

## Os コーティングを用いた酸化物絶縁材料・複合材料の帯電抑制法の研究

森 行正

日本ガイシ(株)基盤材料研究所 〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町2-56

yk-mori@ngk.co.jp

(2006年2月22日受理 ; 2006年4月9日掲載決定)

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS), オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)において, 酸化物絶縁材料及び金属とセラミックス(絶縁材料)が混在した不均質な複合材料で生じる帯電, 不均一帯電を抑制する方策としてOs コーティング法が有効である. 特にAESにおいては金属-絶縁物複合材料及び高絶縁材料を分析する際に生じる帯電を, 低速イオン照射法よりも確実に抑制することができ, 絶縁材料数ナノ表面の局所的な元素情報を正確に把握できることを確認した. ナノメートル領域での電氣的接触を達成する, 気相反応を用いたプラズマCVDによる極薄(約1 nm)Os コーティング法は, 帯電, 不均一帯電を抑制するために推奨される新しい帯電抑制法である.

## The study of restraining charging on the insulated oxide materials and composite materials using Os coating

Yukimasa Mori

Materials Research Laboratory, NGK Insulators, Ltd.

2-56 Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya 467-8530, Japan

yk-mori@ngk.co.jp

(Received: February 22, 2006 ; Accepted: April 9, 2006)

We studied an Os coating method formed by Plasma Chemical Vapor Deposition (PCVD) on the insulated oxide materials and the heterogeneous composite materials consisting of a metal and an insulator, in order to restrain charging in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) analysis. As a result of an Os coating carried out to a 1nm target thickness to achieve electrical contact between the metallic and insulated materials throughout the spectrometer, measurements under a stable surface potential while restraining charging and differential charging of insulated materials became possible. In AES, it confirms that Os coating method is superior to low energy Ar ions method, because AES images could be measured with accuracy on the surface of high insulative materials, for example quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered materials. We concluded that applying an Os coating is an effective method for achieving charge compensation of insulated and composite materials in surface analysis.

## 1. 緒言

酸化物材料は、構成元素及び結晶構造に由来するバンド構造により半導体から絶縁体へと様々な物性(電気特性, 光学特性, 圧電特性等)を発現することから, 研究分野は幅広い。光触媒材料であるチタニア( $\text{TiO}_2$ ), ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )をはじめ, 圧電・光学材料としての水晶( $\text{SiO}_2$ : Quartz), チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ ), ジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}_x \cdot \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ : PZT), ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ : LN), そして, アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ムライト( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), フォルステライト( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )等の絶縁性材料は, 電子部品基材として必要不可欠であり, 酸化物は材料研究において極めて重要な位置を占める。

一般的に酸化物材料は幅広いバンドギャップにより, 高い電気抵抗(絶縁性)を発現する。また, 金属や半導体表面では, 常に酸化被膜が存在するため, 材料内部とは異なり, 絶縁性を有することが多く, X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)やオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)の測定対象範囲である数ナノの表面は, ほとんど絶縁性を示すと言っても過言ではなく, 表面分析にとって絶縁材料の測定は不可避となっている。

X線光電子分光法(XPS)は励起源にX線を用いることから, セラミックス, 高分子材料等の絶縁材料でも, 測定時に生じる帯電(Charging)が少ない利点を有する。しかし, 半導体デバイスの金属配線パターンのような表面形状を持ったもの[1-3]や金属上の薄い酸化膜[4-6]では, 金属のみが分光器と接地して, 絶縁体部が帯電する“不均一帯電”(Differential Charging)を引き起こす。不均一帯電は, 帯電量に比例して, 試料各部からのスペクトル成分が重畳するためであり, 分光器との接地有無, 材料組成の差異や試料表面の凹凸によって光電子放出量が微視的に変化する場合に生じることが報告されている[7-9]。そのため, XPSの化学状態分析において, 測定表面の不均質性(微構造, 組成, 電気特性)やそれらに起因する不均一帯電現象は重要な懸案事項となっている。

絶縁材料を測定する際に生じる帯電を抑制するために, 低エネルギー電子を照射する帯電中和法が一般的に用いられる[10-11]。しかし, 金属と絶縁物が混在した複合材料では, 絶縁物の結合エネルギー値が帯電中和条件によって変化するため[12], 最適な中和条件を見出すこと[13]が極めて重要な

る。また, 試料の1~2 mm上方に金属マスクやメッシュスクリーンを設置し, メッシュに印加する電圧と中和銃とを併用することで試料表面の帯電を制御する手法[14]も提案されている。しかし, 試料面をメッシュに対して平行にする必要があり, 表面凹凸の大きい焼結体や破断した凹凸面では適用できない課題がある。更に, 帯電シフト補正の基準として一般的な表面汚染(adventitious carbon)は, 仕事関数の影響により金属や絶縁物表面上では異なる結合エネルギー値を示すと報告もあり[15-19], XPSにおける帯電中和や帯電補正法自体, 未だ不確定要素が多い。

我々は, 材料組成及び表面凹凸による光電子放出の微視的な影響によって生じる不均一帯電を抑制するために, 材料表面に“第3の材料”である導電性薄膜を被覆する“Os コーティング法”を提案してきた[20-24]。コーティング法としては, 従来, 蒸着またはスパッタにより Au, Pt, C を成膜することが試みられてきた[25-27]が, コーティング被膜が粗粒のため, ナノメートルでの成膜では膜厚が不均一となり, 帯電を抑制できないばかりか, むしろ, 不均一帯電を引き起こす要因になりかねない。また, 帯電を抑制するためには十分なコーティング膜厚が必要となり, XPS, AESには適用できない問題がある。それに対して, Os コーティング法は, 気相反応を用いるプラズマCVDによって施され, 表面凹凸の大きい試料でも付きまわりよく, 非晶質金属 Os を均一にコーティングできることから, ナノメートル領域での電氣的接触を達成することができる。

本研究では, Os コーティングによる金属-絶縁物複合材料の不均一帯電抑制効果について, 材料表面に不可避に存在する表面汚染と比較して考察したい。加えて, Os コーティングによる酸化物材料への影響, Os 被膜の薄膜化についても議論する。更に, オージェ電子分光法(AES)は励起源に電子線を用いることから, 絶縁材料では帯電が著しく, 測定に困難を要するため, 導電性材料が主な測定対象となっている。ナノメートル領域の電氣的接触を達成できる Os コーティング法を AES に適用し, その帯電抑制効果についても議論することとする。

## 2. 実験方法

### 2.1 Os コーティング法

Os コーティングは, 市販のプラズマCVDを用いた Os コーティング装置(Nippon Laser Electronics 社

製NL-OPC40)にて実施した。真空チャンバー内を0.8 Paまで排気し、OsO<sub>4</sub>粉末から室温で昇華するOsO<sub>4</sub>ガスをチャンバーに5 Paの圧力まで充填させた後に、平行平板電極間に1.2 kVのDC電圧を印加して、プラズマ放電を行った。試料は負極電極上に絶縁し設置して、負極シース内で生じるプラズマ誘起反応(OsO<sub>4</sub>(g)→Os(s)+2O<sub>2</sub>(g))によって生成する金属Osを試料表面上に堆積させた。5nmのOs被膜のTEM観察より、Os被膜は非晶質構造を有し、均一な厚さで堆積していることを確認している[24]。本研究では光電子、オージェ電子の脱出深さを考慮し、プラズマ放電の時間を制御することで目標膜厚1 nmのOs被膜をコーティングした[21,24]。

## 2.2 評価試料

Osコーティングによる金属-絶縁物複合材料の不均一帯電抑制効果については、ZrO<sub>2</sub>酸素センサの電極に用いられるZrO<sub>2</sub>-Pt複合材料を選択した。金属材料のPtと絶縁材料のPSZ(Partially Yttrium Stabilized Zirconium : 部分安定化ジルコニア)粒子が不均質に分散し、PSZ粒子も大小様々で、かつ気孔が多数存在した表面凹凸の大きい微構造を呈している。また、Osコーティングによる酸化物材料への影響及びOs被膜の薄膜化については、高絶縁性を有する水晶基板(Z-cut面)を用いた。

Osコーティング法のAESへの適用に関しては、分光器から絶縁状態にあるAuメッキ表面、水晶(Quartz)基板及びアルミナ焼結体を選択した。Auメッキ最表面上には下地であるNiが拡散して、Ni酸化物、Ni水酸化物を形成している状況であり、表面組成の不均質性を持ち、かつ、自形を有するメッキ粒子のために表面粗さの大きい微構造を呈している。また、水晶基板は鏡面研磨された表面粗さの極めて小さい平らな試料表面(Ra<1nm)で、高絶縁材料である。更に、アルミナ焼結体は、低融点ガラスを焼結助剤として、コランダム結晶(corundum)が焼結した多結晶体で、不均一な材料組成、表面凹凸及び高絶縁性を有している。

## 2.3 評価装置

X線光電子分光測定には、Physical Electronics社製ESCA-5700ciを用い、X線源は非単色化MgK $\alpha$ 線(1253.6 eV : 14 kV, 400 W)を用いた。試料はMoマスク(6 mm  $\phi$  孔径)で試料ホルダーに固定し、XPS装置内に導入した。分光器と接地した場合(Grounding mode)、絶縁した場合(Floating mode)で各々構成元素

の結合エネルギー値及びピーク半値幅を比較した。また、オージェ電子分光測定には、Physical Electronics社製SAM-680を用い、入射電子の加速電圧は10 kV、照射電流は10nA(ファラディカップにて計測)で実施した。共に、装置真空度は3 $\times$ 10<sup>-8</sup> Pa以下であった。なお、AES測定における低速イオン照射には、装置付属のイオン銃(04-303A)を用い、イオン化室のガス圧が25 mPaで得られるArイオンを低加速電圧(10 V)で、試料法線との為す角度75°で試料表面に照射した。この際の装置真空度は8 $\times$ 10<sup>-7</sup> Paであった。

