JASIS 2019　新技術説明会
９月６日（金）ホテルニューオータニ 幕張

XPS の応用分野を切り拓く！
多機能型 XPS 最新オプション事例

アルバック・ファイ株式会社
分析室
寺島　雅弘

XPSの応用分野を切り拓く！
多機能型XPS最新オプション事例

アルバック・ファイ(株)　分析室
寺島　雅弘

JASIS 2019 新技術説明会

2019年9月6日

ホテルニューオータニ幕張（N-5）

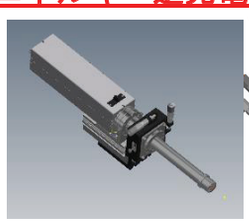
ULVAC-PHI, INC.

© 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

多機能型X線光電子分光分析装置　PHI 5000 VersaProbe III

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)をベースに様々なオプションの取り付けが可能

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）

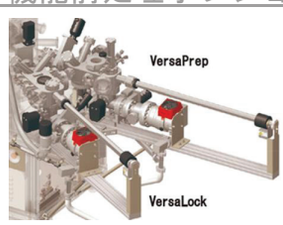


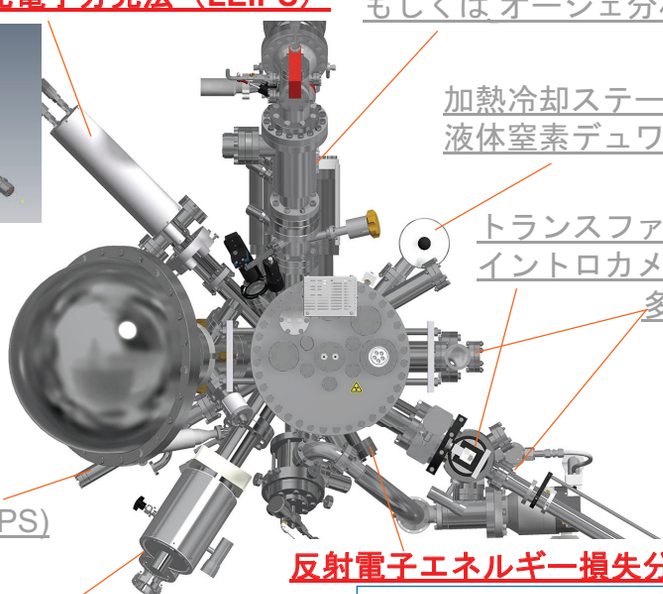
アルゴンガスクラスターイオン銃(GCIB)
もしくは オージェ分析用走査型電子銃(SAM)

加熱冷却ステージ用
液体窒素デュワー（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)

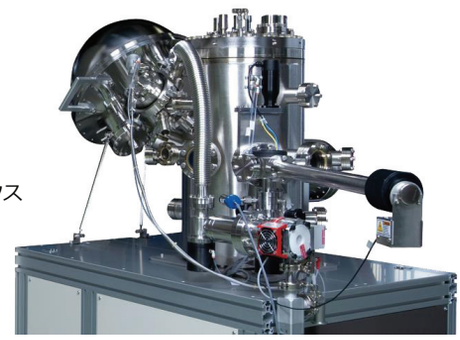
反射電子エネルギー損失分光法（REELS）

C_{60}イオン銃 もしくは
アルゴンガスクラスターイオン銃(GCIB)

内容

□PHI 5000 VersaProbe III
多機能型X線光電子分光分析装置の最新オプション紹介

1. LEIPS[1)]（低エネルギー逆光電子分光法）について
   ・原理、構成、特徴および応用事例
2. REELS[2)]（反射電子エネルギー損失分光法）について
   ・原理、特徴および応用事例



1）LEIPS：Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy
文献：吉田弘幸,「低エネルギー逆光電子分光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)
特許：P6108361（固体の空準位測定方法および装置：吉田弘幸）

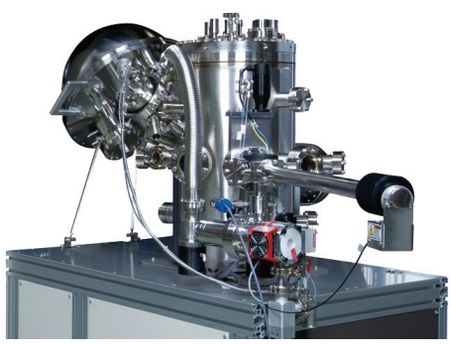
2）REELS：Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy

 © 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最新オプション紹介

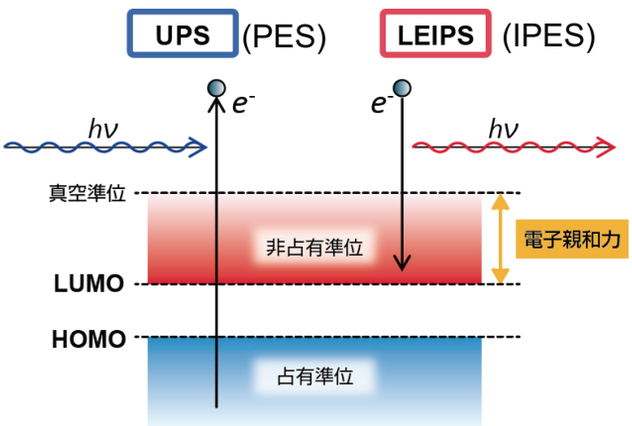
1. LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）について
   ・原理、構成、特徴および応用事例
2. REELS（反射電子エネルギー損失分光法）について
   ・原理、特徴および応用事例



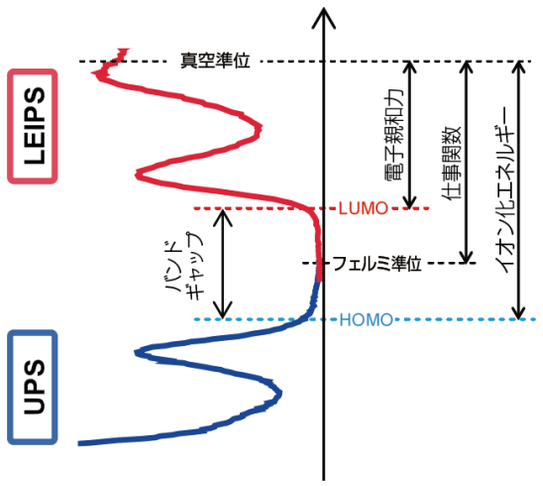
LEIPS：Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy
REELS：Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）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



