

国際学会報告

ECASIA' 19 [2019 年 9 月 15 日～ 20 日]

AVS 66th [2019 年 10 月 20 日～ 25 日]

SIMS-22 [2019 年 10 月 20 日～ 25 日]

PSA-19 [2019 年 11 月 3 日～ 8 日]

アルバック・ファイ株式会社

分析室

間宮 一敏 飯田 真一

開催日： 2019年9月15日（日）～20日（金）
 場所： インターナショナルコンgressセンター
 （ドイツ ドレスデン）
 総参加者数： 約350名

概要：
 ヨーロッパ各国で隔年で開催される表面分析の応用に関する
 国際会議。通例は秋の開催。
 次回は2021年6月にアイルランドのレムリックで開催される
 予定。



エクスカージョンで訪れたエルベ川のロシュヴィッツ橋

9月15日(月)

午前	PL	昼食			
午後1	DPR	NAP	ELE	DAT	
午後2	DPR	NAP	ELE	DAT	

9月17日(水)

午前1	TEC	IMA	POL	CAT
午前2	TEC	IMA	BIO	CAT

9月16日(火)

午前1	DPR	NAP	BIO	COR
午前2	DPR	IMA	BIO	COR
午後1	DPR	IMA	BIO	HER
午後2	CAT	IMA	TEC	COR

9月18日(木)

午前1	PL	POL	ENE	MET	CAT
午前2	POL	ENE	MET	CAT	
午後1	POL	ENE	MET	DPR	
午後2	POL	ENE	MET	DPR	

9月19日(金)

午前	PL	CER	GLA	DPR	MET
----	----	-----	-----	-----	-----

分野

	BIO 生命科学
	CAT 触媒
	CER セラミックス
	COR 腐食&摩擦
	DAT データ解析&計測学
	DPR 薄膜&深さ方向分析
	ELE エレクトロニクス
	ENE 再生可能エネルギー
	ENV 環境
	GLA ガラス
	HER 考古学&地学
	IMA ナノマテリアル&イメージング
	MET 金属
	NAP 準大気圧下分析
	POL ポリマー
	TEC 新技術
	PL 全体講演

	発表者	タイトル
1	間宮 一敏	Auger Electron Spectroscopy Analysis of Phase-change Memory Cells
2	寺島 雅弘	The Electronic Band Structure Analysis of OLED Device by Means of in-situ LEIPS and UPS combined with GCIB
3	Greg Fisher	Visualization of Nanoscale Features and Structural Assessment of (sub-)monolayer Coatings in Devices by Tandem MS Imaging
4	Kateryna Artyushkova	Multi-technique Surface Analysis of Graphenes
5	渡邊 勝己	Measurements of Empirical Relative Sensitivity Factors in CrK α X-ray
6	Ben Schmidt	New Analytical Options on PHI VersaProbe III XPS System for Characterization of Electronic Materials
7	Jennifer Mann	Beyond the Surface: Design & Applications of a New Laboratory-Based Scanning XPS/HAXPES Instrument
8	Ashley Ellsworth	Using AES, EDS, and FIB to Detect, Identify, and Image Buried Metallic Particles
9	John Newman	XPS, TOF-SIMS, and AES Analysis of Fresh and Aged Alumina-Supported Silver Catalysts

背景・目的

大容量と高速アクセスを兼ね備えた次世代不揮発メモリは様々な方式が互いに競い合っている。そのなかで相変化メモリ(PcRAM)はいち早く実用に供されているがさらなる性能向上のためには作成したセルの微小部解析が必要。



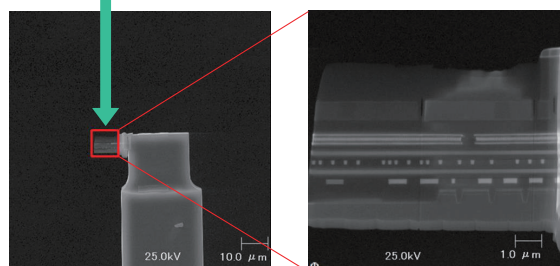
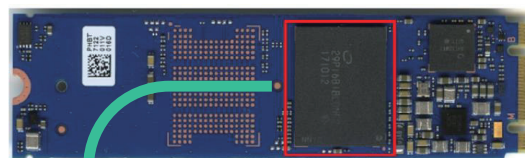
AESによる解析

測定条件

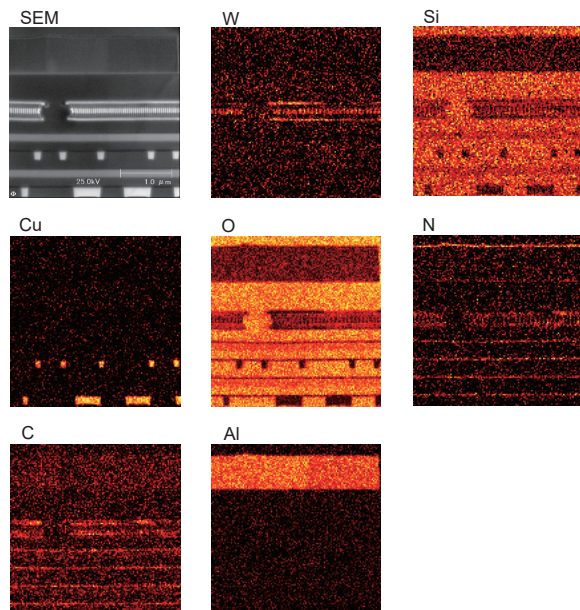
測定	
加速電圧	25 kV
ビーム電流	0.5nA (SEM), 3nA (AES)
マップ解像度	256 x 256 ピクセル

試料

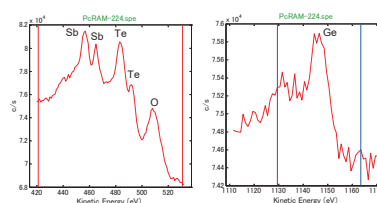
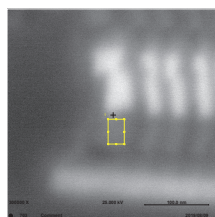
市販相変化メモリモジュールからセルを切り出して薄片化



6

結果 メモリセル階層構造のAESマップ観察

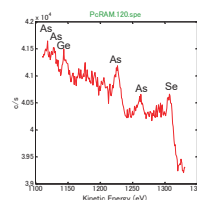
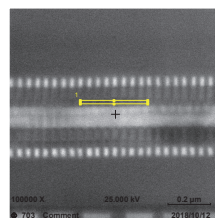
相変化素子部主要元素比率



Ge1	Sb1	Te1
27.5	25.8	46.7

Atomic%

OTSスイッチ部主要元素比率



Ge1	As1	Se1
8.6	19.7	71.7

Atomic%

7

背景・目的

2次元物質のグラフェンは基礎科学分野でも工業応用の分野でも大変重要な物質で表面分析を含め多くの計測手法が評価に用いられている。

VersaProbe IIIのオプションを利用したグラフェン薄膜の分析結果を紹介する。

試料

基板の異なる単層グラフェンシート4種

Monolayer graphene	Monolayer graphene	Monolayer graphene	Monolayer graphene
Monolayer BN	PET	SiO ₂	glass
SiO ₂			