## 3. 評価結果及び考察

### 3.1 XPSにおける酸化物絶縁材料の帯電現象

#### 3.1.1 金属-絶縁物複合材料の帯電状況(Osコーティング法及び表面汚染の効果)

Fig.1に分光器と接地して測定した(Grounding mode)、Pt/ZrO<sub>2</sub>複合材表面のXPSナローズキャンスペクトルを示す。表面汚染(adventitious carbon)が付着したas-received表面、真空中で500°Cまで加熱して表面汚染を除去した表面(以下、加熱クリーニング表面)、そして、Osコーティングを施した表面のPt 4f, Zr 3d, Y 3d, C 1sスペクトルを各々示してある。3試料表面共に、分光器と接地しているPt 4fスペクトルは良好に得られているが、as-received表面および加熱クリーニング表面では、Zr 3d, Y 3d, C 1sのピーク半値幅は広く、不均一帯電していることが分かる。また、加熱クリーニング表面の方が、絶縁材料であるZrO<sub>2</sub>構成元素のZr 3d, Y 3dがより高結合エネルギー側へシフトしており、as-received表面よりも帯電量が大きいことが確認できる。一方、Osコーティングした表面では、絶縁材料であるZrO<sub>2</sub>構成元素のZr 3d, Y 3d、表面汚染のC 1sは、共にピーク形状が回復し、特にZr3d<sub>5/2</sub>, Zr3d<sub>3/2</sub>は明瞭に分離できている。Os被膜の存在により、金属(Pt)-絶縁物(ZrO<sub>2</sub>)とOs被膜間の電氣的接触が充分得られ、絶縁物及び表面汚染の不均一帯電を抑制できていたものと考えられる。

Table 1に各元素の結合エネルギー値、ピーク半値幅、ピーク間の結合エネルギー差をまとめた。分光器と絶縁し測定した(Floating mode)場合では、as-received表面、加熱クリーニング表面共に、Zr 3dピークのZr 3d<sub>5/2</sub>, Zr3d<sub>3/2</sub>が明瞭に分離できていたが、as-received表面、加熱クリーニング表面とでは、Pt4fとZr 3dのピーク間エネルギー値が異なり、加熱クリーニング表面の方が絶縁物(ZrO<sub>2</sub>)の帯電量が大き

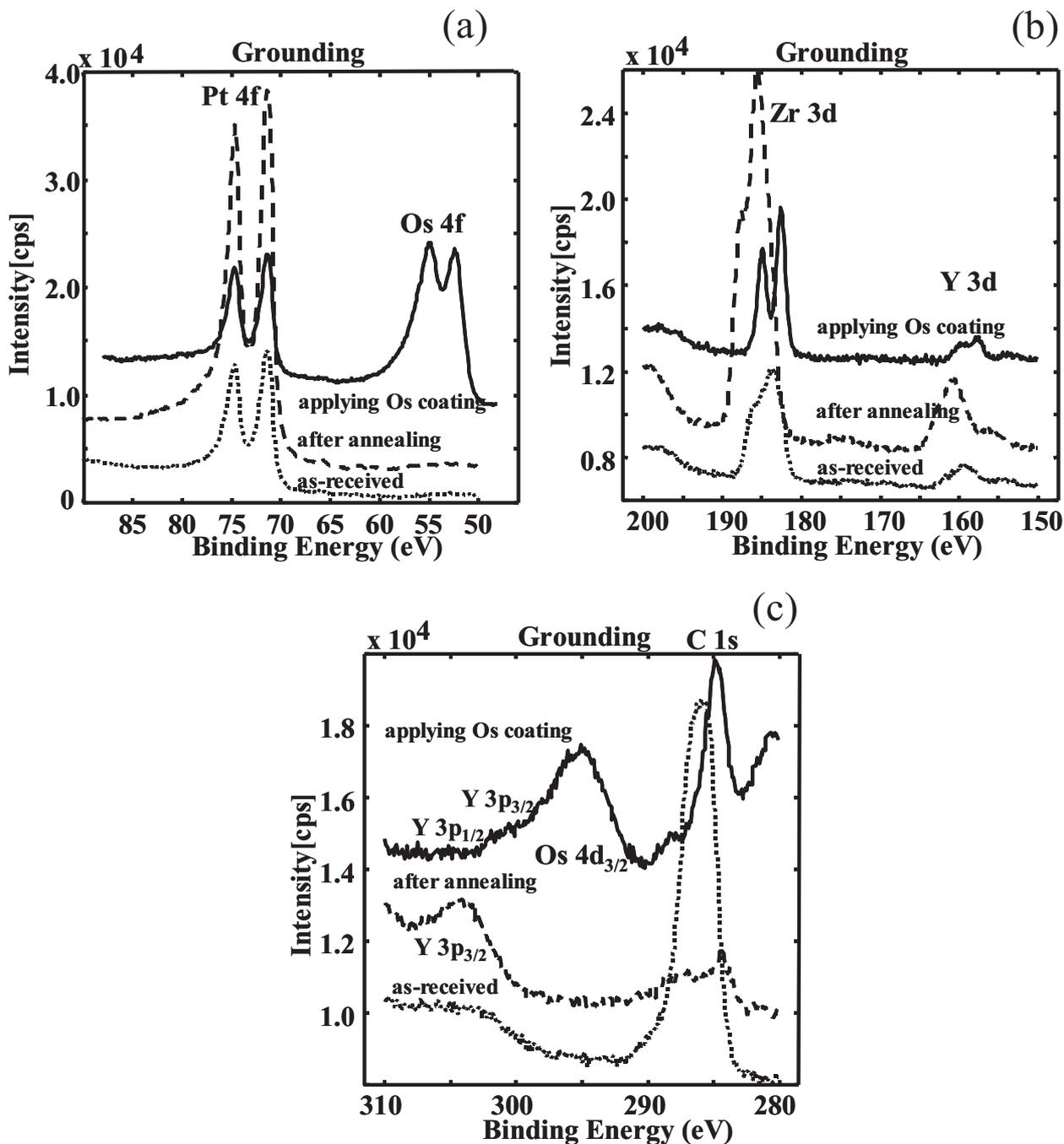


Fig.1 XPS spectra of Pt 4f, Zr 3d, Y 3d and C1s in the grounding mode.

かった。Grounding mode で測定した場合でも同様な傾向が見られており、as-received 表面の方が、Pt 4f と Zr 3d ピーク間エネルギー値が標準データに近いことから、最表面に付着していた表面汚染は絶縁物の帯電抑制に寄与していると示唆される。しかし、Grounding mode では、不均一带電を引き起こしていることから、Os コーティングとは異なり、電氣的接触が充分ではないため、金属-絶縁物表面

の帯電抑制には至っていないと考察される。なお、Floating mode では、材料の仕事関数の影響も加味されるが、中和銃を用いて最適な中和条件を見出すことで、帯電だけでなく仕事関数の影響をできるだけ少なくすることもできる[20-23]。一方、Os コーティング表面では、金属である Pt、絶縁物である ZrO<sub>2</sub>(Zr3d<sub>5/2</sub>)の結合エネルギー値が標準データと極めてよく一致していることが確認できる。金属(Pt)

Table 1. Data obtained before and after applying coating without neutralizer.

		Binding Energy[eV] FWHM in parentheses			Difference in binding energy [eV]
		Pt 4f <sub>7/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	C 1s	Zr3d <sub>5/2</sub> -Pt4f <sub>7/2</sub>
Grounding	As-received	71.2 (1.62)	183.4* (4.37*)	285.6 (1.80)	112.2
	After annealing in vacuum	71.2 (1.51)	185.3* (4.42*)	-	114.1
	Applying Os Coating	71.2 (1.53)	182.3 (1.39)	284.6 (1.65)	111.1
Floating	As-received	71.3 (1.46)	182.8 (1.48)	284.6 (1.67)	111.6
	After annealing in vacuum	76.3 (1.60)	188.8 (1.66)	-	112.5
Standard value [29]		71.2	182.2		111.0

\* The Zr3d peak is indicated because the Zr3d<sub>5/2</sub> and Zr3d<sub>3/2</sub> peaks were not separated.

-Standard value of binding energy. Pt 4f<sub>7/2</sub>: 71.2 eV(Pt); Zr 3d<sub>5/2</sub>: 182.2 eV(ZrO<sub>2</sub>); Au 4f<sub>7/2</sub>: 84.0 V(Au) [29]

-Reference value of measured spectrometer (ESCA5700ci): Cu 2p<sub>3/2</sub>:932.70 eV, Cu 3p:75.15 eV

(Standard : Cu 2p<sub>3/2</sub>:932.66 eV,Cu 3p:75.13 eV) [30]

と Os, 絶縁物(ZrO<sub>2</sub>)と Os との接触電位の影響を含んでいるが, Os コーティング法を適用することによって, 帯電及び不均一帯電が抑制され, 金属—絶縁物が同一の結合エネルギー基準で測定できているものと考えられる.

### 3.1.2 Os コーティングの酸化物材料表面への影響及び Os 被膜の薄膜化

水晶基板(Quartz: SiO<sub>2</sub>)にプラズマCVDにてOsコーティングを施した表面と, 超高真空中(10<sup>-6</sup>Pa)でCr蒸着した表面の Si 2p ナローズキャンスペクトルを Fig.2 に示す. なお, Os コーティング前と Cr 蒸着した表面では, 帯電が著しいため, Os コーティング後の結合エネルギー値を参照して, 帯電シフト補正した. また, ピーク半値幅を比較するために, スペクトル強度を規格化している. Fig.2 より, Os コーティング前後で Si 2p の半値幅に変化はないが, 金属Crをコーティングした状態では, Si 2p ピークの半値幅が増加し, ピーク形状もピーク右側に裾を持っていることが分かる. C 1s ピークの右側に裾は確認できないことから, この Si 2p ピーク右側の裾は, Cr 蒸着による不均一帯電ではなく, 金属 Cr と Si 酸化物との酸化還元反応によって, Si-Cr-O 複合酸

