料5g、溶媒100ml、10mm径の Al_2O_3 ボール360gを400mlの Al_2O_3 製ポットに入れて、80rpmの回転数で行った。Si成分のコンタミネーションを避けるために、粉碎メディアには Al_2O_3 を選択した。また、対照試料として同じ条件で空気を媒体とした乾式粉碎も行った。粉碎後に得られたスラリーは 110°C で24時間乾燥した後、 Al_2O_3 製の乳鉢で凝集をほぐして試料粉末とした。粉碎前後の結晶相の変化をXRDで、比表面積の変化を窒素吸着

によるBET法でそれぞれ評価した。

3.2.3 XPS・XAES 測定

(1) 市販の Si_3N_4 粉末の表面化学状態分析

試料粉末は、10mmφのダイスを用いて101Mpaで成形した。得られたペレットの表面をダイヤモンドシートで軽くこすり、ダイスなどと接触した表面部分を除去して測定に用いた。測定にはXPS分析装置(Model 5500MC, Perkin-Elmer, Physical Electronics)を用いた。分析チャンバー内の真空度は、およそ133.3nPa以下に保ちながら分析した。まず、試料粉末の微量成分について測定を行った。単色化した $\text{AlK}\alpha$ 線を用いて、 $\text{Al}2p$, $\text{Ca}2p$, $\text{Cl}2p$, $\text{F}1s$, $\text{Fe}2p$, $\text{Mg}2p$, および $\text{Na}1s$ のXPSスペクトルを測定した。各スペクトル強度を装置の相対感度係数を用いて、Siに対する元素数比に換算した。

次に、単色化していないMg $\text{K}\alpha$ 線(15kV, 400W)を励起X線に用い、1253.6eVのMg $\text{K}\alpha$ 線を用いて、 $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Si}2p$ のXPSスペクトルを測定した。また、X線の制動放射に伴う連続線を利用して Si(KLL) XAESスペクトルを測定した。測定のエネルギ間隔は0.05eV、パスイエネルギは11.75eVである。試料の帯電を抑えるために、低速の電子銃を用いた。得られたピークの束縛エネルギーは、試料表面の不純物である hidrocarbon(CH_x)のピークを284.6eVとして補正した。測定は、1つの試料について、分析領域を変えて複数回行い、その平均値を求めた。

(2) 粉碎処理による Si_3N_4 粉末の表面化学状態の変化

各試料に対して上述の条件でXPS・XAES測定を行った。水中で粉碎した3種類の試料に対してはペレットを用いて測定を行った。これに対して、その他の溶媒を用いた実験では粉体をMo製のマスクにCu粘着テープで表面が平らになるように固定し、これを試料ホルダーに固定して測定に用いた。後者の方法を用いることで、測定チャンバーの真空度を高真空に保つことができた。各試料について、 $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Si}2p$, $\text{Al}2p$ のXPSスペクトルと Si(KLL) のXAESスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、 $\text{C}1s$ をもとに帯電を補正した。また、 $\text{Si}2p$ と Si(KLL) スペクトルをピーク分離し、各相のオージェ係数を算出した。

3.2.4 計算方法

測定したXPS・XEASスペクトルには、4つないし5つのピークが存在すると仮定して、最小二乗法(Gauss-Newton法)により、ピーク分離した。フィッティングには、Gaussian(90%)とLorentzian(10%)の混合関数を用いた。この混合比は、参照試料の結果をもとに決定した。カーブフィットはまず、XAESスペクトルについて行った。これは、重なったピークの分離が $\text{Si}2p$ XPSスペクトルよりも明確だからである。 $\text{Si}2p$ XPSスペクトルのカーブフィットは、 Si(KLL) XAESピーク分離から得られた値を初期値に用いて行った。

光電子、オージェ電子の測定で、束縛エネルギーの絶対値の信頼性は試料の表面化学状態を決定するのに十分であるとは言えない。それは、束縛エネルギーが実験条件、とりわけ中和条件により大きく変化してしまうためである。Wagnerらはデータの信頼性を向上するためにオージェ係数(AP)法を提案している⁹⁾。オージェ係数は次の式で表される。(厳密には、Wagnerらは「modified Auger parameter」と記述しているが、本論文では次式を単に「Auger parameter(AP)」として扱

う)

$$AP = KE(KLL) - KE(K) + hv = KE(KLL) + BE(K) \quad (3.1)$$

ここで、 $KE(KLL)$ 、 $KE(K)$ 、 hv 、そして $BE(K)$ は、それぞれ、 $Si(KLL)$ 遷移のオージェ電子の運動エネルギー、光電子の運動エネルギー、励起X線のエネルギー、そして、光電子の束縛エネルギーを表している。オージェ係数はXPSとXAESの値の差として得られることから、この値を用いることで、実験条件により生じるデータの不確実性を取り除くことができる。本研究では、 $Si(KLL)$ XAESと $Si2p$ XPSを用いてオージェ係数を求めた。

Riviereら⁹⁾は、CVDで作製した非晶質薄膜の $Si-O-N$ 相についてオージェ係数の値と酸素分率、 $O/(O+N)$ の関係について調べ、次のような経験式を得た。

$$AP(x) = AP(Si_3N_4) - \Delta AP \cdot 2x / [2x + 3n(1 - x)] \quad (3.2)$$

この式の、 $\Delta AP = AP(Si_3N_4) - AP(SiO_2)$ 、 x は薄膜の酸素分率 ($x = O / (O + N)$) である。ここで、 n は定数であり、 $AP(x)$ 、 $AP(Si_3N_4)$ 、および $AP(SiO_2)$ は、それぞれ x の組成を持つ $Si-O-N$ 相、 Si_3N_4 、および SiO_2 のオージェ係数を表している。 n の値はオージェ係数に対する窒素原子と酸素原子の寄与の割合に対応した値である。参照に用いた $\alpha-Si_3N_4$ と SiO_2 のオージェ係数の平均値から、 $AP(Si_3N_4)$ と $AP(SiO_2)$ にはそれぞれ1713.59eVと1711.47eVを用いた。式3.2の n の値にはRiviereら⁹⁾により報告されている値の平均値である4/3を用いた。これより、実測の酸化物相のオージェ計数値、 $AP(x)$ から、次式を用いて x の値を求めることができる。

$$x = 2 [1723.59 - AP(x)] / \{2.12 + [1723.59 - AP(x)]\} \quad (3.3)$$

酸化物相の平均厚さ(t)は粒子表面の酸化物相が均一な連続平面層を形成していると仮定することで計算できる。表面酸化物相からの信号強度(I_O)とバルク相、即ち Si_3N_4 相からの信号強度(I_B)は、CarlsonとMcGuire¹⁰⁾の報告している方法を改良して、次のように表すことができる。

$$I_O = K_O B_O D_O \lambda_O (1 - \exp(-t / \lambda_O)) \quad (3.4)$$

$$I_B = K_B B_B D_B \lambda_B \exp(-t / \lambda_B) \quad (3.5)$$

ここで、表面酸化物相に対するバルク相の信号強度比(R)は次のように表現できる。

$$R = I_O / I_B = (K_O / K_B)(B_O / B_B) R_p [1 - \exp(-t / \lambda_O)] / \exp(-t / \lambda_B) \quad (3.6)$$

また、

$$R_p = (D_O \lambda_O) / (D_B \lambda_B) \quad (3.7)$$

である。ここで、 K 、 B 、 D 、そして λ は、それぞれX線源に対応した定数、表面の粗さ係数、 Si 密度、そして光電子の脱出深さである。RaiderとFlitsch¹¹⁾、Tanumaら¹²⁾の報告している結果を用いると、 (K_O / K_B) と (B_O / B_B) は一定になる。また、平均厚さ t (nm)は次のように表すことができる。

$$t = \lambda_O \cos \theta \ln [(R / R_p) + 1] \quad (3.8)$$

ここで、 θ は用いた装置の分光器の光電子取り出し角度で、本装置では $\theta = 45^\circ$ である。 D の値は各相の密度から求まる値である。 λ (nm)は2章で述べたようにTanumaら¹³⁾の計算方法を用いて算出した。ここで、 D_B と λ_B は Si_3N_4 の物性値を用いて算出することができる。一方、 D_O と λ_O の値は酸化物相の組成 x に応じて変化することから、それらは直接計算する事はできない。従って、酸化物相のそれらの値は、 SiO_2 ($x = 1$)、 Si_2N_2O ($x = 1/3$)、 Si_3N_4 ($x = 0$)から得られたデータを補間することにより求めた。ピーク強度比 R はXPSスペクトルよりもXAESスペクトルからの方が正確に求まることから、計算にはオージェ電子から得られる値を用いた。 $D_O(x)$ と $\lambda_O(x)$ は次の式を用いて算出した。

$$Do(x) = [28.09 (3 - x) (3.18 - 1.16x + 0.242x^2)] / (180.27 - 100.53x + 40.44x^2) \quad (3.9)$$

$$\lambda_o(x) = 2.77 + 0.37x \quad (3.10)$$

図3.1にこの実験の主な流れ、測定方法、データ解析、そして得られるデータの関係を模式的に示す。また、粉碎処理による表面化学状態の変化について、実験方法の流れ図を図3.2に示す。

3.3 結果と考察

3.3.1 市販の Si_3N_4 粉末の表面化学状態分析

(1) 微量元素分析

図3.3に単色 $AlK\alpha$ のX線源を用いて測定したDN1試料のXPSワイドスペクトルを示す。モノクロ線源を利用すると、信号強度は落ちるが、非単色線源を用いて測定した図2.2と比べて高束縛エネルギー側のバックグラウンドの上昇が少ないスペクトルが得られる。この為、不純物ピークも明瞭に判別可能になる。図3.3で強いピークとして観察されたのは、母相からのSi、Nのピークの他に、表面吸着したC、表面酸化物相によるOであった。また、DN試料、TI試料ではFのピークも見られ、特にDN2試料では強かった。これは、製造工程の途中でHF処理により酸化層の除去が行われているためと考えられる。特にDN2では粉碎後にもその処理が行われたため、他に比べ高いF濃度になっていると思われる。一方、図3.3を見ると、DN1試料ではCaの存在が認められた。他の不純物については、各元素ごとの領域を繰り返し測定することで、ピークの強度を求めた。図3.4にDN1の $Al2p$ 、 $Ca2p$ 、 $F1s$ 、そして $Fe2p$ の各準位のXPSスペクトルを示す。ワイドスペクトルではCaとFしか認められなかったが、高分解モードで測定することで、AlとFeのピークが認められた。その他、Na、K、Mg、そしてClなどはピークとしては認められなかった。これらの元素は存在していたとしても、XPSでの検出限界以下であると考えられる。Clは Si_3N_4 中に強固に残留し、高温の熱処理でも抜けないという報告¹⁴⁾がある。しかし、 $Cl2p$ ピークの付近にはブロードなピークが見られるだけであり、これは $Si2s$ の損失ピークと考えられた。

図3.5に、各試料の $Fe2p$ 、 $Ca2p$ 、 $Al2p$ 、 $F1s$ 、および $Si2p$ の各ピーク強度から相対感度係数を用いて算出した原子数比から計算したSi原子に対する存在量を示す。なお、DN3とDN4はDN1の分級品であり、DN1との有意な差が認められなかったので図から割愛した。Feは全試料に存在していたが、これは合成後の粉碎処理により粉碎メディアが混入したためと考えられる。Fについては前述の通りで、DNとTI試料で認められたが、RN試料では見られなかった。一方、RN試料では他に比べてAlが多く見られた。従って、表面不純物について考えた場合、イミド熱分解試料が最も表面不純物が少ないことが分かった。

(2) オージェ係数

図3.6はDN2試料のMg $K\alpha$ 励起のワイドスペクトルである。先程のスペクトルと比べるとバックグラウンドの上昇が大きい、モノクロ化されていないため-360eV付近にSi(KLL)のXAESスペクトルを捉えることができる。本研究では、このピークを中心に解釈を進めた。図3.6に各試料のSi(KLL)XAESスペクトルのピーク分離の結果を示す。各スペクトルは、複数のピークから成

り立っており、4つのピークに分離された。これに対し、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 試料のスペクトルは5つのピークにピーク分離された。これは、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に微量ではあるが Si_3N_4 相が含まれていたためである。分離されたピークは Padmanabhan と Saha²⁾の報告をもとに図 3.6(a)と(j)に示すように帰属された。表面層は非酸化物粉末の合成時の酸化反応により生じること、この酸化物の化学組成は Riviere ら³⁾によるとわずかに窒素が固溶していることから、本論文ではこのような表面層を酸化物相 (oxide phase)ではなく酸化相 (oxidized phase)と呼ぶことにする。参照試料である SiO_2 と Si の XAES スペクトルは母相ピークとサテライトピークに分離された。参照試料のピークの半価幅は、 SiO_2 が 3.1eV、 Si が 2.1eV であった。分離された各ピークの半価幅は、 Si_3N_4 相が 1.9~2.3eV、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相が 2.2eV、表面酸化相が 1.9~3.2eV、そして SiN_x が 1.3 から 2.5eV であった。各ピークの半価幅の値は単相である参照試料の半価幅とほぼ同じであることから、このピーク分離結果は妥当と考えられる。

Si_3N_4 試料では、主ピークは当然のことながら、 Si_3N_4 中の Si-N に帰属された。得られた Si(KLL) オージェピークの運動エネルギーは 1612eV であり、これは文献値⁴⁾とよく一致していた。一方、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に対応する Si-(O,N) 結合の運動エネルギーは 1611eV で、 Si_3N_4 中の Si-N よりも約 1eV 小さな値であった。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の結晶構造は SiN_3O 四面体で構成されている¹⁵⁾ことから、このオージェピークに見られる化学シフトは窒素原子から酸素原子への部分置換、即ち $\text{Si-(N}_{3/4}\text{O}_{1/4})$ 、に対応していると考えられる。参照試料を見てみると、 SiO_2 中の Si-O 結合と Si 中の Si-Si 結合はそれぞれ 1608eV と 1615.5eV に表れる。これらのデータから、オージェピークの運動エネルギーは、 Si の化学結合種が $\text{Si-Si} \rightarrow \text{Si(N,O)} \rightarrow \text{Si-O}$ と変化するにつれて小さくなることが分かった。

図 3.7 に示すように、 Si_3N_4 試料には Si-N ピークの他に、3つの小さなピークが見られた。そのピークの中心は、およそ 1605.5eV、1609-1610eV、1614.5eV に観察された。1605.5eV 付近のピークは Si_3N_4 の主ピークである Si-N のサテライトピーク¹⁶⁾に帰属された。より厳密に言うところのピークは2章でも述べたように、 Si-N ピークの $\text{K}_{1\text{L}_{23}\text{L}_{23}}^{1\text{S}}$ 遷移のピークである。1609-1610eV 付近のピークはその位置が SiO_2 と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の間にあることから、試料中の酸化相の Si-(O,N) に対応したピークと考えられる。酸化相は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相と SiO_2 相の中間組成と考えられることから、 SiO_xN_y のように表すことができる。一方、1614.5eV 付近の小さなピークは、 Si_3N_4 と Si の間に位置していた。従って、この相は両者の中間的な組成と考えられ、化学式は SiN_x のように表される。これは、化学気相反応法(CVD)で作製した Si_3N_4 薄膜で既にその存在が報告されている⁴⁾。

各試料の $\text{Si}2p$ スペクトルは、図 3.7 に示したオージェスペクトルのピーク分離の結果をもとに、酸化相・ SiN_x 相について式 3.6 を用いて面積比を算出し、その結果で制限を付けてピーク分離をした。その結果を図 3.8 に示す。 $\text{Si}2p$ は Si(KLL) に比べて、各ピークの重なりが大きいのでピーク分離が難しいが、 Si(KLL) の結果で制限することにより、図のように酸化相、 Si_3N_4 、および SiN_x の3相にピーク分離できた。

各相のオージェ係数とそれを用いて得られた酸化相の化学組成を表 3.3 に示す。 $\text{Si}2p\text{XPS}$ ピークと Si(KLL)XAES ピークの標準偏差は 0.04~0.37eV であったのに対し、オージェ係数の標準偏差は 0.01~0.11eV となった。つまり、オージェ係数値の確度は、予想通り XPS の束縛エネルギーや XAES の運動エネルギーよりも高い。8種類の Si_3N_4 試料間で、 Si-N ピークのオージェ係数にわずかな違いが見られた。しかしながら、それは非常に小さく、有意ではない。 Si_3N_4 は試料により格子間に固溶している酸素量に差があると考えられるが、そのような固溶による化学シフトはあま

りにも小さく、オージェ係数の値には反映されない程度であった。 α - Si_3N_4 と β - Si_3N_4 のオージェ係数にもまた、化学シフトの差がわずかに見られたが、十分には解析できなかった。これらのわずかな差を有意に検出するためには、オージェ係数のより正確な測定が必要とされる。

(3) 酸化物相の化学組成

各試料についてオージェ係数より求めた $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ の値を図 3.9 に示す。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相の原子数比を、この化学式を見積もる方法を用いて同様に算出した。得られた $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ の値は 0.33 であった。この値は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の理想的な値 $1/3$ ととよく一致したことから、この方法を用いて試料の酸化相の化学組成を評価することが十分に妥当であることが分かった。DN2 を除く全ての試料で $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ の値は 0.8 以上であった。 Si_3N_4 構造を仮定した場合、 $\text{O}/(\text{O}+\text{N})=0.8$ という原子数比は SiO_3N 四面体におおよそ対応している。得られた原子数比を SiO_xN_y という表現方法で表 3.3 に先のオージェ計数値とともに示す。これらの組成は明らかに SiO_2 組成に近い値を示したが、窒素をわずかに含む組成であった。各酸化相の組成の中では DN1 と TI1 試料がより SiO_2 組成に近かった。また、比表面積と酸素分率の関係を調べたところ、図 3.10 のような結果が得られた。同じ試料の分級品である DN1, DN3, そして DN4 で比表面積と酸素分率の間に相関性が認められた。また、RN1 と RN2 も同じ直線関係を示した。一般的に非酸化物粉体の酸素含有量と比表面積には直線関係が得られており¹⁷⁾、本研究で得られた結果は妥当と判断した。これに対して、DN2 と TI1、および TI2 ではこの直線と比較するとかなり酸素分率が低い側にプロットされている。従って、この 3 試料については粉碎工程の後にも、HF による酸化相の除去処理が施されていると考えられる。これは、先程示した F の濃度とも大きく関係しており、F 残留量が最も多い DN2 で酸素分率が最も低くなっていることから支持される結果である。図 3.10 をもとに考えると、DN と RN 試料では未粉碎状態での酸素分率は約 0.8 と見積もられた。当然の如く、ここで得られた値は平均値であり、酸化相中の実際の組成分布の有無については分からなかった。しかし、測定した SiO_2 相と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相のピーク位置、半価幅、および形状などを考えると、 SiO_2 +酸窒化物相や SiO_2 +(SiO_2 と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の混合相)のような複数相の共存状態は考えにくかった。本研究で得られた結果は、CVD による Si_3N_4 薄膜に関する報告¹⁸⁾と良い一致を示した。

一般的に、XPS での表面組成分析は XPS のピーク面積とそれぞれの相対感度係数を用いて算出される。この既存の方法から求めたデータには化学結合とは無関係に表面の全成分からの情報を含んでいる。 Si_3N_4 の場合、既存の方法で得られる酸素濃度は、本研究のように XPS と XAES で電子の脱出深さの差を考慮した方法で得られる値よりも大きくなる¹⁹⁾。酸素分子の吸着、或いは相対感度係数が不正確であることが、この結果が一致しない原因と考えられる。相対感度係数は、2 章でも少し触れたように化合物の種類や存在状態で変化する値であり、完全に信頼性のある値を得ることは難しい。これに対して、本研究で用いている方法は、Si 原子と直接化学的に結合している成分だけを対象にできることから、既存の方法よりは正確な解析法と言える。

(4) 表面酸化相の厚さ

各試料について、母相に対する各相のオージェピーク面積比を表 3.4 に示す。この値を用いて試料の表面酸化相の厚さを計算し、その結果を図 3.11 に示す。 α - Si_3N_4 の RN1, RN2, TI1、および TI2 と β - Si_3N_4 の表面酸化相の厚さは、0.5~0.6nm でほとんど同じ値となった。一方、DN1,

DN3, および DN4 での厚さは 0.7~0.8nm で, 明らかに前者の試料よりも厚かった. これに対し, DN2 の表面酸化相の厚さは 0.2nm であり, 他のどの試料よりも薄いことが分かった. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 試料も DN2 と同程度の 0.1nm であった. これらの値は SiO_4 四面体 1 つぶんよりも小さな値であるが, 求められた相の厚さはあくまでも平均であり, 実際には窒化物相が直接表面に露出している部分と 0.1nm よりも厚い酸化相に覆われている部分とが混在していると考えられる. DN1, DN3, および DN4 の表面酸化相が他に比べて厚いのは乾式粉碎により酸化が進行したためと考えられる. 一方, DN2 の表面酸化相が他に比べて相当薄いのは, 前にも述べたように HF による化学処理で酸化相が取り除かれたためと考えられる. 従って, 合成時の酸化相の厚さは 0.4~0.5nm 程度であったと推察される.

Si_3N_4 と比べて, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の表面酸化相の厚さは薄かった. この違いは, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と Si_3N_4 の耐酸化性の差に関係していると思われる. なぜならば, 表面酸化相は合成時に生成したと考えられ, また, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の耐酸化性が高いとの報告例²⁰⁾があるからである.

本研究で得られた表面酸化相の厚さは, TEM で直接観察した例⁵⁾に比べると相当に薄い. この 2 つの結果の差は次のように説明できる. TEM 観察はかなり限られた視野の観察しかできないため, その視野が試料の平均状態を表しているかどうかの判断が困難である. どちらかといえば, 観察しやすい特殊な領域を観察する傾向が考えられる. もし, 表面酸化相に厚さの分布があるならば, TEM ではより厚い部分を観察してしまう傾向が強い. Si(KLL)XAES の場合, 光電子の脱出深さは 2 章で説明したように約 3nm である. Si_3N_4 粉体の表面が 3~5nm の酸化相に覆われた場合, Si_3N_4 のピークは相当弱くなるはずである. それに反して, 図 3.7 などから明らかなように全ての試料で Si-N ピークが最も強いピークとして観察されている. このことも, 表面酸化相の厚さがそれほど厚くないことをものがたっている.

図 3.12 には横軸に $\text{Si}2p\text{XPS}$ の束縛エネルギーを, 縦軸に Si(KLL)XAES の運動エネルギーを取った 2 次元化学状態プロット図²¹⁾を示す. この図では, $y=x$ の方向がオージェ係数軸に対応している. 各相のプロット領域を見てみると, Si_3N_4 と SiN_x は狭い範囲にプロットされた. 表面酸化相も比較的狭い範囲であったが, DN2 と TI1 が他の試料と少し異なる位置にプロットされた. DN2 は丁度 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と他の酸化物相の中間付近にプロットされた. 従って, 前述のように他の試料に比べて N に富む表面酸化相であることが改めて示された. 一方, TI1 は他に比べると SiO_2 よりの位置であった. これは, オージェ係数から見積もられる以上に, SiO_2 に近い化学状態であることを示していると考えられる.

3.3.2 粉碎処理による Si_3N_4 粉末の表面化学状態の変化

3.3.2.1 製法が異なる Si_3N_4 粉体の粉碎による化学状態変化

(1) 比表面積と結晶相

粉碎前後での DN2 の XRD 図形変化を図 3.13 に示す. 粉碎前後で Si_3N_4 相に大きな変化は見られなかったが, 粉碎に伴いピークがブロードニングし, 粉碎メディアであるアルミナ相の混入が認められる. また, 20° 付近にハローパターンが現れていることから, 非晶質の SiO_2 相が生成したことがわかる. DN1 試料の粉碎に伴う比表面積の変化を図 3.14 に示す. 未処理の状態で $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積は粉碎が進むとともに増加し, 168 時間の粉碎後には $32.0 \text{ m}^2/\text{g}$ にまで増加した. 一般に比表面

積の増加は新表面の形成によるものであり、粉碎の限界値を考慮した粉碎機構から、比表面積 S は次のように表される²²⁾。

$$S = S_{\infty} (1 - e^{-KE}) \quad (3.11)$$

ここで、 S_{∞} は粉碎による限界比表面積、 K は粉碎係数、そして、 E は粉碎のエネルギーである。この式をもとに考えると、 S はエネルギーに対して指数関数で表され、 S_{∞} に漸近するはずである。しかしながら、ここで得られた結果はこの式から大きくずれている。鈴木ら²³⁾は、 Si_3N_4 が乾式粉碎やフレオンのような非極性溶液中での粉碎では式3.11に従った変化を示すが、エタノールのような極性溶液中では限界値に達することなく微細化が進むことを報告している。この結果は、本研究で得られた結果と一致する。同じ168時間の粉碎処理によりDN2では比表面積は12.6から35.5 m^2/g に、TI2で12.5から27.5 m^2/g に増大した。DN1、DN2とTI2で粉碎により比表面積はそれぞれ4.2、2.8、2.2倍になった。この変化から考えると、直接窒化法粉末(DN1、DN2)に比べて、イミド熱分解法粉末(TI2)の方が粉碎されにくいことになる。

(2) XPS・XAESスペクトル

図3.15に粉碎時間によるXPSワイドスペクトルの変化を示す。未処理の状態では、Oに比べてNのピークの方が強いが、粉碎処理の進行に伴いOのピークが増加する。168時間後には、Nのピークは不純物Cと同程度までに弱くなった。通常の測定では、各元素のピーク強度と分析装置により決まっている相対感度係数をもとに表面組成を算出する。しかし、XRDの結果からも示唆されているように、 Al_2O_3 が多く混入しているためそれを排除できない限り正確な分析は困難である。しかしながら、図3.16に示すSi(KLL)XAESスペクトルと $\text{Si}2p$ XPSスペクトルとを用いることで、混入した不純物 Al_2O_3 の影響を受けなくて目的のSiに関する化学状態の解析が可能である。図3.16は $\text{Si}2p$ XPSとSi(KLL)XAESスペクトルのピーク分離の例を示す。また、図3.17は粉碎による各試料のXAESスペクトルの変化を示す。PadmanabhanとSahaの結果⁴⁾をもとに、図3.16の分離されたピークは次のように帰属される。1612~1613eVに見られるピークが主ピークである Si_3N_4 、1609~1610eVに見られるピークが表面酸化相(SiO_xN_y)、そして1615eV付近に見られるのが非化学量論組成の窒化物相(SiN_x)である。また、1604と1606eV付近の小さいピークも同様に、表面酸化相と Si_3N_4 のサテライトピークに帰属される。 SiO_xN_y 相のピーク面積はミル時間の増加に伴い増加したが、 SiN_x 相はほとんど変化しなかった。これは SiN_x 相が Si_3N_4 粉末の化学分析でしばしば報告されるフリーSiと関連しているためと考えられる。

(3) 表面酸化相の厚さ

表面酸化相の Si_3N_4 に対するピーク面積比を各試料のXAESスペクトルより求めた。この割合は直接存在比を表しているわけではないが、表面領域でのそれらの相対的な量比を反映している。この領域は2章で述べたように光電子の脱出深さから見積もることが可能であり、見積もられた脱出深さは約3nmであった。表面酸化相が Si_3N_4 粉末の表面を均一の厚さで覆っていると仮定すると、そのピーク面積比と光電子の脱出深さから表面酸化相の厚さが求められる。ここでは、次章で説明する粒子モデルと次式を用いて表面酸化相の厚さを計算した。

$$t \text{ (nm)} = 3.14 \times \ln (R / 0.63 + 1) \quad (3.12)$$

この結果を各相のオージェ係数の値とともに表3.5に示す。また、算出した酸化相の厚さの粉碎時

間に対する変化を図3.18に示す。未粉砕試料の表面酸化相の厚さを比較してみると、DN1が他の2試料よりも厚く、0.8nmであった。他の2試料は0.5~0.6nmでほぼ同じ厚さであった。これらの値はWatanabeら⁶⁾がXPSと化学分析により報告した値とほぼ一致したが、Rahamanら⁵⁾がTEMを用いて求めた値よりはわずかに小さかった。表面酸化相の厚さは粉砕に伴い増加し、その粉砕時間に対する厚さの変化はよく似ていた。元々の粉体は比較的凸状の表面を持つことから、粉砕初期での表面酸化相の増加速度は大きい。しかし、粉砕が進むにつれて徐々に遅くなり、長時間の粉砕後はほぼ一定の速度となった。DN2試料では、12時間の粉砕までは酸化相の厚さが増加しなかった。これは、この試料の化学的に処理された表面状態が関係しているものと考えられる。168時間の粉砕の後、表面酸化相の厚さはDN1で3.1nm、TI2で2.3nm、そしてDN2で2.1nmに増加した。粉砕試料の表面酸化相の厚さは未粉砕状態での表面化学状態に強く関係していると結論づけられる。ここで得られる結果は平均的な厚さであるが、実際に表面酸化相厚は分布を持っていると考えられる。次章のSiCのTEM写真でも示されているように厚いところと薄いところでは数倍厚さに差がある。これが、TEMによる直接観察による厚さとXPS等の分光学的手法による厚さが一致しないことの原因の1つと考えられる。また、前に触れたように168時間の粉砕の後、比表面積はDN1、DN2、およびTI2で、それぞれ4.2、2.8、2.2倍になった。これに対しXPSの結果から求めた表面酸化相の厚さの変化は、3.7、10.0、4.3倍であった。この結果、粉砕処理によるメカノケミカル効果で表面酸化相は増加し、これにより比表面積が増大したと考えられる。これが図3.14に示す比表面積が粉砕時間にもとない直線的に増加し、図3.18に示す表面酸化相の厚さが時間経過により増加していくことに対応している。このことは、XRDの結果からも裏付けられる。図3.13に示したように、粉砕により非晶質SiO₂相の増加が認められることから、これは多量の酸化物相が生成していることのもう1つの根拠となる。

(4) 2次元化学状態図

未処理と粉砕試料のSi2pXPSの束縛エネルギーをx軸に、Si(KLL)XAESの運動エネルギーをy軸に取った2次元化学状態図を図3.19に示す。Si₃N₄のプロット領域は狭く、未粉砕と粉砕試料とで有意な差は見られなかった。これは粉砕処理してもSi₃N₄中のSi-N結合の化学状態に大きな変化は生じていないことを示している。各試料のオージェ係数は1713.44~1713.61eVで変化は小さく、前述のSi₃N₄の1713.59eVとよく一致していた。このことから、表面付近のSi₃N₄の化学組成には粉砕にともなう変化は見られないことがわかった。図3.19のSi₃N₄の領域を拡大して図3.20に示す。各試料のプロット位置の変化に着目すると、DN2とTI2では未処理の状態から粉砕が進行するに従いプロットが右上の方向にシフトした。化学組成を示すオージェ係数は変化しないにも関わらず、このようなシフトが認められたことから、組成以外の状態変化、特に構造の変化に対応していると思われる。一方、DN1では他の2試料のような変化は認められなかった。

Si-Nの変化とは異なり、表面酸化相は粉砕処理により図3.19に示すようにプロット位置が変化し、特に未処理と粉砕後のデータは明瞭にプロット位置が異なっていた。SiO₂とSi₂N₂Oのオージェ係数の値は、それぞれ1711.3~1712.4eVと1713.2eVである。このSiO₂の値は前述のように石英、クリストバライト、およびSiO₂ゲルのデータから求められた。図2.5に示したようにSiO₂のプロットは他の相に比べて領域が広い。SiO₂相のオージェ係数のばらつきは主に構造の違いによると考えられるが、これまでのところ十分には解明されていない。まず、表3.5に示した酸化相のオージェ

係数からRiviereら³⁾やFukuyamaら²⁴⁾の方法で化学組成を算出した。この結果を表3.6に示す。未処理の試料と SiO_2 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ のオージェ係数を比較してみると、DN1の表面酸化相はほとんど純粋な SiO_2 と考えられる。TI2の表面酸化相は SiO_2 に非常に近いが、わずかにNを含んでいた。これに対して、DN2の表面酸化相は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に近い組成と考えられた。各試料は粉砕によりその表面酸化相の組成が SiO_2 に近づく方向に変化するが、その挙動にも差が見られた。例えば、粉砕によりDN2の表面酸化相の化学組成は、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ から SiO_2 まで変化した。これは、粉砕に伴う酸化の進行が著しいためと考えられる。これに対し、TI2とDN1では粉砕初期には表面酸化相中のN量が一時的にわずかに増加した。これは、元々が SiO_2 に近い組成の表面酸化相中に、粉砕により新表面が形成され、 Si_3N_4 が露出したためと考えられる。ただし、粉砕の進行とともに両試料の表面酸化相はほぼ完全に SiO_2 組成となった。

粉砕試料の表面酸化相の2次元プロットは、未処理の段階では大きく異なっていたが、長時間の粉砕後は試料によらずほぼ同じところに収束した。長時間粉砕後のオージェ係数の値は純粋な SiO_2 の値と良い一致を示したことから、長時間の粉砕で生じるこの酸化物相は純粋な SiO_2 と結論できる。図3.19の表面酸化相のデータ部分を拡大して図3.21に示す。表面酸化相が酸窒化物組成に近いDN2では、粉砕により酸化が進行して $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 位置から SiO_2 の位置にシフトした。これに対して表面が元々 SiO_2 に近いDN1とTI2では、 SiO_2 に近いプロット位置から $y=x$ の方向に直線的にシフトした。この時、TI2では $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 組成よりへ変化した後、 SiO_2 の位置にシフトした。これは先程述べた Si_3N_4 の表面への露出と関係していると考えられる。

図3.19と3.21から明らかなように、DN1の表面酸化相のオージェ係数は粉砕によらずほとんど変化しなかったが、粉砕の前後で $\text{Si}2p$ 、 $\text{Si}(KLL)$ のスペクトルは明らかにシフトした。これは、大変興味深い現象で、同様な傾向はTI2でも見られた。これに対して、DN2のデータシフトは主に $\text{Si}(KLL)$ スペクトルで見られ、それに比べると $\text{Si}2p$ スペクトルの変化はわずかであった。この現象は粉砕により引き起こされた表面酸化相の構造変化に関係した系統的なデータのシフトと考えられる。つまり、ここで見られた変化は表面酸化相中の Si-O-Si 結合の切断による Si-OH 結合の生成に関係していると結論できる。本研究の粉砕処理では、水を媒体に用いたことから、 Si-OH 結合の生成は容易であると考えられる。幾つかの試料について赤外吸収スペクトルを測定したところ、 Si-OH ピークの存在が確認された。ここで得られた別の重要な点は、2章でも触れたことではあるが、 $\text{Si}2p$ XPSスペクトル、または $\text{Si}(KLL)$ XAESスペクトルのピーク位置だけで化学状態を決定することが非常に危険であることを示している点である。従って、XPSの結果から化学状態を論じるためにはオージェ係数法を用いることが不可欠と言える。

3.3.2.2 各種溶媒中での粉砕による Si_3N_4 粉体の表面化学状態変化

(1) 比表面積と結晶相の変化

粉砕によるXRD図形の変化を図3.22に示す。溶媒の種類によらず、 Si_3N_4 ピークのブロードニングと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の混入が認められた。しかし、その程度は溶媒により大きく異なっていた。図3.22には水、*n*-プロパノール、アセトン中での粉砕試料を未処理の試料とともに示したが、この中では*n*-プロパノールが他の溶媒よりも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混入量が少なかった。120時間の粉砕による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混入量をXPS、蛍光X線(XRF)、及びXRDによる定量分析から求めた。その結果 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混入量は、溶媒の種類により15~50wt%まで変化した。最も混入量が多かったのは水を用いた場合の約

50wt%であり、最も少なかったのはシクロヘキサンの約15wt%であった。その他のアルコールとケトンでは余り大きな差はなくおよそ30~40wt%の混入量であった。アルコール系の中ではi-プロパノールで最も混入が少なかった。ここで用いた α - Al_2O_3 製の粉碎メディアは最近利用されはじめた低摩耗型の α - Al_2O_3 ではないため、予想以上に多量の α - Al_2O_3 が混入することがわかった。

粉碎による比表面積の変化を表3.8にまとめる。久保²⁵⁻²⁷⁾は、粉碎効果の指標として溶媒の双極子モーメント(μ)と分子容(V)の比(μ/V)が比表面積と良い一致を示すことを報告している。その一例として、フッ素アパタイトを粉碎する際の媒体の μ/V と比表面積の関係を図3.23に示す。各種溶媒に対してほぼ直線関係が得られるのがわかる。これは、吸着能の指標である双極子モーメントと粉碎により生じる亀裂部分への溶媒の進入しやすさを表す指標である分子容の比が大きいほど粉碎効果が大きいことを示している。同様のグラフを本研究の結果について求めたのが図3.24である。この図から、水、アセトン、ペンタン、およびシクロヘキサンに対しては図3.23と同様の直線関係が得られたが、アルコール類に対してはすべてこの直線よりも上側にプロットされた。粉碎助剤の効果に関しては多くの研究があるが、その添加効果は極微量(0.1~1%)で認められている。久保の報告²⁸⁾では、粉碎時間2時間、試料2gのとき媒体である水の量は2mlの時に最も粉碎効果が高くなった。一般に、高純度のアルコール試薬中にもごくわずかに水が不純物として含まれている。本研究で得られた結果はこの不純物の水が効果的に粉碎に寄与した結果なのかもしれない。

一方、粉碎媒体として液体を用いた場合の粉碎作用機構は、金属で見られるRehbinder効果²⁹⁾と類似した作用と考えられる。Iler³⁰⁾やBrunauer³¹⁾によれば、石英や非晶質 SiO_2 の表面エネルギーは液体の水が作用することで真空中の半分以下になると言われている。同様に、アルコールやアセトン中でもほぼ半分になる。この表面エネルギーの低下が、粉碎時に表面に生じる非晶質相の厚さと塑性変形深さの減少をもたらす、粉碎に必要な仕事量が小さくなる。その結果、粉碎効果が増大するとされている。本研究における Si_3N_4 粉体の粉碎を考える場合は、XRDの結果から非晶質相の増加とともに Al_2O_3 の増加も影響していると考えられる。今中ら³²⁾によれば、 SiO_2 や Si_3N_4 と異なり、 Al_2O_3 では溶媒の双極子モーメントと圧縮破壊荷重に相関性が見られない。この影響が図3.23に反映されていることも考えられるので、比表面積だけを用いて粉碎効果を検討するには必ずから限界があると考えられる。

(2) XPS・XAESスペクトル

測定したXPSワイドスペクトルを図3.25に示す。各溶媒下での粉碎により、Nが減少しOが増加した。また、表面炭素の濃度には溶媒による依存性が見られ、アルコール類ではアルキル基(R)が長くなるに従い表面炭素量が増加した。これは、アルコールの沸点の違いが影響していると考えられる。しかし、拡散反射法のFTIRで調べたところ、R-O-Si結合などは認められなかった。しかがって、アルキル基が残っているとしてもごく表面のみと考えられる。また、ケトン類、シクロヘキサンでは、アルコールより多くの炭素が見られた。一方、乾式粉碎した試料ではスペクトルに大きな変化は見られなかった。

各試料のSi(KLL)XAESスペクトルの変化を図3.26に、Si(KLL)とSi2pスペクトルのピーク分離の例を図3.27に示す。各試料のSi(KLL)XAESスペクトルを見ると、粉碎により表面酸化相が増加していることが分かる。また、ワイドスペクトルでは差がなかった乾式粉碎試料でもわずかながら表面酸化相が増加していることがわかる。Si(KLL)XAESスペクトルは、これまでと同様に1612eV

付近の主ピークである Si_3N_4 、1608-09eVの表面酸化相、1615eV付近の SiN_x の3相と、1603eVと1606eVに見られる表面酸化相と Si_3N_4 のサテライトピークに帰属された。この結果をもとに、面積比に制限を付けて $\text{Si}2p$ XPSスペクトルのピーク分離を行った。

(3) 表面酸化相の厚さ

XAESスペクトルのピーク分離結果より表面酸化相の Si_3N_4 に対するピーク面積比を算出し、このピーク面積比をもとにこれまでと同様に表面酸化相の厚さを見積もった。この結果を比表面積の値とともに表3.8にあわせて示す。XPSより見積もった表面酸化相の厚さと比表面積の間に相関関係は見られなかった。これには大量に混入している Al_2O_3 の影響も関係しているかも知れない。表面酸化相の厚さの変化には、明らかに溶媒との相関が見られた。その層厚の変化の度合いは

水>>MeOH, アセトン>EtOH>I-PrOH>n-PrOH, ペンタン>空気>シクロヘキサン

の順番になった。なお、空気は乾式粉碎の結果である。図3.28に各溶媒中で粉碎したときの表面酸化相の厚さと溶媒の誘電率の関係を示す。アセトンのデータがわずかにはずれていることを除くと、その他のデータについては良い相関性が見られた。この関係は大きな誘電率の溶媒を媒体に用いると表面酸化相の厚さが増加することを示している。溶媒の誘電定数と分極の大きさは関連していることから、粉碎による Si_3N_4 粉体の酸化反応はより高い分極性の溶媒を用いることで加速されることが考えられる。その一方で、溶媒の誘電定数は表3.7に示すように溶媒中の酸素含量と密接に関係している。従って、粉碎による酸化反応は用いた溶媒中の酸素含量が高いものほど、表面酸化相が厚くなると言える。

また、図3.29は先に述べた溶媒の双極子モーメントと分子容の比(μ/V)と表面酸化相の厚さの関係を表している。ここでは、 μ/V と酸化物相の厚さに比例関係が得られた。これは、図3.30に示すようにクラックに媒体分子が吸着し、これにより歪みの緩和と表面エネルギーの低下が生じて破砕が進行し易くなることを仮定したモデルと一致する。ここでは、分子の極性だけでなくクラックに侵入できる分子の大きさも粉碎効果に影響する。このモデルで考えた場合、極性が大きく分子サイズの小さい水が最も効果が大きいことになる。また、図3.29が図3.23と同様の結果になったことは、XPSでの表面酸化相の増加と粉碎による比表面積の増加が対応していることを示している。従って、本研究のように比表面積では粉碎効果の評価が十分にできない系についても、XPSの結果を粉碎効果のデータとして取り扱うことで評価が可能になったことが明らかになった。表面が $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ であるDN2では、図3.18に示したように粉碎初期に表面酸化相が増加しなかった。これは、N含有量の多い表面酸化相ではクラック進展の効果が低く、与えられた粉碎のエネルギーが表面酸化に使われてしまうことが原因と考えられる。これに対して、はじめから SiO_2 に近い表面酸化相を有するDN1とTI2では、粉碎開始直後から粉碎が進行する。従って、図3.29に示す効果は Si_3N_4 相に直接関与するのではなく、表面酸化相に対する影響ということになる。

(4) オージェ係数と化学組成

$\text{Si}2p$ 、 Si(KLL) スペクトルをピーク分離した結果から各相のオージェ係数を算出し、表3.9に示す。全ての試料で Si_3N_4 相のオージェ係数はほぼ一定の値を示し、1713.51~1713.63eVとなった。その一方で、表面酸化相のオージェ係数は試料間でわずかに異なり、1711.46~1711.97eVまで変化した。この値から前述の方法で表面酸化相の化学組成を算出し、表3.9にあわせて示す。この化

学組成は $\text{SiO}_{1.88}\text{N}_{0.08}$ と $\text{SiO}_{1.62}\text{N}_{0.25}$ の範囲であった。これに対して乾式粉碎した試料では $\text{SiO}_{1.97}\text{N}_{0.02}$ となり、未処理の試料 $\text{SiO}_{1.81}\text{N}_{0.13}$ よりも、より SiO_2 に近い組成に変化した。溶媒の種類により得られた表面酸化相の化学組成に差が認められたので、溶媒の比誘電率とオージェ係数の関係を調べてみた。その結果を図3.31に示す。比誘電率が20あたりを境に、それ以上の比誘電率の溶媒では酸化相の組成に大きな違いが見られないが、20以下の溶媒には明らかにNの分率が多い組成に変化していることが分かる。従って、粉碎した試料の表面酸化相の化学組成は ほぼ SiO_2 であるがわずかにNが固溶した組成となる。含有されるNの量は用いた溶媒の誘電率が減少するのに伴い急峻に増加する傾向が見られた。

(5) 2次元化学状態図

未処理と粉碎試料の $\text{Si}2p$ XPSの束縛エネルギーをx軸に、 $\text{Si}(\text{KLL})\text{XAES}$ の運動エネルギーをy軸に取った2次元化学状態プロット図を図3.32に示す。 Si_3N_4 相について、全てのデータは狭い領域にプロットされ、図に見られるように粉碎による大きなシフトは見られなかった。この Si_3N_4 のプロット領域を拡大して図3.33に示す。拡大してみると粉碎後のプロット位置は未処理に比べて全て右上の方向にシフトしていることが分かる。これは前に述べた水中での粉碎でも見られた傾向である。組成を反映するオージェ係数に変化がないことから、これは構造の変化に対応していると考えられる。前述のように、この変化は粉碎により生じたクラック表面に Si-N-H 、或いは Si-N-R のような Si-N-Si 結合が切断されたことによる影響と考えられる。また、極性が高い物質に比べ、ケトン類のような極性が低い溶媒を用いた場合にシフトが大きいということは、 ROH の沸点が高い物質で Si-N-R のような表面基が残りやすいことを示している。しかし、拡散反射法FTIRで調査したところ、そのような結合の生成を確認できなかった。従って、これについてもごく表面にわずかに生じているにすぎないと思われる。

一方、溶媒中で粉碎した試料の表面酸化相のデータは明らかに未処理試料とは大きく異なる位置にプロットされた。この変化に比べ、オージェ係数の値にはほとんど変化がないことから、このプロット位置の変化は粉碎による表面酸化相の化学組成変化によるものではないと考えられる。同じ傾向は、3.3.2.1でも見られている。6章で詳しく述べるが、 $\text{Si}2p$ スペクトルには SiO_4 四面体の重合度に応じた化学シフトが存在する³³⁾。この結果から判断すると、粉碎による表面酸化相のデータのシフトは4つの架橋酸素から、3つの架橋酸素と1つの非架橋酸素をもつ SiO_4 四面体の縮重合構造の変化に対応していると考えられる。この非架橋酸素の生成は粉碎処理試料の表面酸化相中に Si-OH が生成したことと関連づけて説明できる。これに対し、乾式粉碎ではそのような大きな変化は見られなかった。

3.4 まとめ

本章では、製法が異なる市販の Si_3N_4 粉末の表面化学状態と、種々の溶媒中で湿式粉碎した際の化学状態の変化をXPS・XAESを用いて調査したところ、以下のことが明らかになった。

- (1) Si_3N_4 と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉末の表面には、母相以外に SiO_xN_y で表される表面酸化相と SiN_x で表される非化学量論組成の窒化物相が認められた。

- (2) オージェ係数から見積もった表面酸化相の化学組成は、 SiO_2 に近いが、わずかにNが含まれる組成であることがわかった。
- (3) 試料中の表面酸化相の厚さは0.1~0.8nmであり、原料粉末の製法との対応が見られた。また、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ における表面酸化相の厚さは、 Si_3N_4 よりも薄かった。
- (4) 粉碎により表面酸化相の層厚は増加し、7日間粉碎後には未処理に比べて約3倍の厚さになった。
- (5) 粉碎により表面酸化相の組成は SiO_2 に漸近し、また、Si-O-Si結合の切断によるSi-OH結合の生成が認められた。
- (6) 粉碎に用いた溶媒の双極子モーメントと分子容の比と表面酸化相の層厚の間には相関関係が認められ、大きな誘電率をもつ溶媒で粉碎するほど表面酸化相の厚さが増加した。
- (7) オージェ係数法は、これを用いることでより正確な化学組成と表面酸化相の層厚が求められるなど、既存の相対感度係数法と比べて多くの利点があると考えられた。

参考文献

- 1) 例えば, A.Tsuge et al., J. Am. Ceram. Soc., **58**, 323 (1975)
- 2) M.Mitomo, J. Mat. Sci., **11**, 1103 (1976)
- 3) J.C.Riviere, J.A.A.Crossley, and B.A.Sexton, J. Appl. Phys., **64** [9], 4585-600 (1988)
- 4) R.Pamanabhan and N.C.Saha, J. Vac. Sci. Technol., **A6** [4], 2226-31 (1988)
- 5) M.N.Rahaman, Y.Boiteux and L.C.De Jonghe, Am. Ceram. Soc. Bull., **65** [8], 1171-76 (1986)
- 6) K.Watanabe, S.Takatsu, M.Sato, and Y.Tajima, Abstract of Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, Paper No.3D03, p612-13, the Ceramic Society of Japan, (1993)
- 7) M.Peuckert and P.Greil, J. Mater. Sci., **22** [10], 3717-20 (1987)
- 8) M.Asayama, A.Tsuge, S.Kanzaki, K.Watari, K.Isozaki, and H.Hirotsuru, Abstract of Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, Paper No.3D02, the Ceramic Society of Japan (1983)
- 9) C.D.Wagner, Farad. Discuss. Chem. Soc., **60**, 291 (1975)
- 10) T.A.Calson and G.E.McGuire, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomenon., **1** [2], 161-68 (1972)
- 11) S.I.Raider and R.Flitsch, IBM J. Res. Dev., **22** [3], 294-303 (1978)
- 12) S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, Surf. Interface Anal., **11** [11], 577-89 (1988)
- 13) S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, Surf. Interface Anal., **17**, 927-39 (1991)
- 14) 延谷宏治, 金丸文一, 表面科学, **5**, 35 (1984)
- 15) C.Brosset and I.Idrestedt, Nature (London), **20** [4925], 1211 (1964)
- 16) I.Bertoti, G.Varsany, G.M.Mink, T.Szekely, J.Vaivads, T.Millers, and J.Grabis, Surf. Interface Anal., **12** [11], 527-30 (1988)
- 17) 頼高潮, 永井裕二, ニューセラミックス, **8** [5], 7-11 (1995)
- 18) L.U.T.Ogbuji and D.T.Jayne, J. Electrochem. Soc., **140** [3] 759-66 (1993)
- 19) K.Okada, K.Fukuyama, and Y.Kameshima, Surface Modification Technologies VII, 845-53 (1994)
- 20) S.I.Raider, R.Flitsch, J.A.Aboaf, and W.Pliskin, J. Electrochem. Soc., **124** [4], 560-65 (1976)
- 21) C.D.Wagner, J. Electron Spectrosc., **41**, 1 (1977)
- 22) 田中達夫, 化学工学, **18**, 160 (1954)
- 23) 鈴木和夫, 桑原好孝, 水野正雄, 粉体工学会誌, **20**, 82 (1983)
- 24) 福山紅陽, 修士論文, 東京工業大学, (1993)
- 25) T.Kubo, Kolloid Z., **88**, 62 (1939)
- 26) T.Kubo, *ibid.*, **93**, 338 (1940)
- 27) 久保輝一郎, 工科誌, **71**, 1301 (1968)
- 28) 久保輝一郎, "無機物のメカノケミストリー", 総合技術出版, p145 (1987)

- 29) V.I.Likhtman, P.A.Rehbinder, G.V.Kappenko, "Effect of Surface Active Medium on the deformation of Metals" Her Majesty's Stationary Office (1958)
- 30) R.R.Iler, "Colloid Chemistry of Silica and Silicates" (1955)
- 31) S.Brunauer, "Adsorption of Gases and Vapours", vol 1
- 32) O.Imanaka, S.Fujino, and K.Shinohara, Bull. Jpn, Soc. Precision Engg., **2**, 22 (1966)
- 33) K.Okada, Y.Kameshima, and A.Yasumori, J. Am. Ceram. Soc., **81** [7] 1970-72 (1998)

Table 3.1 Synthesis processes of used Si₃N₄ powders

Sample	Grade	Supplying companies	Synthesis method
DN1	SN-9S	Denki Kagaku	Direct nitridation of Si (-10 μm)
DN2	SN-9FW		Direct nitridation of Si and HF treatment
DN3	SN-9		Direct nitridation of Si (-325 mesh)
DN4	SN-9L		Direct nitridation of Si (-65 mesh)
RN1	A-100	Toshiba Ceramics	Carbothermal reduction of SiO ₂ with C and N ₂
RN2	A-1000		Carbothermal reduction of SiO ₂ with C ₃ H ₈ and NH ₃
TI1	TS-10	Tosoh	Imide decomposition
TI2	SN-E10	Ube Industries	Imide decomposition

Table 3.2 Contents of major impurities and specific surface area of Si₃N₄ powders

Samples	Impurities / ppm					SSA* /m ² g ⁻¹
	O	C	Al	Fe	Ca	
DN1	-	-	1700	1600	1900	7.6
DN2	9600	1500	900	300	1300	12.6
DN3	-	-	1100	1900	2100	4.3
DN4	-	-	1000	3000	1900	3.0
RN1	22600	7700	1300	30	70	1.2
RN2	24700	2200	5210	90	90	6.2
TI1	10000	800	<50	<100	<50	10.6
TI2	13000	1100	<50	<100	<50	10.8

*: specific surface area

Table 3.3 Auger parameter of each phase, and estimated chemical composition of oxidized phase for Si_3N_4 powders

Samples	Auger parameter /eV			SiO_xN_y
	SiO_xN_y	Si_3N_4	SiN_x	
DN1	1711.73	1713.54	1714.66	$\text{SiO}_{1.81}\text{N}_{0.13}$
DN2	1712.54	1713.57	1714.90	$\text{SiO}_{1.13}\text{N}_{0.58}$
DN3	1711.88	1713.57	1714.73	$\text{SiO}_{1.69}\text{N}_{0.21}$
DN4	1711.98	1713.61	1714.74	$\text{SiO}_{1.61}\text{N}_{0.26}$
RN1	1712.14	1713.49	1714.76	$\text{SiO}_{1.49}\text{N}_{0.34}$
RN2	1711.92	1713.58	1714.84	$\text{SiO}_{1.66}\text{N}_{0.22}$
TI1	1711.83	1713.54	1714.78	$\text{SiO}_{1.73}\text{N}_{0.18}$
TI2	1712.09	1713.71	1715.05	$\text{SiO}_{1.53}\text{N}_{0.32}$

Table 3.4 Peak area ratio against the parent phase of each phases and estimated thickness of surface oxidized phase for Si_3N_4 powders

Samples	XAES intensity ratio			Thickness /nm
	SiO_xN_y	Si_3N_4	SiN_x	
DN1	0.28(2)	1.00	0.03(1)	0.83(5)
DN2	0.06(3)	1.00	0.04(1)	0.21(10)
DN3	0.27(1)	1.00	0.04(0)	0.80(2)
DN4	0.23(1)	1.00	0.04(0)	0.70(3)
RN1	0.17(3)	1.00	0.04(1)	0.54(8)
RN2	0.17(3)	1.00	0.03(1)	0.54(8)
TI1	0.17(3)	1.00	0.03(1)	0.54(8)
TI2	0.17(2)	1.00	0.04(1)	0.54(6)

Table 3.5 Ratio of surface oxidized phase (SiOxNy) / Si₃N₄ in Si(KLL) XAES peak, estimated thickness of the oxidized phase, Auger parameters, and specific surface area of Si₃N₄ powder ground in water

(a) DN1(SN9S)

Sample	SiOxNy	Thickness / nm	Auger parameter /eV			SSA* /m ² g ⁻¹
	Si ₃ N ₄		SiOxNy	Si ₃ N ₄	SiNx	
As received	0.29	1.2	1711.67	1713.51	1715.66	7.6
12h	0.44	1.7	1711.79	1713.61	1715.18	8.9
24h	0.45	1.7	1711.69	1713.53	1715.97	10.8
72h	0.61	2.2	1711.62	1713.56	1714.87	20.3
120h	0.87	2.8	1711.64	1713.56	1714.60	22.0
144h	0.98	3.0	1711.63	1713.54	1714.46	–
168h	1.01	3.1	1711.54	1713.54	1714.40	32.0

*: specific surface area

(b) DN2(SN9FW)

Sample	SiOxNy	Thickness / nm	Auger parameter /eV			SSA /m ² g ⁻¹
	Si ₃ N ₄		SiOxNy	Si ₃ N ₄	SiNx	
As received	0.13	0.6	1713.05	1713.49	1715.05	12.6
12h	0.13	0.6	1712.66	1713.52	1714.99	–
24h	0.18	0.8	1712.08	1713.53	1714.64	–
72h	0.35	1.4	1711.71	1713.48	1714.69	–
168h	0.59	2.1	1711.55	1713.44	1714.08	35.5

(c) TI2(SNE10)

Sample	SiOxNy	Thickness / nm	Auger parameter /eV			SSA /m ² g ⁻¹
	Si ₃ N ₄		SiOxNy	Si ₃ N ₄	SiNx	
As received	0.15	0.7	1711.85	1713.44	1715.06	12.5
12h	0.23	1.0	1712.06	1713.54	1714.97	–
24h	0.29	1.2	1711.91	1713.53	1714.64	–
72h	0.42	1.7	1711.74	1713.50	1714.80	–
168h	0.68	2.3	1711.51	1713.45	1714.48	27.5

Table 3.6 Calculated chemical formula of the surface oxidized phase in as-received and ground Si₃N₄ powders

Sample	DN1	DN2	TI2
As received	SiO _{1.85} N _{0.10}	SiO _{0.63} N _{0.92}	SiO _{1.72} N _{0.19}
12h	SiO _{1.76} N _{0.16}	SiO _{1.02} N _{0.65}	SiO _{1.55} N _{0.30}
24h	SiO _{1.84} N _{0.11}	SiO _{1.53} N _{0.31}	SiO _{1.67} N _{0.22}
72h	SiO _{1.89} N _{0.07}	SiO _{1.82} N _{0.12}	SiO _{1.80} N _{0.13}
120h	SiO _{1.88} N _{0.08}	—	—
144h	SiO _{1.88} N _{0.18}	—	—
168h	SiO _{1.95} N _{0.03}	SiO _{1.94} N _{0.04}	SiO _{1.97} N _{0.02}

Table 3.7 Chemical formula, oxygen content, dielectric constant, dipole moment(μ), molecular volume(V) and ratio of μ/V of various solvents used for grinding experiments

Solvent	Chemical formula	Oxygen content	Dielectric constant	Dipole moment (μ)	Molecular volume(V)	μ/V
Water	H ₂ O	88.9	80.1	1.83	18	0.102
Methanol	CH ₃ OH	49.9	32.7	1.70	32	0.053
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	34.7	24.6	1.69	46	0.037
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH	26.6	20.3	1.68	60	0.028
i-Propanol	C ₃ H ₇ OH	26.6	19.9	1.66	60	0.028
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	27.5	20.7	2.88	58	0.050
Pentane	(C ₂ H ₅) ₂ CO	18.6	17.0	2.70	86	0.031
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	0	2.2	0.55	84	0.007

Table 3.8 Ratio of SiO_xN_y / Si₃N₄ in Si(KLL) XAES, estimated thickness of oxidized phase, and specific surface area of Si₃N₄ powder ground for 5 days in various solvents

Solvent	SiO _x N _y	Thickness	SSA*
	Si ₃ N ₄	/ nm	/m ² g ⁻¹
As received	0.28	1.2	7.6
Water	0.87	2.7	22.0
Methanol	0.55	2.0	19.6
Ethanol	0.47	1.8	20.8
n-Propanol	0.44	1.7	16.4
i-Propanol	0.46	1.7	21.0
Acetone	0.55	2.0	15.5
Pentane	0.44	1.7	13.4
Cyclohexane	0.31	1.3	9.7
Air	0.41	1.6	7.4

*: specific surface area

Table 3.9 Auger parameter of each phase, and estimated chemical composition of the oxidized phase in the Si₃N₄ powder (DN1) ground for 5 days in various solvents

Solvent	Auger parameter /eV			SiO _x N _y
	SiO _x N _y	Si ₃ N ₄	SiN _x	
As received	1711.73	1713.54	1714.66	SiO _{1.81} N _{0.13}
Water	1711.64	1713.56	1714.60	SiO _{1.88} N _{0.08}
Methanol	1711.66	1713.52	1714.85	SiO _{1.86} N _{0.09}
Ethanol	1711.68	1713.51	1714.82	SiO _{1.85} N _{0.10}
n-Propanol	1711.81	1713.54	1715.25	SiO _{1.75} N _{0.17}
i-Propanol	1711.77	1713.55	1714.71	SiO _{1.78} N _{0.15}
Acetone	1711.89	1713.63	1714.83	SiO _{1.69} N _{0.21}
Pentane	1711.97	1713.54	1714.83	SiO _{1.62} N _{0.25}
Cyclohexane	1711.88	1713.52	1714.86	SiO _{1.69} N _{0.20}
Air	1711.51	1713.43	1715.26	SiO _{1.97} N _{0.02}

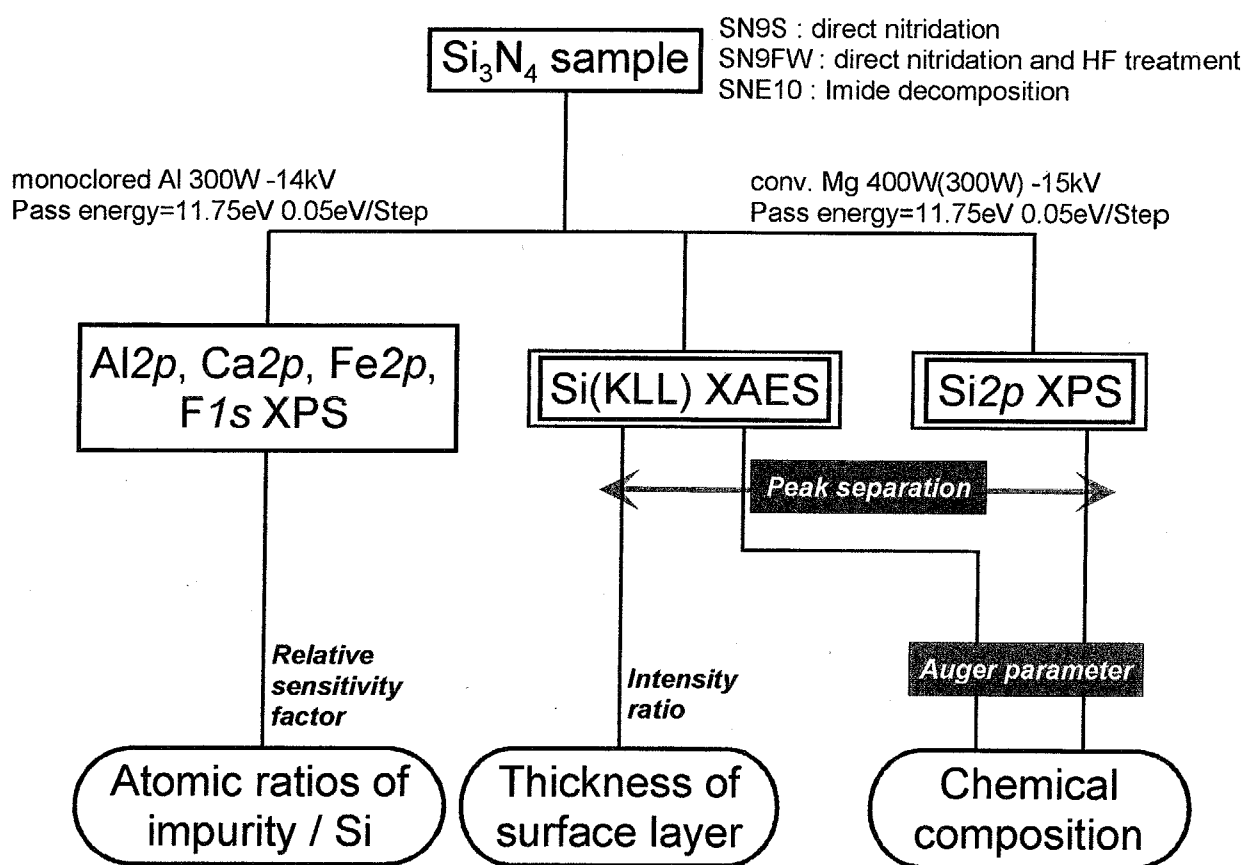


Fig. 3.1 Schematic diagram of XPS experiments.

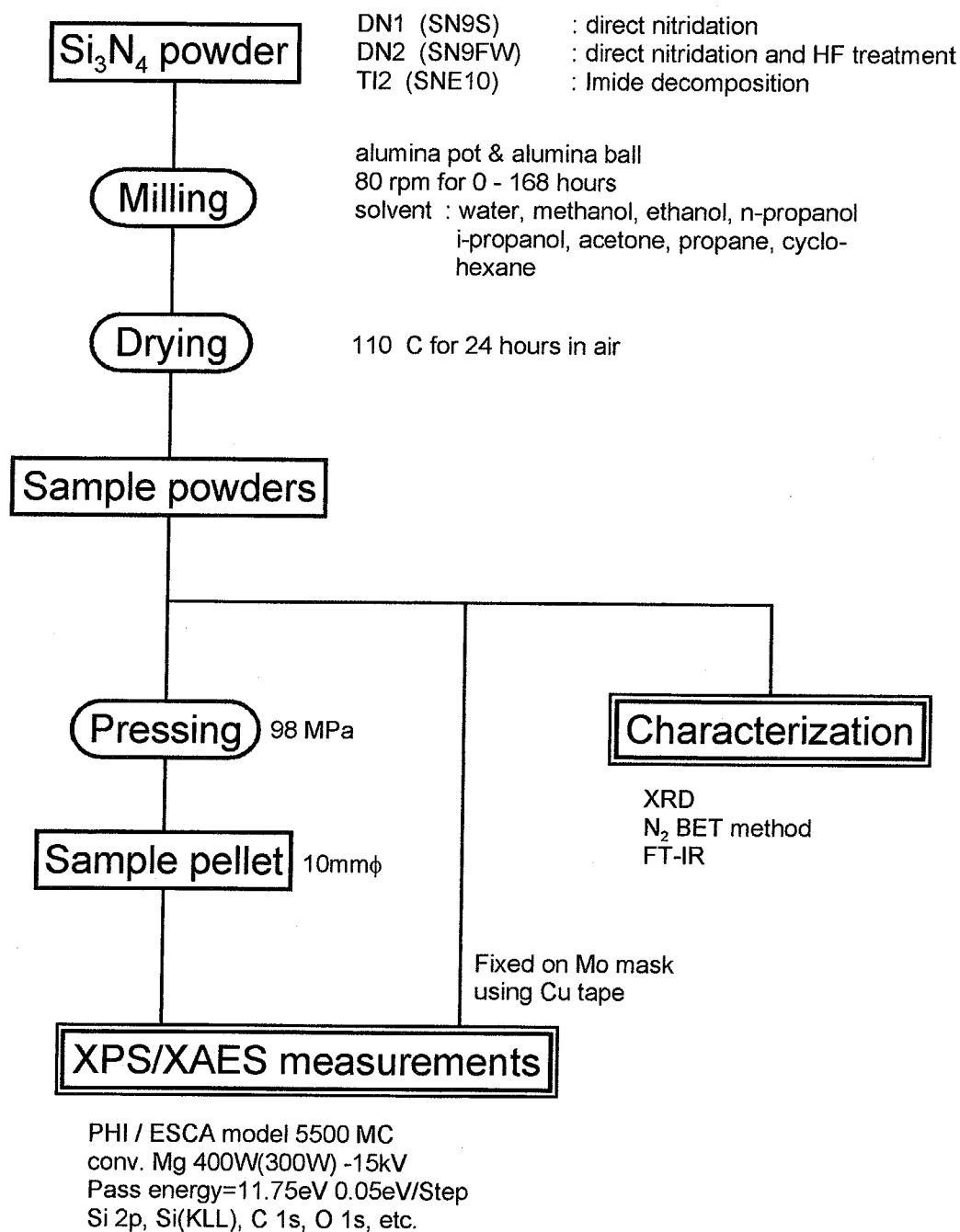


Fig. 3.2 A flow chart for sample preparation and measurements of XPS/XAES spectra of various Si₃N₄ powders.

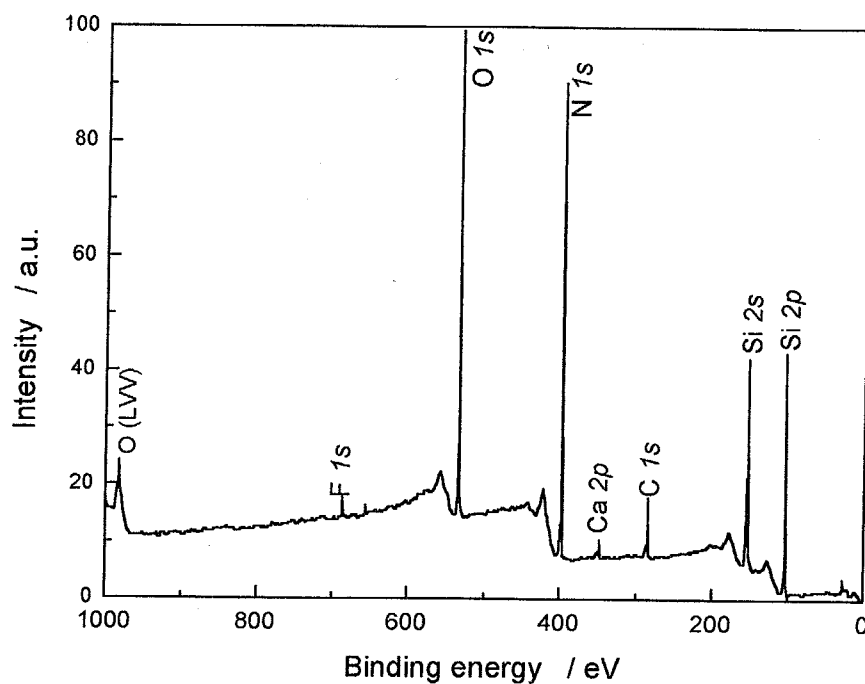


Fig. 3.3 XPS wide spectrum of DN1 sample.

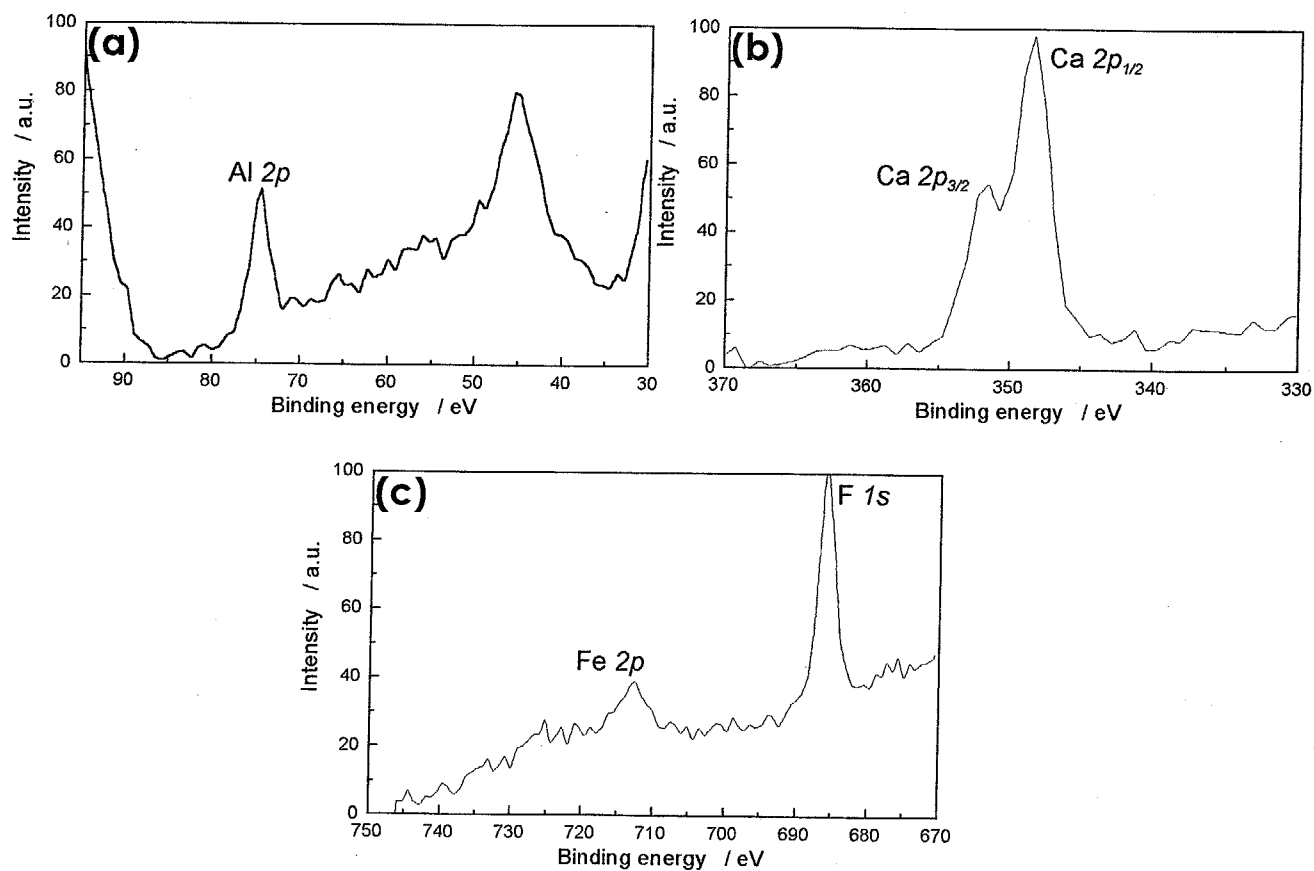


Fig. 3.4 Al2p, Ca2p, F1s, and Fe 2p spectra of DN1 sample.

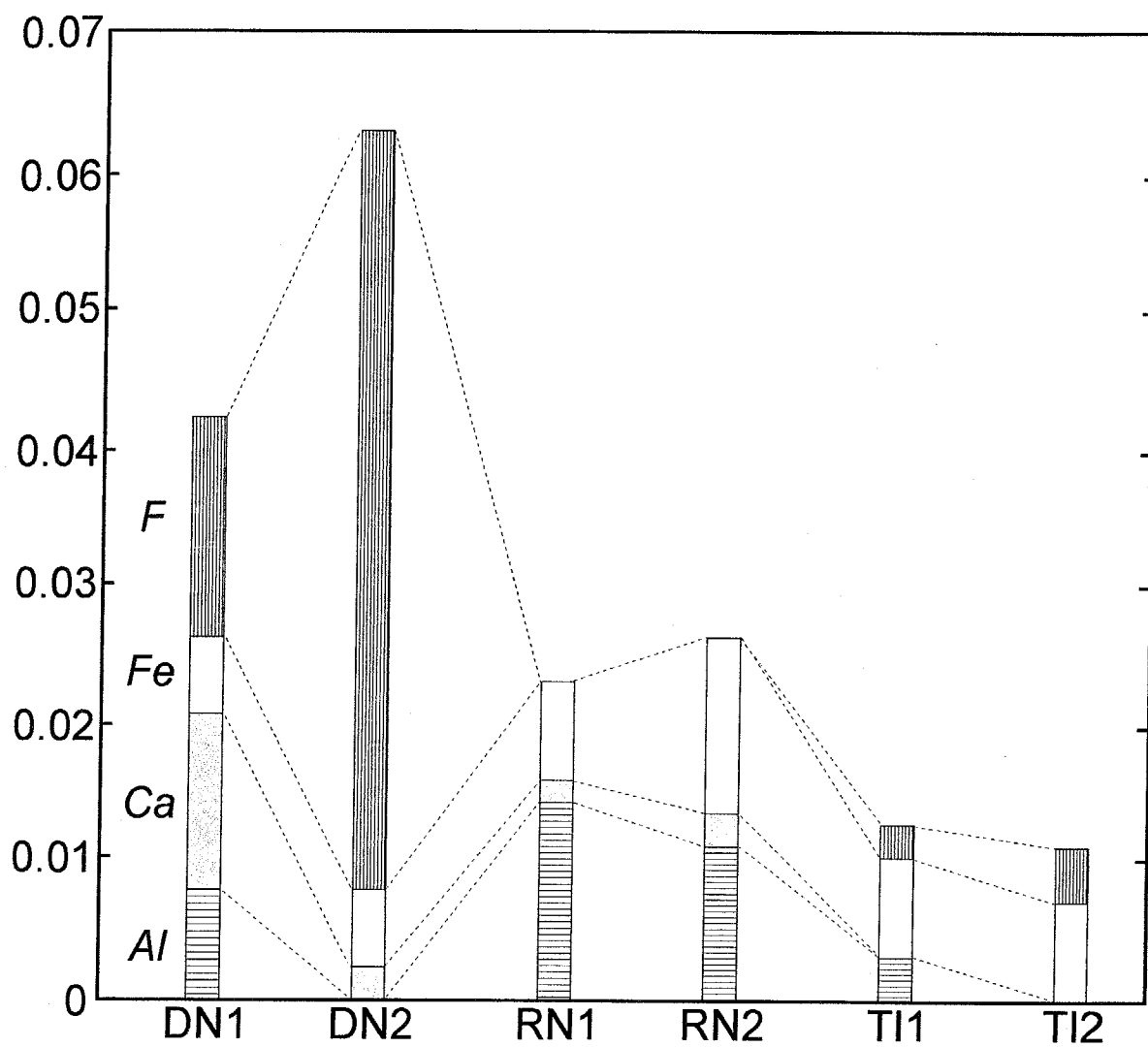


Fig. 3.5 Impurity in various silicon nitride samples measured by XPS.

