

多機能型 X 線光電子分光分析装置
PHI 5000 VersaProbe III の最新分析事例

アルバック・ファイ株式会社
分析室
寺島 雅弘

多機能型X線光電子分光分析装置 PHI 5000 VersaProbe IIIの 最新分析事例

アルバック・ファイ(株) 分析室

寺島 雅弘

JASIS関西 2019 新技術説明会

2019年2月7日 (木)

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



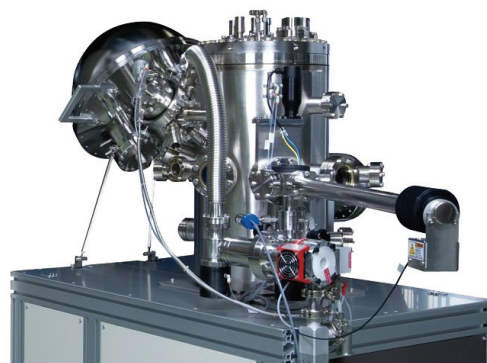
□ PHI 5000 VersaProbe III

多機能型X線光電子分光分析装置の紹介

1. 装置の概要 (標準機能と豊富なオプション)
2. 新しいオプション
 - 低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS*)
 - 反射電子エネルギー損失分光法 (REELS*)
3. LEIPSについて
4. REELSについて

*LEIPS : Low Energy Inverse Photoemission Spectroscopy

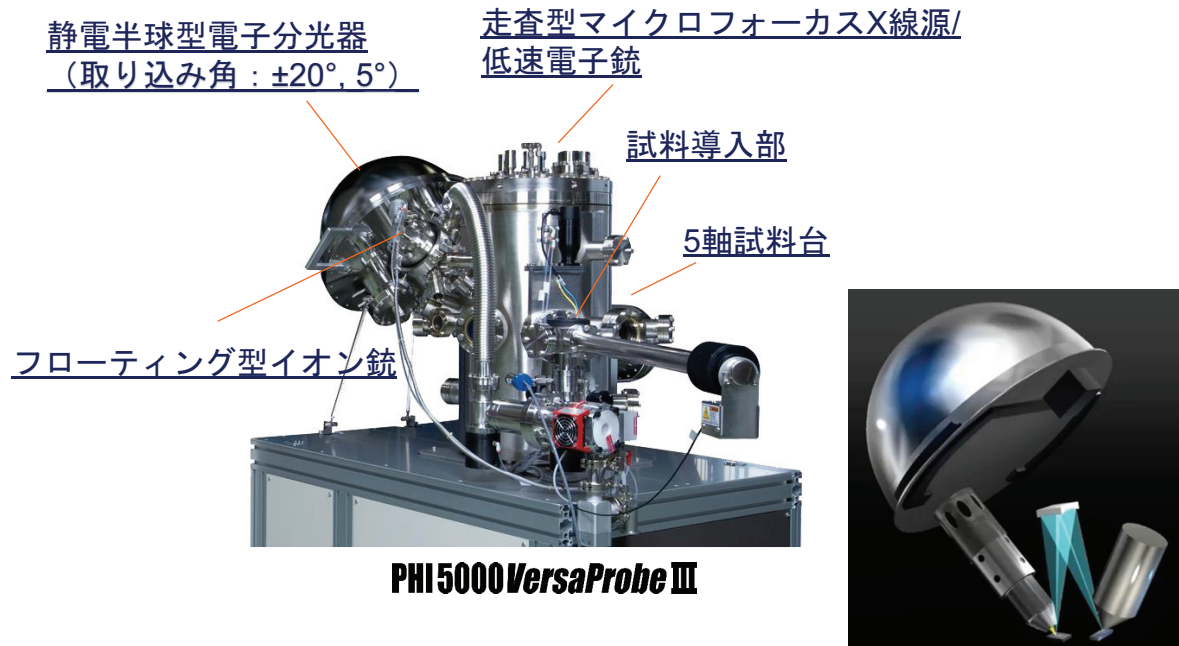
*REELS : Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy



PHI 5000 VersaProbe III

PAGE 2

装置の概要(標準機能)



走査型マイクロフォーカスX線源の模式図

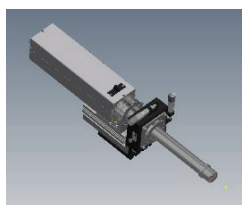
新しいオプション



同一点での測定および照射が可能

デュアルアノードX線源 もしくは
低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS)

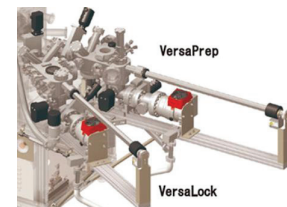
アルゴンガスクラスターイオン銃 もしくは
オージェ分析用走査型電子銃



加熱冷却ステージ用
液体窒素デューワー (試料冷却)

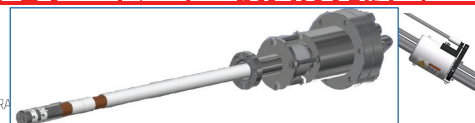
トランスファーベッセル もしくは
イントロカメラ
多機能前処理オプション

真空紫外光源(UPS)



反射電子エネルギー損失分光法 (REELS)

C60イオン銃 もしくは
アルゴンガスクラスターイオン銃

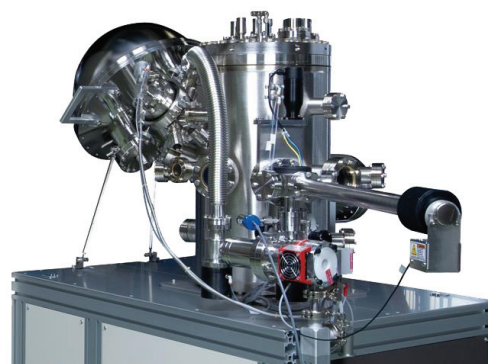


□PHI 5000 VersaProbe III

多機能型X線光電子分光分析装置の紹介

1. 装置の概要（標準機能と豊富なオプション）
2. 新しいオプション
 - 低エネルギー逆光電子分光法（LEIPS）
 - 反射電子エネルギー損失分光法（REELS）
3. LEIPS [*] について
4. REELSについて