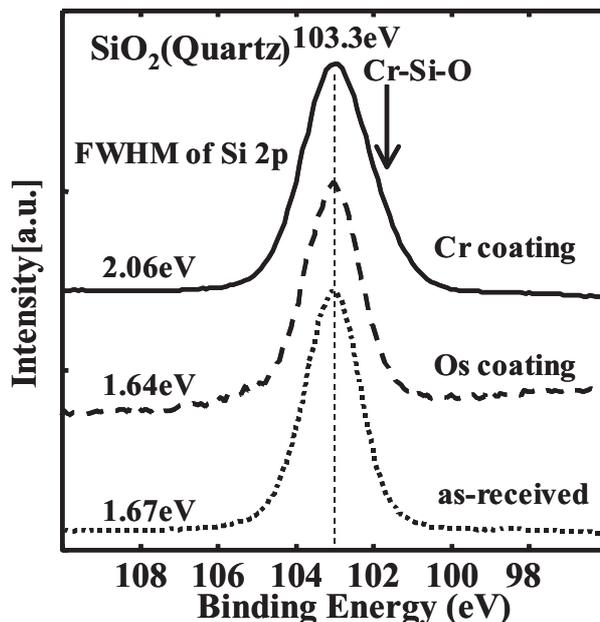


Fig.2 XPS spectra of Si 2p before and after Os and Cr coating

化物が形成されたことを示唆しており, 酸化物生成エネルギーの高い金属Crは, SiO<sub>2</sub>表面の還元剤として作用していることが分かる. 金属Osも同様な還元作用があるが, Os コーティングの際のチャン

パー到達真空度は0.8Paのため、超高真空よりも残留ガスが多く、プラズマCVDにて成膜( $\text{OsO}_4 \rightarrow \text{Os} + 2\text{O}_2 \uparrow$ )されたOs被膜には、金属Osだけでなく、Os酸化物も混在した状態であると推察される。更に、ex-situ コーティングにより、Os被膜最表面には常に酸化物が生成することの影響が加味されて(Fig.1(a))、金属Osの還元作用が弱くなっていたために水晶基板のSi 2pの半値幅に変化がなかったものと推察される。なお、サファイア基板(Sapphire: $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に、目標膜厚1nmのOs被膜をコーティングしても $\text{Al}_2\text{O}_3$ は還元されないことも確認している[31]。

Fig.3に、Os被膜厚さを変えたときの水晶基板表面の帯電状況について、Si 2pのピーク位置と相対的な被覆量((Os+C)/Si)との関係を示す。なお、Os被覆量としてはOs/Si量で表わすのが妥当であるが、本研究で用いたOsコーティング装置では、チャンバー内の残留ガスに由来するCが常にOs被膜表面から検出されるため(Fig.1(c), Fig4(b))、3.1.1節で議論したCによる帯電抑制効果を考慮し、 $\text{SiO}_2$ 基板に対する相対的な被覆量としては(Os+C)/Siを用いた。Fig.3より、Os被膜厚さと帯電シフト量には相関があり、Os被膜の目標膜厚が1nmよりも薄くなると水晶基板のSi 2p、O 1s、C 1s、Os 4d<sub>3/2</sub>ピークは徐々に高結合エネルギー側へシフト(帯電)していた(Fig.4)。このことは、帯電抑制効果を発現するOs被

膜厚さには下限があることを示唆している。水晶基板は金属-絶縁物複合材料(Pt/ $\text{ZrO}_2$ )よりも高絶縁性のため、より多くの電子供給が接地から必要であること、また、Os被膜は常に酸化物を含んでいることを考慮すると、薄膜化によって表面酸化物の割合が多くなり、Os被膜の導電性が低下した。更に、薄膜化によるOs被膜の体積自体が減少し、帯電抑制のために必要な接地からの電子供給量が減少したことが影響したと推察される。従って、Osコーティング法において、帯電抑制効果を発現するためには、材料の電気特性とそれに伴う帯電量によって決まる最低被膜厚さがあるものと考えられる。

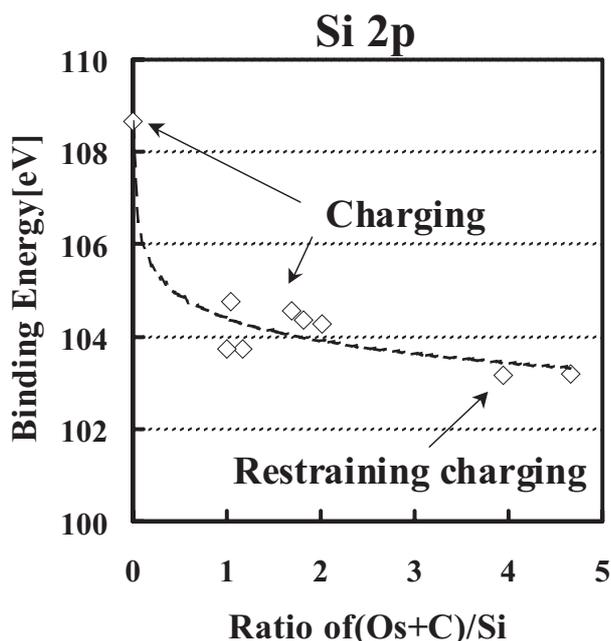


Fig.3. Change in binding energy of Si2p vs Os coating thickness ratio ((Os+C)/Si).

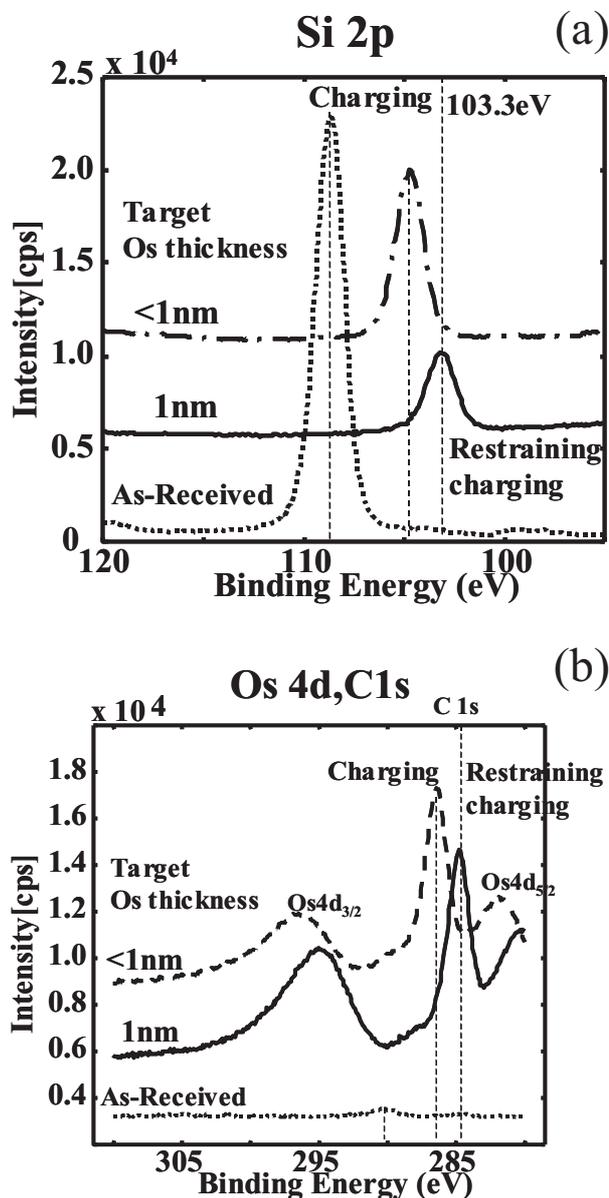


Fig.4 XPS spectra of Si 2p and C1s without and with Os coating.

### 3.1.3 XPS における酸化物絶縁材料の帯電抑制法のまとめ

酸化物絶縁材料、金属とセラミックス(絶縁材料)が混在した不均質な複合材料を XPS 測定する際に生じる帯電現象について検討した結果、以下の事が明らかとなった。

(1) 金属-絶縁物複合材料を分光器と接地して測定する(Grounding Mode)際、絶縁材料部で不均一带電が生じること。また、最表面を覆っている表面汚染(adventitious carbon)は、表面の帯電量を低減する効果が見られるが、不均一带電を抑制するには至っていないこと。それに対して、目標膜厚 1nm の Os コーティングを施すことで、金属-絶縁物の不均一带電を抑制することができ、絶縁物と金属が同一の結合エネルギー基準で化学結合状態を評価できることが分かった。

(2) Os コーティングによる酸化物表面(Quartz :  $\text{SiO}_2$ )の変質有無をピーク半値幅に注目して確認した結果、Os コーティングによる酸化物表面の還元は確認できないことが分かった。また、Os 被膜の薄膜化を検討した結果、帯電抑制効果を発現する Os 被膜厚さには下限があることが明らかとなった。

## 3.2 酸化物材料の AES 評価

AES 測定時の帯電抑制方法としては、試料を傾斜して表面から放出される二次電子放出量を制御する方法(試料傾斜法)、低速イオンビームを照射することで表面の帯電を中和する方策(低速イオン照射法)が提案されている[28]。本研究では、低速イオン照射法及び Os コーティング法の帯電抑制効果について比較した。特に、低速イオン照射法はイオン入射角度によりその効果は変化するが、測定試料はチャンバー内に水平を保った状態(イオン入射角度と試料法線との為す角度は  $75^\circ$ )で帯電抑制できるかどうかの主眼をおいた。すなわち、低速イオン照射法と試料傾斜法との複合効果、また、それらの最適条件を見出す手間や労力よりも、簡便に帯電抑制できるかに注目した。

### 3.2.1 孤立した Au メッキ表面の AES 評価

Fig.5 に分光器と導通していない状況下(Floating mode)での Au/Ni メッキ表面の SEM 像を示す。帯電によるドリフトが生じ、鮮明な表面形態は確認できない状態であった。低速イオン照射法による Au メッキ表面の SEM 像を Fig.6(a)に、電子線を走査しながら取得した AES スペクトルを Fig.7 に示す。低

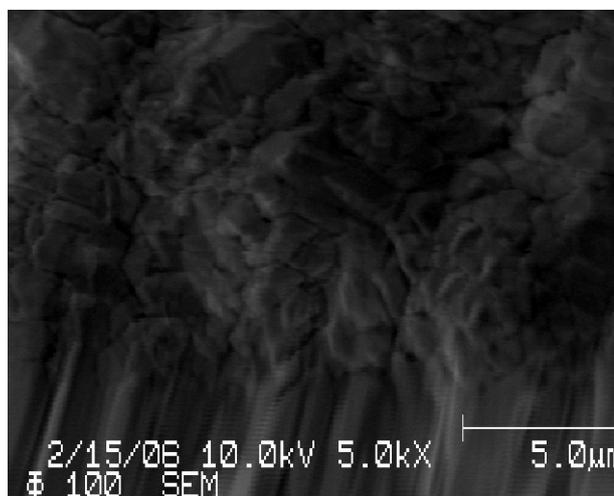


Fig.5 SEM image of Au/Ni metalized surface, isolated from grounding.