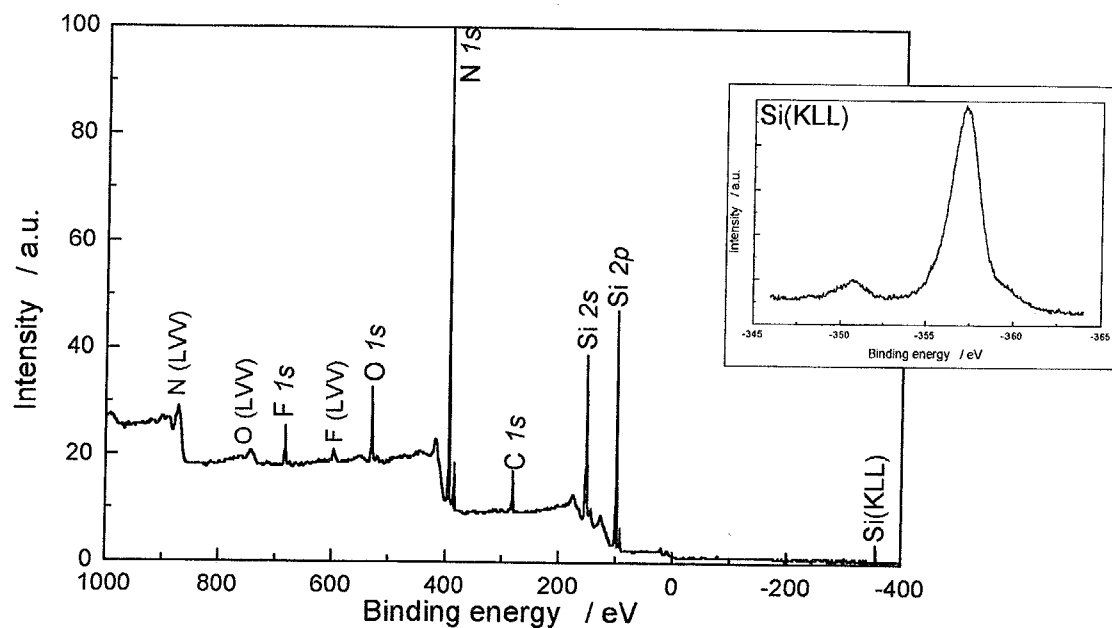


Fig. 3.6 XPS wide spectrum of DN2 sample.

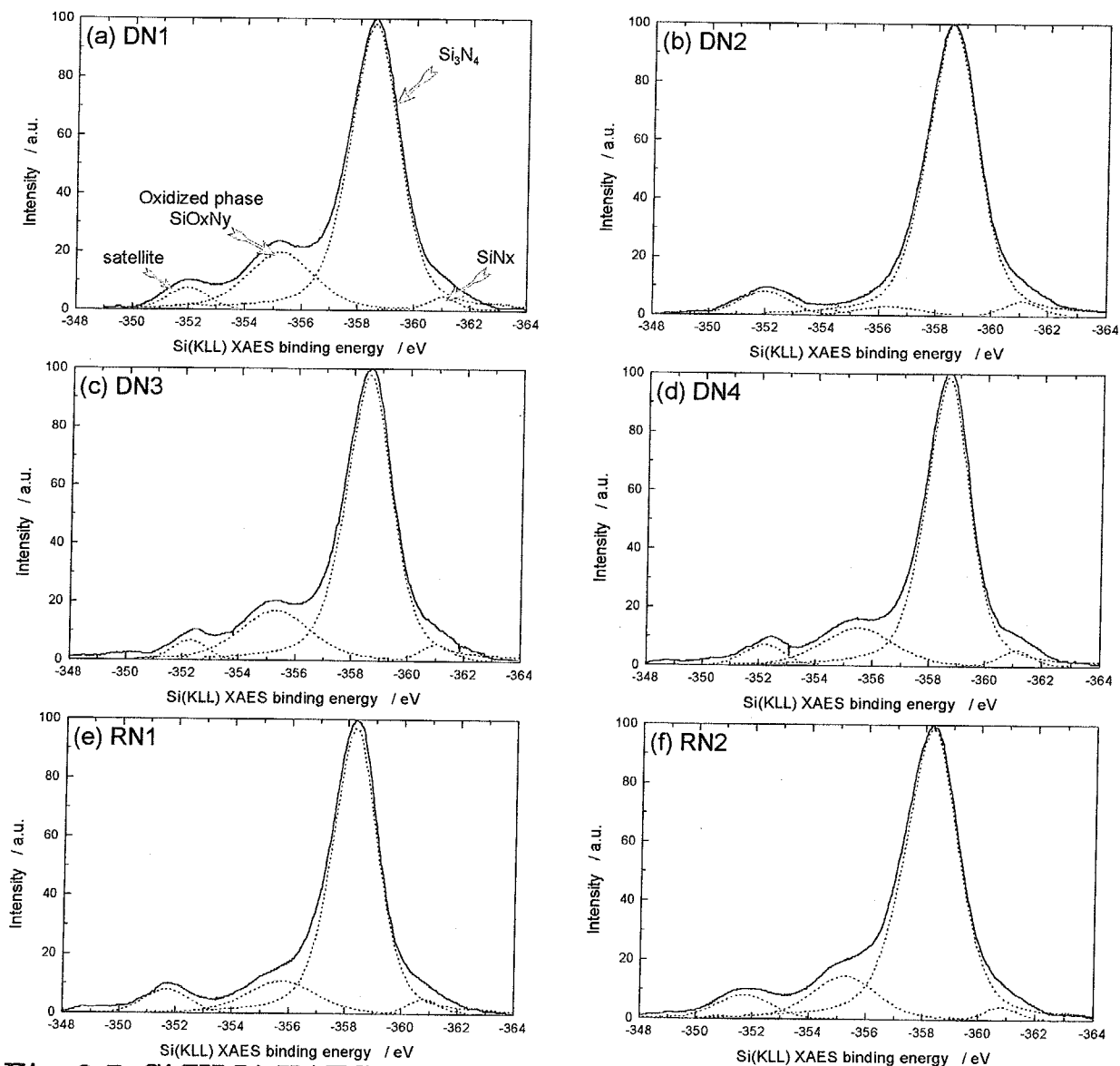


Fig. 3.7 Si(KLL) XAES spectra of silicon nitride samples. (following next page)

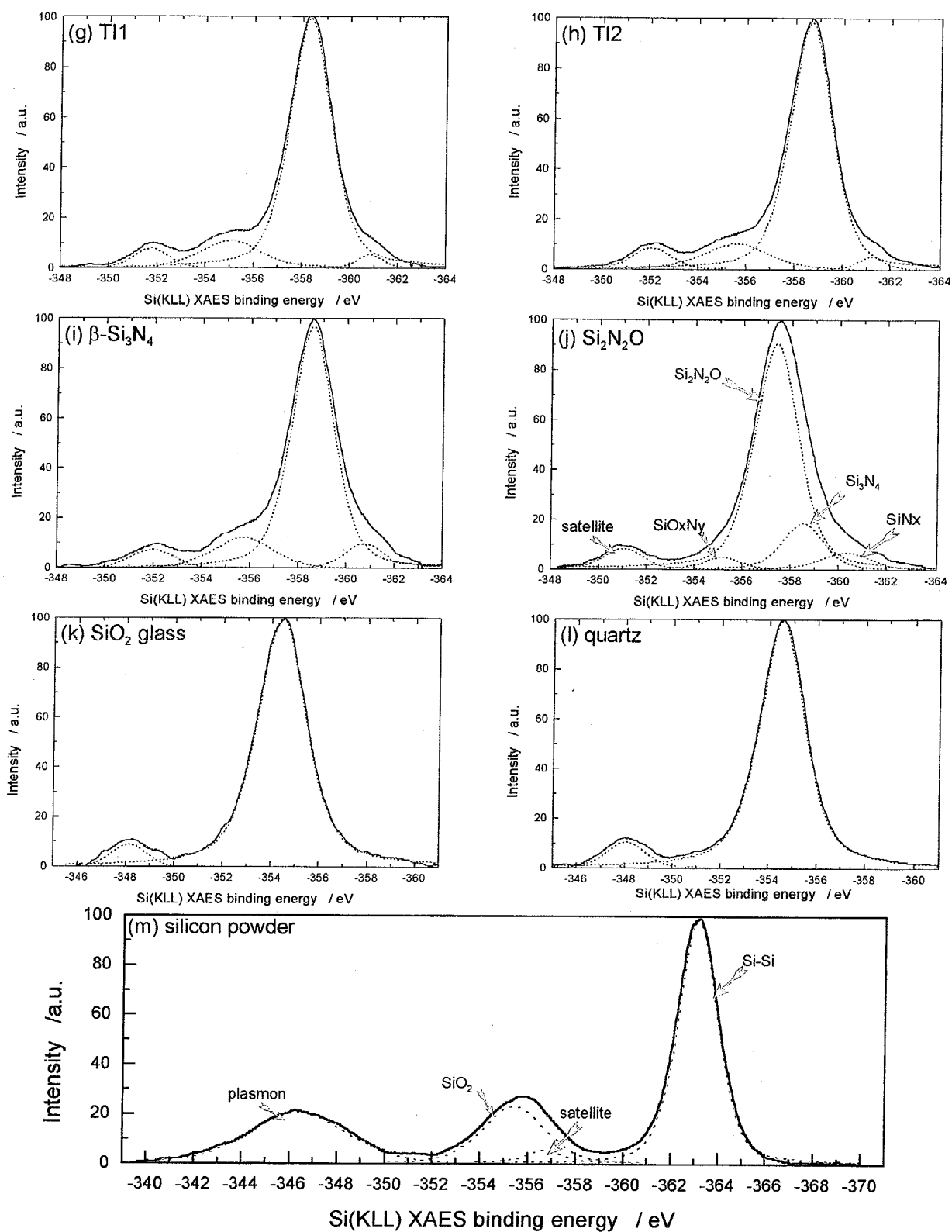


Fig. 3.7 Si(KLL) XAES spectra of silicon nitride samples and reference samples. (forwarding before page)

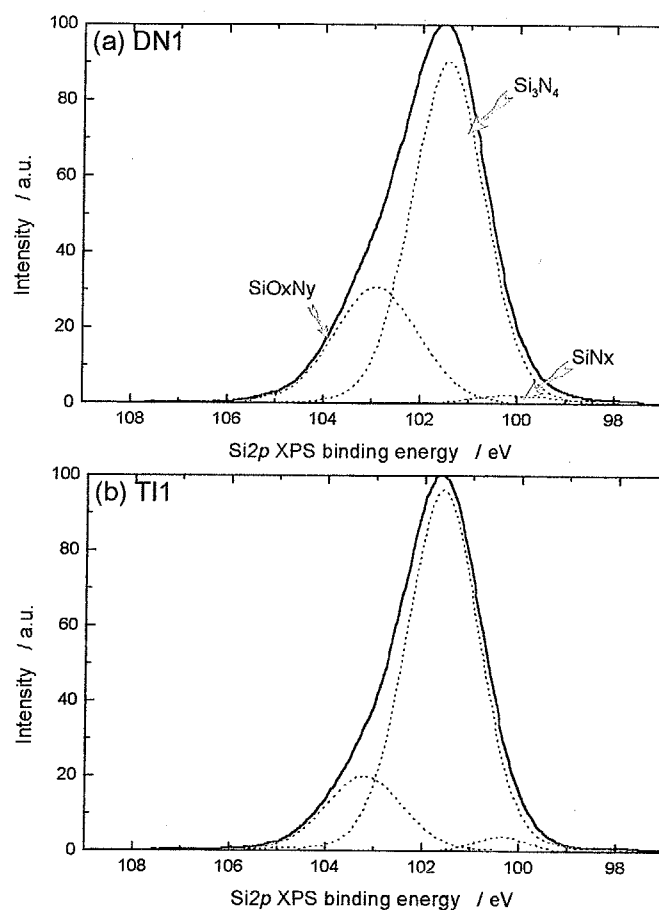


Fig. 3.8 $\text{Si}2p$ XPS spectra and deconvoluted peaks in DN1 and TI1 samples.

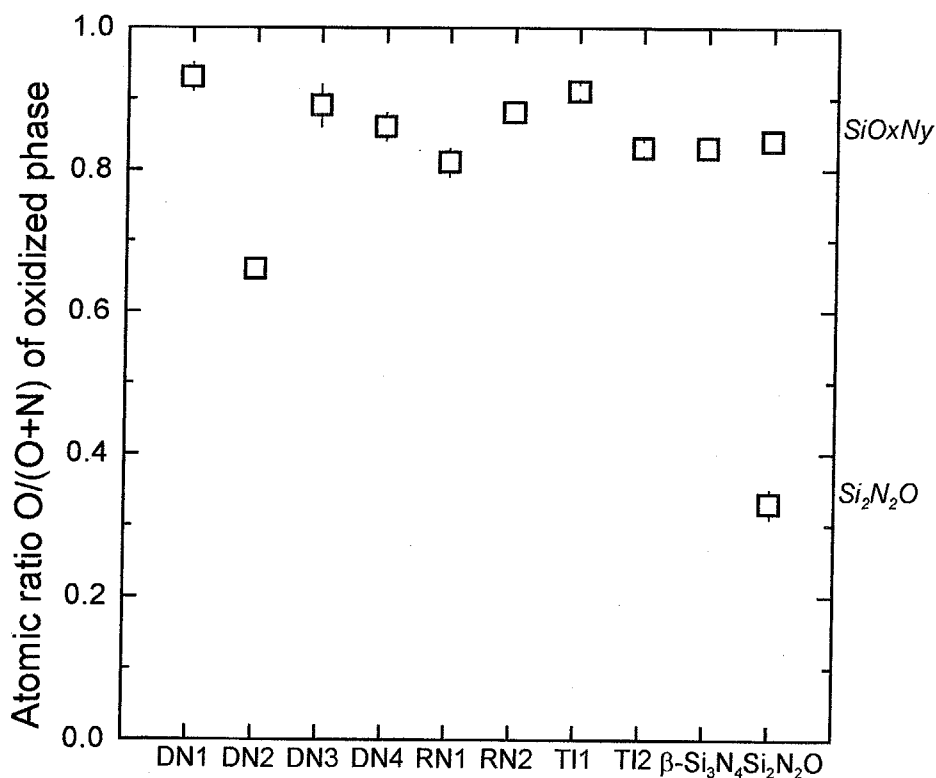


Fig. 3.9 Atomic ratio of the O/(O+N) of oxidized phase and oxynitride phase calculated from the Auger parameter of the samples.

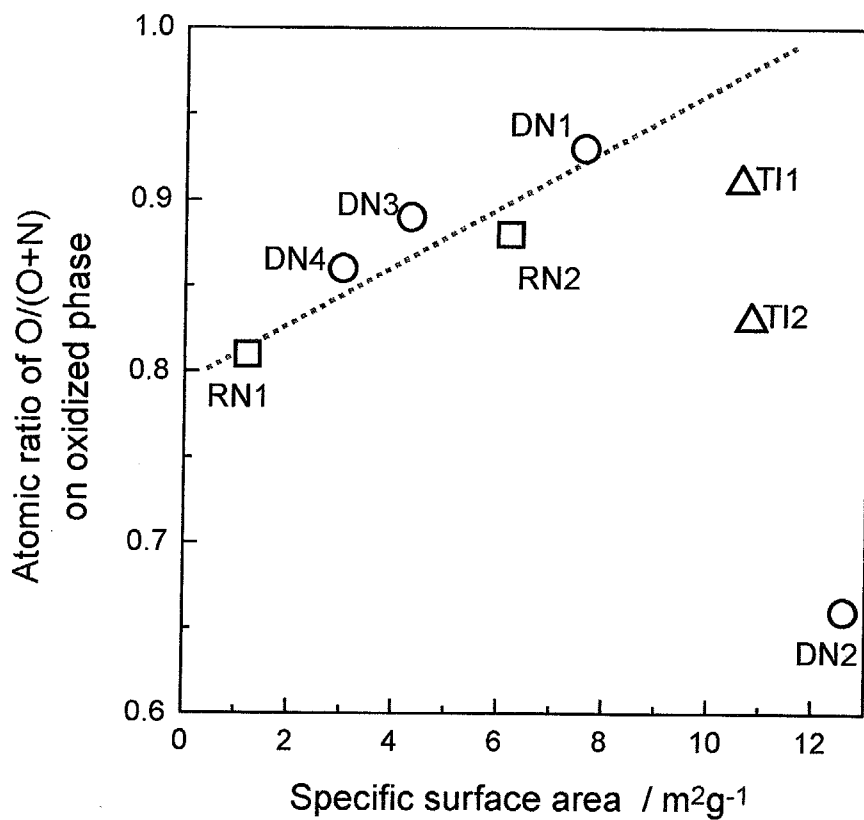


Fig. 3.10 Relation between specific surface area of samples and atomic ratio of O/(O+N) on oxidized phase.

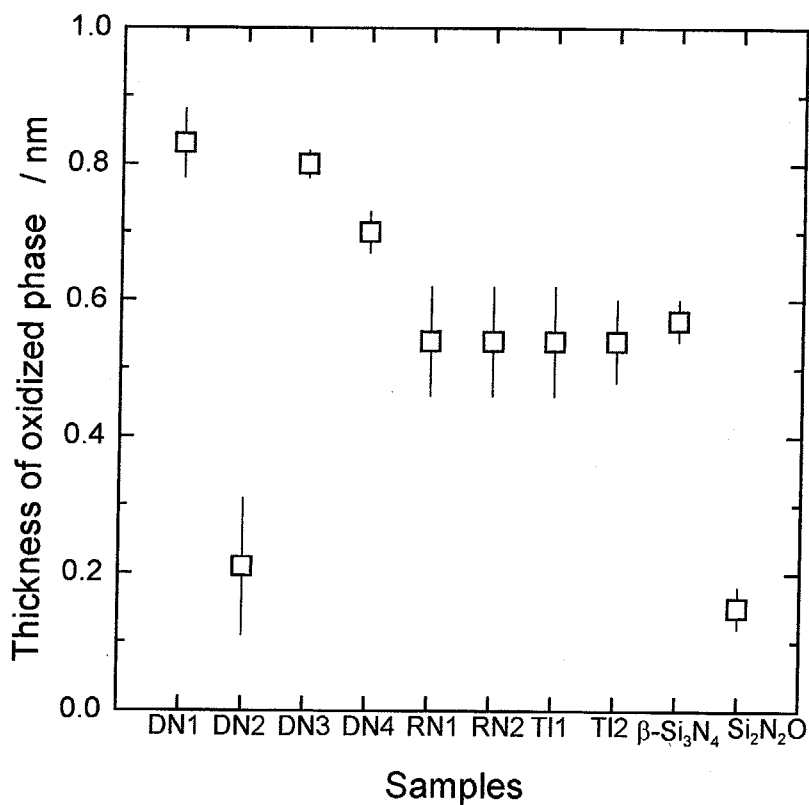


Fig. 3.11 Thickness of the oxidized phase calculated from the peak area ratio of oxidized phase and parent phase of the samples.

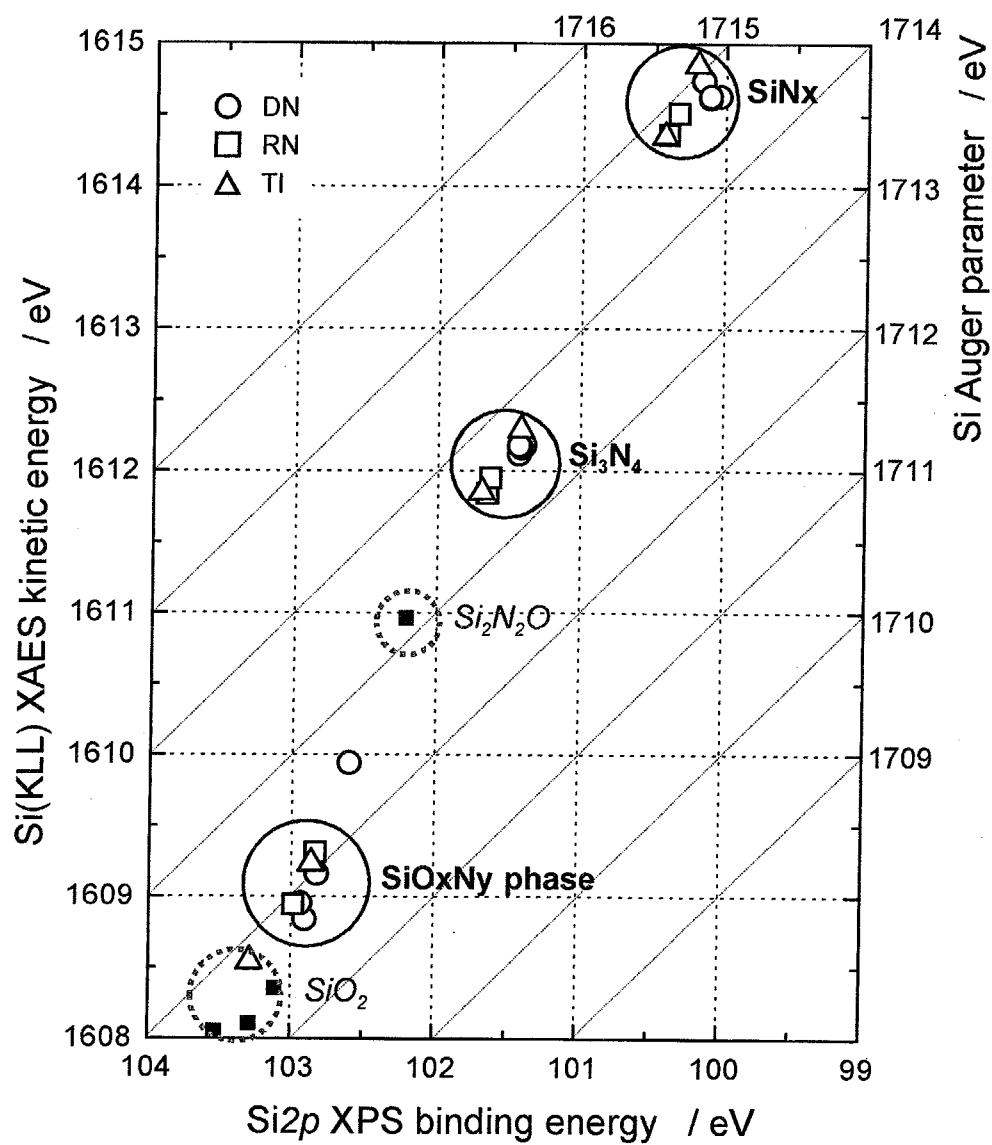


Fig. 3.12 Two dimensional chemical state plots of silicon nitride samples and reference materials.

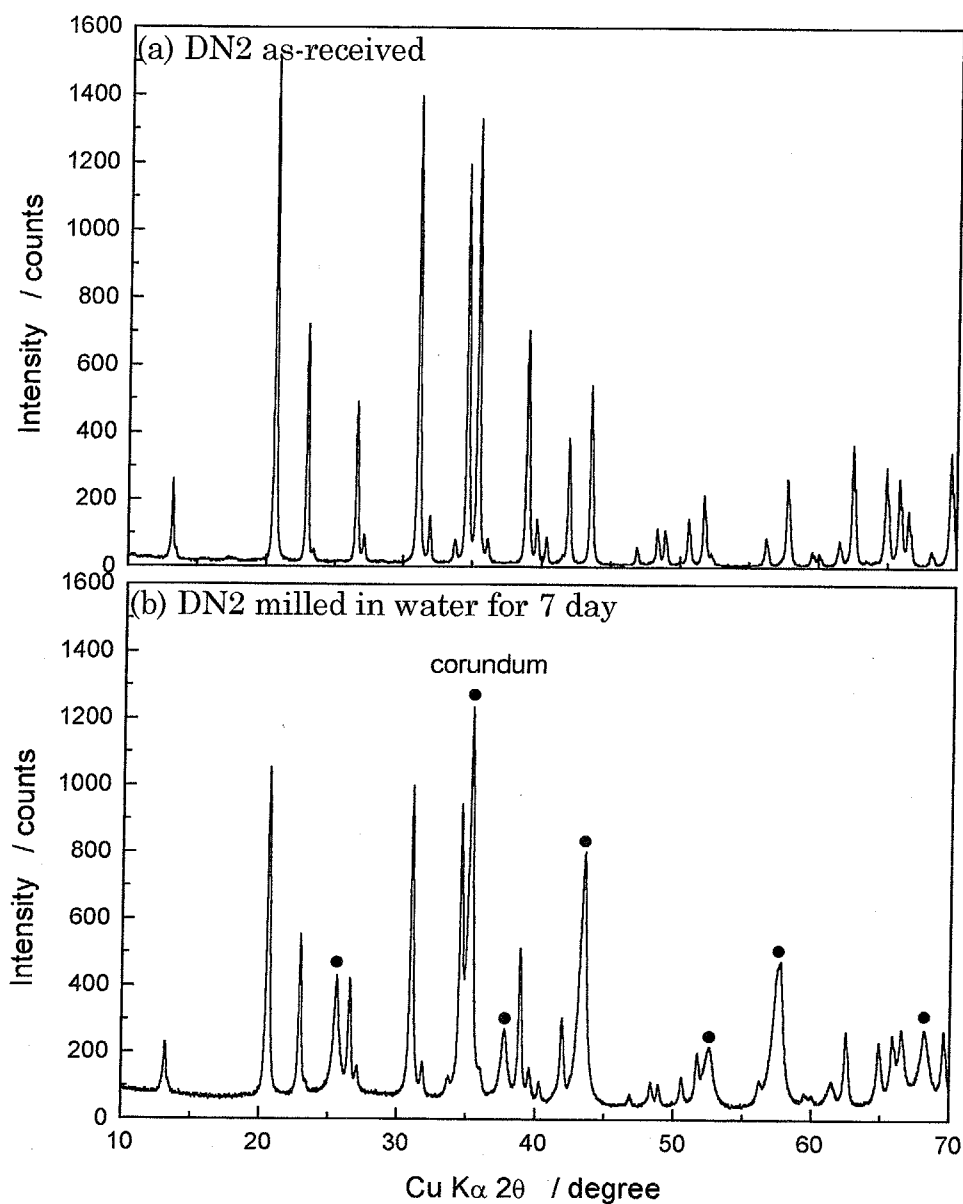


Fig. 3.13 X-ray diffraction patterns of unground and ground silicon nitride powders(DN2).

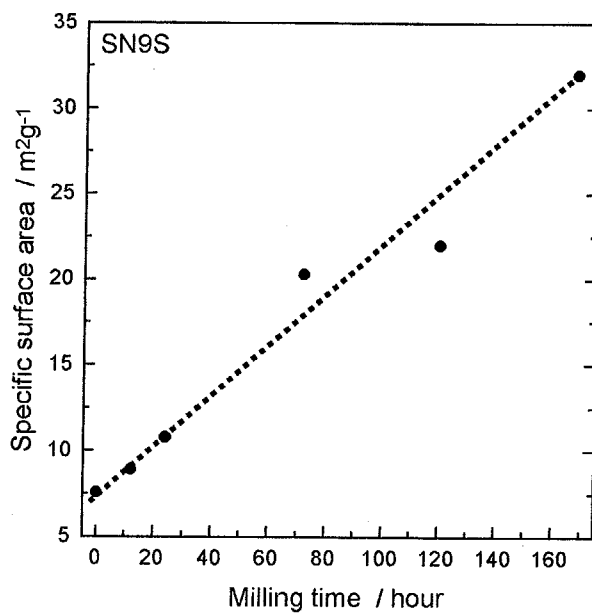


Fig. 3.14
Change of specific surface area of DN1 sample as a function of milling time.

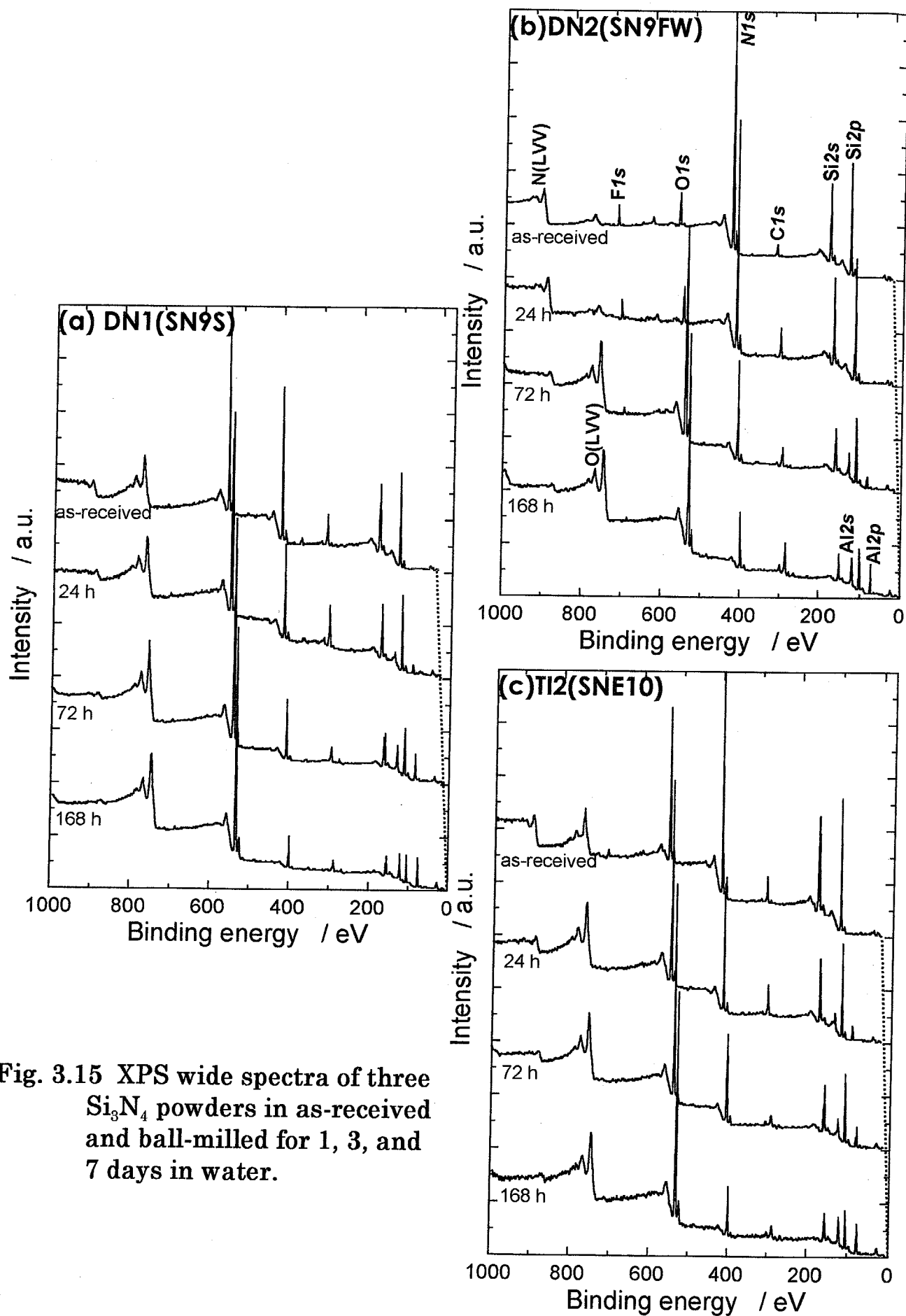


Fig. 3.15 XPS wide spectra of three Si_3N_4 powders in as-received and ball-milled for 1, 3, and 7 days in water.

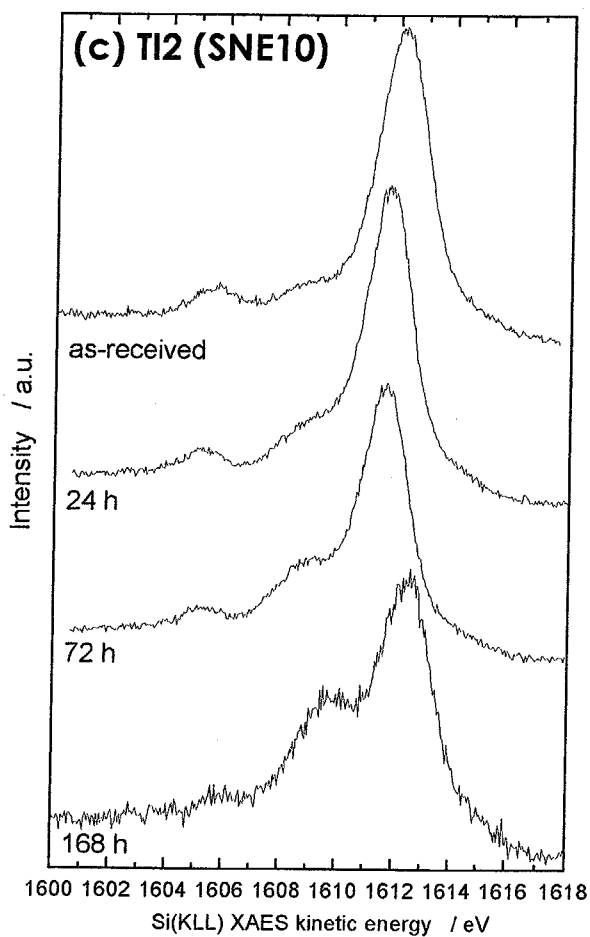
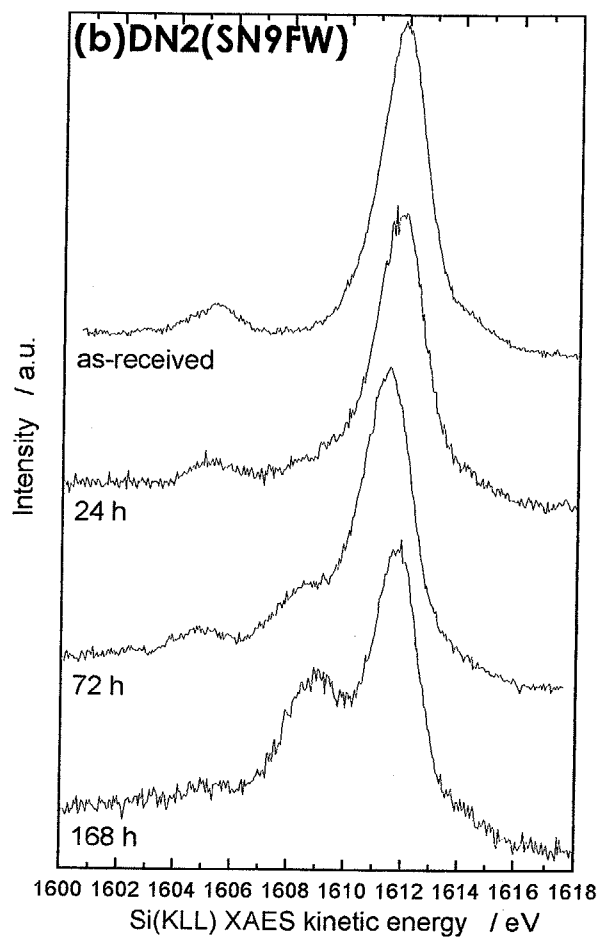
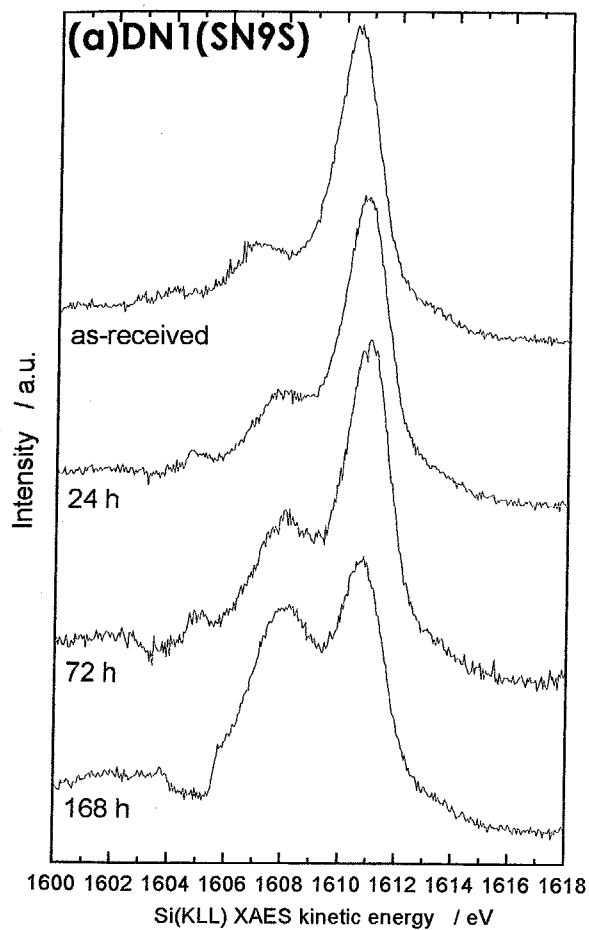


Fig. 3.16 Si(KLL) XAES spectra of three Si_3N_4 powders in as-received and ball-milled for 1, 3, and 7 days in water.

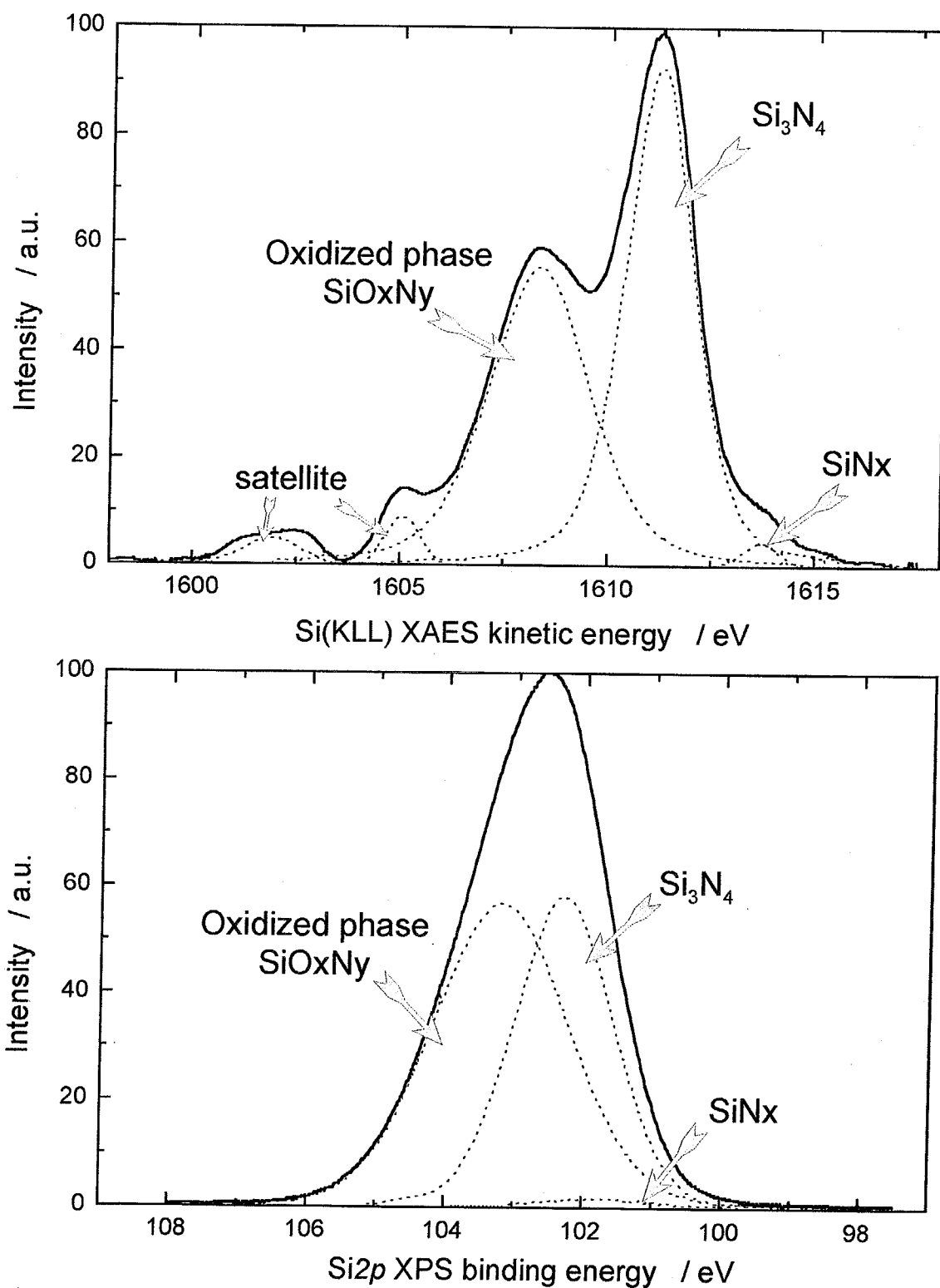


Fig. 3.17 Si(KLL) XAES and Si2p XPS spectra of DN1 powder ground for 3 days in water.

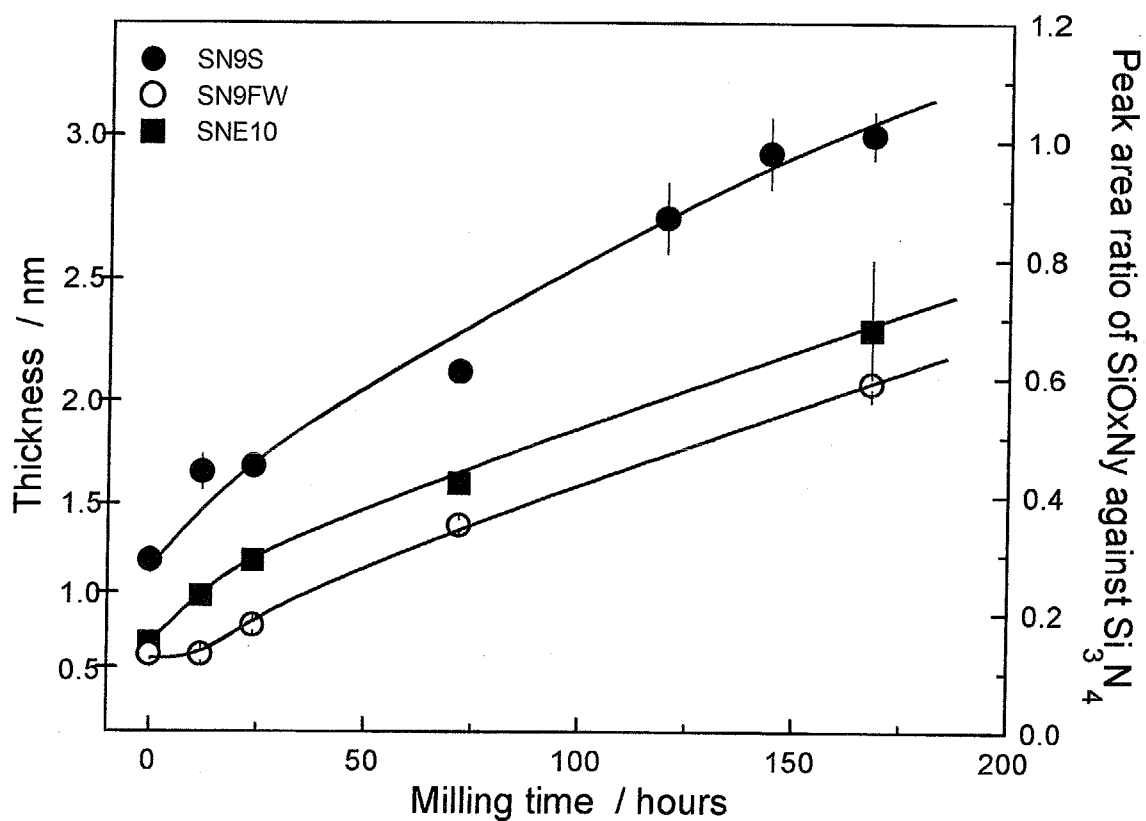


Fig. 3.18 Estimated thickness of oxidized phase and peak area ratio of oxidized phase / silicon nitride phase as a function of milling time. Error bars present standard deviation.

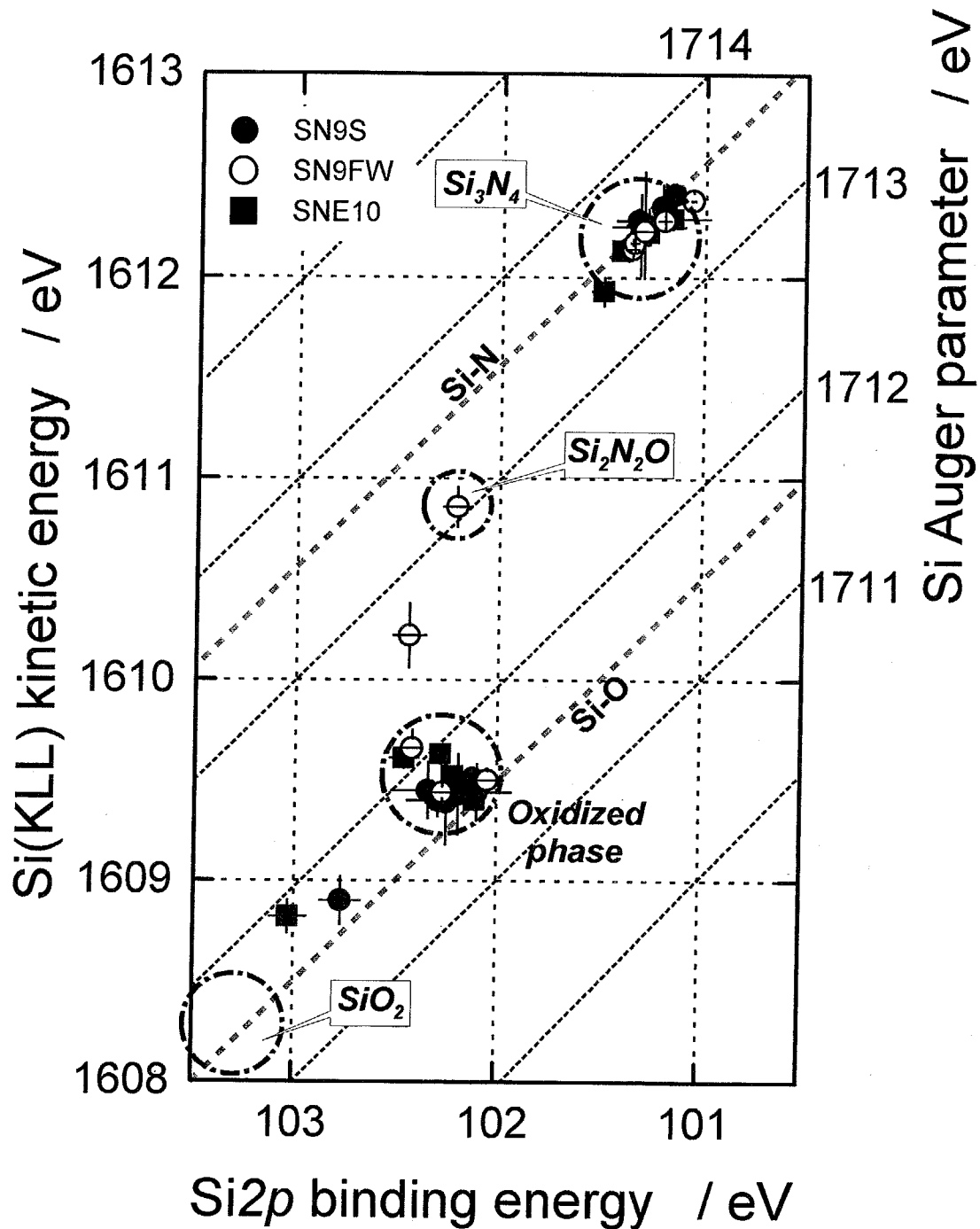


Fig. 3.19 Two dimensional chemical state plot for silicon nitride and surface oxidized phases in the unground and ground Si_3N_4 samples.

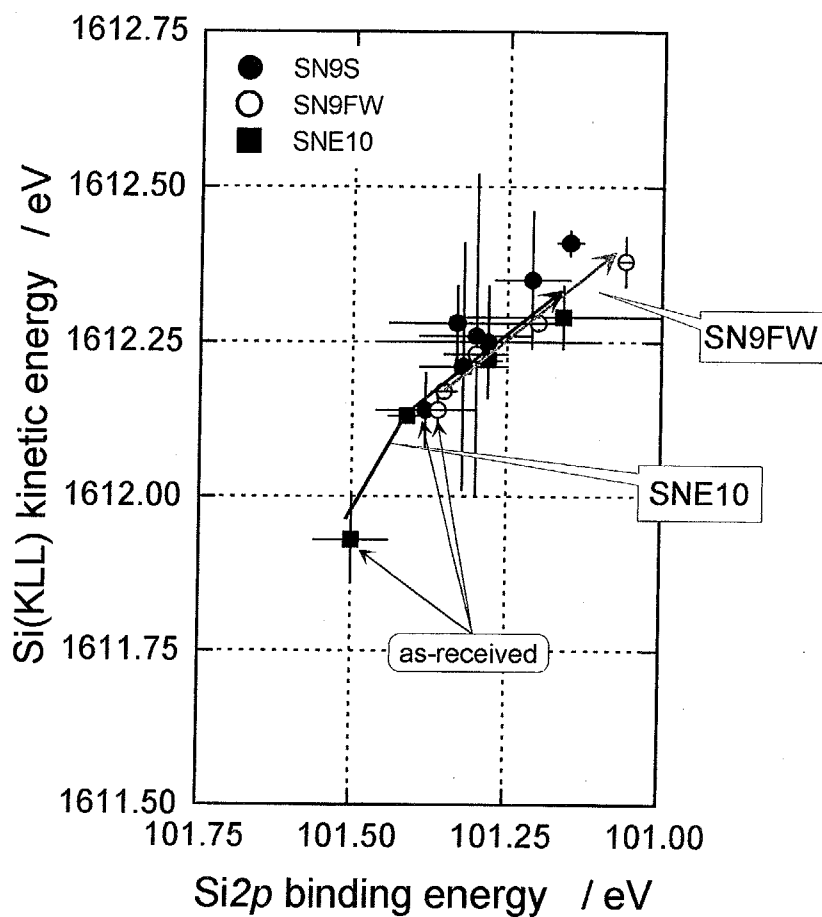


Fig. 3.20 Expanded plot of Fig.3.19 for Si_3N_4 phase.

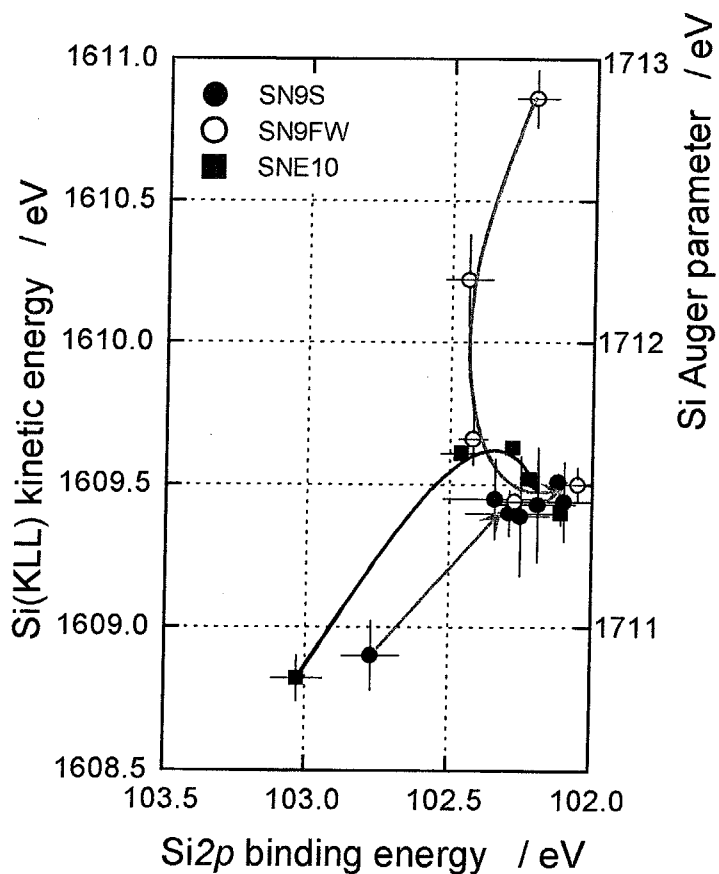


Fig. 3.21 Expanded plot of Fig.3.19 for SiO_xN_y phase.

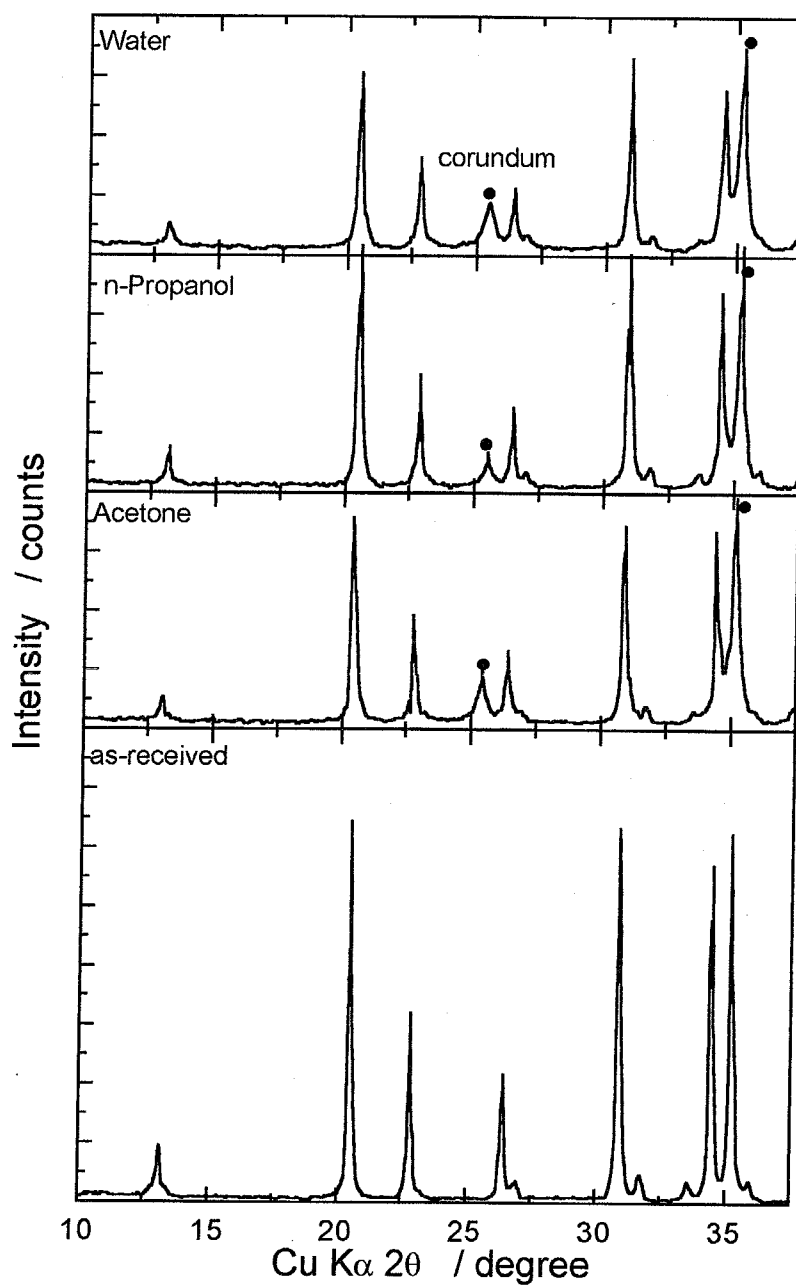


Fig. 3.22 X-ray diffraction patterns of unground and ground silicon nitride powders(SN9S) in various solvents.

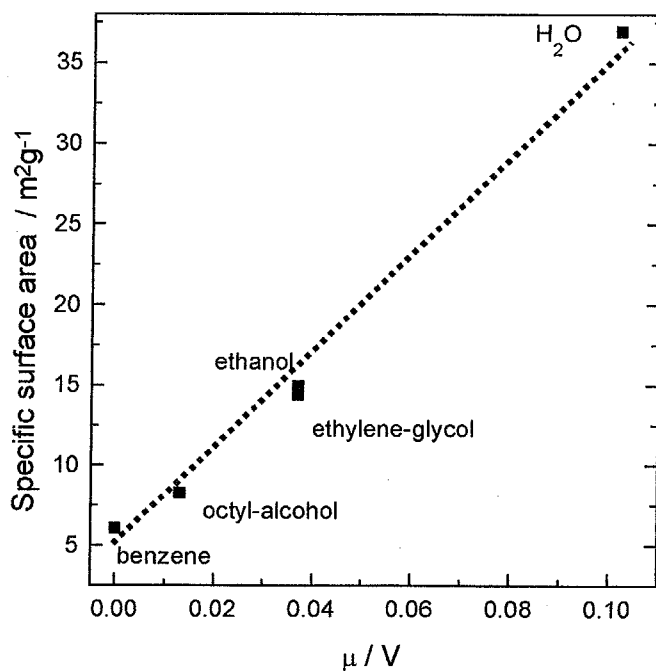


Fig. 3.23 Relation between ratio specific surface areas of ground apatite powders and dipole moment (μ) / molecular volume (V) of solvents²⁸⁾.

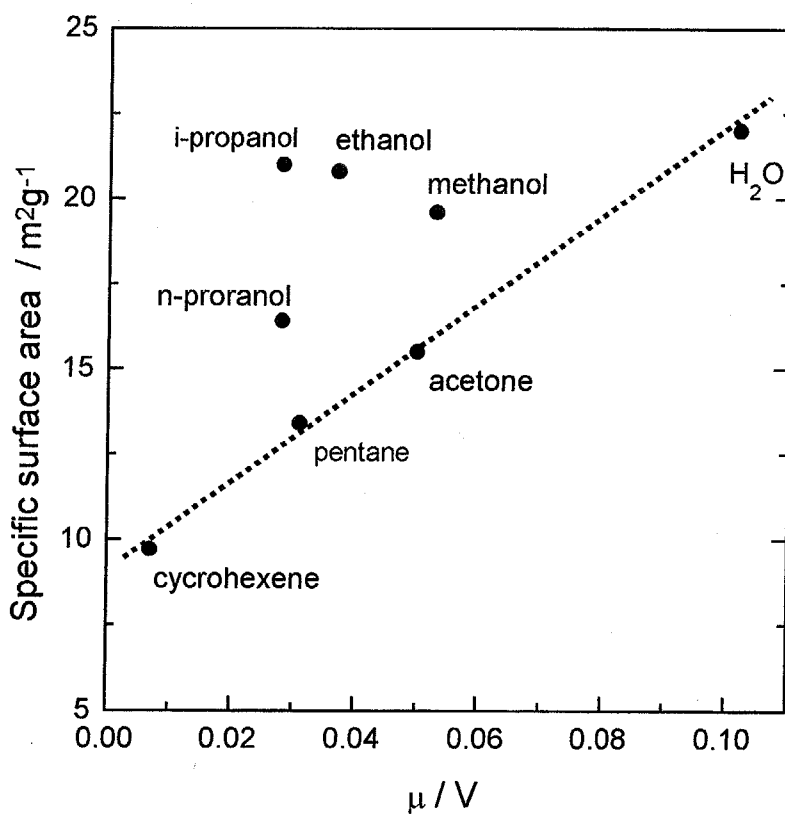


Fig. 3.24 Relation between specific surface areas of ground Si_3N_4 powders and m / V of solvents.

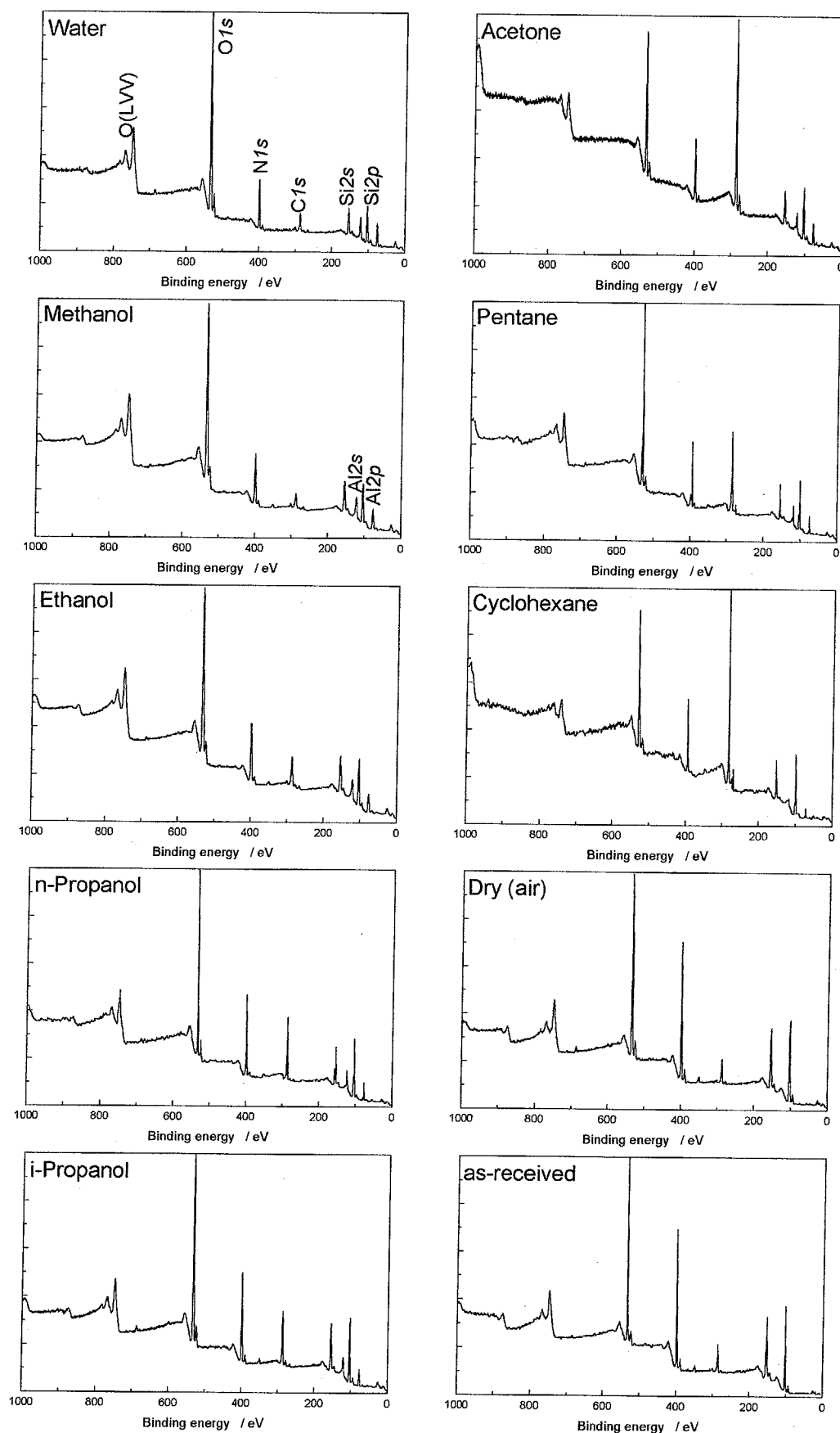


Fig. 3.25 XPS wide spectra of silicon nitride powders(DN1) ground for 5 days in various solvents.

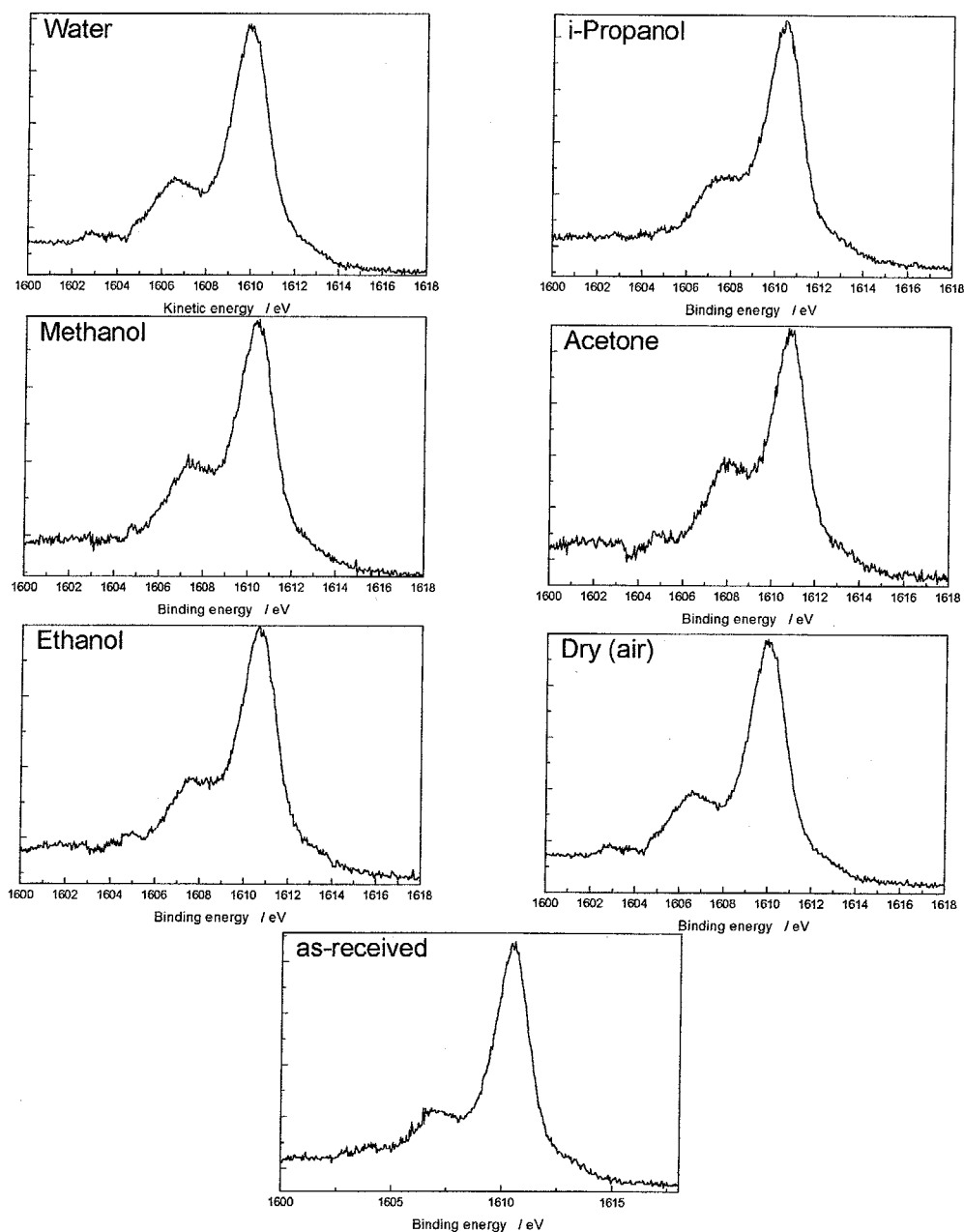


Fig. 3.26 Si(KLL) XAES wide spectra of silicon nitride powders(DN1) ground for 5 days in several solvents.

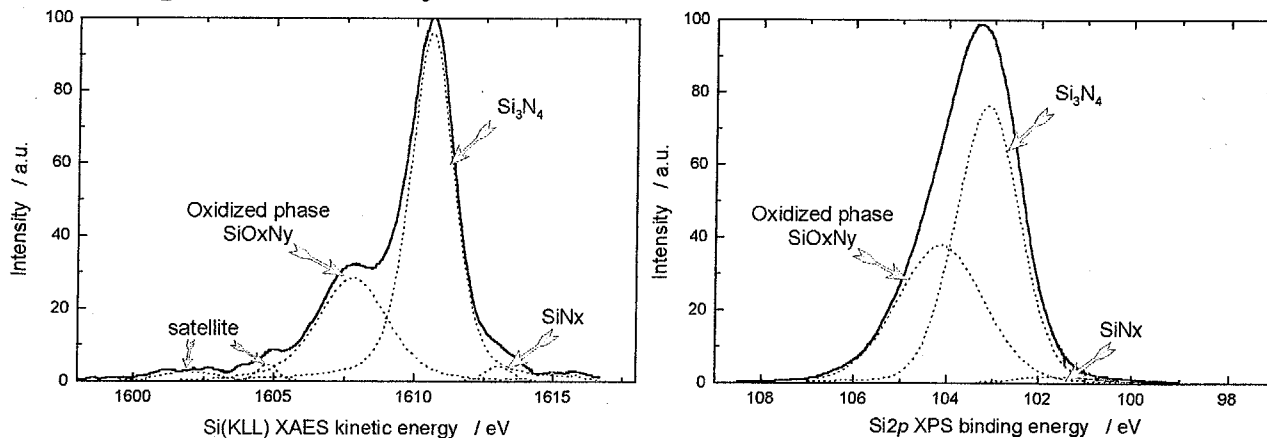


Fig. 3.27 Si(KLL) XAES and Si_{2p} XPS spectra of SN9S sample ground for 5 days in i-propanol.

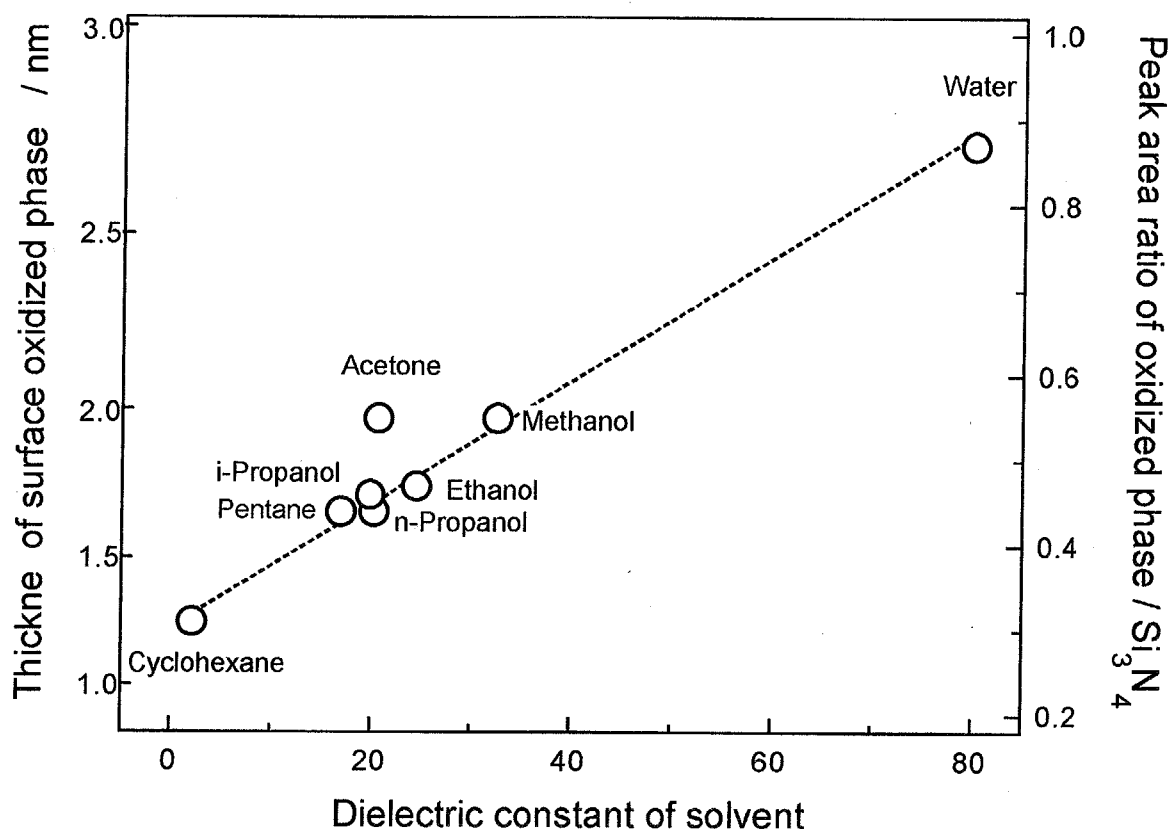


Fig. 3.28 Relation between dielectric constant of solvent and thickness of surface oxidized phase of the Si_3N_4 powders ground in various solvents.

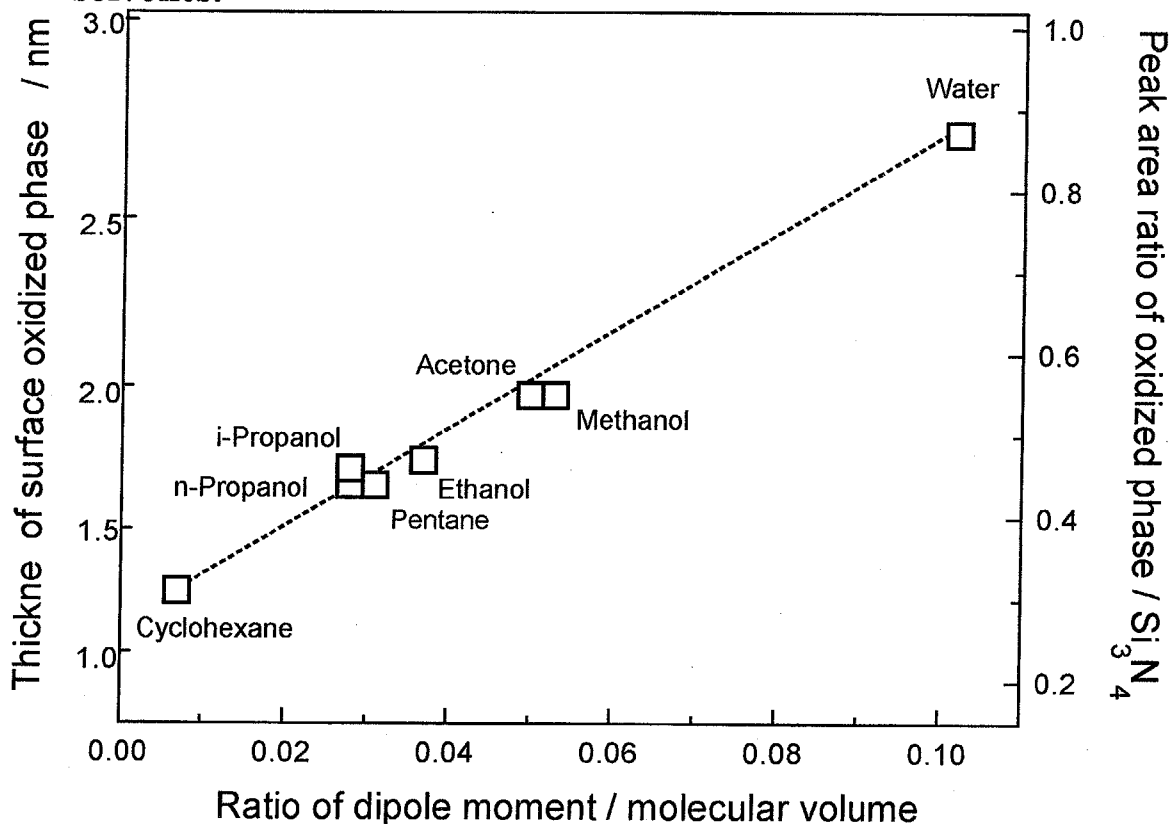


Fig. 3.29 Relation between ratio of dipole moment vs molecular volume of solvent and thickness of surface oxidized phase of the Si_3N_4 powders ground in various solvents.

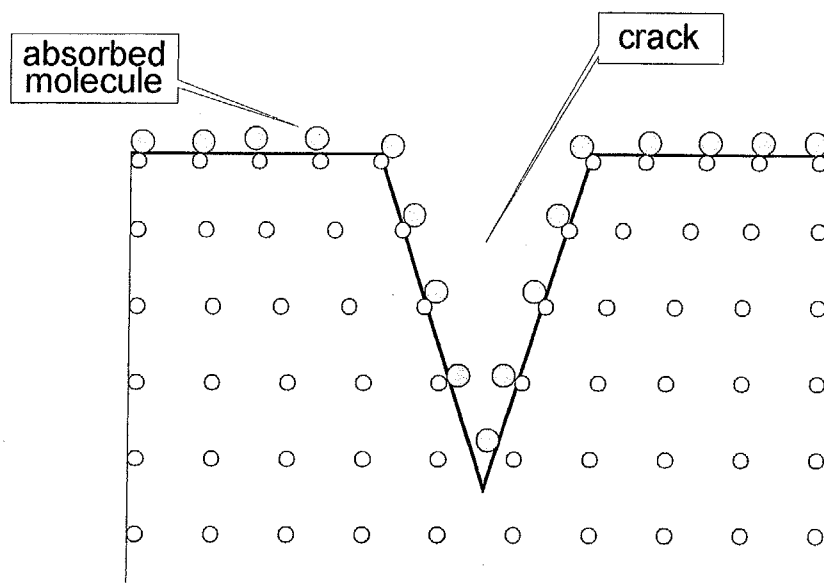


Fig. 3.30 A schematic diagram of surface crack and absorbed molecules.