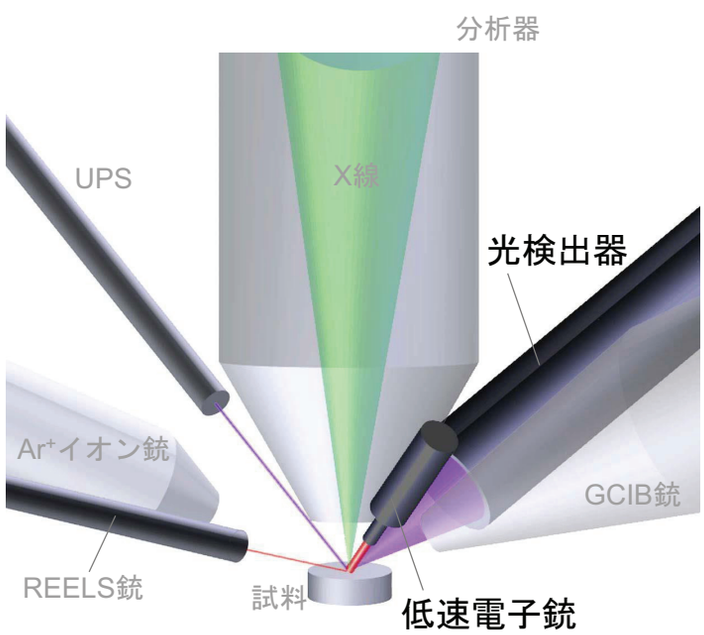
UPSとLEIPSスペクトル

UPS：占有準位の情報
LEIPS：非占有準位の情報

バンド構造の情報が得られる

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

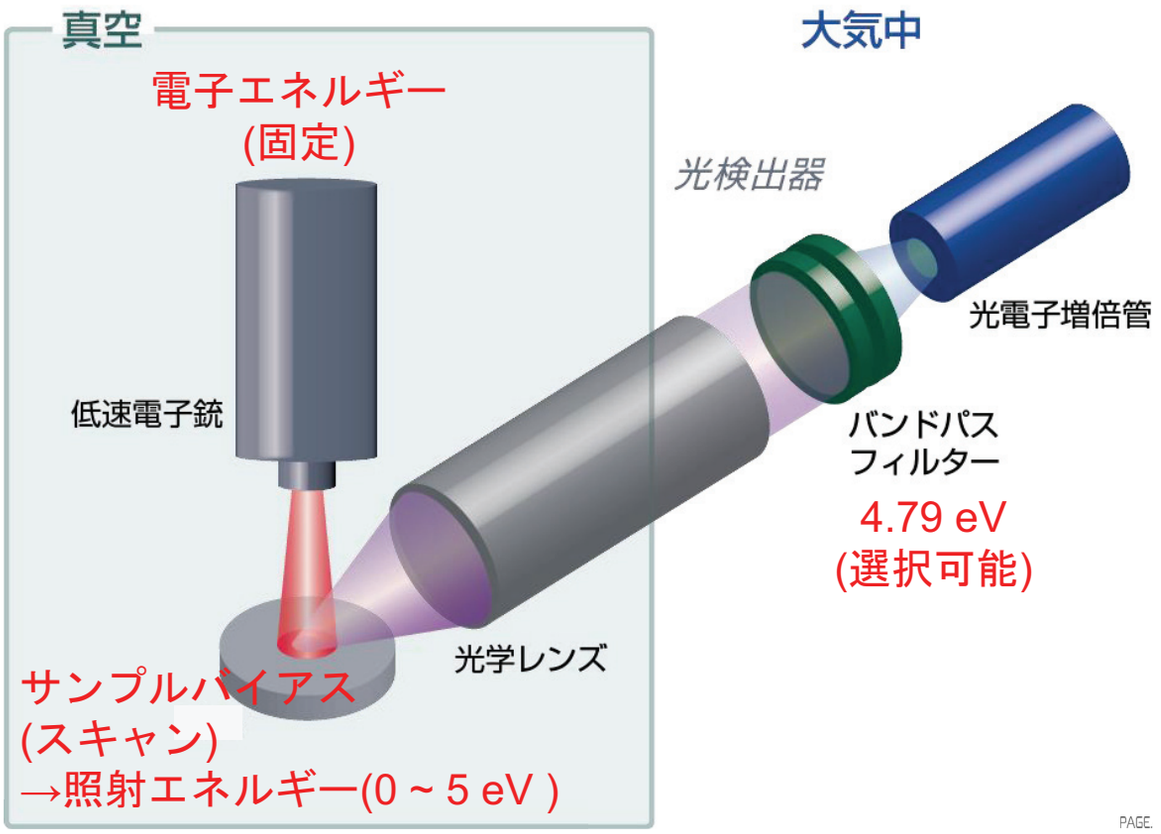
LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）の構成



VersaProbe III における LEIPSの構成図

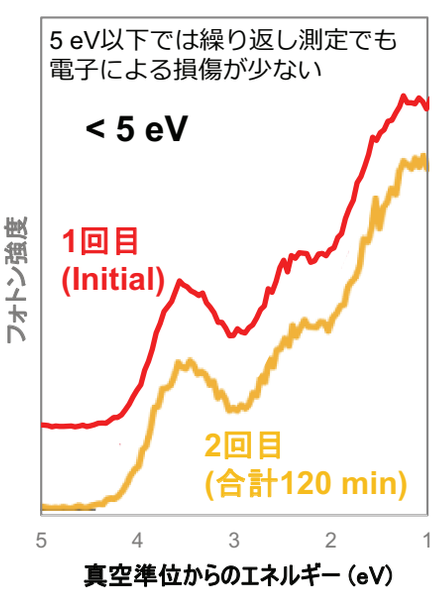
 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）の測定方法