速イオン照射により、SEM 像のドリフトは抑制されて、AES スペクトルより Au メッキ表面上に存在する Ni 酸化物、Ni 水酸化物由来の Ni、O 及びメッキ表面の生成物由来の S、Cl も確認できる。低速イオン照射により、表面の帯電が抑制できていると思われる。Au メッキ表面から検出された Ni、Au、O の AES 像を Fig.6(b), (c), (d) に示す。Au はまずまずの AES 像が得られているが、Ni 及び O の AES 像は電子線の走査方向に沿って流れており(像シフト)、低速イオン照射による帯電抑制効果が薄れていることが確認できる。AES 像はオージェ電子を計測するために、SEM 像よりも電子線の走査速度が遅く、それが影響したものと推定される。また、Ni 酸化物、Ni 水酸化物検出部(A)、Au メッキ表面(B)及び像シフト部(C)の 3 箇所について AES 点分析した結果(Fig.8)、Ni 検出部(A)では、ほぼ帯電の影響もなく AES スペクトルが得られたが、Au メッキ表面部(B)では、AES スペクトル全体が高エネルギー側へシフトしていた。また、像シフト部(C)では、更にスペクトル全体が高運動エネルギー側へシフトし、Ni LMM のオージェスペクトルも(A)部とは異なり、運動エネルギーの異なる Ni LMM ピークが少なくとも 2 つ以上重なっている、ピーク形状の崩れを呈していた。表面存在元素の事前情報がある場合、帯電した AES スペクトルでもある程度ピークの同定は可能であるが、ピーク形状の崩れを伴う場合には元素同定すら困難になる。SEM 像のドリフトは抑制できていること、電子線を走査しながら AES ス

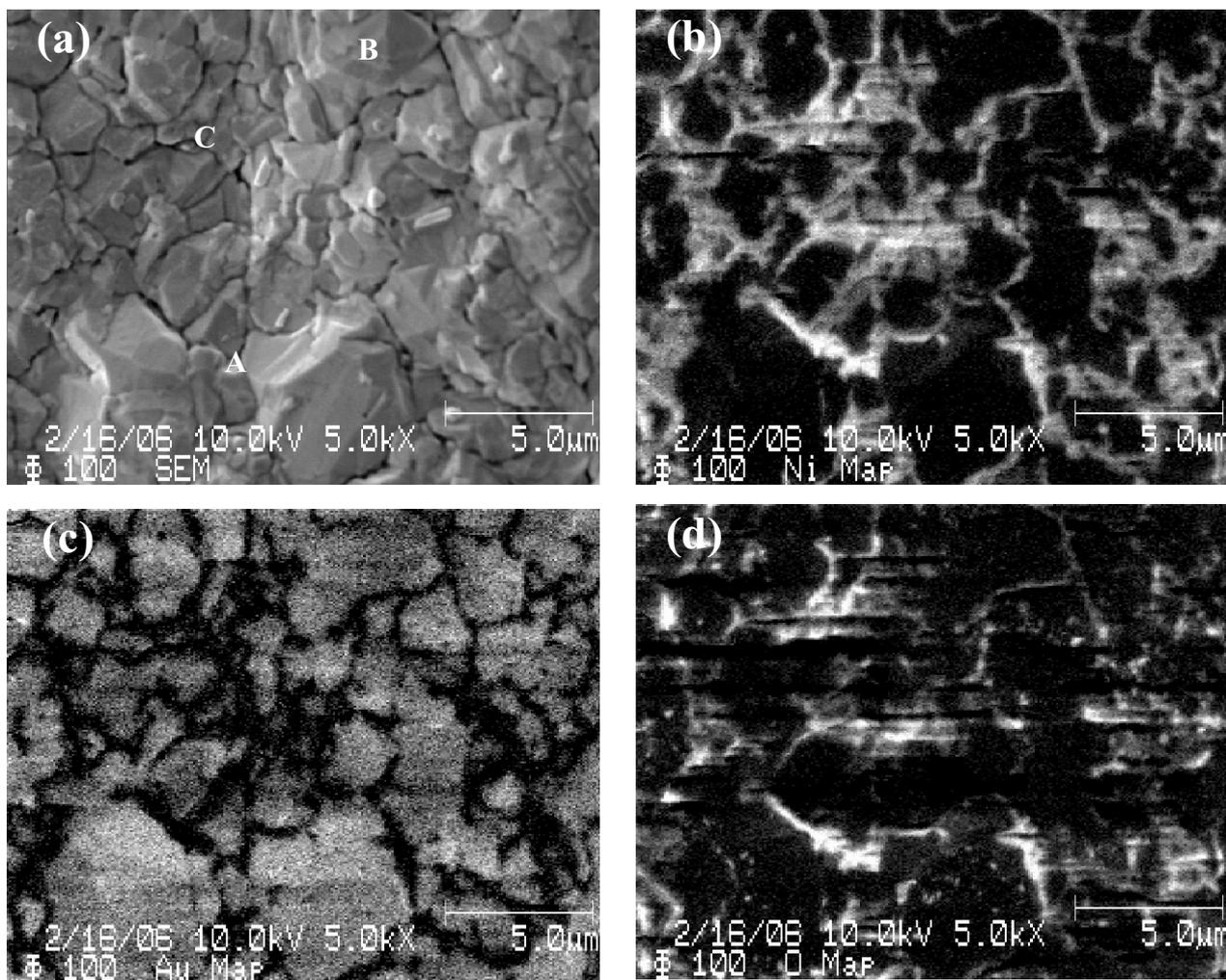


Fig.6 SEM and Auger images of Au/Ni metalized surface using low energy (10eV) Ar ions.  
 (a) SEM image (10keV, 10nA), (b) Ni LMM image (c) Au MNN image, (d) O KLL image

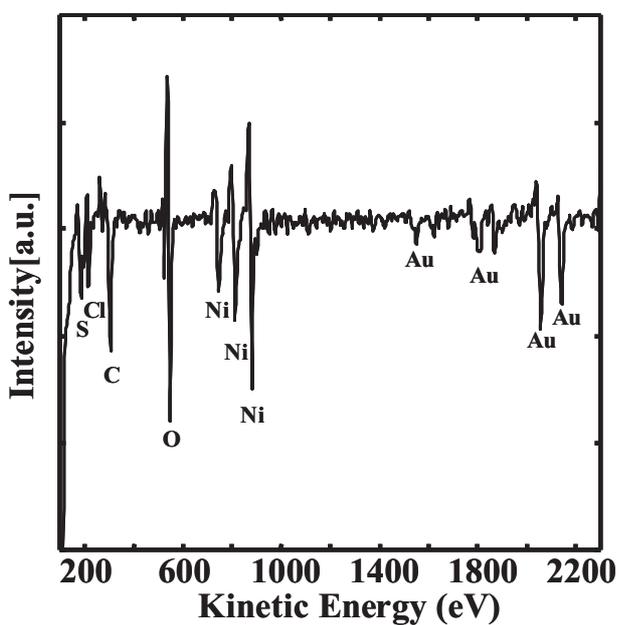


Fig.7 Auger spectrum (scanning area at x5000 magnification).

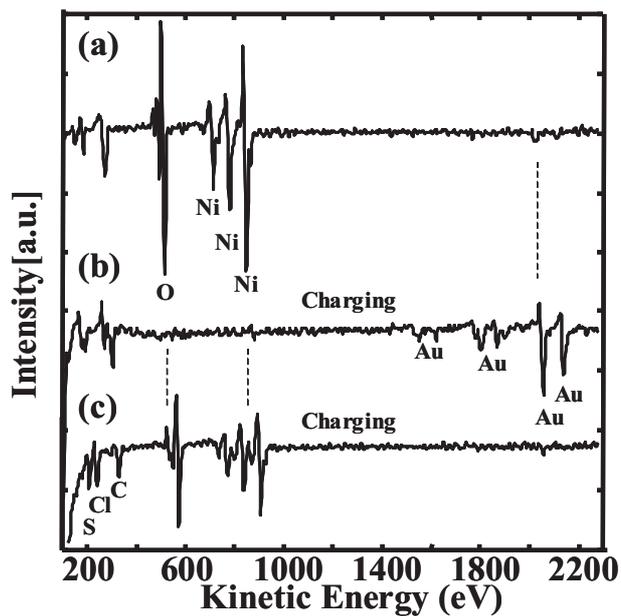


Fig.8 Auger spectra of point A, B and C in Fig.6(a) SEM image.