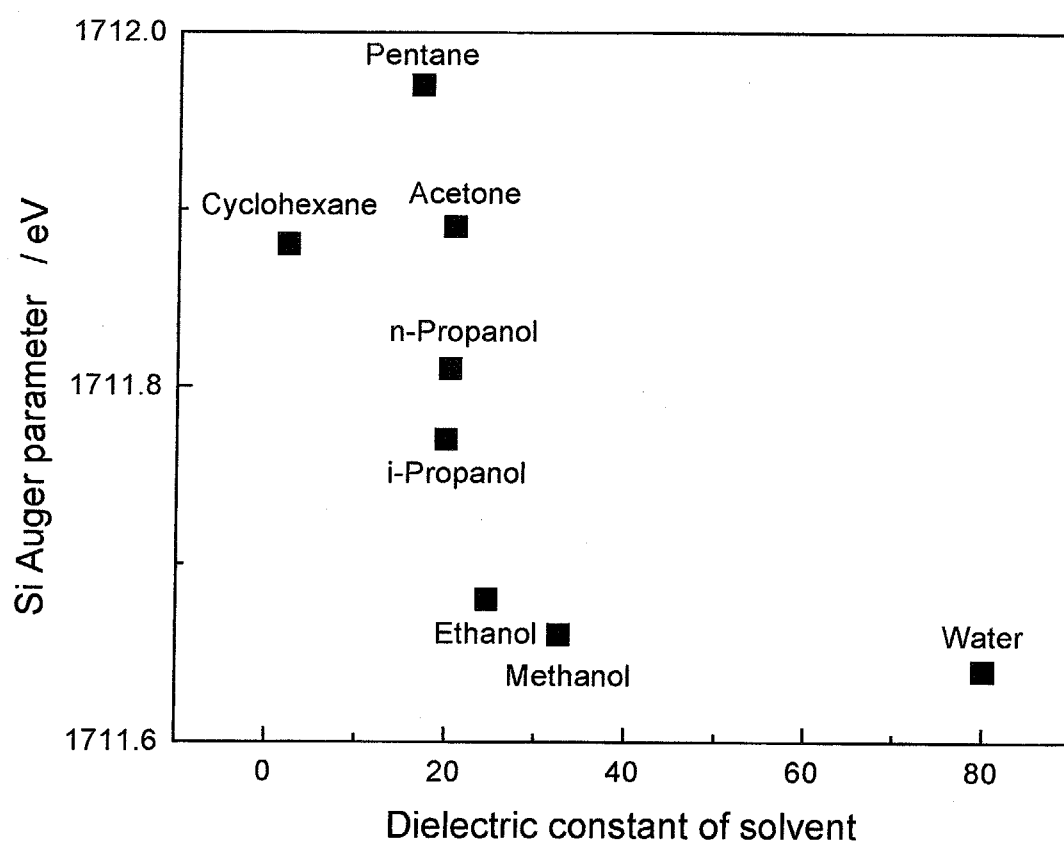


Fig. 3.31 Si Auger parameter against for the dielectric constant of grinding solvent.

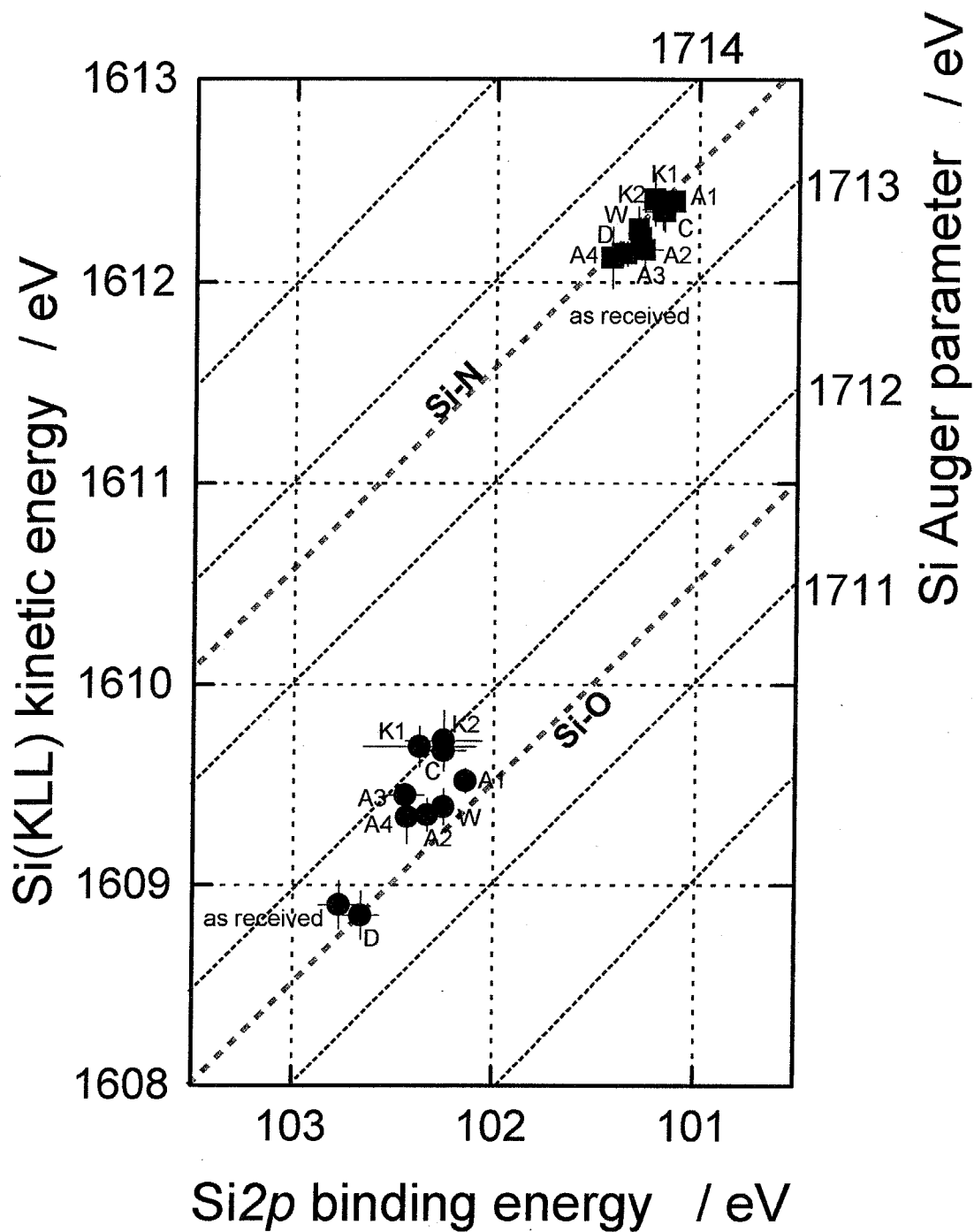


Fig. 3.32 Two dimensional chemical state plot for silicon nitride and oxidized phases of the samples ground in various solvent.

W: water A1: methanol A2: ethanol A3: n-propanol
A4: i-propanol K1: acetone K2: pentane C: cyclohexane
D: dry milling in air

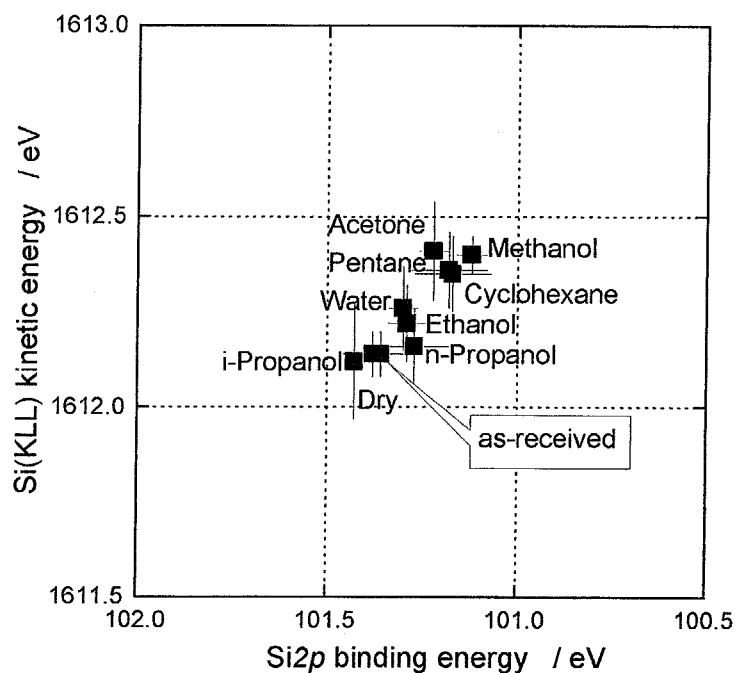


Fig. 3.33 Expanded plot of Fig. 3.32 for Si_3N_4 phase.

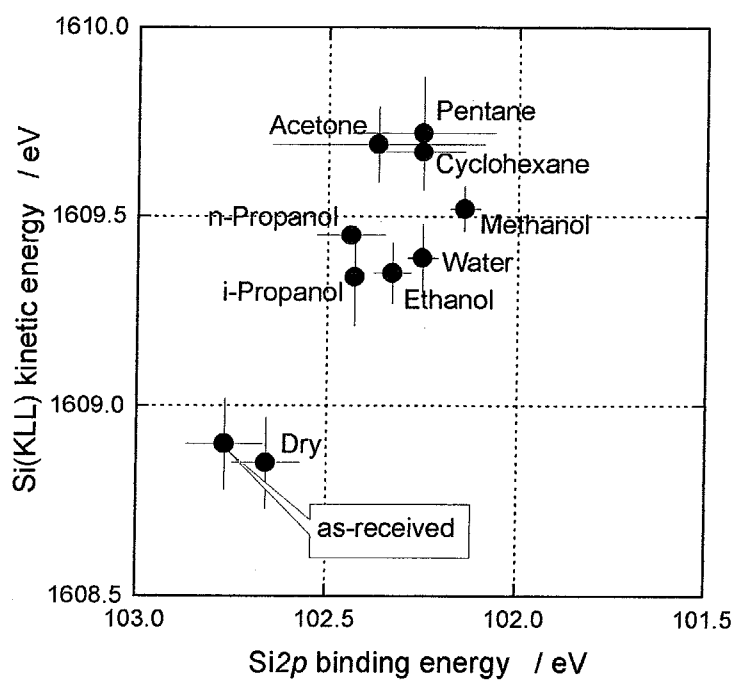


Fig. 3.34 Expanded plot of Fig. 3.32 for SiO_xN_y phase.

第4章

炭化ケイ素粉体の表面化学状態分析

4.1 はじめに

炭化ケイ素(SiC)は現在多くの工業的用途, 例えば, 発熱体, 高温材料や耐摩耗材料として利用されている. SiCの合成方法には, 炭素とケイ素成分を含有したガスを高温で反応させて微粉末を作製する熱分解法や気相反応法, 炭素を直接ケイ化する金属ケイ素法, そしてシリカ粉末を炭素粉末で還元・炭化するシリカ還元法が知られている. 多くの α -SiC粉末はアチソン法と呼ばれるケイ石のコークスによる還元・炭化焼成により2000°C以上の高温で合成されている. アチソン法では, 黒色と緑色の2種類のSiCが得られるが, 一般にファインセラミックスの用途には, 高純度のSiCである緑色が用いられる. 生成したSiC結晶は, 微粉碎の後に分級され, 化学的に精製処理される. 一方, β -SiCはシリカ粉末と炭素粉末の混合物を窒素雰囲気下, 1500~1900°Cで焼成するシリカ還元法やシリコン粉末と炭素微粉末の混合物を1400°C以下で焼成する金属ケイ素法で主に作製されている. このようにして得られたSiC粉末の表面は酸化物相に覆われており, 序論でも述べたように表面酸化物相があまり厚すぎると, 焼結性に好ましくない影響を与える. 従って, 酸化物相の化学状態, 特に化学組成と酸化物相の相厚はSiCの製品の特性を向上するためには重要な情報である.

薄膜や繊維状のSiCの表面酸化物相に関しては, 多くの報告がある. Rahamanら¹⁾はSiCの多結晶体についてXPS測定を行い, 表面酸化物相の層厚を角度分解法により1.2nmと見積もった. Porteら²⁾はSiC繊維の表面酸化物相をXPSで測定し, それが SiO_xC_y で表される酸炭化物相であると結論した. これに対して, SiC粉末に対する研究は十分でない. Rahamanら³⁾はSiC粉末の表面酸化物相が非晶質であり, かつ, その層厚は3~5nmであると報告している. しかし, SiCの化学状態については, ピーク位置を決める参照となるC1sスペクトルに不純物 CH_x とSiCによるC-Siが重なるため, データの信頼性が低い. SiCをXPSで分析したデータは Si_3N_4 等と一緒にCastleとWest⁹⁾により報告されているが, そのデータについても光電子・オージェ電子の各エネルギーの値は信頼性が低いとしてオージェ係数しか引用されていない. 従って, これまでのところ Si_3N_4 に比べて, SiCとその表面酸化層に関する研究は十分に行われていない.

本章では, 市販のSiC原料粉末について, その表面化学状態について前章で述べた Si_3N_4 と同様にXPS・XAESから得られた結果をもとに論じる. また, XAESピーク面積比より得られた酸化物相の層厚と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて直接観察した結果をもとに, 表面酸化物相の層厚について論じる.

4.2 実験方法

4.2.1 測定試料

実験に用いた炭化ケイ素粉体は次の通りである(表4.1). (1) α -SiC(A1)粉体 (GC3000(昭和電工

製))，(2) α -SiC(A2)粉体 (C3000(昭和電工製)) と(3) α -SiC(A3)粉体 (GC8000(昭和電工製))：アチソン法で作製された粉体の分級品。GCは緑色粉，Cは黒色粉を利用。(4) α -SiC(HA1)粉体 (DUA-1(昭和電工製))，(5) α -SiC(HA2)粉体 (OY-15(屋久島電工製))，そして(6) α -SiC(HA3)粉体 (OY-15B(屋久島電工製))：(1)～(3)と同様にアチソン法で作製，微粉碎の後，分級・化学的な精製処理。緑色粉体を利用。(7) β -SiC(B1)粉体 (BL-1(昭和電工製))：金属ケイ素法により作製。(8) β -SiC(B2)粉体 (UF(揖斐川電工製))：シリカ粉体の熱炭素還元法で作製。各試料の結晶相は粉末X線回折(XRD)により同定を行った。これらの試料粉末の主な不純物，比表面積，および平均粒径を表4.2に示す。

これらの試料に加え Si 粉末(和光純薬製)， SiO_2 粉末(和光純薬製)をそれぞれの参照試料として用いた。

4.2.2 XPS・XAES 分析

各粉末試料は，Cu テープを用いて Mo 製のマスクに固定した後，試料ホルダーに取り付けた。測定条件は 3.2.2 と同様に行った。単色化した $\text{AlK}\alpha$ 線を用いて， $\text{Al}2p$ ， $\text{Ca}2p$ ， $\text{Ni}2p$ ， $\text{F}1s$ ， $\text{Fe}2p$ ， $\text{Na}1s$ ，そして $\text{N}1s$ を測定した。各スペクトルの積分強度を装置の相対感度係数を用いて，Si に対する元素数比に換算した。また，単色化していない $\text{MgK}\alpha$ 線(15kV，300W)を励起 X 線に用い，1253.6eV の $\text{Mg K}\alpha$ 線を用いて， $\text{C}1s$ ， $\text{O}1s$ ， $\text{Si}2p$ を測定した。得られたピークの束縛エネルギーは，試料表面の不純物相である hidrocarbon(CH_x)のピークを 284.6eV として補正した。

ただし，SiC 試料では表面吸着した CH_x ピークと母相からの C-Si ピークが重なるために，帯電補正の不確実性が大きくなってしまう。そこで，粒径が SiC 試料に近く，表面の帯電状態も似ている AlN 粉体を参照として SiC 試料に混合し，その Al(KLL) を参照ピークとして帯電補正を行った。得られたスペクトルをピーク分離し，Si の各相についてオージェ係数を算出した。

4.2.3 微構造観察

各試料の表面形態と表面層と母相の界面の観察は，高分解能の透過型電子顕微鏡(TEM) (H-9000，日立製作所製)を用いて行われた。試料は高純度試薬のエタノールで希釈し，超音波分散器で均一になるように分散させた。得られた分散液数 10 μml を銅のグリッドに有機物膜を担持した直径 3mm のマイクログリッドに滴下した。これを 60°C の恒温槽で 12 時間乾燥させた後に観察を行った。TEM 観察は 300kV の高加速電圧下で行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 試料の結晶相

各試料の XRD パターンを図 4.1 に示す。SiC が多形を生じやすいことはよく知られており， α 型では 6H をメイン相に，2H，4H，15R，33R 等が存在する。一方， β 型に多型はなく 3C 型のみである。図 4.1 では， α 型の 2 相以上の多形相が存在していた。全ての試料で 6H が主相であり，その他にわずかに 33R が見られたが，A1，A2，HA3 試料では 4H のピークも認められた。これは，アチソン法で得られた SiC インゴットからの取り出し位置によって結晶相が決まることが一般に

知られており、その影響によると考えられる。一方、 β 型試料では、B1は3C単相であったが、B2には3C以外に6H相が認められた。これは製造方法による違いと考えられ、この結果から判断すると β 型の作製方法としてはB1の金属ケイ素法の方がB2のシリカ還元法よりも優れていると言える。

4.3.2 微量元素の分析

図4.2にモノクロAl K α のX線源を用いて測定したA1試料のXPSワイドスペクトルを示す。ここで強いピークとして観察されたのは、母相であるSiとCのピークの他に、表面酸化物相にもとづくOのピークであった。また、A2とHA3を除く全ての試料でFのピークが認められ、特にHA1とB1、B2試料では他に比べて強かった。これは、製造工程の途中でHF処理により表面酸化物層を取り除いているためと考えられる。また、図4.2より、A1試料ではワイドスペクトルでもFeとCaのピークが確認された。各不純物元素について、その領域を高分解能条件で積算し、ピークの強度を正確に求めた。図4.3にA1試料のAl2p、Ca2p、F1s、Fe2p、およびNa1sのスペクトルを示す。ワイドスペクトルではCa、F、Feのピークしか認められなかったが、高分解モードの測定で、Alのピークも認められた。また、図4.2に示した範囲の外側にはNa1sのピークが認められた。

図4.4に、各試料のFe2p、Ca2p、Al2p、F1s、Na1s、およびSi2pの各ピーク強度と相対感度係数を用いて算出したSi原子に対する存在量を示す。まず、金属不純物についてはA試料が他に比べて圧倒的に多かった。その中でもA2(グレードC)がA1、A3(グレードGC)よりも多く、グレードの違いで不純物量に大きな差があることがわかった。一方、高純度品であるHAとBの金属不純物は少なかったが、代わりに酸化物除去に用いられたHFの残留Fと表面に吸着していると考えられるNが多く存在していた。HA1とB2で特にNが多く存在していたが、これはFの量との対応が見られることから、HF処理と関係があると考えられる。F、Nまでも含めた場合に不純物量が最も少なかったのはB1試料であった。このように、高純度品であっても合成後の化学処理の影響が、残留不純物量と吸着窒素量に大きく影響することが明らかになった。Siの原料段階から存在するとされるAlはHA1、B1、そしてB2では認められなかった。従って、この3試料ではAlをほとんど含まない高純度のSi源を出発原料に用いていると考えられる。

4.3.3 表面酸化物相の化学状態

窒化ケイ素の場合と同じように、Mg K α を励起X線として測定を行い、得られたSi(KLL)XAESスペクトルとSi2pXPSスペクトルをピーク分離した。この結果を、図4.5に示す。Si(KLL)XAESスペクトルで1613eV付近に見られるピークは、母相であるSiCによるピークである。一方、表面酸化物相はシリカに近い1608eV付近にピーク分離された。Si₃N₄の表面酸化物相は1相にピーク分離できたが、SiCでは図のようにSiCピークの低運動エネルギー側にもう1つのピークを作らなければピーク分離できなかった。そこで、SiCでは1608eV付近の酸化物相を表面酸化相(surface oxidized phase)、1611eV付近のピークを酸炭化物相(SiO_xCy phase)としてピーク分離することにした。各相の化学式はSiO_xCy($x > y$)、SiO_xCy($x < y$)のように表現される。また、1604eVと1606eV付近の小さなピークは、SiC相と表面酸化相のサテライトピークである。各試料とも、サテライトを含めてこのような5つのピークにピーク分離できた。しかし、表面酸化相と酸炭化物相がどのような組織

を形成しているかは、この結果だけでは判断できなかった。本研究では、計算のため「表面酸化相／酸炭化物相／SiC相」のような2層の表面構造を仮定した。また、XAESスペクトルのピーク分離結果をもとにSi2pスペクトルをピーク分離した。図4.5に示すように、100eV付近のピークがSiC相、102~3eV付近が表面酸化相、そして101eV付近が酸炭化物相である。SiCの化学状態については、PorteとSartre⁴⁾がSiO₂相、SiOxCy相、そしてSiC相の3成分にピーク分離できることをSiCファイバーについて報告している。彼らは、この結果をもとにSiOxCy相が存在すると結論づけており、SiOxCy相のエネルギー値がSi2pでSiCより1eV高束縛エネルギーとなることを示している。本研究で得られた結果は、彼らの結果とよく一致していた。

ここで分離した酸炭化物相はSiCに近いピークであるため、酸化により生成した相によるピークかSiCの非対称性で生じたピークの2つの可能性がある。酸化相であればSiC相よりも化学処理されやすいと考え、A1試料を実際にHF処理してみた。その結果を図4.6に示す。1609eV付近にあった表面酸化相はHF処理により完全に除去されたが、SiCの主ピーク付近には変化が見られなかった。この結果からはSiCピークの非対称性に起因している可能性が考えられる。しかし、7章で扱うDV-X α 計算をSiCについて行ったところ、そのような非対称性は認められなかった。このようにどちらの原因かははっきりしなかったため、上述のような2層の酸化相を仮定して以下の考察を行った。

各相のオージェ電子・光電子のピークエネルギーからオージェ係数を算出した。この結果を試料ごとに図4.7に示す。SiC相のオージェ係数は1714.61eVから1714.85eVまで分布し、平均値は1714.70eVであった。他の相に比べると、SiCのオージェ係数の振れ幅は小さかった。これに対して、表面酸化相、酸炭化物相のオージェ係数は試料により大きく異なっていた。表面酸化相は、ほぼSiO₂組成に対応するB1の1711.54eVから、最もCの内包量が多いと考えられるA3の1713.02eVまで試料により異なっていた。しかし、結晶相や製法との相関性は見られなかった。微量分析のところで述べたように多くの試料でHF処理が行われているため、表面状態に対する製法の影響が分かりにくくなっているのではないかと推察される。一方、酸炭化物相は1713.97~1714.59eVの範囲で変化していた。この値から組成はSiCに非常に近いことになる。

表4.3に各相のオージェ係数値と、その値から見積もった表面酸化相と酸炭化物相の化学組成を示す。オージェ係数と組成に関する報告がないことと、SiOxCyに関する研究がないため、Si₃N₄のように実験値との相関は取れないが、式3.2をもとにSiO₄四面体からSiC₄四面体に組成が変化していくと仮定して、次式を導出した。

$$AP(x) = AP(\text{SiC}) - \Delta AP \cdot 2x / [2x + 4n(1 - x)] \quad (4.1)$$

ここでAP(SiC)はSiCのオージェ係数であり、ここでは1714.70eVを用いた。また、 ΔAP はAP(SiO₂)とAP(SiC)の差で、3.23eVである。nはオージェ係数に対する酸素と窒素の寄与の差を反映する値である。Si₃N₄の場合は報告例をもとに1.33としたが、SiCに関する報告がないのでここでは、1.3と仮定した。その結果、表面酸化相の組成はSiO_{1.17}C_{0.42}~SiO_{1.97}C_{0.02}まで大きく変化した。PorteとSartre⁴⁾はこの相をSiO₂相としたが、本研究の結果から炭素を含む酸化相であることが明らかになった。これに対し、酸炭化物相の組成はSiO_{0.55}C_{0.72}~SiO_{0.09}C_{0.96}となり、SiCに近い組成であった。最も酸素分率が高い場合でも、四面体の頂点の1つが酸素になったSi(C₃O)に対応した組成であり、このことからSiOxCy相は炭化物相と表面酸化相の界面相に対応していると考えられる。従って、先に示した「表面酸化相／酸炭化物相／SiC相」という仮定は調和的と言える。

4.3.4 2次元化学状態図

オージェ係数は帯電による影響を受けない値であるため、オージェ係数での議論では問題なかったが、図4.8に示すようにC1sスペクトルは試料により大きく異なっている。この為、通常帯電補正に用いるC-Hピーク(CHx : 284.6eV)に変動が見られた。これは、CHxのピークが弱いことに加えて、表4.4に示したようにSiCではFree炭素とよばれる炭素不純物が存在するためと考えられる。従って、既存の方法では光電子・オージェ電子のエネルギー値を正確に求めることはできない。このような場合は、一般にエネルギー値が既知の物質を混合したり表面コーティングして、そのエネルギー値を参照する方法が採られる。本研究では、Siを含まず帯電状態がSiCに近いAlN粉末を混合して実験を行った。得られたスペクトルの例を図4.9に示す。こうして得られた絶対値をもとに、Si2p光電子エネルギーを横軸に、Si(KLL)オージェ電子のエネルギーを縦軸にとった2次元化学状態図にして、図4.10に示す。あわせて、図3.xで示したSiO₂とSi₃N₄の領域も示す。各相のプロット領域を見てみると、SiCと酸炭化物相は狭い範囲にプロットされていた。この2つの領域は表面酸化相の位置とは大きく異なっており、酸炭化物相はオージェ係数から示されたようにわずかに酸素を含む炭化物相と考えられる。一方、表面酸化相も比較的狭い範囲であったが、B1とA2が他の試料と少し異なる位置にプロットされた。B1、A2のどちらも他の試料に比べてSiO₂よりの位置にプロットされた。これは、オージェ係数の組成で反映される以上に、SiO₂に近い化学状態であることを示していると考えられる。また、もっともSiO₂組成に近いB1試料の表面酸化相は、参照試料のSiO₂とほぼ同じ位置にプロットされた。

その一方で、SiC相については結晶相の違いによる差が見られた。SiCのプロット領域は図3.12に示したSi₃N₄の領域に比べると広く、オージェ係数が1714.7eVとなる直線上に並んでプロットされた。この時、右上側がα相、左下側がβ相となった。組成を示すオージェ係数に両者には差がないが、光電子とオージェ電子のエネルギー値にはわずかな差があり、両者のプロット領域に違いが生じる結果になった。このように、組成が同じ場合でもプロット領域がずれる場合は、何か構造上の変化を反映していると考えられる。

4.3.5 表面酸化物相の厚さ

Si(KLL)スペクトルでの各相の母相に対する面積比から表面酸化相と酸炭化物相の厚さを算出した。式3.7、3.8をもとに図4.11に示すような表面層を表面酸化相と酸炭化物相の2相モデルで厚さd₁とd₂を算出した。式3.7で示したR_∞が相によらず同じになると仮定すると

$$d_1 = \lambda_1 \ln (R_1 / (R_2 + R_\infty) + 1) \quad (4.2)$$

$$d_2 = \lambda_2 \ln (R_2 / R_\infty + 1) \quad (4.3)$$

が成り立つ。ここでR₁とR₂は表面酸化相、酸炭化物相のSiC相に対する面積比、λ₁とλ₂は表面酸化相、酸炭化物相の光電子の脱出深さである。平面モデルを仮定して分析器の取り出し角度を45度の条件で算出した各相の層厚を各相のRの値とともに表4.7に示す。表面酸化相の厚さはB1の0.04からA2の0.57nmまで幅広く変化していた。得られた値はSiO₄四面体のサイズより相当小さいが、これは表面酸化相の厚さに分布があるためと考えられる。化学状態を比較するとこの極端に厚い試料と薄い試料が最もSiO₂に近い化学状態であった。

図4.12にはTEMで直接観察したSiC粉体の表面付近の写真を示す。図に示すように表面層は非晶質状の形態を示していた。これに対し、内部は格子像を示しており結晶質であることが分かる。

界面を観察すると結晶質相と非晶質層の間に明確な境界が観察された。一見して得られる表面酸化相の厚さは3~5nmであり、Rahamanら³⁾のTEMによる報告値と一致する。しかしこの値は先程示したXPSの結果と10倍以上開きがある。XPSには多くの仮定が含まれているとはいえこの違いは大きいといえる。そこで、試料をさらに高倍率でTEM観察した。この観察は粒子近傍の観察であるため、図4.13に示すように上下の試料の重なりの影響が大きい。そのようなオーバーラップがない場所を選択して観察したところ、表面層の厚さは1~2nm程度であることが分かった。この結果を、表4.6に示す。ここで得られた値はRahamanら³⁾が多結晶SiCにおいて報告した酸化相の厚さと一致する。また全ての試料を観察したわけではないが、各試料とも粒径に応じて酸化相の厚さに差が見られた。即ち、細かい粒子であるほど酸化相は厚く、大きな粒子になるほど薄い傾向が見られた。従って、XPSによる厚さの解釈で述べたように、表面酸化相にはかなりの厚さの分布があることが分かった。また、Si₃N₄のところでも述べたように、TEMによる観察では選択性が大きく、平均的な値を求めることが困難なことが改めて確認された。

その一方で、表4.6に示したXPSの結果は、TEMの観察結果に比べて明らかに薄すぎる。XPSの計算では図4.14(a)に示すように2相の平面モデルで考えている。このモデルでは平面であるために検出器の角度依存性が出るために、その補正をして計算をしている。しかし、ここで、試料は粉体であることから、より現実的には図4.14(b)のように粒子モデルを考えた方がより正確な値が得られるものと考えられる。そこで、先の値を元に粒子モデルで厚さを計算した。この場合、Shading効果⁵⁾により粒子境界付近の情報は得られないことから、単純に分析器が真上にある条件と同じになり、角度依存性が無くなる。この結果をTEMで観察した試料についてのみ表4.6に示す。全体の平均厚さは、0.50~0.92nmとなり、この値はTEMで観察された平均の厚さにほぼ一致した。従って、粉末粒子を解釈する場合は、粒子モデルで解釈した方が実際の値に近いことが明らかになった。また、このことからTEM観察された非晶質層は表面酸化相だけでなくSiO_xCy相も含めて考える方がよいことがわかった。

4.4 まとめ

市販のSiC粉末をXPS、XAES測定し、TEM観察した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) SiC粉末の表面には母相であるSiCの他に、表面酸化相とわずかに酸素を含む酸炭化物相とが認められた。
- (2) 表面酸化相はSiO₂に近い組成であったがわずかに炭素原子を含んでおり、その化学組成はSiO_xCy($x \gg y$)のように表される。一方、酸炭化物相はわずかに酸素を含む炭化物相で、その化学式はSiO_xCy($x \ll y$)のように表される。
- (3) 表面酸化相の平均厚さは試料により0.15~0.41nmの範囲で変化した。また、酸化相の組成がSiO₂に近いものほど厚くなる傾向が見られた。
- (4) 2次元化学状態図において α -SiCと β -SiCでプロット領域に差が見られた。この差は結晶相の違いによるSiC構造の違いを反映していると考えられる。
- (5) SiC粉末のTEM観察では、表面に非晶質層が観察され、その厚さは約1nmであった。この値はこれまでの報告例と比べると薄い。多結晶体について角度分解測定した結果と一致した。

- (6) 同一試料中では、粒径が小さくなるほど表面酸化相が厚くなる傾向が認められた。
- (7) XPSの結果から粒子モデルを用いて見積もった酸化相の厚さはTEMで観察された表面非晶質層の厚さと一致した。

参考文献

- 1) M.N.Rahaman and L.C.De Jonghe, Am. Ceram. Soc. Bull., **66** [5], 782-85 (1987)
- 2) L.Porte and A.Sartre, J. Mater. Sci., **24**, 271-75 (1989)
- 3) M.N.Rahaman, Y.Boiteux and L.C.De Jonghe, Am. Ceram. Soc. Bull., **65** [8], 1171-76 (1986)
- 4) J.E.Castle and R.H.West, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **18**, 355-58 (1980)
- 5) ? C.D.Wagner, J. Electron Spectrosc., **41**, 1 (1977)

Table 4.1 Grade, company, and synthesis method of SiC powders

Samples	Grade	Companies	Synthesis routes
A-1	GC3000		
A-2	C3000	Showa	Carbothermal reaction of silica and C (Acheson method)
A-3	GC8000	Denko	
HA-1	DUA-1		
HA-2	OY-15	Yakuishima	
HA-3	OY-15B	Denko	
B-1	B-L-1	Showa Denko	Direct carbidation of Si
B-2	UF	Ibikawa Denko	Carbothermal reaction of SiO ₂ and C

Table 4.2 Contents of major impurities and specific surface area (SSA) of SiC powders

Samples	Impurities / ppm					SSA* /m ² g ⁻¹
	Free-SiO ₂	Free-C	Al	Fe	Ca	
A-1	—	—	—	—	—	1.2
A-2	—	—	—	—	—	1.5
A-3	—	—	—	—	—	14.0
HA-1	3100	10100	190	330	—	14.1
HA-2	6300	5000	300	—	—	17.0
HA-3	3000	4600	100	—	—	15.4
B-1	3700	18500	323	62	18	19.6
B-2	4700	6400	338	434	538	24.1

*: specific surface area

Table 4.3 Auger parameter of each phase, and estimated chemical composition of oxidized phase for SiC powders

Samples	Auger parameter /eV			Chemical composition	
	Surface SiOxCy	SiOxCy (x<y)	SiC	Surface SiOxCy	SiOxCy (x<y)
A1	1712.10	1714.59	1714.76	SiO _{1.69} C _{0.16}	SiO _{0.09} C _{0.96}
A2	1712.11	1714.49	1714.85	SiO _{1.68} C _{0.16}	SiO _{0.17} C _{0.92}
A3	1713.02	1714.50	1714.65	SiO _{1.17} C _{0.42}	SiO _{0.16} C _{0.92}
HA1	1712.53	1714.14	1714.62	SiO _{1.45} C _{0.27}	SiO _{0.43} C _{0.79}
HA2	1712.69	1714.30	1714.64	SiO _{1.36} C _{0.32}	SiO _{0.31} C _{0.84}
HA3	1712.20	1713.97	1714.66	SiO _{1.63} C _{0.18}	SiO _{0.55} C _{0.72}
B1	1711.54	1714.50	1714.78	SiO _{1.97} C _{0.02}	SiO _{0.16} C _{0.92}
B2	1712.13	1714.05	1714.61	SiO _{1.67} C _{0.16}	SiO _{0.49} C _{0.75}

Table 4.4 Peak area ratio against the parent phase of each phases and estimated thickness of surface oxidized phase for SiC powders.

Samples	XAES intensity ratio			Thickness /nm		
	Surface SiOxCy	SiOxCy (x<y)	SiC	Surface SiOxCy	SiOxCy (x<y)	Total
A1	0.08	0.07	1.00	0.27	0.25	0.52
A2	0.17	0.03	1.00	0.57	0.11	0.68
A3	0.09	0.18	1.00	0.26	0.59	0.84
HA1	0.06	0.14	1.00	0.18	0.47	0.65
HA2	0.08	0.15	1.00	0.24	0.50	0.74
HA3	0.05	0.05	1.00	0.18	0.18	0.36
B1	0.02	0.13	1.00	0.06	0.44	0.50
B2	0.06	0.10	1.00	0.19	0.35	0.54

Table 4.5 Evaluated thickness of surface layer by TEM.

Samples	Thickness / nm		
	Min	Average	max
HA1	0.1	1.1	2~3
HA3	0.2	0.7	~3
B1	1.0	1.2	~5
B2	1.0	1.5	~4

Table 4.6 Evaluated thickness of surface oxidized phase and SiOxCy phase of samples used by spherical layer model..

Samples	Thickness / nm		
	surface oxidized	SiOxCy	Total
HA1	0.26	0.66	0.92
HA3	0.25	0.25	0.50
B1	0.09	0.62	0.71
B2	0.28	0.49	0.76

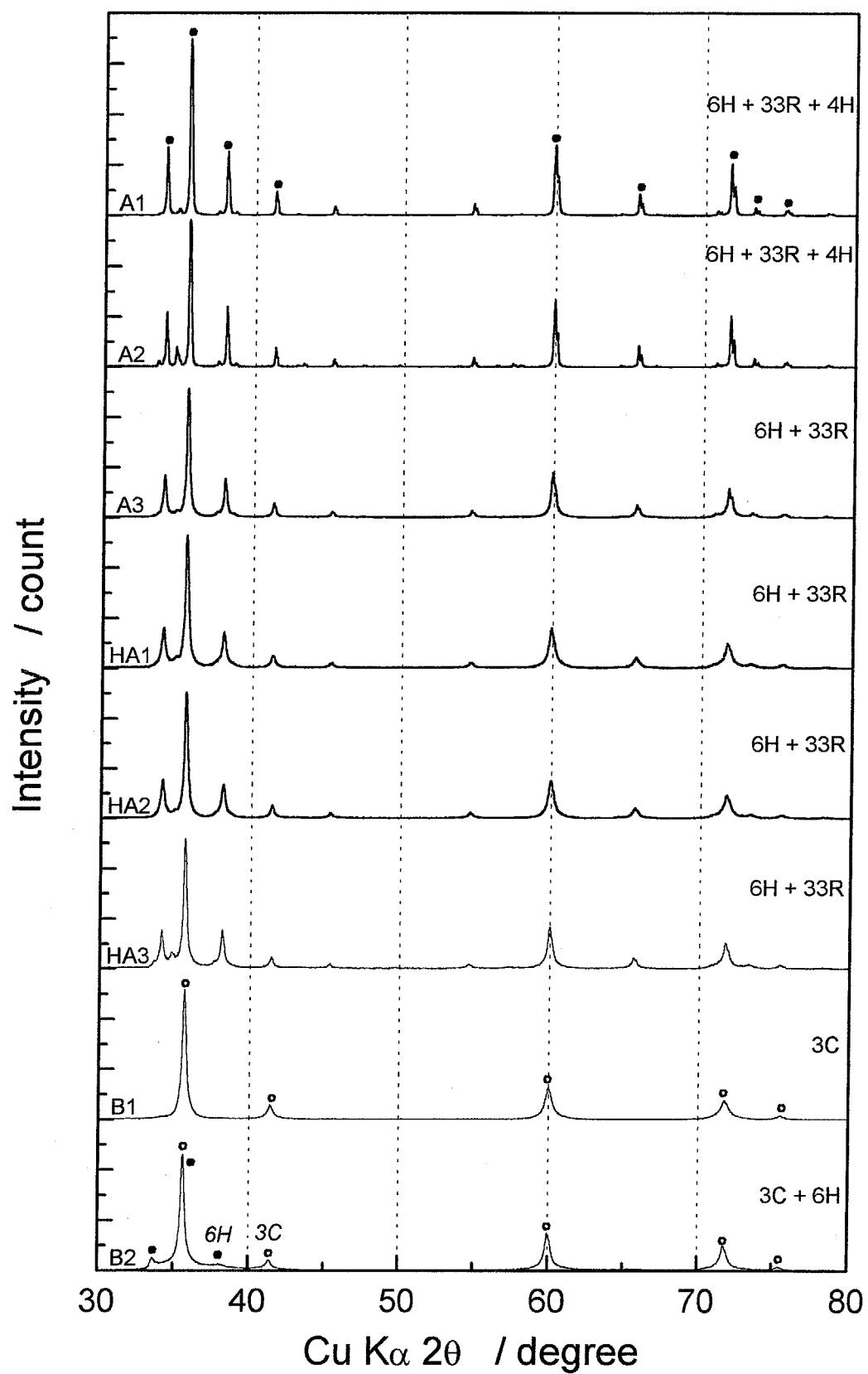


Fig. 4.1 X-ray diffraction patterns of silicon carbide samples.

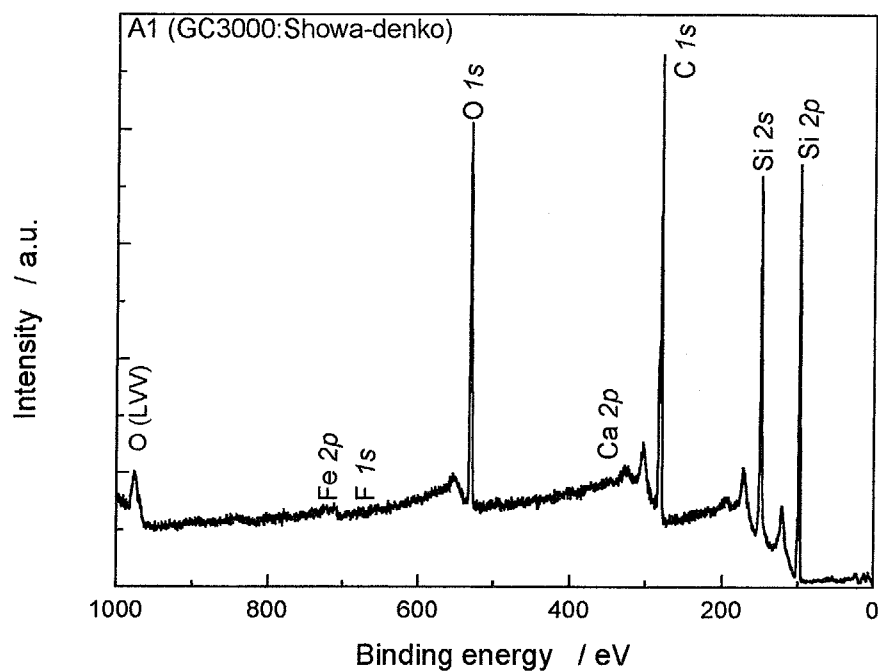


Fig. 4.2 XPS wide spectrum of A1 sample excited by monochromated Al K α line.

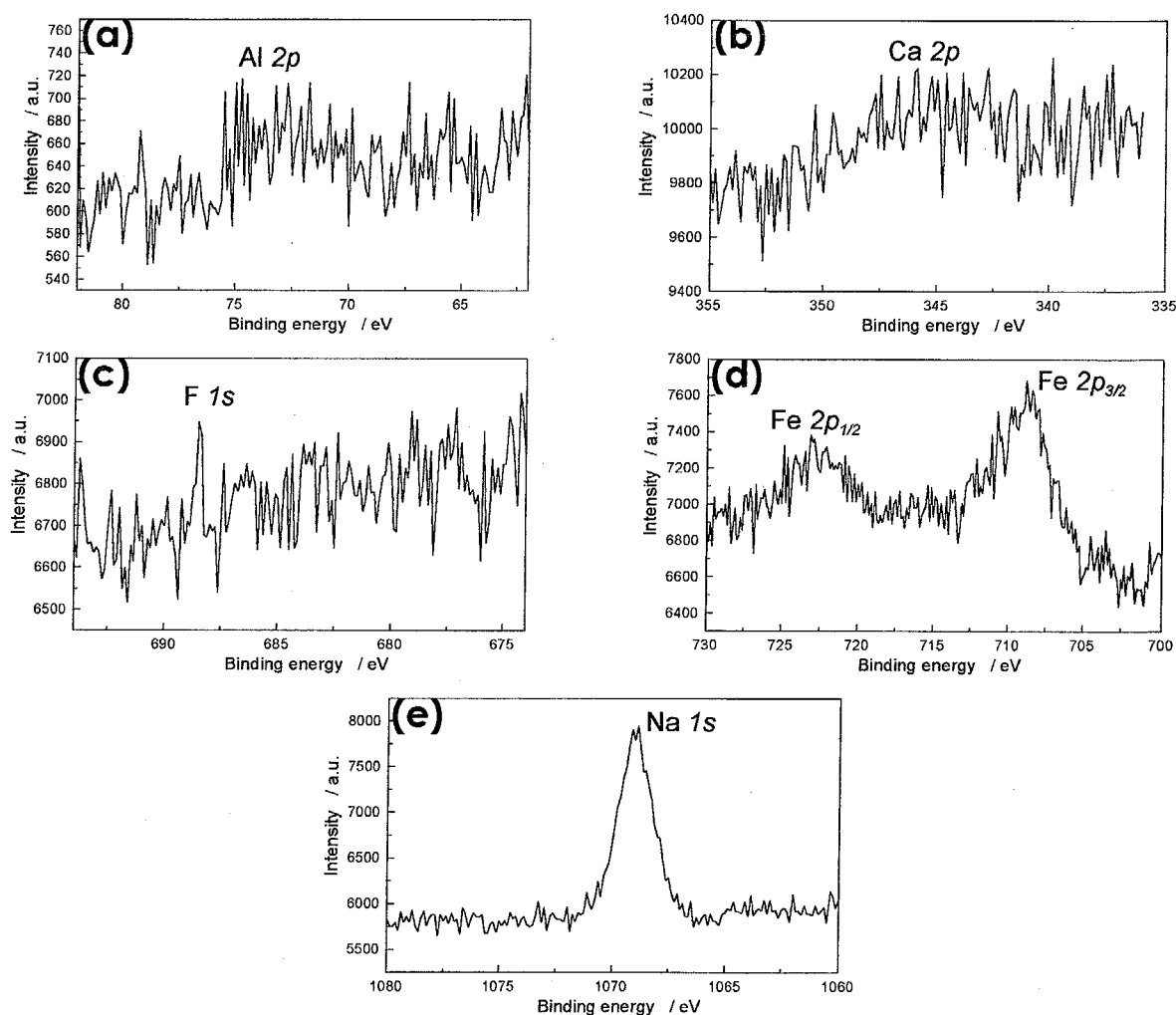


Fig. 4.3 Al2p, Ca2p, F1s, Fe 2p, and Na 1s spectra of A1 sample.

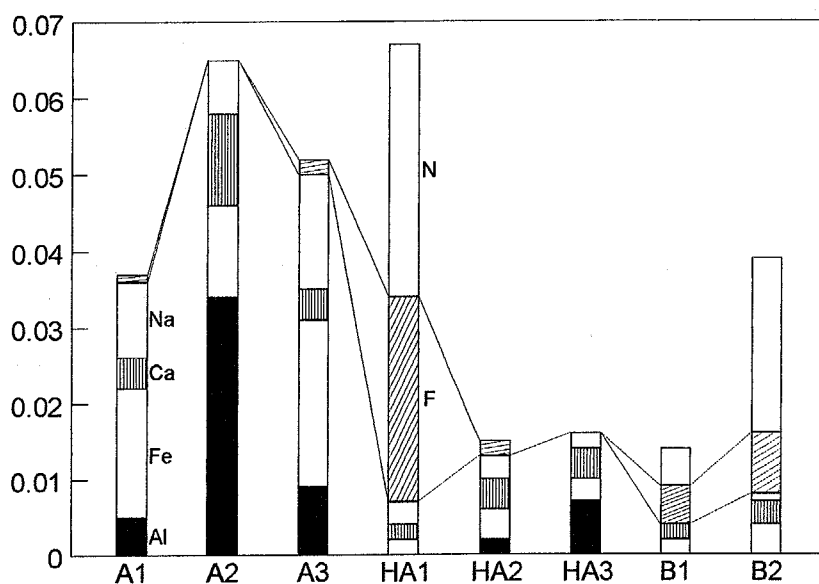


Fig. 4.4 Impurity in various silicon carbide samples measured by XPS.

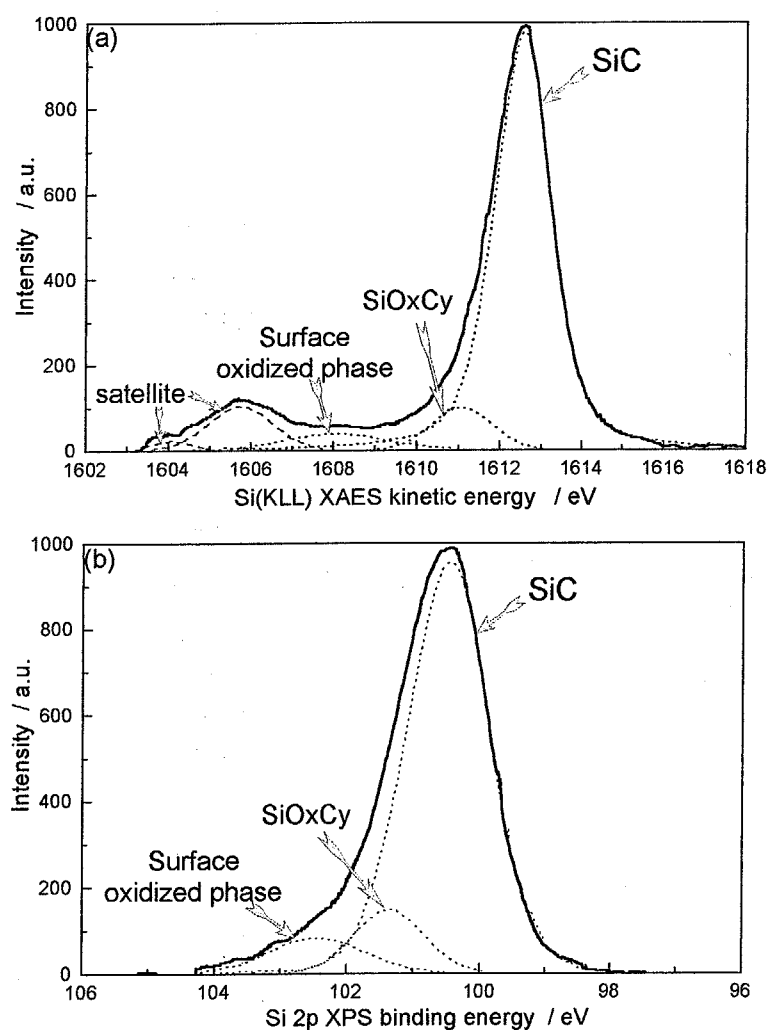


Fig. 4.5 Si_{2p} XPS and Si(KLL) XAES spectra and deconvoluted peaks in B2 sample.

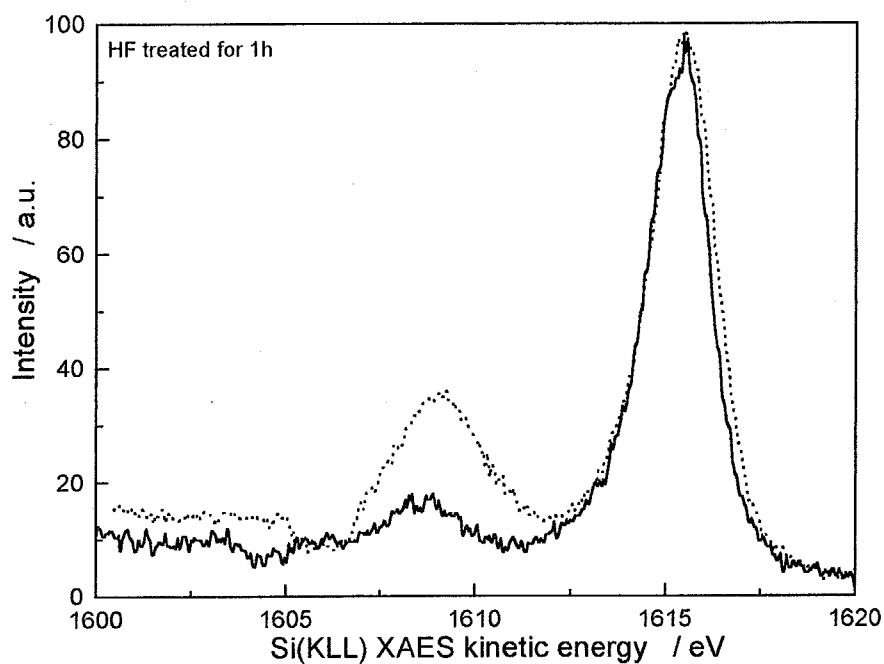


Fig. 4.6 Si(KLL) XAES spectra of as-received(dot-line) and HF treated (solid-line) A1 samples.

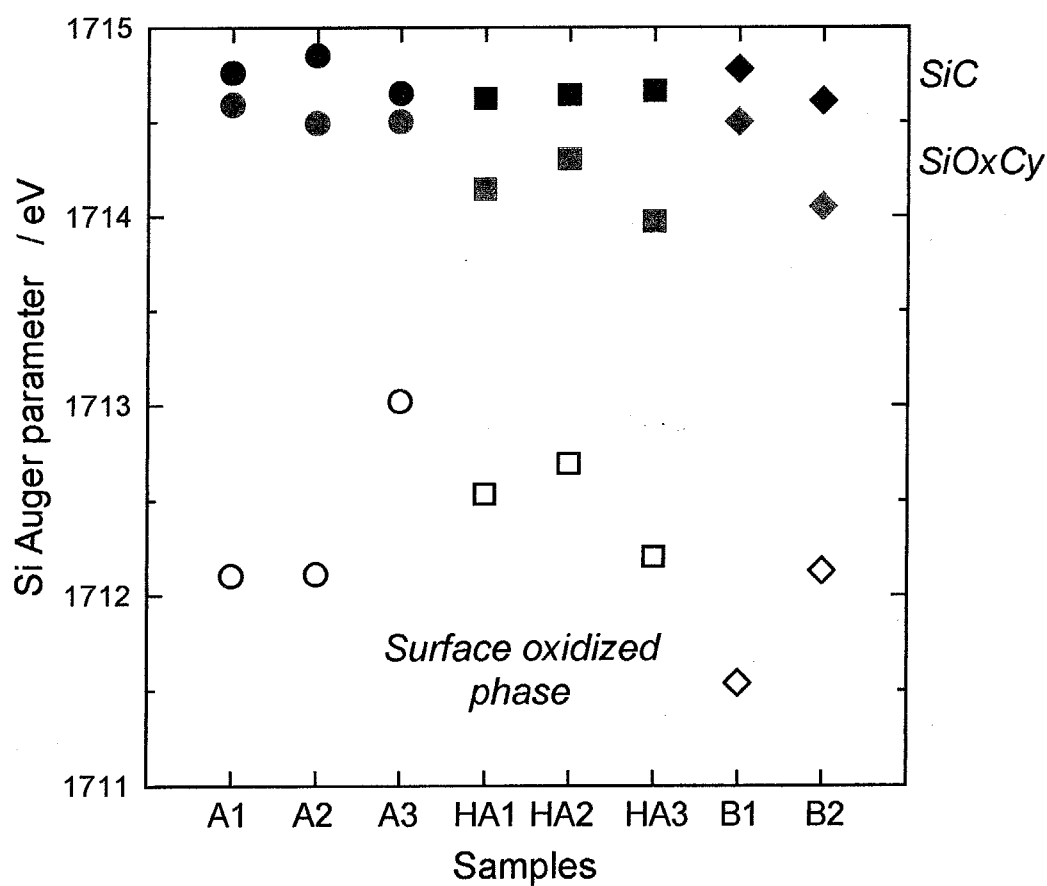


Fig. 4.7 Si Auger parameters for SiC, SiOxCy, and oxidized phase in various SiC samples.

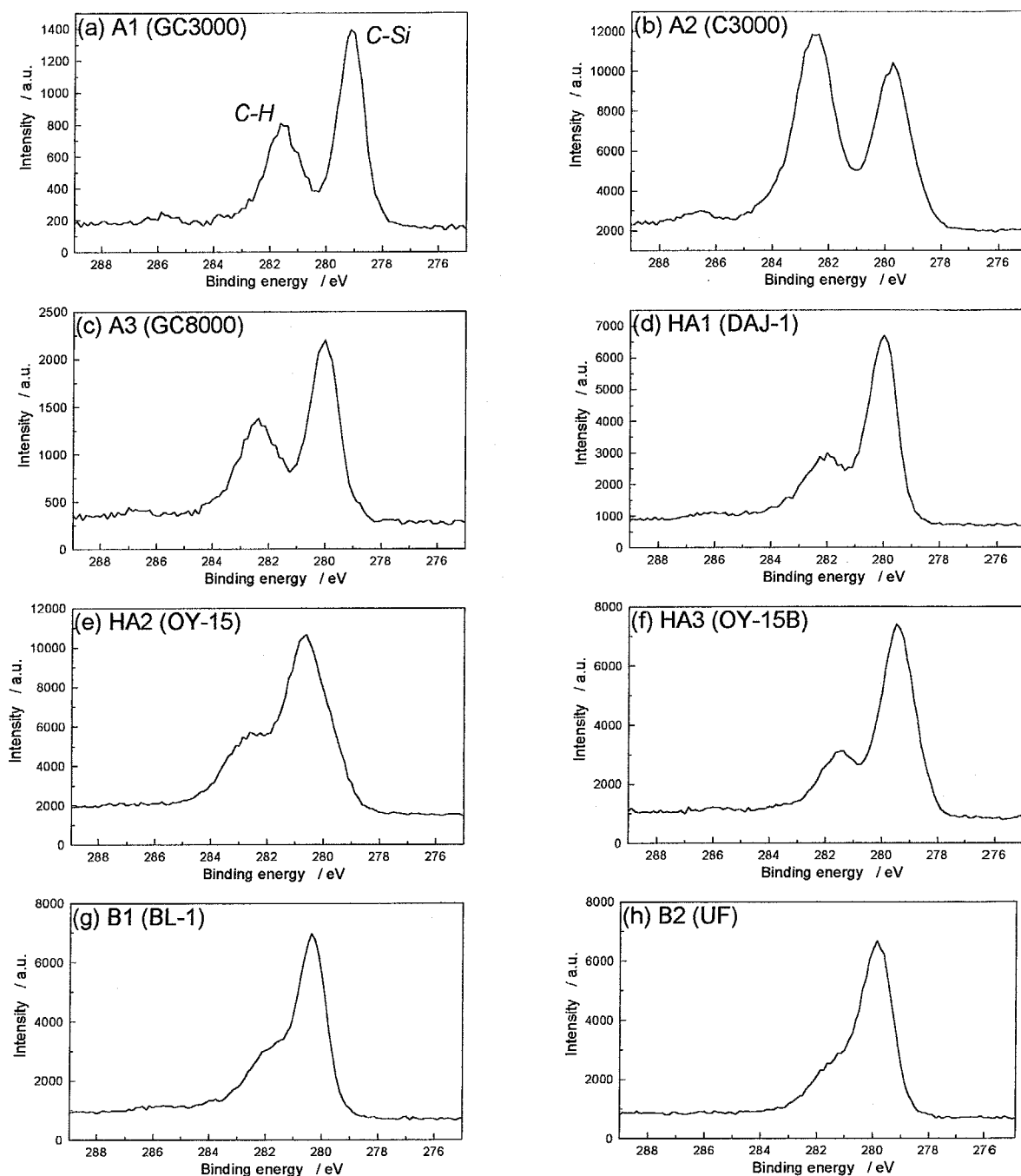


Fig. 4.8 $C 1s$ XPS spectra of various silicon carbide samples.

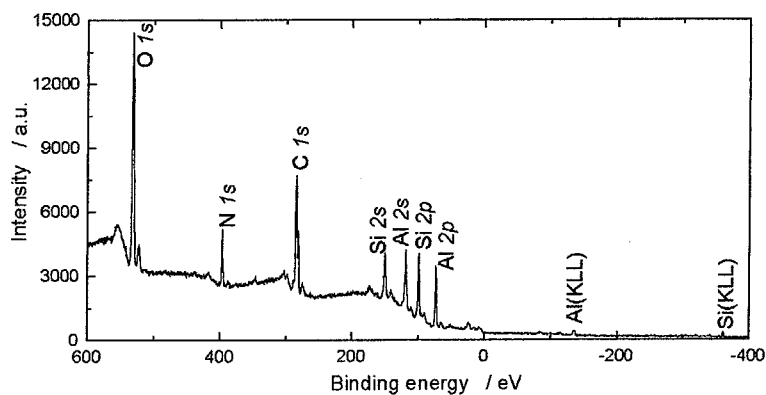


Fig. 4.9 XPS wide spectrum of A1 sample mixed with AlN powder.

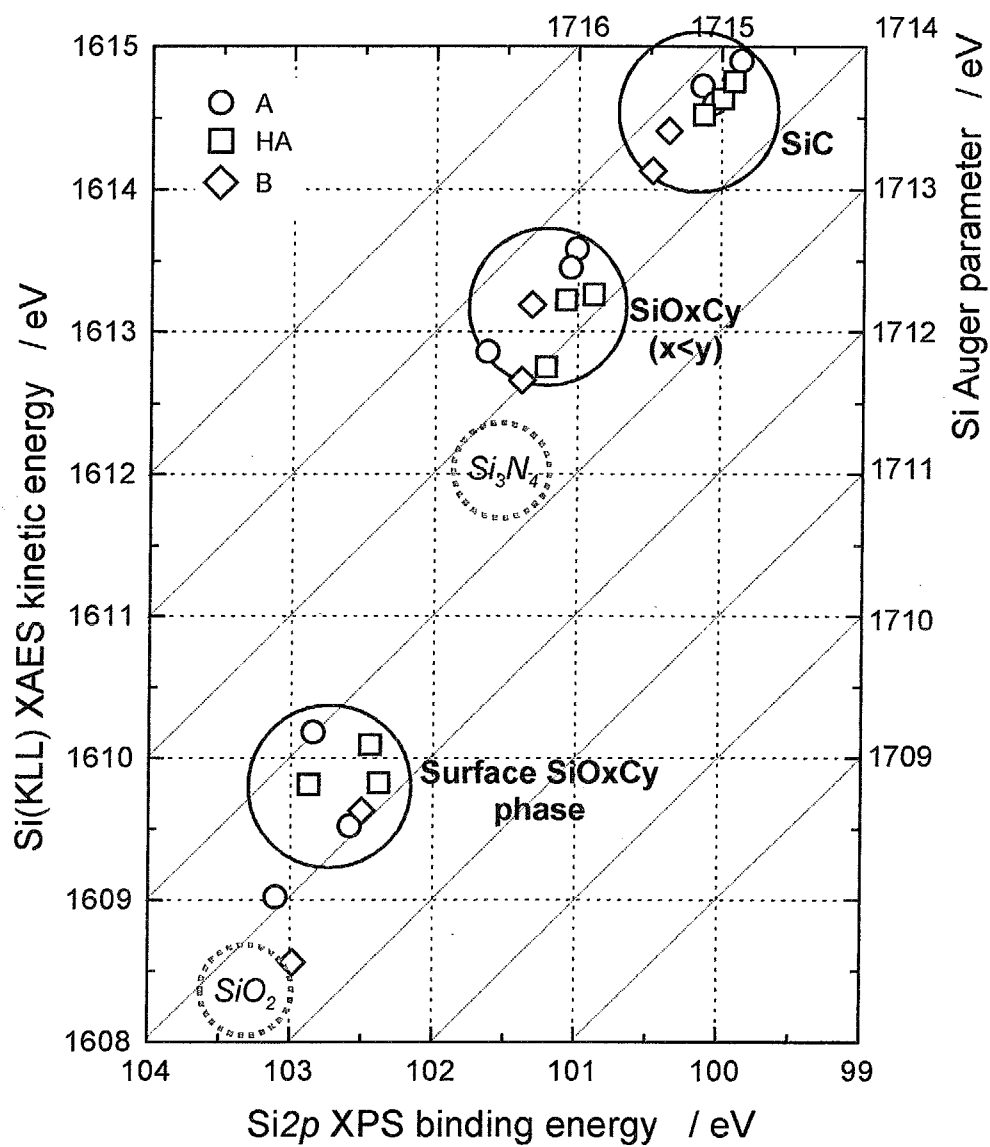


Fig. 4.10 Two dimensional chemical state plots of silicon carbide samples.

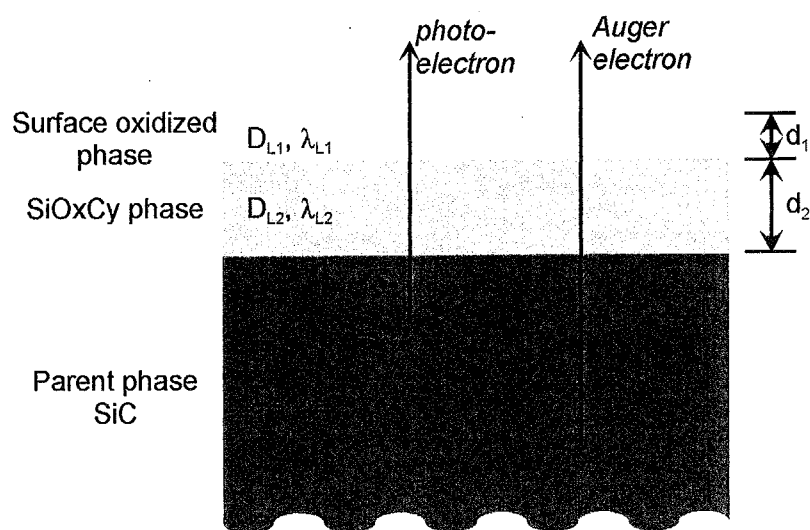


Fig. 4.11 Schematics of double layer model for SiC samples.

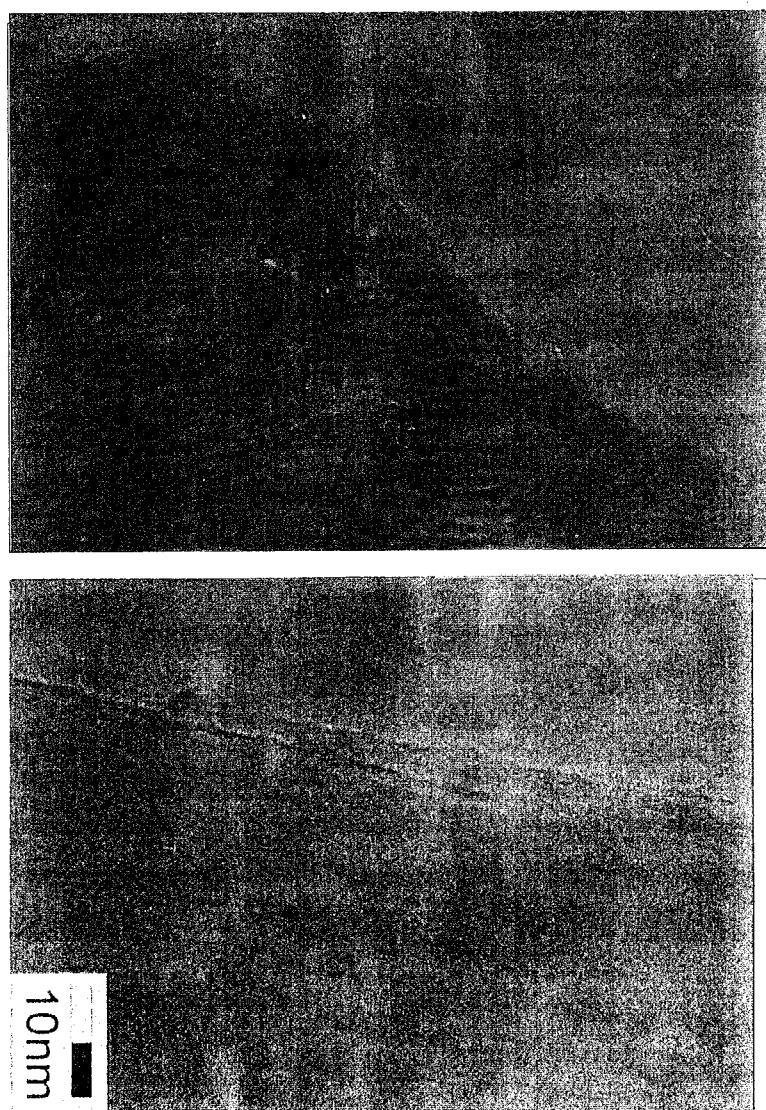


Fig. 4.12 High resolution transmission electron micrograph of silicon carbide samples.

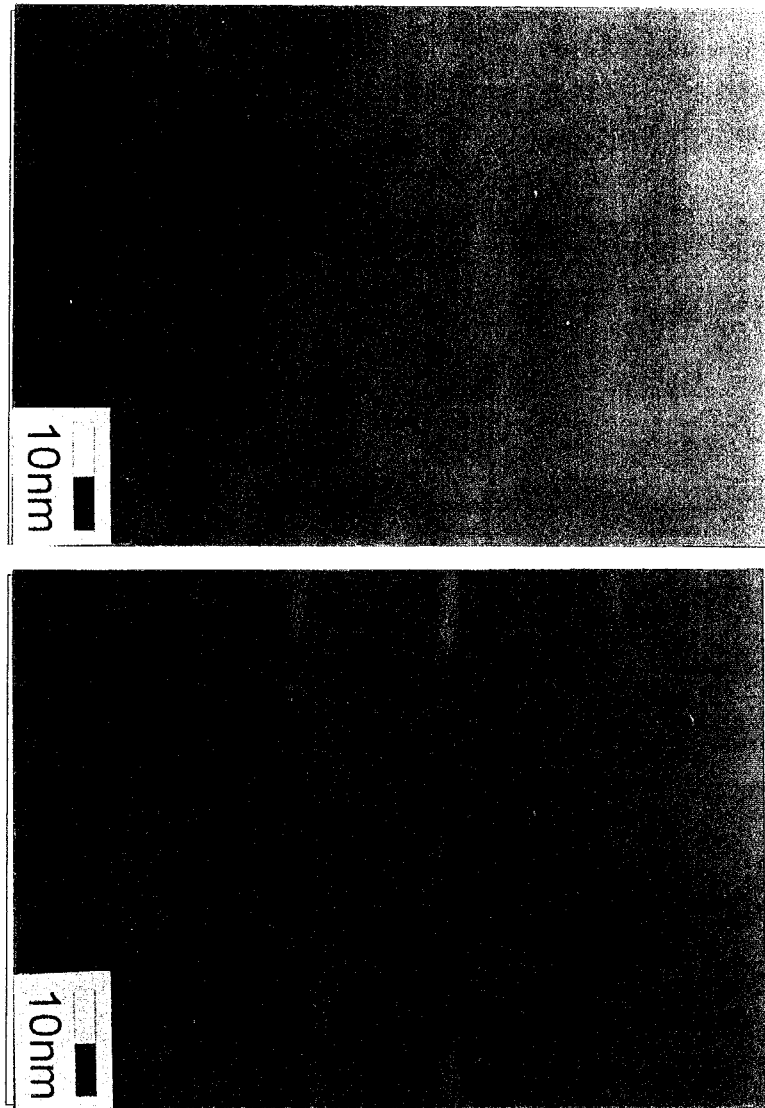


Fig. 4.12 High resolution transmission electron micrograph of silicon carbide samples.

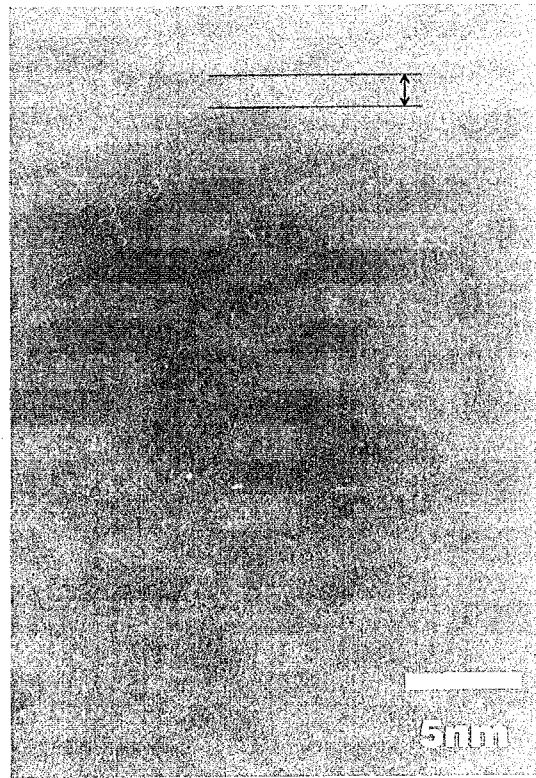
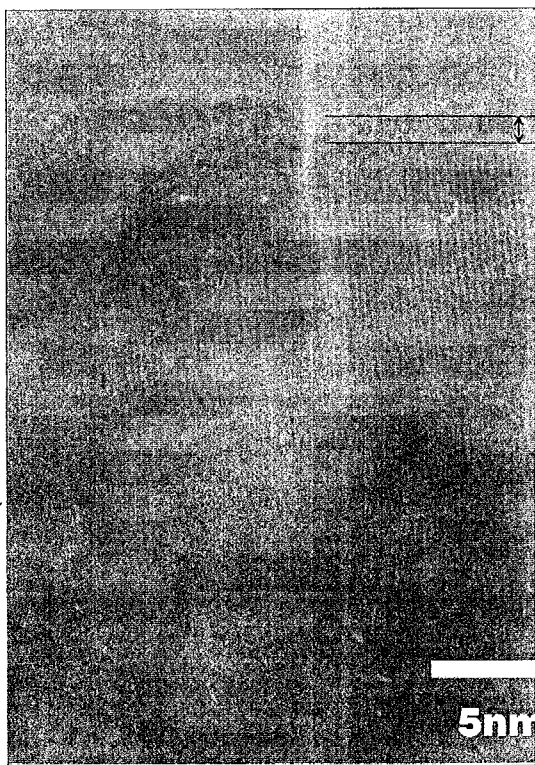
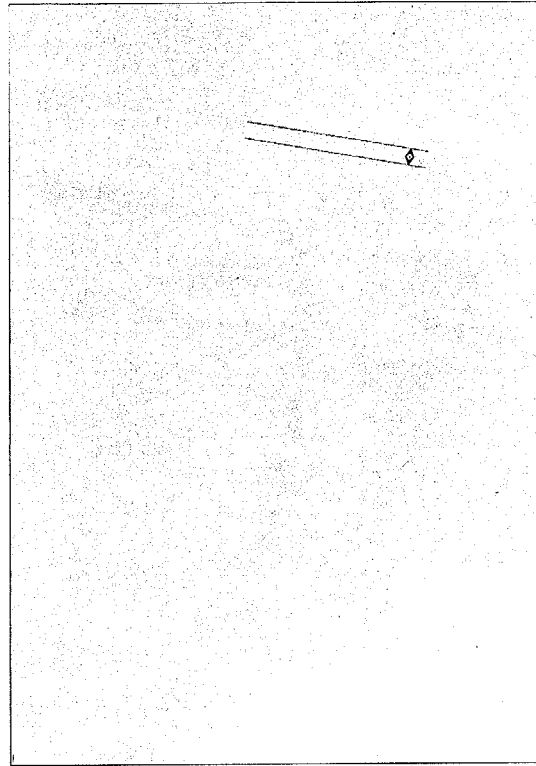
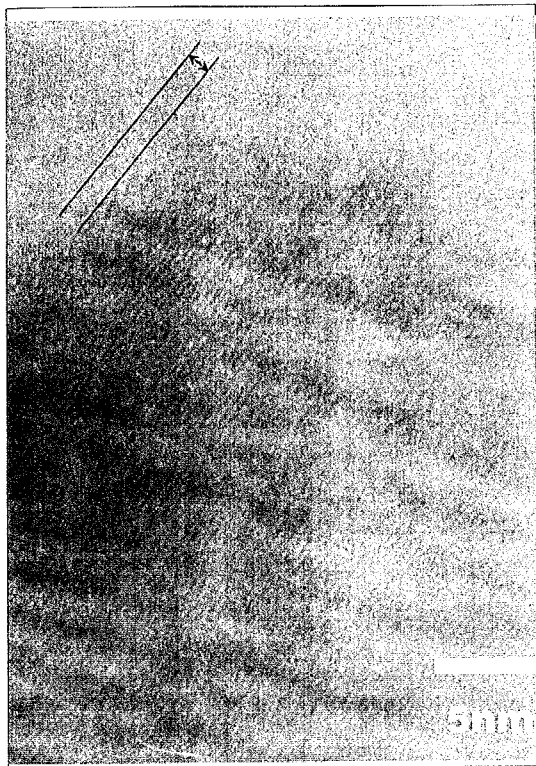


Fig. 4.13 High resolution transmission electron micrograph of silicon carbide samples.

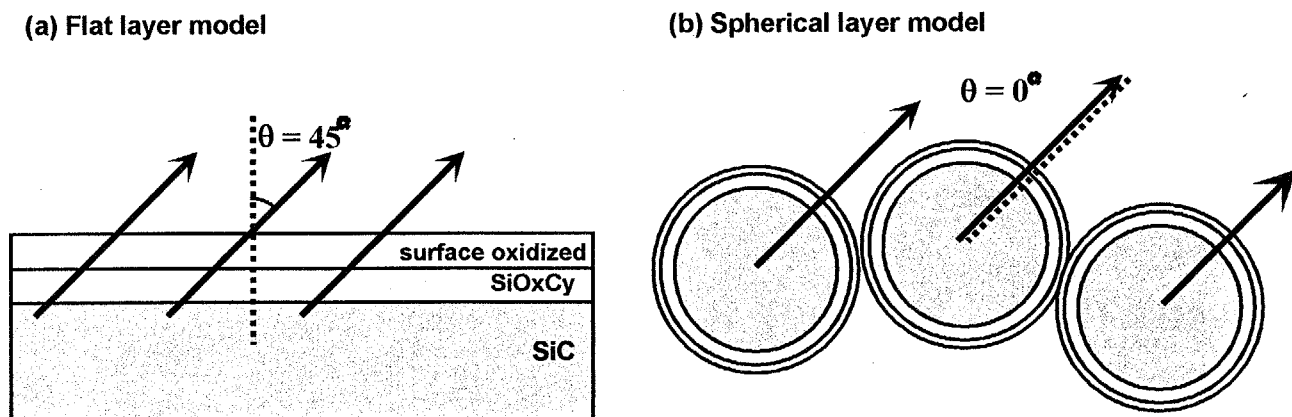


Fig. 4.14 Schematically depicted flat layer model and spherical layer model.

