



ラボ型硬X線光電子分光分析装置 PHI Quantes を用いた最新分析事例

アルバック・ファイ株式会社
分析室
橋本 真希

ラボ型硬X線光電子分光分析装置 PHI Quantesを用いた最新分析事例の紹介

アルバック・ファイ(株)分析室
橋本 真希

JASIS関西 2019 新技術説明会

2019年2月6日(水)

グランキューブ大阪(大阪府立国際会議場)

 **ULVAC-PHI, INC.**
© 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

内容



1. 装置の特徴
2. 帯電中和を用いた絶縁物の実測例
3. Ar⁺スパッタリングを用いた化学状態分析の実測例



PHI Quantes



静電半球型分析器



走査型デュアルモノクロX線源の模式図

■ 走査型デュアルモノクロX線源

Cr K α 線(5.4 keV)と従来のAl K α 線の2線源を搭載。走査型のマイクロフォーカスX線源を使用しているため、微小領域から広範囲まで高感度な情報を得ることができます。両線源ともに、試料上を走査して得られる2次電子像(SXI)により正確な分析箇所の特定が可能です。

■ 2線源による容易な同領域測定

Cr線源とAl線源は、ソフトウェアで自動的にX線アノードを操作して短時間で切り替えることができます。

■ ターンキー帯電中和

低エネルギーの電子とイオンの同時照射による、試料帯電の自動中和補正(ターンキー帯電中和)が可能です。

■ 自動分析

あらかじめ設定した分析手順に従って長時間の昼夜測定を自動で行うことができます。また、ターンキー帯電中和により、絶縁物分析においても完全自動分析を実現しています。

■ Cr線による定量・定性分析

Al線と同様に定量・定性分析を行うことが可能。Cr線用のRSFを準備。



	Al線源	Cr線源
X線源	単色化Al K α 線 (hv=1486.6 eV)	単色化Cr K α 線 (hv=5414.9 eV)
検出器	32 ch MCD	
最高エネルギー分解能	< 0.48 eV @Ag3d _{5/2}	< 0.85 eV @Ag3d _{5/2}
最大感度	3,000,000 cps @Ag3d _{5/2} , < 1.3 eV	10,000 cps @Ag3d _{5/2} , < 1.3 eV
最小X線ビーム径	< 7.5 μ m Φ (Al K α 線)	< 14 μ m Φ (Cr K α 線)
最大走査範囲	1.4 mm \times 1.4 mm	
スパッタ源	単原子Ar (0.1~5 kV)	
帯電中和	低加速イオン+電子	
二次電子像観察	○ (SXI)	
ステージ	5軸 (X, Y, Z, T, R)	
試料ホルダー搬送	全自動	
試料ホルダーパーキング	2か所	
ナビゲーション	イントロ写真 SXI	
オプション	スパッタ用オプションイオン銃(GCIB, C ₆₀)	
	トランスファーベッセル	
	加熱冷却ステージ	
	高温加熱・ガス反応セル(Prep/Lock)	
	追加ナビゲーション (SPS)	

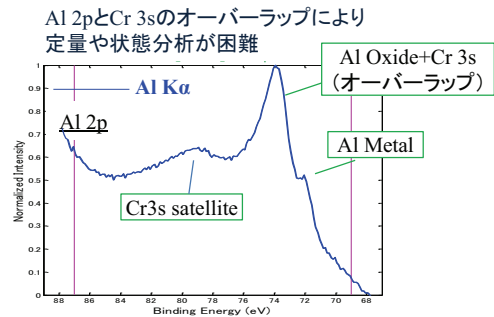
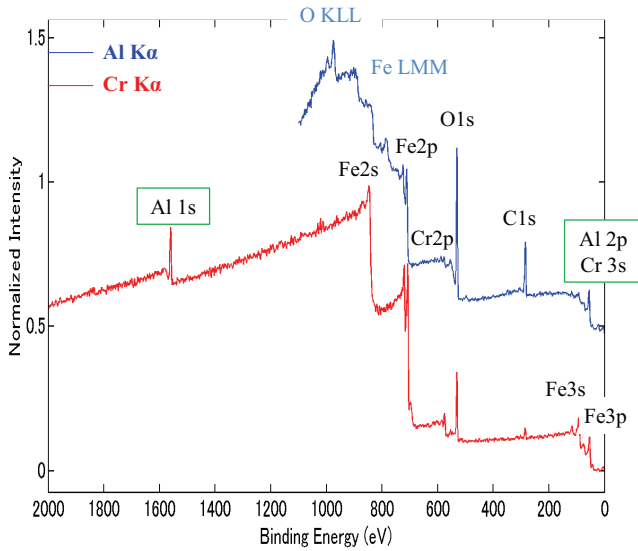
デュアルモノクロX線源のメリット①



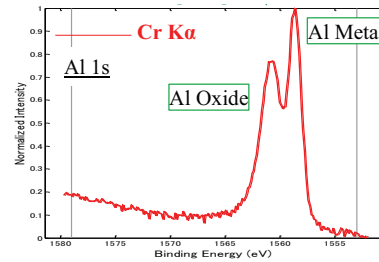
励起可能なエネルギー範囲が広い

- より内殻のピークを取得できる(軽元素の1sピークなど)
- 重複ピークの回避(光電子・オージェ)