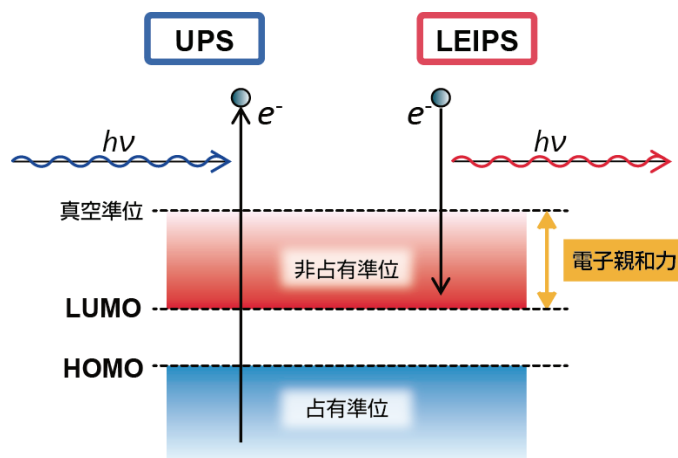
[*] 吉田 弘幸, 「低エネルギー逆光電子分光分析装置の開発と有機エレクトロニクスへの応用」, 応用物理 84(3), 245-249(2015)



PHI 5000 VersaProbe III

PAGE 5

LEIPS(低エネルギー逆光電子分光法)装置の原理

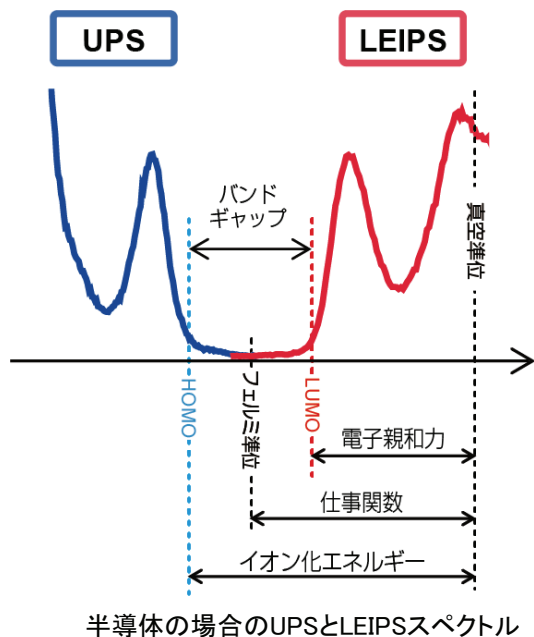


半導体の場合のUPSとLEIPSのエネルギーダイアグラム

LEIPSは、UPSと同じように、 $h\nu = E_k + E_b + \phi$ (ϕ は電子源の仕事関数) の関係がある。※エネルギー ($h\nu$)、電子の運動エネルギー (E_k)、電子準位のエネルギー (E_b)
 LEIPSでは光と電子の役割を逆にすることで、非占有準位の情報を得る。特に真空準位と非占有準位の下端 (LUMO) とのエネルギー差=電子親和力を測定できる。