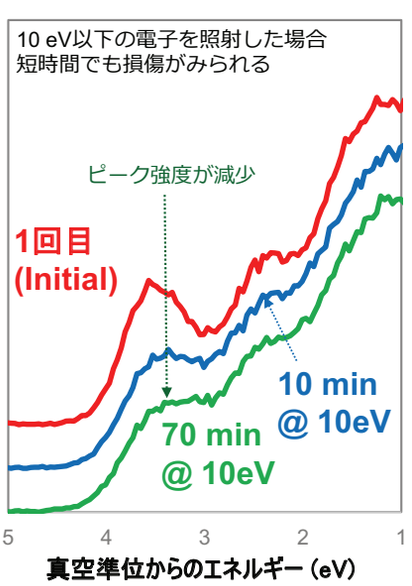


LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）の特徴

LEIPS



従来の逆光電子分光法 (IPES)

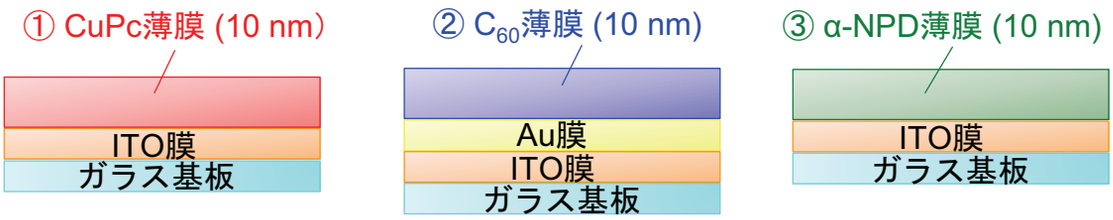


有機物の低損傷分析が可能（試料： C_{60}薄膜）

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）

© 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

有機EL薄膜の最表面の測定

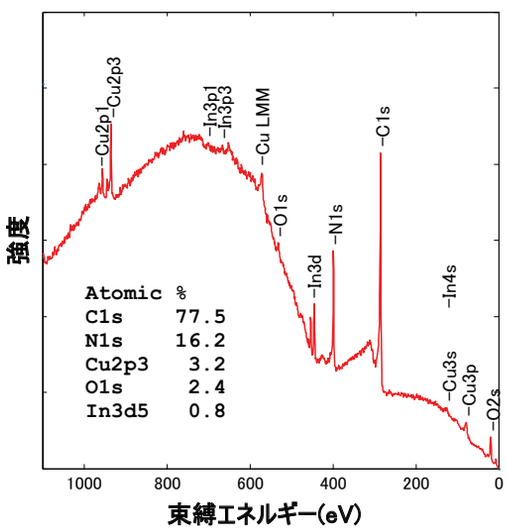


試料提供：有機光エレクトロニクス実用化開発センター（i³-opera)

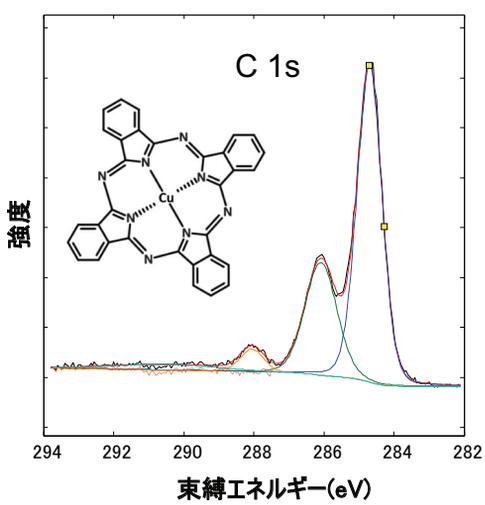
 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