ペクトルを取得できていることから、試料表面の局所的な帯電量を低減した測定条件下では、電子線走査には影響しない“安定帯電(Stable Charging)”であるが、電子線を局所的に照射する AES 点分析や走査速度の遅い AES 像測定の場合には、低速イオン照射による帯電抑制効果が、分析箇所によって異なるために、“不安定帯電(Unstable Charging)”や不均一な帯電(Differential Charging)を発現してしまったものと考えられる。故に、AES 像を取得する際、測定場所によってピークエネルギー値が変わるために、正確な AES 像を取得できず、AES 像が走査線に沿って流れる結果に至ってしまったものと考察される。なお、低速イオンのエネルギー及び照射電流量(イオン化室のガス圧)を調整して、最適な帯電抑制条件を見出そうと試みたが、不均一帯電を抑制するには至らなかった。試料傾斜を加味した最適条件の模索が必要であるが、Au メッキ表面の様に表面粗さ凹凸を持つ場合では、二次電子放出量の差異(エッジ効果も含め)が大きく影響するため、不均一帯電を抑制するには限界があると推定される。

3.1 節で報告した、材料表面に“第3の材料”である導電性薄膜を被覆する Os コーティング法は、材料組成や表面凹凸による電子放出の微視的な影響によって生じる不均一な帯電を抑制できることから、上記の分光器と絶縁した Au メッキ表面の AES 測定に適用してみた。Fig.9(a)に Os コーティング後の Au メッキ表面の SEM 像を、Fig.9(b)~(i)に検出元素 Ni, Au, O, Os, C, S, Cl, Na の AES 像を示す。また、測定視野内 A, B, C 箇所の AES 点分析スペクトルを Fig.10 に示す。Os コーティングにより、SEM 像のドリフトは抑制されて、Au メッキ表面の微構造が明確に得られている。また、AES スペクトルより、コーティング物質の Os は検出されるが、メッキ表面の構成元素である Au, Ni, O, S, Cl, C のオージェピークは明瞭に確認でき、かつ、帯電によるオージェ電子の運動エネルギー値のシフトはなかった。その様な状況下で取得した AES 像からは、Au メッキ表面上に存在する Ni 酸化物、Ni 水酸化物及び表面生成物由来の S, Cl 像も良好に得られており、測定視野内で帯電が抑制できているものと考えられる。これらの AES 像より、Au 表面部には S が濃化し、O も検出されることから硫酸化合物が生成していること、一方、Ni 酸化物、水酸化物表面から Cl が検出され、部分的に極めて Cl 濃度の高い箇所も存在し、Ni 塩化物の生成が示唆される

こと、更に、Au メッキ粒界部には C が濃化していることから、粒界部の微小ギャップに表面汚染が残存していること、また、メッキ工程由来の汚染成分である Na 分布も明瞭に判断できる、等の解析が可能であった。なお、Os の AES 像より、Au 検出領域の Os オージェピーク強度が、Ni, O 検出領域よりも高くなっていることが確認できる。これは、Au 表面の後方散乱電子が Ni 酸化物表面に比べて多いことに起因し、Os の AES 像は、後方散乱電子によって励起されたオージェ電子の強度差を表わしているものと考えられる。Os コーティング法は、プラズマ CVD を用いて導電性ナノ薄膜を被膜する手法であり、凹凸を有する表面でも電気的な接触を確実に得る事ができ、AES 測定の際に生じる帯電も抑制できることが明らかとなった。

### 3.2.2 酸化物絶縁材料表面の AES 評価

分光器と絶縁した Au メッキ表面よりも絶縁性の高い、水晶基板及びアルミナ焼結体表面を用いて、AES 測定の可能性を検討した。Fig.11 に低速イオン照射法及び Os コーティング法で取得した水晶基板表面の SEM 像を、AES スペクトルを Fig.12 に各々示す。低速イオン照射法では、帯電によるコントラスト(明暗)が確認でき、かつ AES スペクトルも崩れた形状を呈して、表面組成は判断できなかった。一方、Os コーティング法では水晶基板表面の帯電が抑制されて、AES スペクトルも水晶基板の構成成分である Si, O, 表面汚染の C, N, そしてコーティング成分の Os のオージェピークが明瞭に確認できた。

Fig.13 にアルミナ焼結体の as-fired 表面(a)、低速イオン照射表面(b)、Os コーティング表面(c)の SEM 像を各々示す。as-fired 表面の SEM 像コントラストから、コランダム粒子表面よりも粒界ガラス相で帯電している事が確認できる。また、低速イオンを照射しても走査線に沿った帯電を抑制することが出来なかったが、Os コーティング表面では良好な SEM 像が得られた。低速イオン照射表面、Os コーティング表面で、電子線を走査しながら取得した AES スペクトルを Fig.14 に各々示す。Os コーティング表面からは、焼結体構成元素である Al, O, 焼結助剤由来の Si が確認できるが、低速イオン照射法では、高運動エネルギー側にスペクトル全体がシフトし、かつ、積算毎にピーク出現位置が変わるため、崩れたピーク形状を呈して、正確な AES スペクトルを取得できなかった。低速イオン照射法では、

高絶縁性を有する表面の帯電抑制は難しく、AES 像測定まで至らなかった。

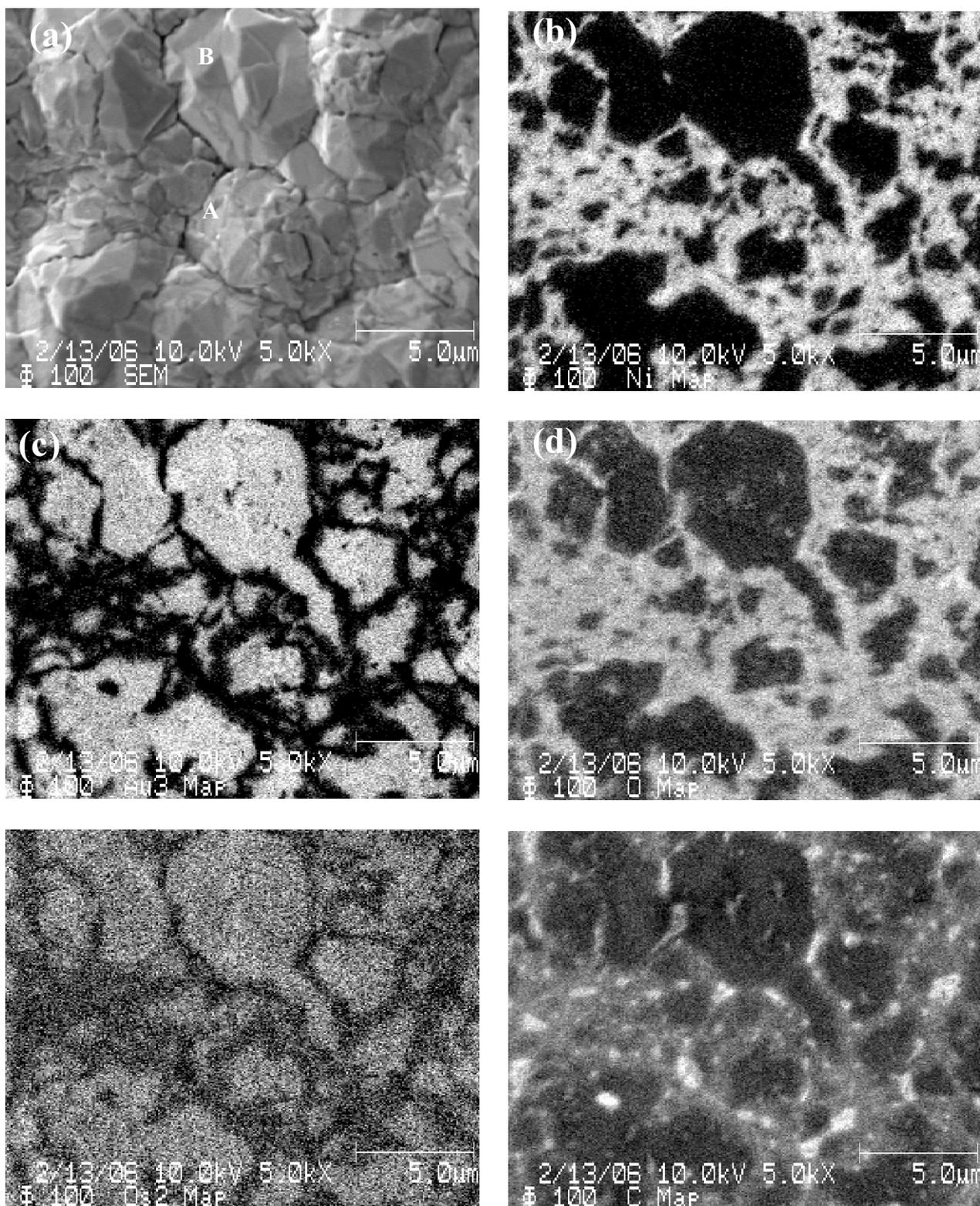


Fig.9-1 SEM and Auger images of Au/Ni metalized surface using Os coating.  
(a) SEM image (10keV, 10nA), (b) Ni LMM image, (c) Au MNN image, (d) O KLL image,  
(e) Os MNN image, (f) C KLL and K LMM image

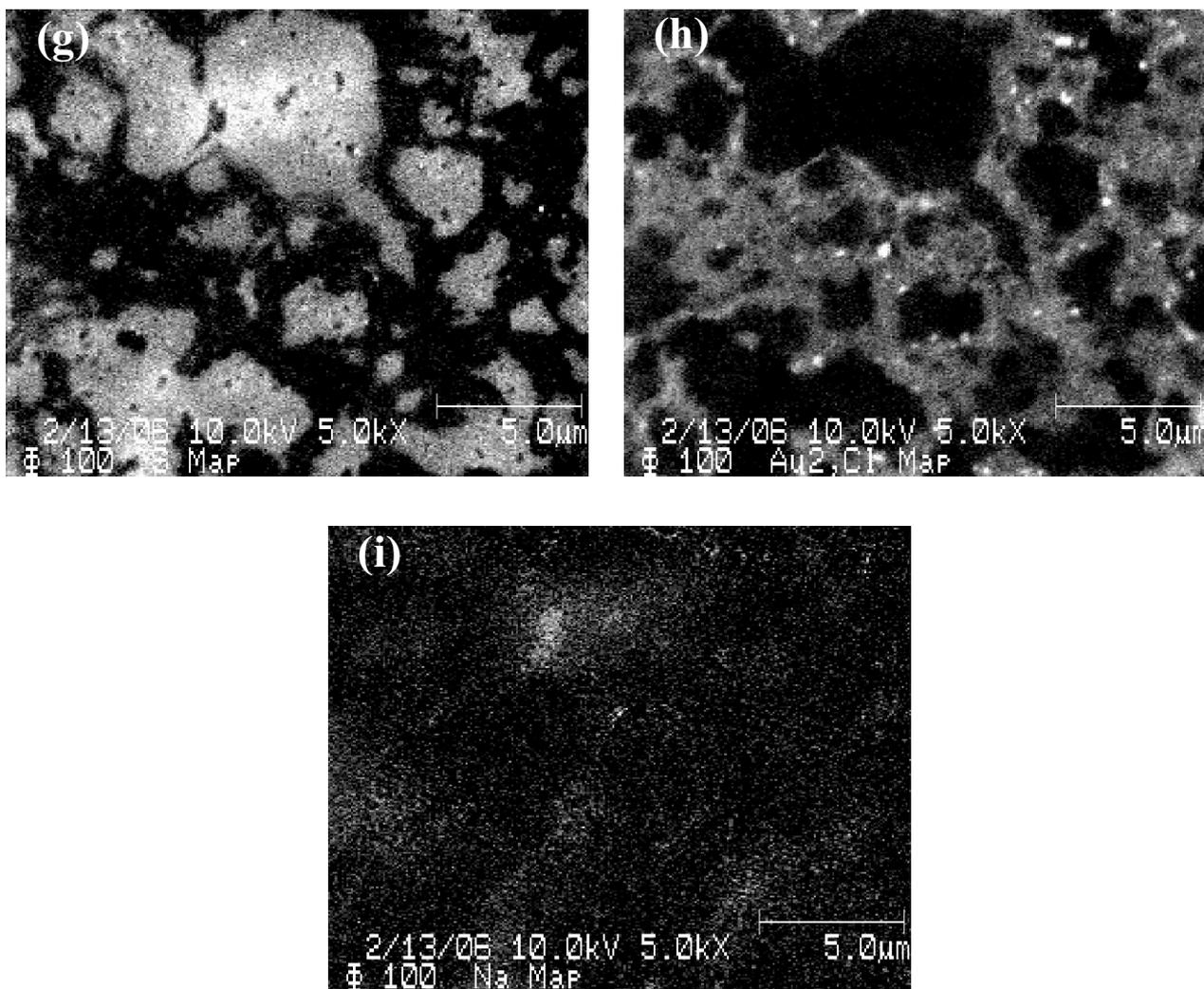


Fig.9-2 SEM and Auger images of Au/Ni metalized surface using Os coating.  
(g) S LMM image, (h) Cl LMM image, (i) Na KLL image

