

掲示板

## 第 51 回表面分析研究会報告 特集「絶縁物の測定」

2018 年 6 月 11 日～12 日の二日間にわたり、オリエン特ホテル高知（高知県高知市升形）にて「第 51 回表面分析研究会」が開催された。絶縁物の測定をテーマにした 3 件の報告があり、活発な議論が交わされた。また、(社)日本顕微鏡学会の「SEM の物理学」との連携講演と、高知コア研究所、高知工科大学から依頼講演をおこなっていただいたほか、一般講演 5 件がおこなわれるなど、表面分析を軸にした様々な分野での講演と議論が行われた。

(編集委員会)

### 1. 「最表面分析における断面観察」

講演者 菱田智子（日本特殊陶業株式会社）

セラミックス材料は“焼き物”であるがゆえに表面の酸化や炭素汚染が起こりやすい材料である。また絶縁物であることから、表面分析を行う際には帯電中和が必要である。絶縁物のオージェ電子分光法 (AES) 分析を行う際、帯電を防ぐためにオスミウムや炭素のコーティングを活用することがある。アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の表面に炭素コーティングをした事例では、コーティングのみではチャージアップしていたが、測定領域のみアルゴンイオンエッチングを行うことで帯電影響のないオージェスペクトルの取得が可能であった。イオンエッチングによりコーティング物質が試料表面の深さ方向に打ち込まれたため、帯電が補償された可能性について議論が行われた。

セラミックス材料の表面は酸化、汚染されており、これらの影響のない断面を分析することが有効である。XPS 装置に搭載された真空破断機構により試料を真空中で破断し、そのまま分析室に搬送することが可能である。こうして得られた XPS スペクトルは、焼成面、アセトン洗浄試料と比較すると、炭素や酸素がほとんど検出されなかった。LSMO（ランタンストロンチウムマンガン三酸化物）を真空破断により分析した結果では、これまで硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) でしか観測されていなかった、導電機構に関与すると言われる

新たなピークを観測することができた。

次に FIB 加工を用いた断面作製による絶縁物の分析を紹介した。アルミナ焼結体を表面から  $45^\circ$  傾斜させて FIB で断面を作製した試料は、絶縁物であるにもかかわらず帯電することなく AES 分析が可能であった。これは FIB 加工により試料表面に約 10 nm の Ga イオンが打ち込まれたダメージ層が生じ、このダメージ層が導電性を持つためと考えられる。

アルミノケイ酸塩であるゼオライトは表面の凹凸が大きく、水分を含みやすい。そのため、前述の炭素コーティングやオスミウムコーティングをしても帯電が起こりやすく、AES 分析することが難しいが、FIB 加工断面を作製することで帯電影響のない AES スペクトルを得ることができた。

より広範囲の断面を得るためには、クロスセクションポリッシャ (CP) 加工が有効であり、実施例として、無鉛圧電材料の ToF-SIMS による Li 分布解析事例が紹介された。開発品 KNN 材料の CP 加工、TOF-SIMS にて断面観察を行った結果、副相中にも Li が観察され、主相中の一部に含まれる Li が副相に移動していることが確認された。また、ビームロッキング法を用いた微量添加元素占有サイトの定量分析結果から、主相 KNN における Li は B サイトに入っている可能性が示唆された。以上のように、イオンビームによる断面作製は非常に有効であるが、真空破断と比較すると試料ダメージが生じることが問題点でもある。その影響として、C, O ピークがブロードになることや、フェルミ準位近傍のピーク強度が低下することがあるため、注意が必要である。

執筆者 山内 康生（矢崎総業）

### 2. 「電圧印加されたシリケートガラス表面の組成分布分析」

講演者 池田定達（旭硝子株式会社）

ガラス表面に電圧を印加するとカチオンが移動し、カチオン欠乏層が形成される。このカチオン欠乏層をアルカリエッチングすることによりガラス表面に高いアスペクト比でパターンを形成することができる。カチオン欠乏層とエッチングによるパターンが対応するため、電圧印加後のアルカリ欠乏層の分析を行った。分析手法はパターンの大きさに応じて選択した。数 mm スケールのパターンは TOF-SIMS を用いて、サブミクロンス

ケールのパターンは TEM-EDX を用いて分析を行った。

TOF-SIMS により電圧印加後のガラス断面の Na, K, Mg, Ca のイメージングを行った。それらの分析の結果、各々の元素によって濃化層の有無と欠乏層の深さが異なっていることが確認された。また、欠乏層自体が高いアスペクト比を持っていた。K, Mg, Ca では欠乏層の直下に濃化層が確認された。一方で、Na には欠乏層が見られたものの、濃化層は確認されなかった。欠乏層の深さは  $Na > K > Ca > Mg$  となっており、電圧印加による移動度はこのような順であると考えられる。