① CuPc薄膜：XPSスペクトル

ワイドスペクトル



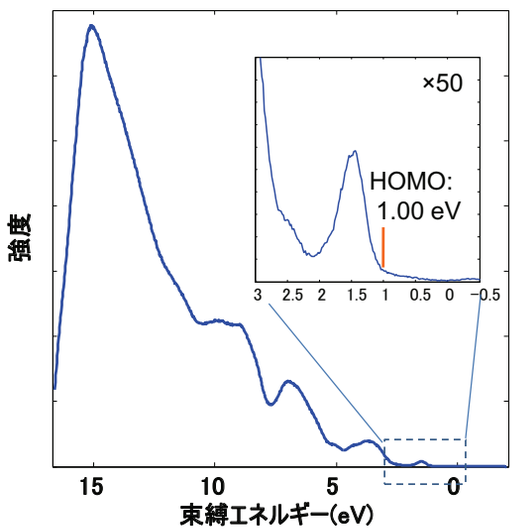
ナロースペクトル



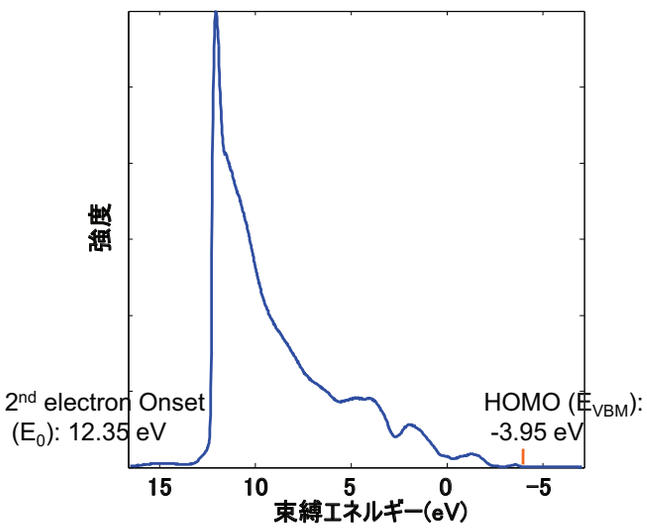
 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

① CuPc薄膜：UPSスペクトル

UPSスペクトル



UPSスペクトル（-5 V bias）
⇒イオン化エネルギーを算出



励起源 He I 線（hν）：21.2 eV

イオン化エネルギー = 4.90 eV

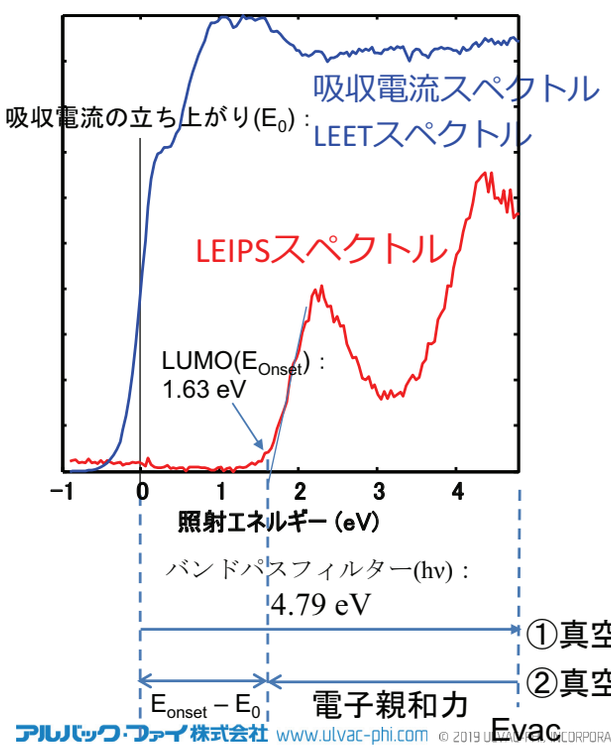
イオン化エネルギーの計算式

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

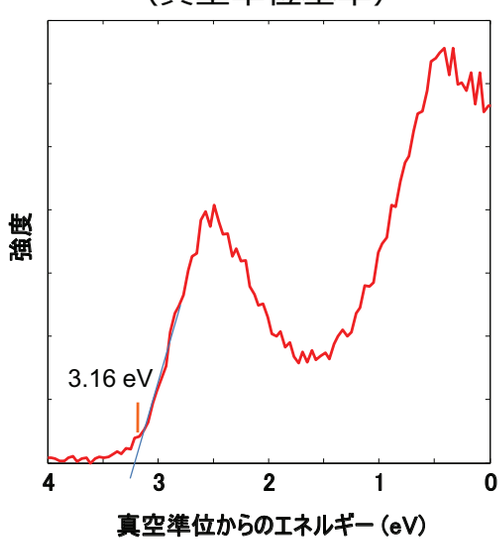
© 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