第5章

窒化アルミニウム粉末の表面化学状態と保存による表面状態の変化

5.1 はじめに

窒化アルミニウム(AIN)は、高熱伝導材料としてよく知られており、他の高熱伝導セラミックスに比べて、膨張率がSiに近ことから基板材料として利用されている。2章でも述べたように、AINの熱伝導率は粒内の不純物酸素濃度に大きく依存する。従って、原料レベルでの化学状態の知見が大変有用である。AINの表面酸化物相に関する分析についても、他の非酸化物セラミックス同様に薄膜に関する研究例が多い。TaylorとRabalais¹⁾はAlへのNのイオン注入により生じたAIN薄膜についてXPS, USP, そしてAESで測定を行い、AINのピークエネルギーと標準値となるデータを報告している。この中で、スタンダードのAINは表面が酸化物相で覆われており、これはArスパッタでは除去できなかった。同じ頃、LieskeとHezel²⁾は、同じくNをイオン注入して作製したAIN薄膜についてAESで詳細な測定を行い、表面酸化物相が Al_2O_3 であると報告している。薄膜試料に比べて、粉体に関する研究は多くない。Theresaら³⁾はTEMにより粉末表面の酸化層を直接観察し、それが結晶性のAlONであり、その厚さが2~4nmであると報告している。一方、Liaoら⁴⁾は、XPSとXAESでAIN粉末の表面化学状態を調査し、その酸化物相が $\text{Al}(\text{OH})_3$ から AlOOH のような水酸化物に近いと報告している。また、齋藤ら⁵⁾は製法の異なる市販のAIN粉末をAESと昇温脱離法(TPD)で分析し、製法により酸化物相の化学状態が異なっていることを示した。このように、AINの表面酸化物相については研究者により、導き出された結果が異なっており、まだ十分に議論されていないと考えられる。

この章では、まず市販のAIN原料粉末について、XPS・XAES分析とオージェ係数(AP)を行い、表面酸化相の化学状態について調査した。さらに、これらの粉末を種々の環境下で保存した場合に、表面化学状態がどのように変化するのか調査した。

5.2 実験方法

5.2.1 as-received 試料

実験に用いたAIN粉末は次の通りである。DN1(AP-10, 電気化学工業製)とDN2(AP-50, 電気化学工業製)は、金属アルミニウムの直接窒化法で作製された試料である。DN3(UM, 東洋アルミニウム製)とDN4(US, 東洋アルミニウム製)は、硫黄或いは硫酸塩を助剤として用いた金属アルミニウムの直接窒化法で作製された試料である。CV1(MAN2, 三井化学製), CV2(MAN5, 三井化学製), およびCV3(MAN10, 三井化学製)は、アルキルアルミニウムを用いた化学気相(CVD)法で作製した後、熱処理により粒径を制御した試料である。RN1(type-F, トクヤマ製)とRN2(type-H, トクヤマ製)は、 Al_2O_3 粉末を用いた還元窒化法(炭素還元法)で作製された試料である。これらの特

徴を、まとめて表5.1に示す。なお、AlNの合成方法については、Haussonne⁶⁾の詳細なレビューがある。

これらの試料に加えて、 γ - Al_2O_3 (AKP-G015, 住友化学製), α - Al_2O_3 (AKP-30, 住友化学製), 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ (高純度試薬, 和光純薬製)をそれぞれアルミナ, 水酸化アルミニウム粉末の参照試料とし, AlN 焼結体(SH10, SH50: トクヤマ製)も参照試料とした。

5.2.2 保存条件・水蒸気暴露試料

実験室での長期保存試料は日本セメント(株)中央研究所よりご提供いただいた2年間保存した3種類のAlN粉末(DN1とRN1を含む)を用いた。これらの粉末と上述のDN1とRN1について、所定の期間スチロール瓶内で保存した後、測定に用いた。

また、水蒸気暴露試料は水蒸気発生装置を用いて約80%の相対湿度(約30°C)に調整した窒素ガス気流中で、前述のDN1, DN3, およびRN1をスチロール瓶に入れ、キャップ有りとなしの条件で所定の時間保持し、測定に用いた。装置の概略を図5.14に示す。この時、参照試料としてAlN焼結体(トクヤマ製)とリン酸処理したAlN粉末(WM, 三井化学製)についても、暴露処理を行った。

5.2.3 XPS・XAES 測定

各粉末試料は、Cuテープを用いてMo製のマスクに固定した後、試料ホルダーに取り付けた。測定条件は3.2.2(2)と同様に行った。単色化していない $\text{MgK}\alpha$ 線(15kV, 300W)を励起X線に用い、1253.6eVの $\text{MgK}\alpha$ 線を用いて、 C1s , O1s , Al2p を測定した。また、同じX線源の制動放射で励起された Al(KLL) スペクトルを同時に測定した。得られたピークの束縛エネルギーは、試料表面の不純物相であるハイドロカーボン(CH_x)のピークを284.6eVとして補正した。

5.2.4 粉末X線回折(XRD)

各試料の結晶相はXRD (Geigerflex, リガク製)を用い、X線源に $\text{Cu K}\alpha$ を40kV-20mAの条件で使用した。測定間隔を0.02°/ステップ、時定数を10sとして、 2θ が30~90°の範囲を測定した。

5.3 結果と考察

5.3.1 種々のAlN粉末の化学状態分析

(1) 不純物と吸着質

各試料に含まれる不純物、及び粉体の比表面積のカタログ値を表5.2にまとめて示す。図5.1はDN1試料をモノクロ $\text{Al K}\alpha$ 線源で励起して測定したスペクトルである。 Si_3N_4 や SiC の場合と異なり、不純物ピークはほとんど見られないことがわかる。各元素のピーク位置を高分解条件で測定しても、明瞭なピークは検出されなかったため、ここでは不純物の分析は行わなかった。図5.2に各試料のワイドスペクトルを示す。各試料とも母相からのAlとNの他に表面酸化相からのOと表面不純物のCのピークが見られた。 O1s と N1s の強度比には試料による差が認められたが、これは表面酸化相の化学状態や化学組成が異なるためと考えられる。そこで、不純物酸素量と比表面積の関係を調べてみた。その結果を図5.3に示す。DN試料とRN試料では比表面積と不純物酸素

量に相関が見られた。これに対して、CV 試料では相関性が得られなかった。これは、CV 試料の比表面積が熱処理により制御されているためと考えられる。

図5.4に各試料のN1sスペクトルを示す。各スペクトルのピーク位置、半値幅の値を表5.3に示す。AlNに帰属される主ピークの位置は、試料により396.40~396.81eVまで変化した。製法との関係を見ると、DN試料では試料間の差が大きかったのに対し、CVとDNではそれぞれ396.7と396.5eVであった。ピークの絶対値には、測定時の帯電状態が大きく影響する。このため、観察されたエネルギー差を有意に解釈することは難しいが、DN試料が他の試料よりも帯電状態が不安定である可能性が考えられる。しかしながら、N-Al結合の化学状態は試料間で大きな差がない。その一方で、ピークの半値幅は各試料間で概ね、DN>CV>RNの順になった。半値幅が大きいことは、主ピークであるN-Alの化学状態に広がりがあることを意味しているが、ここで得られた結果からだけでは何が関係しているのかについては明らかにできなかった。また、RN試料では対称なピークが得られたのに対し、DNとCV試料では高束縛エネルギー側にテーリングした非対称なピークとなった。このテールは図5.3に示すように2つにピーク分離することができた。Bischoffら⁷⁾のSiN薄膜に関する報告をもとに判断すると、これらのピークはそれぞれイミド基(=N-H)とアミド基(-NH₂)に帰属される。各ピークの主ピークに対するピーク面積比を求め表5.4に合わせて示す。DNとCV試料でイミド基やアミド基の量に大きな違いは見られなかった。これらの2つの表面基は原料作製後に空気中の水分との反応により生じたと考えられる。これに対して、RN試料は作製後に未反応炭素を除去するために高温で酸化処理することが知られている。これにより、表面酸化物相が保護膜として働き、イミド基やアミド基が生じなかったと考えられる。

(2) 各相の化学状態と化学組成

DN1試料のAl(KLL)XAESとAl2pXPS光電子スペクトルと、それらをピーク分離した結果を図5.5に示す。XAESスペクトルで1389~1390eVを中心とするピークがAlNのピークであり、1387eV付近のピークは表面酸化相による。1381と1383eV付近に見られる小さいピークはサテライトで、それぞれ表面酸化相とAlNに対応している。同様にXPSスペクトルはAlNと表面酸化相の2つのピークにピーク分離することができた。ただしSi₃N₄やSiCの場合と同様に、オージェ電子と光電子の脱出深さの差を利用して、XAESスペクトルでのAlNに対する表面酸化相のピーク面積比を用いて光電子のピーク面積比に制限をかけながらピーク分離した。得られたピークのエネルギー値を用いてそれぞれのオージェ係数を算出した。各試料の表面酸化相とAlN相のオージェ係数を、参照試料であるAlN焼結体、 α -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃、Al(OH)₃とともに図5.6に示す。まず、参照試料についてみると、AlNでは約1463eV、Al₂O₃では α 相で1461.8eV、 γ 相で1461.4eV付近となった。Si系物質では酸化物相と窒化物・炭化物相のオージェ係数の差は大きく、組成の見積もりも精度良くできたが、AlN系ではそれらの差が小さいために困難なことが予想される。また、SiO₂とは異なり、Al₂O₃では相により、オージェ係数値が大きく異なることが明らかになった。各試料におけるAlN相のオージェ係数は1462.52~1462.86eVまで変化した。これらの値は焼結体の値1462.95eVよりも小さかった。Si₃N₄やSiCでは、焼結体などの参照試料と各粉末試料のオージェ係数はほぼ同じ値であったが、AlNでは明らかに異なっていることになる。AlNは酸素が固溶しやすいと一般に言われている⁸⁾が、本結果は焼結体よりも粉末試料のオージェ係数の方が酸化物よりの値となったことから、酸素の固溶の可能性が考えられる。一方、表面酸化相のオージェ係数は1461.37~1461.82eVとなった。こ

の値は焼結体試料の表面酸化相の値とよく一致した。この値の範囲は、ちょうど $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の範囲と一致しているが、表面酸化相が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような緻密な状態であるとは考えられないことから、酸化物に近い場合は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような化学状態であると考えられる。それよりもオージェ係数が窒化物相よりの場合は、 Si_3N_4 粉末と同様に、わずかにNが固溶した酸窒化物(AlON)に近い化学状態と考えることが出来る。オージェ係数から判断すると、DN1, DN2, およびRN1は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に近い化学状態を示し、他の粉末試料と焼結体は AlON に近い化学状態を示していると言える。

さて、 Si_3N_4 と SiC では窒化物・炭化物から酸化物へ変化していく際に TX_4 ($\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{C}$)四面体構造を崩すことなく変化していくため、四面体構造をもとにして式3.2や4.1のようなオージェ係数の変化と組成の関係式を得られた。しかし、 AlN では AlN_4 四面体が例えば $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化すると AlO_4 と AlO_6 の両配位多面体を有する構造となるため、単純なモデルでは考えることが出来ない。そこで、 SiAlON のように構造内の酸素分率に変化する試料を参照に酸素分率とAlのオージェ係数の関係を調べてみた。その結果を図5.7に示したが、 Si-N 系のRievriereら⁹⁾の結果と同様な関係式が得られた。これはNとOのオージェ係数に対する寄与が異なるためと考えられる。これを2次関数で近似すると、酸素分率 x ($=\text{O}/(\text{O}+\text{N})$) は、

$$x = 0.9975 - 1.27691\Delta\text{AP} + 0.40913(\Delta\text{AP})^2 \quad (5.1)$$

で表された。ここで ΔAP は $\Delta\text{AP} = \text{AP}(x) - \text{AP}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ である。この式を用いて得られた、表面酸化相と AlN 相の酸素分率、およびそれら酸素分率から求めた組成式を表5.xに示す。 AlN 相の酸素分率は $x=0\sim0.07$ であり、製法に対する依存性は見られなかった。CVは試料によらず酸素分率が0.04で一定の値を示した。この値から組成式を算出すると $\text{AlO}_{0.07}\text{N}_{0.95}$ から $\text{AlO}_{0.00}\text{N}_{1.00}$ の範囲であった。このように、 AlN 相のオージェ係数は酸素の寄与による影響が大きいので、焼結体に比べて大きくオージェ係数がずれていても組成的には酸素の固溶量はわずかであることが分かった。一方、各試料の表面酸化相については、酸素分率が $x=0.51\sim1.00$ まで大きく変化した。また、製法との相関性が認められ、酸素分率の大きさは $\text{DN1,2} > \text{RN} > \text{CV} > \text{DN3,4}$ の順となった。 AlON スピネルの酸素分率が0.7程度であることを考えると、DN1, DN2とRN1試料の表面酸化相は Al_2O_3 に近い化学状態であるが、他は AlON に近い化学状態であることが改めて確認された。酸素分率から見積もった化学組成は $\text{AlO}_{0.61}\text{N}_{0.59}\sim\text{AlO}_{1.49}\text{N}_{0.00}$ まで変化した。同じ製法のDNでも表面酸化相の化学状態には差が認められることから、 AlN の表面酸化相の化学状態は製法だけに依存しているわけではないことも明らかになった。

(3) 表面酸化相の厚さ

XAESペクトルにおける表面酸化相の AlN 相に対する面積比から表面酸化相の層の厚さを算出した。この時、 SiC 粉体の分析で得られた知見をもとに粒子モデルを用いて計算を行った。この結果を、図5.8に示す。表面酸化相の厚さは、DNで0.7~1.3nm, CVで0.6~1.0nm, RNで1.7nmとなった。従って、RN試料の表面酸化相の厚さは他の試料に比べて厚いことがわかった。これらの値はTheresaら¹⁰⁾のTEMの報告よりも相当薄く、TEMの結果とは一致しなかった。従って、3章で述べたようにTEMで表面層を観察しやすい領域から求めた結果と本研究で用いたXPSでの平均的な相厚の値には大きな差があることがわかった。CV試料では表面酸化相の厚さは $\text{CV3} < \text{CV2} < \text{CV1}$ の順になっており、合成後の熱処理条件に対応した順で、熱処理が進むにつれ表面酸化相の厚さが増加していくことを表していた。従って、RN試料では残存炭素を取り除く熱処理の影響で表

面酸化相が厚くなったと考えられる。一方、DN試料では試料による差が大きかった。これは、やはり合成後の粉碎処理の影響などが原因と考えられる。試料の比表面積と酸化物相の厚さの関係を図5.9に示す。DN試料は低比表面積側では表面酸化相の厚さは変化しないが、高比表面積になるに従い急激にその厚さが増加した。一方、CV試料では高比表面積試料の表面酸化相の厚さが薄く、低比表面積になるに従い増加した。RN試料では、あまり大きな変化は見られなかった。これらの結果から、原料製法を選択することにより、目的とする比表面積と酸化物相の厚さを制御出来ることが考えられる。

次に、ここで得られた表面酸化相の厚さ、オージェ係数より見積もった化学組成、および試料の比表面積と全酸素量から表面酸化相に含まれる酸素量を算出した。この結果を、表5.xに示す。また、その結果から求めたバルクの酸素濃度とオージェ係数から見積もったAlN相の酸素濃度もあわせて示す。表面酸素濃度は試料により大きく異なっており、14~92%まで変化した。製法との相関性も認められ、 $RN > CV > DN$ の順となった。この値をもとに、バルク相の酸素濃度を計算したところ、DNで0.41~0.60%、CVで0.25~0.42%、RNで0.07~0.35%となり、ここにも製法による違いが認められた。AlN相中への固溶酸素量が最も少ないのはRN1試料であることが分かる。一方、先程求めたAlN相のオージェ係数から求めた酸素濃度は、DN3とDN4を除くと、非常に大きくなった。これは、 Si_3N_4 やSiCでは見られなかった現象で、AlNではXPSで観察できる表面3nm程度の領域は表面酸化相から酸素拡散の影響を受けていると考えられた。従って、本研究で用いた方法で粉末の表面状態を分析する場合には、単結晶や焼結体など表面近傍まで均質な参照試料のデータを測定しておくことが不可欠と言える。

(4) 2次元化学状態プロット

図5.10には横軸に $Al2p$ XPSの束縛エネルギーを、縦軸に $Al(KLL)$ XAESの運動エネルギーをプロットした2次元化学状態プロット図²⁷⁾を示す。この図でも、Si系の場合と同様に $y=x$ の方向がオージェ係数を表している。まず、AlN相は Si_3N_4 に比べて、幅広く分布していることがわかる。参照試料である焼結体を右上に左下側に連なった形でプロットされるが、この連なりはSiCのように $y=x$ に平行ではなく、明らかにAlNと Al_2O_3 を結ぶ線上に位置していた。オージェ係数値と同様にDN3とDN4のデータは、焼結体に近い位置にプロットされた。これに対し、他の試料では明らかにプロット位置もずれており、前述したようにわずかに酸素が固溶したAlN相であることが明らかであった。一方、表面酸化相は同様に幅広いプロット領域となった。この領域もやはり、AlNと Al_2O_3 を結んだ線上に細長く連なっていた。参照試料と比較してみると、 $\alpha-Al_2O_3$ や $Al(OH)_3$ とはプロット位置が異なっていることから、 $\gamma-Al_2O_3$ に近い状態と言える。オージェ係数の結果からも明らかのように、組成を考えると表面酸化相の組成は $\gamma-Al_2O_3$ からAlON組成まで変化していたが、DN1,2、CV1,2そしてRN1では $\gamma-Al_2O_3$ に近い状態であるが、残りはAlONに近い化学状態と考えられる。また、焼結体の表面酸化相もAlONに近い化学状態であった。比較的低温の熱処理でもAlNの表面がAlON相で覆われるとの報告¹¹⁾があることから、焼結体の表面酸化相がAlON状態であることは妥当な結果と考えられる。以上の結果から、AlN粉末では2次元化学状態プロットとオージェ係数を合わせて判断することで、それぞれ単独で判断するよりもその化学状態をより正確に判断することができた。

(5) 結晶子サイズと格子歪み

各試料の XRD 図を図 5.11 に示す。各試料とも、JCPDS カードの No.25-1133 に対応するピークしか認められなかった。結晶子サイズと格子歪みは Williamson と Hall¹²⁾の方法により求めた。結晶子サイズと不均質歪みは、この 2 つのブロードニングの角度依存性の差をもとにして分けられている。Stokes と Wilson¹³⁾は Scherrer の式¹⁴⁾をもとに、結晶子のサイズ、 D とピークの積分幅 B_D の間で、

$$B_D = \lambda / D \cos \theta \quad (5.2)$$

が成り立つことを導いている。また、試料の不均質歪み η と積分幅 B_d との間に

$$B_d = 2 \eta \tan \theta \quad (5.3)$$

が成り立つことも示している。結晶子サイズと不均質歪みの両方による広がりがある場合は、全体の積分幅 B は

$$B = B_D + B_d = \lambda / D \cos \theta + 2 \eta \tan \theta \quad (5.4)$$

ここで、両辺に $\cos \theta$ をかけて、

$$B \cos \theta = \lambda / D + 2 \eta \sin \theta \quad (5.5)$$

が得られる。従って、 $B \cos \theta$ と $\sin \theta$ を 2 つ以上の回折線から求めることで、結晶子サイズと不均質歪みを分けて求めることができる。この方法に利用した回折線を表 5.x に示す。図 5.x の中で、他のピークと重なりが大きいピークを除いて解析を行った。こうして得られた Hall プロットの例を図 5.x に示す。普通は、CV2 や RN1 試料のように全てのデータが 1 つの直線上に並ぶが、実際には DN1 のように $00l$ のピークが大きすぎる試料も見られた。そこで、そのような試料については、 $00l$ とそれ以外に分けて解析を行った。この結果を表 5.x に示す。

まず、DN1,2,4 と CV1 試料は、 $00l$ のデータが大きすぎており分けて計算する必要があった。これらの試料は、DN1 を除いて $00l$ の結晶子サイズがそれ以外から求まるサイズよりも大きいことから、 c 軸方向の結晶子が a , b 軸方向より大きいことが分かる。各試料の結晶子サイズは、DN 試料で 1.1~1.4nm, RN 試料で 1.1nm, そして CV 試料で 0.7 から 0.9(1.0)nm であった。この結晶子サイズは製法に依存して変化し、気相法で作製した試料の結晶子サイズがもっとも小さく、還元窒化粉、直接窒化粉の順に大きくなった。気相法の試料は、はじめに非晶質の AlN 粉末を作製し、これを熱処理して結晶化させていることから結晶子が小さいと考えられる。また、Lonnberg¹⁵⁾は粉碎により結晶子サイズが小さくなることを報告しており、この結果をもとにすると同じ製法で比表面積が大きく異なる DN3 と DN4 にその差が現れると考えられる。しかし実際には合成後の粉碎よりも、製法が異なる DN3,4 と DN1,2 間の方の差が大きく、硫黄や硫酸鉛を用いて窒化反応を促進した DN3,4 の方が結晶子サイズが小さかった。従って、気相法以外の試料での結晶子径の違いは、合成時の温度に強く依存していると考えられる。一方、試料の不均質歪みについては、DN 試料では粉碎時間が最も短いと考えられる DN3 で最も小さかった。CV 試料では熱処理時間が長くなるとともに歪みが低下していた。RN 試料は他に比べると不均質歪みの程度が小さく、これには前述した熱処理が効いていると考えられる。

5.3.2 AlN 粉末の保存による化学状態分析

5.3.2.1 実験室での保存による変化

(1) XPS・XAES スペクトルの変化

測定した XPS ワイドスペクトルを図 5.15 に示す。DN1 と RN1 どちらの試料についても、保存期間の増加に伴い $N1s$ スペクトルの強度が低下し、相対的に $O1s$ の強度が強くなった。従って、試料表面が徐々に酸化物へと変化したと考えられる。図 5.16 は XPS のピーク強度比から求めた試料の表面領域での O/N 比の時間変化を示している。どちらの試料も、保存時間に応じて O/N が増加するが、その変化に試料の製法による差が認められた。つまり、DN1 試料では時間の経過に伴い直線的に増加したが、RN1 試料では 1 年の保存まではほとんど変化が認められず、その後は DN とほぼ並行に増加した。最終的に、未処理では DN1 の方が O/N の値は小さかったが、4 年間の保存の後には DN1 が RN1 の数倍の値となった。一方、 O/Al もまた保存時間に応じて増加したが、4 年間の保存の後にはどちらの試料についても約 2 になった。 AlN の水和による酸化の進行を考えた場合、その変化は次式のように表される。



また、生じる酸化相が水酸化物である場合は



と表される。宝飯存知に生じる変化を表面が酸化相で覆われたと仮定すると、 O/Al は前者では 1.5、後者では 3 となる。しかし、得られた結果では約 2 となったことから、実際には次式で表されるような酸水酸化物が生じていると考えられる。



次に、 $Al(KLL)XAES$ スペクトルでの表面酸化相の AlN 相に対するピーク面積比の変化を調べた。瓶内保存試料の結果を図 5.25 に示す。どの試料も保存時間の経過とともに酸化相の割合が増加するが、その変化の様子に違いが見られた。DN1 と RN1 では、保存初期には反応が進まないが、10 日過ぎより酸化相が増加しはじめ、その後直線的に増加した。このとき、反応速度はほぼ同じであった。これに対して、DN3 では保存開始直後より反応が進行して酸化相が増加した。また、酸化相は直線的に増加したが、その速度は前述の 2 試料の約 3 倍であった。DN1、Dn3、及び RN1 の比表面積はそれぞれ、3.8, 1.3, 3.3 m^2/g である。一般的には高比表面積の試料の方が反応は早く進行するので、ここで得られた結果と矛盾する。従って、 O/Al 比の変化のところで述べたように表面酸化相の化学状態が反応速度に大きく寄与していると考えられる。つまり、酸化物に近い酸化相では、水和反応時間分の反応の遅れとそれに加えて弱いながらも酸化被膜の役割を示す。これに対し、 $AlON$ に近い酸化相では窒化物と H_2O が直接反応するために酸化がすぐに進行してしまう。また、ここで生じる酸化相、厳密には水酸化物は緻密な膜ではないため、元々存在する酸化相のような耐酸化性がないために反応が進行しやすい。図 5.26 には焼結体の結果を示す。焼結体では保存の初期に酸化相の割合が増加するがその後ほとんど増加しなくなる。これは、焼結体のように高温下で形成された表面酸化相を持つことで水和・酸化作用を抑制できることを示唆した結果と考えられる。

(2) オージェ係数の変化

$Al2p$, $Al(KLL)$ スペクトルをピーク分離した結果から各相のオージェ係数を算出し、酸化物相の AlN に対するピーク面積比とともに表 5.8 に示す。DN1 と RN1 のどちらについても、酸化相

の化学状態に大きな変化は見られなかった。その化学組成は、わずかに窒素を含む酸化相と考えられた。一方、AlN 相のオージェ係数は、保存に伴いわずかに値が増加した。この変化は、焼結体の AlN の組成に近づいていく変化と考えられた。しかし、保存環境下では 3 章で述べた粉碎処理のような新規な AlN 面の表面露出のような効果は期待できないことから、酸化相の増加によるピーク分離の不確実性が原因と考えられる。

(3) 2 次元化学状態プロット図

図 5.19 には横軸に Al2pXPS の束縛エネルギーを、縦軸に Al(KLL)XAES の運動エネルギーをプロットした 2 次元化学状態プロット図を表面酸化相について示す。オージェ係数に大きな差は認められなかったが、図中には未処理の試料と長期保存した試料とのプロット位置に大きな差が見られた。未処理の試料では、DN1 と RN1 の間に差はなく、前に述べたように γ -Al₂O₃ に近い化学状態であった。これに対して、長期保存した場合は、明らかに大きな右上へのシフトを示し、そのプロット位置は参照試料の水酸化物や酸水酸化物に対応した。保存期間によらず、ほぼ同じにプロットされていることから、最表面の水和反応は保存の初期に生じたと考えられる。酸化相の量と O/N 比が 1 年保存までは大きな変化を示さなかったことから、AlN 粉末の保存による酸化は 2 段階で進行すると考えられる。すなわち、元々ある酸化相の表面に水和により OH 基が生じる反応が起こり、その後に OH 基を媒体に酸化(水和)反応が内部に進行していくと考えられる。また、前述のように O/Al が約 2 となったことから、表面の化学組成は AlOOH に近い状態と考えられる。

また、ここでの変化はオージェ係数に差がないまま光電子とオージェ電子が化学シフトを示すことを表している。この変化については 6 章で詳しく述べるが、表面酸化相中の Al-O-Al 結合が切断されて Al-OH となり、これにより Al-O 多面体の重合度が低下したことによる化学シフトと考えられる。

5.3.2.2 水蒸気気流中での変化

(1) 粉末試料の形態と結晶相の変化

図 5.20 に、21 日間保存した試料の写真を示す。サンプル瓶内に保存した場合、見た目には大きな変化は見られないが、未処理のものと比較して凝集塊が大きくなった。開放系で直接水蒸気にさらした試料は、瓶内保存試料と似た状態に見えるが、DN1 と RN1 は、凝集物が固い殻をもつ状態に変化していた。DN2 は細かい粉であり、凝集が見られなかったが、そのままの状態でも固まっていた。前述の実験室に保存した結果から判断すると、水酸化物が生じていると考えられる。一方、リン酸処理されている PH はどちらについても未処理の試料との差は見られなかった。

図 5.21 に各試料の XRD パターンを示す。瓶内保存した試料では AlN の回折線以外に回折パターンが見られないことから、変化が生じていてもごく表面に限られることが分かった。一方、開放試料では PH を除いた試料で Al(OH)₃、ギブサイトの生成が認められた。従って、先に述べた固い凝集物はギブサイトの粒子であると考えられる。

(2) XPS スペクトルの変化

測定した XPS ワイドスペクトルを図 5.22 に示す。粉末試料の例として挙げた RN1 は、瓶内保存では徐々に表面の N 量が減少していくことが分かった。一方、開放系では急激に N が減少し

13 日後にはほとんど観察できなくなった。これに対して、同じ粉末でも PH は開放系であるに関わらず 52 日後にもほとんど変化が見られなかった。参照試料として用いた焼結体を開放系で保存した場合は、RN1 粉末と同様に N のピーク強度が徐々に減少した。ここまでの結果より、AlN は水蒸気との反応性が高く、焼結体でもその表面が酸化してしまうことが明らかになった。また、リン酸による表面処理が耐酸化性の向上に効果的であることが分かった。

図 5.23 に、図 5.22 の各元素のピーク強度比より算出した O / Al 比の保存による変化を示す。まず、瓶内保存した試料については、保存時間の経過に伴い O / Al 比が増加し、50 日経過後には約 2 になった。これは、前述の実験室内に保存した場合と同じであった。一方、PH 試料では保存による変化は観察されなかった。各試料の変化には違いが見られた。DN1 と RN1 試料では 10 日まではほとんど変化が見られなかったが、その後徐々に O / Al が増加した。これに対して DN2 では保存開始直後から O / Al が増加した。DN1 と RN1 は前述のように表面が γ - Al_2O_3 に近い酸化相であり、そこでまず水和反応が生じ、その後酸化反応が粉体内部にまで進行した。これに対して DN3 試料の表面酸化相は AlON に近い化学組成である。この為、水和の段階が無いまま直接窒化相に反応が進行し、式 5.8 で表される AlOOH が生じる反応が生じたと考えられる。また、これだけ急激に反応が進行しても、そのまま単調に増加することなく O / Al = 2 に漸近していくことから、水蒸気圧が低い瓶内保存の場合は酸窒化物相までしか反応が進行しないことが、改めて確認された。

これに対して、開放系の試料では試料間で大きな差は見られなかった。前と同様に PH 試料は保存による変化を示さなかった。DN1、DN3、及び RN1 は 10 日ぐらいまでで急激に O / Al が増加し、O / Al = 2 を簡単に越えてしまうが、20 日前後で O / Al = 3 に漸近する。従って、水蒸気圧が高い開放系の場合は、式 5.7 のように $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成する事が分かった。XRD でも $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成していることから、爆発的な速さで深さ方向にも反応が進行していると考えられる。

焼結体では、粉末の場合と異なり、緩やかに O / Al が増加した。また、反応初期には O / Al がほとんど変化を示さなかったことから、表面酸化相の水和時間分だけ深さ方向への反応が遅延されていると考えられる。

(3) Al(KLL)スペクトルの変化

次に各試料の Al(KLL)XAES スペクトルを図 5.24 に示す。前述のように、1389~1390eV を中心とするピークが AlN のピークであり、1387eV 付近のピークは表面酸化相による。また、1381 と 1383eV 付近に見られる小さいピークはそれぞれのサテライトである。粉末試料は保存により表面酸化相が AlN 相を凌いで主ピークとなっていた。前述のように XAES の脱出深さはおよそ 3nm であることから、表面酸化相の厚さがその程度にまで増加したと考えられる。一方、PH では Al(KLL)スペクトルの変化は見られなかった。この結果からもリン酸塩による表面処理が耐酸化性の向上に寄与していることがわかる。また、焼結体ではわずかながら表面酸化相の増加が見られた。この変化は O / Al 比の増加に比べて、ずっと低いことから、表面付近の酸素量の増加は酸化物相の増加ではなく水和による酸素の増加と考えられる。



次に、Al(KLL)XAES スペクトルでの表面酸化相の AlN 相に対するピーク面積比の変化を調べた。その結果を図 5.18 に示す。もともとは DN1 試料の方が酸化相の割合が低い、保存の初期より酸

化相の量が直線的に増加し、4 年保存した試料では未処理の約 40 倍にまで増加した。一方、RN1 試料は未処理での酸化相の割合が2年間の保存期間を経ても大きく変化しなかった。その後はDN1 試料同様に急激な増加を示し、4 年間の保存の後では未処理の約 8 倍にまで増加した。この結果から、直接窒化法による粉末に比べて還元窒化法による粉末の方が保存による変化の度合いが小さく、耐候性に優れていることが明らかになった。

(4) オージェ係数の変化

Al₂p, Al(KLL)スペクトルをピーク分離した結果から各相のオージェ係数を算出し、酸化物相の AlN に対するピーク面積比とともに表 5.9 に示す。図 5.27 に瓶内保存試料の実験前後でのオージェ係数の変化を、各参照試料の値とともに図示した。粉末試料は元々試料により γ -Al₂O₃ から AlON まで異なっていたが、保存実験後にはすべて水酸化物になった。これに対して焼結体では開放系での実験であるにも関わらず水酸化物と酸化物の間の DN1 と RN1 の実験前の状態までしか変化しなかった。このような結果からも、同じ酸化相であっても熱処理などの条件により耐酸化性の度合いに大きく影響していると考えられる。

5.4 まとめ

市販されている AlN 粉体と関連試料を XPS・XAES で分析し、Al ピークについてオージェ係数を求めて化学状態を調べ、保存環境下での変化と水蒸気暴露時の変化についても検討したところ、以下のようなことが明らかになった。

- (1) 直接窒化法粉末と CVD 法粉末の表面にはイミド基とアミド基が認められたが、還元窒化法粉末には認められなかった。両粉末中のイミド基とアミド基の量に大きな差は認められなかった。
- (2) AlN 粉末の表面は酸化相に覆われていたが、その化学状態は γ -Al₂O₃ から AlON に近い状態まで試料により異なっていた。
- (3) XAES スペクトルの表面酸化相とバルク相のピーク面積比から求めた酸化相の厚さは、還元窒化法粉末>CVD 法粉末>直接窒化法粉末の順であり、その厚さは約 0.6~1.7nm であった。
- (4) 表面酸化相の化学状態をもとに、バルク相中の酸素濃度を求めたところ、還元窒化法粉末<CVD 法粉末<直接窒化法粉末の順に酸素濃度が増加した。一方、バルク相のオージェ係数から求めた酸素濃度はこれよりも高いことから、表面酸化相の下には表面からの酸素拡散の影響を受けた領域の存在が示唆された。
- (5) AlN 原料粉末の作製方法により結晶子径と格子歪みに違いが認められることがわかった。
- (6) AlN 原料粉末を実験室に保存したところ、還元窒化粉の方が直接窒化粉よりも安定性が高かった。これは、表面酸化相の違いによることが明らかになった。
- (7) AlN 粉末の酸化は、水蒸気と窒化物相の水和反応で進行し、雰囲気中の水蒸気圧の違いにより AlOOH に近い状態から Al(OH)₃ まで反応の進行に違いが生じた。
- (8) AlN の表面酸化相は窒化ケイ素表面に存在する酸窒化ケイ素などと比べて著しく耐酸化性に乏しいが、その化学状態によりさらに耐酸化性に違いが認められた。

参考文献

- 1) J.A.Taylor and J.W.Rabalais, J. Chem. Phys., 75 [4], 1735-45 (1981)
- 2) N.Lieske and R.Hezel, J. Appl. Phys., 52 [9], 5806-10 (1981)
- 3) T.A.Guiton, J.E.Volmering, and K.K.Killinger, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 271, 851-56 (1992)
- 4) H.M.Liao, R.N.S.Sodhi, and T.W.Coyle, J. Vac. Sci. Technol. A, 11 [5], 2681-86 (1993)
- 5) N.Saito and K.Ishizaki, J. Am. Ceram. Soc., 79 [5], 1213-17 (1996)
- 6) F.J.M.Haussonne, Mater. Manufacturing Proc., 10 [4], 717-55 (1995)
- 7) J.L.Bischoff, F.Lutz, D.Bolmont, and L.Kubler, Surf. Sci., 251/252, 170-74 (1991)
- 8) T.Sakai and M.Iwata, J. Mater. Sci., 12, 1659 (1977)
- 9) J.C.Riviere, J.A.A.Crossley, and B.A.Sexton, J. Appl. Phys., 64 [9], 4585-600 (1988)
- 10)
- 11) A.D.Katnani and K.I.Papathomas, J. Vac. Sci. Technol. A, 5 [4], 1335-40 (1987)
- 12) G.K.Williamson and W.H.Hall, Acta. Met., 1, 22 (1953)
- 13) A.R.Stokes and A.J.C.Wilson, Proc. Phys. Soc. (London), 56, 174-81 (1944)
- 14) P.Scherrer, Nachr. ges. Wiss. Gottingen, 2, 96-100 (1918)
- 15) B.Lonnberg, J. Mater. Sci., 29, 3224-30 (1994)

Table 5.1 Grade, company, and synthesis method of AlN powders.

Samples	Grade	Companies	Synthesis routes
DN1	AP10	Denki	Nitridation of pure Al
DN2	AP50	Kagaku Kogyo	
DN3	UM	Toyo	
DN4	US	Aluminum	Nitridation of Al activated with S
CV1	MAN2	Mitsui Chemical	CVD of alkyl Al in NH ₃
CV2	MAN5		
CV3	MAN10		
RN1	type-F	Tokuyama	Carbothermal
RN2	type-H	Soda	nitridation of alumina

Table 5.2 Contents of major impurities and specific surface area of AlN powders.

Samples	Impurities / ppm					SSA* /m ² g ⁻¹
	O	C	Si	Fe	Ca	
DN1	10000	800	94	1600	-	3.8
DN2	7600	500	73	300	-	3.0
DN3	5000	100	12	1900	-	1.3
DN4	11000	500	71	3000	-	4.2
CV1	4900	400	29	3000	-	2.1
CV2	9400	100	19	30	-	4.9
CV3	8100	400	16	90	-	9.0
RN1	8900	290	9	<100	12	3.3
RN2	8100	260	35	<100	190	2.6

*: specific surface area

Table 5.3 Peak position and (FWHM) in N 1s and peak area ratio of imide and amide against for main peak(AlN) for the samples.

Samples	N1s / eV		Peak area ratio		
	Position	FWHM	Imide	Amide	Total
DN1	396.62	1.54	0.07	0.06	0.13
DN2	396.40	1.70	0.05	0.04	0.09
DN3	396.81	1.55	0.01	0.04	0.05
DN4	396.71	1.52	0.02	0.06	0.08
CV1	396.67	1.36	0.03	0.08	0.11
CV2	396.67	1.30	0.01	0.06	0.07
CV3	396.73	1.42	0.02	0.09	0.11
RN1	396.44	1.34	≈0	≈0	≈0
RN2	396.56	1.26	≈0	≈0	≈0

Table 5.4 Auger parameter, and the ratio of O/(O+N), and estimated chemical composition of oxidized and AlN phases for samples.

Samples	Auger parameter /eV		O / (O + N)/		Chemical composition	
	Oxidized	AlN	Oxidized	AlN	Oxidized	AlN
DN1	1461.45(2)	1462.65(2)	0.90	0.03	AlO _{1.28} N _{0.15}	AlO _{0.03} N _{0.98}
DN2	1461.37(9)	1462.52(6)	1.00	0.07	AlO _{1.49} N _{0.00}	AlO _{0.07} N _{0.95}
DN3	1461.82(5)	1462.82(1)	0.51	0.01	AlO _{0.61} N _{0.59}	AlO _{0.01} N _{1.00}
DN4	1461.67(4)	1462.86(5)	0.65	0.00	AlO _{0.83} N _{0.45}	AlO _{0.00} N _{1.00}
CV1	1461.56(14)	1462.64(2)	0.77	0.04	AlO _{1.04} N _{0.31}	AlO _{0.04} N _{0.98}
CV2	1461.57(10)	1462.61(5)	0.76	0.04	AlO _{1.02} N _{0.32}	AlO _{0.04} N _{0.97}
CV3	1461.82(1)	1462.63(2)	0.51	0.04	AlO _{0.61} N _{0.59}	AlO _{0.04} N _{0.97}
RN1	1461.42(4)	1462.58(2)	0.93	0.05	AlO _{1.36} N _{0.09}	AlO _{0.05} N _{0.97}
RN2	1461.61(5)	1462.73(2)	0.71	0.02	AlO _{0.94} N _{0.37}	AlO _{0.02} N _{0.99}

Table 5.5 Peak area ratio and estimated thickness of surface oxidized phase, the oxygen ration in surface, and the oxygen concentration in bulk phase estimated by total concentration and Auger parameter.

Samples	Peak area ratio	Thickness /nm	Surface oxygen /%	Oxygen concentration in bulk / %	
				Cal.	AP(AIN)
DN1	0.38	0.93	50	0.51	1.2
DN2	0.29	0.74	47	0.41	2.7
DN3	0.28	0.72	14	0.43	0.4
DN4	0.54	1.25	46	0.60	0.0
CV1	0.40	0.97	49	0.25	1.5
CV2	0.39	0.95	58	0.40	1.6
CV3	0.23	0.60	49	0.42	1.6
RN1	0.79	1.68	92	0.07	1.9
RN2	0.78	1.66	58	0.35	0.8

Table 5.6 Diffraction peaks used in the present investigation.

$h k l$	$2\theta /^\circ$	d /nm	Intensity
100	33.21	0.2695	100
002	36.04	0.2490	60
101	37.91	2.2371	80
102	49.81	0.1829	25
110	59.35	0.15559	40
103	66.05	0.14133	30
004	76.44	0.12450	1
202	81.08	0.11850	4

Table 5.7 Crystallite size(CS) and inner strain evaluated by Hall plot of XRD profile for samples.

Samples	All peaks		Except 00X		00X	
	CS /nm	Strain	CS /nm	Strain	CS /nm	Strain
DN1	–	–	1.39	0.31	1.15	0.20
DN2	–	–	1.30	0.26	1.43	0.22
DN3	1.16	0.09	–	–	–	–
DN4	–	–	1.10	0.27	1.18	0.19
CV1	–	–	0.94	0.08	0.99	0.06
CV2	0.89	0.05	–	–	–	–
CV3	0.73	0.11	–	–	–	–
RN1	1.07	0.04	–	–	–	–
RN2	1.11	0.06	–	–	–	–

Table 5.8 Auger parameter of surface oxidized phase and AlN, and peak area ratio of surface oxidized phase against for AlN phase

Samples		As-received	1 year	2 year	4 year
DN1	AlO _x N _y	1461.45(2)	1461.45(2)	1461.33(7)	1461.49(1)
	AlN	1462.65(2)	1462.82(2)	1462.89(2)	–
	Ratio*	0.38(0)	0.56(7)	1.49(5)	28.2(28)
RN1	AlO _x N _y	1461.42(4)	1461.71(2)	1461.62(6)	1461.51(1)
	AlN	1462.58(2)	1462.86(3)	1462.78(4)	1462.88(1)
	Ratio*	0.79(8)	0.77(2)	0.93(1)	5.70(1)

Table 5.9 Auger parameter of surface oxidized phase and AlN, and peak area ratio of surface oxidized phase against for AlN phase

Samples		As-received	1 year	2 year	4 year
DN1	AlOxNy	1461.45(2)	1461.45(2)	1461.33(7)	1461.49(1)
	AlN	1462.65(2)	1462.82(2)	1462.89(2)	-
	Ratio*	0.38(0)	0.56(7)	1.49(5)	28.2(28)
RN1	AlOxNy	1461.42(4)	1461.71(2)	1461.62(6)	1461.51(1)
	AlN	1462.58(2)	1462.86(3)	1462.78(4)	1462.88(1)
	Ratio*	0.79(8)	0.77(2)	0.93(1)	5.70(1)

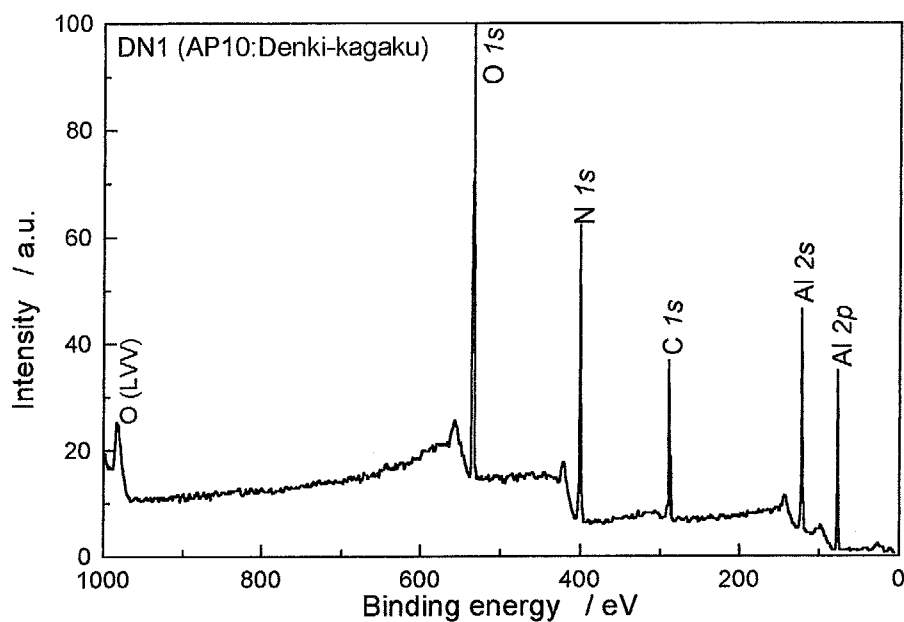


Fig. 5.1 XPS wide spectra of DN1(AP10) sample excited by mono-clomated Al $K\alpha$.

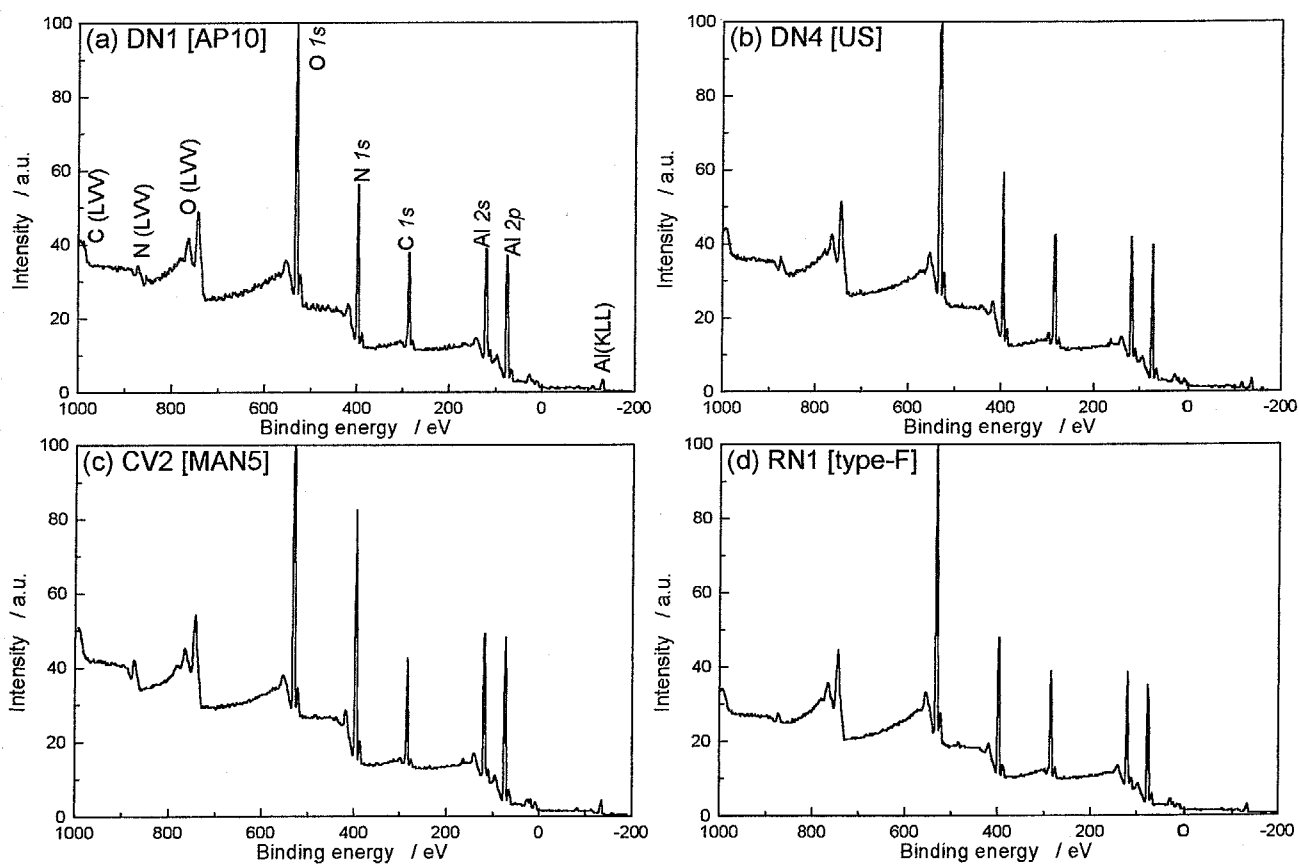


Fig. 5.2 XPS wide spectra of AlN samples (a)DN1, (b)DN4, (c)CV2, and (d) RN1.

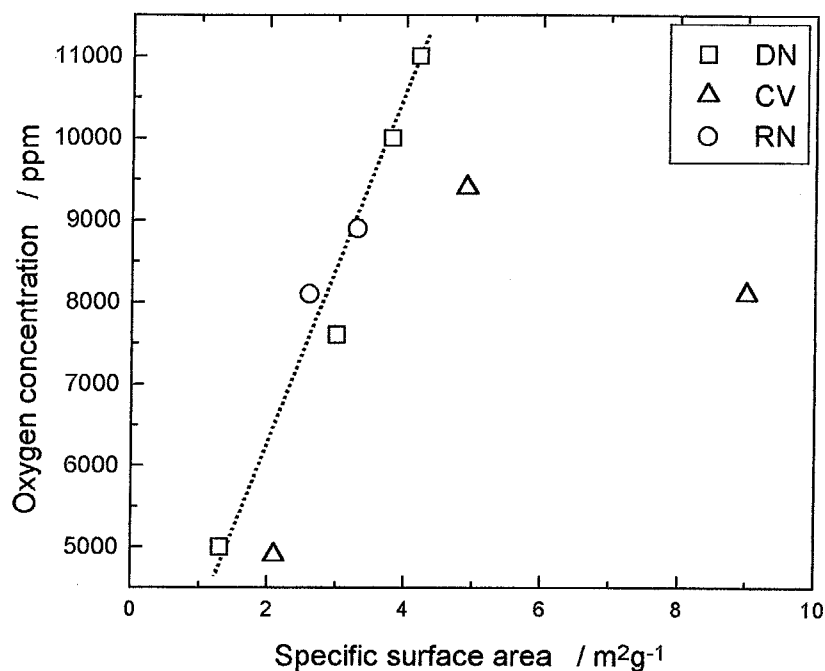


Fig. 5.3 Relationship specific surface area and oxygen concentration of samples.

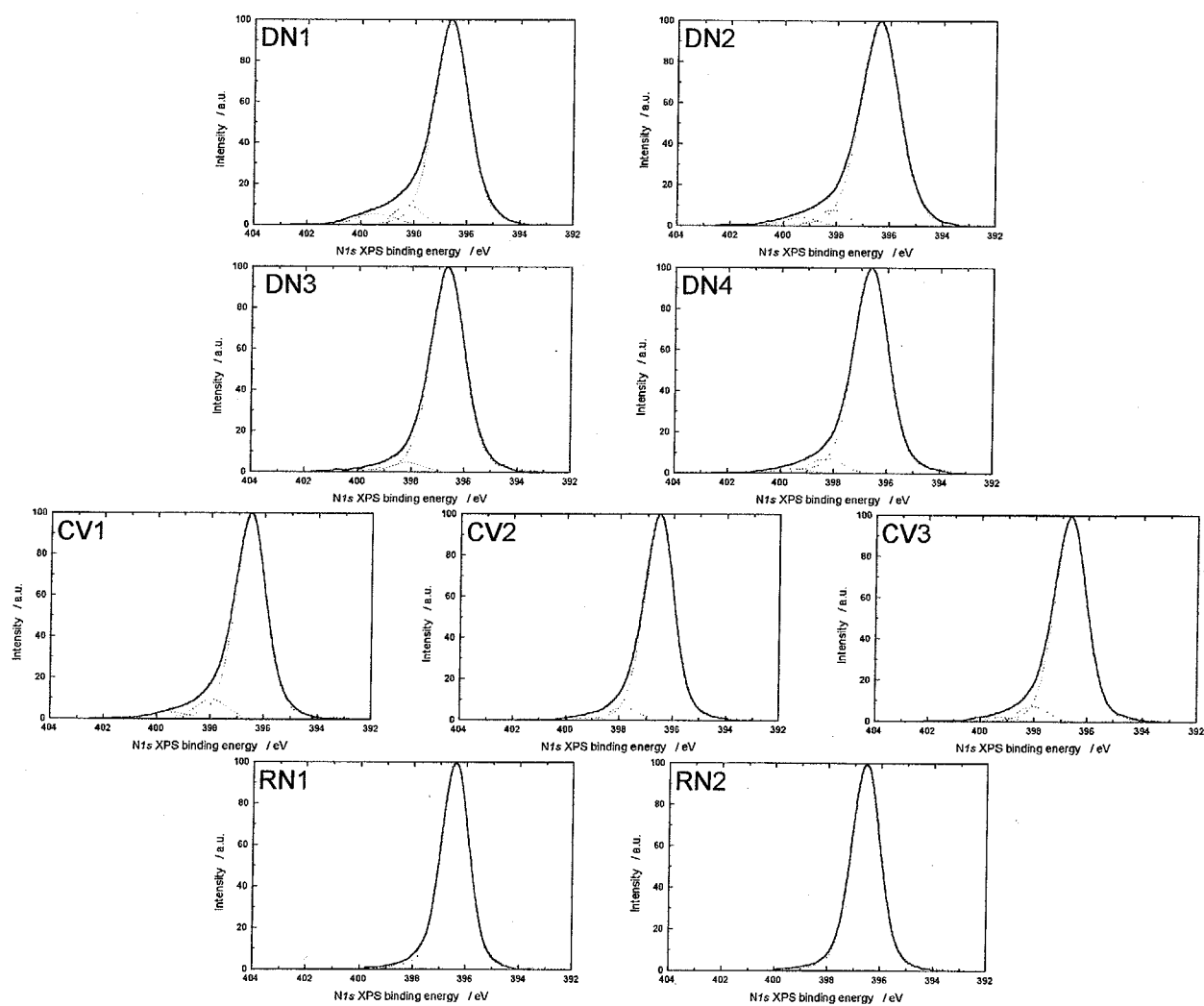


Fig. 5.4 Observed and peak-separated N1s spectra of AlN samples.

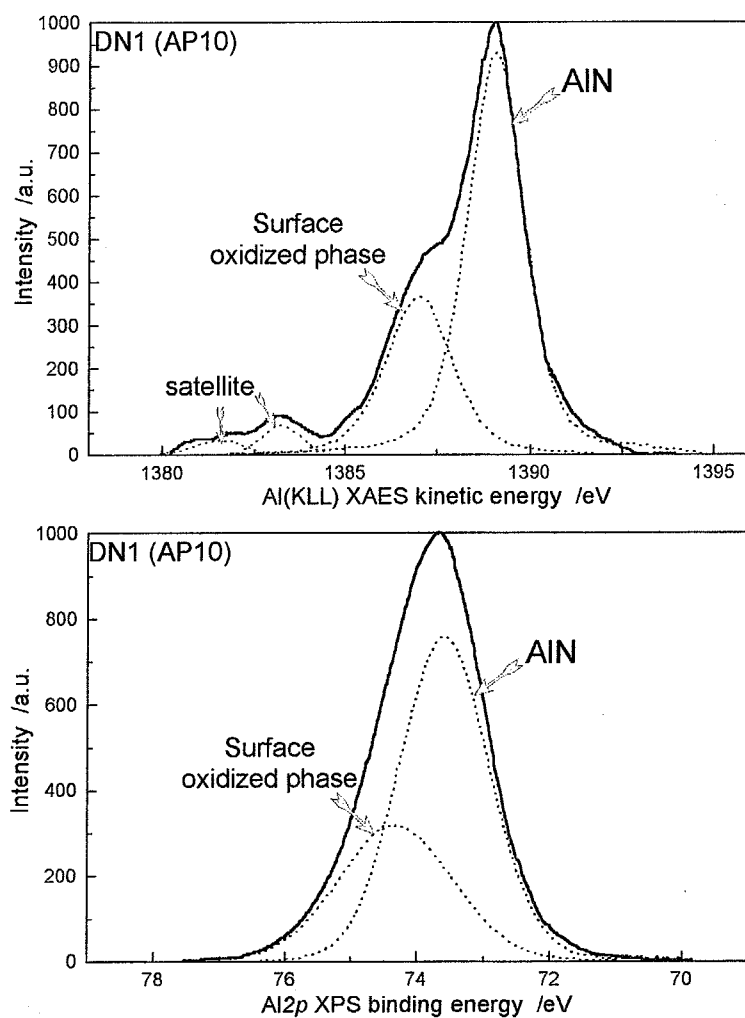


Fig. 5.5 Al₂p XPS and Al(KLL) XAES spectra and deconvoluted peaks in DN1 sample.

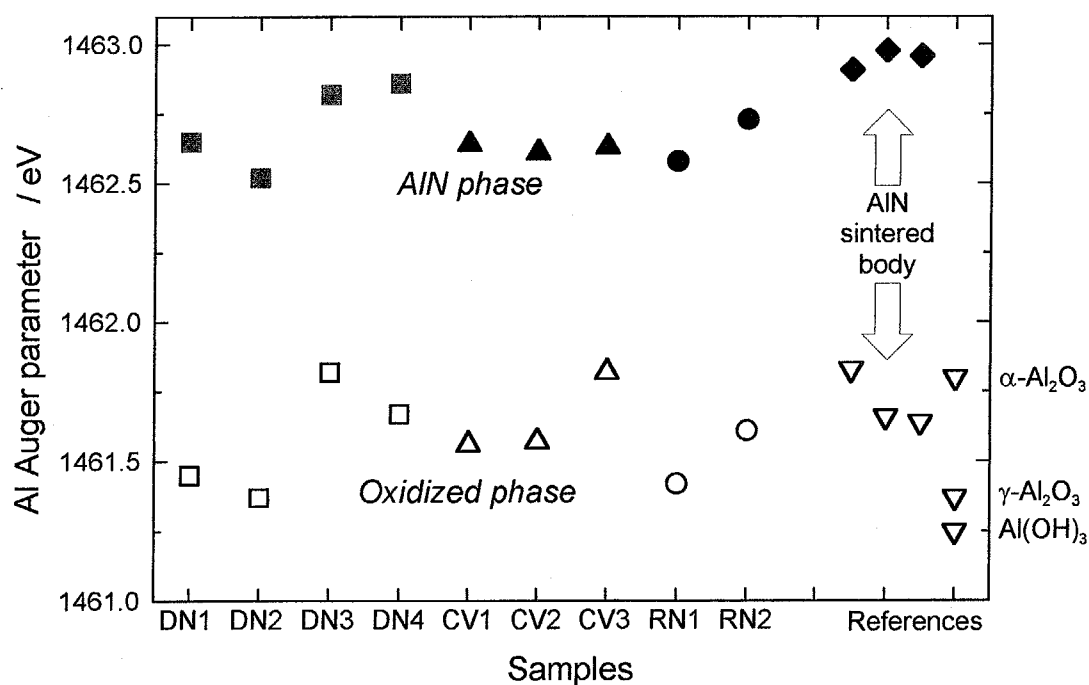


Fig. 5.6 Al Auger parameter of AlN and reference samples.

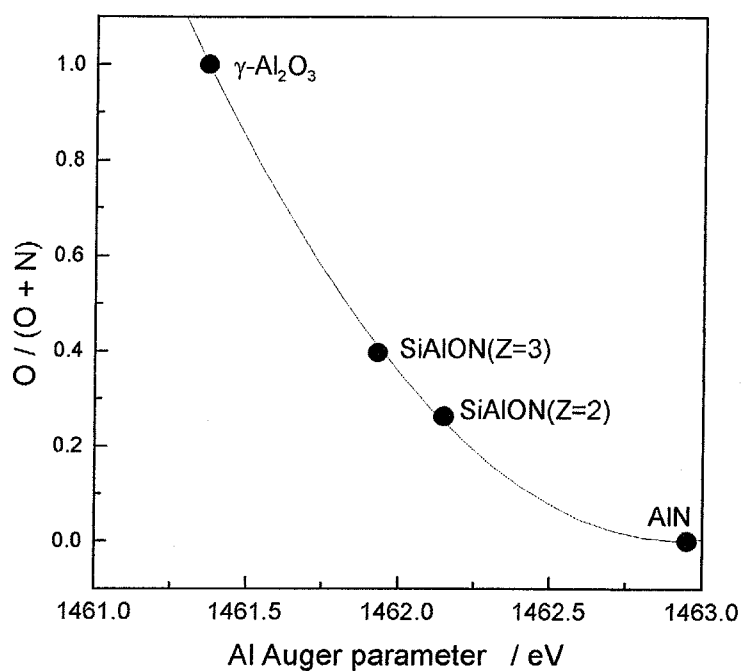


Fig. 5.7 Relation between the Auger parameter and oxygen fraction of AlN and reference samples.

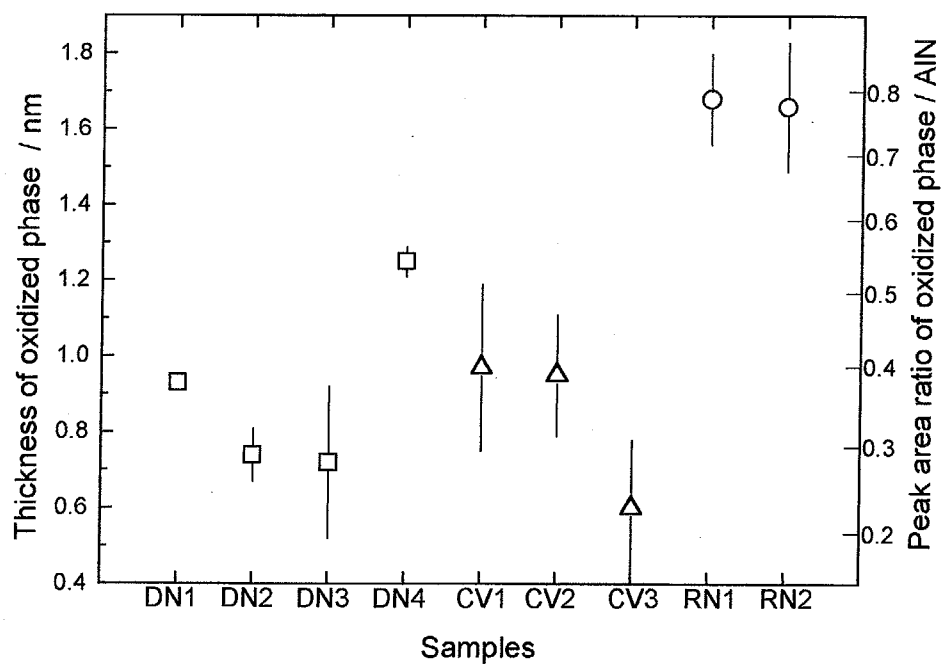


Fig. 5.8 Thickness of the oxidized phase calculated from the peak area ratio of oxidized phase and parent phase of samples.

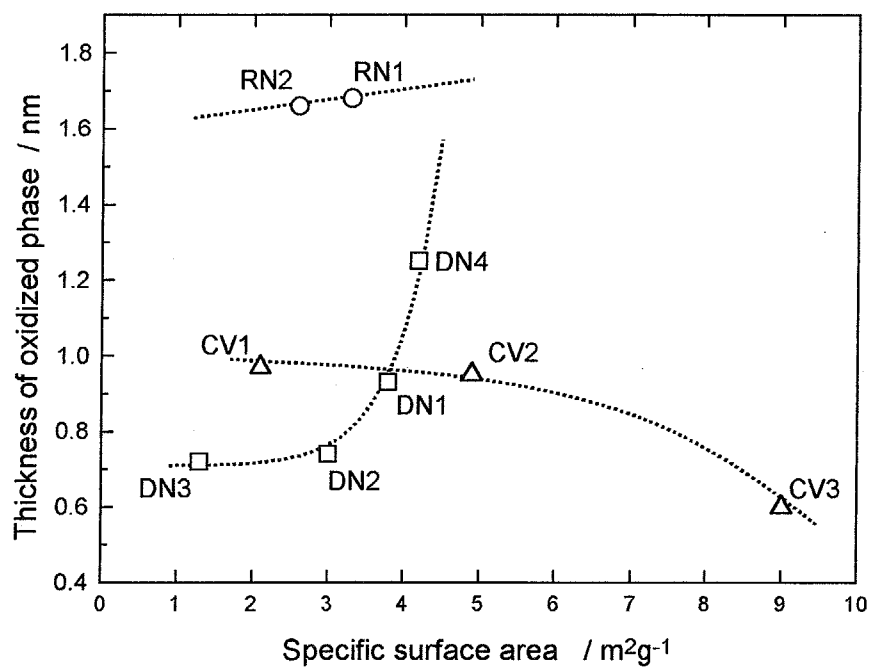


Fig. 5.9 Relation between thickness of the oxidized phase and specific surface area of samples.

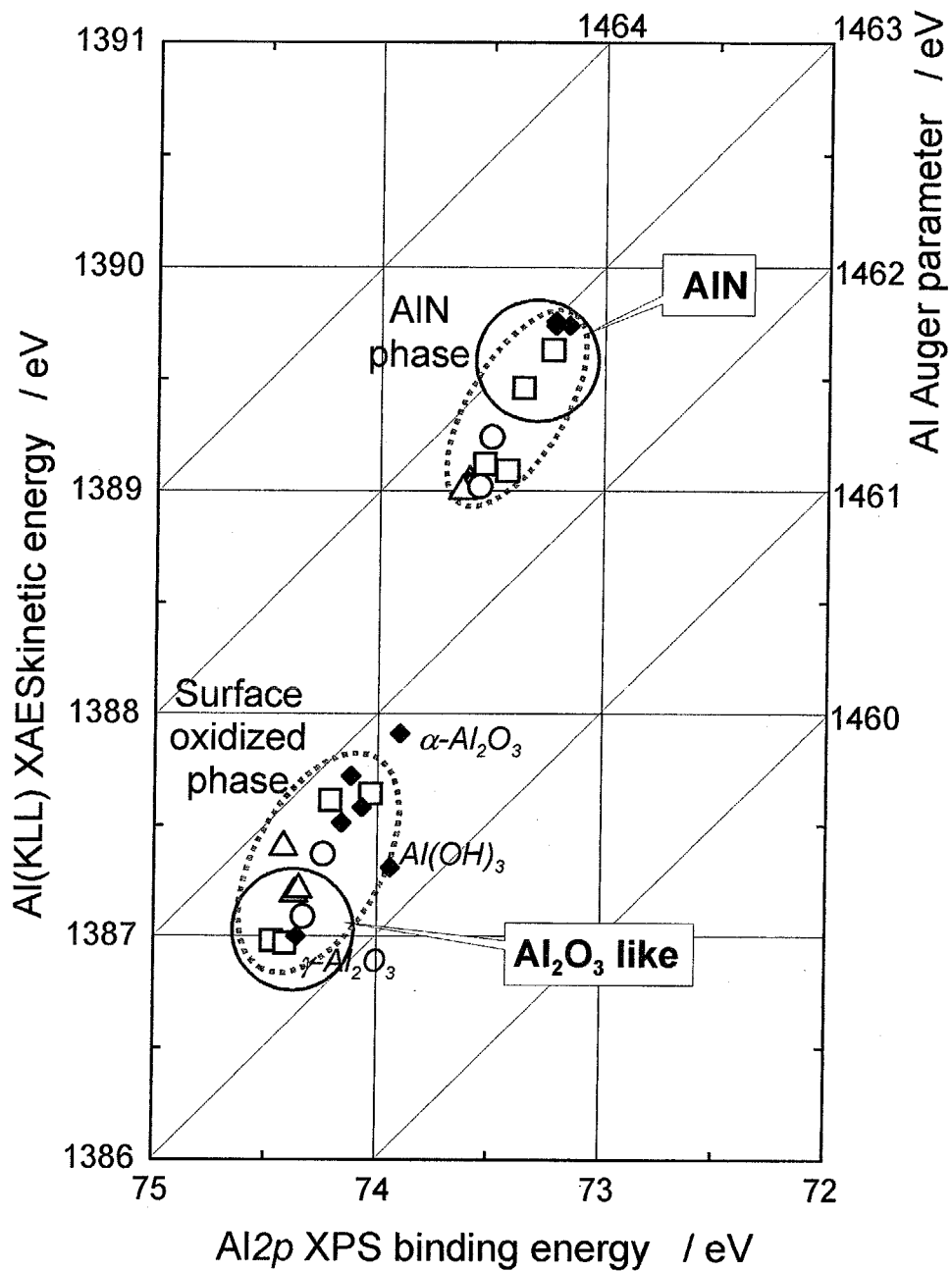


Fig. 5.10 Two dimensional chemical state plot of AlN and reference samples.

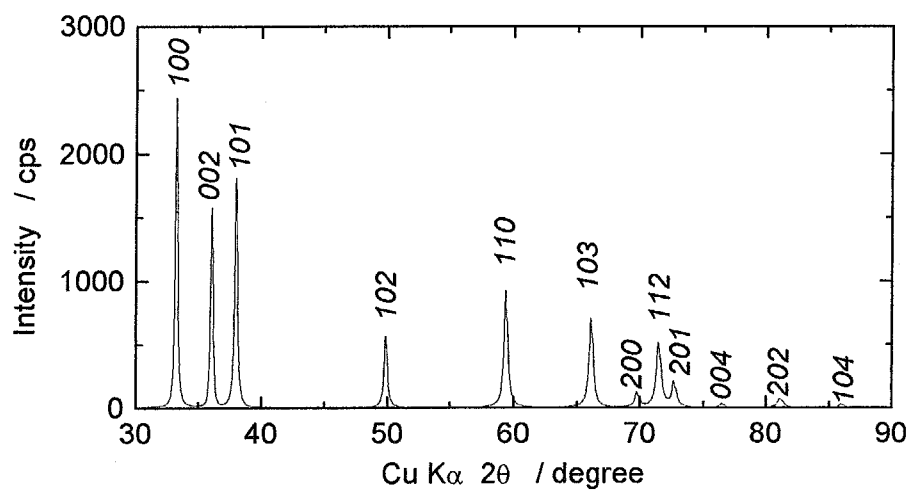


Fig. 5.11 XRD pattern of DN1 sample.

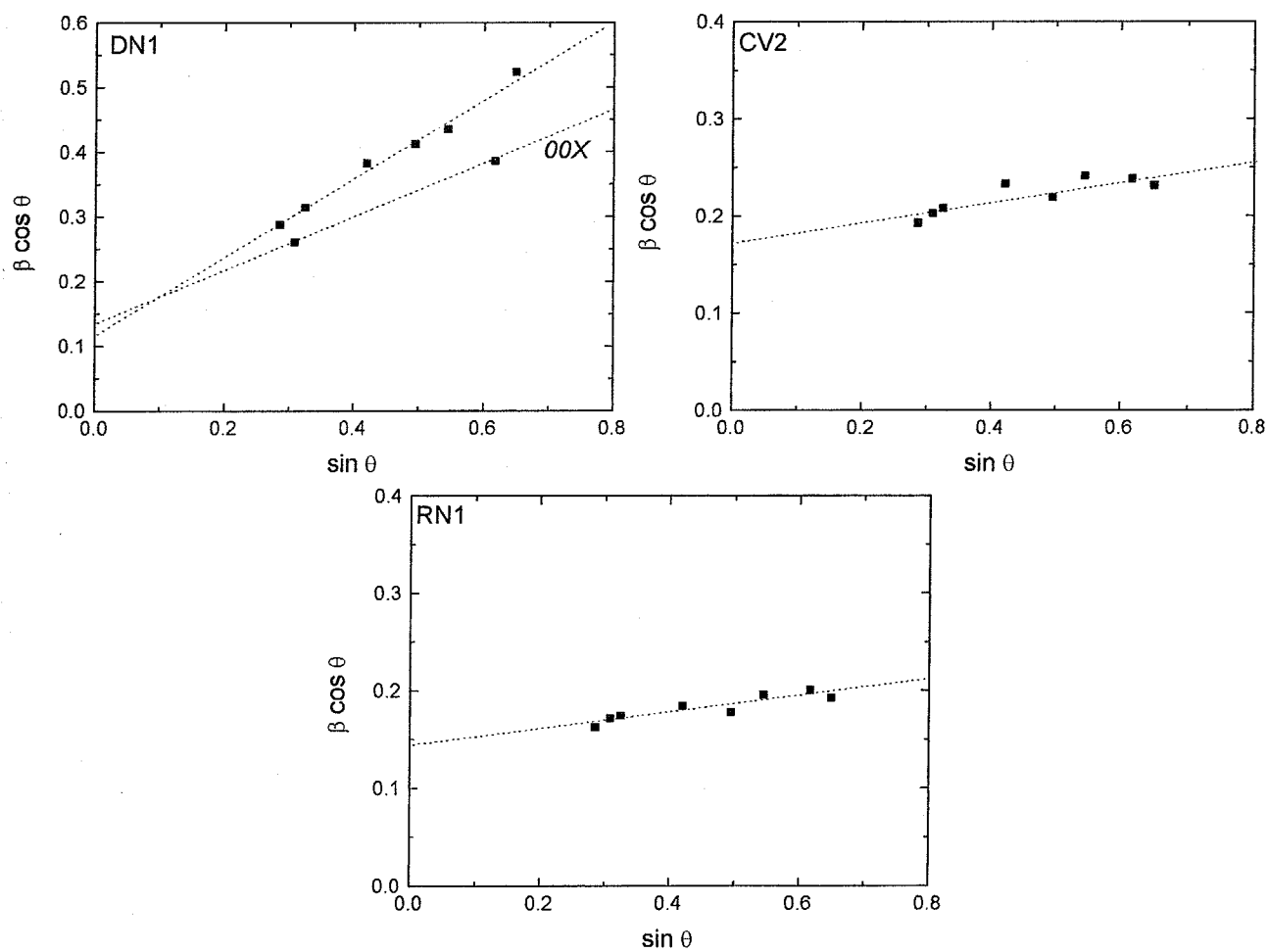


Fig. 5.12 Hall plot of DN1, CV2, and RN1 samples.

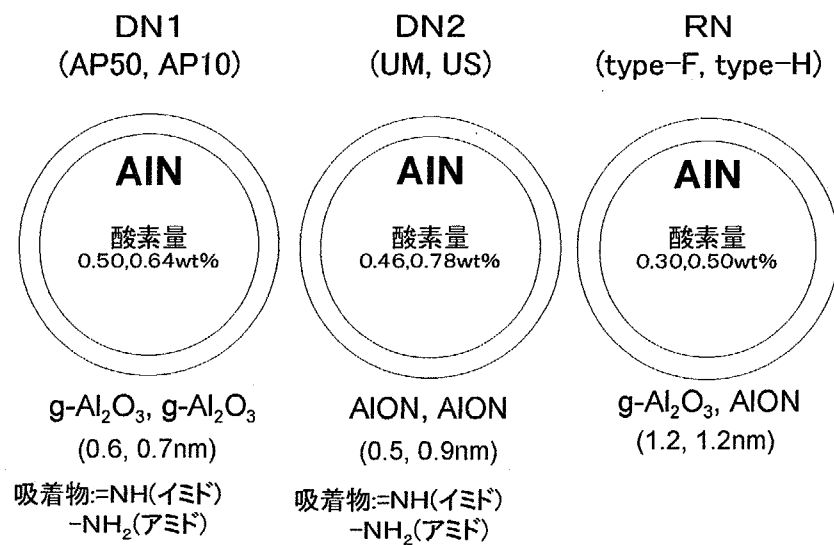


Fig. 5.13

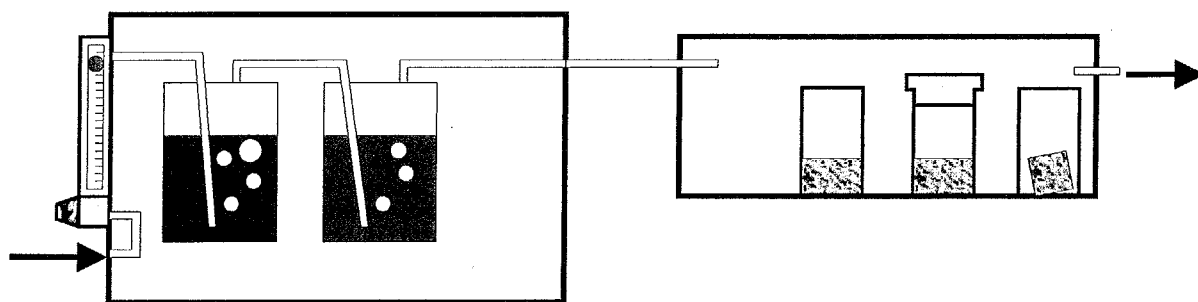


Fig. 5.14

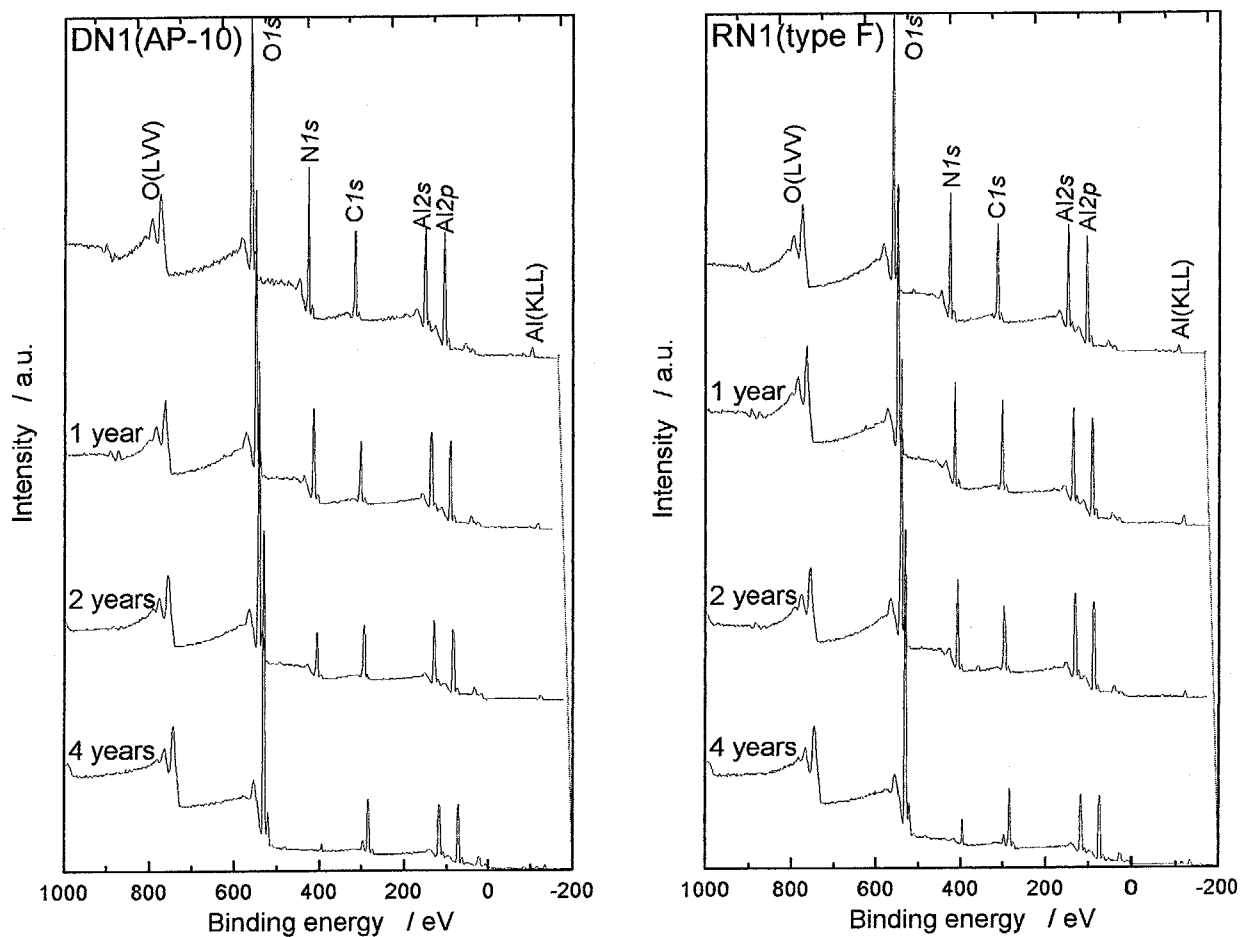


Fig. 5.15 XPS wide spectra of as-prepared and samples DN1 and RN1 stored for various time.