鉄クロム合金中の微量アルミニウムの例



Al 2pとCr 3sのオーバーラップにより
定量や状態分析が困難



Al 1sでは他元素とのオーバーラップがなく
データ処理がし易い

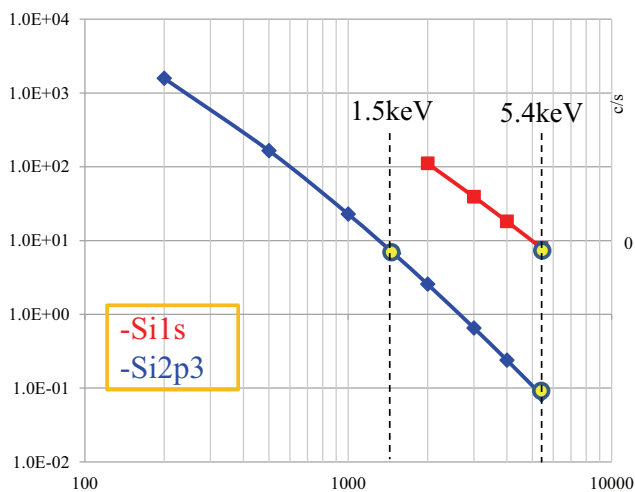
デュアルモノクロX線源のメリット①



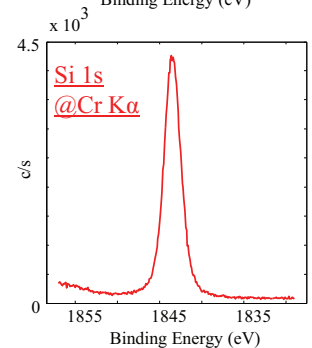
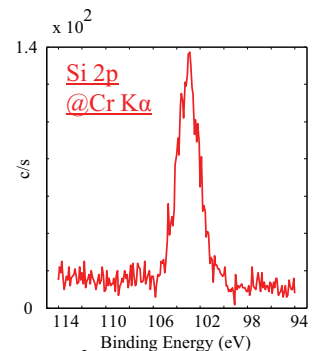
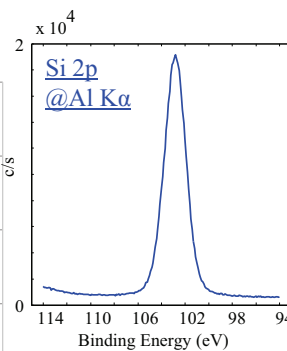
• 他の内殻軌道のピークを使えば感度の低下も軽減

Al線とCr線で取得したSiのスペクトル
(積算時間: 5 min)

各軌道の光イオン化断面積



M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky: At. Data Nucl. Data Tables **82**, 257 (2002).

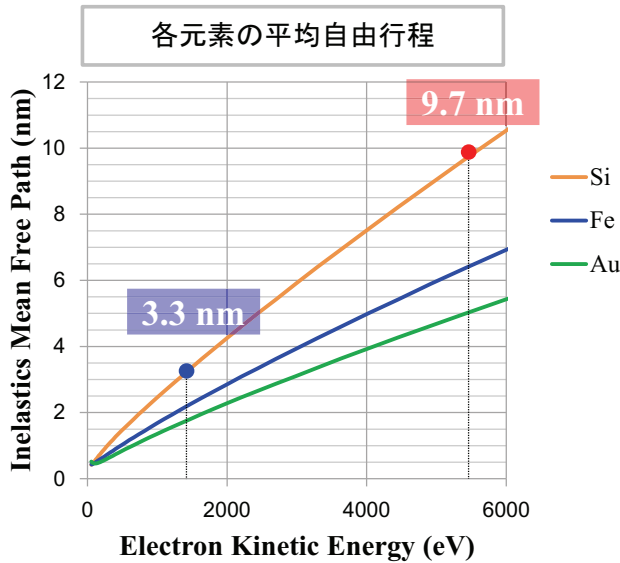


デュアルモノクロX線源のメリット②



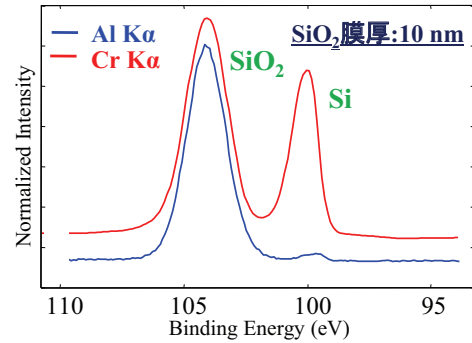
2つの線源で検出深さが異なる

- 浅い領域から深い領域まで、検出深さの幅が広い



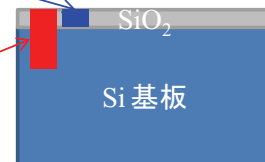
Shinotsuka, et al., Surface and Interface analysis,
DOI 10.1002/sia.5789 (2015)