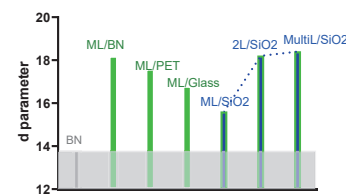
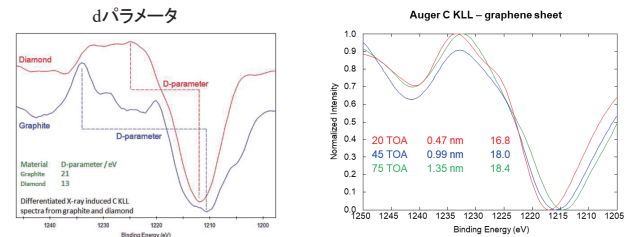
SiO₂基板の厚さの異なるグラフェンシート3種

Monolayer graphene	2L graphene	Multilayered graphene
SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂

多層グラフェンシート

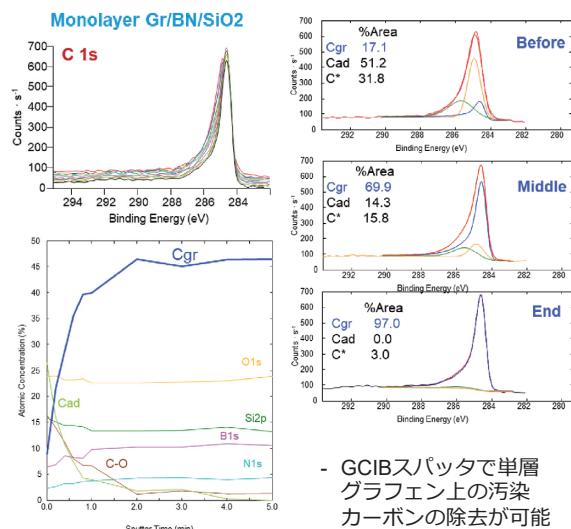


X線励起 C KLL オージェスペクトル



- グラフェンの存在を定性的に確認
- 表面汚染炭素成分の影響があるのでdパラメータの値は16~18程度の幅を持つ (C KLLは情報深さが比較的浅い)

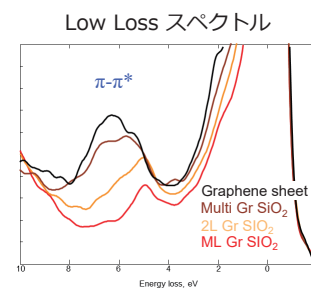
GCIB デプスプロファイリング



5kV 10nA raster size 3x3 mm
1300 cluster size, 3.8 eV/atom

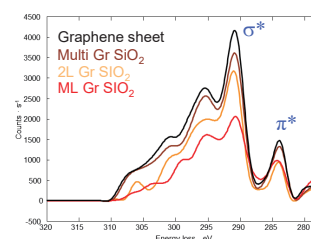
Sputter rate:
-7.5 nm/min for PMMA
-0.05 nm/min for SiO₂

REELS スペクトル



π - π^* ロス構造が層の厚さとともに変化している

C K-端 Core Loss スペクトル



sp^2 構造特有の π^* ロス構造が検出されている。

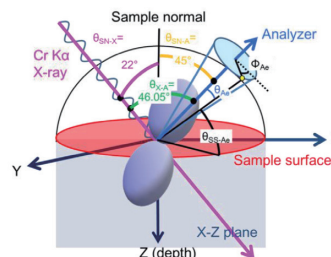
背景・目的

PHI Quantes では Cr K α 線 励起スペクトルを用いた定量解析用に計算から求められた相対感度係数(RSF)を提供している。一方、実試料の計測値から求めた“経験的”感度係数の評価も進めておりその結果について報告する。

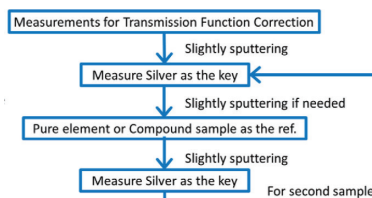
測定条件

測定	
X線	Cr K α 線 100 μ m ϕ (50W)
光電子取り出し角度	90度 (試料表面から)
パスエネルギー	112 eV
エネルギーステップ	0.1 eV

測定系の配置と測定手順

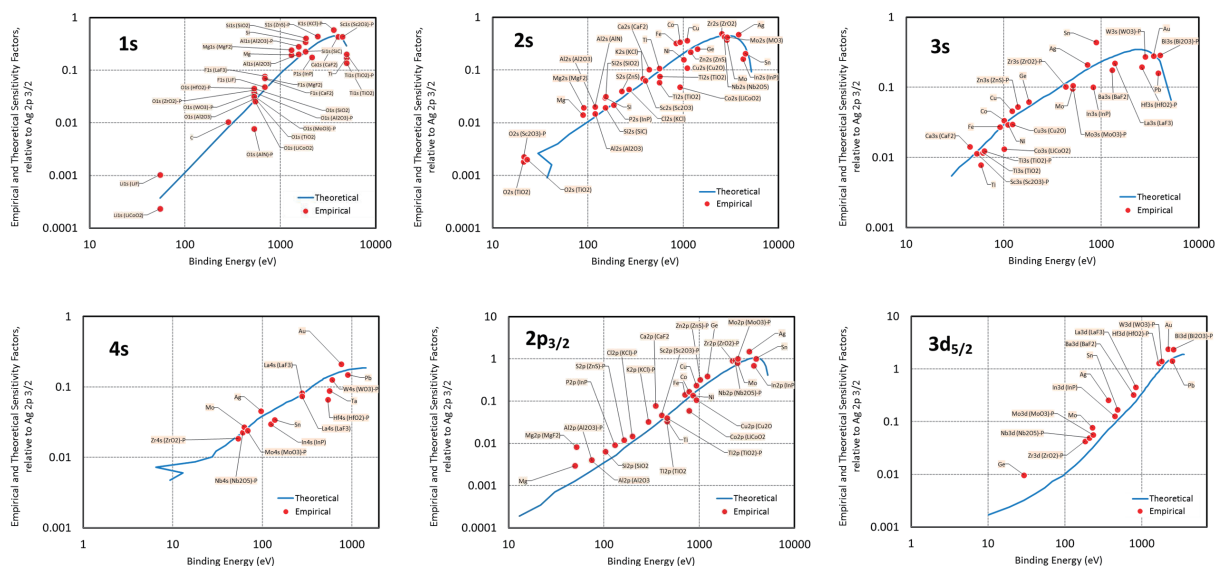


Cr K α X線源 - 検出器のなす角 (46度) は Al K α X線源 - 検出器のなす角 (45度) とほぼ同じ設計となっている。



測定に当たっては最初に透過関数の確認を行ったのち、参照試料の前後にキー試料(Ag)の測定を挟んで再現性の確認を取りつつ進めた。

結果



実験から求めたRSF(赤点)は計算より求められたRSF(青実線)とよく一致する傾向を示した。

背景・目的

VersaProbe IIIは多彩なオプションが取り付け可能なXPS測定装置である。

UPS/LEIPS (Low energy inverse photoemission spectroscopy) の組み合わせにより、OLEDのような発光デバイスや太陽電池のような光電変換デバイスの評価に重要な、仕事関数、イオン化エネルギー、電子親和力などのバンド構造の重要なパラメータが一通り取得可能である。

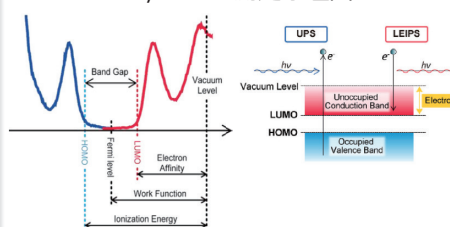
REELS (Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy) はバンドギャップの評価や水素の検出などユニークな分析が可能である。

* 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及び装置：吉田 弘幸)