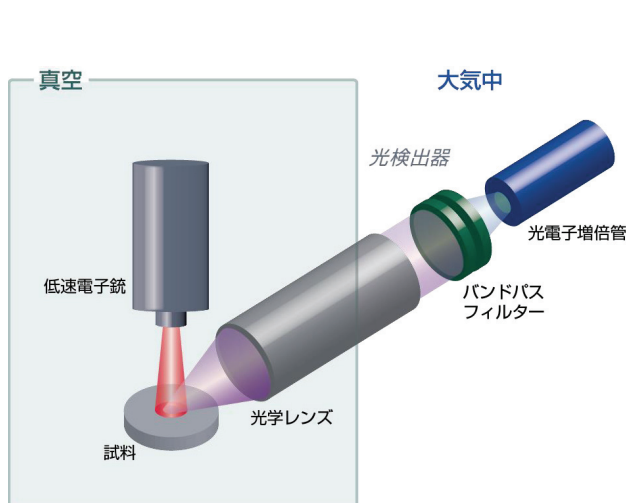
PAGE 6

LEIPS(低エネルギー逆光電子分光法)装置の原理

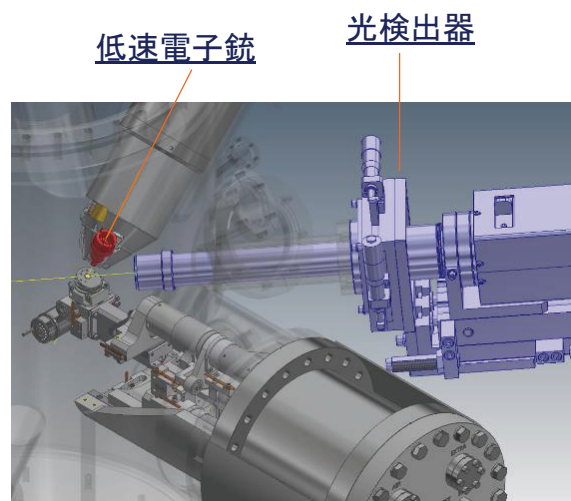


LEIPS(非占有準位)とUPS(占有準位)を組み合わせることで、電子親和力、イオン化エネルギーおよびバンドギャップなどの情報が得られる。

LEIPS(低エネルギー逆光電子分光法)装置の構成



LEIPSの構成図



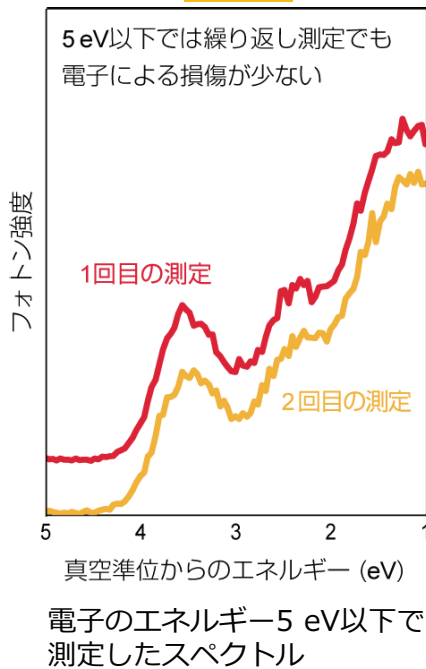
VersaProbe III における LEIPSの構成図

LEIPSは、5 eV以下の低エネルギー電子で近紫外光を測定する手法。発生した近紫外光は、大気側のバンドパスフィルターで選択し、光電子増倍管で検出される。

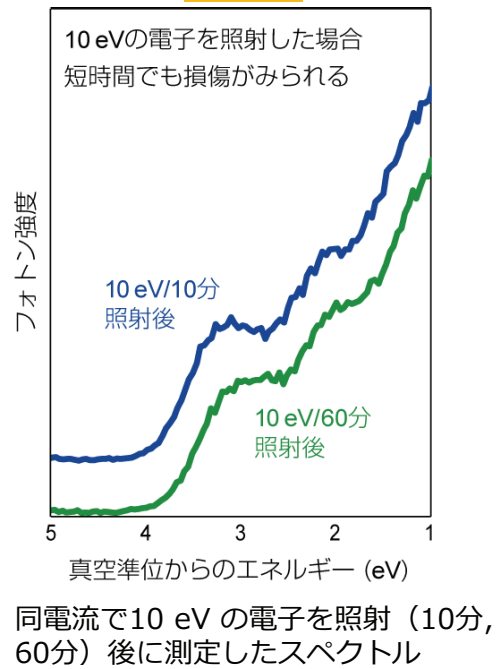
有機物の低損傷分析が可能（試料：C₆₀薄膜）



LEIPS

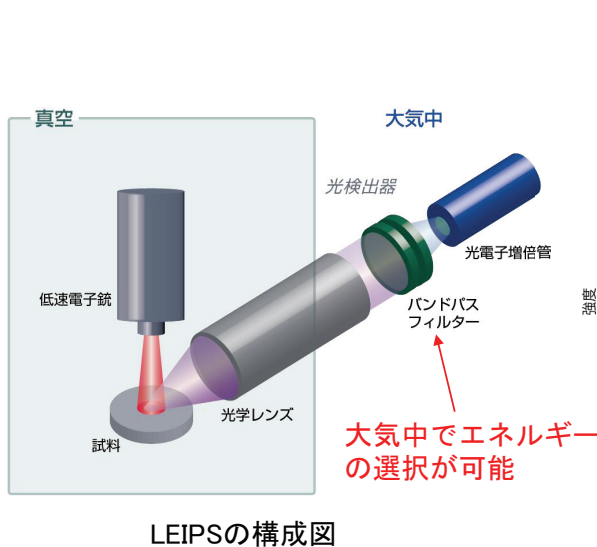


従来法