Al線とCr線による
SiO₂/Si基板のSi 2p スペクトル



Al線の
検出深さ

Cr線の
検出深さ



内容

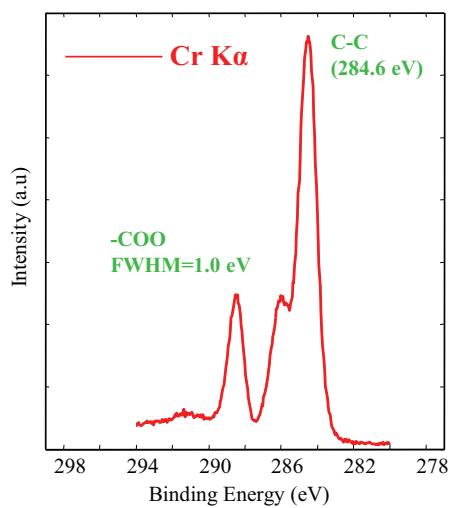
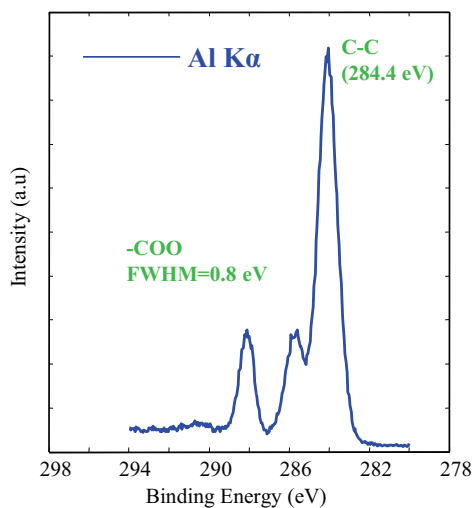


1. 装置の特徴
2. 帯電中和を用いた絶縁物の実測例
3. Ar⁺スパッタリングを用いた化学状態分析の実測例

帯電中和の性能確認__PETのC 1sスペクトル

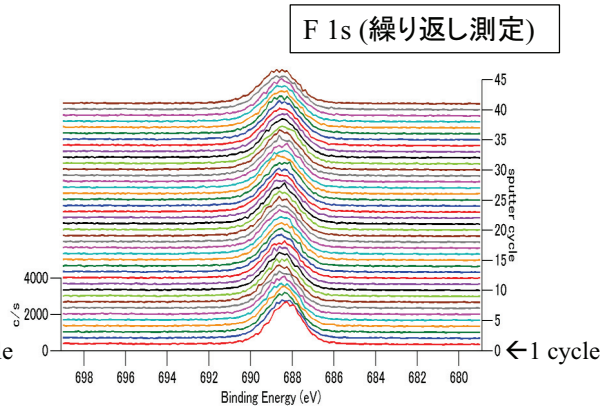
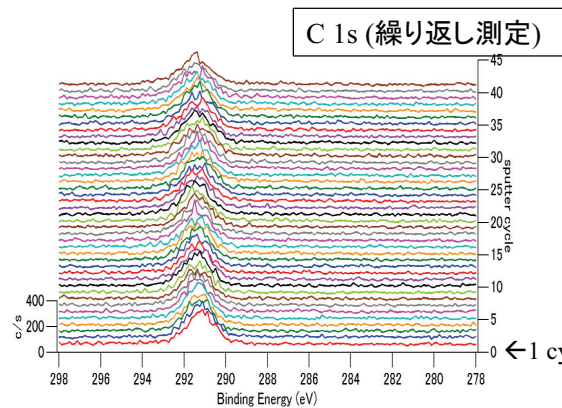
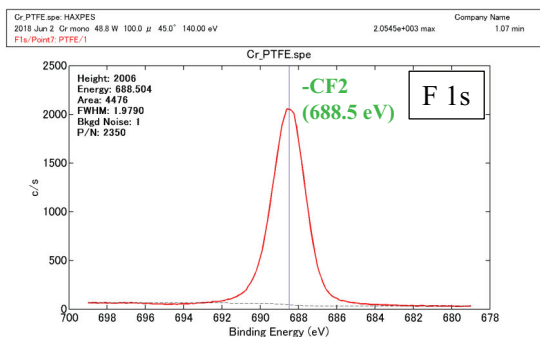
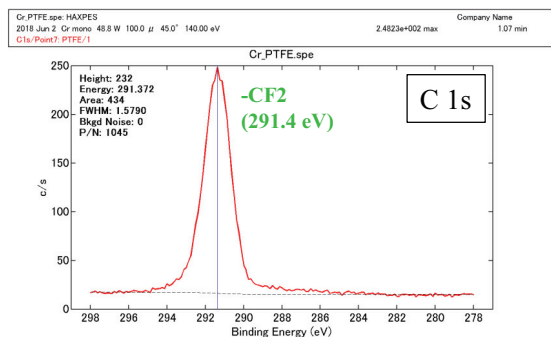