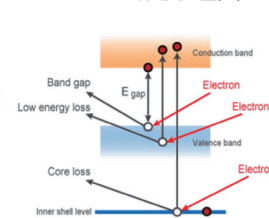
測定手法の特徴

手法	取得可能な情報	VersaProbe III の優位性
UPS	仕事関数 イオン化エネルギー 価電子帯スペクトル Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)	紫外線に敏感な試料に対してオプションで減光フィルターを取り付け可能
LEIPS	電子親和力 伝導帯スペクトル Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)	有機物試料に対する電子線ダメージを低減するため低エネルギー電子線での測定が可能
REELS	バンドギャップ 水素検出	2 keV までの範囲でエネルギー可変

UPS/LEIPS 測定原理図

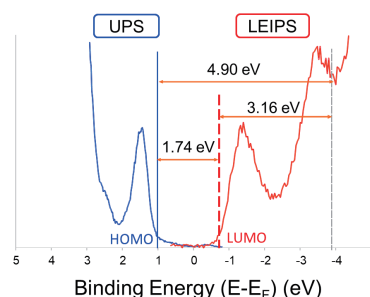


REELS 測定原理図

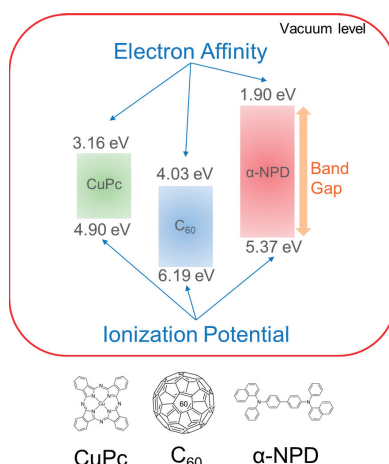


結果 測定例① UPS & LEIPS

CuPc(銅フタロシアニン)のUPS/LEIPSスペクトルとバンド構造

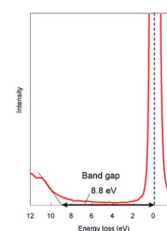


OLEDで代表的ないくつかの材料について UPS/LEIPS スペクトルからバンド構造を評価した結果

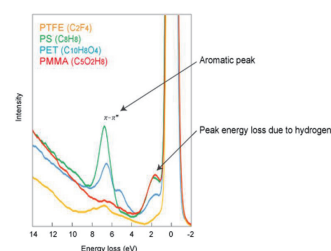


測定例② REELS

SiO₂のバンドギャップ評価結果



ポリマー中の水素検出



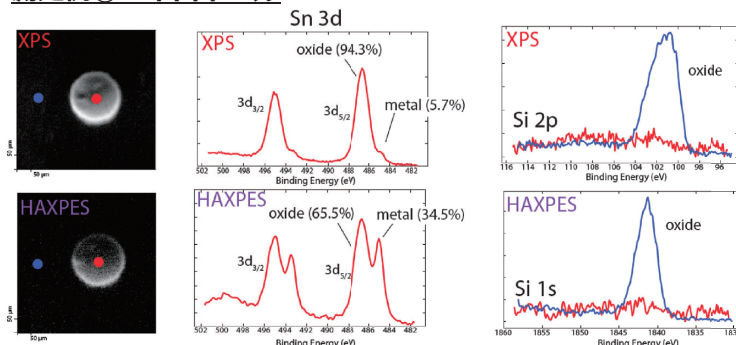
背景・目的

PHI Quantes はAl Ka 線源とCr Ka 線源を兼ね備えたラボ型HAXPES装置である。

両線源ともにマイクロフォーカスX線の照射が可能で全く同一の微小ポイントでXPS/HAXPES のスペクトル取得が可能である。

本報告では PHI Quantes ならではの測定結果を3例紹介する。

測定例① 半田ボール



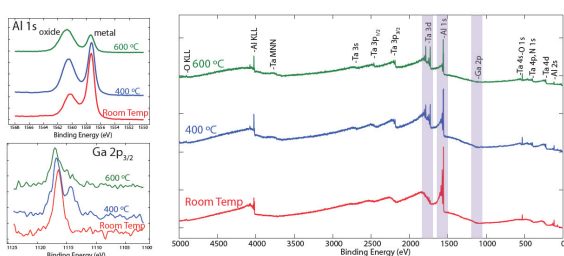
Al線源、Cr線源ともにSXI像の観察が可能で、まったく同一の微小測定点でXPSとHAXPESの両スペクトルを取得可能である。

半田ボール上のSn3dスペクトルでは、Al線源スペクトルはほぼ酸化物のピークだけなのに対して、Cr線源スペクトルではその下の金属Sn成分のスペクトルも検出した。

半田ボール上のSi2pスペクトルではAl線源、Cr線源ともに周辺のSiの信号を拾っておらず、Cr線がAl線と同等の微小部分分析能力を持っていることが確認できる。

14

測定例② GaN系高速トランジスタ用薄膜



Al (20 nm)
Ta (5 nm)
AlGaIn (23 nm)
GaN

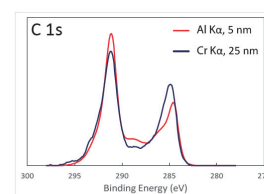
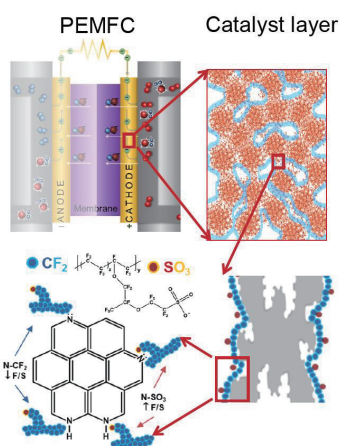
Sample provided by Dr. Olivier Renault
CEA LETI, Grenoble, France

アニール温度が高くなるにつれてサーベイススペクトル中のTaピーク強度が高くなり、TaのAl層への拡散を示している。

Al 1s スペクトルの低エネルギー側ピークの低減と高エネルギー側ピークの成長はアニールによるAl膜の酸化を示している。

Ga 2p 3/2 ピークの低エネルギー側のすその成長AlGaIn/GaN中のGaの還元を示唆している。

測定例③ 固体高分子形燃料電池



C chemistry						
	C-C	C-O	C=O	C-F	CF ₂	CF ₃
5 nm	14.2	13.9	8.5	8.7	39.1	15.6
25 nm	11.6	22.0	9.7	6.7	28.7	21.3

In deeper layers, more of the carbon from the catalyst is observed while at the surface more of ionomer chemistry is detected.