① CuPc薄膜：LEIPSスペクトル

測定データ



LEIPSスペクトル
（真空準位基準）



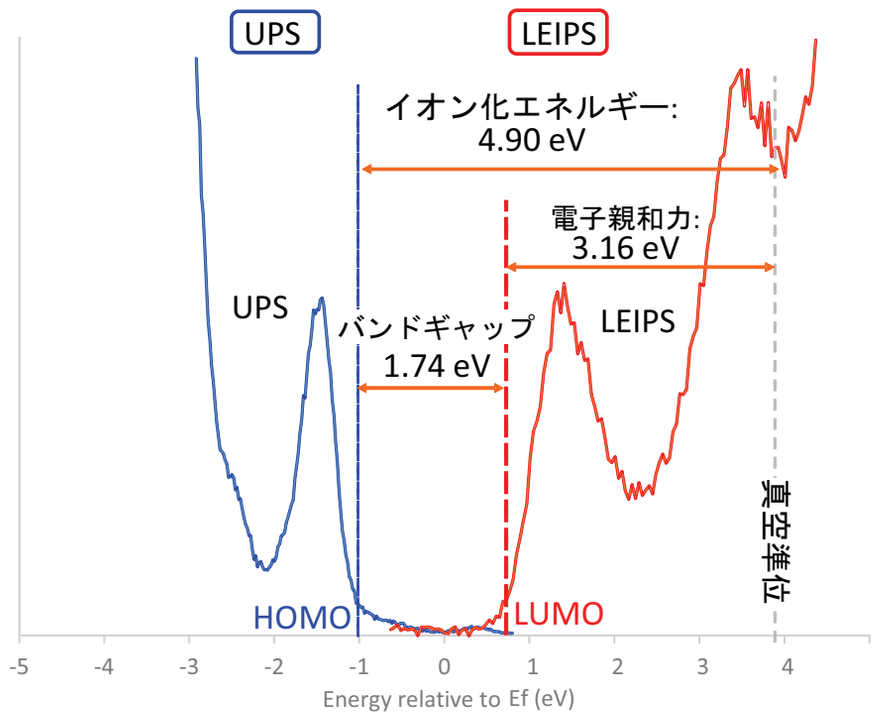
電子親和力 = 3.16 eV

電子親和力の計算式

EA=hv-(E_{Onset}-E_0)

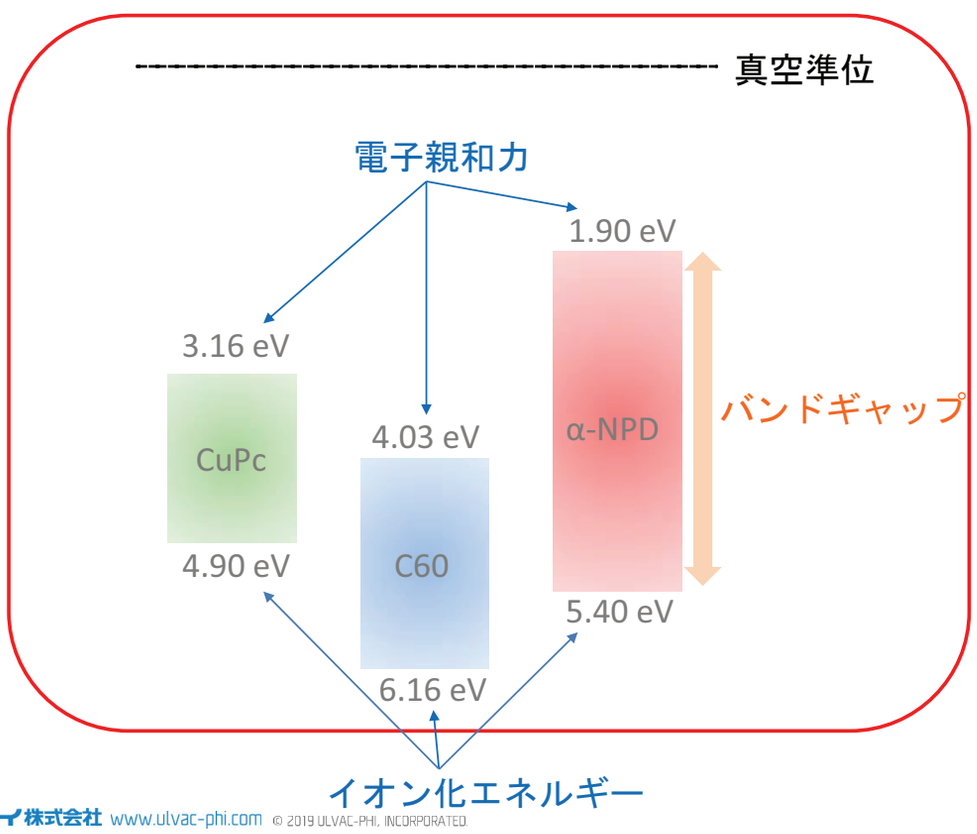
© 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