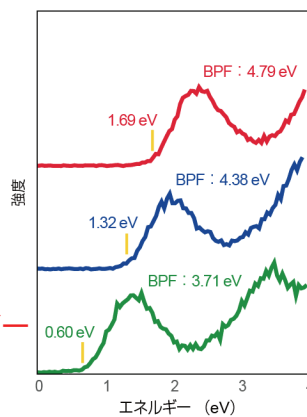


試料提供：有機光エレクトロニクス実用化開発センター（i³-opera）

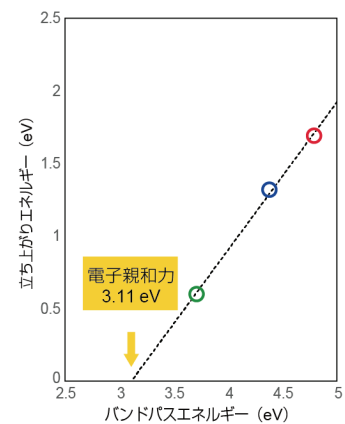
大気中で検出する光のエネルギーの選択が可能



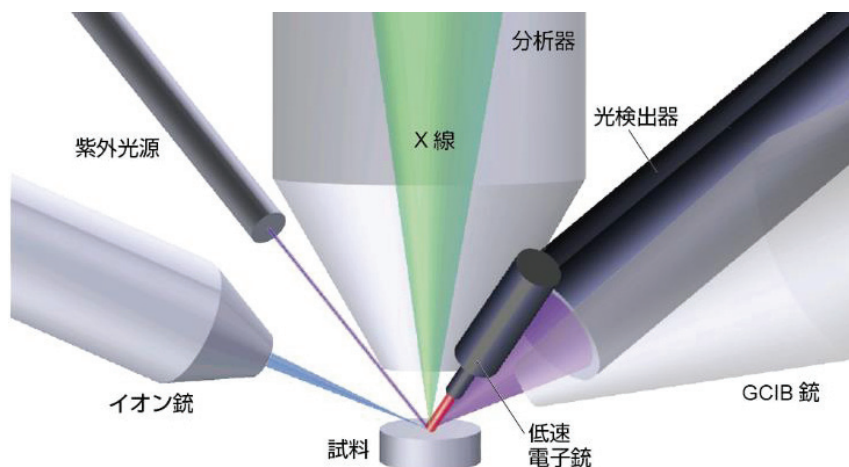
バンドパスフィルターを交換して測定したLEIPSスペクトル



電子親和力の決定



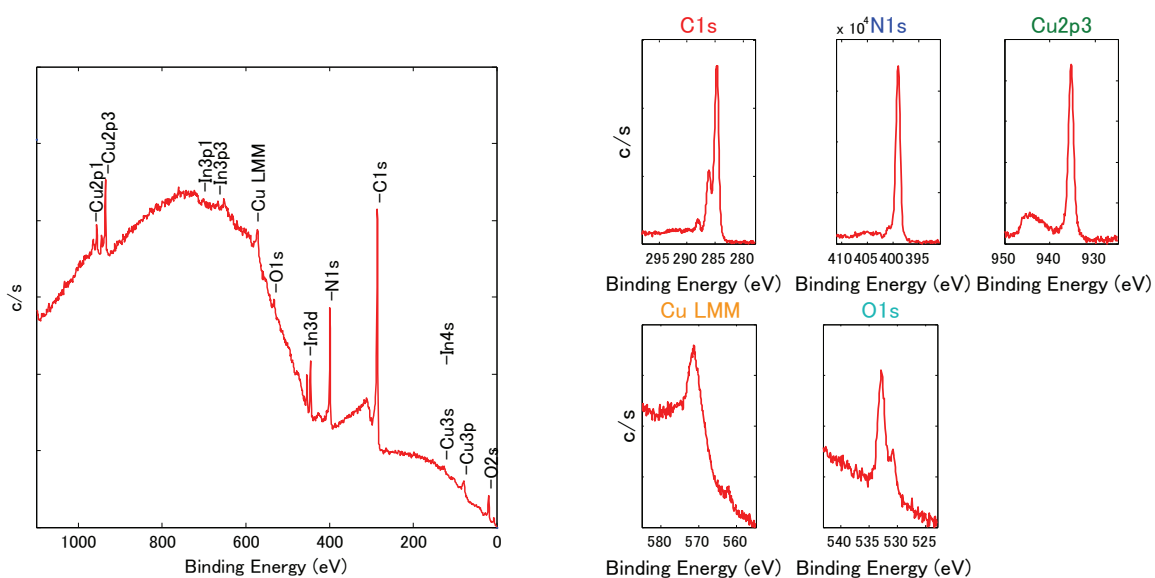
従来法の1種類のバンドパスで測定していた電子親和力の測定をさらに高精度に測定することが可能



VersaProbe III における LEIPS の構成図

各手法での試料搬送が不要なため、
同一試料の多面的な評価を容易に行うことができる

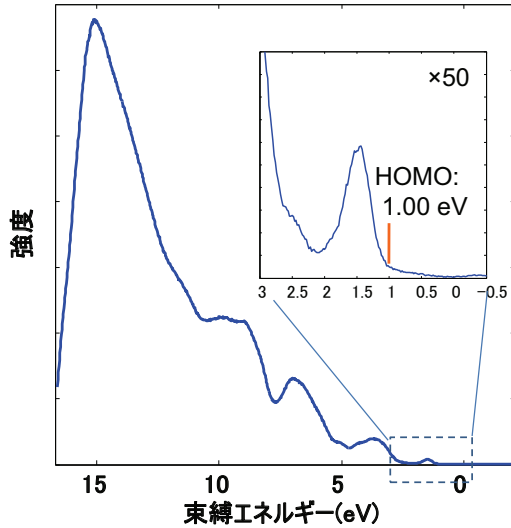
XPSスペクトル(試料: 銅フタロシアニン薄膜)



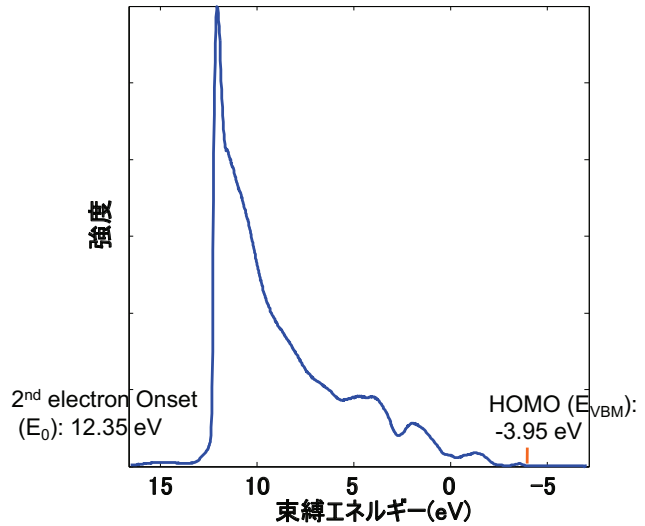
UPSスペクトル(試料:銅フタロシアニン薄膜)