- 帯電中和条件
 - 電子銃: バイアス電圧 1.0 V, 試料電流 20 μ A
 - イオン銃: 加速電圧 7 V, 試料電流 30 nA



*シフト補正なし

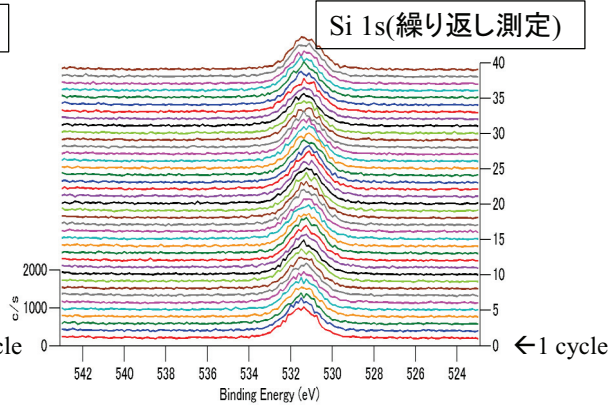
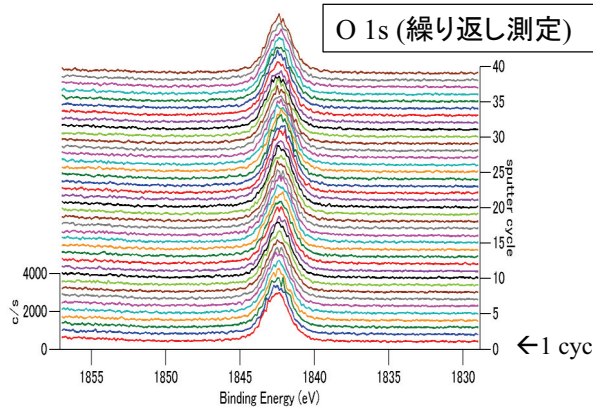
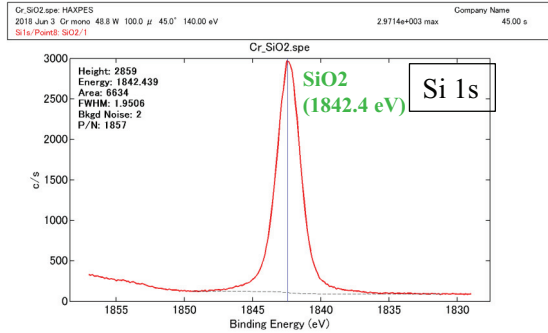
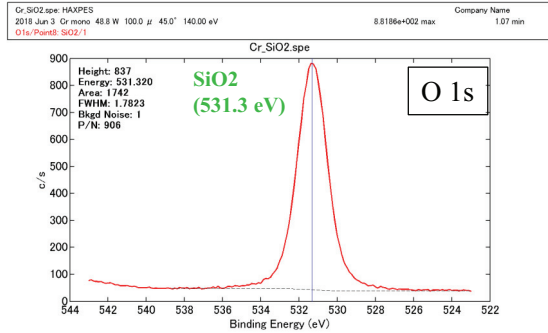
帯電中和の安定性の確認__バルク試料:テフロン(Cr K α 線)



積算中においても、ピーク位置、半値幅共に安定

*シフト補正なし

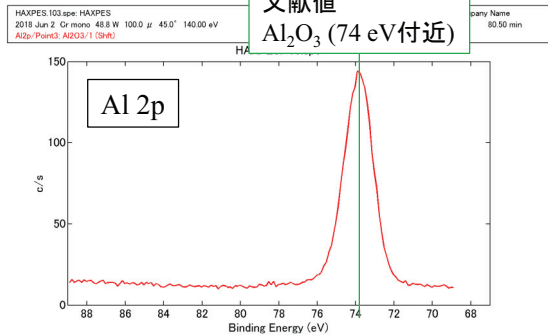
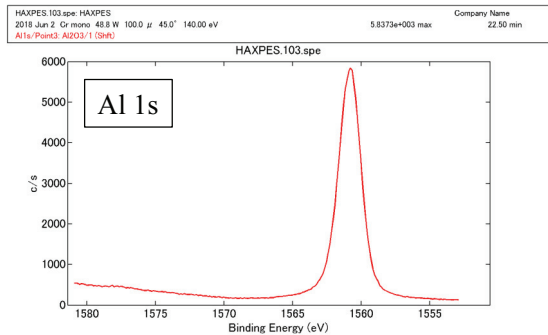
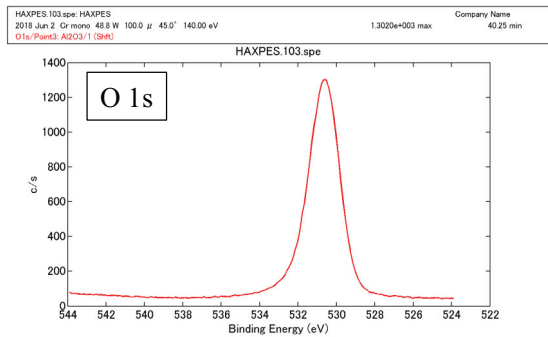
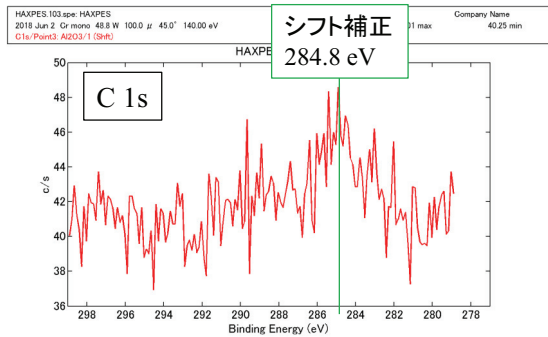
帯電中和の安定性の確認__バルク試料:石英(Cr K α 線)