次に 500 nm ピッチで作製した欠乏層の分析を TEM-EDX を用いて行った。TEM-EDX は空間分解能が高いというメリットがあるものの、ガラス中のアルカリカチオンを分析する際には、電子線照射によりそのアルカリカチオンが移動してしまう。アルカリカチオン移動の対策のために照射電流密度の低減と試料冷却を試みた。電子線照射密度の低減は電子線の走査範囲を広げることで行い、試料の冷却は Cryo-TEM を用いることで行った。カチオン移動の評価は Na と Si の X 線強度比の時間変化を計測することで行った。その結果、照射電流密度の低減と試料冷却により、X 線強度の時間変化が小さくなったためこれらの対策はともに効果があることが確認できた。また特に試料冷却がカチオン移動の低減に効果があった。

TEM-EDX によるサブミクロンスケールでの分析を行うことにより、mm スケールの TOF-SIMS の分析だけではわからなかった 2 つの新しい知見が得られた。一つ目はソーダライムシリケートガラスにおいてパターンの形成は Na の欠乏層と対応するわけではなく、Ca や Mg といったアルカリ土類と対応していること。二つ目はアルミノシリケートガラスにおいて、ピッチが電圧を印加したパターンの半分になっていたことである。

ピッチのパターンが半分になっていたことの理由を調べるために、KOH によるエッチングレートを計測したところ、アルミノシリケートはソーダライムシリケートよりもエッチングレートが速いこと、電圧印加前よりも、電圧印加後でエッチングレートが早いことがわかった。また、エッチング挙動を詳細に調べるとアルミノシリケートガラスでは、1. 電極接触部が凸になり、2. 凸中心部に溝が形成され、3. 2で形成された溝のエッチングが進み、凹凸が逆転することが確認できた。

このことより、電圧を印加する際に押し付けているパターンが接触していない部分で表面平行方向の引っ張り応力がかかり、そこで腐食が生じていることで、ピッチが半分になることが説明できそうであった。

執筆者 島 政英(日本電子)

### 3. 「ラボ型 HAXPES 装置による絶縁物における帯電中和補正の実測例」

講演者 井上りさよ (アルバック・ファイ株式会社)

アルバック・ファイ社製の PHI Quantes は、X 線源に Al K $\alpha$ 線 (1486.6 eV) と Cr K $\alpha$ 線 (5414.9 eV) の 2 つを搭載した走査型デュアル X 線光電子分光装置で、Cr 線源での帯電中和には Al 線源と同様に電子線と低速イオンの同時照射を利用している。一般に、硬 X 線源では光電子が物質の内部からより高いエネルギーで放出されることから、Al 線源よりも帯電しやすいとも言われている。しかし、本装置の X 線のフラックスは Al K $\alpha$ 線 (25W) が  $7 \times 10^9$  1/s, Cr K $\alpha$ 線 (50W) が  $1 \times 10^9$  1/s で、Cr 線源の方が Al 線源よりも小さいことから、Cr 線源での帯電が抑制されていると考えられている。一方で、絶縁物の帯電によるスペクトルの影響については系統的に把握されていない。そこで、本講演では、有機、無機絶縁物や半導体多層膜に対して Cr 線源による測定を行い、帯電補正の効果を検証した結果が報告された。

まず、有機絶縁物の PTFE に対し、約 40 回のスキャンを行って C1s と F1s のスペクトルを比較したところ、スキャン回数に応じたピーク位置のずれやスペクトル形状の変化は観測されなかった。そのため、PTFE に対しては、Cr 線源においても電子線と低速 Ar イオンの同時照射による帯電中和補正が行われていることが分かった。

続いて、無機絶縁物の SiO<sub>2</sub> 単層膜および HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板からなる誘電体多層膜に対し、アース接地の有無による帯電の影響を調べた。その結果、アースに接地して試料を取り付けると、SiO<sub>2</sub> 単層膜では、膜厚が厚くなるほど Elemental Si と SiO<sub>2</sub> とのピーク間距離が広がる現象 (Differential charging) が見られ、HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板の多層膜では、HfO<sub>2</sub> の膜厚が厚くなるほど Hf4f のピークがブロードになり、ピーク位置が高結合エネルギー側にずれる現象が見られた。一方、試料をアースか

ら切り離すと, いずれの試料においても最表面に存在する元素 ( $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板では Hf) のピーク位置は安定するようになった. 質疑応答での議論では, アースを切り離すことにより, 最表面における電位差が少なくなったためだという意見があった.

ただし, 多層膜においては, C1s 基準で帯電補正をすると, Hf4f のピーク位置が低結合エネルギー側にずれる現象も見られた. 演者によると, これは, 光電子の運動エネルギーが大きくなると, 光電子が励起原子から飛び出すときに励起原子に対する反動で運動エネルギーを失うことによるもので (反跳効果) [1]の可能性があるとされた. 反跳効果は原子量が小さいほどその効果は大きく, C1s でもその効果が現れることがある. その場合, C1s を補正の基準とするときは, 他元素のエネルギー位置がずれてしまうことに注意が必要となる.

今後は帯電シフト補正の取扱いや帯電中和条件の検討を行う予定.

[ 1 ] Y. Takata *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 233404 (2007).

執筆者 梶原 靖子 (株式会社村田製作所)