価電子帯スペクトル



価電子帯スペクトル (-5 V bias)
⇒イオン化エネルギーを算出



イオン化エネルギー = 4.90 eV

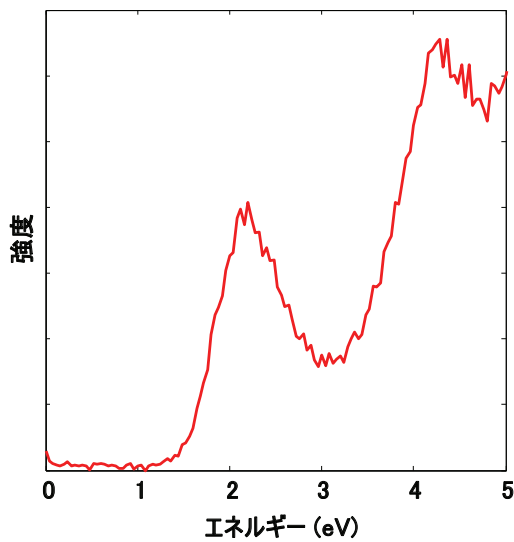
イオン化エネルギーの計算式

$$\phi = h\nu - (E_o - E_{VBM})$$

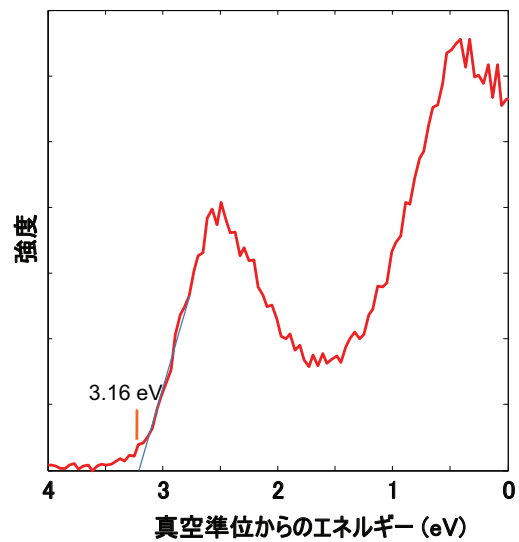
LEIPSスペクトル(試料:銅フタロシアニン薄膜)



電子のエネルギー5 eVで
測定したスペクトル

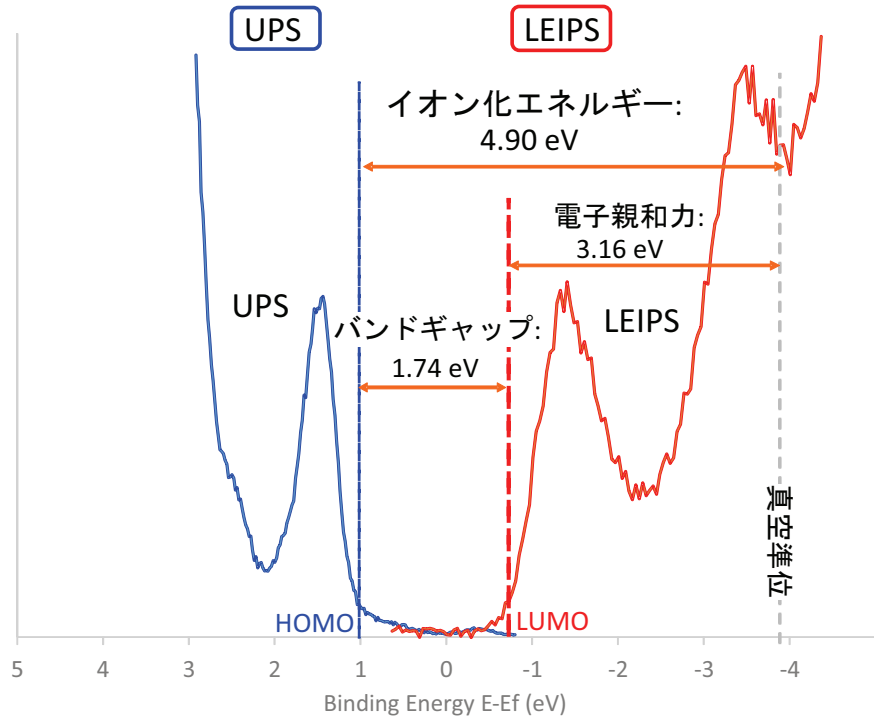


真空準位からのエネルギーより
電子親和力を算出



電子親和力: 3.16 eV

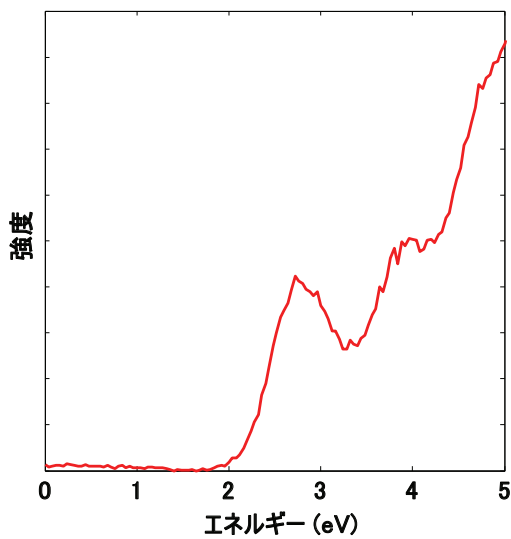
LEIPSとUPSスペクトル(試料:銅フタロシアニン薄膜)



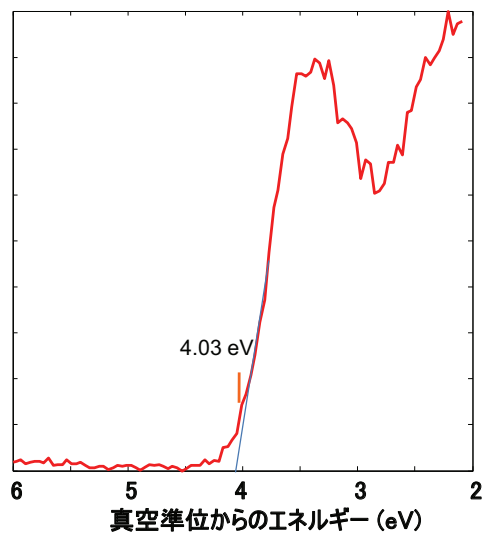
LEIPSスペクトル(試料: C₆₀薄膜)