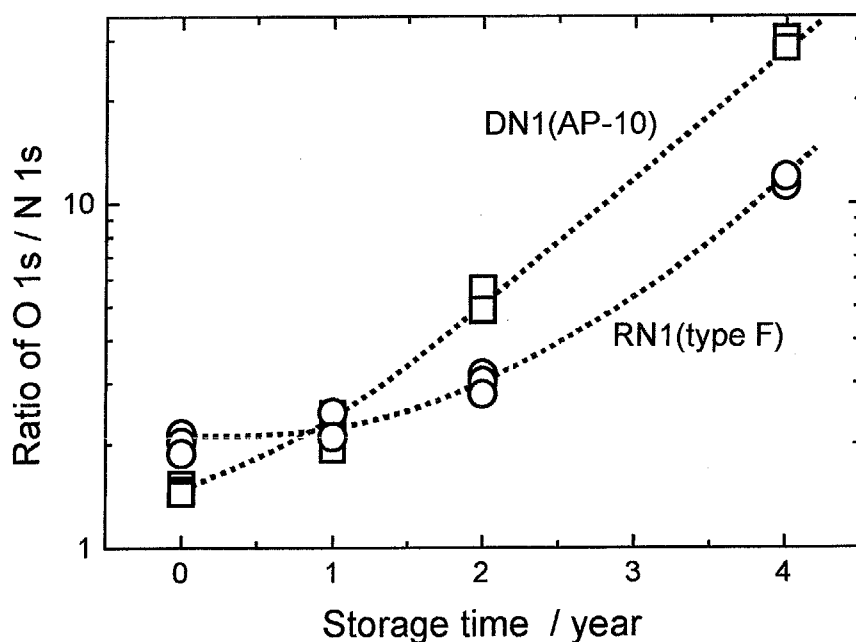


Fig. 5.16 Change of O/N ratio of XPS spectra as a function of storage time.

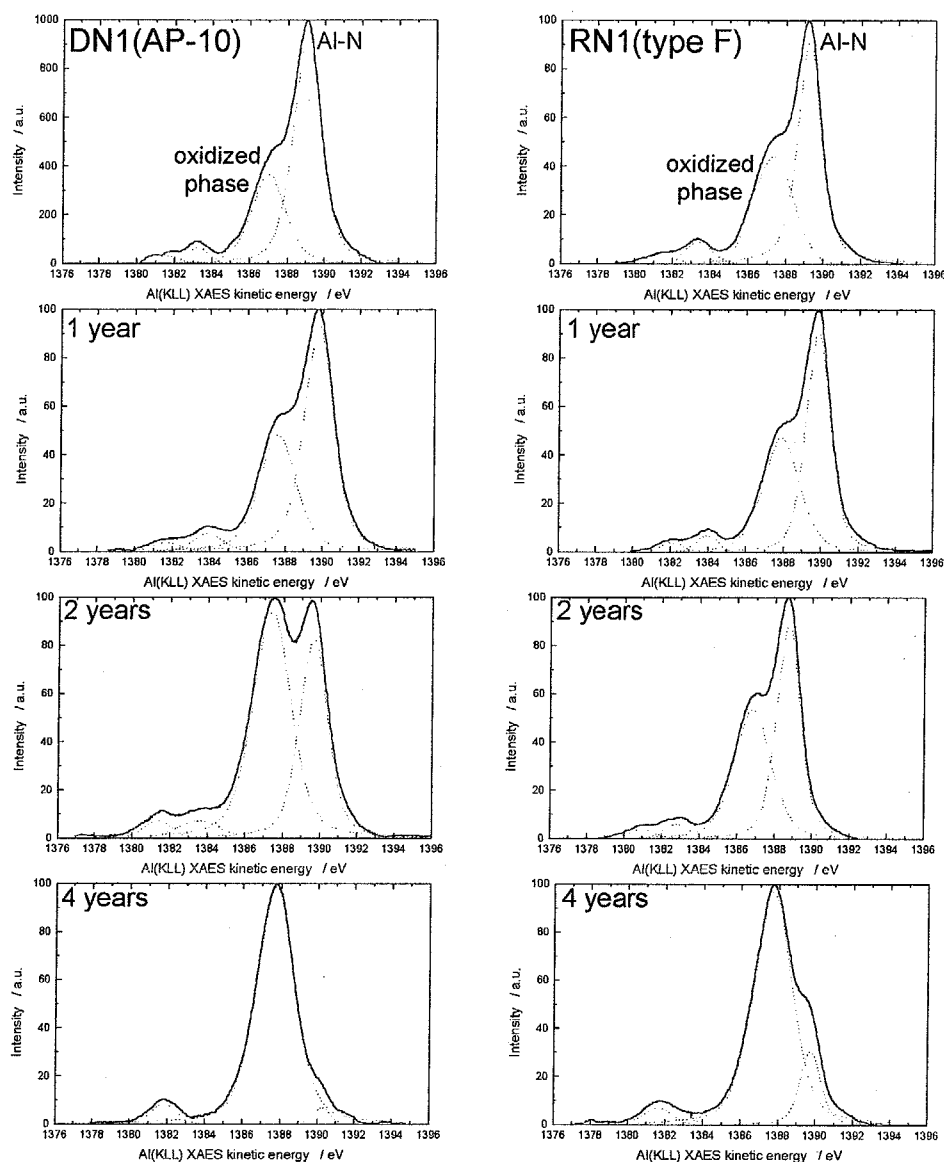


Fig. 5.17 Al(KLL) XAES spectra as-prepared and samples DN1 and RN1 stored for various times.

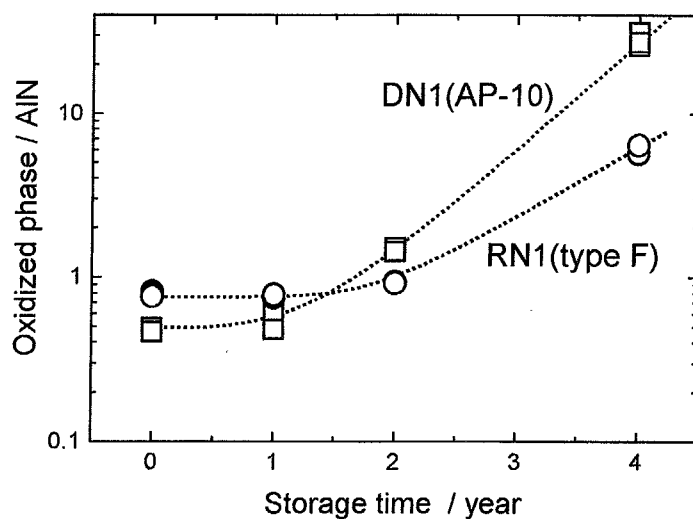


Fig. 5.18 Change of peak area of oxidized phase / AlN in Al(KLL) XAES spectra as a function of storage times

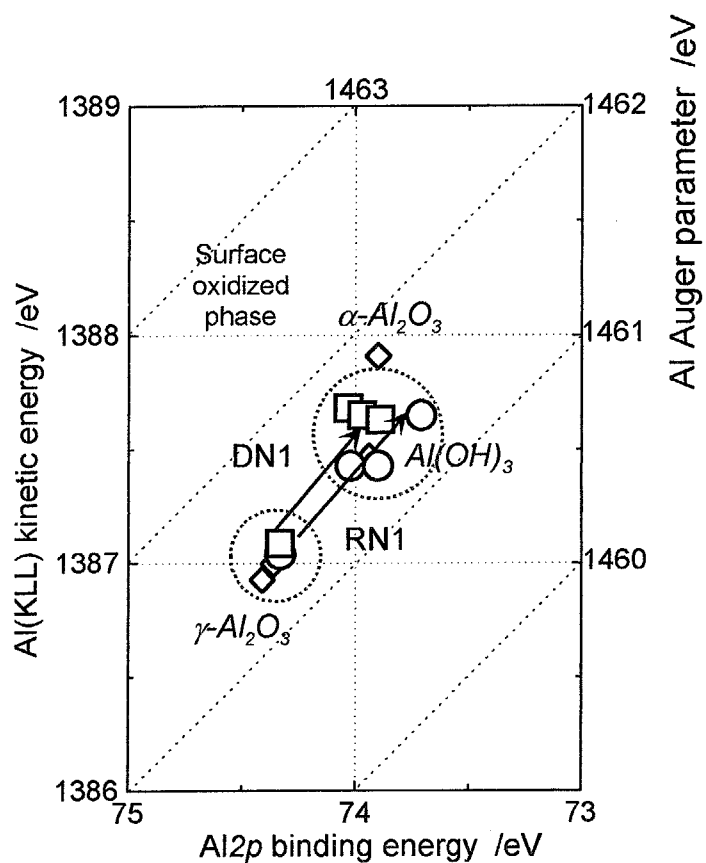


Fig. 5.19 Two-dimensional chemical state plots of oxidized surface phase in as-prepared and stored AlN powders.

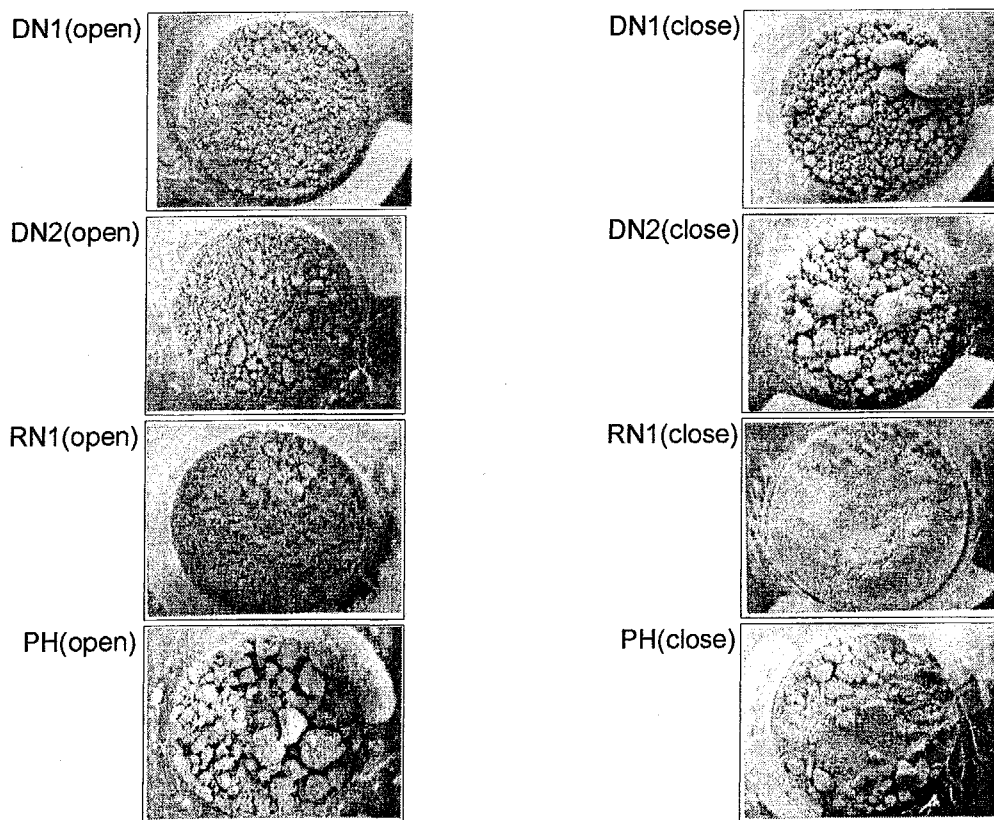


Fig. 5.20 Photographs of various AlN exposed in moisture atmosphere for 21 days.

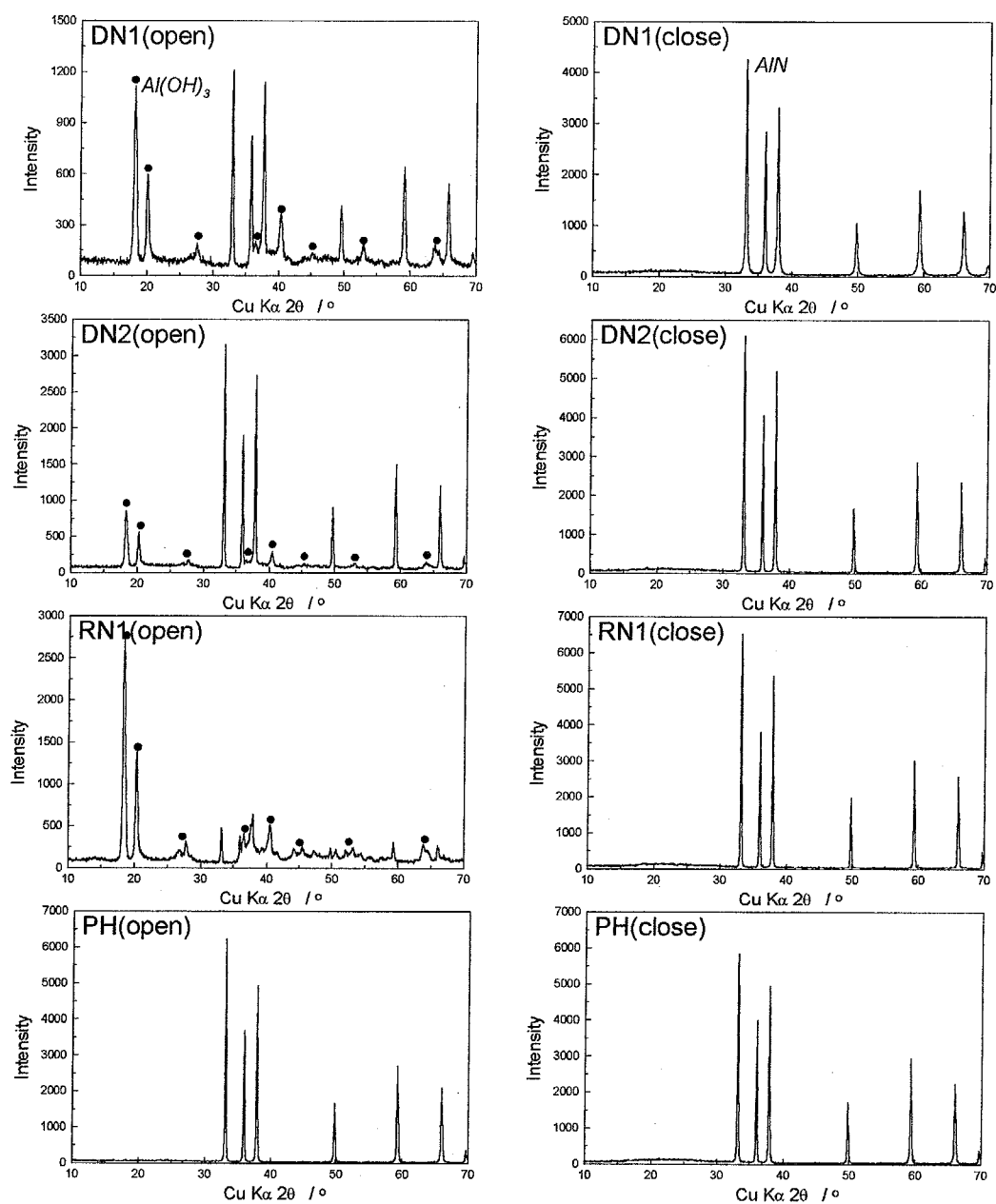


Fig. 5.21 XRS pattern of various AlN samples exposed in moisture atmosphere for 21 days.

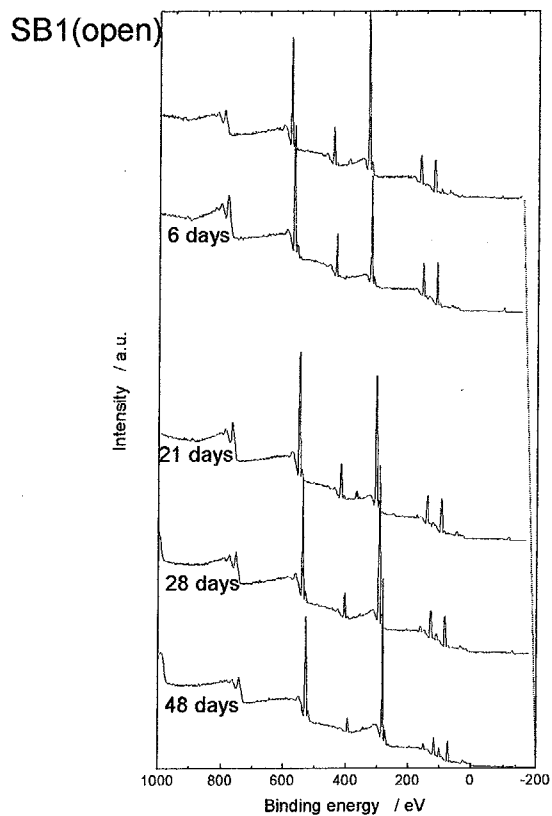
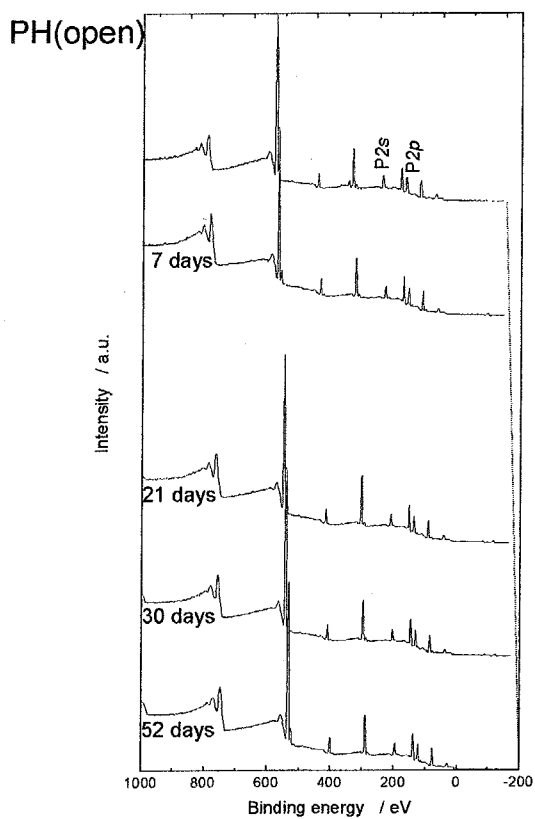
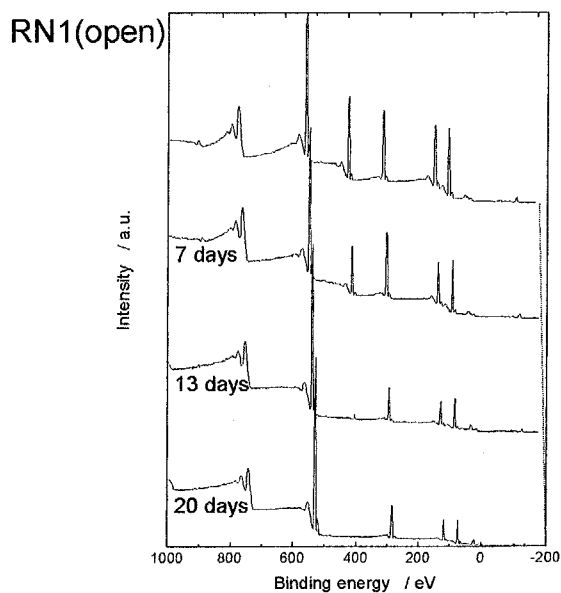
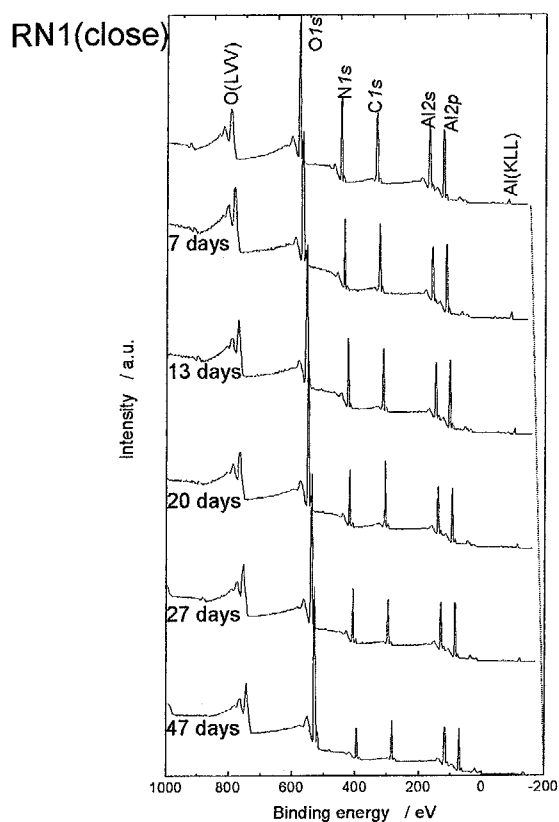


Fig. 5.22 XPS wide spectra of as-prepared and samples RN1, PH, and SB1 exposed in moisture atmosphere for various times.

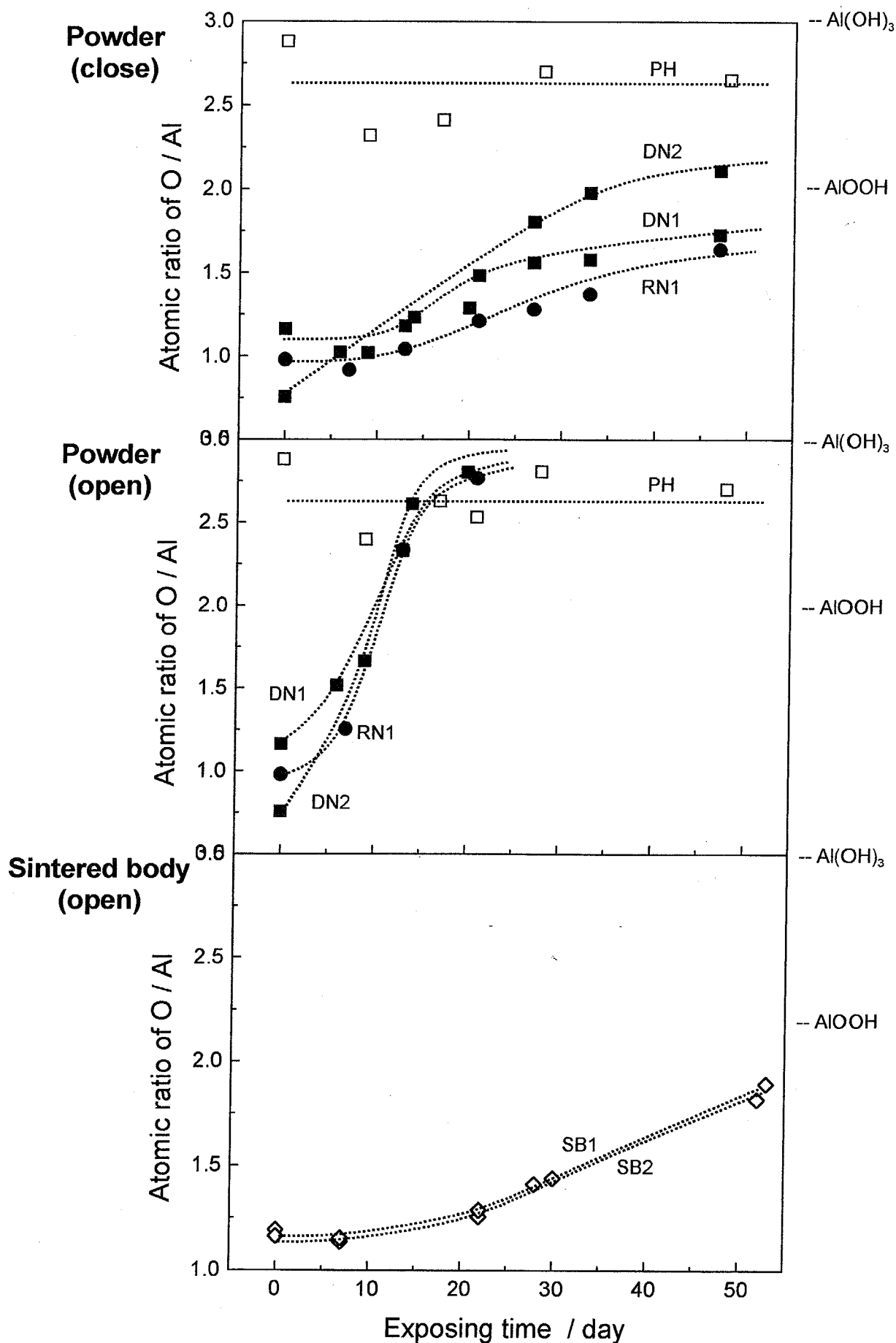


Fig. 5.23 Change of O/Al ratio of XPS spectra in various samples as a function of exposing time.

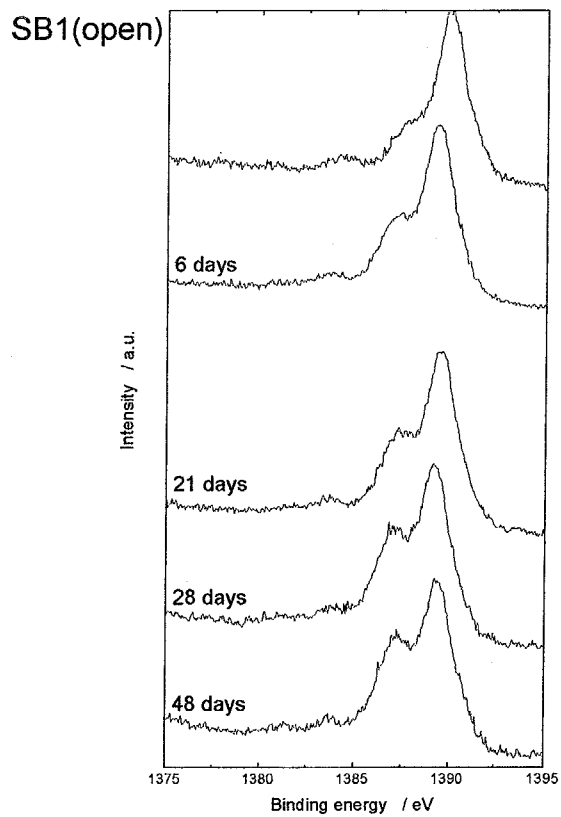
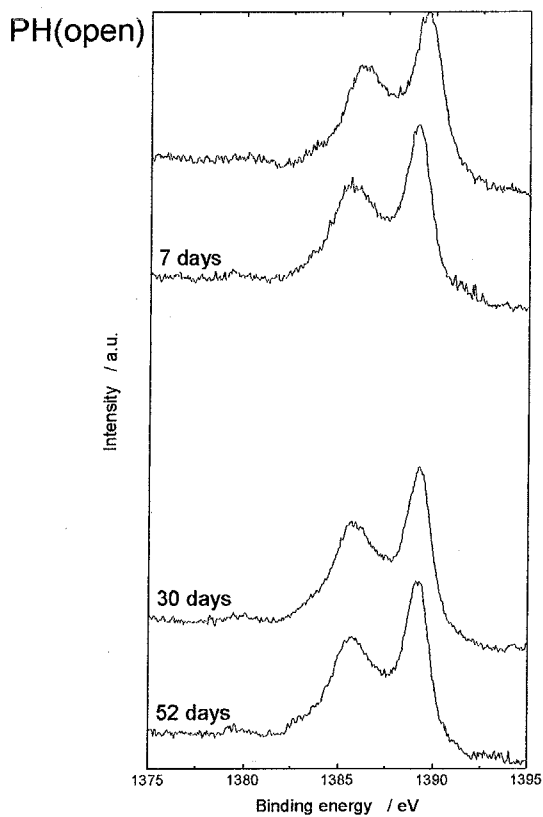
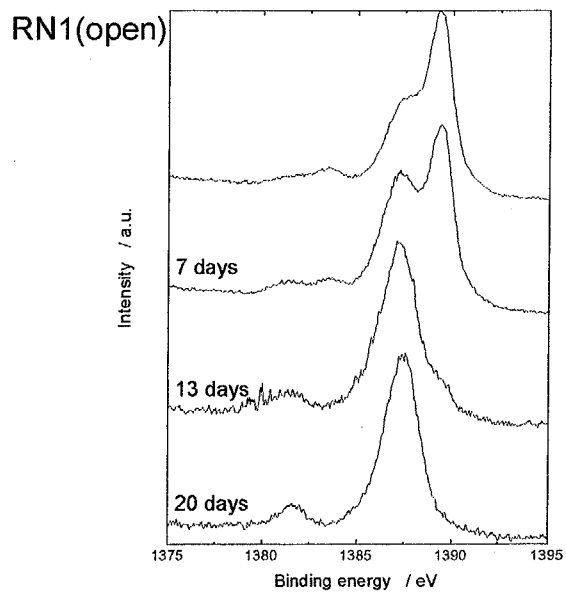
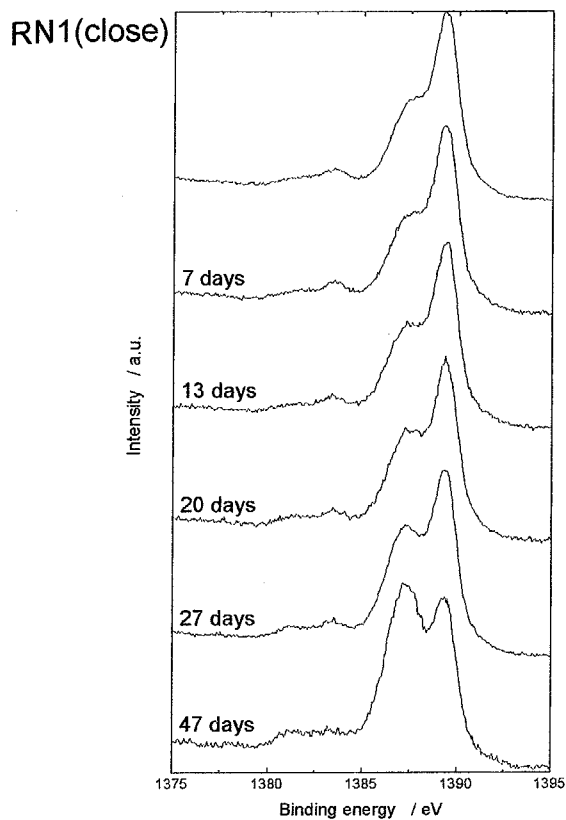


Fig. 5.24 Al(KLL) XAES spectra of as-prepared and samples RN1, PH, and SB1 exposed in moisture atmosphere for various times.

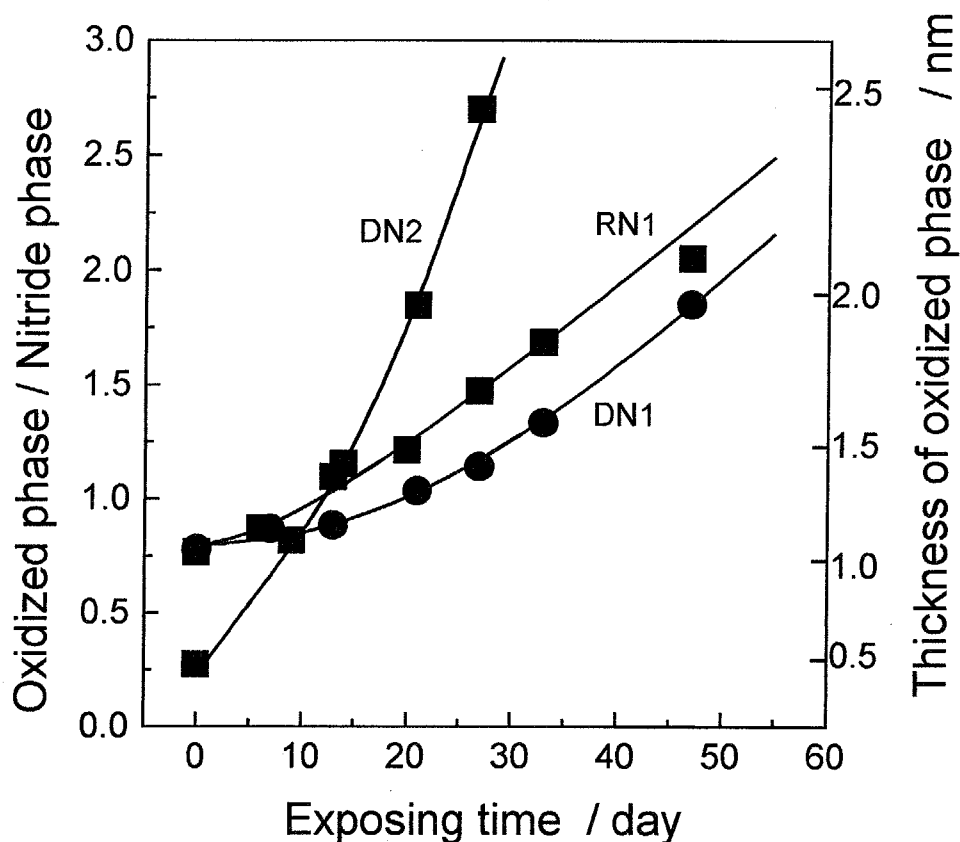


Fig. 5.25 Change of peak area of oxidized phase / AlN in Al(KLL) XAES spectra in closed DN1, DN2, and RN1 samples as a function of exposing time.

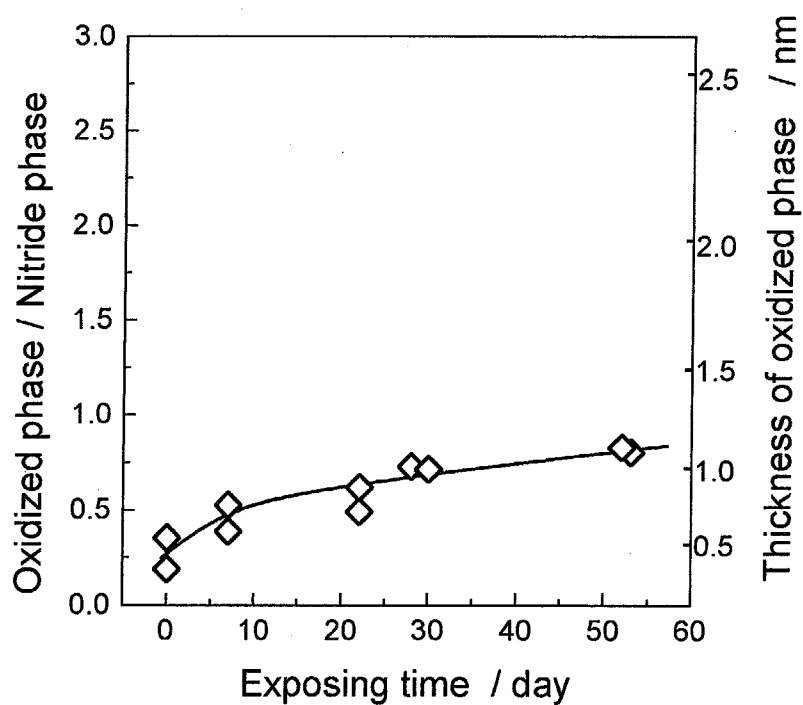
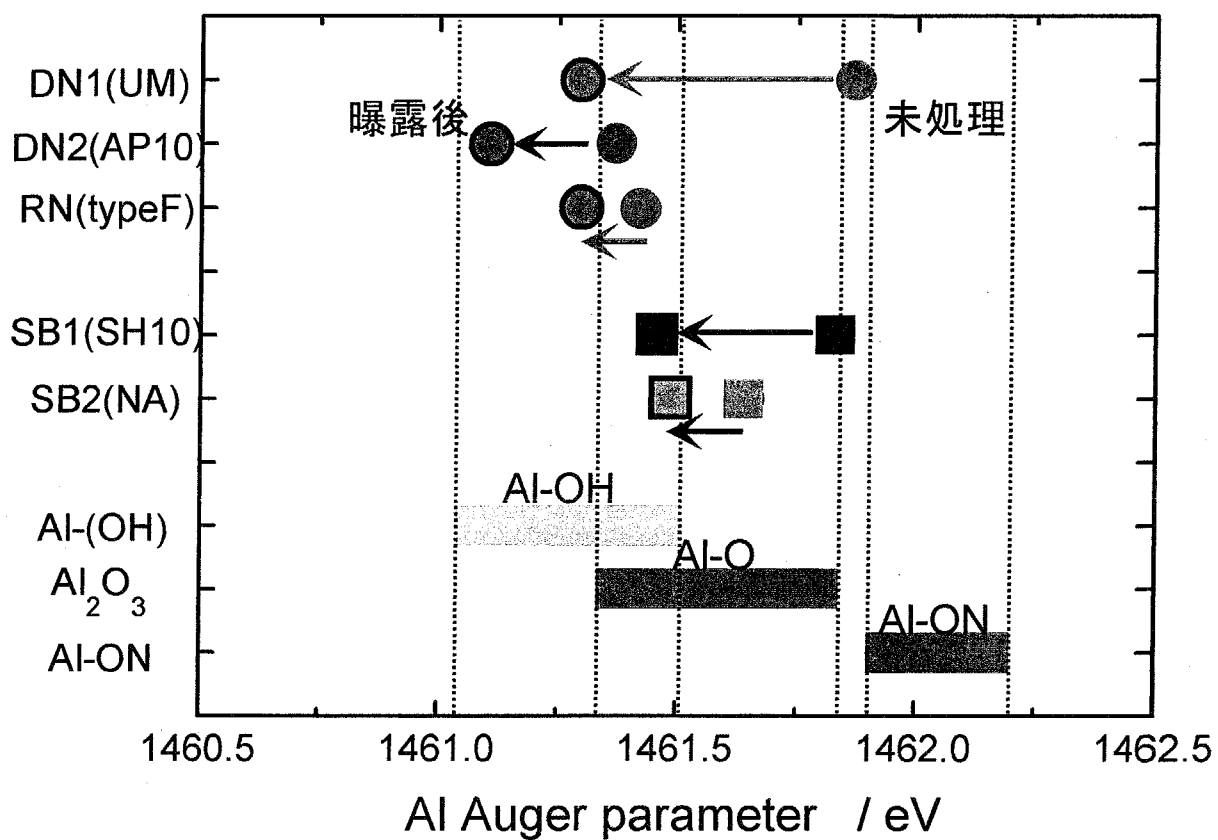


Fig. 5.26 Change of peak area of oxidized phase / AlN in Al(KLL) XAES spectra in open SB1 and SB2 samples as a function of exposing time.



第6章

ケイ酸塩・アルミン酸塩の構造と XPS・XAES の化学シフトの関係

6.1 はじめに

3章で述べたように、シリカを粉砕することにより2次元化学状態図上でプロット領域がシフトする現象が認められた。この時、Siの化学状態を示すオージェ係数はほとんど変化していないことから、ここで見られた光電子・オージェ電子の化学シフトには化学組成以外の要因が考えられる。電荷ポテンシャルモデルに基づく式2.3から考えると、この変化は第2項の変化、即ちSi原子の配位状態の変化による寄与が大きいと考えられる。また、Wagnerら¹⁾は、2次元化学状態図でSi-O、Al-O系物質について、それらのデータのプロット領域が幅広いことを報告しており、このプロット領域と構造との間に何らかの関係があることを示唆している。そこで本章では、Si-OおよびAl-O配位多面体の結合状態が異なる種々のケイ酸塩、アルミン酸塩とアルミノケイ酸塩についてXPSおよびXAES測定を行い、化学シフトとオージェ係数、そして配位多面体の結合状態の関係について調査した。その結果をもとに、構造と化学シフトの関係について解明を試みた。

6.2 実験方法

6.2.1 試料の調製方法

測定は、(1)ケイ酸塩試料、(2)アルミン酸塩試料、そして(3)アルミノケイ酸塩試料という3つのグループごとに行った。これらのグループごとに、配位状態や重合状態が異なる物質を選択し、その中で構造による情報を引き出しやすい軽元素で構成されている物質を対象試料に選択した。以下に各試料の調製方法について述べる。

(1)ケイ酸塩試料

ケイ酸塩化合物は鉱物を中心に多数存在しているが、それらの多くはAlを含む TO_4 四面体で構成されており、その四面体の縮重合構造が異なることが知られている。ここでは、Alを含まないケイ酸塩を選択し、試料として用いた。実験に用いたケイ酸塩試料は次の通りである。フォルステライト(Mg_2SiO_4)とメルヴィナイト($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)：単量体の島状構造[Q^0]、オケルマナイト($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)：二量体の島状構造[Q^1]、エンスタタイト(MgSiO_3)とワラストナイト(CaSiO_3)：鎖状構造[Q^2]、タルク($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)とカオリナイト($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)：層状構造[Q^3]、石英(SiO_2)とクリストバライト(SiO_2)：三次元網目状構造[Q^4]。ここで、Qの添え字のnは SiO_4 四面体中の架橋酸素数を表している。各試料の構造の模式図を図6.1に示す。これらは、全て4配位Siで構成されている。これとは別に SiO_2 の高圧相であり、 SiO_6 八面体で構成されているスティショバイト(SiO_2)を測定試料とした。フォルステライト、メルヴィナイト、オケルマナイト、エンスタタイトは和光純薬製の高純度のシリカゲル、 MgCO_3 、

CaCO₃の混合粉末をそれぞれ1500, 1350, 1350, 1200°Cで20, 8, 8, 2時間焼成して作製した。この作製方法の流れ図を図6.2に示す。また、石英には和光純薬製の高純度試薬を、クリストバライトにはNational Bureau of Standards(NBS)の標準試料を用いた。さらに、ワラストナイトとタルクには勝光山鉱業所製の鉱物試料を、カオリナイトには米国アルビノ・カオリン工業製の鉱物試料をそれぞれ用いた。ステショバイトは無機材研の赤石実氏よりご提供頂いた試料を測定に用いた。各試料のSi原子の配位状態と結合様式を表6.1に示す。

(2) アルミン酸塩試料

アルミン酸塩には、酸化物、水酸化物、リン酸塩、ケイ酸塩とスピネルなどの複酸化物がある。この中で、ケイ酸塩を除く4つのグループを測定対象とした。この中で実際に実験に用いたアルミン酸塩試料は次の通りである。コランダム(α -Al₂O₃)[AKP30, 住友化学製], ガンマアルミナ(γ -Al₂O₃)[AKP-G015, 住友化学製], メタリン酸アルミニウム(AlPO₄)[添川化学製], ベータアルミナ(β -Al₂O₃: Na₂Al₂₂O₃₄)[添川化学製]オルトリン酸アルミニウム(Al(PO₃)₃)[白辰化学製], ギブサイト(Al(OH)₃)[和光純薬製]には、それぞれ高純度試薬を用いた。バイヤライト(Al(OH)₃)は硝酸アルミニウム溶液をアンモニア水により中和・沈殿させて作製した。また、ベーマイト(AlOOH)はバイヤライトを水熱処理して合成した。イータアルミナ(η -Al₂O₃)とシータアルミナ(θ -Al₂O₃)は、バイヤライトと γ -Al₂O₃をそれぞれ、700, 1000°Cで熱処理して得た。複酸化物試料、即ち、LiAlO₂, MgAl₂O₄, CaAl₂O₄は、 γ -Al₂O₃(住友化学製)と炭酸リチウム(Li₂CO₃), 炭酸マグネシウム(MgCO₃), 炭酸カルシウム(CaCO₃)(和光純薬製)を所定の量比で湿式混合後、それぞれ1400°Cで8, 16, 8時間焼成して得た。ベータアルミナ(β "-Al₂O₃: Na₂Al₁₀O₁₆)は水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)[和光純薬製]と炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)[和光純薬製]を混合後、1400°Cで8時間焼成して得た。

各試料では、それぞれAl原子の配位多面体の種類や配位状態が異なっている。各試料の構造の例を図6.3に、配位状態と結合様式を表6.2にそれぞれ示す。

(3) アルミノケイ酸塩試料

3次元網目状構造のアルミノケイ酸塩の化学式は、一般的にM_xAl_xSi_yO_{2(x+y)}と表される。ここで、MはNaやKであるが、Ca等の場合もある。この物質の代表例が長石で、重要なセラミックス原料の1つである。また、含水物であるゼオライト(沸石)も工業的に広く利用されている物質である。これらの物質は、基本的にTO₄四面体が頂点共有した3次元網目状構造を有しており、Tには一般的にSiとAlが入る。Mはこの骨格構造には含まれていない。長石類ではTO₄四面体が開いた4員環構造をとり、アルカリ長石ではその4つのTサイトのうち1つがAlで残りがSiという構造を持つ。

実際に測定に用いたアルミノケイ酸塩は次の通りである。ゼオライトA(Na) (Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27H₂O) [A-4, 東ソー製], ゼオライトY(Na) (Na₅₆Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄·250H₂O)[HSZ-320NAA, 東ソー製], ゼオライトZSM-5 (Na₆Al₆Si₉₀O₁₉₂·16H₂O)[CBV3020, 東ソー製]には高純度試薬を用いた。灰長石(CaAl₂Si₂O₈), 正長石[KAlSi₃O₈]には天然鉱物を用いた。その他、層状構造の金雲母[K(Mg,Fe)₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂]とケイ酸塩で取り扱ったカオリナイトについても測定を行った。

測定に用いた試料の構造の模式図を図6.4に、Si, Alの配位状態と配位多面体の結合様式を表6.3にまとめて示す。

6.2.2 XPS測定

各試料に対して前章までと同様の条件でXPS・XAES測定を行った。ケイ酸塩については $\text{Si}2p$ と Si(KLL) ピークを、アルミン酸塩については $\text{Al}2p$ と Al(KLL) ピークを、そして、アルミノケイ酸塩(含む、カオリナイト)についてはこの4つのピークを測定した。得られたスペクトルは、これまでと同様に $\text{C}1s$ をもとに帯電補正した。また、各ピークのオージェ係数を試料ごとに算出した。

6.3 結果と考察

6.3.1 ケイ酸塩試料の化学シフトと構造の関係

(1) 光電子スペクトル

ケイ酸塩試料のXPSワイドスペクトルの例を図6.5に示す。試料中の SiO_4 四面体の重合度が低い試料ほどその他の陽イオンの信号が強くなり、相対的にSiの信号が弱くなる。このため、 Si(KLL) ピークを十分なS/N比で測定するためには積算をより長時間にする必要があった。図6.6は高S/N比まで積算した Si(KLL) XAESと $\text{Si}2p$ XPSスペクトルを試料中の SiO_4 四面体の重合度順に並べたものである。図中で上から下に向かうほど SiO_4 四面体の重合度が上がる順に並べてある。この図で、1608~1611eVに見られる主ピークはケイ酸塩中のSi-O結合に帰属される。また、主ピークの低運動エネルギー側に見られる小さなピークは主ピークのサテライトである。 $\text{Si}2p$ スペクトルでは、101~103eVにSi-Oに帰属されるピークのみが認められた。試料間での主ピーク位置の変化に着目すると、重合度の増加とともに Si(KLL) では低運動エネルギーに、 $\text{Si}2p$ では高束縛エネルギー側にシフトしている。また、それと同時にピークがより対称的になった。また、これは試料中の SiO_2 濃度に関係していることから、運動エネルギー・束縛エネルギーの変化は SiO_4 四面体の重合構造に対応した化学シフトと考えることができる。その一方で、重合度に応じて架橋酸素数が減り、 SiO_4 四面体がより正四面体的に変化していくことから、ピークの対称性の変化は SiO_4 四面体の構造変化に対応していると考えられる。

(2) オージェ係数

図6.7にXPS・XAESのエネルギーと SiO_4 四面体の重合度、Siの配位状態の関係を示す。 $\text{Si}2p$ XPSピークはメルヴィナイト(Q^0)の101.3eVから石英やクリストバライト(Q^4)の103.4eVまで変化した。一方、 Si(KLL) XAESピークはクリストバライトの1608.1eVからメルヴィナイトの1610.8eVまで変化した。従って、光電子とオージェ電子のどちらについても、 SiO_4 四面体の重合度に応じた化学シフトが認められることになる。一方、6配位Siで構成されたスティショバイトのデータは、XPSが Q^2 と Q^3 の間、XAESが Q^0 と Q^1 の位置になり、4配位Siのエネルギー範囲に入っていた。XPS・XAESの測定値はFinster²⁾の報告値とよく一致した。図6.8にSiのオージェ係数と配位状態の関係を示す。4配位Siで構成される試料の SiO_4 四面体の重合度に応じた化学シフトは小さく、すべての試料が1711.8eV付近の値となった。これに対して、6配位Siのスティショバイトは1712.6eVと他の試料とは大きく異なる値を示した。つまり、オージェ係数にはSiの配位状態の違いが強く反映されていることが明らかになった。

(3) 2次元化学状態図

次に表6.4に示した $\text{Si}2p$ XPSの束縛エネルギーと Si(KLL) XAESの運動エネルギーを図6.9と6.10の

2次元化学状態図にプロットした。図6.9には4配位Siで構成されるケイ酸塩を、図6.10には4配位と6配位の両方のデータを示した。2次元化学状態図とオージェ係数の関係については、すでに2章で説明したので割愛するが、図の対角線方向がオージェ係数軸である。オージェ係数の変化はSi原子と化学的に結合している原子の結合エネルギーに対応しており、図2.5で示したようにSi-Si結合で1716.2eV、Si-N結合で1713.6eV、Si-O結合で1711.7~1711.8eVとなることから、オージェ係数をSi原子と化学結合している元素を決定する指標として用いることができる。先に触れたように4配位Si試料のオージェ係数にはほとんど変化が見られず、全ての試料で1711.8eV付近の値であった。この時、図6.9に示したように各試料のプロット領域は図の左下から右上に向かって Q^4 構造から Q^3 、 Q^2 、 Q^1 、 Q^0 の順に系統的に並んだ。従って、XPS・XAESデータに見られるこの化学シフトは、ケイ酸塩試料中の SiO_4 四面体の重合度に対応していると結論づけられる。一方、図6.10に示すように6配位Siであるスティショバイトのプロットはこの直線からはずれている。従って、6配位Siのデータはオージェ係数の値が異なるだけでなく、2次元プロット図上での領域が異なることも明らかになった。

この情報は、ケイ酸塩表面酸化相の構造状態を解析するのに有用である。粉碎処理に伴い、窒化ケイ素表面に生じる非晶質酸化物相の構造状態の変化を理解するために、この化学シフトのデータを用いた。表面酸化相のXPSとXAESのデータは未処理の段階で102.9~103.1eVと1608.9~1609.0eVであったものが、粉碎後は102.2~102.4eVと1609.3~1609.6eVにシフトした。その一方で、オージェ係数値の変化はほとんど見られず、ほぼ1711.8eVであった。化学状態プロット図上での粉碎によるデータの変化は右上方向への変化であったことから、図6.9のデータは Si_3N_4 粉末表面の酸化相の構造状態が粉碎により Q^4 型の3次元網目構造から Q^3 型へ変化したことを示している。この変化は、粉碎溶媒である水との水和反応によりSi-O-Siが分解して、Si-OHが生成したことにより説明できる。

6.3.2 アルミン酸塩試料の化学シフトと構造の関係

(1) 光電子スペクトル

アルミン酸塩試料のXPSワイドスペクトルの例を図6.11に示す。ケイ酸塩試料と同様に、 Al_2O_3 のスペクトルに比べて、水酸化物、リン酸塩、および複酸化物では異種イオンや酸素数の増加に伴い相対的にAlの信号強度は低くなった。図6.12に高S/N比まで測定した $Al2p$ XPSスペクトルを、(a)酸化物、(b)水酸化物、(c)リン酸塩と(d)複酸化物に分けて示す。各試料のスペクトルはほぼ対称形のピークであった。酸化物では、 $Al2p$ の束縛エネルギーが非晶質相の74.51eVから $\alpha-Al_2O_3$ の73.90eVまで連続的に変化した。この変化は各試料の熱処理温度に対応しており、Alの配位状態が中間アルミナの4配位と6配位の混合状態から $\alpha-Al_2O_3$ の6配位への構造変化に対応していると考えられる。また、水酸化物ではベーマイトからパイヤライトまで試料の水和状態に対応して73.81eVから74.20eVまで化学シフトが認められた。これは試料中のOH基の量に対応した変化で、OH基の増加とともに束縛エネルギーは増加した。これらの結果から、Alでの化学シフトには水和状態と構造の両方の影響が含まれている可能性がある。一方、 $AlPO_4$ と $Al(PO_3)_3$ の $Al2p$ の束縛エネルギーは、配位状態が異なっているにも関わらずほぼ同じ値を示した。また、その値は75.15~75.26eVで、他の試料よりも有意に大きな値を示した。これまでの結果から、配位数の違いはSi-O系物質と同様にAl-O系物質でも影響を与えないことを示している。また、Al-O結合とAl-O-P結合の違いが $Al2p$ の化学シフトに反映されることが明らかになった。

これに対して複酸化物では、6配位構造のスピネル($MgAl_2O_4$)から4配位構造の $Ca_3Al_2O_6$ で、74.36eVから72.74eVまで大きく変化し、これは上述の各グループより大きな変化であった。エネルギー

一値に少し重なりはあるものの6配位→6・4混合配位→4配位の順にAl2pの束縛エネルギーは小さくなり、配位数による化学シフトが見られた。しかし、この結果は酸化物で見られた変化とは一致しなかった。複酸化物試料の中で、構造の多様性が高いCaアルミネートについて、Al2pのXPSスペクトルを図6.13に示す。ここで、Ca₃Al₂O₆(C3A)からCaAl₄O₇(CA2)はAlO₄四面体のみで構成され、C3Aがケイ酸塩のQ²構造、Ca₁₂Al₁₄O₃₃(C12A7)がQ³とQ⁴の混合構造、CaAl₂O₄(CA)とCA2がQ⁴構造に対応している。一方、CaAl₁₂O₁₉(CA6)はAlO₄とAlO₆の混合状態である。四面体のみで構成されたCaアルミネートでは、重合度の順にケイ酸塩と同様な化学シフトが見られた。しかし、この序列は試料中のCa濃度の順にも対応しており、この結果だけではAlO₄四面体の縮重合構造に対応した化学シフトとは結論できない。その一方で、CA6はほぼCAと同じ値を示した。従って、ケイ酸塩でのスティショバイトと同じような配位数による差はXPSピークでは認められなかった。

以上の結果から、複酸化物については配位状態とAl2pXPSの束縛エネルギーの間にはSi系と似たような関係が認められたが、その化学シフト量はケイ酸塩よりも小さかった。さらに、酸化物、水酸化物とリン酸塩では明確な関連づけをすることができず、ケイ酸塩と比べて非常に複雑であることがわかった。

(2) オージェ係数

各試料のAl2pとAl(KLL)の値からオージェ係数を算出し、図6.14(a)に酸化物、水酸化物とリン酸塩、(b)に複酸化物の結果を示す。酸化物のオージェ係数は1461.37~1461.80eVの範囲であり、これは水酸化物の1461.11~1461.46eV、リン酸塩の1460.88~1461.31eVよりも大きな値を示した。また、酸化物とリン酸塩ではAlの配位数が6→4と変化するにつれて、オージェ係数が小さくなった。この3つのグループに対して、複酸化物のオージェ係数は1461.08~1461.77eVの範囲に分布しており、上述の3グループの値と完全に重なった。しかし、そのオージェ係数値には配位状態による明確な差が認められた。複酸化物での6配位と混合配位状態の試料は、1461.5eVより大きな値を示したのに対し、4配位の試料は1461.2eVで試料によらずほぼ同じ値を示した。この4配位試料間で見られた変化はケイ酸塩と同じであった。しかし、ケイ酸塩では酸化物・水酸化物(シリカゲル)を含めて同一傾向で説明できたが、アルミン酸塩では複酸化物についてしか成り立たなかった。これは、ケイ酸塩がスティショバイトを除いて4配位構造であるのに対し、アルミン酸塩では複合型を含む多くの配位状態を取れることが原因の1つと考えられる。

(3) 2次元化学状態図

各試料のAl2pXPSの束縛エネルギーとAl(KLL)XAESの運動エネルギーを2次元化学状態図にして図6-15(a)に酸化物、水酸化物とリン酸塩、(b)に複酸化物の結果をそれぞれ示す。これらの図では、y=xの方向がオージェ係数軸に対応している。この図で、化学状態に応じてプロット位置がシフトするのは2章で述べた通りである。酸化物のデータは、XPSが73.90~74.51eV、XAESが1386.90~1387.91eVの領域に分布しており、これらのプロットは左下から右上に向かって直線的に分布した。この並びもAl2pの変化と同様に熱処理温度の順に対応していることから、酸化物の加熱にともなう構造変化に応じた化学シフトと考えられる。水酸化物のデータは、XPSが73.81~74.20eV、XAESが1386.91~1387.65eVの領域に分布し、酸化物のデータとほぼ平行に分布している。酸化物のオージェ係数は1461.37~1461.80eVの範囲であり、これは1461.11~1461.46eVの範囲であった水酸化物よりも大きい。

一方、リン酸塩のプロット領域はこの2つのグループとは大きく異なっており、酸化物や水酸化物の左下に位置した。リン酸塩のデータは、光電子が75.15と75.26eV、オージェ電子が1385.73と1386.05eVであり、そのプロット領域は大変に狭い。2つのリン酸塩のオージェ係数は1460.88と1461.31eVであり、酸化物・水酸化物との差はXPS・XAESの差と比較して小さかった。

一方、複酸化物のデータは、XPSが73.71~74.36eV、XAESが1387.04~1387.61eVの領域に分布しており、この領域は酸化物や水酸化物よりも広がった。また、複酸化物のオージェ係数は1461.08~1461.77eVの範囲であり、これは酸化物や水酸化物の領域との重なりが大きかった。前述のように、 AlO_4 四面体で構成される試料のオージェ係数はほぼ同じ値を示すが、2次元プロット上ではケイ酸塩の場合と同様に $y=x$ の方向に直線的に分布していた。従って、4配位の複酸化物でも AlO_4 四面体の縮重合に対応した化学シフトが明らかになった。6配位のプロット領域もまた、ケイ酸塩同様に4配位データの左上側に位置していた。

以上のような結果から、2次元化学状態プロットのプロット位置はAlへの結合子(配位子)に関連していると考えられ、その領域は大きくリン酸塩とそれ以外のグループ(酸化物、水酸化物、複酸化物)に分けられた。不純物炭素による帯電補正の不確かさを考慮に入れても、この差は有意に大きい。図6-15(a),(b)ともに、6配位のプロット領域は全体の左上側に位置しており、4配位は右下側に位置し、それぞれオージェ係数が一定な方向に分布していた。また、6配位Alの領域と4配位Alの領域は互いにほぼ平行になっていたが、これはHughesら³⁾の結果とも一致した。

6.3.3 アルミノケイ酸塩の化学シフトと構造の関係

(1) 光電子スペクトル

アルミノケイ酸塩試料のXPSワイドスペクトルの例を図6.16に示す。(a)に示すアノードサイトはSi/Al比が1であり、3次元網目構造のアルミノケイ酸塩中では最もAlが多い試料の1つである。しかし、Alピークの強度はSiの半分程度であった。また、Al(KLL)スペクトルは非対称であった。この非対称性はAl(KLL)のそばの-130eV付近に、 $\text{Si}2p$ のゴーストピーク(クロストップピーク)が現れるためである。従って、Al(KLL)のピーク分離ではこのゴーストピークを除去する必要があった。測定試料中で最もSi/Al比が大きいゼオライトZSM-5は、図6.16(b)に示すようにさらに $\text{Si}2p$ のゴーストピークが顕著であった。これらのゴーストピークはMg $K\alpha$ 線源のターゲットがAlであり、そのAlにより励起されることで生じる。このピーク位置は $\text{Si}2p$ のXPSピーク値より-233eVと求まるため、ピーク分離が可能である。実際には $\text{Si}2p$ のピーク分離により得られた位置と半価幅をゴーストピークのピーク形状に用いてそのピークを計算し、Al(KLL)スペクトルをピーク分離した。

図6.17には、各試料の $\text{Si}2p$ と $\text{Al}2p$ スペクトルを示す。各試料とも、得られたピークは対称的であった。図6.17ではスペクトルをSi/Al比の順に下にいくほどSi/Al比が大きくなるように並べてあり、 $\text{Si}2p$ のエネルギー値は101.84~103.07eVまで変化した。しかし、この変化はSi/Al比に対応してはいなかった。同様に、 $\text{Al}2p$ のエネルギー値は73.37~74.59eVまで変化した。ここでもSi/Al比に対応した変化は認められなかった。また、XPSとXAESのエネルギー値だけでは構造との関連性も明確ではなかった。

(2) オージェ係数

次に、各試料のXPS・XAESのエネルギー値から、SiとAlのオージェ係数をそれぞれ算出した。こ

これらの値をまとめて表6.6に示す。アルミノケイ酸塩におけるSiのオージェ係数は1711.60～1712.35eVまで変化した。この変化の程度は、前述のケイ酸塩と同様にXPSやXAESのエネルギー変化よりも小さかった。また、オージェ係数も、ケイ酸塩とほぼ同じ値を示した。各試料の TO_4 四面体構造に着目すると、ほぼSiだけで構成されている試料から、 SiO_4 が全て AlO_4 で囲まれている試料まで変化するはずだが、オージェ係数に組成に対応した変化は見られなかった。このことは、本研究で測定したアルミノケイ酸塩ではSi-Oの配位多面体のみが直接Siのオージェ係数に反映し、その第2近接原子であるAlの影響はほとんど反映されないことを示している。

これに対して、Alのオージェ係数は1460.21から1461.24eVまで変化した。これらの値は、正長石を除いて、 AlO_4 四面体で構成される複酸化物の1461.1eVより小さな値を示した。従って、先程のケイ酸塩の場合とは異なり、Alのオージェ係数では TO_4 四面体中にSiが存在することによる化学シフトが確認された。これは AlO_4 四面体が全て SiO_4 四面体で囲われていること、即ち第2近接陽イオンがSiであることが大きく影響していると考えられる。なぜならば、Si/Al比に対応するような化学シフトは認められず、zeoliteではSi/Al比が大きく変化してもオージェ係数に変化が見られないためである。つまり、各オージェ係数と組成の関係から、SiとAlで第2近接原子のオージェ係数への寄与に大きな差が認められた。これは、SiとAlの電子との相互作用の違いと関連していることが予想されたが、その原因までは特定できなかった。

(3) 2次元化学状態プロット図

図6.18に各試料におけるSiの2次元化学状態プロットをケイ酸塩のデータとともに示す。オージェ係数値からもある程度予想されたことだが、各試料のプロット位置は4配位のケイ酸塩とよく一致していた。Q¹付近にzeoliteA(Na)と金雲母、Q²付近に灰長石、Q³付近にカオリナイト、ZSM-5、正長石、そして、Q⁴付近にzeoliteY(Na)となった。各試料の構造から考えてみると、Si/Al比が1のzeoliteA(Na)、灰長石、カオリナイトの中で、カオリナイトはケイ酸塩のところでも触れたように SiO_4 四面体と $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ 8面体で構成されている。この為、 SiO_4 の重合度はQ³となる。これに対して、zeoliteA(Na)と灰長石では、Alは全て SiO_4 四面体を置換した状態で存在している。Loewenstein則⁴⁾によれば、Al-O-Al結合は存在しないことから、各 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ のまわりは4つの $(\text{AlO}_4)^{5-}$ で、逆に $(\text{AlO}_4)^{5-}$ のまわりは4つの $(\text{SiO}_4)^{4-}$ で囲まれている。従って、 SiO_4 四面体の重合構造としてはQ⁰の状態になる。一方、zeoliteA(Na)と灰長石のデータは、それぞれQ¹とQ²の位置となった。これは完全なQ⁰の位置ではないが、他のデータと比べて右上側にあることから、その構造を反映したプロット位置に近いと言える。このプロット位置のずれは、 TO_4 四面体による網目状構造のような連続体とフォルステライトのような $(\text{SiO}_4)^{4-}$ が完全に孤立した構造との違いが影響していると考えられる。一方、金雲母は TO_4 四面体のQ³構造中にSiとAlが3:1で存在していることから、そのデータがQ²の位置にプロットされるのは妥当と考えられる。同様に、 TO_4 四面体がQ⁴のように網目構造である正長石が、同じくSiとAlが3:1で存在するためにQ³の位置にプロットされるのも妥当な結果と言える。

これに対して、zeoliteY(Na)とZSM-5は少し異なった結果である。組成を考えた場合はY(Na)に比べるとZSM-5は明らかにAl濃度が低い。これは、バルクの濃度だけではなく、XPSで見積もった表面濃度についても同じであった。このAl濃度が低いということは、 SiO_4 四面体の構造で言うところのQ⁴の状態に近いことを意味している。従って、予期される結果はZSM-5がQ⁴に近く、Y(Na)はそれよりもQ³に近い位置にプロットされるはずである。実際には、図からも明らかなようにY(Na)がQ⁴の位置に、

ZSM-5が Q^3 の位置にプロットされた。従って、この2つの試料に関しては、これまでに述べた SiO_4 四面体の重合構造とは別の因子で、プロット位置が決まっていることが考えられる。これらのデータでは、オージェ係数にはほとんど変化がなかったことから、これもまた何らかの構造変化が関係していると思われる。ここで、ゼオライトだけに注目してみると、右上から左下に向かって、 $A(Na) \rightarrow ZSM-5 \rightarrow Y(Na)$ の順に並んでいる。この序列とゼオライトの構造を照らし合わせてみた。 $A(Na)$ は6員環と4員環で構成されるソーダライトケージの8員環の入り口を持つ。ZSM-5では10員環が $\{100\}$ に開環している。 $Y(Na)$ はA型と同じソーダライトケージで構成されるが、その入り口は12員環となり、 $\{100\}$ にその12員環を持つ構造である⁵⁾。従って、先程の順序は各ゼオライトが持つ細孔の入り口サイズの順になる。ここで得られた結果だけでは、ゼオライトの細孔径とプロット位置の関係を十分には検討できなかったが、ゼオライトの構造に関連した変化が検出できることが明らかになった。

図6.19には各試料に対するAlの2次元化学状態プロットをアルミン酸塩の各領域とともに示す。オージェ係数値の分布幅は広がったが、それに対応して2次元プロットの領域も広い範囲にわたっていた。各試料の中で、正長石、灰長石、そしてカオリナイトはほぼ同じ領域にプロットされた。それらのオージェ係数は AlO_4 四面体で構成される複酸化物試料とほぼ同じ値であったが、プロットされた位置は AlO_4 四面体とリン酸塩の間であった。カオリナイトは $Al(O,OH)_6$ 八面体で構成されているにも関わらず、この位置にプロットとされた。従って、アルミノケイ酸塩であるためにオージェ係数が小さくなったと考えられる。一方、残りの試料は直線上に連なった状態にプロットされた。これは AlO_4 四面体で構成された複酸化物と同様の結果であったが、位置は右下側、つまりオージェ係数が小さくなる方向にシフトした。カオリナイトの結果とも合わせて考えると、配位状態によらずSiを含む物質になるとオージェ係数が小さくなると考えられた。プロット位置は、右上より金雲母、ゼオライトA(Na)、ZSM-5、ゼオライトY(Na)の順であった。カオリナイトを除く各試料での AlO_4 四面体は SiO_4 四面体で囲まれた Q^0 状態であるが、データは幅広い範囲にプロットされた。従って、ケイ酸塩で認められた重合構造によるプロット位置の変化とは異なる要因を考える必要がある。この直線的な連なりは、先程述べたSiの2次元プロット図の変化と同じように考えられる。即ち、金雲母の6員環構造から、先程同様に8員環のA(Na)、10員環のZSM-5、12員環のY(Na)のように細孔のサイズに応じたプロット順になっていると考えられる。Si同様にその起源は判断不可能ではあるが、このような環形構造に関連した化学シフトが生じている可能性が示された。

6.3.4 化学シフトへの構造の影響

(1) 原子の静電有効電荷とXPS

XPSのエネルギー値は式2.3に示したように対象原子の価数と配位原子の価数・原子間距離により決まる。特にケイ酸塩ではオージェ係数の変化がないにもかかわらず、XPSとXAESのエネルギー値は大きく変化したことから、配位原子、即ちOの影響を受けていると考えられる。そこで、ケイ酸塩とアルミン酸塩について、酸素原子1つに対するSi-OとAl-O結合の平均静電結合力(EF)をPaulingの法則⁶⁾から計算した。また、各結合の強さは各結合長の関数であることから、BrownとAltermatt⁷⁻⁸⁾は多くの物質について、結合長(r)と結合強度(s)から次の経験式で有効静電結合力(EEF)を表した。

$$s = \exp [(r_0 - r) / B] \quad (6.1)$$

ここで、 r_0 は結合の種類で決まる定数でSi-Oで1.624、Al-Oで1.651である。Bは経験的なパラメータで

あり、ここでは0.37を用いた。各原子の有効電荷(V)は結合強度(s)の和であるから、

$$V = \sum s \quad (6.2)$$

が成り立つ。この2つの式より得られた、ケイ酸塩試料のEFとEEFを表6.7に、アルミン酸塩試料のEFとEEFを表6.8に示す。図6.20はケイ酸塩について、 $Si2p$ の束縛エネルギーと1つの酸素原子あたりのSi-O結合、図6.21はアルミン酸塩について、 $Al2p$ の束縛エネルギーと1つの酸素原子あたりのAl-O結合のEEFとの関係を示している。ケイ酸塩については明らかな相関性が見られ、束縛エネルギーの増加とともにEEFが増加した。これは、高い静電結合力を持つSi-O結合中の酸素原子がSi原子との強い結合を生じると考えられることから、この結果は妥当であると考えられる。これに対して、アルミン酸塩については、ケイ酸塩のような明瞭な相関関係は得られなかった。アルミン酸塩の中で AlO_4 四面体で構成されている試料を見た場合は、ケイ酸塩と同様に束縛エネルギーの増加に伴いOのEEFが増加した。この時、6配位のAlを含むCA6はSi-O系でのスティショバイトと同じ位置になったことから、Al-O系でもSi-O系と同じ傾向が見られるが、全体を見た場合、第一近接のOよりも第2近接原子の影響が大きく現れていると考えられる。

(2) 原子の有効電荷とオージェ係数

アルミン酸塩では酸素の静電結合強度とXPSに相関性が認められなかったことから、次に中心原子であるSiとAlの静電結合強度との関係を調べた。図6.22にケイ酸塩におけるSiのEEFとSiオージェ係数の関係を、図6.23にアルミン酸塩におけるAlのEEFとAlオージェ係数の関係を示す。ケイ酸塩では明確な関係は見いだせなかったが、アルミン酸塩では明らかな相関が認められた。その変化は、Alのオージェ係数が増加するにつれ、Alの有効静電結合強度が減少した。一方、図6.24にはアルミノケイ酸塩の結果を、SiとAlについてそれぞれ図6.22と6.23の結果と合わせて示した。各試料のEEFの値は表6.9に示す。Siについてはケイ酸塩同様に相関性は見いだせなかったが、AlについてはカオリナイトとゼオライトA(Na)は先程の直線関係の線上にプロットされた。このことから、Al-O系物質についてはオージェ係数とAlのEEFの間に相関性が成り立つことが確認された。

これに対して、他のアルミノケイ酸塩はこの関係から大きくずれていた。これらのアルミノケイ酸塩は固体酸性を持ち、おもに触媒として利用されている。とりわけ、ZSM-5とゼオライトNa-Yは高い固体酸性を示す。固体酸性は一般に次の2つのメカニズムで発現すると言われている。第1のメカニズムは、 SiO_4 四面体へのAlの置換固溶である。第2のメカニズムは4配位のSiと6配位のTiを持つ SiO_2 - TiO_2 系のような2つの異なる陽イオン間で配位数が異なることで発現する。言い換えれば、固体酸の発現は物質中の陽イオンの種類と配位状態の違いに直接関係している。オージェ係数とEEFの上述のような関係は、試料中の陽イオンの種類と配位状態を明らかに反映していると考えられる。

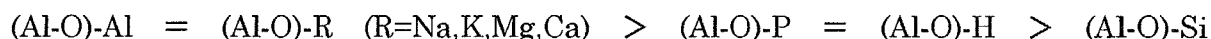
(3) 配位多面体の配位数とオージェ係数

全てのケイ酸塩、アルミン酸塩とアルミノケイ酸塩において、4配位試料の方が6配位試料よりオージェ係数が小さな値を示した。このオージェ係数の差は一般的に原子の外部緩和エネルギー(E_{EAR})に関連づけることができる。 E_{EAR} は光電子放出やオージェ遷移の終状態のスクリーニングと関係している。従って、 E_{EAR} は第一近接原子、本研究では酸素原子に依存していると考えられる。前にも論じているように、オージェ係数は普通、配位数、水の量、および結合種に応じて変化する。 Al^{3+} の配位状態を考えると、Pauling則から6配位のSi-O、Al-Oの静電結合強度はそれぞれ $4/6 (=0.66)$ 、 $3/6 (=0.5)$ となる。

この値は、4配位の $4/4 (=1.0)$ 、 $3/4 (=0.75)$ よりもそれぞれ小さな値となる。従って、6配位状態のイオン結合の強さは4配位状態よりも小さくなり、6配位状態のオージェ係数は4配位状態よりも大きくなる。

(4) 第2近接原子とオージェ係数

Al-O系化合物ではAlのEEFとオージェ係数に相関が見られたが、その一方で同じ配位数のものについて比較してみた場合、各グループのオージェ係数は次のような順番になった。



このオージェ係数の分布を図6.25に示す。前述のCA6と正長石を除いて、各グループ毎にデータ域に幅はあるが、第2近接原子の影響が見られる。従って、オージェ係数は第2近接原子の影響を受けていると考えられる。第2近接原子の電子親和力を表6.10に示す。オージェ係数と電子親和力を比較してみると、先に示した序列が第2近接原子の電子親和力の順であることが分かる。一般的に中心原子の束縛エネルギーは結合している原子や配位子の電気陰性度の増加とともに大きくなるが、この増加は軌道エネルギーと緩和エネルギーの変化に対応している。しかしながら、オージェ係数のシフトは単に原子外緩和エネルギー(E_{EAR})を反映すると言われている⁹⁾。WestとCastle¹⁰⁾はこの E_{EAR} が物質の酸素分極と対応していることを報告している。この分極性は電子との親和性と大きく関係していると考えられる。表6.8の電子親和力を見ると、OとSiが他の原子に比べて2倍以上親和力が大きいことが分かる。従って、Si-O系物質ではSiO₄四面体が全体の分極性を支配しているため、第2近接原子の影響は相対的に小さくなる。

これに対してAl-O配位多面体を考えた場合、Alの電子親和力は0.46であり、本研究で扱った原子のなかではアルカリ土類の次に小さな値である。この為、第2近接原子がAlより電子親和性が高い場合、酸素の電子はAl-O-Alの場合より減少し、分極率は下がる。その度合いは、第2近接原子の電子親和力に応じて変化するため、アルカリ土類>アルカリ>P>H>>Siの順に分極が小さくなる。分極の大きさは、そのままオージェ係数に対応することから、この順にオージェ係数の値は小さくなる。この模式図を図6.26に示す。