固体高分子燃料電池の正極表面をAl Ka線とCr Ka線それぞれ測定すると、情報深さの深いCr Ka線スペクトルではAl Ka線スペクトルに比較して、触媒のC-O、C=O成分が多く検出され、表面に配向しているCF_x成分は少なく検出された。

15

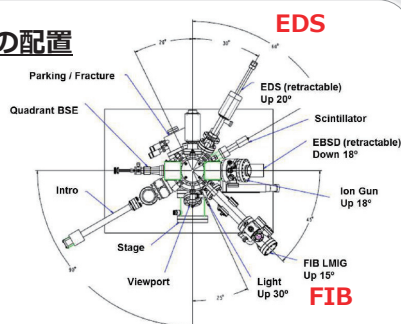
背景・目的

AESは表面微小部の組成情報を得ることができる手法であるが、EDSやFIBと組み合わせることによってより深い情報を補完することが可能である。

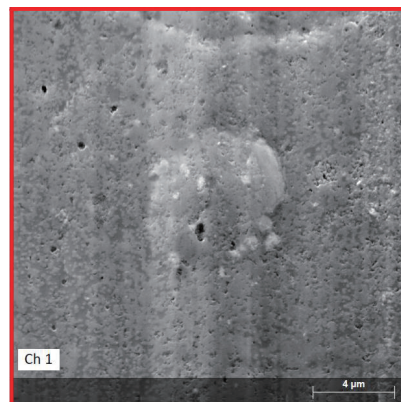
応用例として、Al材中の埋もれた欠陥について、AESとEDS, FIB を組み合わせた分析結果を報告する。

710のオプションの配置

710には右図の配置でEDS, FIB オプションを取り付け可能である。



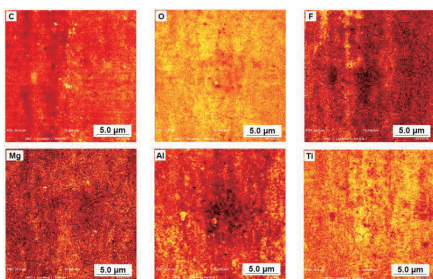
試料



試料はTi表面処理を施したAl板。
SEM観察により欠陥が確認された。

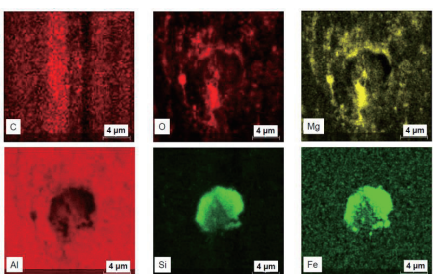
結果

欠陥部AESマップ



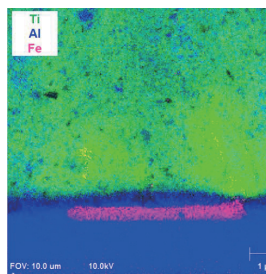
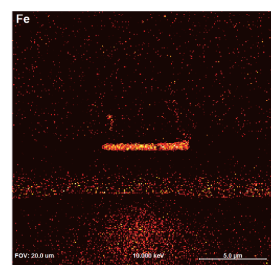
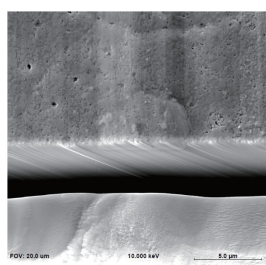
表面AESマップでは欠陥部分に特有な元素分布は観察されなかった。

欠陥部EDSマップ



より深くを見るEDSマップから、欠陥部分にFe, Siが検出された。

FIBによる断面加工と断面のAESマップ



およそ1 mmの深さにFe異物が埋まっていることがAESマップで確認された。

開催日： 2019年10月20日（日）～25日（金）
 場所： Greater Columbus Convention Center
 （アメリカ オハイオ州コロンバス）
 総参加者数： 約2500名



概要：
 毎年アメリカ真空学会(AVS)によって開催される真空及びその
 応用に関する国際会議と巨大な見本市。
 今年は10月25日（日）からコロラド州デンバーにて開催予定。



会場となった Greater Columbus Convention Center

		A120	A122	A124	A210	A211	A212	A213	A214
10/20 (日)	午後	バイオ							
10/21(月)	午前	バイオ	薄膜	薄膜	MEMS	表面科学	触媒	真空技術	原子プロセス
	午後	バイオ	薄膜	薄膜	MEMS	データ解析	エネ遷移	真空技術	電子光学材料
10/22(火)	午前	バイオ	薄膜	薄膜	MEMS	表面科学	エネ遷移	真空技術	電子光学材料
	午後	バイオ	薄膜	薄膜	MEMS	表面科学		真空技術	電子光学材料
	夕方	ポスターセッション							
10/23(水)	午前	バイオ	薄膜	化学分析	磁性		エリブソ分光	触媒	電子光学材料
	午後	化学分析	薄膜	化学分析	磁性	表面科学	エリブソ分光	触媒	電子光学材料
10/24(木)	午前	化学分析	薄膜	光源	磁性	表面科学	材料劣化	触媒	電子光学材料
	午後	化学分析	薄膜	薄膜	光源	表面科学	材料劣化	触媒	
	夕方	ポスターセッション							
10/25 (金)	午前							触媒	
		A215	A216	A220	A222	A226	B130	B131	B231
10/20 (日)	午後								
10/21(月)	午前	レアアース	二次元					プラズマ	量子コンピュータ
	午後	レアアース	二次元	表面科学		二次元	プラズマ	プラズマ	量子コンピュータ
10/22(火)	午前	レアアース	二次元	表面科学		二次元	プラズマ	プラズマ	量子コンピュータ
	午後	レアアース	二次元	複合酸化物	ナノ科学	エネ遷移	プラズマ	プラズマ	量子コンピュータ
	夕方	ポスターセッション							
10/23(水)	午前	表面工学	二次元	複合酸化物	ナノ科学	二次元	原子プロセス	プラズマ	量子コンピュータ
	午後	表面工学	二次元	表面科学	ナノ科学	生産技術	原子プロセス	プラズマ	イオンビーム
10/24(木)	午前	エリブソ分光	二次元	表面科学	ナノ科学	生産技術			
	午後			表面科学	ナノ科学		原子プロセス	プラズマ	イオンビーム
	夕方	ポスターセッション							
10/25 (金)	午前	二次元	薄膜	表面科学	ナノ科学	化学分析	プラズマ		

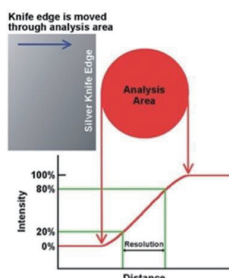
	発表者	タイトル
1	Kateryna Artyushkova	Misinterpretations in the Spectroscopic Analysis of Heterogeneous Materials and Defected Structures
2	John Newman	What's New at PHI
3	Ben Schmidt	Characterization of Electronic Materials using Low Energy Inverse Photoemission Spectroscopy
4	Dave Carr	TOF-SIMS Tandem MS Imaging of (Sub-) Monolayer Coatings for Device Processing
5	Kateryna Artyushkova	Multi-technique Surface Analysis of Graphenes
6	Ashley Ellsworth	Using AES, EDS, and FIB to Detect, Identify, and Image Buried Metallic Particles
7	John Newman	XPS, TOF-SIMS, and AES Analysis of Fresh and Aged Alumina-Supported Silver Catalysts

背景・目的

XPSの測定データを解釈するうえで測定範囲が均質であるかどうか考慮しないと、解釈を誤る可能性がある。

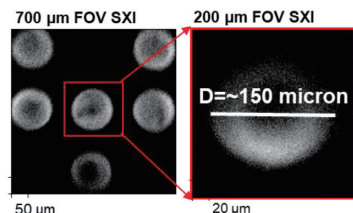
微小部XPS分析を実施するうえで注意すべき点と、データ解釈に注意を要した解析例を紹介する。

X線ビームサイズの評価



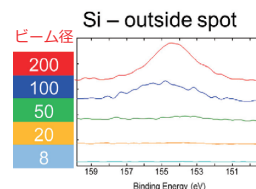
X線のビームサイズは鋭いエッジに対してビームを走査し、放出光電子強度のスロープから評価している。