電子のエネルギー5 eVで
測定したスペクトル



真空準位からのエネルギーより
電子親和力を算出

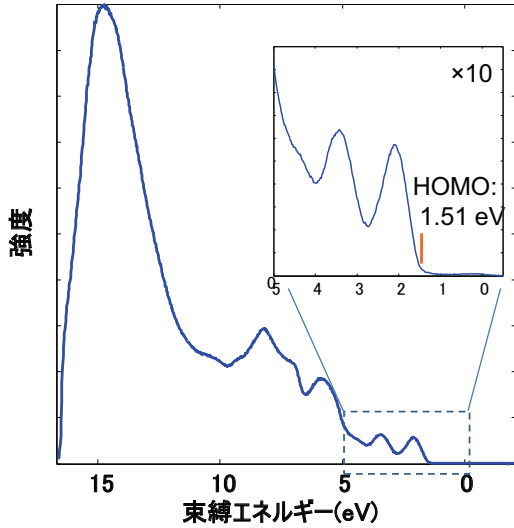


電子親和力: 4.03 eV

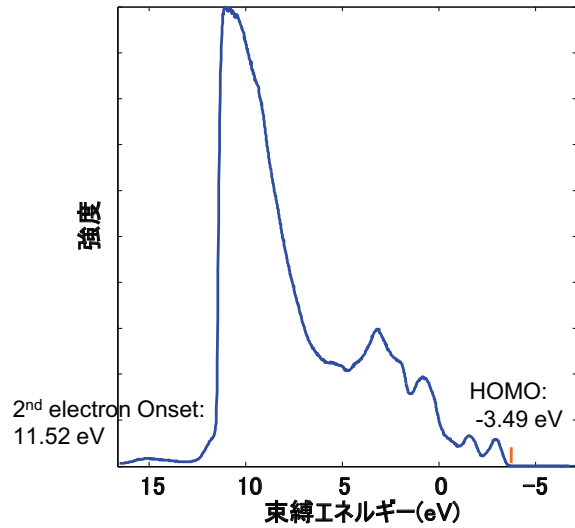
UPSスペクトル(試料: C₆₀薄膜)