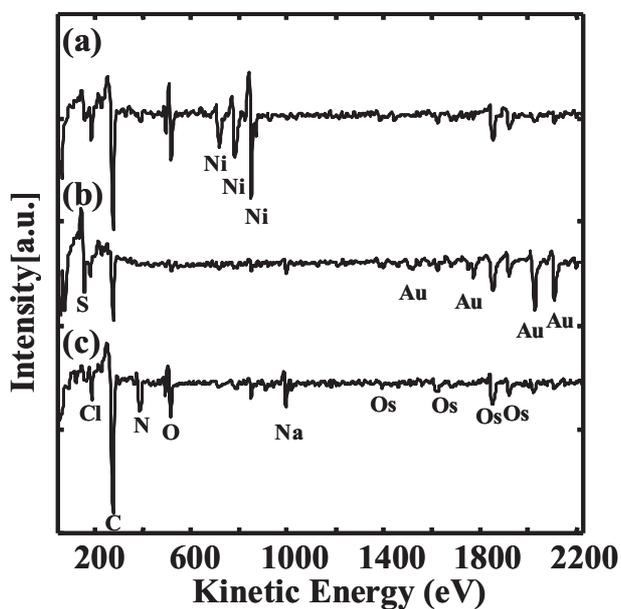


Fig.10 Auger spectra of point A, B and C in Fig.9(a) SEM image.

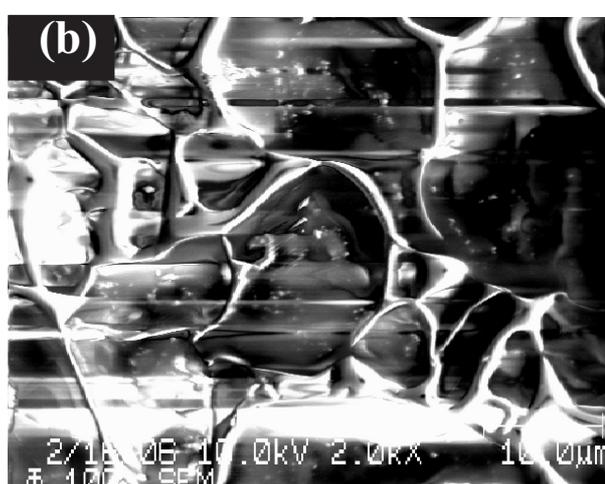
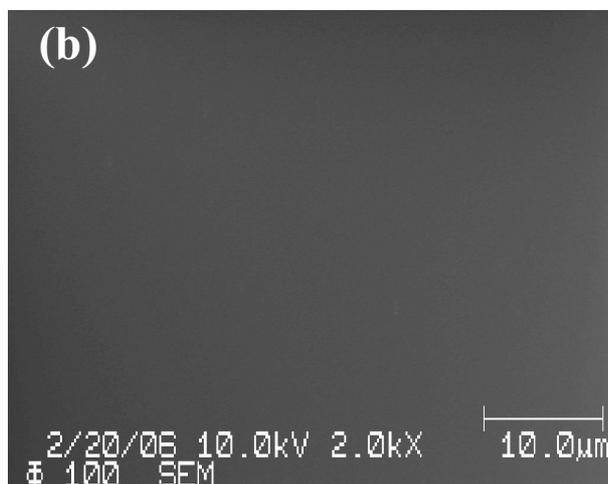
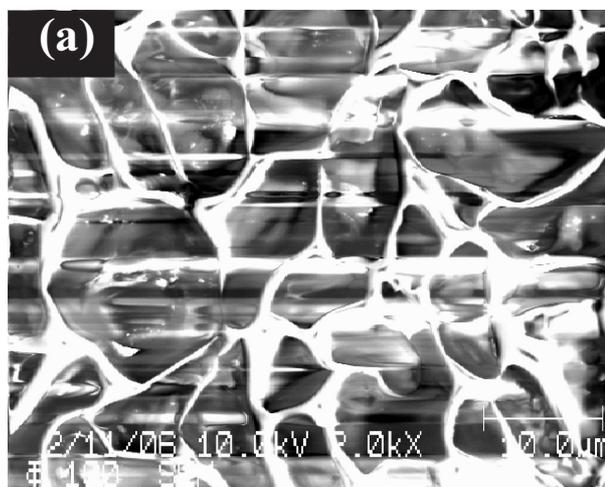
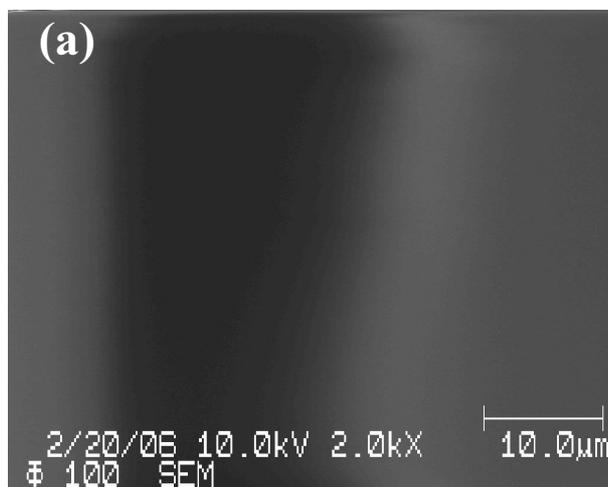


Fig.11 SEM images of quartz ( $\text{SiO}_2$ ) surface. (a) using low energy (10eV) Ar ions, (b) using Os coating

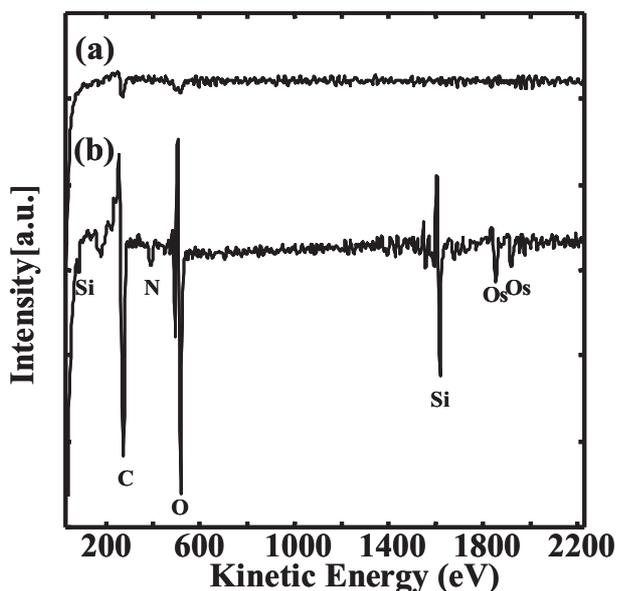


Fig.12 Auger spectra of quartz ( $\text{SiO}_2$ ) surface (scanning area x2000 magnification).

(a) using low energy (10eV) Ar ions, (b) using Os coating

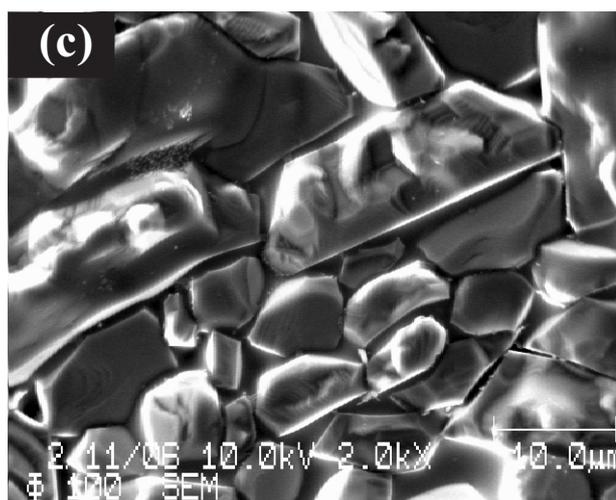


Fig.13 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered materials (as-fired surface). (a) as-received, (b) using low energy (10eV) Ar ions, (c) using Os coating

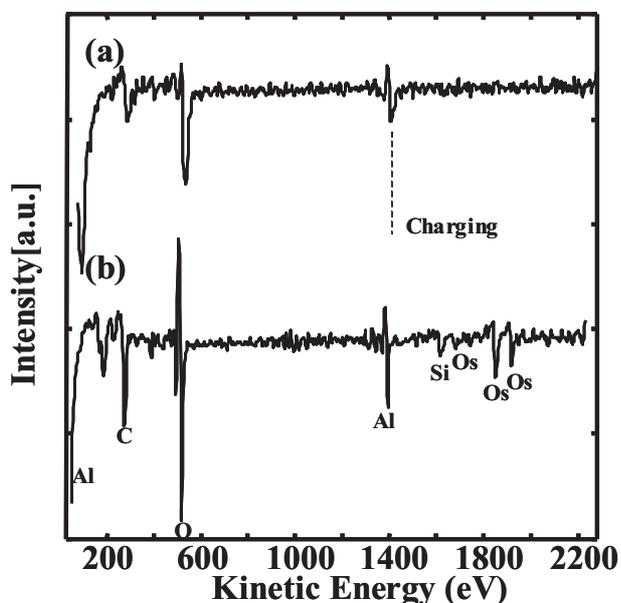


Fig.14 Auger spectra (scanning area x2000 magnification) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered materials (as-fired surface). (a) using low energy (10eV) Ar ions, (b) using Os coating