XPS測定範囲の評価

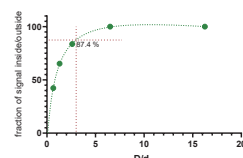


直径 150μm のハンダボールを異なるサイズのX線ビームで測定

ハンダのSnと周囲のSiの比率を評価した。



d_B	Sn	Si
200	42.3	57.7
100	65.3	34.7
50	83.7	16.3
20	100.0	0.0
8	100.0	0.0

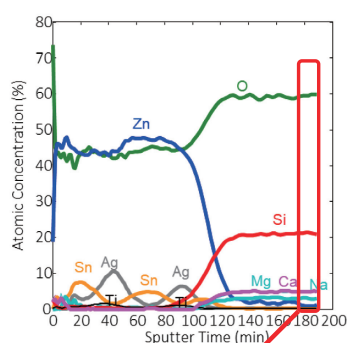


D (size of feature) / d (probe size) = 3

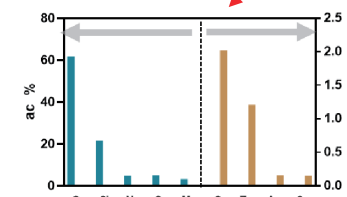
測定対象の外の情報を拾わないようにするためには、対象のサイズの1/3以下のビームが必要。

21

分析例 ガラス板上のコート膜



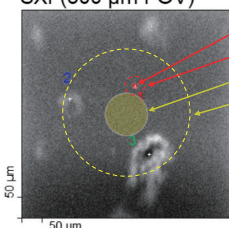
100μmφのX線で深さ方向分析を実施。
基板層に達した後もコート成分(Zn, Ag, Sn)が微量に残った。
→基板に含まれているのか？



Composition at the end of profile:
- 2 % of C
- 1.5 % of Zn
- < 0.2 % of Ag and Sn

深さ方向分析後の試料表面SXI像

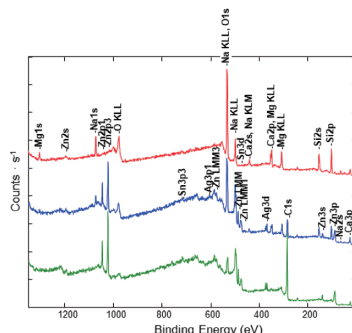
SXI (500 μm FOV)



100μmのX線で測定
→ガラス成分+コート成分

15mmのX線で測定
ガラス基板 (Point 1)
→ガラス成分のみ
欠陥 (Point 2, Point 3)
→ガラス成分+コート成分

実際には局所的にコート成分の欠陥が存在



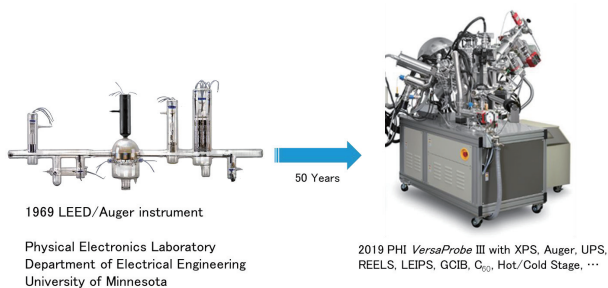
Atomic Concentration %

	3-1	3-2	3-3
C1s	1.2	22.3	73.1
O1s	59.3	45.1	13.4
Na1s	8.7	4.2	0.1
Mg1s	3.5	2.7	0.1
Si2p	21.3	12.4	2.2
Ar2p	1.0	1.0	0.6
Ca2p	4.9	3.0	0.5
Zn2p3	0.1	7.9	8.6
Ag3d	<0.1	0.5	0.5
Sn3d5	0.0	0.9	0.9

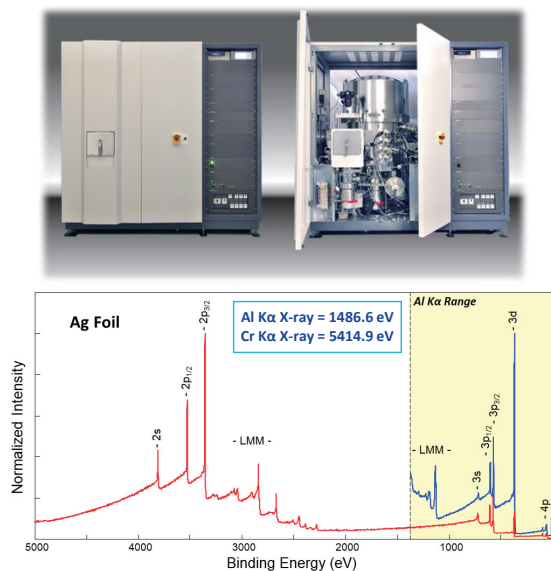
22

背景

Physical Electronics は1969年の設立から50周年を迎えた。
50年目を迎えたPhysical Electronics の最新製品を紹介する。

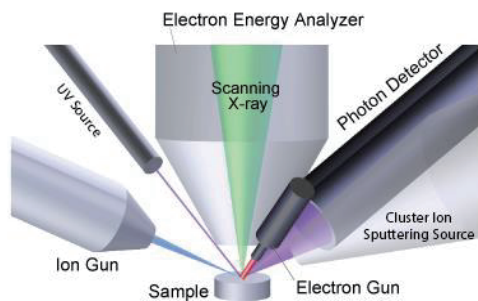


最新製品(1) PHI Quantes Lab型HAXPES装置

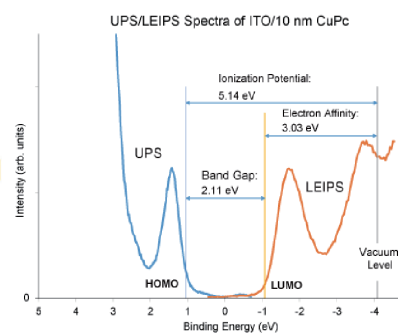
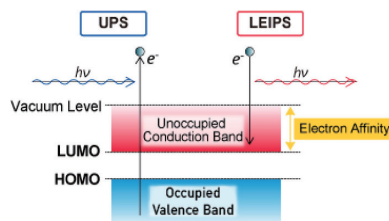


23

最新製品(2) VersaProbeIII用 UPS & LEIPS オプション



XPS, REELS, UPS, LEIPS* at same spot



*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及び装置：吉田 弘幸)

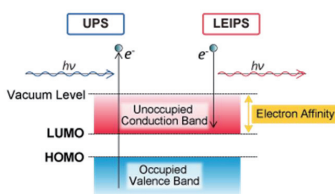
24

背景・目的

有機EL (OLED) 発光デバイスや、太陽電池のような光電変換素子の設計において、材料のバンドダイアグラムを把握することが重要である。

価電子帯の評価には紫外線光電子分光 (UPS) が、伝導帯の評価には逆光電子分光 (IPS) が有効であるが、従来法の逆光電子分光では試料損傷が起きやすいことが問題であった。

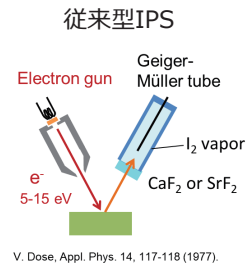
VersaProbeIIIには低エネルギーの逆光電子分光 (LEIPS*) オプションがあり、試料損傷を避けつつ有機材料の伝導帯の評価が可能である。

UPS&LEIPS測定原理

UPS : 試料に紫外線を照射して価電子帯から放出された電子を検出。価電子帯の情報を得られる。

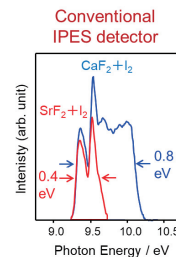
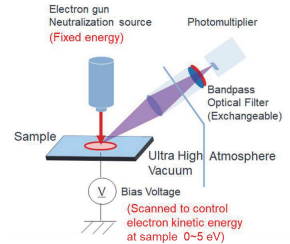
LEIPS (Low Energy IPS) : 試料に電子線を照射して伝導帯に注入し、放出された紫外線を検出。伝導帯の情報を得られる。UPSの逆過程に相当する。