このアルミン酸と同じ現象は、ケイ酸塩についてもわずかではあるが認められている。即ちQ⁰のメルピナイトやフォーステライトのオージェ係数がQ⁴の石英やクリストパライトより約1eV大きくなっていることに表れている。これは分極性を支配するSiO₄四面体で構成されていても、Si-O-SiよりSi-O-X (X=Al, Ca, Mg, etc)の方が酸素の分極が大きくなり、その結果としてオージェ係数が大きくなるためと考えられる。

6.4 まとめ

本章では、種々のケイ酸塩、アルミン酸塩とアルミノケイ酸塩について、SiとAlのオージェ係数を求め、構造と化学状態が化学シフトに与える影響について調査したところ、以下のようなことが明らかになった。

- (1) 全ての試料で、6配位のオージェ係数は4配位よりも大きな値を示した。これは、配位数の違いによる結合のイオン性の変化に対応していた。

- (2) ケイ酸塩試料では、XPSとXAESスペクトルに SiO_4 四面体の縮重合構造に対応した化学シフトが認められた。これは、Si-O結合の平均有効静電結合力との相関性が見られた。
- (3) アルミン酸塩試料では、中心のAl原子の平均有効静電結合力とオージェ係数の間に相関性が認められた。このSiとの違いはAlとSiの電子との相関性、即ち原子の電子親和性の違いによると考えられた。
- (4) アルミノケイ酸塩では、Alのオージェ係数が(3)の相関性を示すものと、しないものが見られた。後者には固体酸性を持つゼオライトA(Na)やゼオライト(ZSM-5)が含まれることから、(3)の関係式は固体酸性の発現の指標となると考えられる。
- (5) オージェ係数と第2近接原子の関係を調べたところ、電子親和性とオージェ係数に相関性が見られた。その結果、Si-O、Al-O多面体に電子親和性の低い原子が配位すると酸素への電子の偏り、即ち分極が大きくなり、この為にオージェ係数が大きくなることが明らかになった。

参考文献

- 1) C.D.Wagner, D.E.Passoja, H.F.Hillery, T.G.Kinisky, H.A.Six, W.T.Jansen, and J.A.Taylor, J. Vac. Sci. Technol., **21** [4], 933-44 (1982)
- 2) J.Finster, Surf. Interface Anal., **12**, 309-14 (1988)
- 3) A.E.Hughes, S.Rajendran, and M.E.Smith, Mater. Lett., **17**, 303 (1993)
- 4) W.Loewenstein, Amer. Mineral., **39**, 92 (1954)
- 5) 小野嘉夫, 八嶋建明, 「ゼオライトの科学と工学」, 講談社サイエンティフィック, (2000)
- 6) L.Pauling, The nature of the chemical bond, 3rd Ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, (1960)
- 7) D.Altermatt and I.D.Brown, Acta Cryst., **B41**, 240-44 (1985)
- 8) I.D.Brown and D.Altermatt, *ibid*, **B41**, 244-47 (1985)
- 9) H.Kuroda, T.Ohta, and Y.Sato, J. Eletron. Spectrosc. Relat. Phenom., **15**, 21 (1979)
- 10) R.H.West and J.E.Castle, Surf. Interface Anal., **4** [2], 68-75 (1982)
- 11) J.R.Chelikowsky, N.Binggeli, and N.R.Keskar, J. Alloys Compounds, **197**, 137-44 (1993)
- 12) P.B.Moore and T.Araki, Amer. Mineral., **57**, 1355-74 (1972)
- 13) J.D.Birle, G.V.Gibbs, P.B.Moore, and J.V.Smith, Amer. Mineral., **53**, 807-24 (1968)
- 14) M.Kimata and N.Ii, N. Jb. Miner. Mh., **1981**[H.1], 1-10 (1981)
- 15) F.J.Trojer, Z. Kristallogr., **127**, 291-308 (1968)
- 16) S.Ghose, V.Schmaker, and R.K.McMullan, Z. Kristallogr., **176**, 159-75 (1986)
- 17) B.Perdikatsis and H.Burzlauff, Z. Kristallogr., **156**, 177-86 (1981)
- 18) K.E.-Sayed, Z.K.Heiba, and A.M.A.-Rahman, Cryst. Res. Technol., **25** [3], 305-12 (1990)
- 19) G.Will, M.Bellotto, W.Parrish, and M.Hart, J. Appl. Crystallogr., **21**, 182-91 (1988)
- 20) J.J.Pluth, J.V.Smith, and J.Faber, J. Appl. Phys., **57** [4], 1045-49 (1985)
- 21) E.N.Maslen, V.A.Streltsov, N.R.Sterltsova, N.Ishizawa, and Y.Satow, Acta Cryst., **B49**, 973-80 (1993)
- 22) R.-S.Zhou and R.L.Snyder, Acta. Cryst., **B47**, 617-30 (1991)
- 23) T.Yamanaka, J. Mineralog. Soc. Jap., **16**, 221-31 (1983)
- 24) J.Felsche, Z.Kristallogr., **127**, 94-100 (1968)
- 25) E.F.Berttaut, A.Delapalme, G.Bassi, A.D.-Varambon, and J.C.Joubert, Bull. Soc. Francaise Mineral. Cristallogr., **88**, 103-08 (1965)
- 26) K.Kato and H.Saalfeld, Neues J. Mineral., **109**, 192-200 (1968)
- 27) V.I.Ponomarev, D.M.Kheiker, and N.V.Belov, Kristallogr., **15**, 1140-43 (1970)
- 28) W.horkner and H.M.-Buschbaum, J. Imorg. Nucl. Chem., **38**, 983-84 (1976)
- 29) A.N.Christensen, Acta Chem. Scndinavica, **A41**, 110-12 (1987)
- 30) P.Mondal and J.W.Jeffery, Avta Cryst., **B31**, 689-97 (1975)
- 31) G.G.Christph, C.E.Corbato, D.A.hofmann, and R.T.Tettenhorst, Clays and Clay Minerals, **27** [2], 81-86 (1979)
- 32) H.Saalfeld and M.Wedde, Z.Kristallogr., **139**, 129-35 (1974)
- 33) F.Zigan, W.Joswing, and N.Burger, Z. Kristallogr., **148**, 255-73 (1978)
- 34) H.Meer, Acta Cryst., **B32**, 2423-26 (1976)

- 35)
- 36) K.D.Keefer and G.E.Brown, Amer. Mineral., **63**, 1264-73 (1978)
 - 37) R.J.Angel, Amer. Mineral., **73**, 1114-19 (1988)
 - 38) D.R.Collins and C.R.A.Catlow, Amer. Mineral., **77**, 1172-81 (1992)
 - 39) V.Gramlich and W.M.Meier, Z. Kristallgr., **133**, 134-49 (1971)
 - 40) P.K.Maher, F.D.hunter, and J.Scherzer, Advances Chem. Series, **101**, 266-78 (1971)
 - 41) X.Li, C.Gu, and B.Zhong, Fenzi Cuihua, **6**, 104-11 (1992)

Table 6.1 Chemical formulae, coordination numbers, and average bond lengths of various silicate samples

Samples	Chemical composition	Oct.	Tetra.	d _{Si-O} (Å)	Ref.
Stishovite	SiO ₂	100	0	1.77(2)	11
Merwinite	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	0	100	1.62(2)	12
Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	0	100	1.63(2)	13
Akermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	0	100	1.62(2)	14
Wollastonite	CaSiO ₃	0	100	1.64(8)	15
Enstatite	MgSiO ₃	0	100	1.63(9)	16
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0	100	1.62(0)	17
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0	100	1.63(7)	18
Silica gel	SiO ₂ · nH ₂ O	0	100	—	—
Quartz	SiO ₂	0	100	1.61(0)	19
Cristobalite	SiO ₂	0	100	1.60(0)	20

Table 6.2 Chemical formulae, coordination numbers, and average bond lengths of various aluminate samples

Samples	Chemical composition	Oct.	Tetra.	d _{Al-O} (Å)	Ref.
Corundum	Al ₂ O ₃	100	0	1.91(6)	21
θ- alumina	Al ₂ O ₃	50	50	1.87(12)	22
η- alumina	Al ₂ O ₃	51	49	—	—
γ- alumina	Al ₂ O ₃	68	32	—	—
amor.-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	—	—	—	—
Spinel	MgAl ₂ O ₄	100	0	1.93(0)	23
β"-alumina	Na ₂ Al ₁₀ O ₁₆	50	50	—	—
β- alumina	Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄	82	18	1.89(11)	24
LiAlO ₂	—	0	100	1.77(1)	25
CaAl ₁₂ O ₁₉	—	83	17	1.90(9)	26
Grossite	CaAl ₄ O ₇	0	100	1.76(3)	27
Mayenite	CaAl ₂ O ₄	0	100	1.75(1)	28
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	—	0	100	1.76(3)	29
Ca ₃ Al ₂ O ₆	—	0	100	1.75(1)	30
boehmite	AlOOH	100	0	1.90(1)	31
gibbsite	Al(OH) ₃	100	0	1.90(3)	32
bayerite	Al(OH) ₃	100	0	1.90(3)	33
Al(PO ₃) ₃	—	100	0	1.89(2)	34
AlPO ₄	—	0	100	1.72(0)	35

Table 6.3 Chemical formulae, coordination numbers, and average bond lengths of various aluminosilicate samples

Samples	Chemical composition	Si/Al	$d_{\text{Si-O}}$ (Å)	Al			Ref.
				Oct.	Tet.	$d_{\text{Al-O}}$ (Å)	
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1	1.63(10)	100	0	1.91(10)	18
Orthoclase	KAlSi_3O_8	3	1.64(1)	0	100	1.64(1)	36
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1	1.66(7)	0	100	1.68(7)	37
Phlogopite	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3	1.67(3)	0	100	1.67(3)	38
Zeolite A(Na)	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}/27\text{H}_2\text{O}$	1	1.61(1)	0	100	1.73(1)	39
Zeolite Y(Na)	$\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}/250\text{H}_2\text{O}$	3	1.69(9)	0	100	1.69(6)	40
Zeolite(ZSM-5)	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}/16\text{H}_2\text{O}$	30	1.59(4)	0	100	1.59(4)	41

Table 6.4 Si2p XPS, Si(KLL) XAES, and Si Auger parameter of various silicate samples

Samples	Si2p	Si(KLL)	Si AP
Stishovite	102.60	1610.20	1712.81
Merwinite	101.31	1610.79	1712.10
Forsterite	101.81	1610.06	1711.87
Akermanite	101.85	1609.99	1711.84
Wollastonite	102.17	1609.74	1711.91
Enstatite	102.33	1609.56	1711.89
Talc	102.64	1609.13	1711.77
Kaolinite	102.59	1609.01	1711.60
Silica gel	103.15	1608.51	1711.66
Quartz	103.40	1608.32	1711.72
Cristobalite	103.35	1608.14	1711.49

Table 6.5 Al2p XPS, Al(KLL) XAES, and Al Auger parameter of various alminate samples

Samples	Al2p	Al(KLL)	Al AP
Corundum	73.90(2)	1387.91(1)	1461.80(2)
θ- alumina	74.05(11)	1387.46(11)	1461.51(1)
η- alumina	74.18(2)	1387.24(3)	1461.42(2)
γ-alumina	74.36(8)	1387.00(6)	1461.37(3)
Amor.-Al ₂ O ₃	74.51(3)	1386.90(8)	1461.41(5)
Spinel	74.36(5)	1387.41(5)	1461.77(6)
β"-alumina	73.91(15)	1387.61(14)	1461.51(4)
β-alumina	73.95(4)	1387.55(4)	1461.50(0)
LiAlO ₂	73.71(13)	1387.41(22)	1461.12(10)
CaAl ₁₂ O ₁₉	73.55(4)	1388.38(4)	1461.93(2)
Grossite	74.04(1)	1387.04(5)	1461.08(5)
Mayenite	73.53(5)	1387.63(4)	1461.16(3)
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	73.27(8)	1387.89(9)	1461.16(2)
Ca ₃ Al ₂ O ₆	72.74(1)	1388.45(6)	1461.19(6)
Boehmite	73.81(3)	1387.65(8)	1461.08(5)
Gibbsite	73.94(16)	1387.31(13)	1461.25(3)
Bayerite	74.20(2)	1386.91(0)	1461.11(5)
Al(PO ₃) ₃	75.26(5)	1386.05(8)	1461.31(4)
AlPO ₄	75.15(5)	1385.73(2)	1460.88(5)

Table 6.6 Si2p XPS, Si(KLL) XAES, Si Auger parameter, Al2p XPS, Al(KLL) XAES, and Al Auger parameter of various aluminosilicate samples

Samples	Si			Al		
	Si2p	Si(KLL)	Si AP	Al2p	Al(KLL)	Al AP
Kaolinite	102.59	1609.01	1711.60	74.41	1386.62	1461.03
Orthoclase	102.81	1608.87	1711.68	74.33	1386.91	1461.24
Anorthite	102.31	1609.46	1711.77	74.31	1386.54	1460.85
Phlogopite	101.97	1609.83	1711.65	73.37	1387.25	1460.62
Zeolite A(Na)	101.84	1609.81	1711.65	73.88	1386.53	1460.41
Zeolite Y(Na)	103.07	1608.27	1712.35	74.59	1385.62	1460.21

Zeolite(ZSM-5)	102.65	1609.00	1711.65	74.23	1386.13	1460.36
----------------	--------	---------	---------	-------	---------	---------

Table 6.7 Electrostatic force (EF) calculated from the Pauling rule and average effective electrostatic force (EEF) calculated based on the Si-O bond for various silicate samples

Samples	EF(Si)	EEF(Si)	EF(O)	EEF(O)
Stishovite	4.00	4.09	2.00	1.36
Merwinite	4.00	4.01	1.00	1.00
Forsterite	4.00	3.90	1.00	0.97
Akermanite	4.00	4.06	1.14	1.16
Wollastonite	4.00	3.92	1.33	1.28
Enstatite	4.00	3.91	1.33	1.30
Talc	4.00	4.01	1.60	1.60
Kaolinite	4.00	4.04	1.60	1.59
Quartz	4.00	4.17	2.00	2.09
Cristobalite	4.00	4.24	2.00	2.12

Table 6.8 Electrostatic force (EF) calculated from the Pauling rule and average effective electrostatic force (EEF) calculated based on the Al-O bond length for various aluminate samples

Samples	EF(Al)	EEF(Al)	EF(O)	EEF(O)
Corundum	3.00	3.01	2.00	0.99
θ - alumina	3.00	2.92	2.00	1.12
Spinel	3.00	2.85	1.50	0.71
β -alumina	3.00	2.81	1.94	1.03
LiAlO ₂	3.00	2.93	1.50	1.10
CaAl ₁₂ O ₁₉	3.00	2.96	1.89	0.98
Grossite	3.00	2.96	1.71	1.27
Mayenite	3.00	3.03	1.50	1.14
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	3.00	3.03	1.27	0.96
Ca ₃ Al ₂ O ₆	3.00	3.03	1.00	0.76
boehmite	3.00	3.06	1.50	0.77
gibbsite	3.00	3.04	1.00	0.51
bayerite	3.00	3.04	1.00	0.51

Al(PO ₃) ₃	3.00	3.19	0.33	0.18
AlPO ₄	3.00	3.29	0.75	0.62

Table 6.9 Electrostatic force (EF) calculated by the Pauling rule and average effective electrostatic force (EEF) calculated based on the Si-O and Al-O bond length for various aluminosilicate samples

Samples	EF(Si)	EEF(Si)	EF(Al)	EEF(Al)
Kaolinite	4.00	4.09	3.00	3.08
Orthoclase	4.00	3.78	3.00	4.07
Anorthite	4.00	3.51	3.00	3.81
Phlogopite	4.00	3.51	3.00	3.78
Zeolite A(Na)	4.00	4.17	3.00	3.25
Zeolite Y(Na)	4.00	3.39	3.00	3.65
Zeolite(ZSM-5)	4.00	4.26	3.00	4.61

Table 6.10 Electron affinity of various atoms

Atoms	H	Li	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca
Electron affinity	0.75	0.62	1.46	0.55	<0	0.46	1.39	0.74	0.50	<0

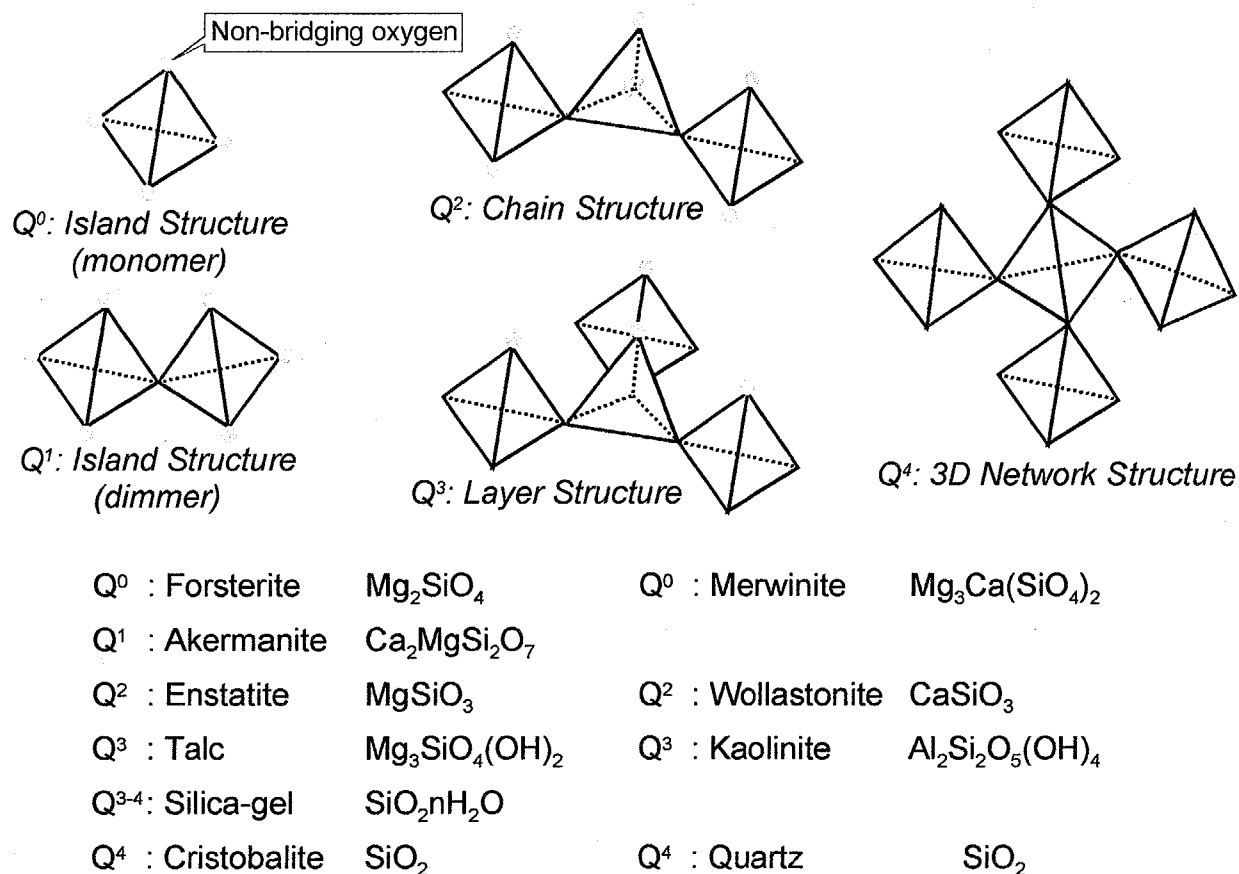


Fig. 6.1 Schematic diagrams of various polymerized states of several silicates.

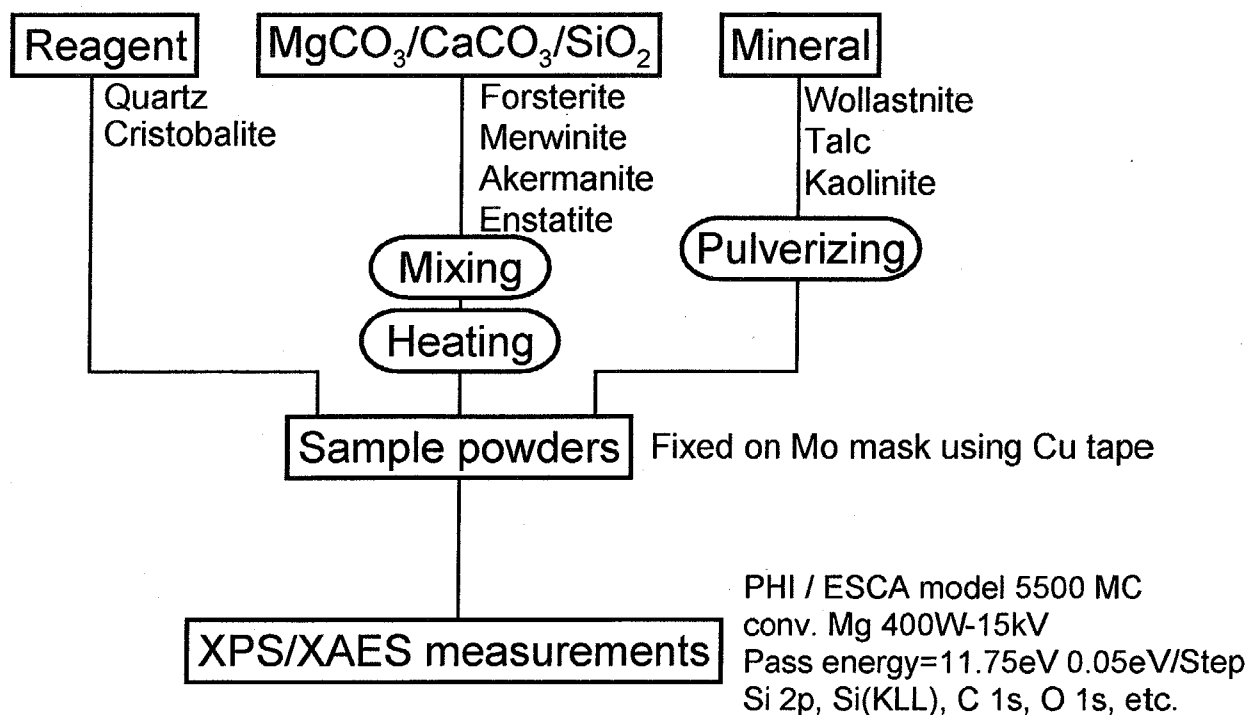
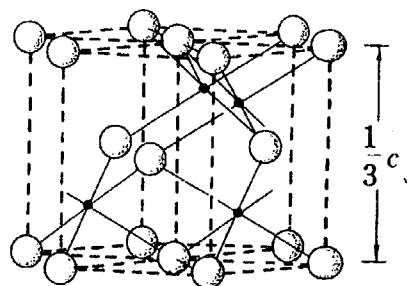
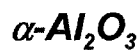
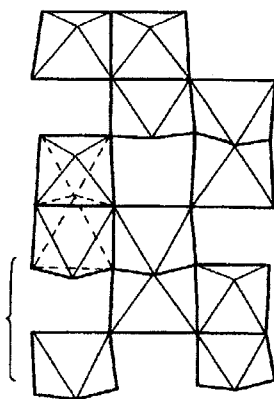
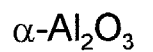


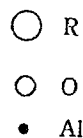
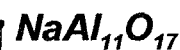
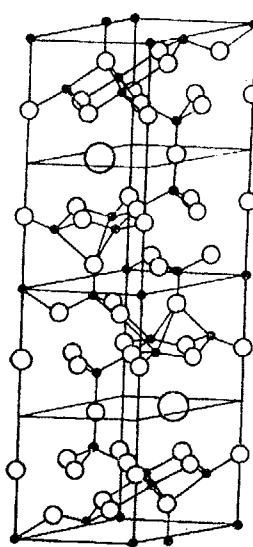
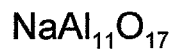
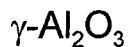
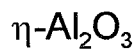
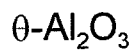
Fig. 6.2 An experimental flow chart of synthesis and measurement for silicates.

(a) Octahedral type



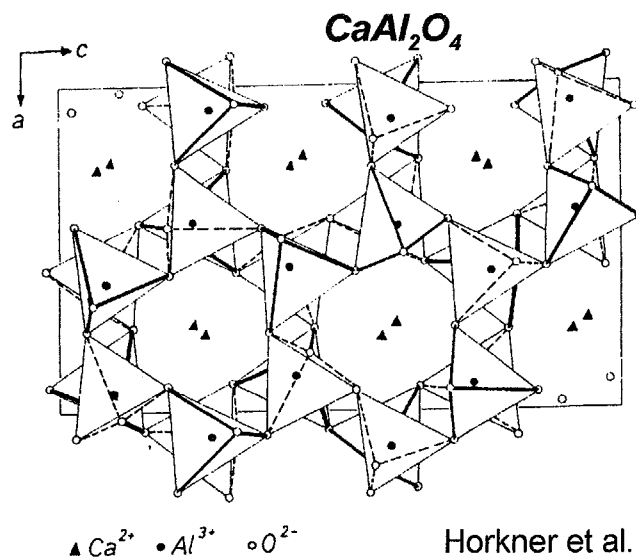
Morimoto et al. (1975) • Al ○ O

(b) Octa & tetrahedral type



Yamaguchi et al. (1975)

(c) Tetrahedral type

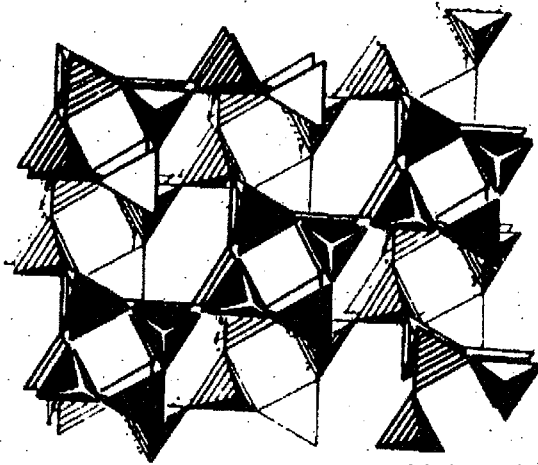


Horkner et al. (1976)

Fig. 6.3 Schematic diagrams of various structures of aluminates.

(a) Feldspar

[T_4O_8 open ring structure]

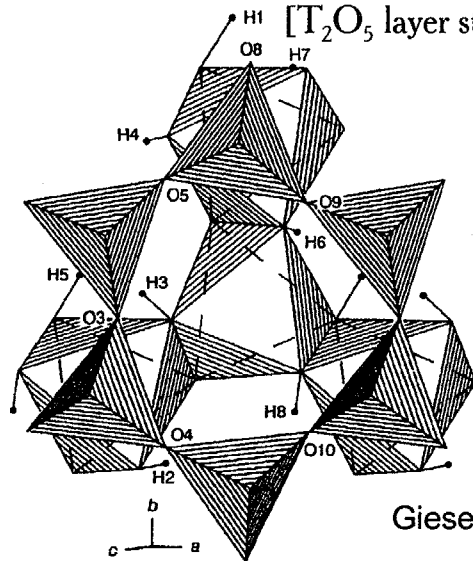


Orthoclase $KAISi_3O_8$
Anorthite $CaAl_2Si_2O_8$

Liebau (1982)

(b) Clay and Mica

[T_2O_5 layer structure]

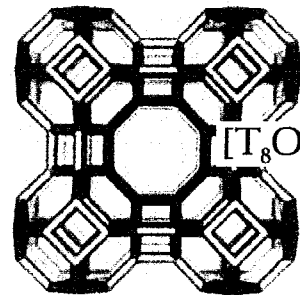
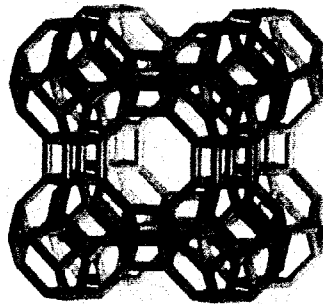


Giese (1988)

Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Phlogopite $K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$

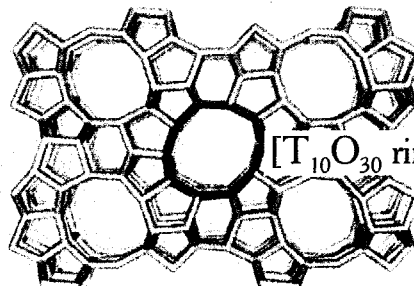
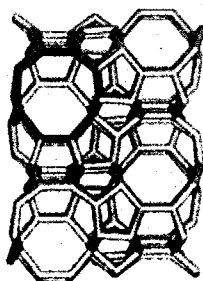
(c) Zeolite

A-type(Na)
 $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$



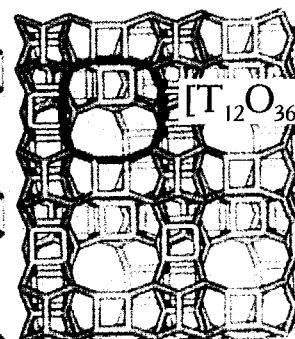
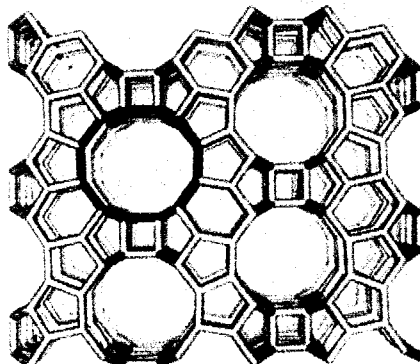
[T_8O_{24} ring]

ZSM-5
 $Na_6Al_6Si_{90}O_{192} \cdot 16H_2O$



[$T_{10}O_{30}$ ring]

Y-type(Na)
 $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250H_2O$



[$T_{12}O_{36}$ ring]

Ono and Yashima (2000)

Fig. 6.4 Schematic diagrams of various structures of aluminosilicates.

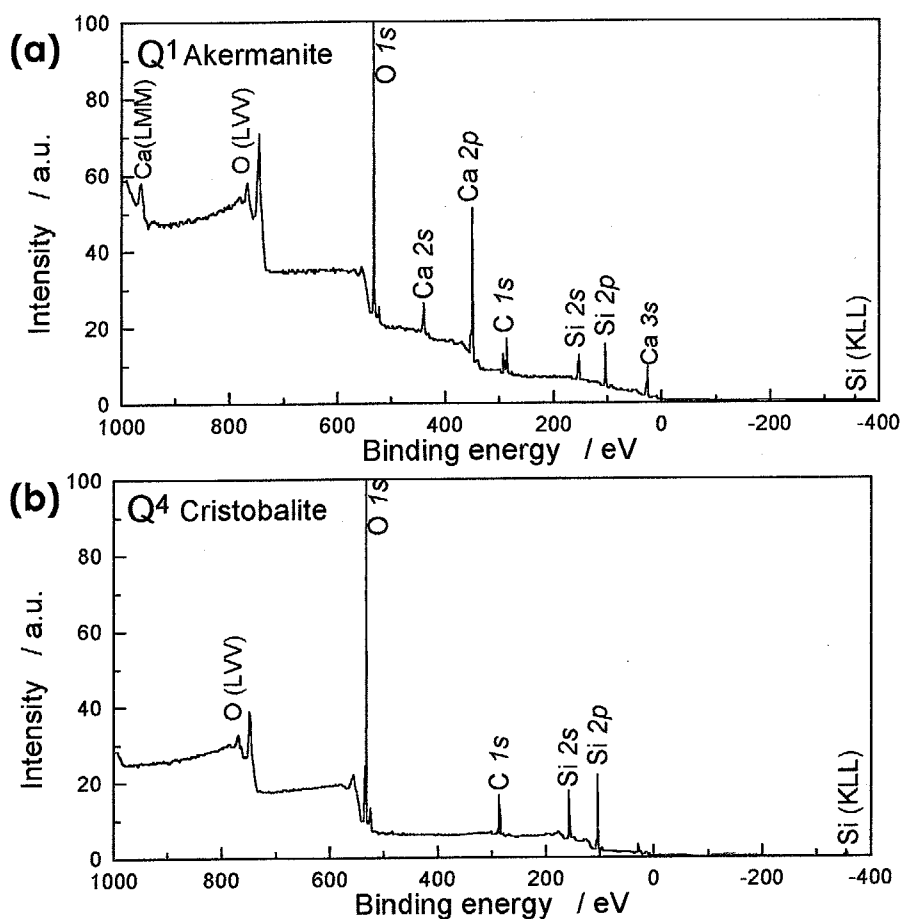


Fig. 6.5 XPS wide spectra of akermanite and cristobalite.

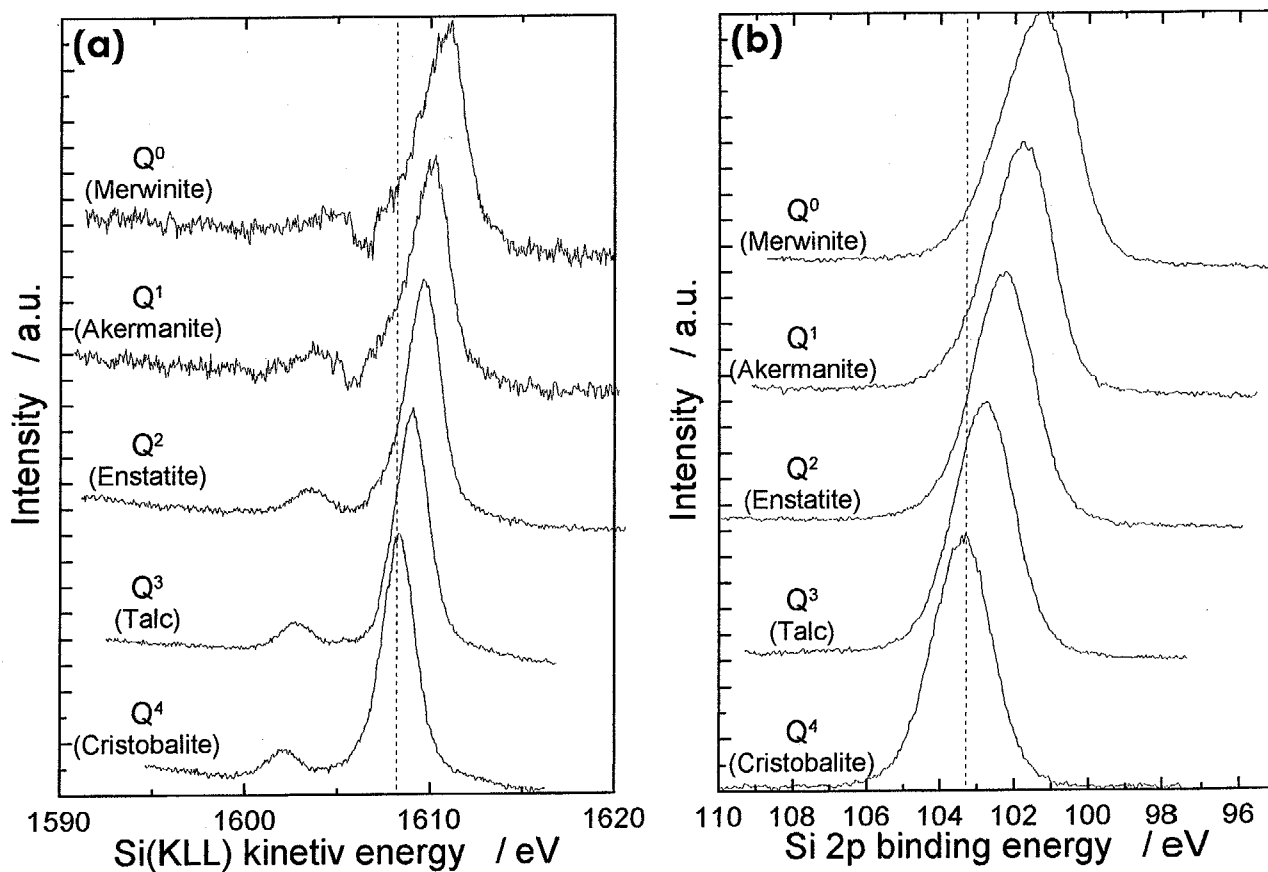


Fig. 6.6 Si(KLL) XAES and Si 2p XPS spectra of various silicates.

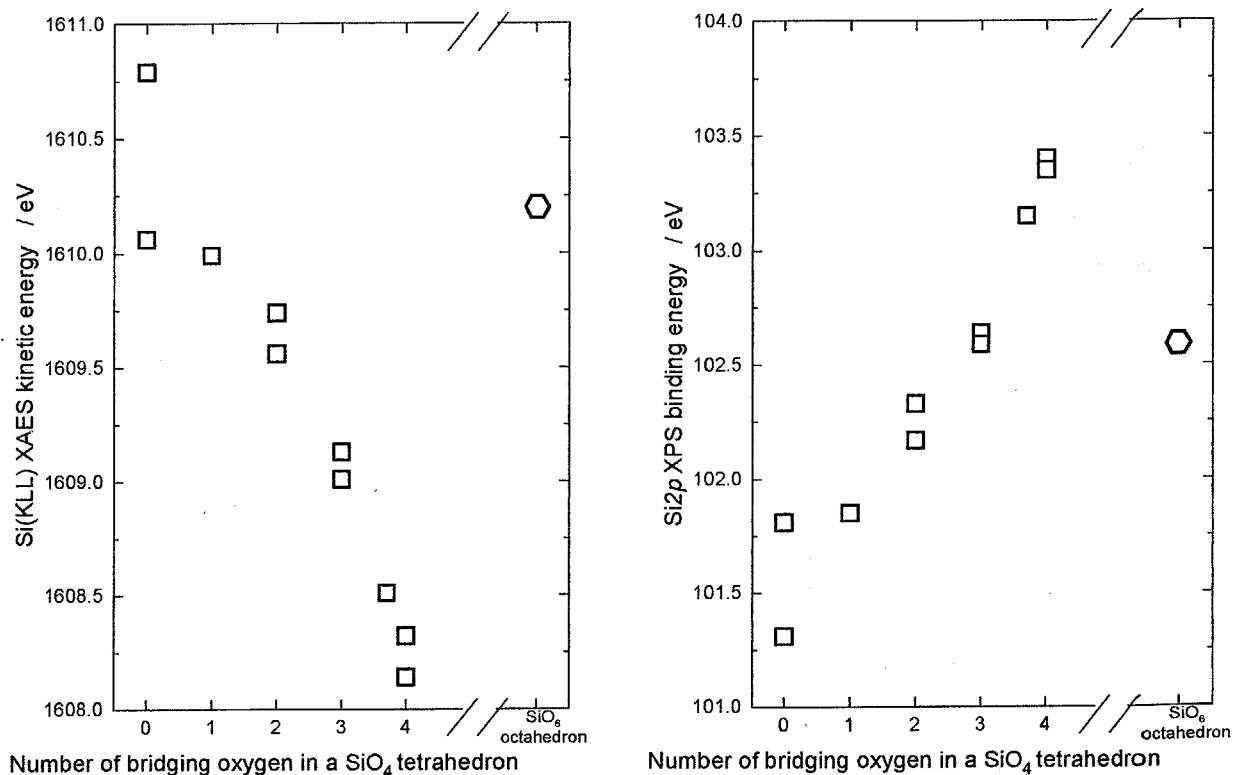


Fig. 6.7 Relation between XAES and number of bridging oxygen and that between XPS and number of bridging oxygen in various silicate samples.

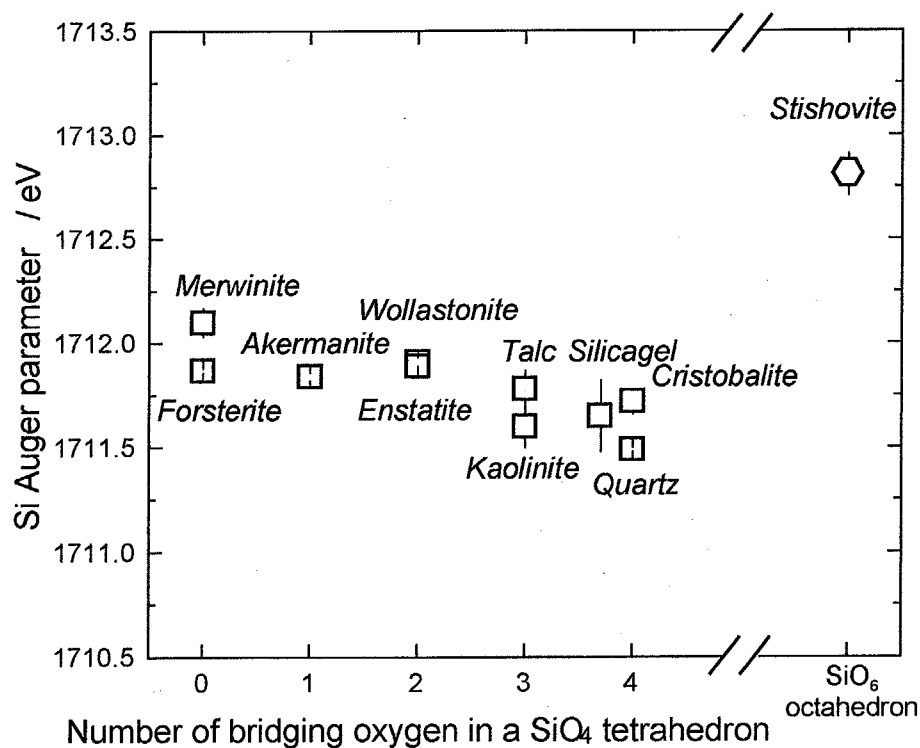


Fig. 6.8 Relation between Si Auger parameter and number of bridging oxygen in various silicates.

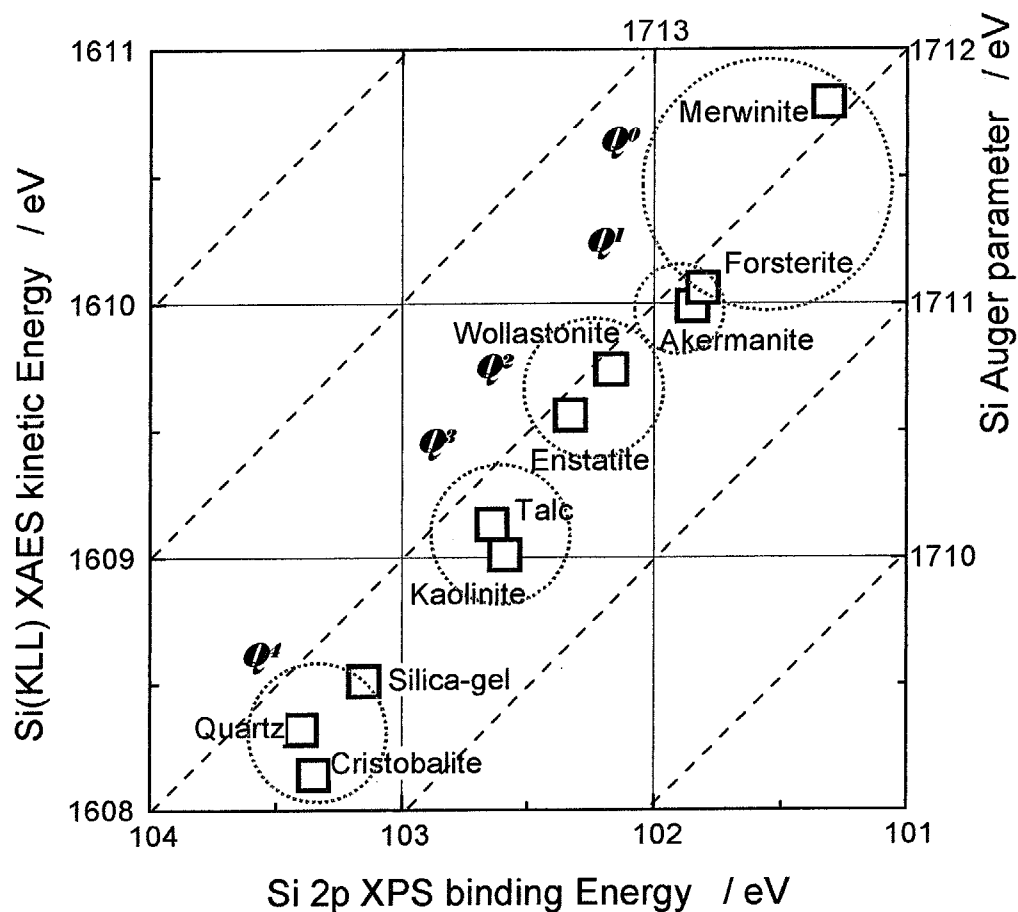


Fig. 6.9 Two dimensional chemical state plot of Si(KLL) XAES and Si2p XPS for various silicates.

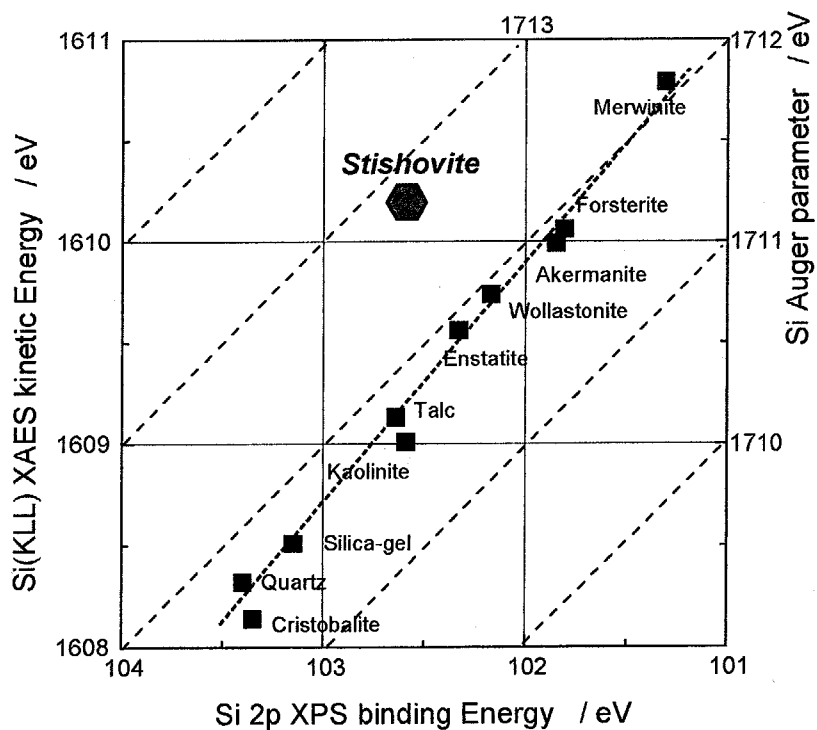


Fig. 6.10 Two dimensional chemical state plot of Si(KLL) XAES and Si2p XPS of stishovite.

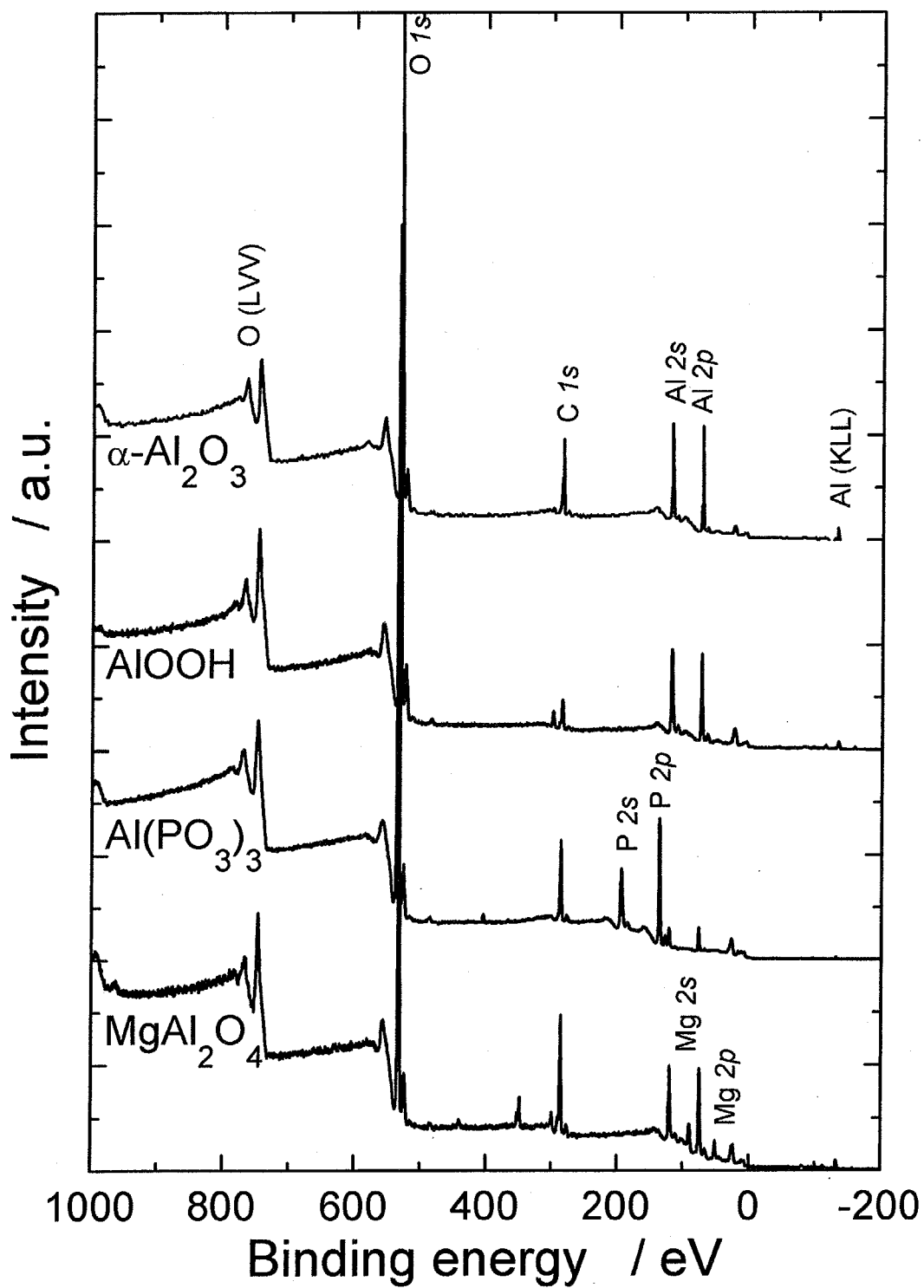


Fig. 6.11 XPS wide spectra of various aluminates; (a) corundum, (b) boehmite, (c) aluminum meta-phosphate, and (d) Mg-Al spinel.

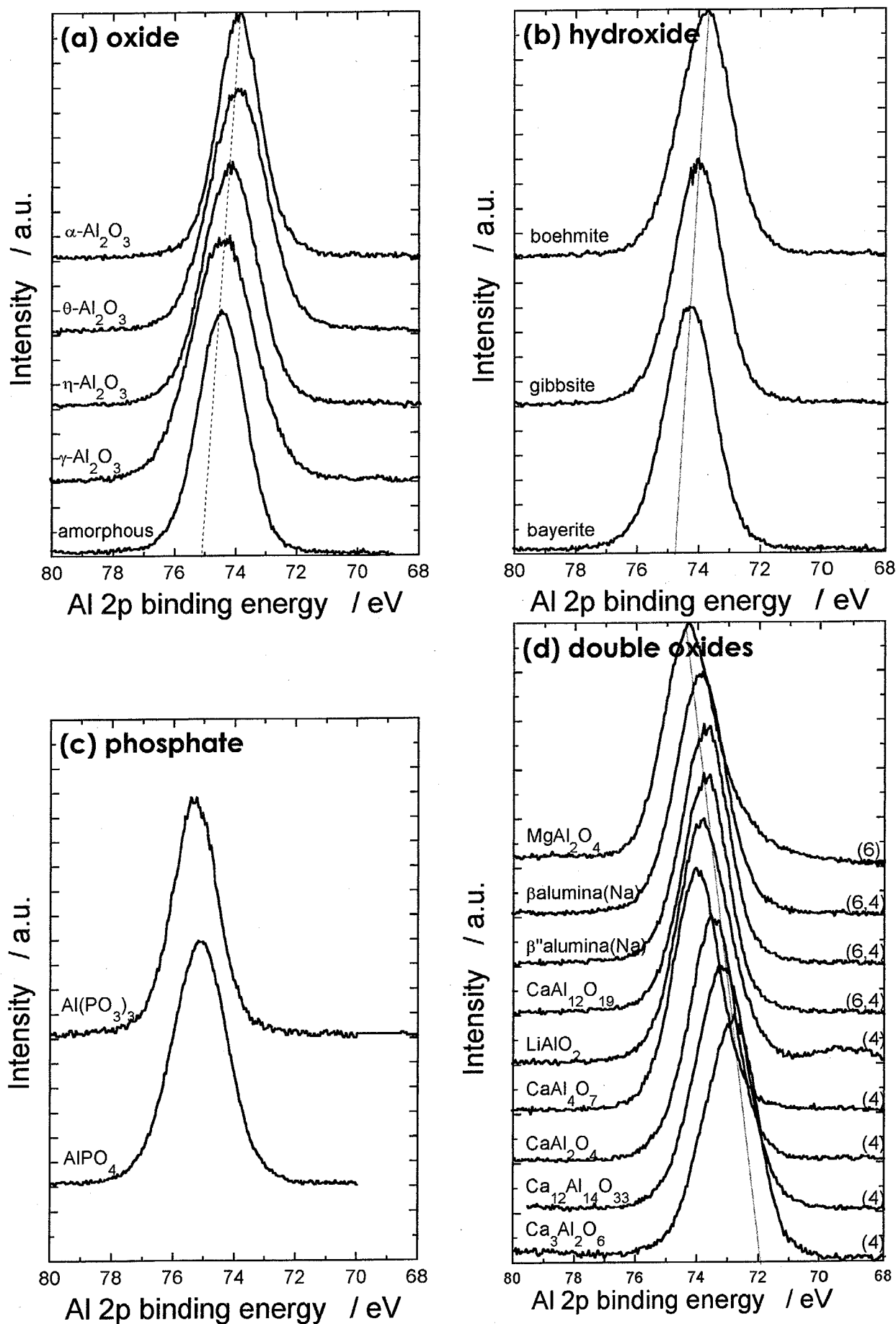


Fig. 6.12 Al 2p spectra of various aluminates; (a) aluminas, (b) hydroxides, (c) phosphates, and (d) double oxides.

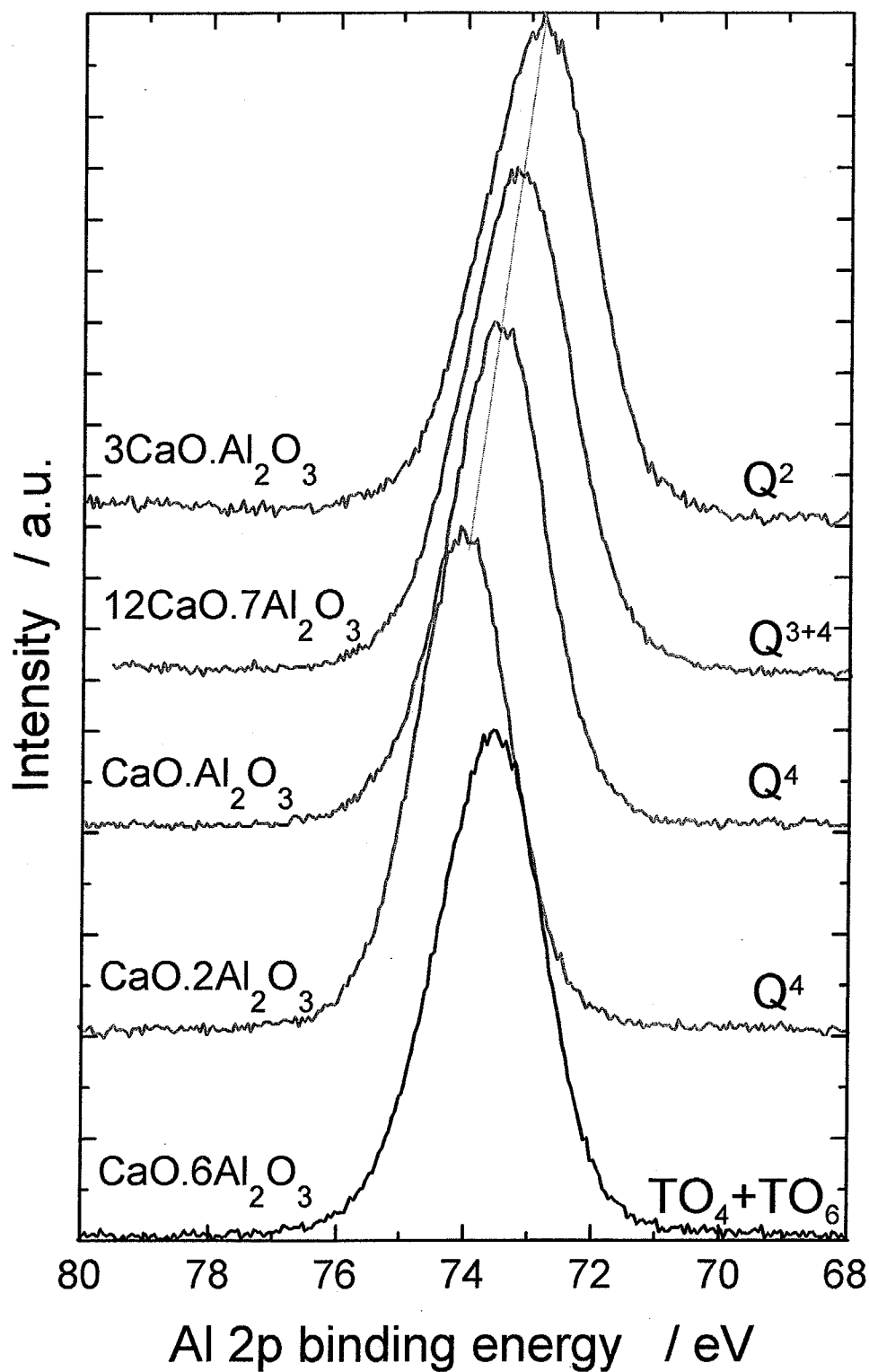


Fig. 6.13 Al 2p spectra of various Ca-Al double oxides; the structures C3A (3CaO Al₂O₃), C12A7 (12CaO 7Al₂O₃), CA (CaO Al₂O₃), and CA2 (CaO 2Al₂O₃) are consisted of AlO₄ tetrahedra, those of CA6 (CaO 6Al₂O₃) is of both AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra.

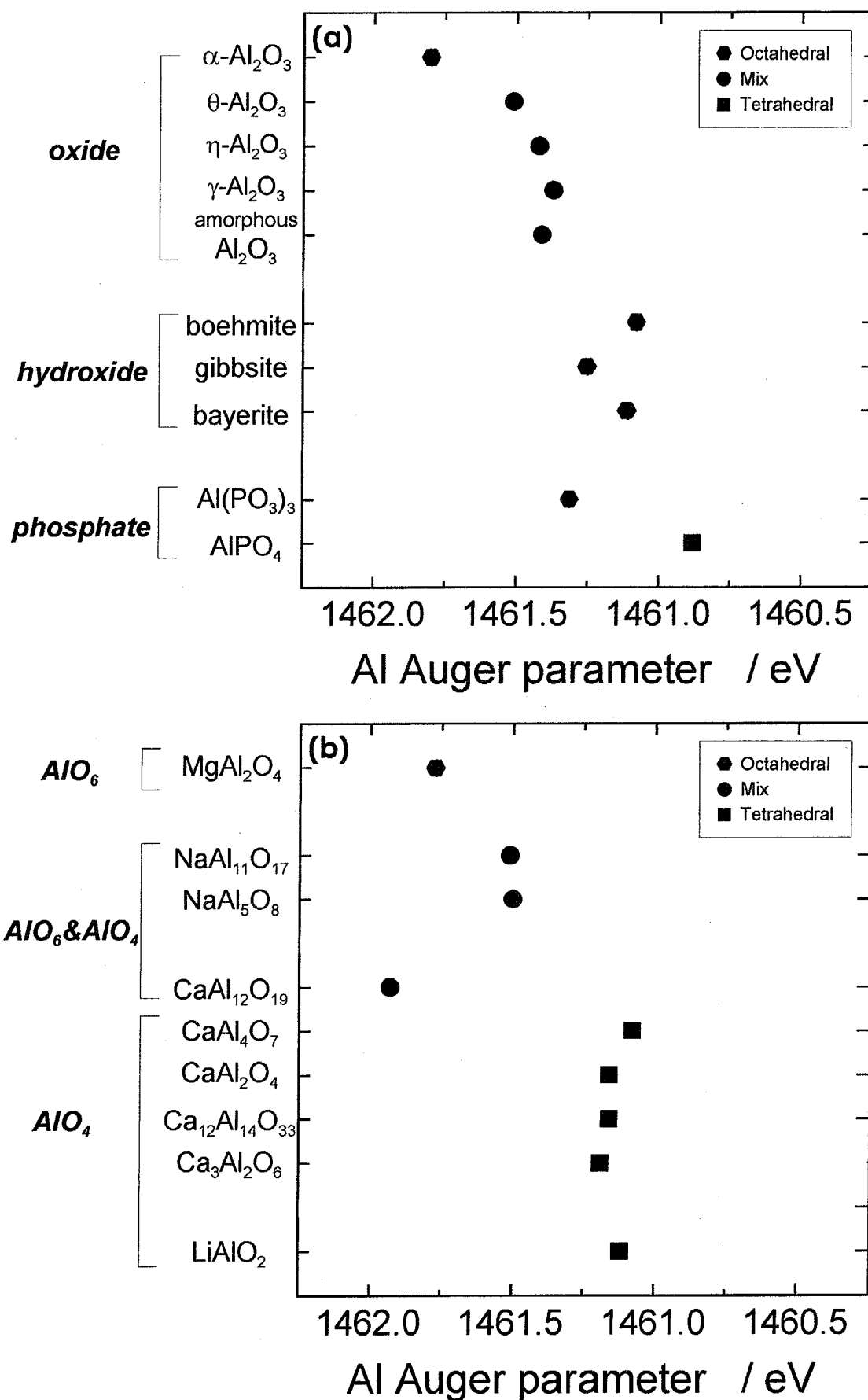


Fig. 6.14 Al Auger paramater of various alminates; (a)alminas, hydroxides, and phosphates, (b)aluminum double oxides.

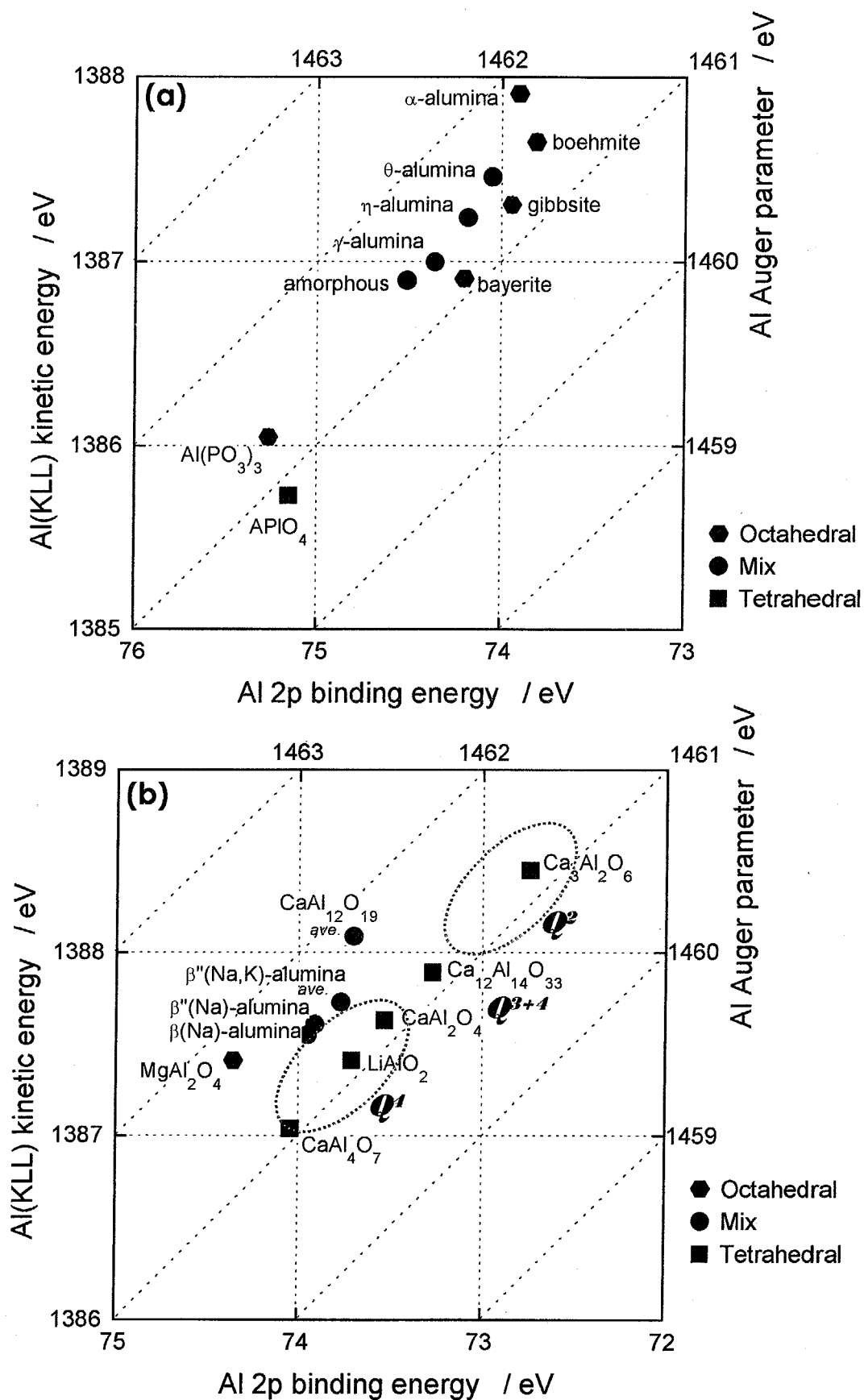


Fig. 6.15 Two dimensional chemical state plot of various aluminates; (a)aluminas, hydroxides, and phosphates, (b)aluminum double oxides.

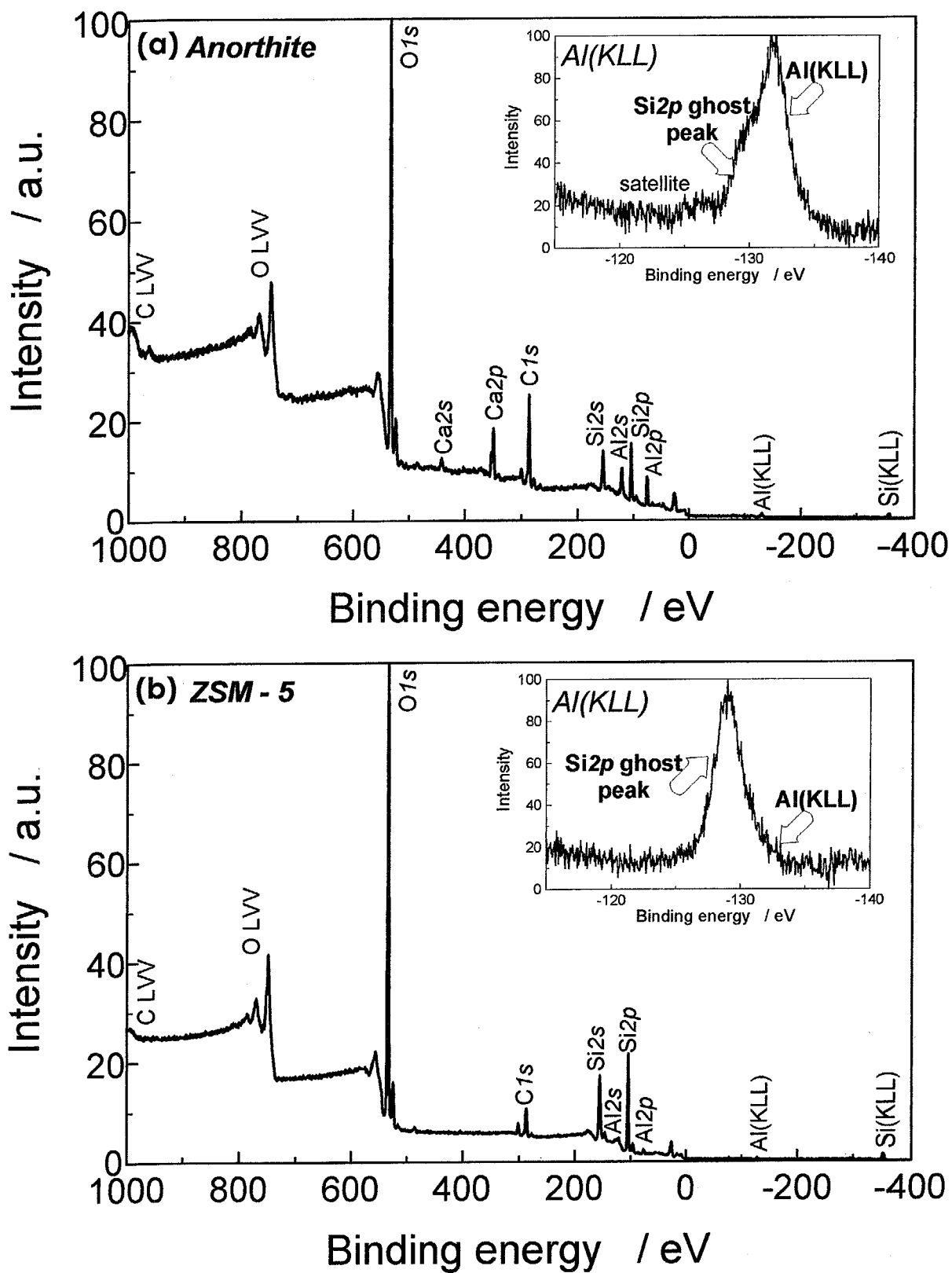


Fig. 6.16 XPS wide spectra of aluminosilicates and expanded region of Al(KLL) spectra; anorthite(a) and zeolite ZSM-5(b).

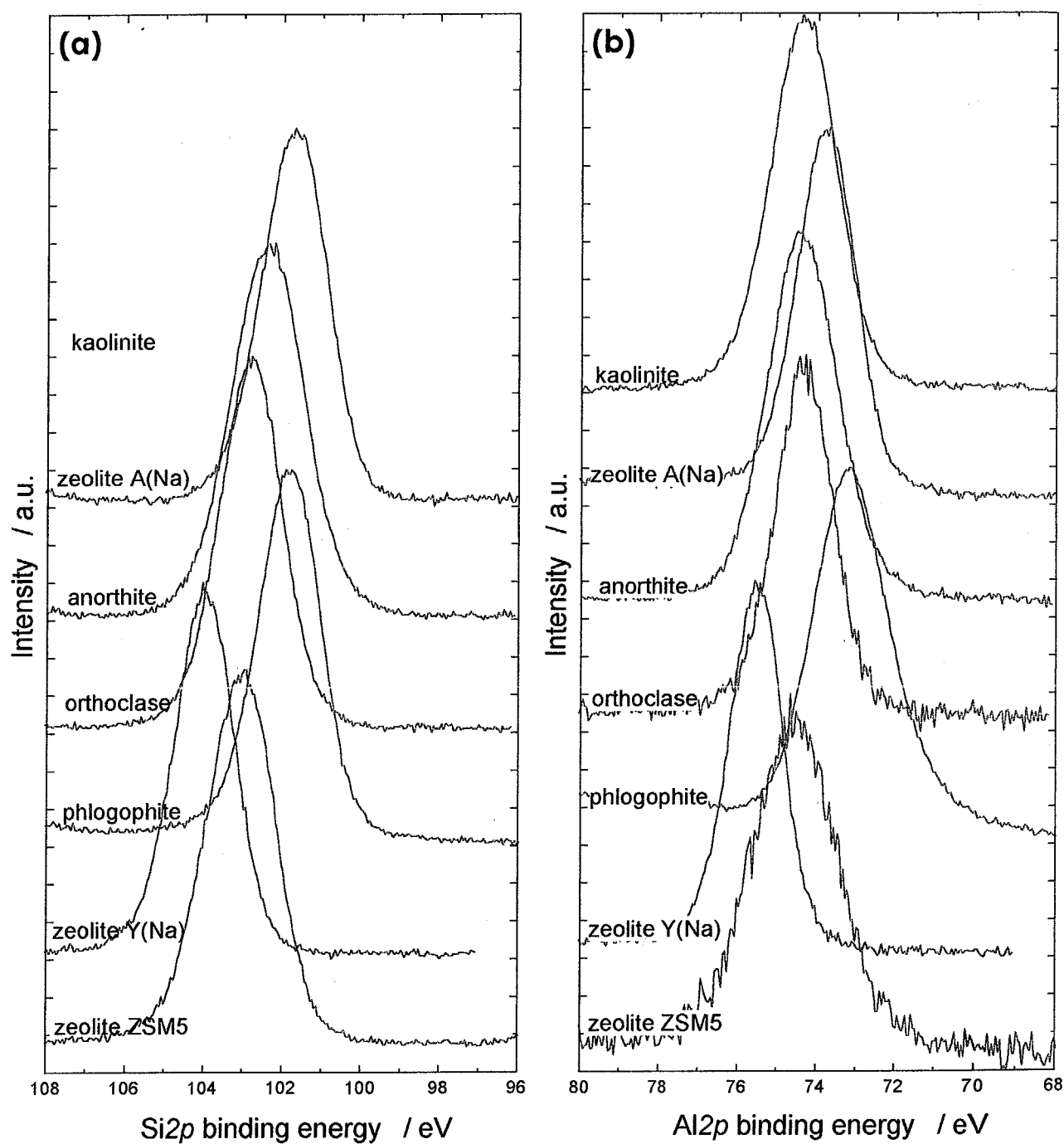


Fig. 6.17 Si2p and Al2p spectra of various aluminosilicates.
(a) Si2p XPS binding energy and (b) Al2p XPS binding energy.

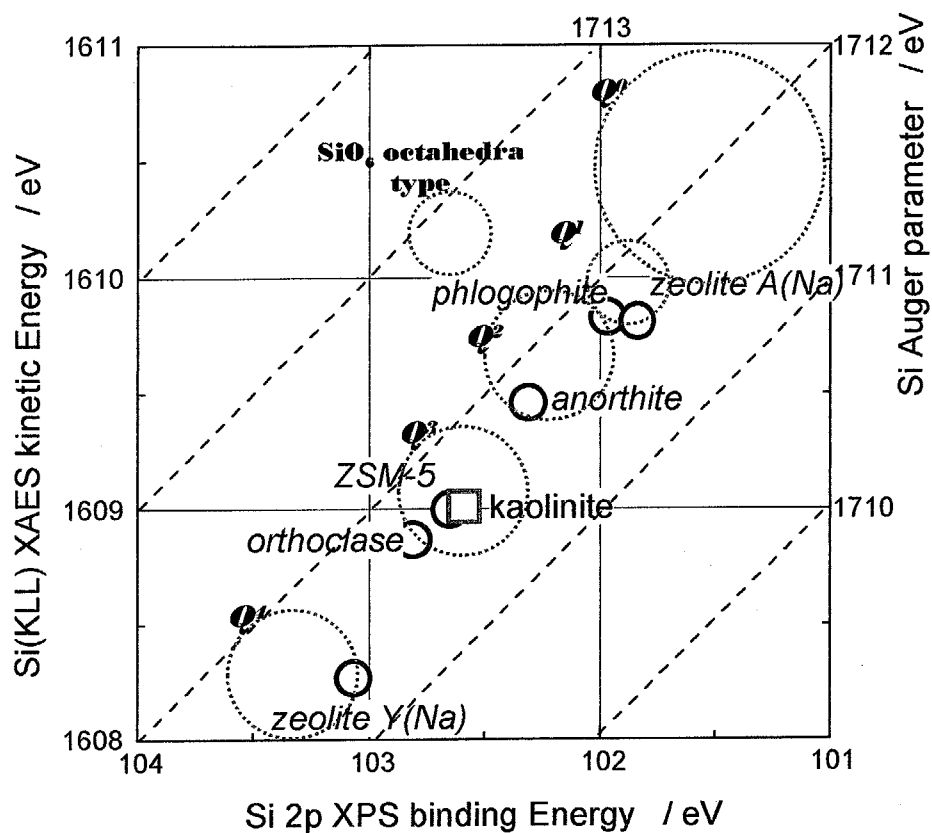


Fig. 6.18 Two dimensional chemical state plots of Si data for various aluminosilicates.