① CuPc薄膜：UPSとLEIPSスペクトル



 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

有機EL材料のエネルギー準位図



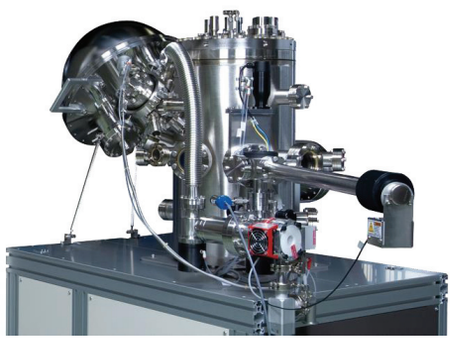
 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

内容

- PHI 5000 VersaProbe III
  多機能型X線光電子分光分析装置の最新オプション紹介

1. LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）について
   ・原理、構成、特徴および応用事例
2. REELS（反射電子エネルギー損失分光法）について
   ・原理、特徴および応用事例

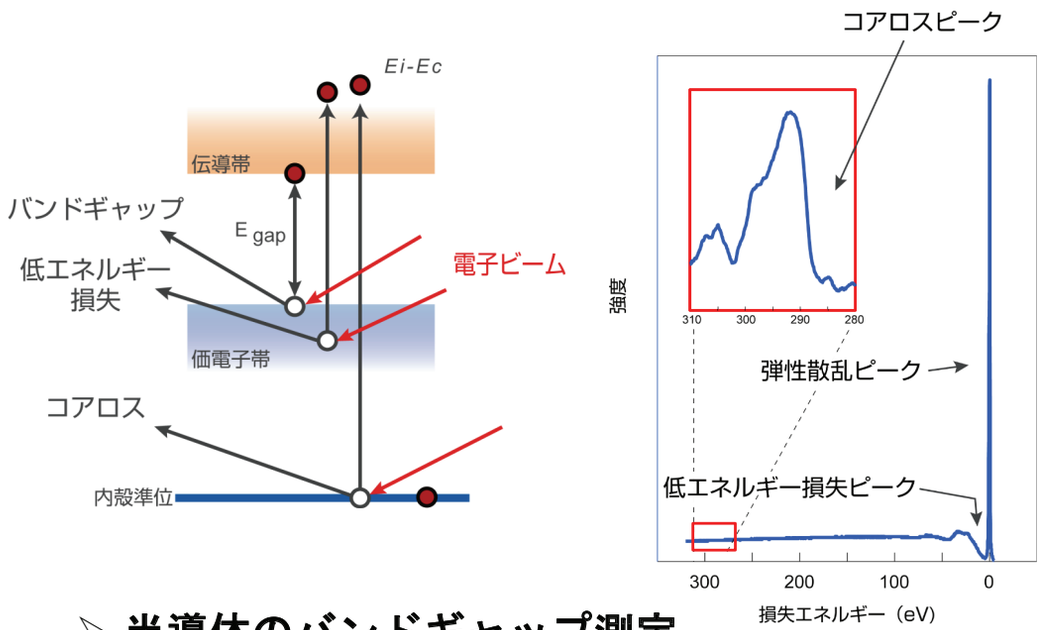
LEIPS：Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy
REELS : Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy



PHI 5000 VersaProbe III

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

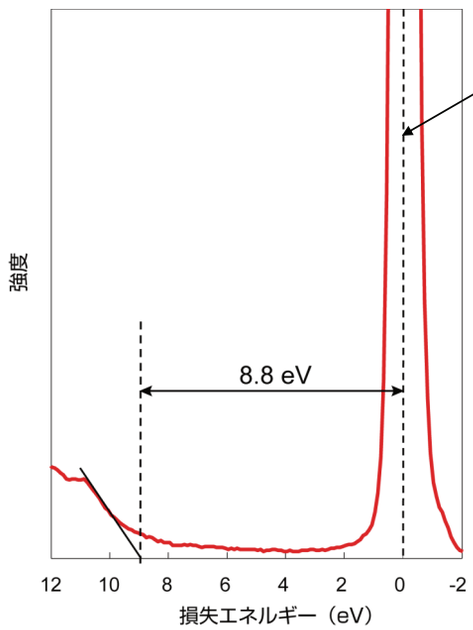
REELSの原理および特徴



- **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sp^2/sp^3結合の判別**

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

REELSによるバンドギャップの評価（試料：SiO_2膜）



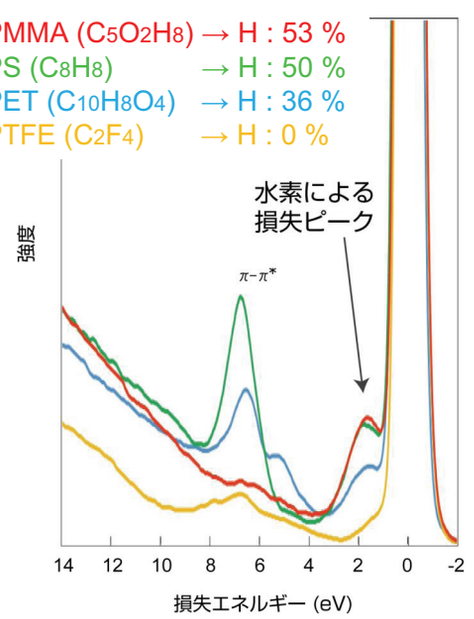
入射電子の弾性散乱ピークより8.8 eV低い
エネルギーからピークが立ち上がっており、
SiO_2膜のバンドギャップを知ることができる。

SiO_2 の REELSスペクトル（電子ビーム：1.5 keV）

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

REELSによる水素相対含有量の評価（試料：有機フィルム）

PMMA ($C_5O_2H_8$) → H : 53 %
PS (C_8H_8) → H : 50 %
PET ($C_{10}H_8O_4$) → H : 36 %
PTFE (C_2F_4) → H : 0 %

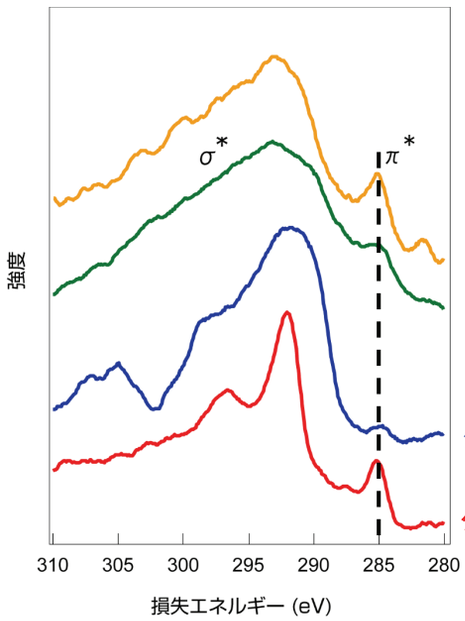


水素原子の反跳効果により、水素由来の
エネルギー損失ピークが現れる。

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）

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

REELSによるsp²/sp³結合の評価（試料：DLC膜）



PETボトル内壁のDLC膜は、HDD上のDLC膜よりもsp²構造の割合が高い傾向が確認された。

DLC膜：PETボトル（ガスバリア）

DLC膜：HDD（FAD）

ダイヤモンド（sp³）

グラファイト（sp²）

グラファイト（sp²)とダイヤモンド（sp³）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）

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.

まとめ

- PHI 5000 VersaProbeIIIの最新オプションについて紹介
  (LEIPSおよびREELSの原理、特徴および実測例を主に紹介)

- LEIPS（低エネルギー逆光電子分光法）について
  - UPSおよびXPSとの同一点測定
  - 電子エネルギー 5 eV以下の低損傷測定
  - 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（反射電子エネルギー損失分光法）について
  - バンドギャップ測定
  - 水素の相対含有量の比較
  - 炭素のsp²/sp³結合の判別

- 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

 © 2019 ULVAC-PHI, INCORPORATED.