*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及び装置 : 吉田 弘幸)

LEIPS特徴

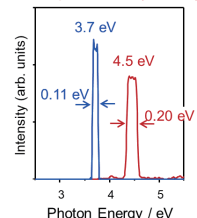
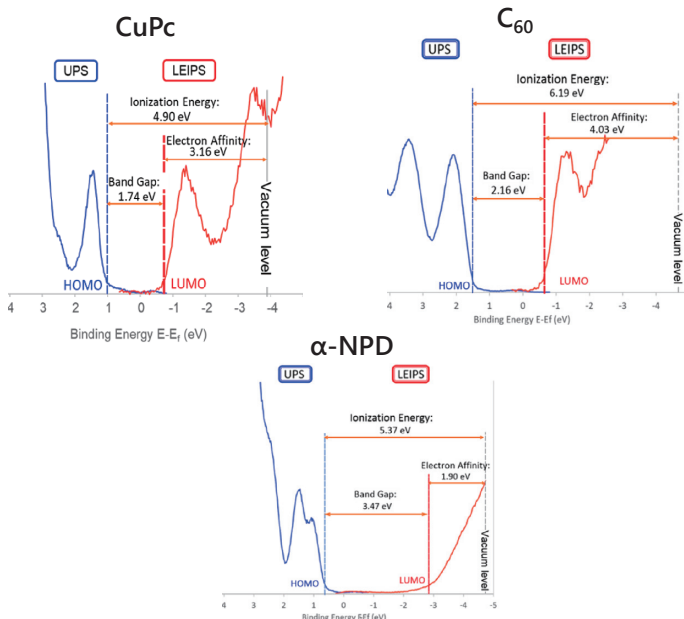
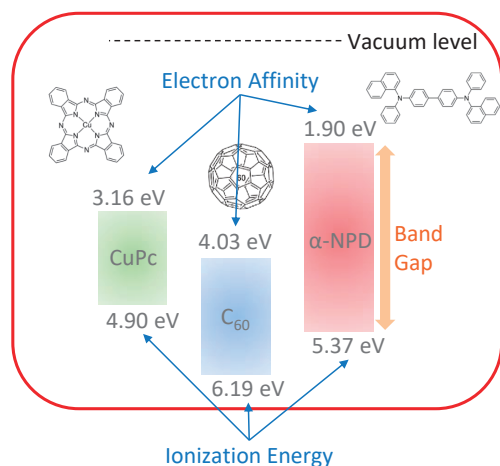
V. Dose, Appl. Phys. 14, 117-118 (1977).

照射エネルギー 5~15 eV
→ 試料損傷が起きやすい

**LEIPS**

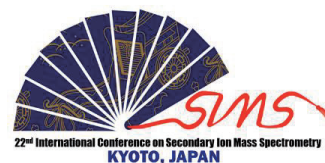
照射エネルギー 5 eV 以下
→ 低損傷

Multilayer interference band pass filter (LEIPS)

**結果 有機EL材料の UPS および LEIPS 測定によるバンドパラメータ評価****バンドダイアグラム**

UPS & LEIPS測定より有機EL材料のバンドダイアグラムが作成できた

日程： 2019年10月20日（日）～25日（金）
 場所： みやこめっせ（京都）
 総参加者数： 約360名（日本：約150名）



概要：
 2年ごとに開催されるイオンビーム（SIMS）に関する国際会議。
 ヨーロッパ、アジア、北米で持ち回り。日本での開催は2007年の
 金沢以来、12年ぶり。次回は2021年にミネアポリス（米国）で
 開催される予定。



会場の隣は平安神宮

	10/21 (月)		
	R1	R2	R3
午前1	PLN		
午前2	PLN		
午後1	Bio1	High1	Cmplx1
午後2	Bio1	Geo1	Cmplx2
午後3	ポスターセッション		

	10/23 (水)		
	R1	R2	R3
午前1	Indu1	Indu2	Indu3
午前2	Indu4	Indu5	Indu6
午後1	Indu7	Indu8	Indu9
午後2	Indu10	Indu11	Indu12
午後3	ポスターセッション		

Bio	生体試料
Cmplx	複雑な系
Fun	基礎研究
Geo	地質学／考古学／環境
High	高質量／高空間分解能
Indu	産業応用
Inorg	無機材料
ML	機械学習

	10/22 (火)		
	R1	R2	R3
午前1	ML1	Fun1	Inorg1
午前2	ML2	Fun2	Geo2
午後1	Bio3	Fun3	Geo3
午後2	Bio4	Fun4	High2

	10/24 (木)		
	R1	R2	R3
午前1	PLN		
午前2	Bio5	Fun5	Cmplx3

	10/25 (金)		
	R1	R2	R3
午前1	Bio6	Fun6	High3
午前2	Geo4	Fun7	Inorg2

	発表者	タイトル
1	Greg Fisher	Structural assessment of (sub-)monolayer coatings in device processing at high spatial resolving power by TOF-SIMS tandem MS imaging
2	飯田 真一	TOF-SIMS MS/MS depth profiling of OLED devices for elucidating the degradation process
3	Hsun-Yun Chang	Investigation of gas cluster ion beam for depth profiling of hybrid materials
4	関谷 美矢子	Fragmentation pattern of Fatty Acid Amides in TOF-SIMS with Tandem MS
5	飯田 真一	Wider Vision Capability of Curved Surface Sample Holder for TOF-SIMS Imaging
6	宮山 卓也	Bismuth attached intact molecular secondary ions $[M+Bi]^+$ under low-energy bismuth primary ion beam irradiation

1. Structural assessment of (sub-)monolayer coatings in device processing at high spatial resolving power by TOF-SIMS tandem MS imaging



背景・目的

多くの製造工程からなる電子デバイス
プロセス中に発生する残渣や汚染
を特定することは重要



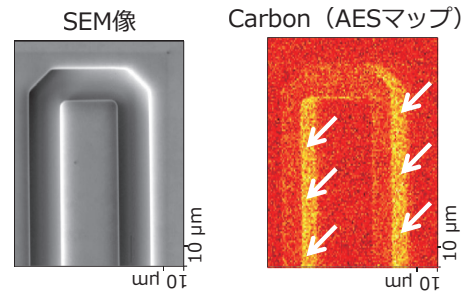
TOF-SIMS+MS/MSによる電子デバイスの故障解析

測定条件

測定	
イオン種	Bi_3^+
加速電圧	30 kV
ラスターサイズ	$70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$
MS/MS	
CIDエネルギー	約1.5 keV
コリジョンガス	Ar

試料

電子線リソグラフィで作製した素子



AESで炭素が検出された。
どんな種類の有機汚染？



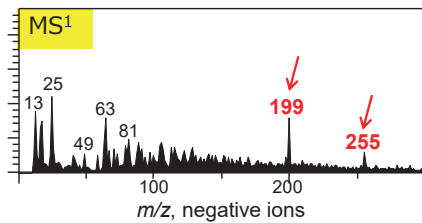
MS/MSによる成分同定

30

1. Structural assessment of (sub-)monolayer coatings in device processing at high spatial resolving power by TOF-SIMS tandem MS imaging