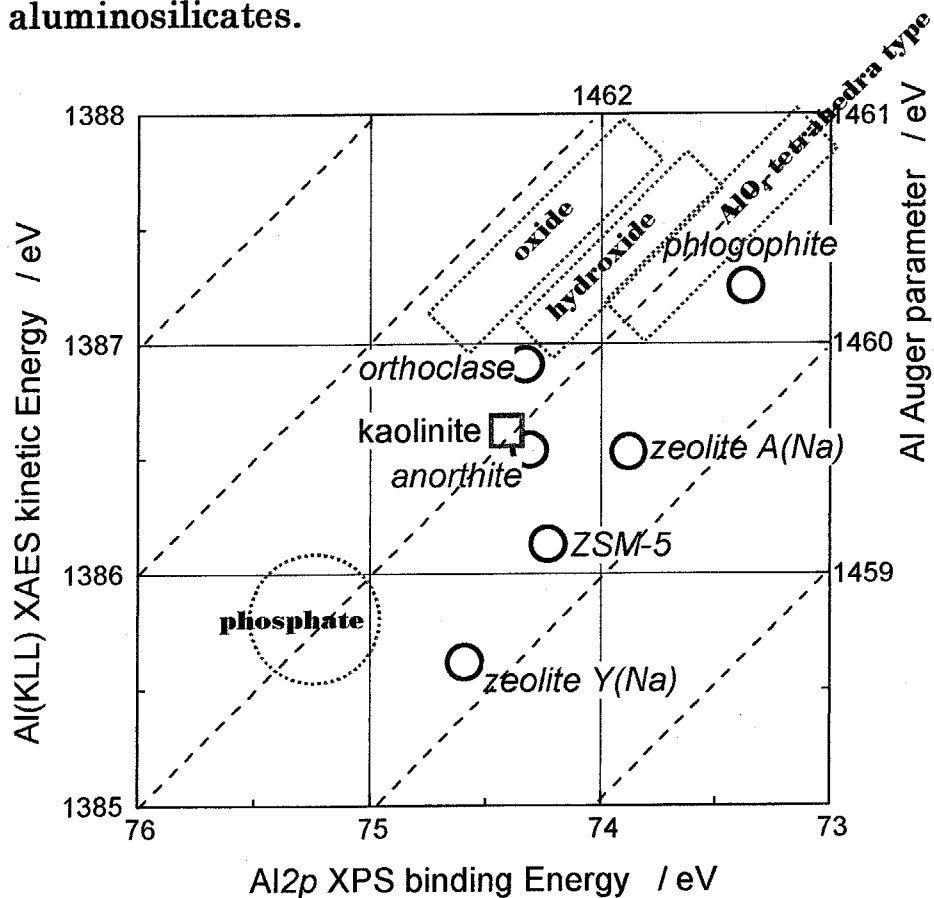


Fig. 6.19 Two dimensional chemical state plots of Al data for various aluminosilicates.

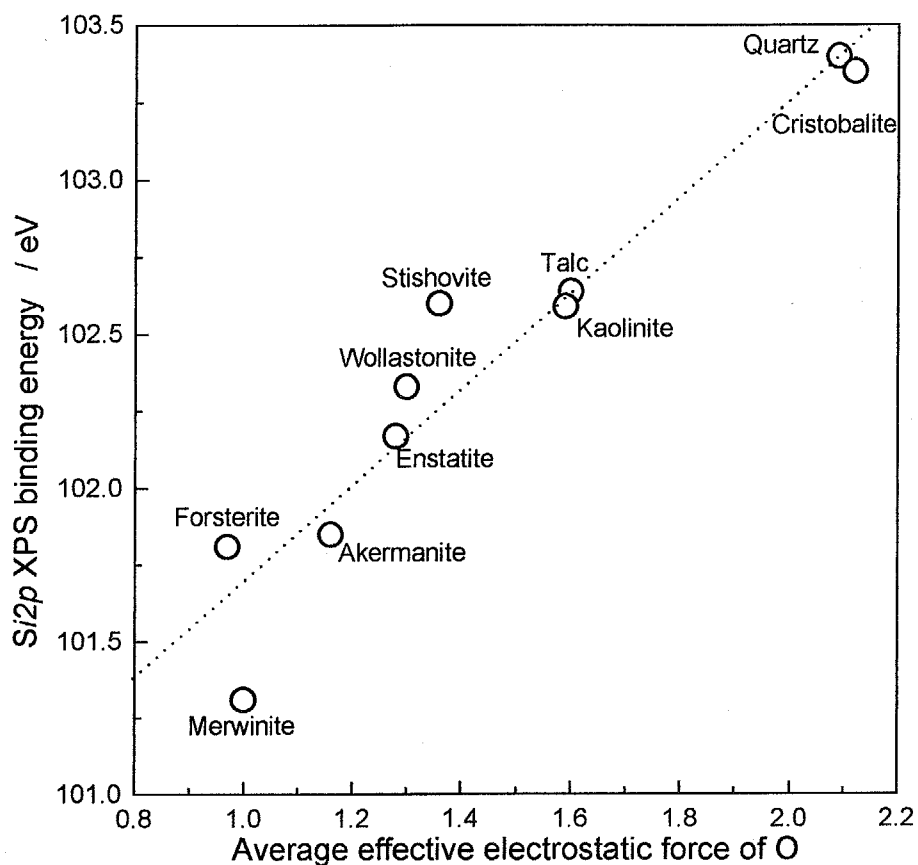


Fig. 6.20 Relation between average effective electrostatic force of O and Si2p XPS binding energy for various silicates.

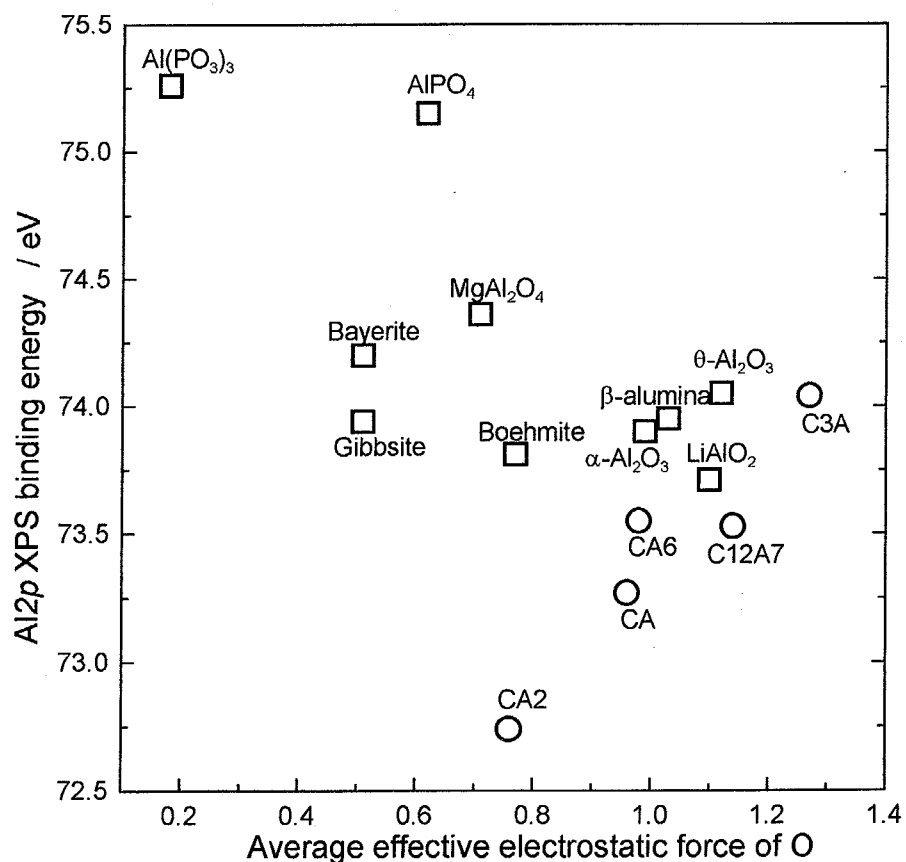


Fig. 6.21 Relation between average effective electrostatic force of O and Al2p XPS binding energy for various aluminates.

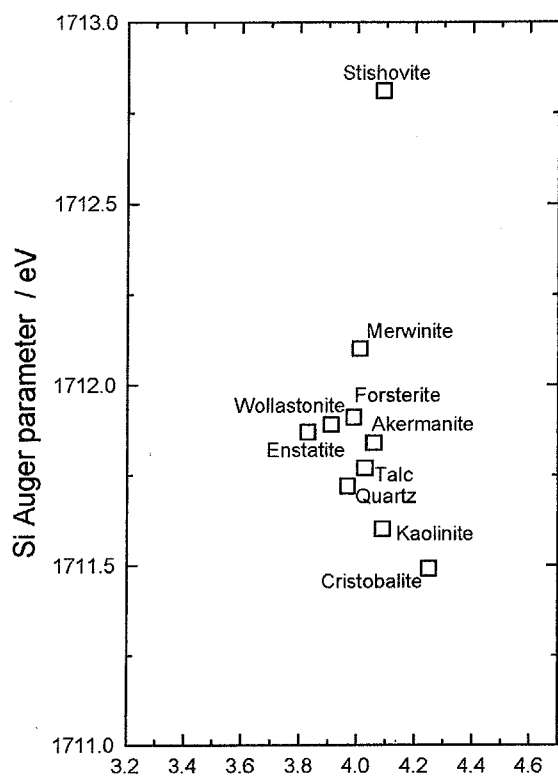


Fig. 6.22 Relation between average effective electrostatic force of Si and Si2p XPS binding energy for various silicates.

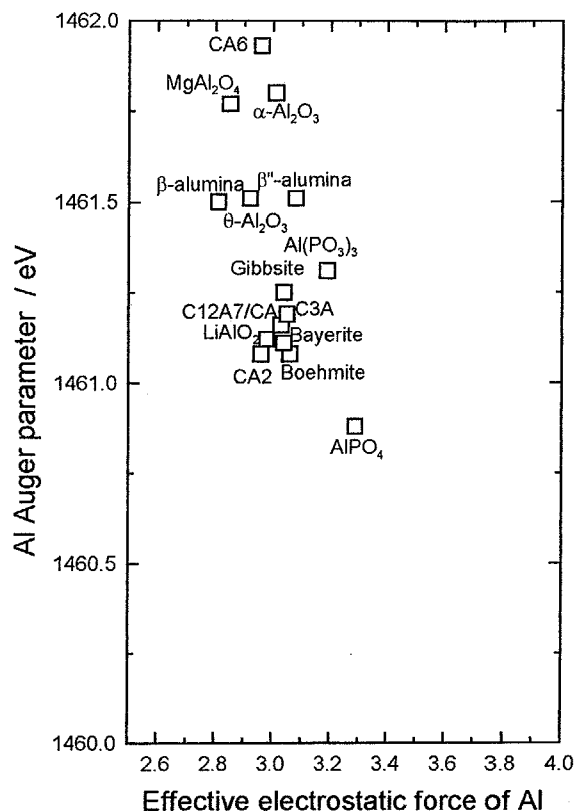


Fig. 6.23 Relation between average effective electrostatic force of Al and Al2p XPS binding energy for various aluminates.

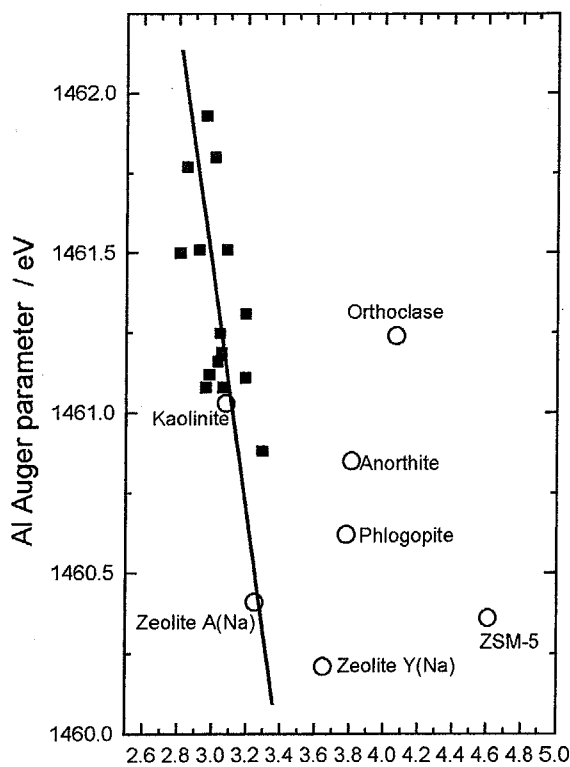
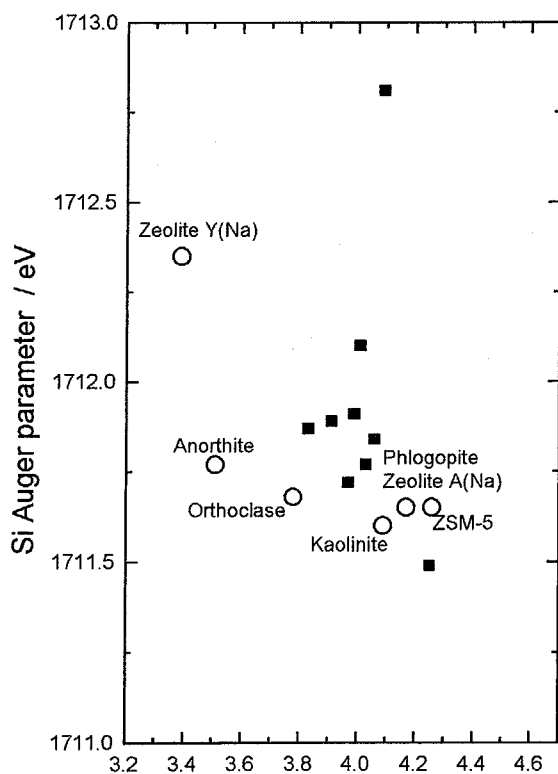


Fig. 6.24 Relation between average effective electrostatic force of Si & Al and Si2p & Al2p XPS binding energy for various aluminosilicates.

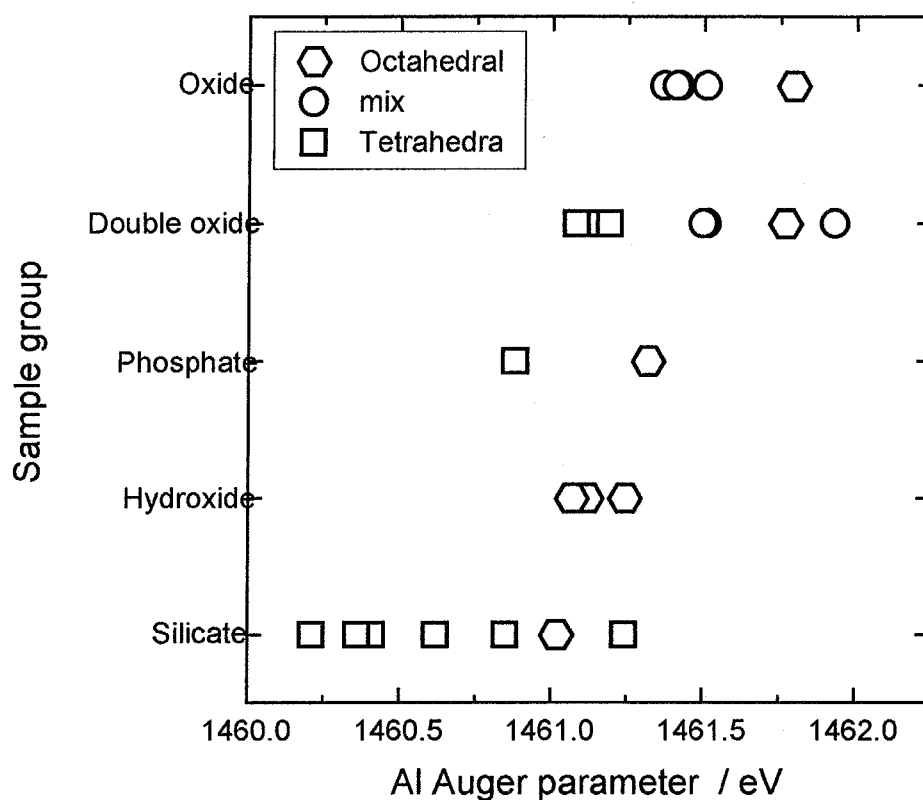


Fig. 6.25 Al Auger parameter of various aluminosilicates classified for each compound group.

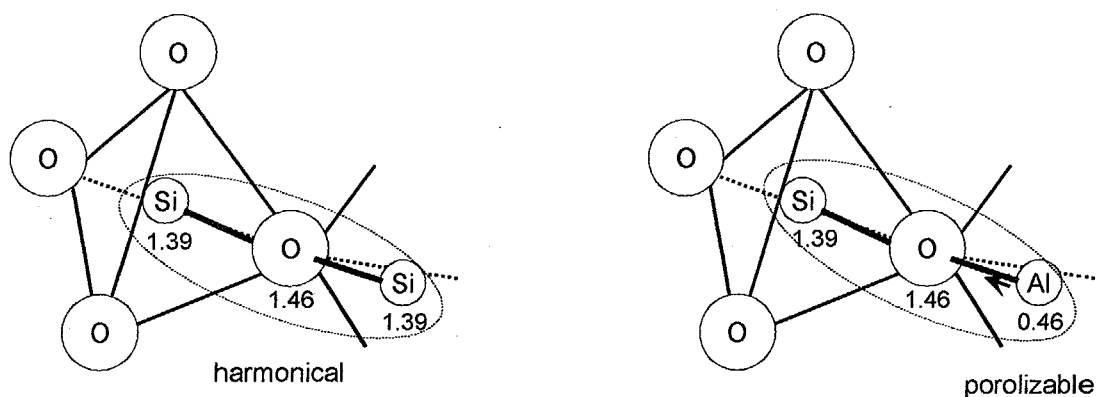


Fig. 6.26 Al Auger parameter of various aluminosilicates classified for each compound group.

第 7 章

酸化物セラミックスの構造と XPS の化学シフトの計算機シミュレーション

7.1 はじめに

前章で述べたように、ケイ酸塩系物質、アルミン酸塩系物質ではともに、Si-O 或いは Al-O 配位多面体の結合状態の変化に伴い XPS・XAES での化学シフトが見られた。特に Al-O 系化合物では、第二近接陽イオンの種類による化学シフトも合わせてみられたことから、2 章で述べたように、XPS・XAES の化学シフトは構造と化学組成の両方の要素によって引き起こされていることが改めて示唆された。従って、XPS・XAES 測定で観察される化学シフトを理解するためには、理論的な解析や他の手法による測定などの裏付けが必要と考えられる。後者の例としては、核磁気共鳴分析(NMR)や赤外吸収分析(IR)などを併用した研究が多く報告されているが、その分析領域は必ずしも XPS と同じ表面レベルではないことから、それらは十分な裏付けデータとはなり得ない。

これに対して、最近の計算科学の進歩は、汎用計算機の機能向上によって格段に進歩し、現在多くの分野で広く利用されるようになってきている。また、分光学的データに関する理論計算の研究も進められている。多くの計算手法の中で、離散変分(DV)-X α 法¹⁾はクラスターを用いた計算が可能で、全電子系の計算が可能で、一般的に行われるバンド構造の解析のみならず分光学的手法のシミュレーションに利用可能な計算方法の1つである²⁻⁴⁾。

本章では、DV-X α 法を用いたクラスター法による計算から、構造変化や組成変化に伴う軌道エネルギーの変化をシミュレーションし、計算により得られる光電子スペクトルの化学シフトと実測の化学シフトの関係について調査する。そのため、構造については Si-O 系化合物を中心に、Al-O 系化合物など主に第 6 章で扱った物質を中心に、また、組成については 3 章と 4 章で主に扱った Si₃N₄、SiC について検討する。

7.2 分子軌道法

物質の性質はその中に存在する粒子の運動が分かれば理解できるはずである。この全粒子の運動をシュレディンガーの波動方程式で表すと

$$H^{\text{total}} \Psi^{\text{total}} = E^{\text{total}} \Psi^{\text{total}} \quad (7.1)$$

と表される。H^{total} は全ハミルトニアンで運動エネルギー(KE)とポテンシャルエネルギー(PE)の和である。

$$H^{\text{total}} = K^{\text{total}}(\text{KE}) + V^{\text{total}}(\text{PE}) \quad (7.2)$$

ここで、物質中に N 個の原子核と n 個の電子があり、それぞれの座標が R_N(X_N, Y_N, Z_N), r_n(x_n, y_n, z_n)

で表されることにすると、全系の波動関数 Ψ^{total} は原子核と電子の座標の関数であるから、

$$\Psi^{\text{total}}(R_1, R_2, \dots, R_N : r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (7.3)$$

と表される。運動エネルギー K^{total} は原子核の運動量を P_N 、電子の運動量を p_n 、それぞれの質量を M_N 、 m とすると

$$K^{\text{total}} = \left(\frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \dots + \frac{P_N^2}{2M_N} \right) + \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) \quad (7.4)$$

となる。ポテンシャルは原子核-原子核、原子核-電子、電子-電子間の静電ポテンシャルの和であり

$$V^{\text{total}} = - \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_v \sum_{\mu<\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{R_{\mu\nu}} \quad (7.5)$$

のように表される。式(7.2)~(7.5)を用いて式(7.1)を表すことができるが、この式は $3(N+n)$ 個の座標を変数として含んでおり、この方程式を正確に解くことは不可能である。従って、実験を元にした経験的なパラメーターを利用したり、近似的な計算を利用して式を簡単にする必要がある。

一般的な方法として「断熱近似(Born-Oppenheimer 近似)」が用いられる。この近似は、原子核が電子よりも3桁も重く、かつ通常の運動は電子よりも圧倒的に小さいことから、電子の運動を原子核の位置が決まってから決めても、逐次決めたものと大差ないとする近似である。これにより式(7.1)を原子核の項と電子の項に分けて、

$$H^e = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) - \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (7.6)$$

のように表すことができる。また波動関数も電子のものだけとなり $(\Psi^e(r_1, r_2, \dots, r_n))$ 、波動方程式は

$$H^e \Psi^e = \varepsilon \Psi^e \quad (7.7)$$

のように表される。ここで ε は全電子系のエネルギーである。通常はこの式に対して次のような近似が考えられている。

- ・ Hartree 近似 : 全てを1電子問題に帰着し、計算に用いる N 個のスピン軌道を軌道エネルギーが低い側から選択する。
- ・ Hartree-Fock 近似 : 軌道の選択はHartreeと同じだがこれを行列式(Slater 行列式)にして計算する、式の上ではHartreeの式に交換ポテンシャルの項が付加された式となる。
- ・ Hartree-Fock-Slater 近似⁶⁾ : HF法の交換ポテンシャルの項を自由電子系に当てはめて、この項が電荷密度 ρ の関数になることを導出して、HF法に置き換えた式を用いる方法。
- ・ 局所密度汎関数法⁷⁾ : 「外部ポテンシャルの中で電子ガスの基底状態のエネルギーが電荷密度で一義的に決まり、かつその時にエネルギーが最小になる汎関数が存在する」という証明から導き出された方法。X α ポテンシャルも含まれる。

本研究では、取り扱いやすい局所密度汎関数法の1つであるX α 法を用いた計算法を利用すること

にした。次に DV-X α 法について簡単に説明する。

7.3 離散変分(DV)-X α 法

DV-X α 分子軌道法はいくつかの近似を用いているが、基本的には第一原理に基づいた計算法である。その計算法は上述の HFS 法の一つで、交換積分を用いずに一体の交換ポテンシャル(X α ポテンシャル)を用いた局所密度汎関数法の一つである。モンテカルロ法に似た重み付き空間積分を用いるのが特徴であり、基底関数には直接球対称原子の 1 次元シュレディンガー方程式を数値的に解いて得られる数値関数を用いている。この数値基底関数は内殻準位については Slater 型基底関数よりも信頼できる形をしており、内殻に空孔が生じた場合の電子空孔ポテンシャルによる軌道緩和を第一原理的に取り入れることができる。従って、内殻空孔電子状態も含めた分光法を理論的に扱うのにも都合がよい。

一般に、分子軌道は原子軌道の線形結合(LCAO)で次のように表される。

$$\phi_\ell(r) = \sum C_{i\ell} \chi_i(r) \quad (7.8)$$

ここで $\chi_i(r)$ は i 番目の原子軌道、 $C_{i\ell}$ は i 番目の原子軌道の係数、そして、 $\phi_\ell(r)$ は ℓ 番目の分子軌道である。例えば、SiO₂ について線形結合の式を作成すると

$$\begin{aligned} \phi_{\text{SiO}_2}(r) = & C_{\text{Si},1s} \chi_{\text{Si},1s}(r) + C_{\text{Si},1s} \chi_{\text{Si},1s}(r) + C_{\text{Si},2px} \chi_{\text{Si},2px}(r) + C_{\text{Si},2py} \chi_{\text{Si},2py}(r) + C_{\text{Si},2pz} \chi_{\text{Si},2pz}(r) + \\ & C_{\text{Si},3s} \chi_{\text{Si},3s}(r) + C_{\text{Si},3px} \chi_{\text{Si},3px}(r) + C_{\text{Si},3py} \chi_{\text{Si},3py}(r) + C_{\text{Si},3pz} \chi_{\text{Si},3pz}(r) + C_{\text{O},1s} \chi_{\text{O},1s}(r) + \\ & C_{\text{O},2s} \chi_{\text{O},2s}(r) + C_{\text{O},2px} \chi_{\text{O},2px}(r) + C_{\text{O},2py} \chi_{\text{O},2py}(r) + C_{\text{O},2pz} \chi_{\text{O},2pz}(r) \end{aligned} \quad (7.9)$$

のように表される。分子軌道計算では、この式の 14 個の係数(C_{ij})を求めることになる。DV-X α 分子軌道法では、交換ポテンシャルに前述の X α ポテンシャルを用いる。Slater⁹⁾は交換ポテンシャルが電子密度の 1/3 乗に比例することを見だし、一般化のためにパラメータ α を用いて次式を導出した。

$$V_{\text{XC}}(i) = -6\alpha \{ (3/8\pi) \rho(i) \}^{1/3} \quad (7.10)$$

ここで、 $\rho(i)$ は点 r における電子の局所電荷密度であり、 α は定数である。Schwarz ら⁹⁾は α の最適値に関して研究し、H で 0.978、He で 0.773 のように原子番号の増加とともに減少し、重原子では 2/3 に漸近することを見いだした。実際、大部分の原子で α を 0.7 として計算しても既存の方法の結果とよく一致することが知られているので、本研究では α を 0.7 に固定して計算を行った。従って、この計算方法では用いるクラスターサイズとダングリングボンドの扱い方以外に実験的なパラメーターは用いられない。

7.3.1 計算方法

離散変分(DV)-X α 法での計算方法の流れ図を図 7.1 に示す。まず、Inorganic Chemical Structure Database(ICSD)や Structure Reports などをもとに、計算したい物質に関する原子配置の情報を利用し、適当なクラスターモデルを作成する。計算の要はこのクラスターの作り方にある。例えば、同じ Si₃N₄ について 2 種類のクラスターを切り出した例を図 7.2 に示す。それぞれのクラスターについて計算を行い、Si の電子状態を考える場合、(a)については普通のバルク状態の計算となるが、(b)の場合は表面に露出した Si、即ち表面状態に対応した計算になる。また、切り出し

たクラスターの対称性を計算に導入すると、大きなクラスターについても計算が速くなる。しかしながら、多くの物質では対称性まで考慮した大きなクラスターを切り出すことは難しいので、本研究では対称性を考慮に入れた計算は行わないことにした。また、本研究で扱う計算は、主に軽元素で構成されている物質であるため、大きめのクラスター(50 原子程度)の計算でも Pentium200MHz クラスの PC を用いて約 5 日ほどの計算時間であった。

次に、作成したクラスターについてマーデリングポテンシャル(MP)を考える。普通に切り出したクラスターは、正負どちらかのイオン状態であるため、それに応じて計算結果の絶対値が正負にずれる。このため、通常の計算では原子位置に適当な電荷の重みをつけてクラスターの電荷が 0、即ち電気的中性条件が保たれる状態で計算を行う。しかし、この MP の決め方にも単純に電荷を電子位置に与える方法、クラスター周辺に空の軌道を配置する方法などがあり、それらの計算法が検討されている段階である。また、セラミックス物質の多くでは、その化学結合は完全なイオン性ではなく、イオン性と共有性の両方が含まれている。このため、これに対応した方法はまだ完全には確立されていない。

7.3.2 クラスターサイズの影響

先に述べたように、DV- $X\alpha$ 法による化学状態の計算ではクラスターサイズが 1 つの重要なパラメータとなる。そこで、まずクラスターサイズの違いによる $2p$ 軌道のエネルギー、有効電荷、および共有結合性への影響について調査した。調査対象にはクリストバライト(SiO_2)¹⁰⁾と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾を選出した。

(1) クリストバライト

クリストバライト構造の中から図 7.3 に示す $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ 、および $[\text{Si}_{17}\text{O}_{52}]^{36-}$ の各クラスターを切り出し、それらについて計算をした。各クラスターはそれぞれ、 SiO_4 四面体単体、第 1 近接配位多面体まで含めたクラスター構造、および第 2 近接配位多面体まで含めたクラスター構造に対応している。各クラスターについて、MP を用いずにセルフコンシステントな状態になるまで計算を繰り返した。得られた電子状態から HOMO を基準にした $\text{Si}2p$ の軌道エネルギー、Si 原子の有効電荷(NC)、および Si-O 結合の共有性を示す Bond Overlap Population (BOP)を求めた。この結果を表 7.1 に、 $\text{Si}2p$ の軌道エネルギーを図 7.3 に示す。中心 Si の $2p$ 軌道のエネルギーはクラスターサイズが増加するにつれて、 $88.8 \rightarrow 90.1 \rightarrow 91.5$ eV に増加した。この変化は、Si のイオン性が増加することを示している。イオン性を反映する有効電荷は、 $1.88 \rightarrow 2.11 \rightarrow 2.12$ と増加したことからクラスターサイズの変化が中心 Si のイオン性に影響を及ぼしていることが分かる。同様に、BOP は $0.70 \rightarrow 0.63 \rightarrow 0.64$ と変化した。この結果から判断して、第 2 近接陽イオンまでを考慮に入れることで、中心 Si 原子の状態がバルクな状態と見なせると考えられた。

(2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

クリストバライトと同様に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の構造の中から、 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 、 $[\text{Al}_{14}\text{O}_{45}]^{48-}$ 、および $[\text{Al}_{63}\text{O}_{156}]^{123-}$ の 3 種類のクラスターを作成した。それらのクラスターについて求められた、 $\text{Al}2p$ の軌道エネルギー、各ポジションの陽イオンの NC、および Al-O 結合の BOP を表 7.2 に示す。実際の $[\text{Al}_{63}\text{O}_{156}]^{123-}$ の計算では原子数が多すぎて計算が困難であるために、前の 2 つのクラスターだけについて計算を

行った。クリストバライトの結果とは異なり、中心 Al 原子の $2p$ の軌道エネルギーは、 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ で 61.1eV、 $[\text{Al}_{14}\text{O}_{45}]^{48-}$ で 61.0eV となり、クラスターサイズによる違いは認められなかった。このことから、Al の内殻軌道に対して周囲の配位状態などの影響が Si の場合と比べて小さいと考えられる。一方、NC や BOP はサイズに応じて変化しており、配位状態の影響を受けていると考えられる。例えば、NC について見ると、 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ の場合は Al-O でダングリングボンドを形成するため、その時の電荷の移動量が約 2.4 であるのに対し、 $[\text{Al}_{14}\text{O}_{45}]^{48-}$ では Al-O-Al となることで、移動量が約 1.9 となった。従って、後者の方がより実際に近い結果と推察できる。同様に BOP についても、中心付近では 0.25 程度になるのに対し、周辺或いは AlO_6 単体では 0.15 程度と有意な違いが見られた。 $2p$ 軌道の結果だけでは十分に判断が下せないが、以上のことからある程度の大きさのクラスターを計算に用いないとバルクの状態を反映した結果が得られないと考えられた。

以上、種類の酸化物に関する検討結果から、なるべく小さなクラスターで計算時間を節約しつつ、バルクに近い化学状態を得られるようにするためには、第 2 近接陽イオンで構成される配位多面体、即ち第 1 近接配位多面体までのクラスターを計算に用いることが望ましいことが明らかになった。

7.3.3 イオン性結晶でのマーデリングポテンシャルと基底状態・遷移状態計算

原子や孤立分子の計算は、クラスターを用いた計算で問題ないが、固体状態の計算を考えた場合は、切り出したクラスターが固体の連続状態を反映するかどうかを検討しておく必要がある。結晶状態の計算をクラスター法で行う場合、一般的にイオン性結晶では小さなクラスターをマーデリングポテンシャル(MP)の中に埋めて行い、共有性結晶の場合は大きなクラスターを必要に応じて MP に埋めて計算を行い、中心部の局所状態を取り出すのが良いとされている¹⁾。前述のように、MP に埋めた状態の計算は、各軌道のエネルギー値を計算の結果のみより決定する方法である。本研究では XPS の結果と比較するためにエネルギー値の決定方法は重要な要素の 1 つであるため、まずイオン性結晶として代表的な MgO と KCl について検討した。

(1) 計算方法

計算には、それぞれ図 7.5 に示す $[\text{MgO}_6]^{10-}$ と $[\text{KCl}_8]^{7-}$ クラスターを用いた。各クラスターは、それぞれの結晶構造¹²⁻¹³⁾をもとに作成し、MP 配置条件と MP なしの条件でそれぞれセルフコンシステントになるまで DV-X α 計算を行った。また、得られた結果から Mg $2p$ と K $2p$ の軌道エネルギーを求めた。

軌道エネルギーの決定法には、現在のところ大きく分けて 2 つある。1 つは MP を用いて直接絶対値を計算する方法であり、もう 1 つは最高占有軌道(HOMO)面を 0eV とした相対値で求める方法である。ここで、前者はイオン性結合に相応しい方法であり、後者は実際の HOMO 面が酸化物では O $2p$ 軌道であり、これが 0eV ではないために得られる値が測定値よりも小さくなってしまいうという欠点がある。本研究で対象とする物質は絶縁性であり、基本的には HOMO と最低非占有軌道(LUMO)の間にバンドギャップ(Eg)が存在している。XPS での 0eV であるフェルミ面は、一般的に Eg の中間付近にあることが多いので、計算により得られた HOMO と LUMO の中間を 0eV に取る方法が考えられる。この方法を Eg 法と名付け、ここでは MP, HOMO, および Eg の 3 種

類の方法で求めた結果を比較した。図 7.6 に 3 種類の方法の模式図を示す。

(2) 遷移状態法

2 章で述べたように、化学状態計算と XPS のスペクトルを比較する場合には、電子状態が基底状態(GS)である場合よりも遷移状態(TS)である場合の方が実測値と計算値が一致する¹⁴⁾ことが知られている。GS, TS, および終状態(FS)の模式図を図 7.7 に示す。式 2.7 で示したように、光電子放出に伴う軌道のエネルギーはその遷移状態、即ち半電子が移動した状態から計算できる。そこで、3 種類の方法で求めた軌道のエネルギーから、中心陽イオンの $2p$ 軌道の電子を 0.5 個分減らした状態を計算し、その状態での $2p$ 軌道のエネルギーと GS, および実測の $\text{Si}2p$ XPS スペクトルとを比較した。

TS の計算は、1 度 GS でセルフコンシステントにした結果をもとに、中心の Si や Al の $2p$ 準位を求め、その準位より 0.5 価の電子を減じた状態について再度セルフコンシステントになるまで計算を行った。

(3) 計算結果

得られた結果を表 7.3 に示す。MgO と KCl のどちらについても、3 種類の方法によらず GS の値は TS の値よりも小さかった。また、TS の値の方が XPS で得られた実測値に近かった。このことから、一般に言われているように XPS のスペクトルを計算するには、TS の方が実験値と良く一致することが分かった。一方、絶対値を決める方法については、MgO と KCl どちらについても HOMO の値は MP や E_g よりも小さな値を示した。図 7.6 から分かるように、HOMO 面は例えば酸化物では $\text{O}2p$ 軌道に対応しており、その値は 0eV ではない。従って、その分がマイナスになるため、内殻軌道のエネルギー値は実際よりも小さくなる。各試料について結果を見た場合、MgO では MP, E_g どちらも実験値とよく一致した。しかし、KCl では E_g に比べ MP の実験値とのズレが大きかった。MgO と KCl がともに代表的なイオン結晶物質であることを考えると、MP 法は必ずしも十分な結果を与えないと言える。これらの結果から、本研究で提案した E_g 法を用いた方が、XPS の実験値に近い値が得られることが明らかになった。

7.3.4 共有性結晶での MP と TS の計算

次に、本研究で扱った SiC, Si_3N_4 といった共有結合性物質について計算した。対象物質には $\alpha\text{-SiC}(6\text{H})$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, およびクリストバライト(SiO_2)を選択し、それぞれの構造データ^{15-16) 10)}から, $[\text{SiC}_4]^{12}$, $[\text{SiN}_4]^8$, および $[\text{SiO}_4]^4$ を切り出した。得られた結果を表 7.4 に、実験値と計算値の関係を図 7.8 に示す。表 7.4 から明らかなように、イオン性物質の場合と同様に実測値は E_g の結果とよく一致した。TS と GS の値から算出した緩和エネルギー(RE)は MP, E_g どちらについても SiC と Si_3N_4 で同じ値となった。一方、 SiO_2 では明らかにそれらよりも大きな値になった。緩和エネルギーは式 2.17 よりオージェ係数に対応していると考えられるが、このクラスター単位の計算では不十分であると考えられる。また、図 7.8 から実際の光電子のシフトに比べて、 E_g 法での計算値に見られる化学シフトは総じて小さくなっている。これは、この計算が SiX_4 四面体 1 個の状態の計算であり、それ以上の構造情報を含まない Si-X 結合のみを反映した値であるためと考えられる。

以上の結果から、イオン性結晶・共有結合性結晶を問わず、軌道エネルギーを決めるには、HOMO と LUMO の中心値を 0eV とする Eg 法が適していることが明らかになった。また、TS 法を用いることでより実験値に近い値が得られることが分かった。

7.4 組成の違いによる内殻軌道のエネルギー変化

本節以降では、前節までの結果をもとにしてさらに具体的な計算を行う。本節では、Si 系物質について組成変化と化学シフトの関係を調査した。

7.4.1 SiC¹⁵⁾, Si₃N₄¹⁶⁾, および SiO₂¹⁰⁾の化学状態

計算に用いたクラスターを図 7.9 に示す。各クラスターは、第 1 近接陽イオンを中心とする配位多面体までを含む構造であるが、中心の SiX₄ 四面体と X を共有する陽イオンを全て含めるので、SiO₂ では中心の四面体の各酸素に対して 1 個、Si₃N₄ では 2 個、SiC では 3 個の陽イオンが配位する。このため、図に示すように配位数の増加に伴い複雑な構造となる。それぞれのクラスターについてセルフコンシステントな状態が得られるまで計算を行い、その結果から中心 Si の 2p 軌道のエネルギーを GS, TS について求めた。結果を、表 7.5 に示す。

得られた TS の値は、7.3.4 の結果と比べると、実測値の XPS との一致は良くなかった。図 7.10 に実測値と計算値の関係を示したが、GS と XPS の値は直線関係となった。TS については SiC に比べて SiO₂ の方が直線関係からのズレがより大きくなった。TS と GS の差が緩和エネルギーを表していることから、オージェ係数との関係で考えると順番としては正しいものの、得られた値は正確であるとは考えにくい。各クラスターの中心 SiX₄ 四面体について部分状態密度図(PDOS)を求めて、図 7.9 のクラスター図にあわせて示す。この PDOS は HOMO 面を 0eV となるように計算し、-25eV から 10eV の範囲について求めた。一般的にマイナス側が占有軌道(価電子帯)、プラス側が非占有軌道(伝導帯)となるように表される。各クラスターとも HOMO 面は Si に配位している原子(C, N, および O)の 2p 軌道で構成されている。LUMO 側は通常 Si3d となるはずであるが、SiC, Si₃N₄ では矢印の部分に C2p, N2p による軌道が表れており、ここが見かけ上 LUMO 面になっている。この為、バンドギャップが小さく見積もられ、Si2p の軌道エネルギーも実際よりも小さく見積もられたと考えられる。従って、SiC, Si₃N₄ ではバンドギャップがおおよそ 0.2eV となり、実際の 2.3eV, 4.0eV に比べて小さくなった。これに対して、SiO₂ では LUMO 面が Si3d となり、バンドギャップもおおよそ 7eV で実際の値(9.0eV)に近くなった。一般的に計算で得られるエネルギーギャップは、クラスターサイズが大きいほど実際の値に近づくとされているが、大きなクラスターを用いたにも関わらず得られた結果は実際のバンドギャップ値とは一致しなかった。

これとは別に、各クラスターについて Si3d 軌道と各 2p 軌道、即ち HOMO 面の間隔を見ると SiC, Si₃N₄, SiO₂ の順に大きくなっていく。軌道を構成するバンドの位置関係が離れることは、その軌道間の相互作用が共有結合的なものからイオン結合的なものに変化していくことに対応している。結合のイオン性はふつう炭化物<窒化物<酸化物となることから、この結果は妥当である。従って、配位原子による Si の結合状態への影響は十分に計算できていると考えられる。そこで、各クラスターの中心 Si の NC と Si-X 結合の BOP を算出し、結果を表 7.6 に示す。NC の値はイオン性の増加とともに増加したが、BOP には結合状態との相関が認められなかった。NC と BOP は

相反する関係であるため、NC が単調に増加する場合、BOP は減少するはずである。これは、中心の SiX_4 四面体でさえも図 7.9 に示したような LUMO 側に $2p$ バンドの影響が表れてしまい、これにより計算による状態が実際の状態から逸脱してしまうためと考えられる。

7.4.2 SiX_4 四面体の組成変化と化学状態

3 章で述べたように、 Si_3N_4 の表面酸化相は SiO_xN_y で表され、シリカに近いがわずかに N を含む化学組成であった。 SiO_2 と Si_3N_4 の間の安定化合物は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ しか存在しない。ここでは、このような中間状態の組成に対応した内殻軌道の化学シフトについて検討した。計算には構造データがある物質として、 $\text{SiC}^{15)}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4^{16)}$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}^{17)}$ 、石英¹⁸⁾、およびクリストバライト¹⁰⁾を選択し、それぞれ $[\text{SiC}_4]^{12-}$ 、 $[\text{SiN}_4]^{8-}$ 、 $[\text{SiN}_3\text{O}]^{9-}$ 、および $[\text{SiO}_4]^{4-}$ クラスターを作成して計算に用いた。また、 SiO_2 と SiC 、および Si_3N_4 の中間相の検討には、 SiC と Si_3N_4 の構造をもとに作成した $[\text{SiC}_3\text{O}]^{10-}$ 、 $[\text{SiC}_2\text{O}_2]^{8-}$ 、 $[\text{SiCO}_3]^{6-}$ 、 $[\text{SiN}_3\text{O}]^{7-}$ 、 $[\text{SiN}_2\text{O}_2]^{6-}$ 、および $[\text{SiNO}_3]^{5-}$ を計算に用いた。

表 7.7 に結晶構造データをもとに作成した各クラスターの、GS、TS、RE、および XPS の測定値を示す。7.4.1 と比較して計算した TS と XPS の結果が良く一致していた。一方、GS と TS の差である RE は 9.9~10.2 eV となり、試料間で大きな差は見られなかった。XPS で求めたオージェ係数(AP)には数 eV の違いがあることから、AP に対応する緩和エネルギーを正確に見積もれていないことがわかる。これは、クラスターサイズだけでなく計算方法の影響も大きいのでここでの結果だけでは原因については言及できない。しかし、RE はクラスターサイズが大きくなると傾向が顕著に見られることから、多くの状態を計算から得る場合は大きなクラスターを用いる方が良さそうである。XPS との比較だけでは、ここで用いた SiX_4 クラスターの大きさが十分であると考えられる。しかし、データは割愛したが NC や BOP については実際の結合状態と逆の傾向を示した。これは、クラスターサイズが小さいために帯電の影響が外側の陰イオン原子に大きく影響しているためと考えられる。

次に、結晶構造中に存在しないクラスターに対して求めた、GS、TS、および RE の計算値を表 7.8 に示す。Si-N 系については四面体が SiN_3O から SiNO_3 になるにつれ、101.3、101.8、および 102.1 eV と系統的に TS の値が変化した。また、Si-C 系についても同様に SiC_3O から SiCO_3 になるにつれ、100.9、101.2、および 101.7 eV と系統的に変化した。表 7.7 に示した SiC 、 Si_3N_4 、および SiO_2 の TS と比較すると、値にオーバーラップはあるがおおよそ化学組成に応じた化学シフトが認められた。用いたクラスターは Si-X の原子間距離をそれぞれ Si-N、Si-C の 1.75~1.85 Å、1.89 Å のまま N、C と O を置換した構造であることから、これを最適化することでより正確な値が求まると考えられる。また、置換による差は必ずしも一定でないことから、O と N、C の $2p$ 軌道エネルギーへの寄与の差が反映されていると思われる。

このような結果から、XPS の内殻での組成の違いによる化学シフトを調べる場合は、比較的簡単なクラスターを用いた計算でも十分に組成の違いが反映できることが明らかになった。また、正確な構造がわからない非晶質相の化学シフトについても、簡単なクラスターを仮定することで計算できることがわかった。本節では Si 系についての調査しかできなかったが、多くの系について、同じような傾向が得られれば構造が未知の物質の化学組成から得られる XPS スペクトルが予測可能となる。

7.5 構造の違いによる内殻軌道の変化

本節では、酸化物の配位多面体の結合状態が変化することにより、内殻軌道のエネルギーがどのように変化するかを、ケイ酸塩、アルミン酸塩、およびアルミノケイ酸塩について調査した。また、多形による変化については、 α -SiC と β -SiC を用いて調査した。

7.5.1 ケイ酸塩(Si-O)系物質について

ここでは、実際のケイ酸塩の構造から SiO_4 四面体による種々の縮合構造を持つクラスターについて計算を行った。構造を取り出した物質は次の通りである； Q^0 構造：フォルステライト (Mg_2SiO_4)¹⁹, Q^1 構造：オケルマナイト ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)²⁰, Q^2 構造：エンスタタイト (MgSiO_3)²¹, Q^3 構造：カオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)²², および Q^4 構造：石英 (SiO_2)¹⁸ と クリストバライト (SiO_2)¹⁰。7.2 節で調査したように、第 1 近接の配位多面体までのサイズのクラスターを計算することで十分であることから、第 1 近接の配位多面体までを含むクラスターを作成した。島状構造であるフォルステライトとオケルマナイトは連続構造の近接配位多面体を持たないため、非頂点共有の配位多面体を第 1 近接としたクラスターの計算も行った。 SiO_2 の高圧相で SiO_6 八面体で構成されるスティショバイト²³についても、第 1 近接配位多面体まで含むクラスターを作成した。これらの計算に用いたクラスターの模式図を図 7.11 に示す。各クラスターについて、基底状態(GS)と遷移状態(TS)、それぞれの計算を行い、 $2p$ 軌道のエネルギーを算出した。また、各クラスターの中心 Si の有効電荷(NC)と中心 Si の Si-O 結合の有効共有結合電荷(BOP)を求めた。

計算した各クラスターの $2p$ 軌道エネルギーの値を表 7.9 に、算出した緩和エネルギーとあわせて示す。図 7.12 は $\text{Si}2p$ XPS の測定値と計算により求めた $\text{Si}2p$ 軌道のエネルギーの関係を示している。TS については測定値との相関性が低く、考察の対象とならない。スティショバイト以外の試料では、AP がほぼ同じ値を示したことから、式 2.13 より K 殻でのイオン化に伴うエネルギー変化 $\Delta E_K(K^+)$ は

$$\Delta E_K(K^+) = -\Delta\epsilon(K) \quad (7.11)$$

で表すことができ、イオン化エネルギーが GS での軌道エネルギーの変化に対応する。即ち、オージェ係数が同じ試料間では GS で比較することが可能ということである。図 7.12 から明らかなように GS での $\text{Si}2p$ 軌道のエネルギーと $\text{Si}2p$ XPS の測定値には直線関係が得られた。フォルステライトとオケルマナイトのクラスターサイズが違う場合についても、グラフの傾きは変化するものの直線関係が得られることから、 SiO_4 四面体の縮重合構造の変化に応じて、 $\text{Si}2p$ 軌道エネルギーが変化することが示されていると考えられる。また、クラスターサイズが大きいほど、計算値の変化の度合いが実測値に近くなることがわかった。

各クラスターの中心 Si の NC とその Si-O 結合の BOP を表 7.10 に示す。NC はフォルステライトの 1.41 からクリストバライトの 2.11 まで大きく変化した。6 配位構造のスティショバイトは 2.04 となり、この値は 4 配位構造の石英と同じであることから、Si のイオン性に配位数の影響はあまり見られないことがわかった。一方、 SiO_4 四面体の重合度が増加するにつれて、NC が 2 に近づくことがわかった。これは、 SiO_4 四面体だけでクラスターを構成しているため、構成している SiO_4 四面体中に実際には Si 以外の陽イオンと結合を持つべき酸素原子が結合を持たないモデル状態になっているためと考えられる。また、フォルステライトやオケルマナイトで確認されたように、

単量体と二量体構造であっても、周囲を SiO_4 四面体で覆われることで値が大きく変化した。これは、同じように配位酸素同士が近接するために、Si から O への電子の移動が減少したためと考えられる。これに対して、結合の共有性には NC のような電子の移動の影響は小さいと考えられる。得られた Si-O 結合の BOP の値は、4 配位構造では 0.63~0.73 となり、その値の変化には縮重合状態との相関が認められた。一方、6 配位構造のスティショバイトは 0.44 となり、4 配位構造のものよりも有意に小さな値を示した。Si2p XPS の測定値と BOP の関係を図 7.14 に示したが、Si2p と BOP の間に相関性は認められなかった。6 章で調べたように、4 配位と 6 配位構造では AP 値が大きく異なることから、BOP に見られる差と AP に相関があると考えられる。図 2.5 に示したように、Si 系の化合物で結合の共有性に依じて AP の値は $\text{SiC} > \text{Si}_3\text{N}_4 > \text{SiO}_2$ の順になることから、BOP が AP を反映した結果となるのは妥当と言える。しかし、縮重合構造の変化に伴う BOP の変化は実際の AP とは逆の傾向を示しており、配位異種陽イオンまでも考慮したクラスターでの検討が必要である。

7.5.2 アルミン酸塩(Al-O)系物質について

アルミン酸塩については、多様な構造の存在が知られる Ca アルミネートについて計算を試みた。Ca アルミネートは、6 章でも述べたように CaO と Al_2O_3 の比により、縮重合構造と配位構造が変化する。CaO: Al_2O_3 が 3:1 の $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C3A)は AlO_4 四面体が 6 員環を形成した Q^2 構造である。12:7 の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7)は Q^3 と Q^4 の混合構造、1:1 の CaAl_2O_4 (CA)と 1:2 の CaAl_4O_7 (CA2)は Q^4 構造である。一方、1:6 の $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA6)は AlO_4 四面体と AlO_6 八面体が約 1:4 の混合配位した構造である。7.5.1 の結果をもとに、AlO 配位多面体を中心に、近接する配位多面体までを含むクラスターをそれぞれの構造データ²⁴⁻²⁸⁾をもとに作成した。計算に用いたクラスターを図 7.15 に示す。

計算した各クラスターの中心 Al の 2p 軌道エネルギーを表 7.11 に、算出した緩和エネルギーとあわせて示す。図 7.16 は Al2p XPS の測定値と計算により求めた Al2p 軌道のエネルギーの関係を示している。GS と TS のどちらについても、ほぼ直線関係がたが相関性はあまり高いとは言えない。また、配位の違いなどによる差も認められなかった。一方、GS と TS の傾きに差が見られることから、この差である緩和エネルギーには違いがあることが考えられる。図 7.17 は Al2p XPS の測定値と緩和エネルギーの関係を示している。このように緩和エネルギーと測定した Al2p のエネルギーの間に相関性が認められた。しかし、2 章で述べたように緩和エネルギーは AP と関係しているはずであり、図 7.17 のような関係が得られたということは、言い換えれば AP とこの算出緩和エネルギーには相関性がないことを示している。実際の緩和エネルギーは今のところ計算だけでは十分に求まらないため、ここで得られた計算値も実際の緩和過程を完全にシミュレーションできていないと考えられる。

各クラスターの中心 Al 原子の NC とその Al-O 結合の BOP を算出し、表 7.12 に示す。NC の値は試料により 1.59 から 1.85 まで変化した。その変化に配位状態や縮重合状態との関連性は認められなかった。一方、BOP は 0.29 から 0.44 まで変化した。 AlO_4 四面体で構成される試料では、縮重合度の増加に伴い 0.44 から 0.39 に単調に減少した。これに対して、クラスターが AlO_6 八面体で構成されている CA6 では 0.29 となり、他の試料とは有意な差を示した。これは、前述のケイ酸塩で見られた傾向と全く同じであり、アルミン酸塩でも BOP が AP を反映した結果となること

が示された。図 7.19 は Al2p XPS の測定値と BOP の関係を示している。ケイ酸塩の場合と同様に、Al2p と BOP に相関性は見られず、4 配位と 6 配位の違いが際だっている。

7.5.3 アルミノケイ酸塩(Si-Al-O)系物質について

アルミノケイ酸塩の計算には、長石構造²⁹⁾と雲母構造³⁰⁾を利用した。長石構造では TO_4 四面体が 3 次元網目構造をとるので、第 1 近接陽イオンまでを含む $[\text{T}_5\text{O}_{16}]$ クラスタをもとにした。T が Al だけのものは実在しないが、Si や Al だけのものをそれぞれの理想的な構造とし、Si 系については配位多面体の 1 つが AlO_4 になるような構造を、Al 系については配位多面体が全て SiO_4 になるような構造を作成した。作成したクラスタを図 7.19 に示す。同様に、 TO_4 四面体が平面構造を取る雲母構造については $[\text{T}_4\text{O}_{13}]$ クラスタをもとに 4 種類のクラスタを作成した。これらのクラスタを図 7.20 に示す。各クラスタの GS と TS についてセルフコンシステントになるまで計算を行い、中心原子の 2p 軌道のエネルギーを算出した。また、中心原子の NC と T-O 結合の BOP を求めた。

各クラスタの 2p 軌道エネルギーの値を表 7.13 に、算出した緩和エネルギーとあわせて示す。Si 系については、TS の計算で中心の SiO_4 四面体に配位する 4 つの四面体の 1 つが AlO_4 となることで、長石では 105.4 から 103.2eV に、雲母では 93.5 から 93.0eV にエネルギーが変化した。どちらも XPS の測定値とは絶対値的には一致していないが、 Q^4 構造の長石が Q^3 構造の雲母よりも大きな値となることは、XPS で測定された結果と同じである。どちらの構造についても、Si-O-Si 構造から Si-O-Al 構造への変化に伴い、わずかに 2p 軌道のエネルギーが小さくなった。この変化は 6 章で述べたアルミノケイ酸塩の測定結果と一致した。この時、それぞれについて緩和エネルギーに大きな差が見られないことから、6 章で述べたように Si-O 系では周囲に Al が配位してもオージェ係数にほとんど影響しないことを示す傍証となる結果が得られたと考えられる。これに対して、Al2p では Al-O-Al と Al-O-Si について、長石では 68.4 と 76.1eV、雲母では 68.4 と 74.9eV となり、Al-O への Si の配位により軌道エネルギーが大きく変化することが示された。 AlO_4 四面体だけで構成される長石や雲母は存在しないので、値の変化量については実験値との比較はできない。しかし、緩和エネルギーを比べてみると長石で 6.7eV、雲母で 6.4eV と Si-O 系で見られた Si の緩和エネルギーに比べて変化が大きかった。この結果も、Al-O-Al と Al-O-Si 間のオージェ係数の差が大きいことを示した 6 章の XPS の測定結果と一致した。

各クラスタの中心原子の NC と結合の BOP の算出結果を表 7.14 に示す。中心原子から周辺酸素への電荷の移動量を示す NC は、Si 系では Si-O-Si から Si-O-Al となっても長石では変化なく、雲母でも 0.04 と変化が小さいが、Al 系では Al-O-Al から Al-O-Si となることで長石では 0.09、雲母では 0.12 それぞれ変化した。また、共有結合の程度を示す BOP は、Si 系では長石では 0.64 で変化なく、雲母でも 0.65 でやはり変化がなかった。これに対して Al 系では長石と雲母どちらについても 0.32 から 0.35 に変化した。BOP の値自身も Si-O の方が Al-O より 2 倍近く大きな値であった。従って、Si-O 結合の共有性が高く、この為 SiO_4 四面体に配位する原子が変化しても Al-O ほど大きな影響を受けないことが考えられる。これは、6 章で述べた Si-O と Al-O でのオージェ係数の変化に関する考察の傍証となる結果であり、前述のように配位陽イオンの電子親和力が化学結合状態に影響することを示していると言える。

7.5.4 α -SiC と β -SiC 多形相の影響

4 章で述べたように、 α -SiC¹⁵⁾と β -SiC³¹⁾には AP の値に差が見られなかったが、Si2p XPS, Si(KLL) XAES には化学シフトが認められた。そこで、6H 型の α -SiC と 3C 型の β -SiC について DV-X α 計算を行い、得られた内殻軌道の状態より Si2p 軌道の値を求めた。7.4 節で述べたように、大きなクラスターの計算が必ずしも正確な内殻軌道のエネルギーを与えないことから、[SiC₄]¹²⁻、[Si₉C₂₄]³⁶⁻について計算した。図 7.21 にはそれぞれのクラスターを図示するが、その構造にはわずかに違いが認められる。各クラスターについて GS の計算を行い、得られた結果から Si2p 軌道のエネルギーを求めた。

得られた 2p 軌道のエネルギーを表 7.15 に、Si2p スペクトルを図 7.21 の模式図にあわせて示す。軌道エネルギーは、クラスターサイズによらず α -SiC の方が β -SiC よりも大きな値を示した。SiC₄ クラスターでは、そのサイズが小さく前述のように構造を反映する程度が低いと考えられるが、Si₉C₂₄ クラスターでは違いが大きくなった。クラスターの価数による影響を防ぐために、MP を取り入れた計算を行ったところ、同様に α -SiC の方が β -SiC より大きな値になった。この結果は、4 章で得られた XPS の測定値とは矛盾する。従って、4 章で述べた α 相と β 相の化学状態プロット位置の差は、単純な結晶相の差では説明できないことがわかった。

また、 α -SiC と β -SiC のどちらについても、Si2p XPS スペクトルは高束縛エネルギー側にテールが見られる非対称形を示した。Si₉C₂₄ クラスターの中心 Si のエネルギー状態は SiC 試料のバルク状態を反映するので、その部分を取り出して図 7.21 に示す。中心 Si のスペクトルは低エネルギー側にテールを持った非対称ピークとなったが、これは XPS の測定結果とは一致しない。しかし、より表面の状態に近いクラスターの外縁部に位置している Si のスペクトルは、 α 相では高エネルギー側と低エネルギー側の両方に、 β 相では高エネルギー側にテールが見られた。Si2p の光電子の脱出深さが約 2.3 nm であることから、表面近傍の Si とバルクの Si の比は約 1:7 となる。このような比率で考えた場合に XPS で見られた高エネルギー側のテールは、表面近傍 Si の影響であることも考えられる。しかし、7.4 で述べたように SiC₃O クラスターの Si2p が似たような値を示すことから、本研究で行った範囲の計算だけから観察されたテールが酸化相によるものか SiC 相の非対称性を断定することは難しい。

7.6 まとめ

本章では、DV-X α 法を用いたクラスター法による第一原理計算を行い、構造変化や組成変化に伴う内殻軌道のエネルギー変化をシミュレーションし、算出された 2p 軌道の化学シフトと XPS による実測の化学シフトの関係について調査を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) 軌道の対称性やマーデリングポテンシャルを考慮しない計算でも、HOMO と LUMO の中点を 0eV とすることで、算出された内殻軌道のエネルギー値 XPS による実測データとよく一致した。
- (2) 共有性の高い物質に対しては、第 2 近接陽イオンとそれに配位する酸素までを含むクラスターを用いて計算を行うことで、バルクの状態に近い結果が得られた。
- (3) SiC, Si₃N₄, および SiO₂ について計算したところ、Si に配位している陰イオンの種類と数に

応じた内殻軌道のエネルギーシフトが認められた。この結果は、XPS での測定結果とよく一致した。

- (4) 6 章で述べたケイ酸塩とアルミン酸塩の XPS での化学シフトは、それぞれに対応したクラスター計算の基底状態(GS)の計算でのエネルギー変化と一致した。このことから、オージェ係数(AP)が同じ酸化物での $2p$ 軌道のエネルギー変化は、 TO_4 四面体の重合構造の変化に対応していることが、シミュレーションでも明らかにできた。
- (5) アルミノケイ酸塩である長石と雲母構造の典型的なクラスターの計算から、Si-O 結合での $2p$ 軌道のエネルギーは Al-O 結合に比べて第 2 近接イオンによる影響が小さいことが明らかになった。この結果は、6 章で述べた分極性の違いによる化学シフトへの寄与を裏付ける結果と言える。

参考文献

- 1) H.Adachi, M.Tsukada, and C.Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875 (1978)
足立裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版, (1991)
- 2) H.Adachi and T.taniguchi, J.Phys. Soc. Jpn., 49, 1944 (1980)
- 3) H.Nakamatsu, T.Mukuyama and T.Fujii, Chem. Phys., 143, 221 (1990)
- 4) H.Ishikawa, K.Fujima, H.Adachi, E.Miyauchi and T.Fujii, J. Chem. Phys., 94, 6740 (1991)
- 5) J.F.Janak, Phys. Rev. B, 18, 7165 (1978)
- 6) ハートリー近似～ハートリー・フォック・スレーター近似まで
和光信也, コンピューターでみる固体の中の電子, 講談社サイエンティフィック, (1992)
D.R.Hartree, The Calculation of Atomic Structures, John Wiley & Sons, Inc. (1957)
J.C.Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, vol 2, McGraw-Hill Book Company, (1960)
- 7) 例えば, A.K.Rajagopal, Adv. Chem. Phys., 41, 59 (1980)
- 8) J.C.Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951)
- 9) K.Schwarz, Phys. Rev., B5, 2466 (1972)
- 10) J.J.Pluth, J.V.Smith, and J.Faber, J. Appl. Phys., 57 [4], 1045-49 (1985)
- 11) E.N.Maslen, V.A.Streltsov, N.R.Sterltsova, N.Ishizawa, and Y.Satow, Acta Cryst., B49, 973-80 (1993)
- 12) N.G.Schmahl and G.F.Eikerling, Z. Phys. Chem., 62, 268-79 (1968)
- 13) C.E.Weir and G.J.Piermarini, J. Res. Nat. Bureau Standard, A68, 105-11 (1964)
- 14) E.J.Baerends and P.Ros, Chem. Phys., 8, 412 (1975)
T.Sasaki and H.Adachi, J. Electr. Spectrosc., 19, 261 (1980)
- 15) J. Mater. Sci., 32, 2661-64 (1997)
- 16) M.Billy, J.C.Labbe, A.Selvaraj, and G.Roult, Mater. Res. Bull., 18, 921-34 (1983)
- 17) J.Sjoeborg, G.Helgesson, and I.Idrestedt, Acta Crystal., C47, 2438-41 (1991)
- 18) G.Will, M.Bellotto, W.Parrish, and M.Hart, J. Appl. Crystallogr., 21, 182-91 (1988)
- 19) J.D.Birle, G.V.Gibbs, P.B.Moore, and J.V.Smith, Amer. Mineral., 53, 807-24 (1968)
- 20) M.Kimata and N.Ii, N. Jb. Miner. Mh., 1981[H.1], 1-10 (1981)
- 21) S.Ghose, V.Schmaker, and R.K.McMullan, Z. Kristallogr., 176, 159-75 (1986)
- 22) K.E-.Sayed, Z.K.Heiba, and A.M.A-.Rahman, Cryst. Res. Technol., 25 [3], 305-12 (1990)
- 23) J.R.Chelikowsky, N.Binggeli, and N.R.Keskar, J. Alloys Compounds, 197, 137-44 (1993)
- 24) C3A; P.Mondal and J.W.Jeffery, Avta Cryst., B31, 689-97 (1975)
- 25) C12A7; A.N.Christensen, Acta Chem. Scndinavica, A41, 110-12 (1987)
- 26) CA; W.horkner and H.M-.Buschbaum, J. Imorg. Nucl. Chem., 38, 983-84 (1976)
- 27) CA2; V.I.Ponomarev, D.M.Kheiker, and N.V.Belov, Kristallogr., 15, 1140-43 (1970)
- 28) CA6;K.Kato and H.Saalfeld, Neues J. Mineral., 109, 192-200 (1968)
- 29) K.D.Keefer and G.E.Brown, Amer. Mineral., 63, 1264-73 (1978)
- 30) D.R.Collins and C.R.A.Catlow, Amer. Mineral., 77, 1172-81 (1992)

31) C.L.Burdick and E.A.Owen, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 1749-59 (1918)

Table 7.1 Calculated Si2*p* orbital energy at ground state (GS), net charge (NC) of Si, and bond overlap population (BOP) of Si-O bond for various Si-O clusters

Clusters	Position	Si2 <i>p</i> (eV)	NC	BOP
[SiO ₄] ⁴⁻	Center	85.3	1.88	0.70
[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	Center	90.1	2.11	0.63
	1 st	88.8 86.8	1.97	0.67, 0.66, 0.66, 0.68
[Si ₁₇ O ₅₂] ³⁶⁻	Center	91.5	2.12	0.64
	1 st	94.7, 89.9	2.05	0.65, 0.64, 0.63, 0.65
	2 nd -1	92.7	1.67	0.68, 0.66
	2 nd -2	91.4	1.90	0.62 ~ 0.66

Table 7.2 Calculation Al2*p* orbital energy at ground state (GS), net charge (NC) of Al, and bond overlap population (BOP) of Al-O bond for various Al-O clusters

Clusters	Position	Al2 <i>p</i> (eV)	NC	BOP
[AlO ₆] ⁹⁻	Center	61.1	2.37	0.15
	Center	61.0	1.87	0.26
		60.4	1.95	0.24
[Al ₁₄ O ₄₅] ⁴⁸⁻	1 st -1	61.4	2.11	0.19, 0.22, 0.19
		61.9	2.22	0.15, 0.17, 0.16
	1 st -2	61.4	2.30	0.13, 0.19, 0.14
		63.3	1.95	0.15, 0.20, 0.19

Table 7.3 Calculated Mg2*p* orbital energy in MgO and K2*p* in KCl at ground state (GS) and transition state (TS) based on three methods

Sample (Cluster)	Method	GS (eV)	TS (eV)	XPS (eV)
MgO [MgO ₆] ¹⁰⁻	MP	39.5	51.2	50.6
	HOMO	35.8	44.7	
	Eg	43.2	51.1	
KCl [KCl ₈] ⁷⁻	MP	266.8	288.9	292.6
	HOMO	270.6	259.0	
	Eg	275.4	294.9	

Table 7.4 Calculated Si2*p* orbital energy at ground state (GS), transition state (TS), estimated relaxation energy (RE), and XPS binding energy of SiC, Si₃N₄, and cristobalite

Samples	Method	GS (eV)	RE (eV)	TS (eV)	XPS (eV)
6H-SiC [SiC ₄] ¹²⁻	MP	89.7	13.4	103.1	100.1
	Eg	91.1	9.9	101.0	
Si ₃ N ₄ [SiN ₄] ⁸⁻	MP	84.6	13.4	98.0	101.5
	Eg	91.6	9.9	101.5	
Cristobalite [SiO ₄] ⁴⁻	MP	88.2	14.6	102.8	103.5
	Eg	92.1	10.2	102.3	

Table 7.5 Calculated Si2*p* orbital energy at ground state (GS), transition state (TS), estimated relaxation energies (RE), and XPS binding energy of SiC, Si₃N₄, and cristobalite

Sample	Cluster	GS (eV)	RE (eV)	TS (eV)	XPS (eV)
6H-SiC	[Si ₁₃ C ₂₉] ⁶⁴⁻	88.7	2.1	90.8	100.1
Si ₃ N ₄	[Si ₉ N ₂₆] ⁴²⁻	90.7	1.9	92.6	101.5
Cristobalite	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	94.4	10.7	105.1	103.5

Table 7.6 Net charge (NC) and bond overlap population (BOP) of $[\text{Si}_{13}\text{C}_{29}]^{64-}$, $[\text{Si}_9\text{N}_{26}]^{42-}$, and $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ clusters

Sample	Cluster	Net charge	Bond overlap population
SiC	$[\text{Si}_{13}\text{C}_{29}]^{64-}$	1.40	0.66
Si_3N_4	$[\text{Si}_9\text{N}_{26}]^{42-}$	2.10	0.58
SiO_2	$[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$	2.11	0.63

Table 7.7 Calculated Si2p orbital energy at ground state (GS), transition state (TS), estimated relaxation energies (RE) of various silicon compounds compared with with observed XPS binding energy

Sample	Cluster	GS (eV)	RE (eV)	TS (eV)	XPS (eV)
6H-SiC	$[\text{SiC}_4]^{12-}$	91.1	9.9	101.0	100.1
Si_3N_4	$[\text{SiN}_4]^{8-}$	91.6	9.9	101.5	101.5
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	$[\text{SiN}_3\text{O}]^{7-}$	92.1	9.9	102.0	102.2
Quartz	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	92.5	9.9	102.4	103.4
Cristobalite	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	92.1	10.2	102.3	103.4

Table 7.8 Calculated Si2p orbital energy at ground state (GS), transition state (TS) method, and relaxation energy (RE) of various silicon compounds

Cluster	GS (eV)	RE (eV)	TS (eV)
$[\text{SiN}_3\text{O}]^{7-}$	91.6	9.7	101.3
$[\text{SiN}_2\text{O}_2]^{6-}$	92.0	9.8	101.8
$[\text{SiNO}_3]^{5-}$	92.4	9.7	102.1
$[\text{SiC}_3\text{O}]^{10-}$	91.2	9.7	100.9
$[\text{SiC}_2\text{O}_2]^{8-}$	91.6	9.6	101.2
$[\text{SiCO}_3]^{6-}$	92.2	9.5	101.7

Table 7.9 Calculated Si2*p* orbital energy at ground state (GS), transition state (TS) , and relaxation energy (RE) of various silicates

Sample	Cluster	GS (eV)	TS (eV)	RE (eV)
Forsterite	[Si ₉ O ₃₆] ³⁶⁻	88.5		
	[SiO ₄] ⁴⁻	92.1	102.0	9.9
Akermanite	[Si ₁₀ O ₃₆] ³²⁻	88.1		
	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	92.1	102.9	10.8
Enstatite	[Si ₃ O ₁₀] ⁸⁻	92.6	95.9	2.7
Kaolinite	[Si ₄ O ₁₃] ¹⁰⁻	93.6	96.7	4.1
Quartz	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	94.0	105.0	11.0
Cristobalite	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	94.4	105.1	10.7
Stishovite	[Si ₁₁ O ₄₄] ⁴⁴⁻	90.4		

Table 7.10 Net charge of center Si atom and bond overlap population of Si-O bond in the center Si atom for various silicates

Sample	Cluster	Net charge	Bond overlap population
Forsterite	[Si ₉ O ₃₆] ³⁶⁻	1.41	0.73
	[SiO ₄] ⁴⁻	1.86	0.69
Akermanite	[Si ₁₀ O ₃₆] ³²⁻	1.73	0.70
	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	1.89	0.69
Enstatite	[Si ₃ O ₁₀] ⁸⁻	1.84	0.69
Kaolinite	[Si ₄ O ₁₃] ¹⁰⁻	1.84	0.65
Quartz	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	2.04	0.66
Cristobalite	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	2.11	0.63
Stishovite	[Si ₁₁ O ₄₄] ⁴⁴⁻	2.04	0.44

Table 7.11 Calculated Al2*p* orbital energy at ground state (GS), transition state (TS), and relaxation energy (RE) of various calcium aluminates

Sample	Cluster	GS (eV)	TS (eV)	RE (eV)
C3A	[Al ₅ O ₁₈] ²¹⁻	61.8	66.3	4.5
C12A7	[Al ₅ O ₁₇] ¹⁹⁻	65.3	69.4	4.1
CA	[Al ₅ O ₁₆] ¹⁷⁻	65.4	68.1	2.7
CA2	[Al ₆ O ₁₇] ¹⁶⁻	66.1	68.4	2.3
CA6	[Al ₇ O ₂₆] ³¹⁻	63.7	67.1	3.4

Table 7.12 Net charge of center Al atom and bond overlap population of Al-O bond in center Al atom for various calcium aluminates

Samples	Net charge	Bond overlap population
C3A	1.71	0.44
C12A7	1.59	0.40
CA	1.79	0.40
CA2	1.85	0.39
CA6	1.80	0.29

Table 7.13 Calculated Si or Al2*p* orbital energies at ground state (GS), transition state (TS), and estimated relaxation energy (RE) of feldspar and mica structures

Structure	T	Cluster	GS (eV)	TS (eV)	RE (eV)
Feldspar	Si	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	94.9	105.4	10.5
		[Si(Si ₃ Al)O ₁₆] ¹³⁻	94.6	103.2	8.6
	Al	[Al ₅ O ₁₆] ¹⁷⁻	64.5	68.4	3.9
		[Al(Si ₄)O ₁₆] ¹³⁻	65.5	76.1	7.7
Mica	Si	[Si ₄ O ₁₃] ¹⁰⁻	93.6	93.5	-0.1
		[Si(Si ₂ Al)O ₁₃] ¹¹⁻	93.2	93.0	-0.2
	Al	[Al ₄ O ₁₃] ¹⁴⁻	64.9	68.4	3.5
		[Al(Si ₃)O ₁₃] ¹¹⁻	65.0	74.9	9.9

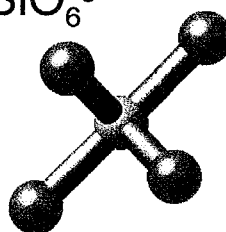
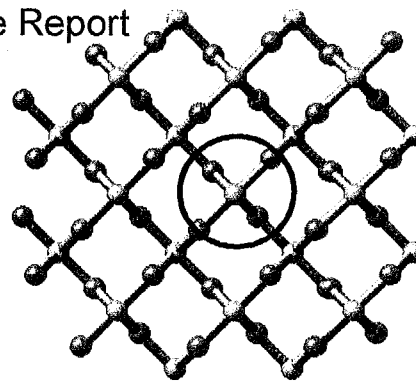
Table 7.14 Net charge (NC) and bond overlap population (BOP) of feldspar and mica structures

Structure	T	Cluster	NC	BOP
Feldspar	Si	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	1.99	0.64
		[Si(Si ₃ Al)O ₁₆] ¹³⁻	1.99	0.64
	Al	[Al ₅ O ₁₆] ¹⁷⁻	2.04	0.32
		[Al(Si ₄)O ₁₆] ¹³⁻	1.95	0.35
Mica	Si	[Si ₄ O ₁₃] ¹⁰⁻	1.84	0.65
		[Si(Si ₂ Al)O ₁₃] ¹¹⁻	1.88	0.65
	Al	[Al ₄ O ₁₃] ¹⁴⁻	1.97	0.32
		[Al(Si ₃)O ₁₃] ¹¹⁻	1.85	0.35

Table 7.15 Si2*p* orbital energy calculated for α-SiC and β-SiC at ground state

Sample	[SiC ₄] ¹²⁻	[Si ₉ C ₂₄] ⁶⁰⁻	[Si ₉ C ₂₄] ⁶⁰⁻ (MP)
α-SiC	91.1 eV	89.6 eV	88.6 eV
β-SiC	90.9 eV	88.4 eV	86.7 eV

ICSD
Structure Report



Z	NEQ	X	Y	Z
14	2	0.00000	0.00000	0.00000
8	1	0.80728	-0.80729	1.33498
8	1	-0.80729	0.80729	1.33497
8	1	0.80729	-0.80729	-1.33497
8	1	-0.80728	0.80729	-1.33498
8	1	1.26268	1.26269	0.00000
8	1	-1.26268	-1.26269	-0.00000

NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1
0	Unit	(0:angstrom	1:atomic)		
0	Spin	(0:non-spin	1:spin)		
0	M.P.	(0:No	1:Yes)		
0	Sample Point	(<100000, =0 autoset)			

Deviation of Coordination Number : 10 %
Deviation of Length from Center : 10 %



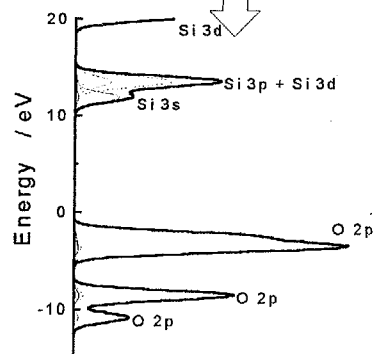
*** M.O. EIGENVALUE

		(RY)	(HR)	(EV)	
1	1	-130.41781	-65.20890	-1774.14256	2.00000
2	2	-37.18904	-18.59452	-505.90217	2.00000
3	3	-37.18902	-18.59451	-505.90194	2.00000
4	4	-37.18883	-18.59441	-505.89931	2.00000
5	5	-37.18881	-18.59441	-505.89909	2.00000

27	27	-0.43163	-0.21582	-5.87169	2.00000
28	28	-0.39762	-0.19881	-5.40903	2.00000
29	29	-0.39097	-0.19549	-5.31861	2.00000
30	30	-0.38960	-0.19480	-5.29990	2.00000
31	31	-0.38826	-0.19413	-5.28171	2.00000
32	32	-0.34846	-0.17423	-4.74034	0.00000
33	33	-0.34278	-0.17139	-4.66305	0.00000
34	34	-0.34146	-0.17073	-4.64503	0.00000
35	35	-0.32473	-0.16236	-4.41745	0.00000
36	36	0.44598	0.22299	6.06691	0.00000

40	40	0.91794	0.45897	12.48725	0.00000
41	41	0.96946	0.48473	13.18809	0.00000
42	42	0.97528	0.48764	13.26721	0.00000
43	43	1.81145	0.90572	24.64206	0.00000
44	44	1.82242	0.91121	24.79135	0.00000

Eg



Structure Data



Cluster



DV-Xa calculation

Molecular Orbital



Calculation of Shrodinger equation
on radius vectors of atoms

DV-X α Calculation



Calculation of secular equations

Analysis of Mulliken
Charge Distribution



Self-consistent Check



XPS calculation

Fig. 7.1 Flow chart of DV-X α calculation in this work.