価電子帯スペクトル



価電子帯スペクトル (-5 V bias)
⇒イオン化エネルギーを算出

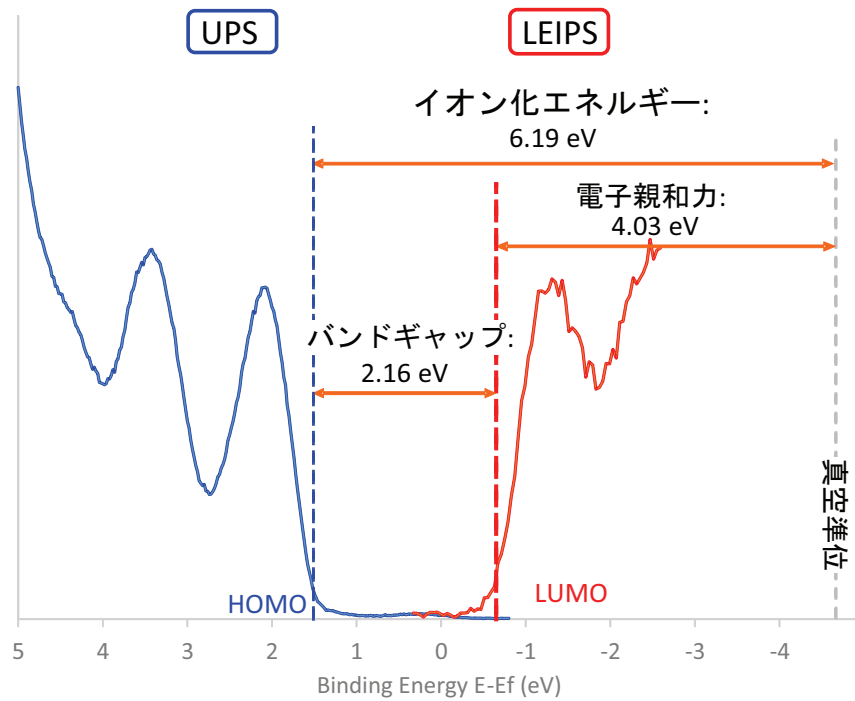


イオン化エネルギー: 6.19 eV

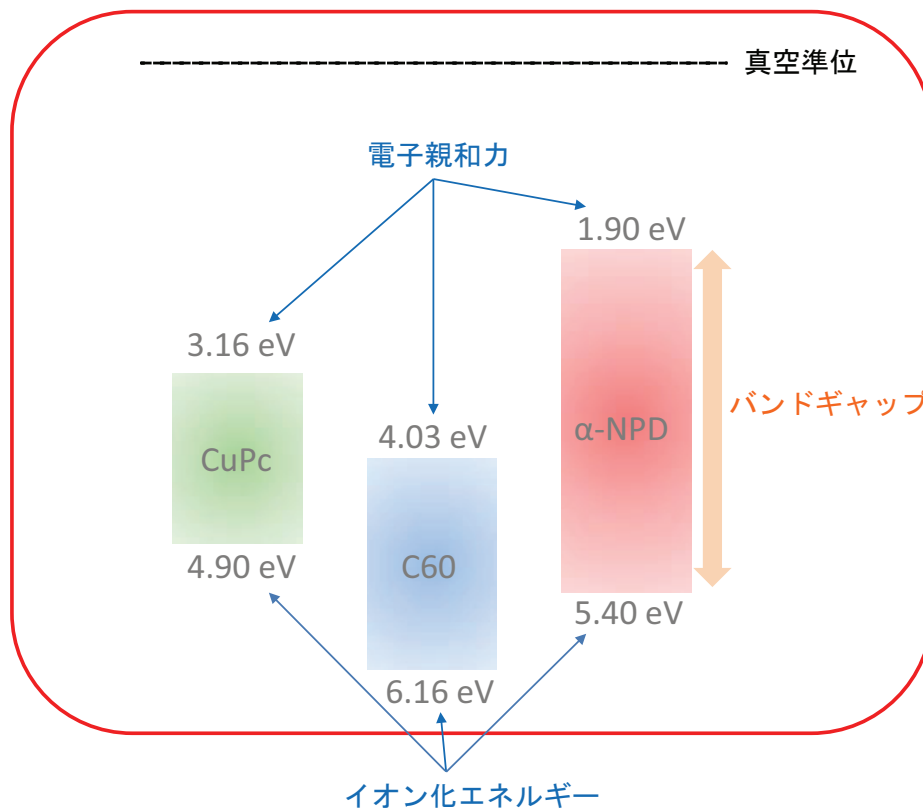
イオン化エネルギーの計算式

$$\phi = h\nu - (E_o - E_{VBM})$$

LEIPSとUPSスペクトル(試料: C₆₀薄膜)



有機EL材料のエネルギー準位図



LEIPSの特徴

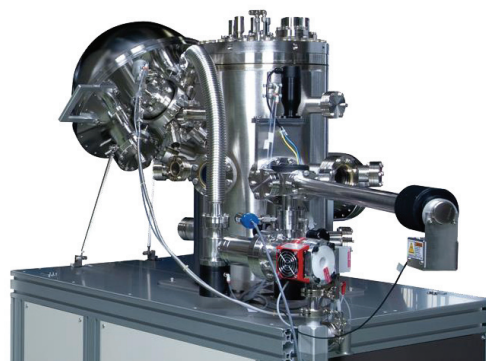


項目	【アルバック・ファイ】 LEIPS	従来の 逆光電子分光装置
試料の分析位置	XPS, UPSと同一位置分析が可能。 Ar銃, GCIB銃も同一位置の照射可能。	XPS, UPSと別位置での分析。 試料搬送が必要。
電子のエネルギー	5 eV以下 有機物に対して低損傷	~ 10 eV 有機物に対する損傷が大きい
光エネルギーの選択	大気中でバンドパスフィルターの交換が可能	事実上不可
エネルギー分解能	0.45 eV以下	~ 0.6 eV

□PHI 5000 VersaProbe III

多機能型X線光電子分光分析装置の紹介

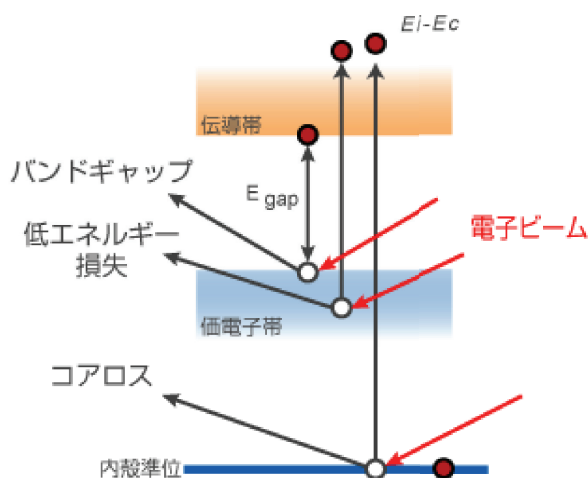
1. 装置の概要（標準機能と豊富なオプション）
2. 新しいオプション
 - 低エネルギー逆光電子分光法（LEIPS）
 - 反射電子エネルギー損失分光法（REELS）
3. LEIPSについて
4. REELSについて



PHI 5000 VersaProbe III

PAGE. 21

REELSの原理



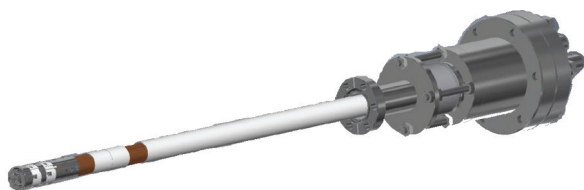
試料に電子を照射して発生する反射電子のエネルギー損失スペクトルより、原子の結合状態や、バンドギャップなどの電子状態の分析ができる。

PAGE. 22

REELS用電子銃の構成(2種類から選択可能)

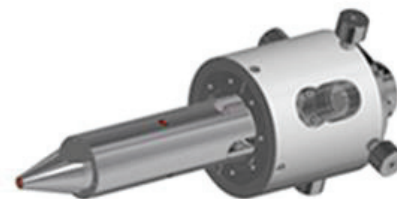


REELS用 電子銃



REELS測定用に安価に装備できる。
数百から最高 2 kVの安定した電子ビームの
照射が可能。

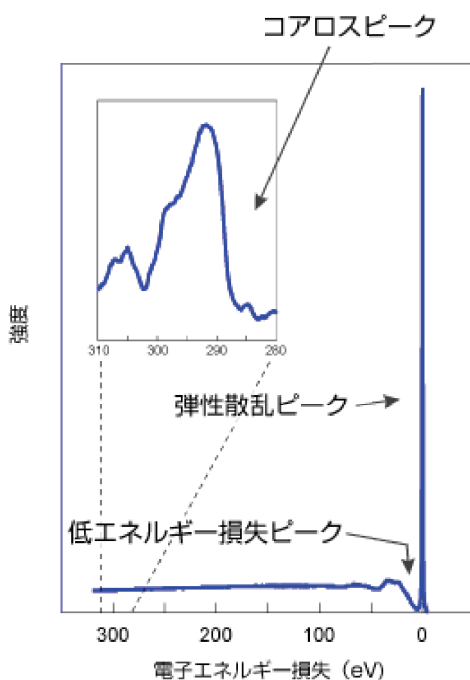
オージェ分析用 走査型電子銃



VersaProbe III のオージェ分析用の
走査型電子銃でも REELS測定が可能。
SEMイメージ上から測定箇所を指定した
分析ができる。

0.5 eV 以下の高エネルギー分解能で測定可能 (FAT モード)