積算中においても、ピーク位置、半値幅共に安定

*シフト補正なし

帯電中和の性能確認__粉末試料: α -Al $_2$ O $_3$ (Cr K α 線)



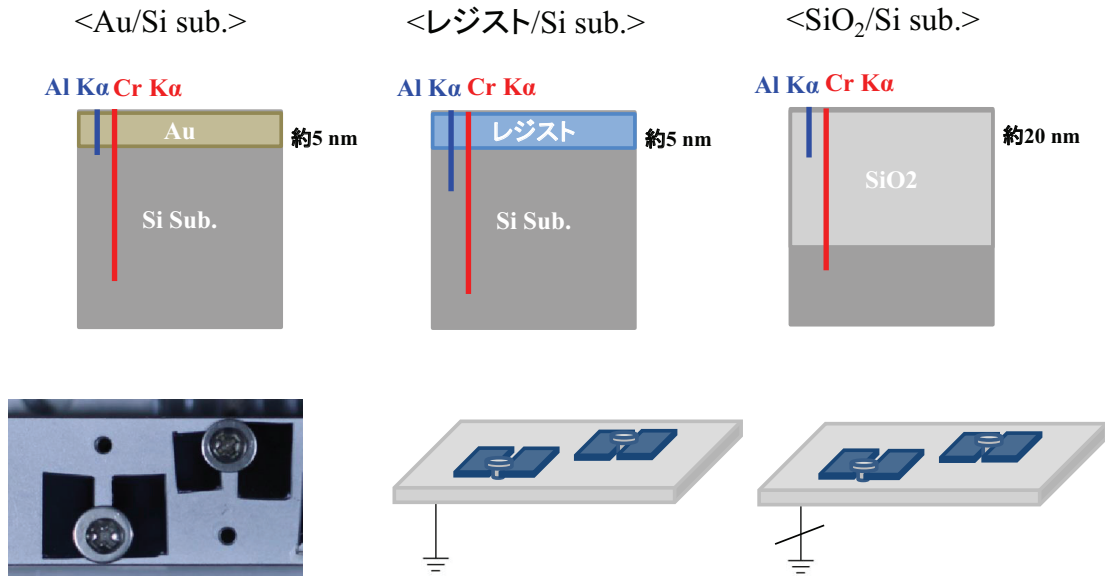
粉末においても帯電中和補正が有効

*C 1s=284.8eVにシフト補正後

導電性の異なる単層膜の帯電中和測定例

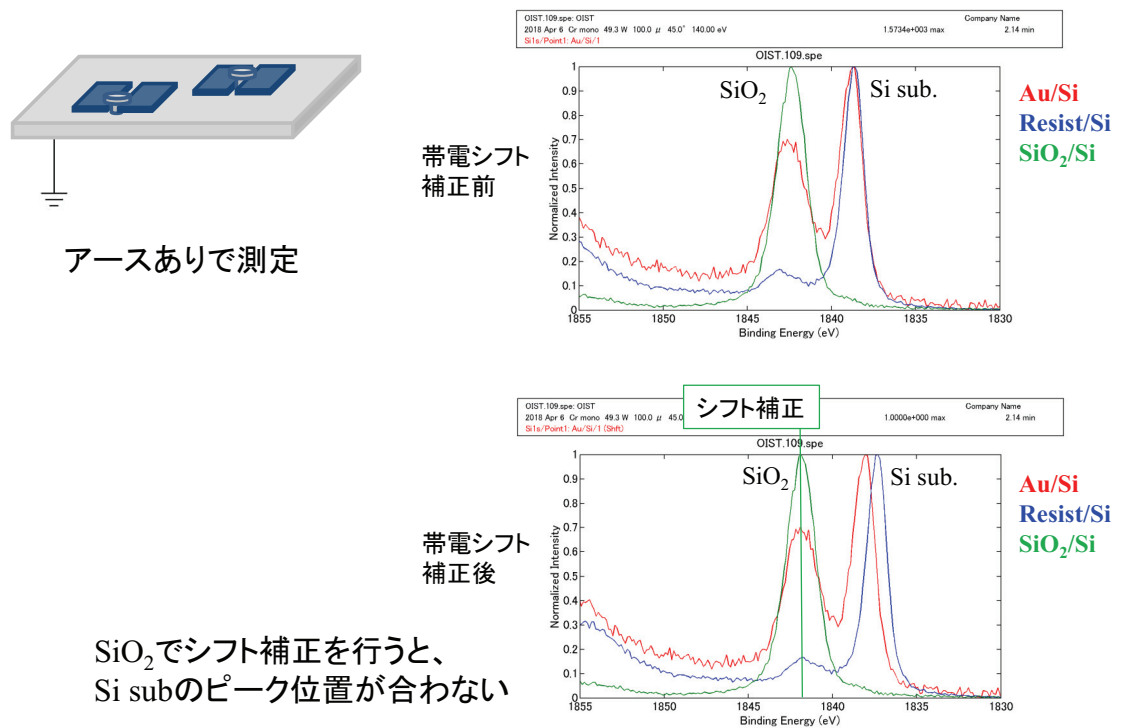


試料:約5~20 nmの単層膜 3試料



アースあり・アースなしで比較

導電性の異なる単層膜の帯電中和測定例 (Cr Kα線)