- (a) $[\text{SiN}_4]^{8-}$ cluster for Si of bulk state in Si_3N_4 (b) $[\text{SiN}_3]^{5-}$ cluster for Si of surface state in Si_3N_4

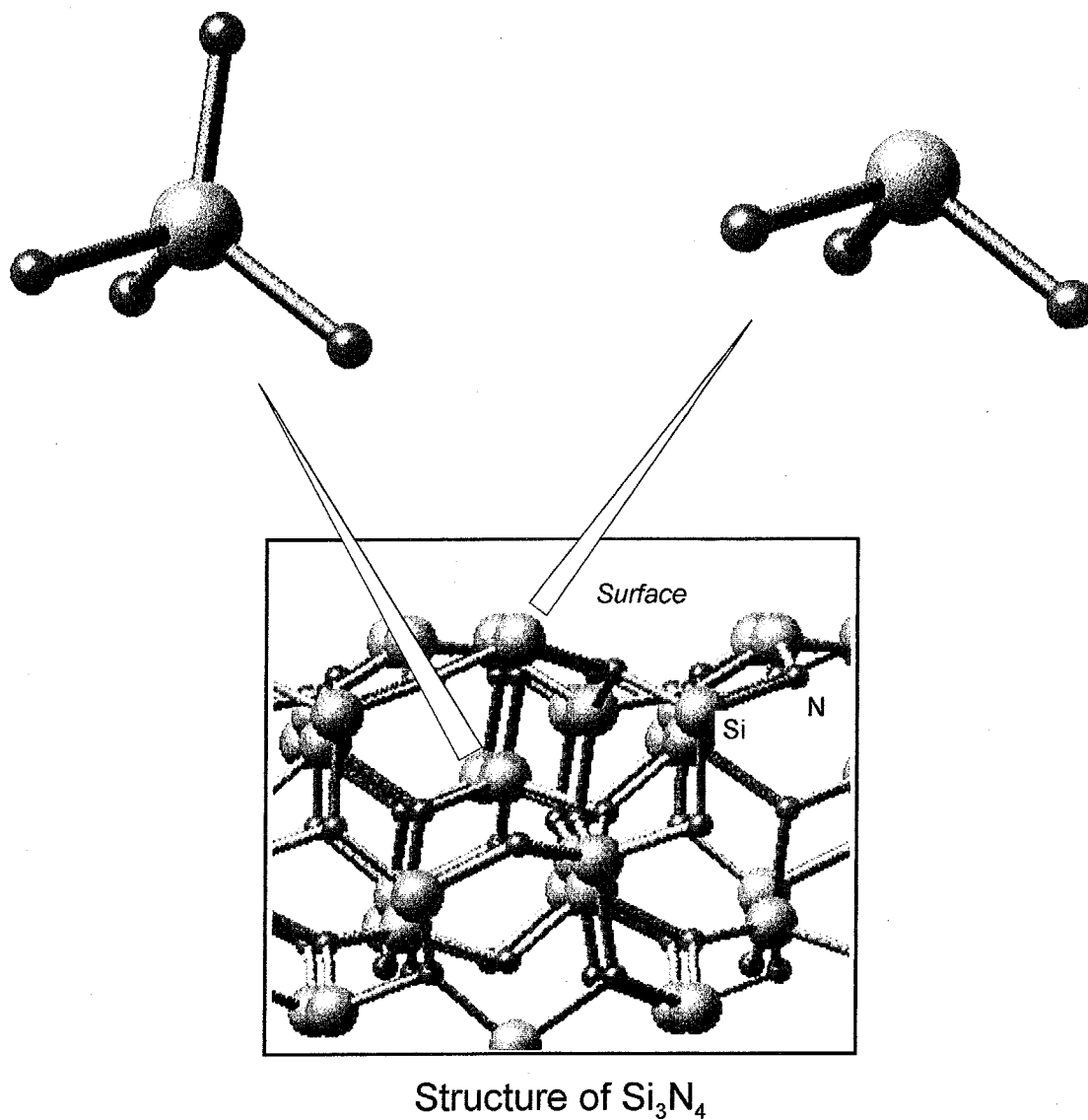


Fig. 7.2 Schematic structure of Si_3N_4 and clusters corresponded to (a) bulk model and (b) surface model.

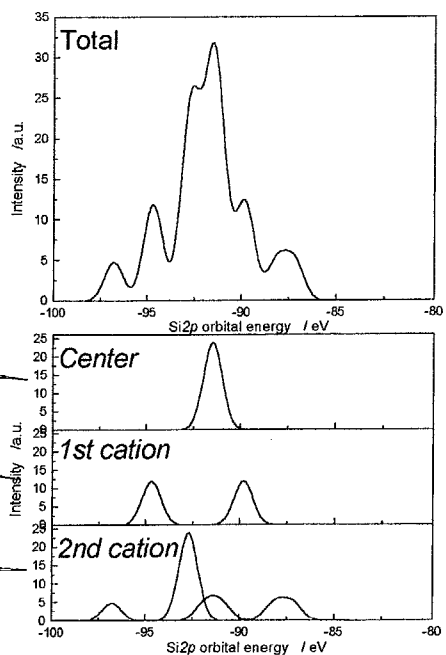
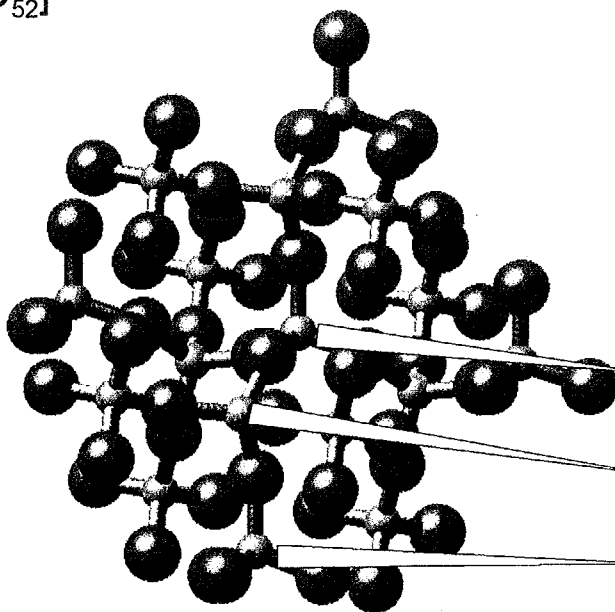
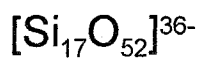
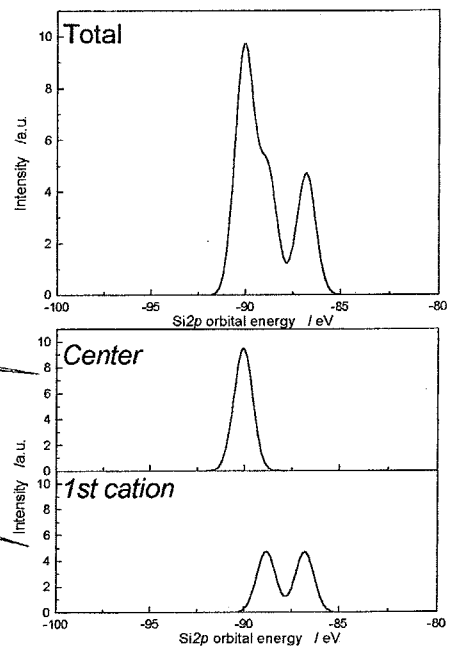
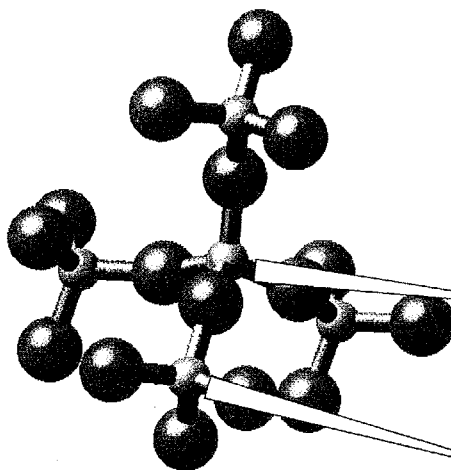
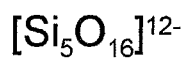
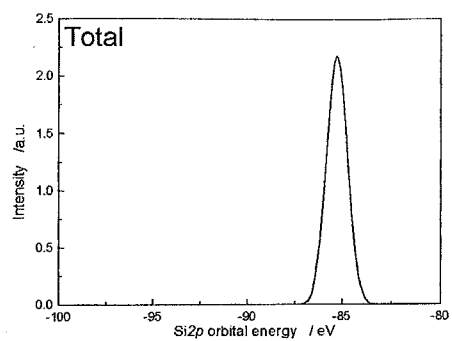
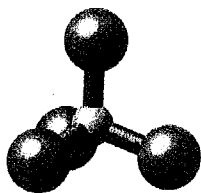


Fig. 7.3 Various clusters for cristobalite and calculated Si2p orbital energies.

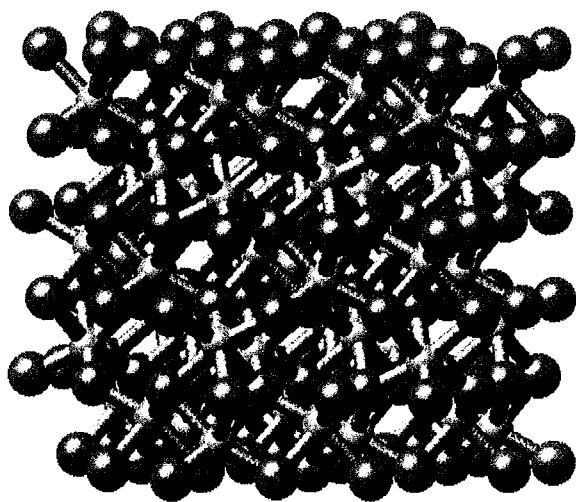
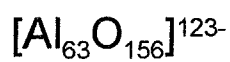
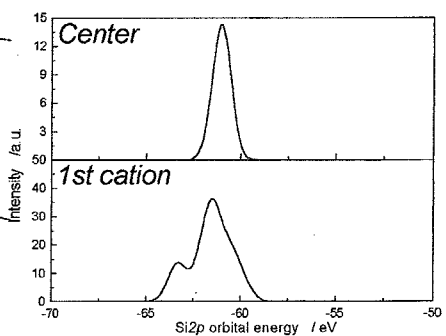
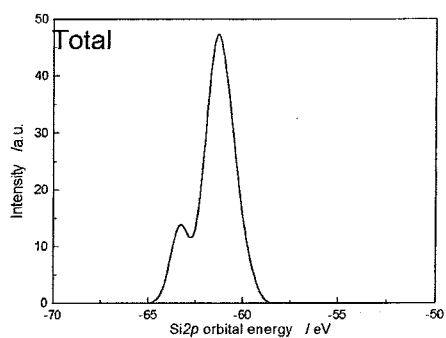
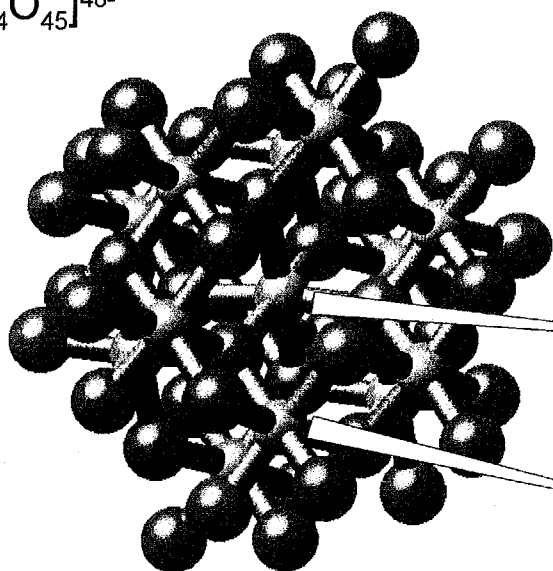
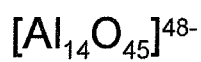
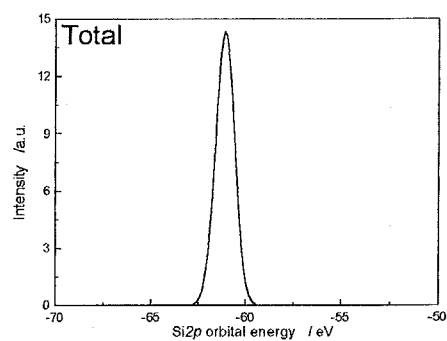
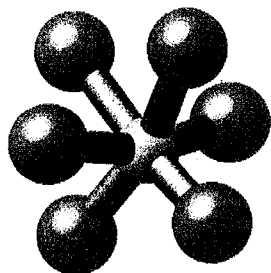


Fig. 7.4 Various clusters for cristobalite and calculated Al2p orbital energies.

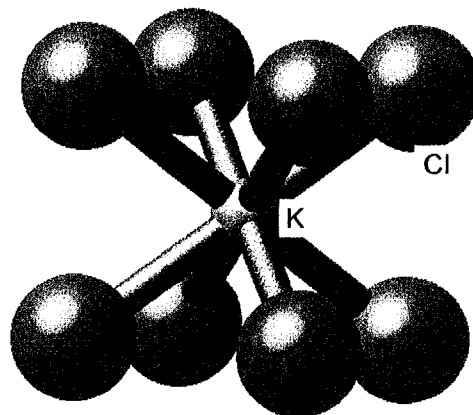
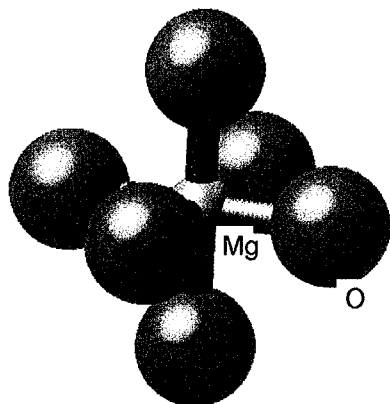
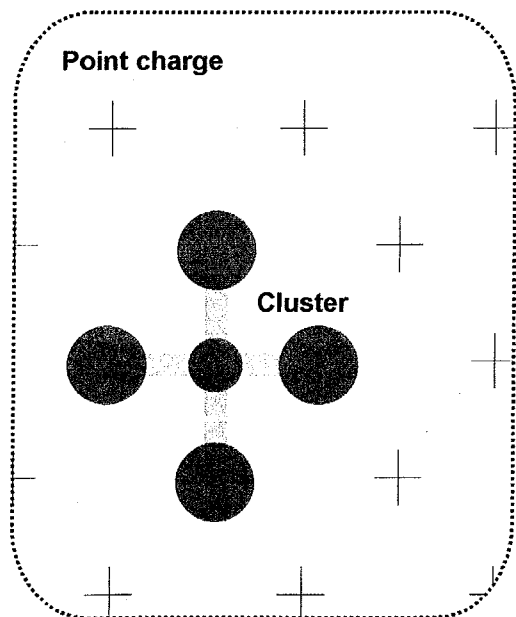


Fig. 7.5 $[\text{MgO}_6]^{10-}$ cluster for MgO and $[\text{KCl}_8]^{7-}$ cluster for KCl.

(a) Mardeking potential method



(b) HOMO and Eg methods

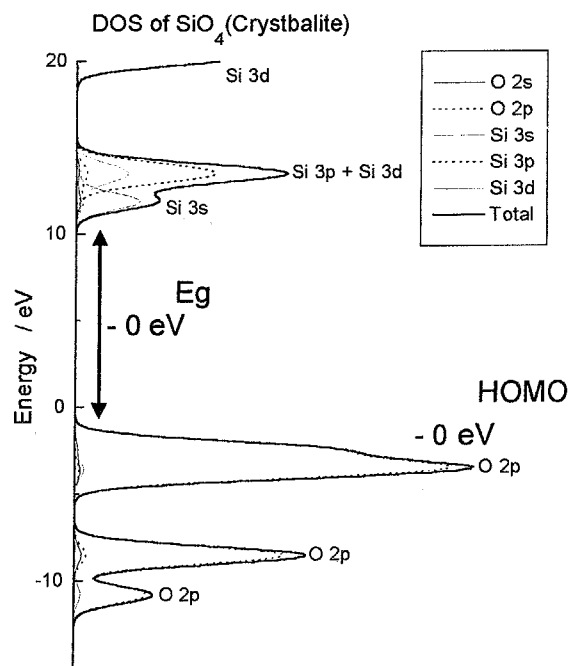


Fig. 7.6 Schematic diagrams of three calculation methods for absolute value of orbital energies.

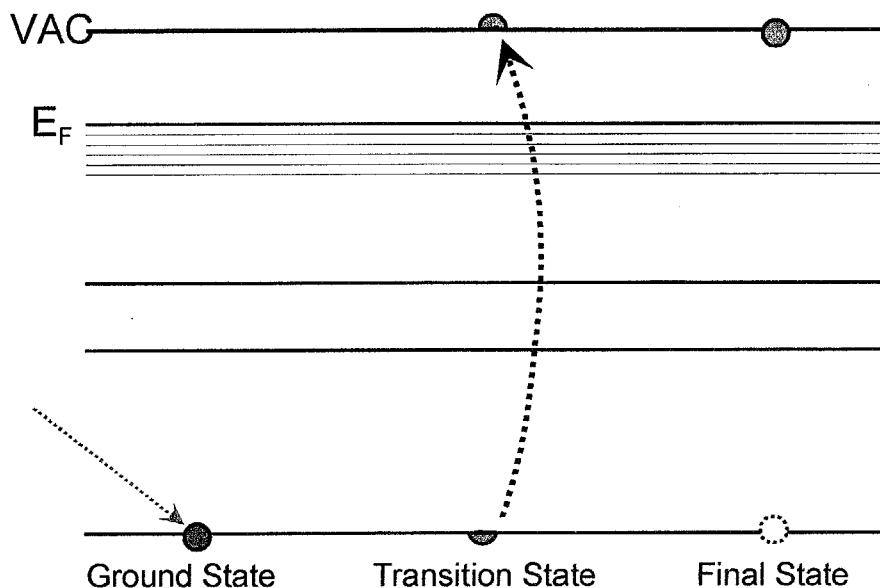


Fig. 7.7 Schematic diagrams of ground state (GS), transition state (TS) and final state (FS) for ionization.

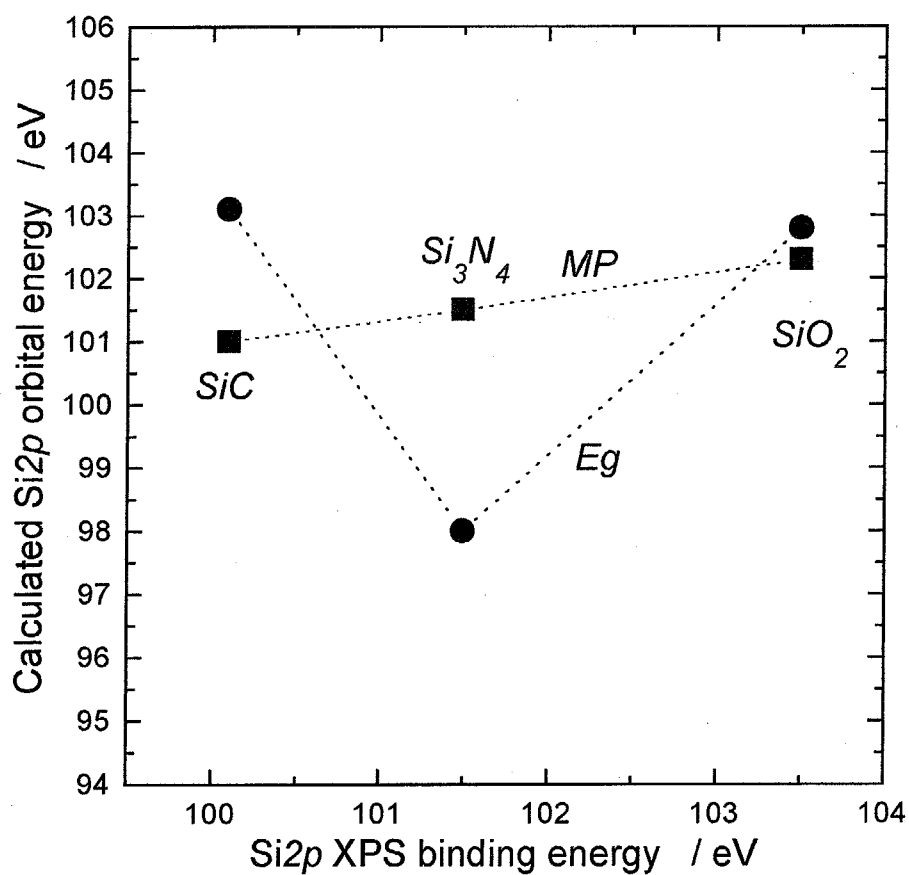


Fig. 7.8 Relation between Si2p XPS binding energy and calculated Si2p orbital energy by MP and Eg method for SiC, Si₃N₄, and SiO₂.

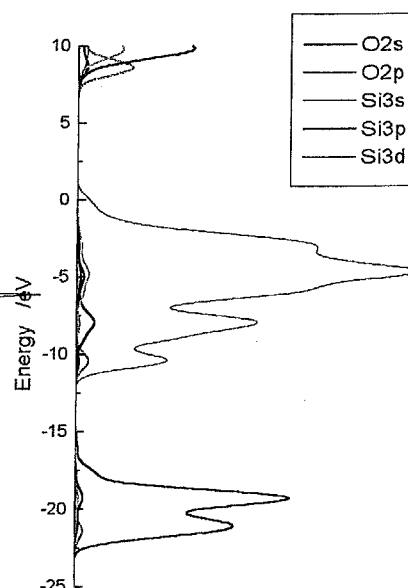
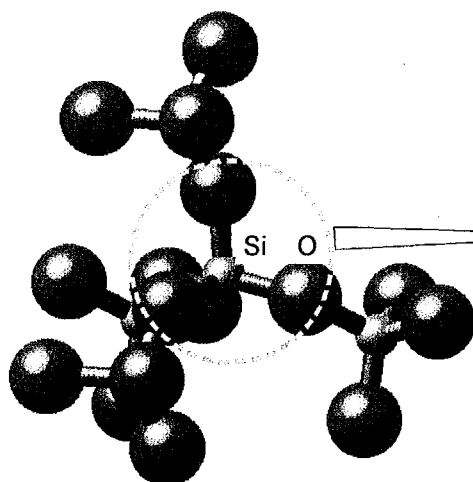
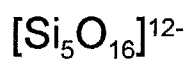
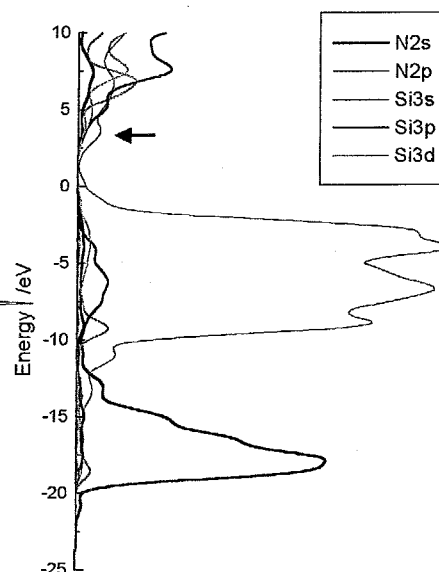
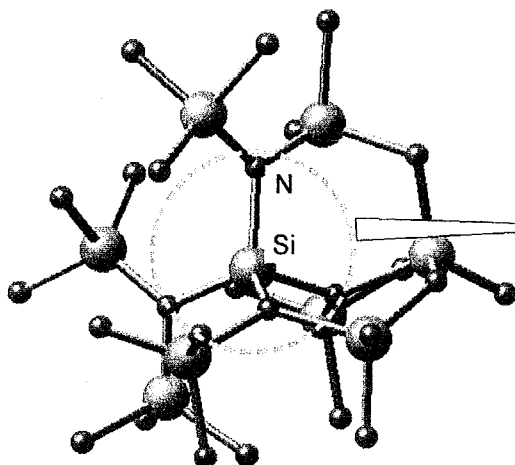
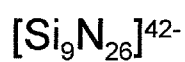
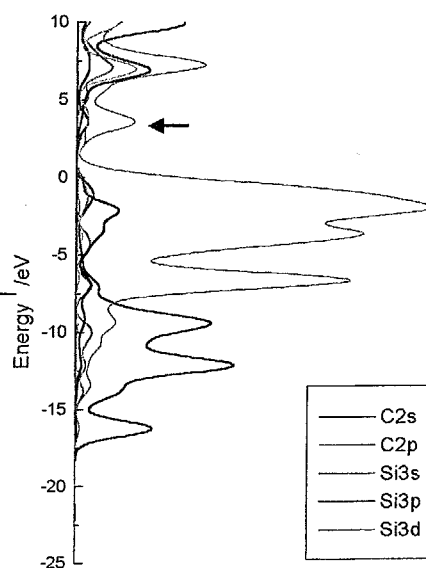
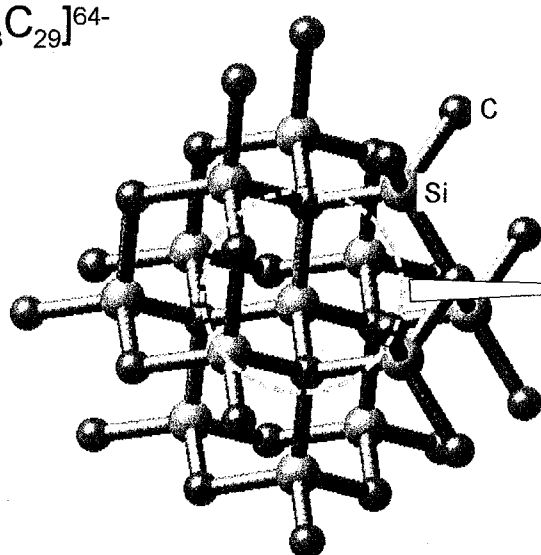
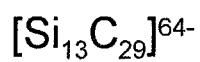


Fig. 7.9 Various clusters of SiC , Si_3N_4 , and cristobalite and partial density of state (PDOS) for each cluster.

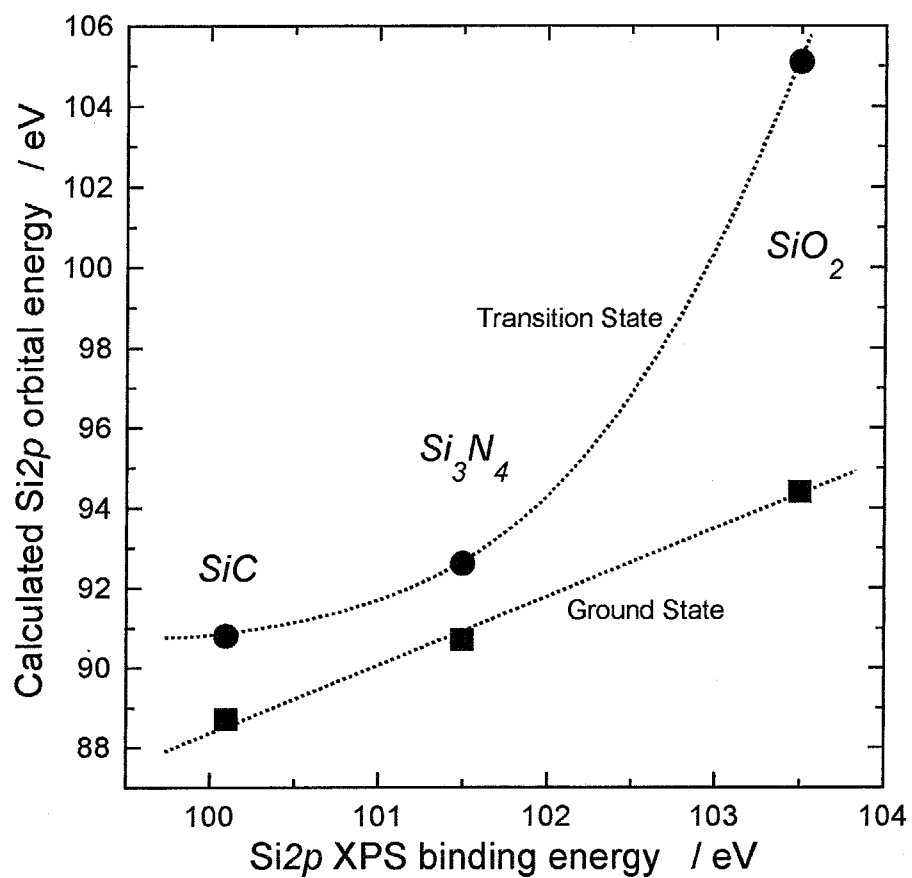
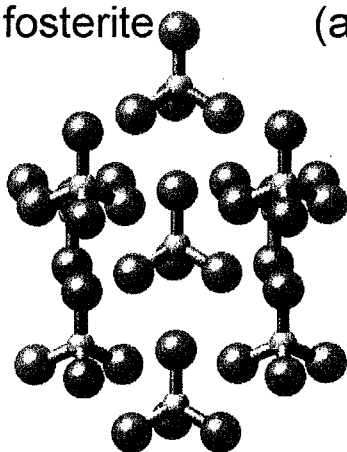
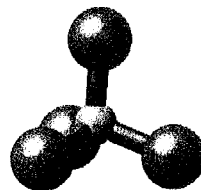


Fig. 7.10 Relation between Si2p XPS and calculated Si2p energies of ground state and transition state for SiC, Si₃N₄, and SiO₂.

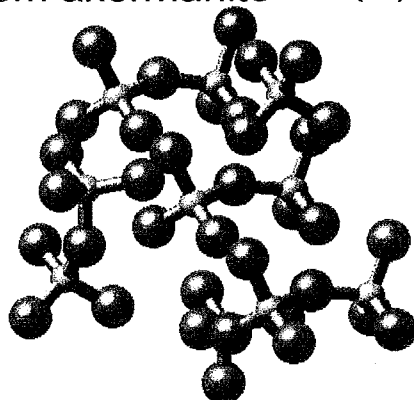
(a) $[\text{Si}_9\text{O}_{36}]^{36-}$ from fosterite



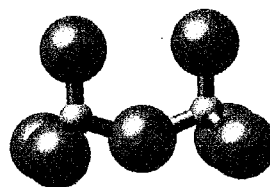
(a') $[\text{SiO}_4]^{4-}$ from fosterite



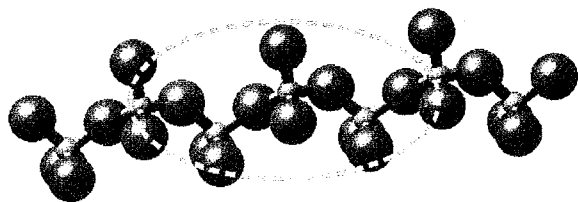
(b) $[\text{Si}_{10}\text{O}_{36}]^{32-}$ from akermanite



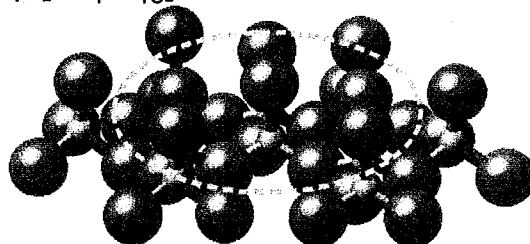
(b') $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ from akermanite



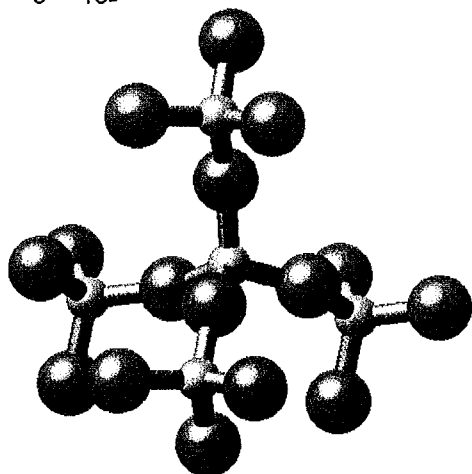
(c) $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ from enstatite



(d) $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{10-}$ from kaolinite



(e) $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ from cristobalite



(f) $[\text{Si}_{11}\text{O}_{44}]^{44-}$ from stishovite

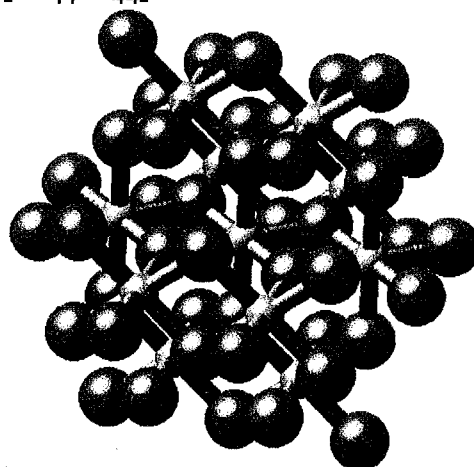


Fig. 7.11 Schematic diagrams of various silicate clusters used for the present simulations.

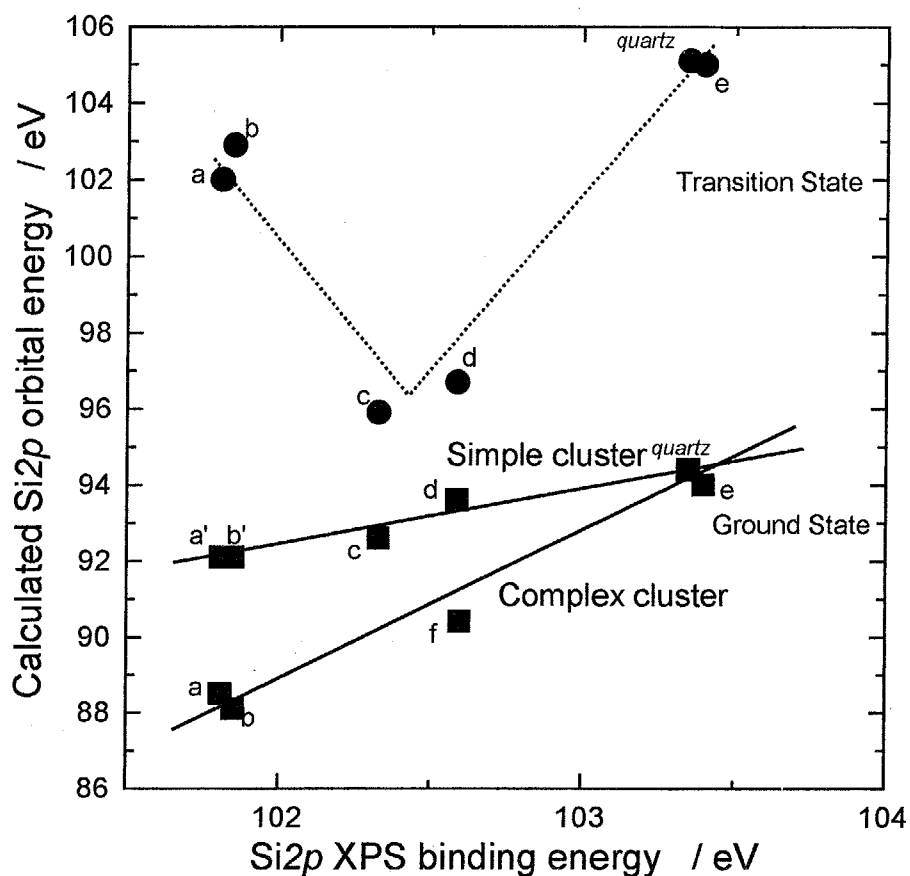


Fig. 7.12 Relationship between Si2p XPS and calculated Si2p energies at ground state and transition state for various silicates.

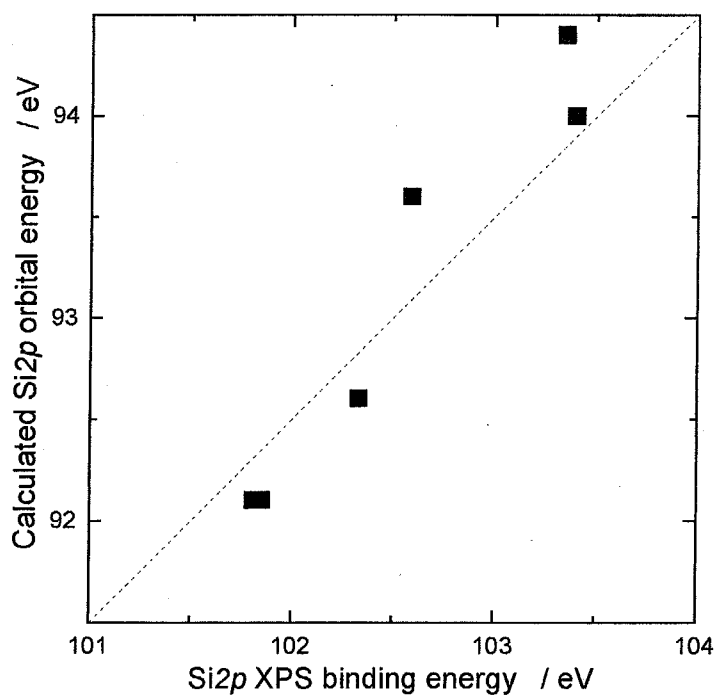


Fig. 7.13 Relationship between Si2p XPS and calculated Si2p energies of simple clusters for various silicates at ground state.

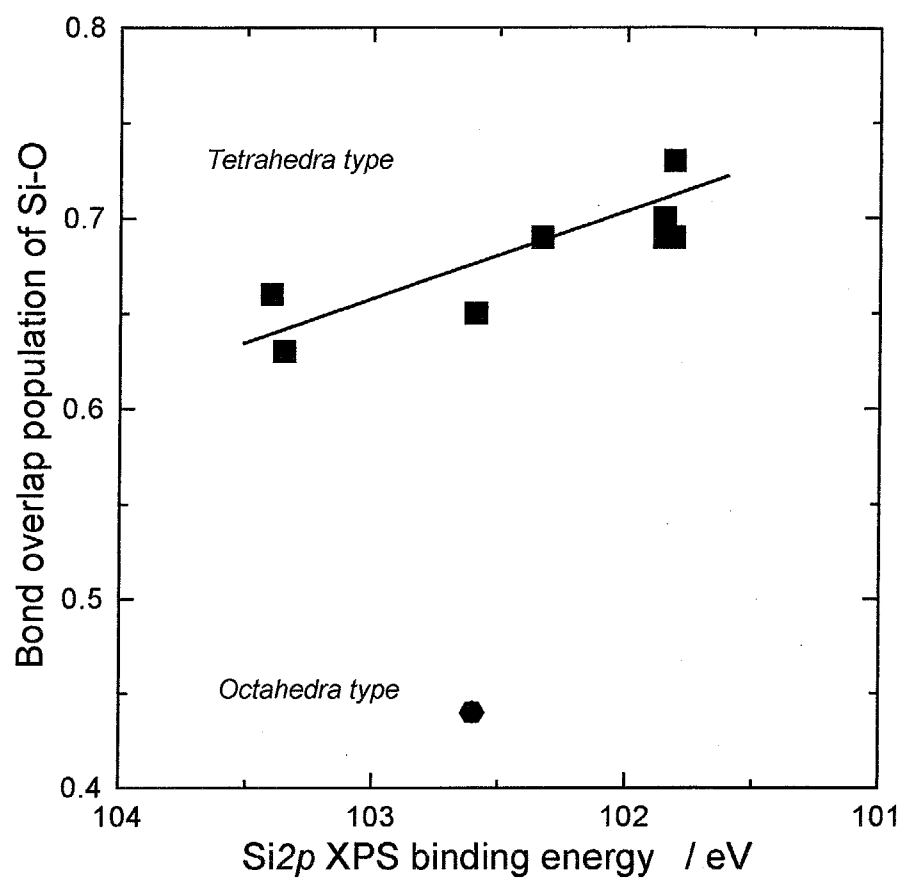
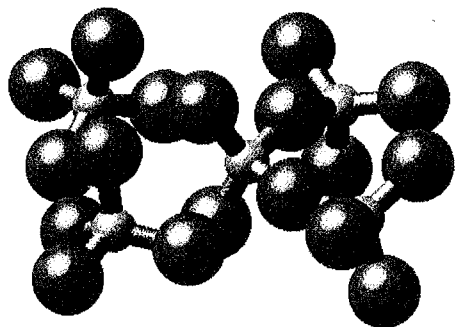
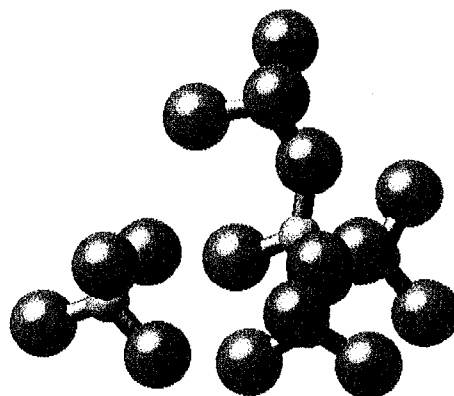


Fig. 7.14 Relationship between Si2p XPS and bond overlap population of Si-O bond in various silicates.

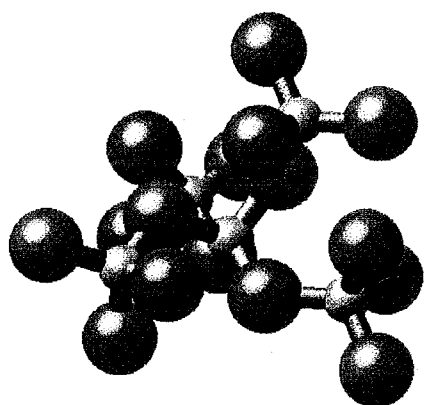
(a) $[\text{Al}_5\text{O}_{18}]^{21-}$ from C3A



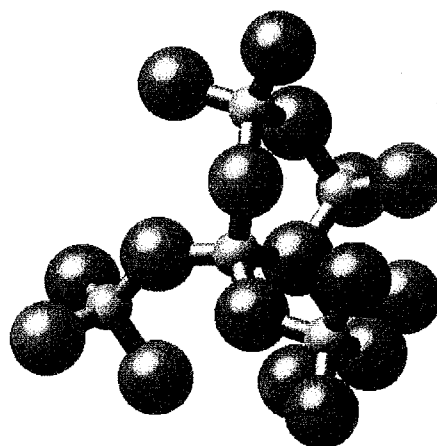
(b) $[\text{Al}_5\text{O}_{17}]^{19-}$ from C12A7



(c) $[\text{Al}_5\text{O}_{16}]^{17-}$ from CA



(d) $[\text{Al}_6\text{O}_{17}]^{16-}$ from CA2



(e) $[\text{Al}_7\text{O}_{26}]^{31-}$ from CA6

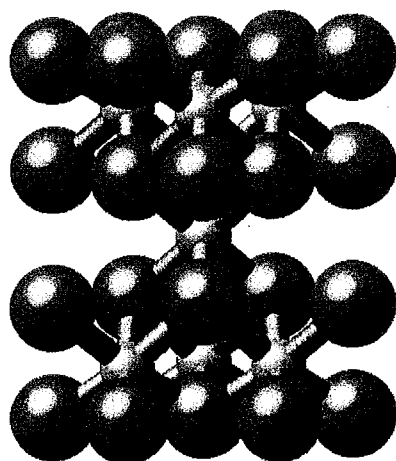


Fig. 7.15 Schematic diagrams of various Al-O clusters used for the present simulations.

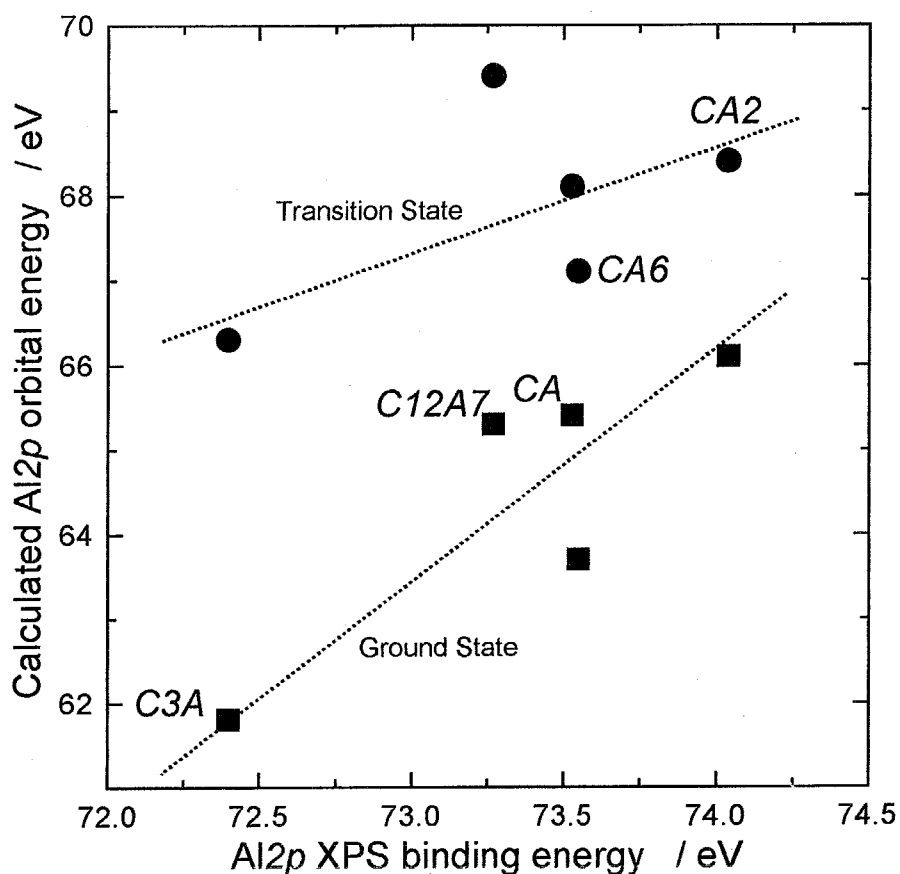


Fig. 7.16 Relationship between Al₂p XPS and calculated Al₂p energies of ground state and transition state for various Ca aluminates.

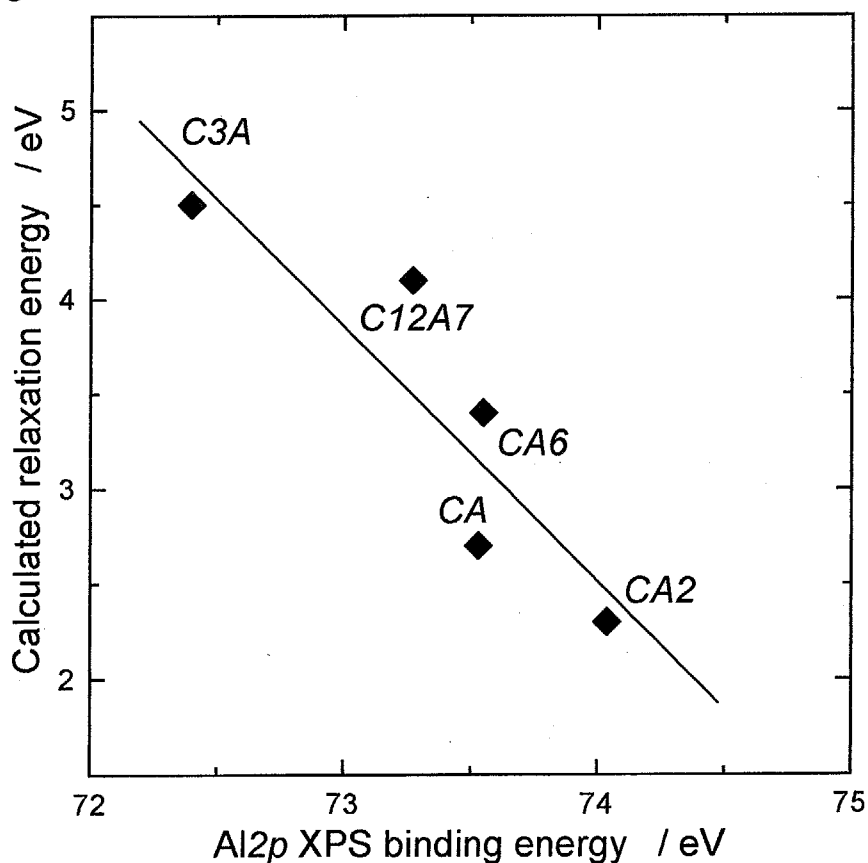


Fig. 7.17 Relationship between Al₂p XPS and calculated relaxation energy Al₂p energies for various Ca aluminates.

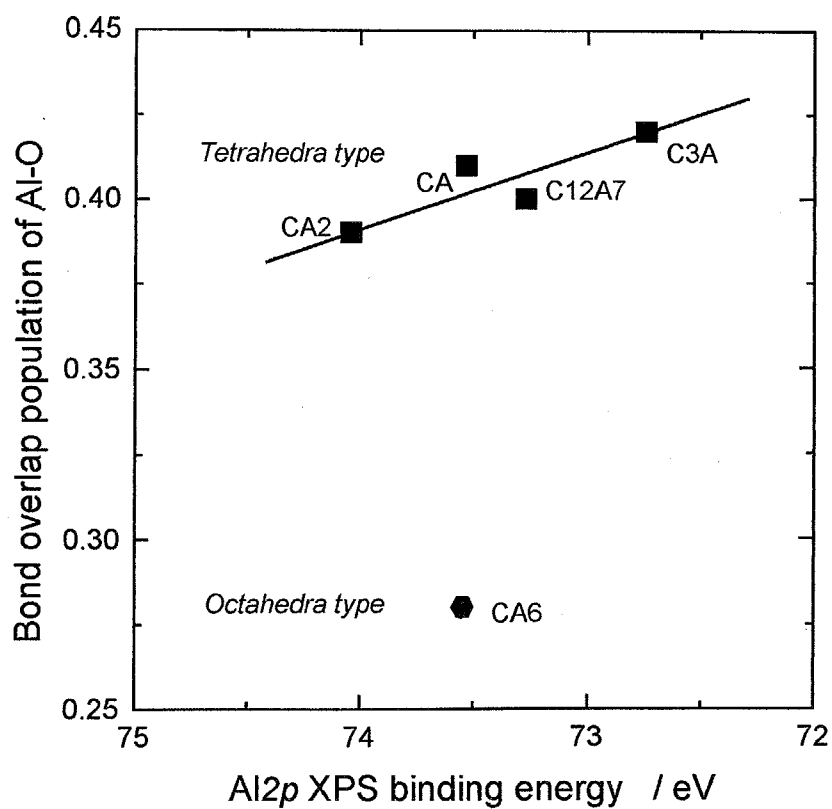


Fig. 7.18 Relationship between Al2p XPS and bond overlap population of various Al-O clusters.

for the present simulations.

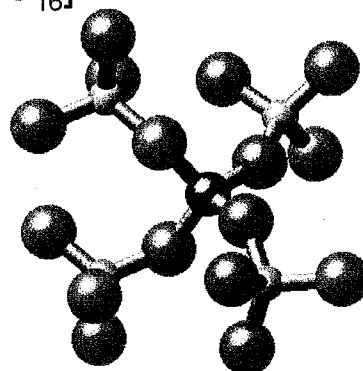
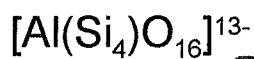
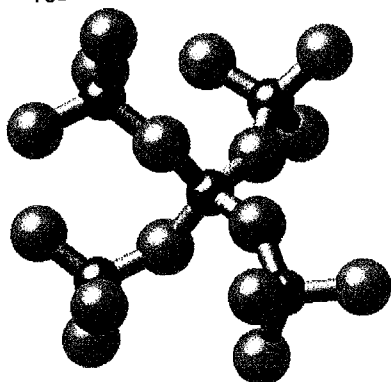
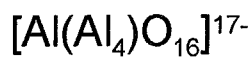
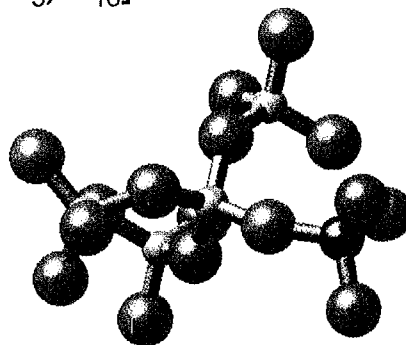
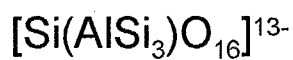
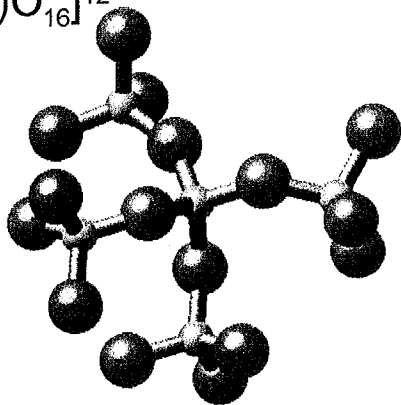
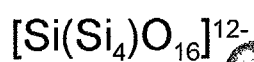


Fig. 7.19 Schematic diagrams of various aluminosilicate clusters used for the present simulations based on feldspar structure.

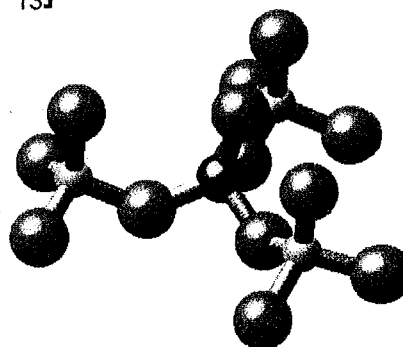
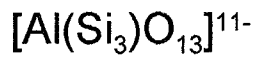
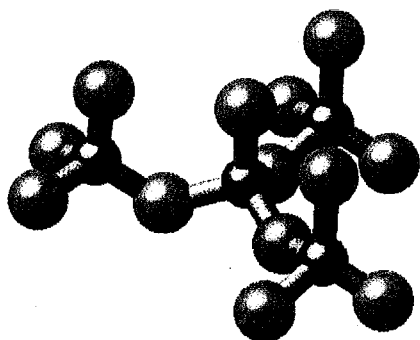
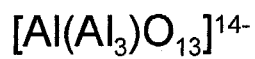
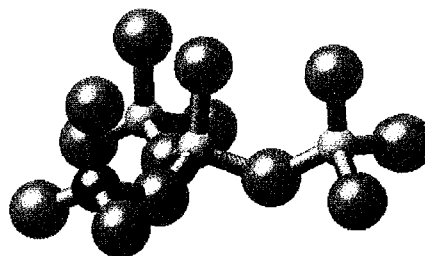
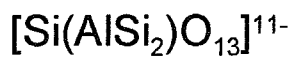
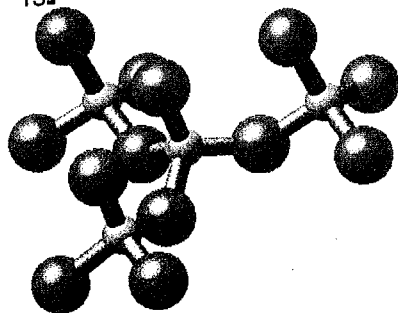
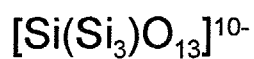
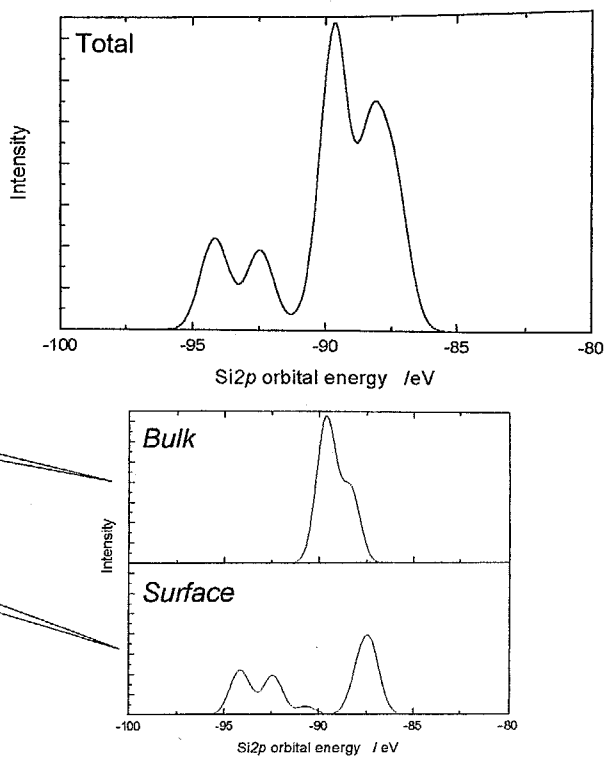
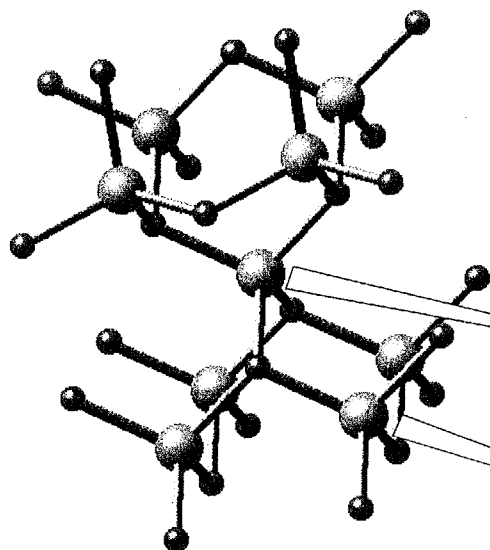


Fig. 7.20 Schematic diagrams of various aluminosilicate clusters used for the present simulations based on mica structure.

α -SiC : $[\text{Si}_9\text{C}_{24}]^{36-}$



β -SiC : $[\text{Si}_9\text{C}_{24}]^{36-}$

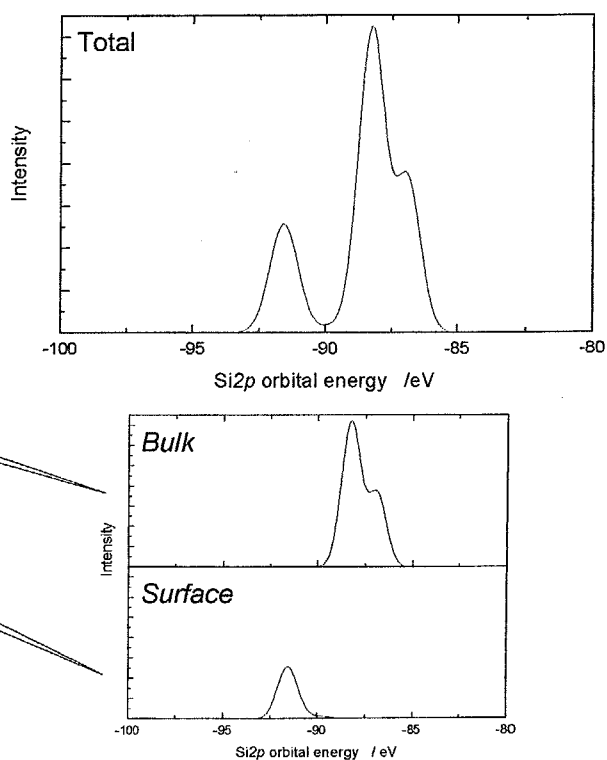
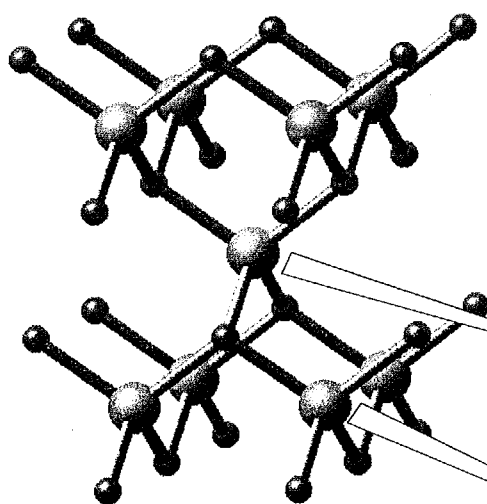


Fig. 7.21 SiC clusters for α and β phases and calculated Si2p orbital energies for each cluster.

第8章

総括

8.1 本論文のまとめ

X線光電子分光法(XPS)は、最もポピュラーな表面分析法である。分析領域は表面から数nmに限定されるために表面感度が高く、薄膜や金属の自然酸化膜などの分析にも利用されている。また、表面の化学組成だけでなく、原子の化学結合状態に対する知見も得られることからその用途は幅広い。一方、非酸化物セラミックスは大変注目されているセラミック材料である。これらの原料粉体は表面が酸化層で覆われておりその厚さは数nmと考えられている。高機能なセラミックスの作製を考えた場合、原料粉体の表面状態は重要な知見となるが、既存のバルク的な分析法では十分なデータが得られない。従って、この分析にXPSを利用することは大変有効であると考えられる。

本研究では、 Si_3N_4 、 SiC 、及び AlN という3種類の非酸化物原料粉末の表面状態について、その製造状態での化学状態、化学処理による変化、保存による経時変化などについて、XPSを用いて解析することを試みた。また、最もよく利用されるアルミナとシリカ系化合物に関する研究を通じて、XPSの化学シフト、組成、および原子の結合様式の関係性を調査し、化学シフトのメカニズムについても検討を試みた。

以下に第1章から第8章までの総括を記す。

第1章「緒言」では、セラミックスの原料粉末における表面の重要性についてまとめ、その状態分析におけるXPSの有効性を提案し、本研究の目的と意義について記した。

第2章「X線光電子分光法(XPS)とオージェ電子分光法(AES)を用いた表面分析」では、X線光電子分光法(XPS)を中心とした電子分光法の基礎的概念と、本研究で主に利用したオージェ係数法の意味と有用性、2次元化学状態プロット図で表される化学状態について述べた。また、XPSのデータ解析の基礎となる光電子の脱出深さに関して検討した。その結果、光電子の脱出深さは、Tanumaらの提案している式が最も実験結果と良い一致を示すことを確かめた。この式をもとに、 Si_3N_4 、 SiC 、および AlN に関する分析領域を計算したところ、 Si(KLL) 、 Al(KLL) では、それらの分析深さはおよそ3nmであることが明らかになった。

第3章「窒化ケイ素粉末の表面化学状態とボールミルによる化学状態変化」では、市販の Si_3N_4 粉末の化学状態についてオージェ係数法を用いて調査した。また、これらの Si_3N_4 粉末をボールミルし、表面酸化相の量とその化学状態の変化を詳細に調査し、粉碎溶媒と粉碎効果の関係について調べた。 Si_3N_4 粉末の表面に、母相である Si_3N_4 の他に酸化相(SiO_xN_y)および非化学量論な窒化相(SiN_x)が認められた。この酸化相は SiO_2 に近いがNのわずかに固溶した化学組成であり、その厚さは試料により0.1~0.8nmまで変化していた。また、試料の表面酸化相の厚さと化学組成を求めるのに、本

研究で用いたオージェ係数法が適していることが明らかになった。一方、水中で7日間のボールミルした試料では比表面積が増加し、それに伴い表面酸化相が増加した。この時、イミド法粉末より直接窒化法粉末の粉碎が進行しやすいことが分かった。また、製造時の酸化相の多い粉末ほど粉碎による表面酸化相の増加が大きくなることが認められた。従って、混合プロセスなどを考えた場合には、製造時の酸化相量を抑制した原料の方が望ましいことがわかった。一方、溶媒の極性と酸化の進行程度は極性が低い、即ち酸素濃度が低い溶媒ほど粉碎による酸化が進行しにくいことがわかった。しかし、極性が低い溶媒では同時に粉碎効果も低下することから、窒化ケイ素の粉碎溶媒としてはアルコール系溶媒が最も適していた。

第4章「炭化ケイ素粉末の化学状態分析」では、市販のSiC粉末の化学状態と表面酸化相の厚さについてオージェ係数法を用いて調査した。また、TEMを用いて表面酸化相を観察し、酸化相の厚さの評価方法について考察した。SiC粉末の表面は母相であるSiCの他に表面酸化相とわずかに酸素を含む酸炭化物相が観察された。表面酸化相と酸炭化物相は、それぞれSiO₂に近いが、わずかにCが固溶した組成とSiCに近いがわずかにOが固溶した組成に見積もられた。2次元化学状態図で、SiCの結晶相の違いでプロット領域が異なることが明らかになった。また、平面モデルで算出した酸化相の厚さは試料により0.15~0.41nmの範囲で変化した。一方、SiC粉末のTEM観察では、表面に非晶質層が観察され、その厚さは約1nmであった。そこで粒子モデルを用いて酸化相の厚さを計算したところ0.5~0.9nmとなりTEMで観察された表面非晶質層の厚さと一致し、粉体の解析では平面モデルよりも粒子モデルの方がよい結果をもたらした。

第5章「窒化アルミニウム粉末の表面状態と耐候性の評価」では、市販のAlN粉末の化学状態についてオージェ係数法を用いて調査した。また、これらのAlN粉末の保存条件と表面状態の変化について詳細に検討を行った。AlN粉末の表面は酸化相に覆われており、その化学状態は γ -Al₂O₃からAlONまで製法により異なっていることが明らかになった。酸化相の厚さは還元窒化法粉末がCVD法粉末や直接窒化法粉末よりも厚く、AlN粒子内の酸素濃度は直接窒化法粉末、CVD法粉末よりも低いことがわかった。直接窒化法粉末とCVD法粉末では、表面にイミド基とアミド基が見られたが、還元窒化法粉末では見られなかった。一方、デシケーター中に保存した時、表面酸化相は保存期間に応じて一定割合で増加した。この時還元窒化法粉末の方が直接窒化法粉末より初期酸化の進行が遅かった。これは、原料合成時の熱処理により生じた表面酸化相が直接窒化法粉末のそれよりも耐酸化性が高いためと考えられた。高水蒸気雰囲気中に試料粉体を保持したところ、表面酸化相は、非流通状態ではAlOOHに、流通状態ではAl(OH)₃に近い化学組成まで変化した。これにより試料表面近傍での水蒸気濃度が加水分解反応の進行に寄与することが明らかになり、また、AlNの表面酸化相はSi₃N₄のように耐酸化被膜として機能しないことが明らかになった。

第6章「ケイ酸塩・アルミン酸塩の構造とXPS・XAESの化学シフトの関係」では、ケイ酸塩やアルミン酸塩中のSi-O、Al-O配位多面体の種類や結合状態によるXPS・XAES・オージェ係数の化学シフトとの関係について調べた。その結果、TO₄四面体で構成される試料でオージェ係数が同じ値を示す場合には、XPS・XAESに化学シフトが認められ、このシフトがTO₄四面体の縮合状態に対応した化学シフトであることが明らかになった。また、6配位Si・Alのオージェ係数は4配位の

場合よりも大きな値を示した。これはオージェ係数が組成のみに応じた値ではなく、配位数にも関係した化学シフト効果を示すことが明らかになった。一方、第2近接原子が持つ電子との親和性の影響が認められ、低い親和性による酸素分極の増加でオージェ係数が大きくなることが明らかになった。

第7章「酸化物セラミックスの構造とXPSの化学シフトの化学計算シミュレーション」では、クラスターモデルを用いてDV-X α 分子軌道計算を行い、第6章で明らかになった構造によるXPSの化学シフトを第1原理計算からシミュレーションし、構造と化学組成とSi・Al原子の軌道エネルギー変化との関係を調べた。まず、HOMOとLUMOの中心に0eVを置くことで既存のポテンシャルを用いる方法よりもXPSの実測値との一致がよくなることを見出した。また、ケイ酸塩のモデル計算をSiO₄四面体で行ったところ、基底状態の計算で得られた軌道エネルギーの変化がSi 2pスペクトルの変化に一致し、AlO₄四面体でも同様な結果が得られることを明らかにした。これより、同じオージェ係数が見られた光電子の化学シフトは縮重合構造の変化に伴う基底状態での軌道エネルギーの変化に対応していることを明らかにできた。

第8章「総括」では、各章で述べたことを要約し、本研究論文の内容を総括した。

8.2 今後の展開

8.2.1 非酸化物の表面分析

本研究において、Si₃N₄、AlN、およびSiC粉末のXPS・XAESを用いた表面化学状態の分析について検討が行われた。また、ここで用いたオージェ係数法と2次元化学状態図法は、XPSやXAESで高精度の分析が困難とされている絶縁物質や粉体形状の試料に対して、精度良い測定が可能な方法であることが明らかになった。XPS装置は、最近では一般的な装置となりつつあるが、分析対象は組成分析が圧倒的に多い。しかし、本研究で示したようにXAES測定を取り入れることで、得られる化学状態に関する情報は大きく変化する。今後、XPS・XAESをより有効に利用していくためには、オージェ係数や2次元化学状態図を取り入れることが必要かつ不可欠であり、その有用性向上のためには多くの物質に関する基礎データの蓄積が必要と考えられる。

8.2.2 物質の構造に伴う化学シフト

本研究の6章で述べたように、Si-O系化合物とAl-O系化合物において、構造の変化に対応した化学シフトが認められた。ここで得られた知見は、近年注目を集める環境用触媒に関する研究、とりわけ触媒活性の低下機構の解明への利用が考えられる。触媒担体であるAl₂O₃やSiO₂-Al₂O₃の構造変化の分析には一般的にNMRやESRが利用されている。これらの分析法はバルクの情報が主であるのに対して、本研究で行った方法を用いることで、反応場である表面近傍の担体の構造変化と触媒活性変化の関係を解明することが可能となる。また、本法の優れた点は、同時に表面に分散する貴金属や遷移金属の化学状態も分析可能なことである。現在、この分野への応用ははじまったばかりであるが、今後益々利用されていくと考えられる。

一方、Al-O 系物質についてオージェ係数と Al 原子の静電結合力に相関性が認められた。この結果から、 α - Al_2O_3 や AlOOH などと同形鉱物である Fe-O 系物質についても同様な傾向が認められると考えられる。このことは、これまで解析が困難とされてきた Fe-O 系物質の Fe の価数状態などの解析に有用であり、今後、研究の対象となる 1 つの分野である。

8.2.3 計算機シミュレーションと実験データ

本研究の 7 章では、Si-O 系化合物と Al-O 系化合物について、その構造から DV- $X\alpha$ 計算により得られた光電子スペクトルと実際の化学シフトについて調査し、クラスター法による簡単な計算で XPS の化学シフトがシミュレーションできることを示した。DV- $X\alpha$ 法のような化学計算の目的の 1 つには実験的に調査可能なスペクトルと、その発現を化学・構造学的にシミュレーションすることがある。計算により得られる占有軌道状態は、XPS や XRF のスペクトルと対応し、非占有軌道状態は X 線吸収スペクトル、電子線エネルギー損失分光(EELS)、および逆光電子分光法(BIS)に対応している。この為、研究対象となる分野は多岐にわたり、多くの測定スペクトルが傍証データとなりうる。今後、この分野の進展には計算の簡便化が 1 つの要素であると考えられる。従って、本研究で行った計算は、このような簡便化の 1 つの指針となると考えられる。

以上のように、本研究で得られた知見は、多くの材料の化学状態、表面状態、および構造状態の解析に対して有用と考えられる。今後は、前述の多くの物質に関するデータの蓄積とともに、近年注目される触媒材料などの反応の解明などへ利用していくことが考えられる。

8.3 発表論文

【 主論文 】

[第2章] 無し

[第3章]

- ・ Kiyoshi Okada, Koyo Fukuyama, and Yoshikazu Kameshima, "Characterization of surface-oxidized phase in silicon nitride and silicon oxynitride powders by X-ray photoelectron spectroscopy", Journal of American Ceramic Society, **78** [8] 2021-26 (1995)
- ・ Yoshikazu Kameshima, Atsuo Yasumori, and Kiyoshi Okada, "Surface state analysis of wet ground silicon nitride powders by X-ray photoelectron spectroscopy", Ceramic Transaction, **51** 771-76 (1995)
- ・ Yoshikazu Kameshima, Atsuo Yasumori, and Kiyoshi Okada, "XPS analysis of grinding solvent effect for surface state of wet ground silicon nitride powders", 4th Eupo Ceramics 1 83-88 (1995)

[第4章]

- ・ Yoshikazu Kameshima, Atsuo Yasumori, and Kiyoshi Okada, "Surface oxidized phase analysis of silicon carbide powders", Ceramics Transaction, 審査中

[第5章]

- ・ Yoshikazu Kameshima, Shoichi Kuramochi, Atsuo Yasumori, and Kiyoshi Okada, "Analysis of surface state and stability during storage of AlN powders by X-ray photoelectron spectroscopy", Journal of the Ceramic Society of Japan **106** [8] 749-53 (1998)

[第6章]

- ・ Kiyoshi Okada, Yoshikazu Kameshima, and Atsuo Yasumori, "Chemical shifts of silicon X-ray photoelectron spectra by polymerization structures of silicates", journal of the Americal Ceramic Society, **81** [7] 1970-72 (1998)
- ・ Yoshikazu Kameshima, Atsuo Yasumori, and Kiyoshi Okada, "XPS and X-ray AES (XAES) study of various aluminate compounds", Journal of the Surface Science Society of Japan, **21** [8] 481-87 (2000)

[第7章]

- ・ ケイ酸塩に関するDV-Xaシミュレーション：投稿準備中
- ・ アルミン酸塩に関するDV-Xaシミュレーション：投稿準備中

【 関連論文 】

- ・ Kiyoshi Okada, Koyo Fukuyama, and Yoshikazu Kameshima, "Surface state analysis of silicon nitrides by XPS with sputtering", Surface Modification Technologies VII, 845-53 (1994)
- ・ K.J.D.MacKenzie, C.M.Sheppard, K.Okada, and Y.kameshima, "Nitridation of silicon powder studied by XRD ²⁹Si MAS NMR and surface analysis techniques", journal of the Europe Ceramic Society, **19** 2731-37 (1999)

試料提供の御礼

本研究を進めるにあたり、以下に示す多くの企業・研究者の方より試料をご提供いただき、そのお陰で本研究を遂行することができました。また、多くの有益な御指摘を頂き、大変感謝いたしております。

窒化ケイ素粉末：

電気化学工業(株)，宇部興産(株)，(株)東ソー，(株)東芝セラミックス，
日本特殊陶業(株)

窒化アルミニウム粉末：

電気化学工業(株)，(株)トクヤマ，(株)東洋アルミニウム
(株)三井化学，(株)日本セメント(現太平洋セメント)中央研究所

炭化ケイ素粉末：

昭和電工(株)，屋久島電工(株)

その他の試料：

石井正司氏，磯崎啓氏，飴谷公兵氏（電気化学工業）
谷口人文氏，高田和哉氏（トクヤマ）
林滋生先生（秋田大学）
赤坂氏，管剛史氏（昭和電工）
佐久間氏（東洋アルミニウム）
田中将夫氏（三井化学）
田代氏（屋久島電工）
赤石実氏（無機材質研究所）
K. J. D. MacKenzie氏（NZ Inst. Industrial R&D）

(順不同)

謝 辞

本研究は東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻 岡田・安盛研究室においておこなわれました。研究の進行、本論文の執筆、および関連諸論文の執筆に当たり、多大なるご助言、ご指導を賜りました岡田清教授、ならびに安盛敦雄助教授に心から御礼申し上げます。

お忙しい中で本論文の審査をお引き受け下さり、多くの有益なご助言を賜りました本学 井関孝善教授、細野秀雄教授、福山博之助教授に厚く御礼申し上げます。また、細野秀雄教授には応用セラミックス研究所での1年間の研究生生活の際にもいろいろとお世話になりました。重ねて御礼申し上げます。

X線光電子分光装置の使用に当たり、ご指導ならびにご便宜を賜りました本学 物質科学専攻 矢野哲司助手をはじめとする表面分析グループの諸先生方に厚く御礼申し上げます。

透過型電子顕微鏡の使用に当たり、ご指導ならびにご便宜を賜りました本学 原子炉工学研究所 矢野豊彦助教授に厚く御礼申し上げます。

研究生生活を進める上で多くのご助言を賜りました本学 山根正之教授、鶴見敬章教授をはじめとする無機材料工学科の諸先生方、ならびに実験装置等の作製にあたり大変お世話になりました本学 松山勝美技官に厚く御礼申し上げます。

私が研究室に配属された1991年4月から、研究面だけでなく研究室での生活にいたるまで本当にたくさんの御助言と御協力頂きました林滋生助手（現、秋田大学助教授）と三村恭子技官（当時）に厚く御礼申し上げます。また、これまでの間に岡田・安盛研究室に所属された諸先輩方、同輩、後輩の皆様には研究に関する討論のみならず様々な面でお世話になりました。逐一御名前を挙げませんが、厚く御礼申し上げます。

最後に、陰ながら私の研究生生活を支えてくれた家族に、深く感謝いたします。

平成14年3月

亀島 欣一