結果

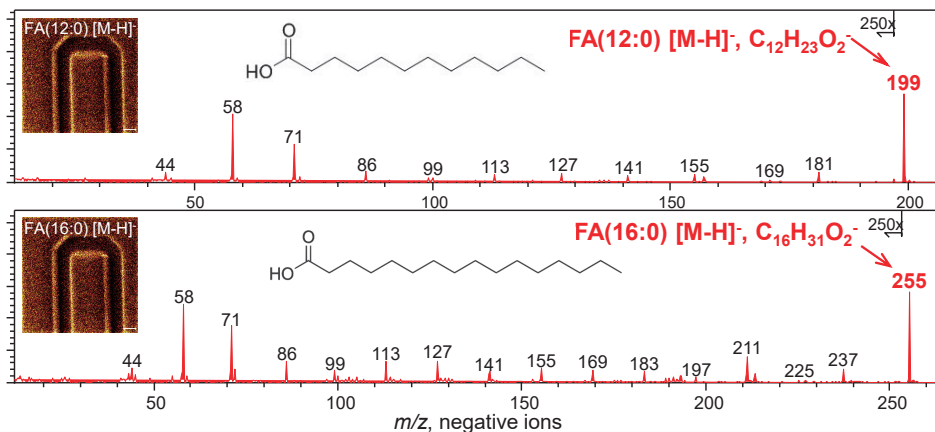


炭素が検出された箇所から
 m/z 199及び255にピークが検出された。



MS/MS

MS²



脂肪酸と判明！！

31

背景・目的

ディスプレイは有機EL（OLED）が主流に

- ・高輝度
- ・フレキシブル
- ・軽量
- ・高速応答

ただし、液晶に比べると、寿命や安定性の面で劣る劣化解析が不可欠



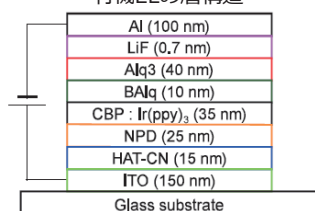
TOF-SIMS+MS/MSによる劣化解析

試料

緑色OLEDデバイス

- 新品
- 輝度が半減した劣化品

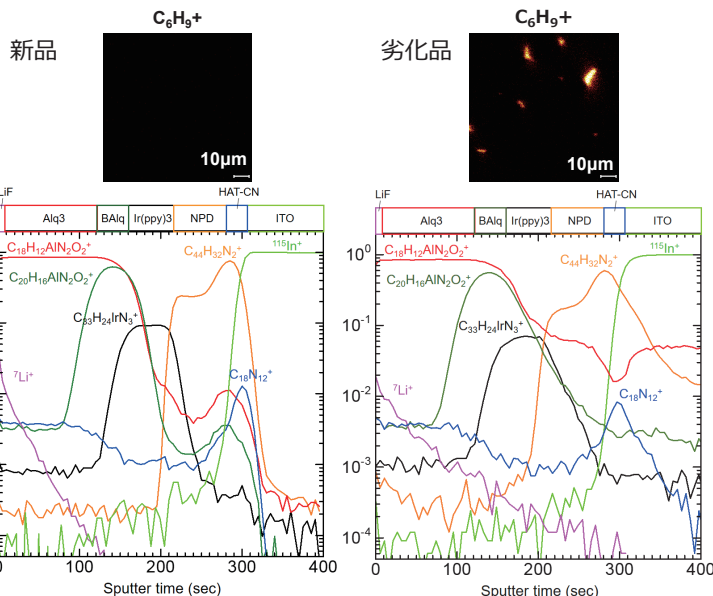
有機ELの層構造

**測定条件**

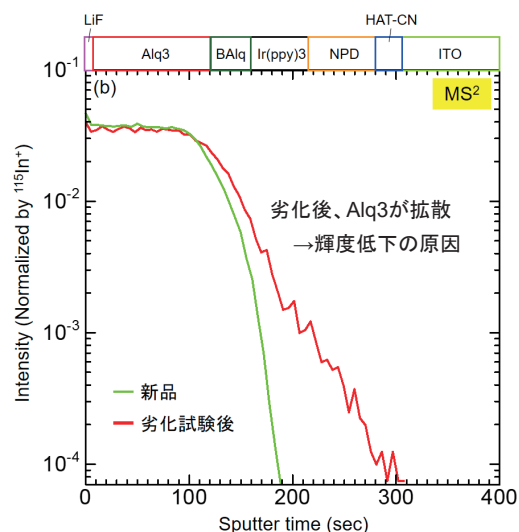
測定	
イオン種	Bi_5^{++}
加速電圧	30 kV
ラスターサイズ	100 μm $\times$ 100 μm
帯電補正	15 eV 電子
測定時間	約16秒/サイクル
スパッタリング	
イオン種	Ar_{2500}^{+}
加速電圧	2.5 kV
イオン電流	1 nA
ラスター範囲	400 μm $\times$ 400 μm
スパッタ時間	5秒/サイクル
MS/MS	
CIDエネルギー	約1.5 keV
コリジョンガス	Ar

深さ方向分析しながらMS/MS測定
(MS/MSデプスプロファイリング)

32

結果

劣化品では炭化水素が増加、デプスプロファイルがブロードに。
ただし、多数の干渉ピークにより、正確な深さプロファイルが得られない。

Alq3のMS/MSデプスプロファイル

劣化後、Alq3が拡散
→輝度低下の原因

MS/MSデプスプロファイルにより
正確な深さ分布を得ることが可能に。

33

背景・目的

Ar-GCIBは有機材料に対して、高スパッタレート・低ダメージという特徴を有することから、現在、有機材料の深さ方向分析に広く用いられている。

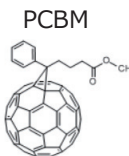
しかしながら、無機材料に対しては、スパッタレートが有機材料に比べると極端に低いため、例えば、有機・無機多層膜を同条件で深さ方向分析することが難しい。

今回、Ar-GCIBのクラスターサイズを変え、有機・無機多層膜の深さ方向分析が可能な条件の検討を行った。

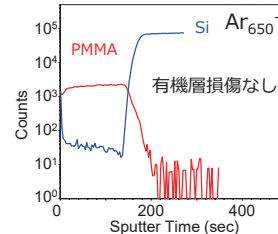
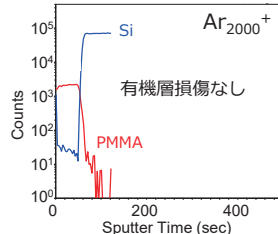
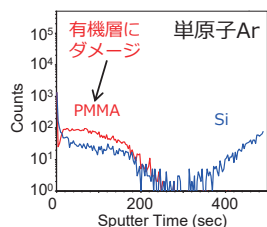
試料

- ① PMMA/Si
- ② ペロブスカイト太陽電池デバイス

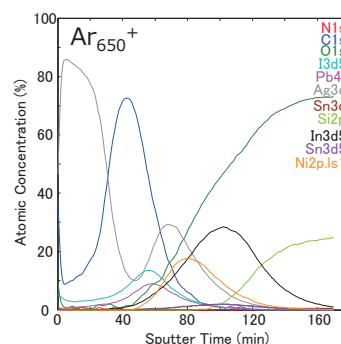
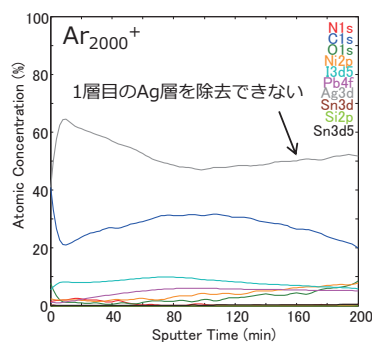
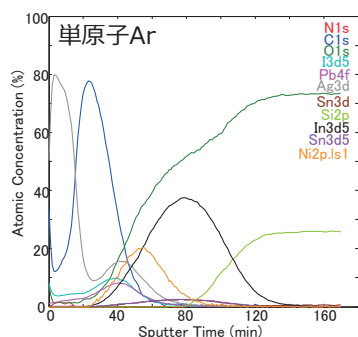
Ag (Ag)
PCBM (C)
Perovskite (Pb, I)
Ni oxide (Ni)
ITO (In)