アースありで測定

帯電シフト補正前

帯電シフト補正後

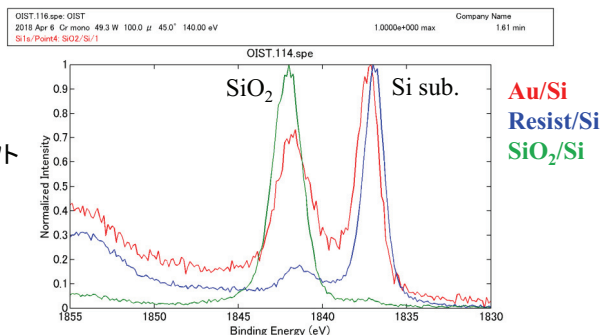
SiO₂でシフト補正を行うと、Si subのピーク位置が合わない

導電性の異なる単層膜の帯電中和測定例 (Cr K α 線)



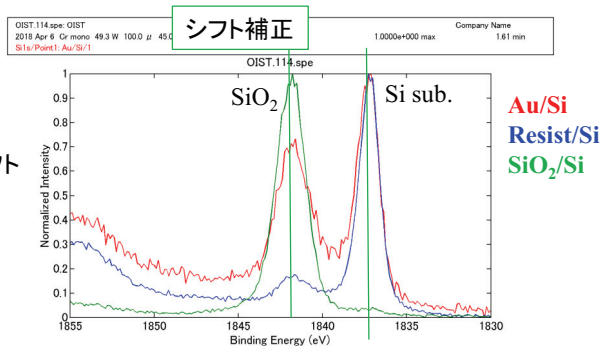
アースなしで測定

帯電シフト
補正前



帯電シフト
補正後

試料をアースから浮かせると、
SiO₂でシフト補正を行っても
Si subのピーク位置が合う



内容



1. 装置の特徴
2. 帯電中和を用いた絶縁物の実測例
3. Ar⁺スパッタリングを用いた化学状態分析の実測例



現状の課題

無機材料の深い領域の分析を行う場合、Ar⁺スパッタリングで表面を削ることが一般的に行われる。

しかし、Ar⁺スパッタリングは試料にダメージを与えるため、スパッタリングを用いた測定では、試料本来の化学結合状態を分析することは困難である。

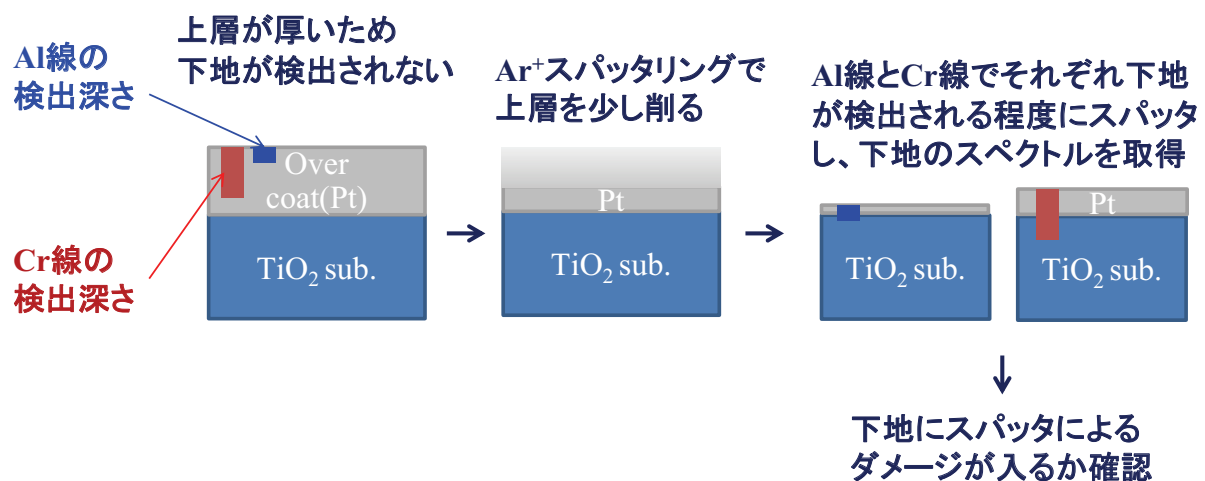
今回の検討

Al線源とCr線源の異なる情報深さを利用し、試料にスパッタダメージを与えることなく、埋もれた界面の化学状態分析が出来るか検討した。

埋もれた界面の化学状態分析のための予備実験



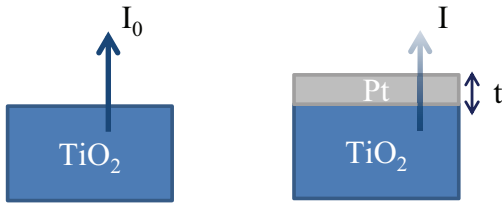
実験コンセプト



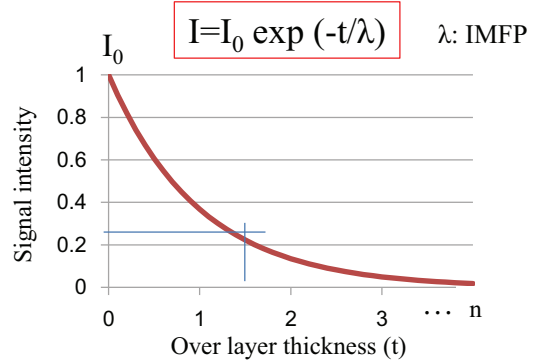
有効なプレスパッタ量の見積もり



下地の信号強度(推定)