Fig.15 に Os コーティングを施したアルミナ焼結体表面の AES 像を, Fig.16 に AES 点分析スペクトル (A, B, C) を示す. アルミナ焼結体の構成成分であるコランダム結晶由来の Al, O, 焼結助剤(ガラス相)由来の Si, Ca, Al, 微量成分 Ti(スラグ), そして, コランダム結晶表面上及びコランダム粒子間でネッキングしている箇所には, 製造工程に由来する炭酸化合物の Ca, Na, Ni, K が点在していることも確認できる. Fig.16 より, 帯電によるオージェ電子の運動エネルギー値にシフトはなく, 測定視野内で不均一な帯電が抑制できていたが, 測定視野内の粒界ガラス相の 3 箇所帯電が生じていた (Fig.15 で Charging と示してある). As-fired 表面の SEM 像コントラストより, 帯電は焼結助剤由来の粒界ガラス相で最も高いことから, Os コーティングを施しても粒界相で電荷が蓄積しやすかったものと考えられる. 更に, 粒界相はコランダム相よりも低融点のため, 電子線照射による損傷を被りやすかったことが影響したと推定される. この損傷は, AES 像測定開始当初には見られなかったが, 約 15 分後に損傷が現れ始めていた. 通常の SEM 観察では電子線の走査速度が速く, 15 分程度の電子線照射では損傷なく SEM 像が観察できていたことを考慮すると, 電子線の走査速度が遅い AES 像取得時に, 局所的に電子線が照射されて局所的に温度上昇してしまい, Os 被膜下の粒界ガラス相が変質(軟化)し, ガラス相と Os 被膜が反応して導電性を消失し

てしまったものと推察される. 走査速度を装置仕様範囲内で最も高速にして AES 像測定を試みたが, ガラス相の損傷は避けられなかった. 更に, Os コーティングだけでなく, 低速イオン照射を併用してみたが, 同様に電子線損傷を避けられなかった. 電子線損傷しやすい材料では, 入射電子の加速電圧, 照射電流量, 電子線走査速度, 電子線走査方法等の条件, そして, Os コーティング量を最適化する必要がある, 酸化物絶縁材料の AES 測定の課題は“電子線損傷”と考える.

### 3.2.3 酸化物絶縁材料・金属-絶縁物複合材料の AES 評価のまとめ

酸化物絶縁材料, 金属-絶縁物混在材料の AES 測定において, 低速イオン照射法, Os コーティング法を適用した結果, 以下の事が明らかとなった.

(1) Au メッキ表面上に下地成分である Ni が拡散して Ni 酸化物及び Ni 水酸化物を形成している, 金属-絶縁部が混在した不均一組成表面を分光器と絶縁して測定した場合, 低速イオン照射法では, 電子線を走査しながら AES スペクトルを取得できるが, 局所的な不均一帯電を抑制できず, 正確な AES 像を取得できなかった. 一方, Os コーティングを施すことで, 帯電自体を抑制することができ, コーティング元素の Os がスペクトル中に現れるが, Au メッキ表面の構成成分 (Ni, Au, O) や表面生成物 (S, Cl) の存在分布を, AES 像で明確に判断できる事を確認した.

(2) 高絶縁性の水晶基板及びアルミナ焼結体の AES 測定において, 低速イオン照射法では電子線照射による帯電を抑制できず, 正確な AES スペクトルさえも取得できなかった. 一方, Os コーティング法では, 水晶基板やアルミナ焼結体表面の帯電を抑制でき, 表面構成元素及び表面生成物の存在を AES スペクトル及び AES 像で明確に把握できた. ただ, アルミナ焼結体では, 焼結助剤由来のガラス相が電子線損傷を受けて, 局所的に帯電が生じた. 電子線損傷を抑制する方策, 特に, 電子線照射条件 (加速電圧, 照射電流値, 走査条件等) を検討する必要がある.

Os コーティング法を AES 測定に適用した結果, 従来法である低速イオン照射法と比較して, 顕著な帯電抑制効果があり, 酸化物材料, 特に低融点材料に対しては, 電子線損傷を抑制する方策を検討する必要があるが, AES 測定に充分適用可能と考える.

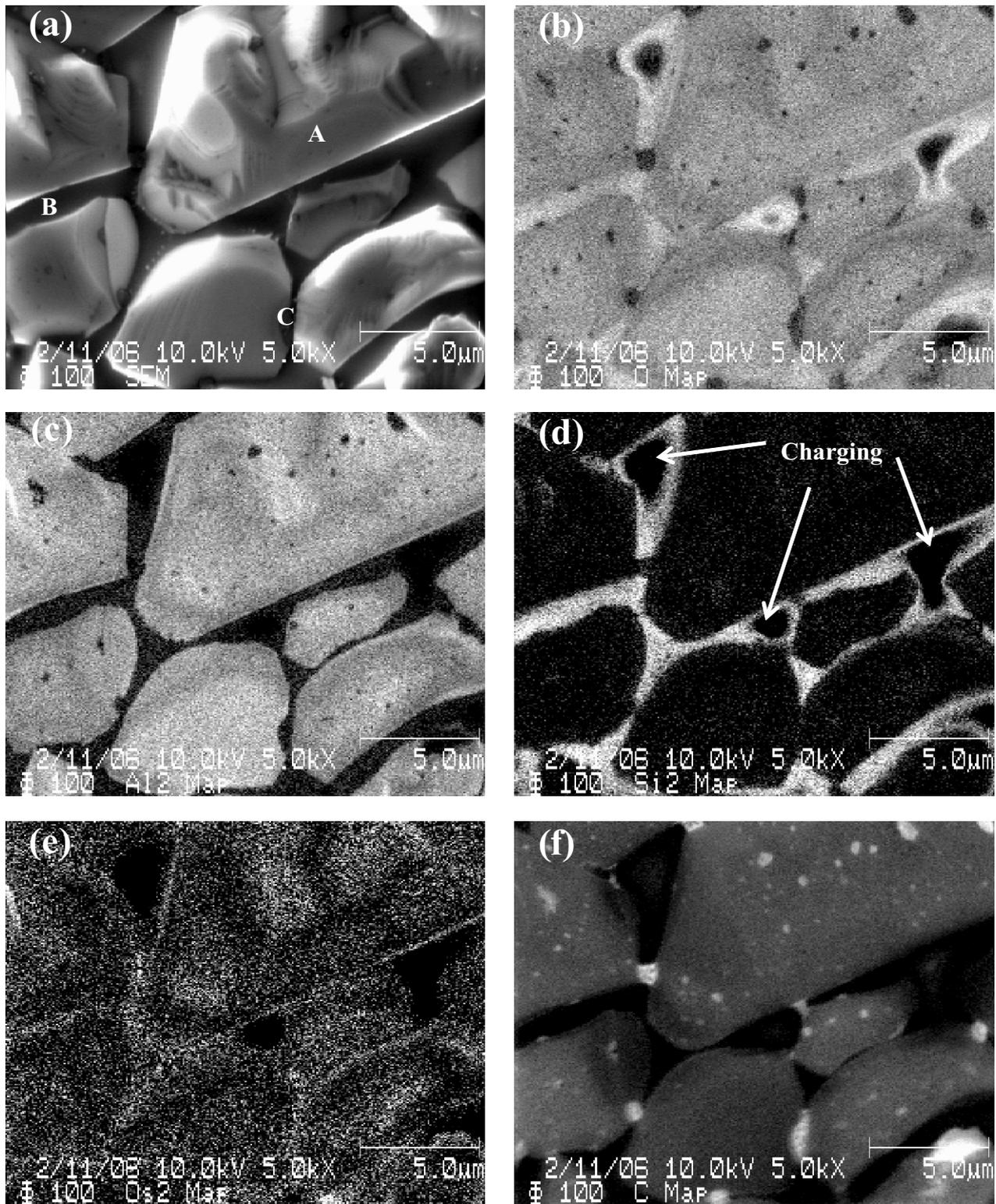


Fig.15-1 SEM and Auger images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered materials (as-fired surface) using Os coating.

- (a) SEM image (10keV, 10nA), (b) O KLL image,
- (c) Al KLL image,
- (d) Si KLL image, (e) Os MNN image, (f) C KLL and K LMM image,

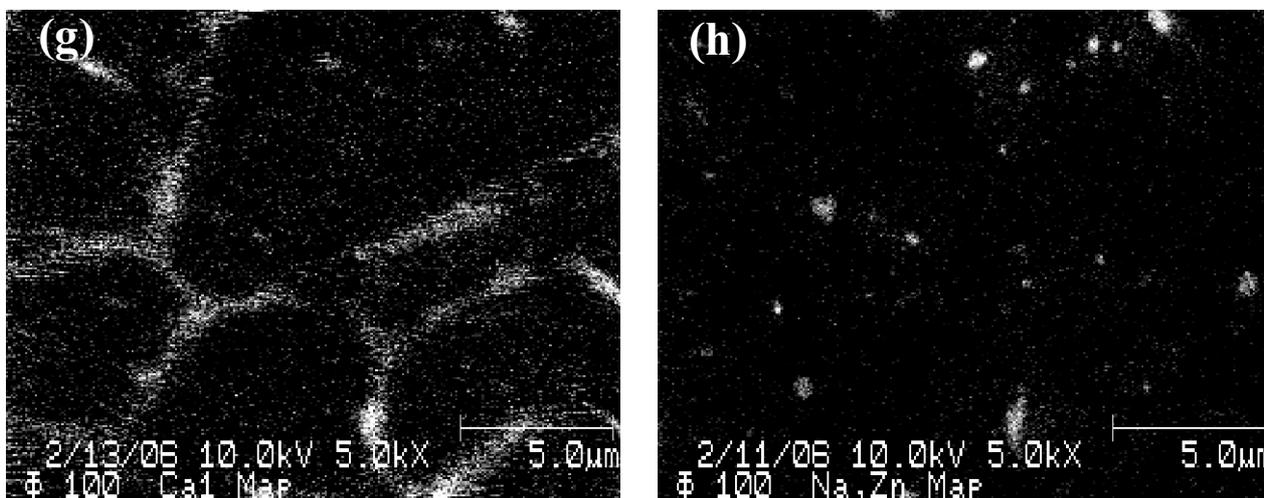


Fig.15-2 SEM and Auger images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered materials (as-fired surface) using Os coating.  
(g) Ca LMM image, (h) Na KLL or Zn LMM image