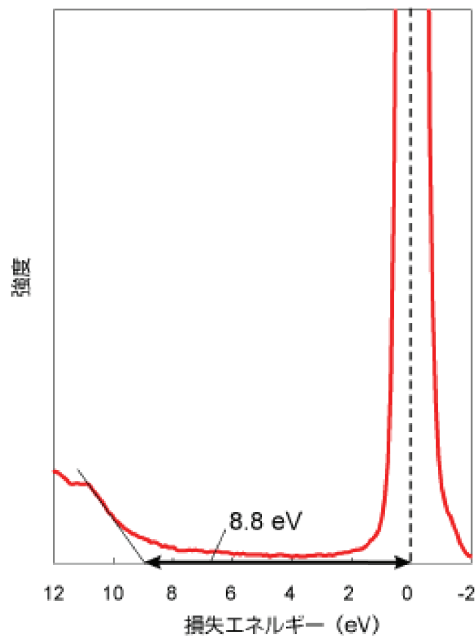
REELSで得られる情報



応用例

- 半導体のバンドギャップ測定
- 水素の相対含有量を比較
- 炭素のsp²/sp³結合の判別

REELSによるバンドギャップの評価（試料：SiO₂膜）

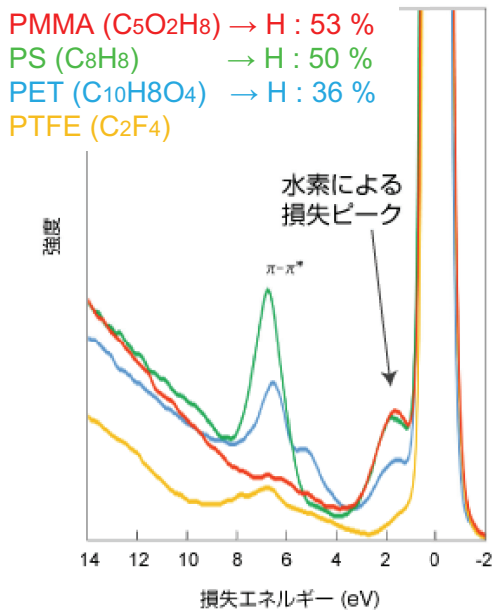


一次電子線より 8.8 eV低いエネルギーからピークが立ち上がっており、SiO₂のバンドギャップ*を知ることができる。

* T.H. DiStefano, D.E. Eastman, Solid State Communications, Volume 9, Issue 24, pp. 2259-2261 (1971)

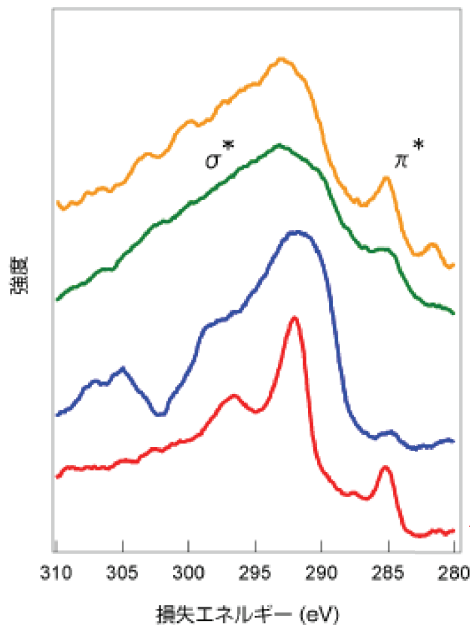
SiO₂ の REELSスペクトル（電子ビーム：1.5 keV）

REELSによる水素相対含有量の評価（試料：有機フィルム）



水素原子の反跳効果により、水素由来のエネルギー損失スピークが現れる。

各種高分子フィルムのREELSスペクトル
 （電子ビーム：1.5 keV, 100 pA）



ダイヤモンド (sp^3) および、グラファイト (sp^2) をリファレンスとして、各種DLC膜の結合状態の判別が可能。

DLC膜：PETボトル

DLC膜：HDD (FAD)

ダイヤモンド (sp^3)

グラファイト (sp^2)

グラファイト (sp^2)とダイヤモンド (sp^3) をリファレンスとしたDLC膜のREELSスペクトル（電子ビーム：1 keV）

アルバック・ファイ株式会社 www.ulvac-phi.com © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

参考文献：横溝 臣智, Journal of Surface Analysis 20, pp. 18-24 (2013)

PAGE. 27

まとめ



- PHI 5000 VersaProbeIIIの最新分析事例について紹介（LEIPSおよびREELSの原理、特徴および実測例を主に紹介）
- LEIPS
 - UPSおよびXPSとの同一点測定が可能
 - 電子エネルギー 5 eV以下の低損傷測定が可能
 - 大気中でエネルギーの選択が容易(高精度な電子親和力の評価が可能)
- REELS :
 - バンドギャップ測定が可能
 - 水素の相対含有量の比較が可能
 - 炭素の sp^2/sp^3 結合の判別が可能
- 今後の予定
 - LEIPS：有機半導体のGCIBによる深さ方向分析の評価
 - REELS：既知DLCサンプルの評価（水素の相対含有量および sp^2/sp^3 結合の評価）

アルバック・ファイ株式会社 www.ulvac-phi.com © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

PAGE. 28