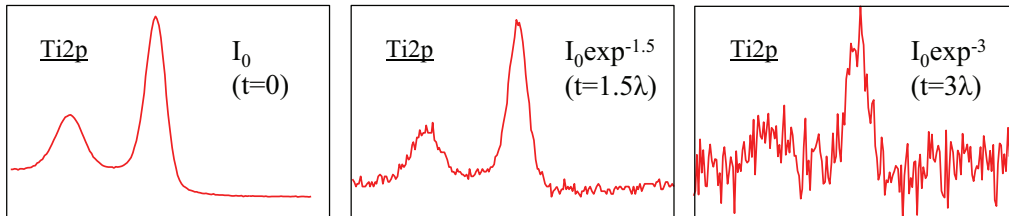


下地の信号は、膜厚が厚くなるほど減衰していく



上層の膜厚と下地ピークのS/N比相関

膜厚を1.5λにして実験を行う

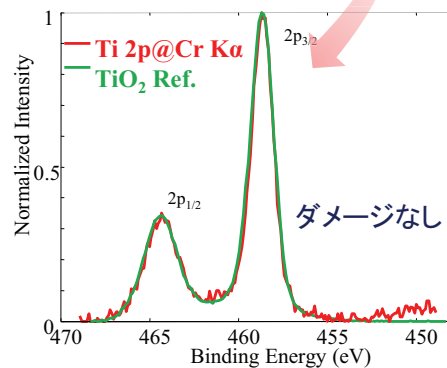
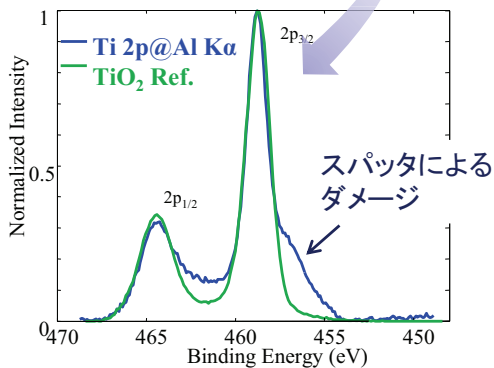
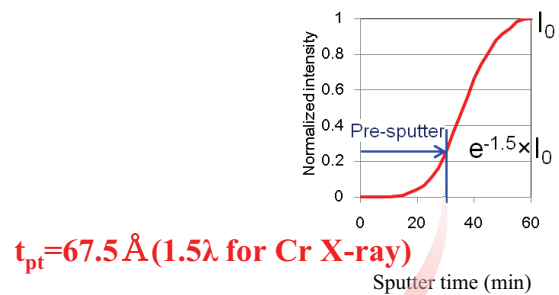
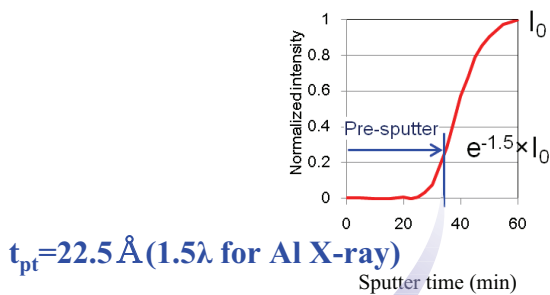