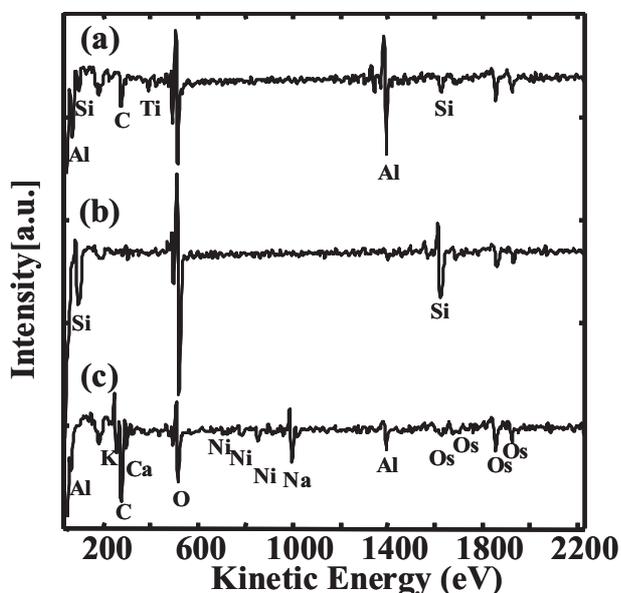


Fig.16 Auger spectra of point A, B and C in Fig.15 SEM image.

### 3.2.4 電子線照射時の帯電状況及び Os コーティング法の可能性

酸化物絶縁材料、金属—絶縁物混在材料の AES 測定において、低速イオン照射法及び Os コーティング法の帯電抑制効果について、Table 2 にまとめた。酸化物絶縁材料の表面に目標膜厚 1nm の Os コーティングを施すことで、高絶縁性を有する水晶基板やアルミナ焼結体表面の AES スペクトル、AES 像が得られたことの意義は大きい。試料傾斜法は、材料表面からの二次電子放出量を制御し、二次電子

放出量を限りなく 1 に近づけることを目的とする。また、低速イオン照射法では、材料表面の帯電をイオンで中和することで、表面電位を安定に保ちながら測定する方法である。両手法共に『分光器から絶縁されている』ため、電子線照射条件(走査速度、スキャンと固定)をはじめ、表面組成や表面凹凸等の二次電子放出や表面帯電に関与する要因が直接、AES 測定(AES スペクトルや AES 像取得)の安定性に影響する。低速イオン照射法での今回の評価結果は『分光器から絶縁されている』ことが根底にあると考えられる。一方、Os コーティング法は、試料傾斜法や低速イオン照射法と異なり、『試料表面と分光器との電氣的接触を得る究極的な手法』であることに尽き、目標膜厚 1nm の Os コーティングを施すだけで帯電抑制を極めて簡便に行うことができる利点を有する。今回評価した酸化物材料だけでなく、窒化物、炭化物、そして、フッ化物にも水平展開できると期待されるが、Os コーティングによる表面構成元素の検出強度の低下及び材料構成元素と Os オージェピークとの重なりは、Os コーティング法を適用する前に充分検討すべきである。また、事前に組成情報が無い場合は、XPS で定性分析を実施して、材料表面の構成元素を確認しておくことで、Os コーティング後のオージェスペクトルも解釈が容易となる。更に、低速イオン照射法で電子線を走査しながら定性スペクトルのみを測定するのも良いと考える。

近年、パルスイオンビームを用いた飛行時間型二次イオン質量分析法(Time of Flight Secondary Ion

Table 2. AES measurement results of metal-oxide composite materials isolated from grounding, and insulated single/poly-crystalline materials.

	Metal-oxide composite materials, isolated from grounding	Insulated materials (single/poly-crystalline)
As-received surface	Impossible	Impossible
Using low energy (10eV) Ar ions*	SEM, AES spectra (scanning only)	Impossible
Os coating (1nm target thickness)	SEM, AES spectra, AES image	SEM, AES spectra, AES image**

\* The neutralized ions were irradiated from an oblique direction(75° ) in the specimen normal.

\*\*The surface degradation produced especially at low melting-point materials due to electron irradiations.

Mass Spectroscopy : TOF-SIMS)による最表面の高感度分析が可能となっている。TOF-SIMSでは、照射電流がAESよりも3桁以上小さく、イオン照射によって生じる試料表面の帯電をAESよりも容易に抑制できる利点を有するが、一次イオン源を採用しているためにAESよりも空間分解能が劣る。更に、フィールドエミッション型電子銃を搭載した電子線マイクロアナリシス(FE-EPMA)によって、サブミクロン領域での組成分布評価が行われつつあるが、特性X線を検出要素としているために、オージェ電子よりも空間分解能が劣る。本研究により明らかとなった“帯電抑制 Os コーティング法”をAES測定に採用することで、TOF-SIMS, EPMAよりも優れたAESの空間分解能, AES本来の潜在能力である高空間分解能を發揮しうることだろう。そして、金属、半導体の導電性材料が主であった対象材料が絶縁材料、そして、金属-絶縁物混在表面へと、適用範囲が大きく広がる可能性を秘めている。

#### 4. 結論

X線光電子分光法(XPS), オージェ電子分光法(AES)において、酸化物絶縁材料及び金属とセラミックス(絶縁材料)が混在した不均質な複合材料で生じる帯電, 不均一帯電を抑制する方策としてOs コーティング法が有効である。特にAESにおいては金属-絶縁物複合材料及び高絶縁材料を分析する際に生じる帯電を、低速イオン照射法よりも確実に抑制することができ、絶縁材料数ナノ表面の局所的な元素情報を正確に把握できることを確認した。ナノメートル領域での電氣的接触を達成

する, 気相反応を用いたプラズマCVDによる極薄(約1nm)Os コーティング法は、帯電, 不均一帯電を抑制するために推奨される新しい帯電抑制法である。

#### 5. 参考文献

- [1] B. J. Tielsch and J. F. Fulghum, Surf. Interface. Anal., **35**, 904(1997).
- [2] B. J. Tielsch and J. F. Fulghum, Surf. Interface Anal., **24**, 459(1996).
- [3] J. H. Thomas, C.E. Bryson and T.R. Pampalone, Surf. Interface Anal., **14**, 39 (1989).
- [4] X-R. Yu and H. Hantsche, Surf. Interface Anal., **20**, 555 (1993).
- [5] X-R. Yu, H. Hantsche and Fresenius, J. Anal. Chem., **346**, 233 (1993).
- [6] T. L. Barr, J. Vac. Sci. Technol., **A7**, 1677 (1989).
- [7] R. Rueda, J. Mendiadua, A. Rodriguez, R. Casanova, Y. Barbaux, L. Gengembre, L. Jalowiecki and D. Bouqueniaux, Surf. Interface Anal., **21**, 659 (1994).
- [8] A. Fernández, J. P. Espinós, D. Leinen, A. R. González-Elipse and J. M. Sanz, Surf. Interface Anal., **22**, 111 (1994).
- [9] Y. Uwamino, T. Ishizuka and H. Yamatera, J. Electron Spectrosc., **23**, 55 (1981).
- [10] D. A. Huchital and R. T. Mckee, Anal Phys Lett. **20**, **4**, 15(1972)
- [11] C. P. Hunt, C. T. H. Stoddard and M. P. Seah, Surf. Interface Anal., **3**, **4**, 15 (1981)
- [12] Y. Mori, J. Surf. Anal., **7**, **2**, 211 (2000).
- [13] F. Bart, M. J. Guittet, M. Henriot, N. Thromat, M. Gautier,

- J. P. Duraud, J. Electron Spectrosc. **69**, 245 (1994)
- [14] C. E. Bryson, III, Surface Science **189/190**, 50 (1987)
- [15] V. I. Nefedov, Ya. V. Slyn, G. Leonhardt and R. Scheibe, J. Electron Spectrosc., **10**, 121 (1977).
- [16] S. Kinoshita, T. Ohat and H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn, **49, 4**, 1149 (1976).
- [17] A. Jaegle, A. Kalt, G. Nanse and J. C. Peruchetti, Analysis, **9, 5**, 252 (1981).
- [18] P. Swift, Surf. Interface Anal., **4, 2**, (1982).
- [19] A. Cros, J. Electron Spectrosc., **59**, 1 (1992).
- [20] 森 行正, 種村 榮, 2003年実用表面分析講演会(PSA-03)ポスターセッション講演要旨 (2003)
- [21] Y. Mori and S. Tanemura, Appl. Surf. Sci. **229**, 242 (2004)
- [22] 森 行正, 種村 榮, 春季第51回応用物理学関係連合講演会予稿集, (2004)
- [23] 森 行正, 種村 榮, 第24回表面分析研究会講演要旨 (2004)
- [24] Y. Mori, J. Surf. Anal., **12, 2**, 113 (2005).  
3<sup>rd</sup> International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-04) : Proceedings
- [25] Y. Uwamino, T. Ishizuka and H. Yamatera, J. Electron Spectrosc., **23**, 55 (1981)
- [26] S. Kohiki and K. Oki, J. Electron Spectrosc., **36**, 105 (1985)
- [27] Shigemi and Kohiki, Applications of Surface Science **17**, 497 (1984)
- [28] アルバックファイ PHI-700 技術資料
- [29] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, in: J. Chastain (2<sup>nd</sup> Ed.), Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Division, Eden Prairie, (1992)
- [30] M. P. Seah, Surf. Interface Anal. **14**, 488 (1989).
- [31] 森 行正, 2005年実用表面分析講演会(PSA-05)ポスターセッション予稿 (2005)