予備実験の測定結果



プレスパッタ後のAl線によるTi 2pスペクトル

プレスパッタ後のCr線によるTi 2pスペクトル



Ar⁺スパッタリングとCr線併用の有用性が確認された

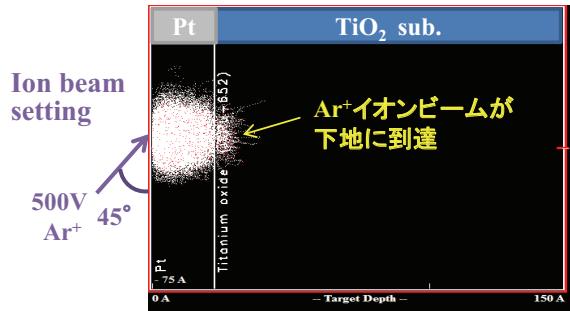
シミュレーター*によるAr⁺イオンビームの侵入深さの確認



IMFP of Al K α : $\lambda_{Ti, Pt}=15 \text{ \AA}$

λ was referred TPP-2M

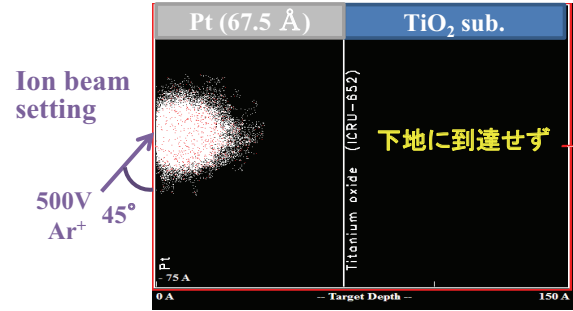
$t_{pt}=22.5 \text{ \AA} (1.5\lambda)$



IMFP of Cr K α : $\lambda_{Ti, Pt}=45 \text{ \AA}$

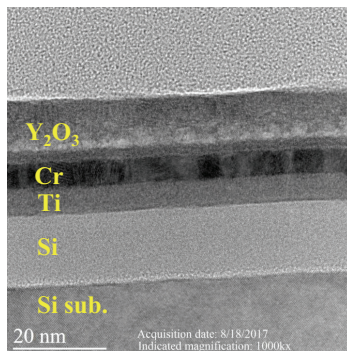
λ was referred TPP-2M

$t_{pt}=67.5 \text{ \AA} (1.5\lambda)$

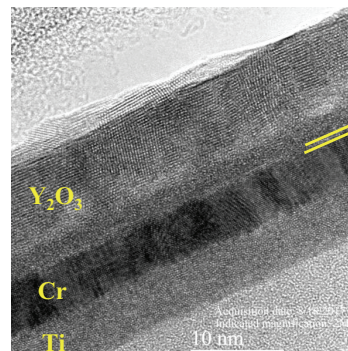


*SRIM Simulation

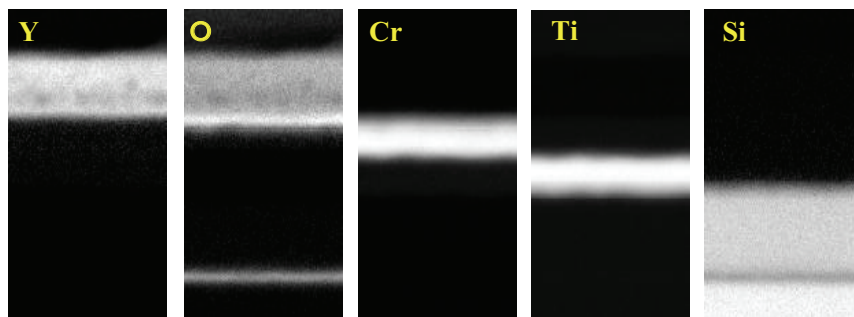
多層膜フィルムの埋もれた界面の評価



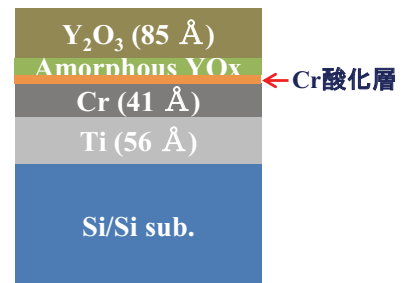
TEM image of cross-section
($\times 1000K$)



TEM image of cross-section
($\times 2000K$)



EELS Map of cross-section

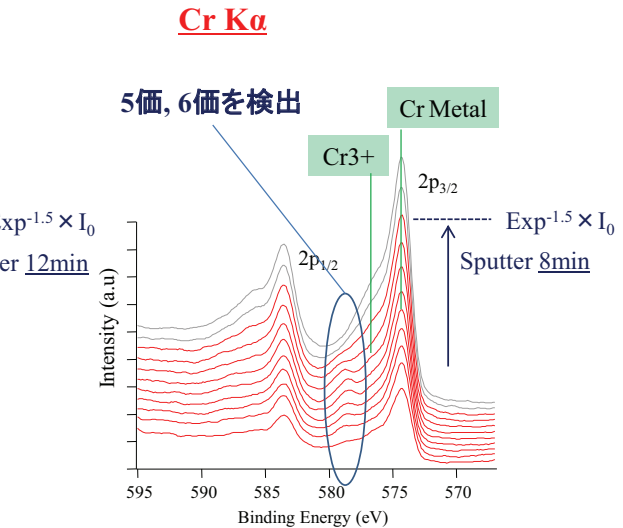
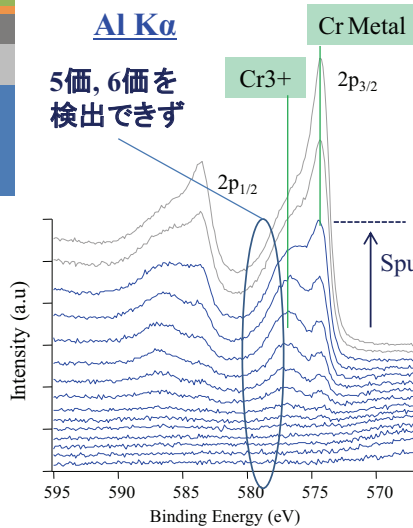


サンプルの構造



Y ₂ O ₃ (8.5nm)
Amorphous YOx
Cr (4.1nm)
Ti (5.6nm)
Si/Si sub.

サンプルの構造



まとめ



- PHI Quantesの特徴、およびデュアルX線源のメリットについて紹介した。
- Cr線源による帯電中和測定の実測例、およびAr⁺スパッタリングを併用した埋もれた界面の化学状態分析手法を紹介した。
- 今後の予定
 - イオンビームスパッタリングを利用した深さ方向分析事例の拡充 (GCIBを含む)
 - Al KαとCr Kαの検出深さの違いを利用した非破壊の深さ方向分析の検討
 - 電池材料への適用