**測定条件**

イオン種	単原子Ar (1 kV)	Ar ₂₀₀₀ ⁺ (20 kV)	Ar ₆₅₀ ⁺ (20 kV)
eV/n	1000	11	31
イオン電流 (nA)	680	50	10

結果 ① PMMA/Si (TOF-SIMS)

② ペロブスカイト太陽電池デバイス (XPS)



有機/無機多層膜の深さ方向分析が可能な条件を見出すことができた！

背景・目的

最近、MS/MS搭載のTOF-SIMS装置が広く使われるようになってきたが、MS/MSのフラグメントパターンについてはまだ系統的に調べられていない。

今回は工業的に広く使われている脂肪酸アミドに対して、 $[M+H]^+$ 及び $[M-H]^-$ で検出された分子イオンのMS/MSフラグメントパターンを系統的に調べた。

測定条件

測定	
イオン種	Bi_3^{++}
加速電圧	30 kV
イオン電流	15 nA (DC)
帯電中和	15 eV電子
MS/MS	
CIDエネルギー	約1.5 keV
コリジョンガス	Ar

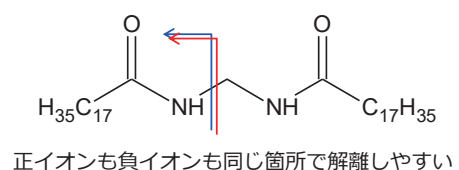
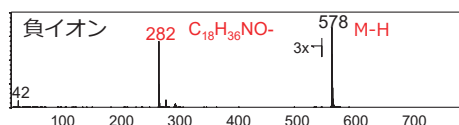
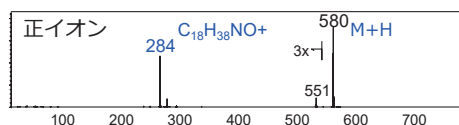
試料

脂肪酸アミドを以下の4グループに分け、フラグメントパターンの傾向を調べた。

グループ1 (5種類)		$\text{R}_1: \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ $\text{R}_2: \text{C}_{13}\text{H}_{29}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ $\text{R}_2: \text{C}_{15}\text{H}_{31}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ $\text{R}_2: \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ $\text{R}_2: \text{C}_{21}\text{H}_{41}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{18}\text{H}_{35}$ $\text{R}_2: \text{C}_{15}\text{H}_{31}$
グループ2 (4種類)		$\text{R}_1: \text{C}_{13}\text{H}_{29}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{17}\text{H}_{33}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{O}$
グループ3 (3種類)		$\text{R}_1: \text{C}_9\text{H}_{19}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{21}\text{H}_{43}$
グループ4 (3種類)		$\text{R}_1: \text{C}_{18}\text{H}_{37}$
		$\text{R}_1: \text{C}_{22}\text{H}_{45}$ $\text{R}_1: \text{C}_{18}\text{H}_{35}$

結果

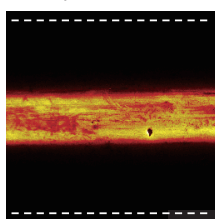
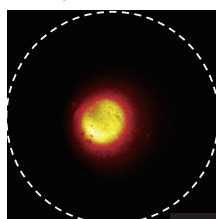
オクタデカンアミドの例
 $\text{C}_{37}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2$ (MW: 578.57)



	解離しやすい箇所	
	正・負 同じ傾向	正・負 異なる傾向
グループ1		R_1 が C_{18} の場合のみ
グループ2		
グループ3		
グループ4		

背景・目的

ワイヤ、ファイバ、球など曲面を有する試料の
TOF-SIMSイメージの例

500 μ m径 ワイヤ500 μ m径 金属球

限られた領域（全体に対して径の20%程度）
しか観察できない！



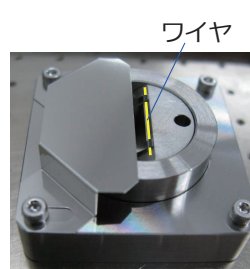
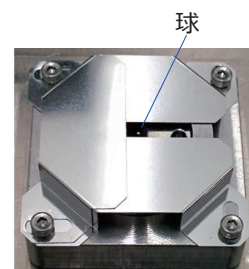
全体像の取得が可能なサンプルホルダーを製作

試料

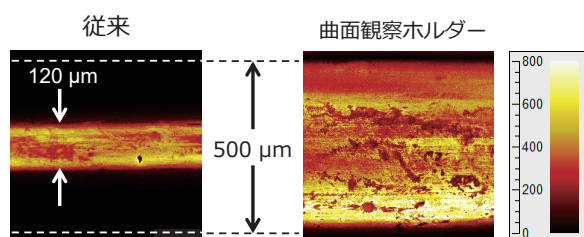
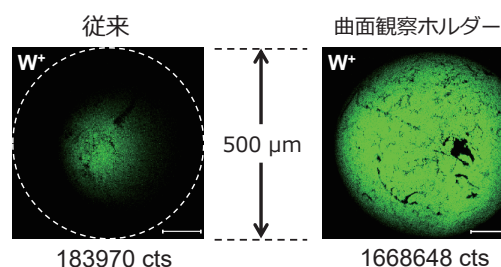
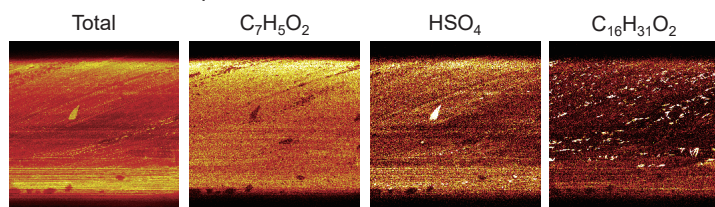
種類	直径
①金ワイヤ	500 μ m
②PETファイバ	400 μ m
③金属球	500 μ m

曲面観察用試料ホルダー外観

PN: 732698

ワイヤ用（500 μ m径まで）

球用

結果①金ワイヤ（500 μ m径）③金属球（500 μ m径）②PETファイバ（400 μ m径）＊曲面観察ホルダーのみ表示(FOV: 450 μ m)

曲面観察用試料ホルダーにより、ワイヤ試料では
90%以上の観察視野を確保できるようになった
（従来は24%）。

背景・目的

前回 (SIMS-21, 2017年) の報告 :

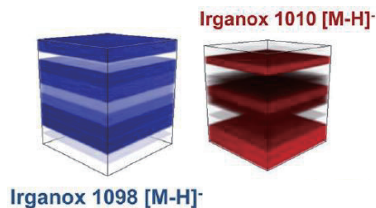
Bi_3^+ イオンのエネルギーを 2 keV (E/n: 667 eV) まで下げるとどうなるか？

- ①フラグメント化がかなり抑制され、水素や炭素のピーク強度が激減した。
- ②正イオンでは、水素付加イオン $[M+H]^+$ ではなく、Bi付加イオン $[M+Bi]^+$ が顕著に検出されるようになった。

今回、低速の一次イオン (2 keV Bi_3^+) を有機多層膜の深さ方向分析に応用した結果を紹介する。

試料

Irganox1098 / Irganox1010多層膜



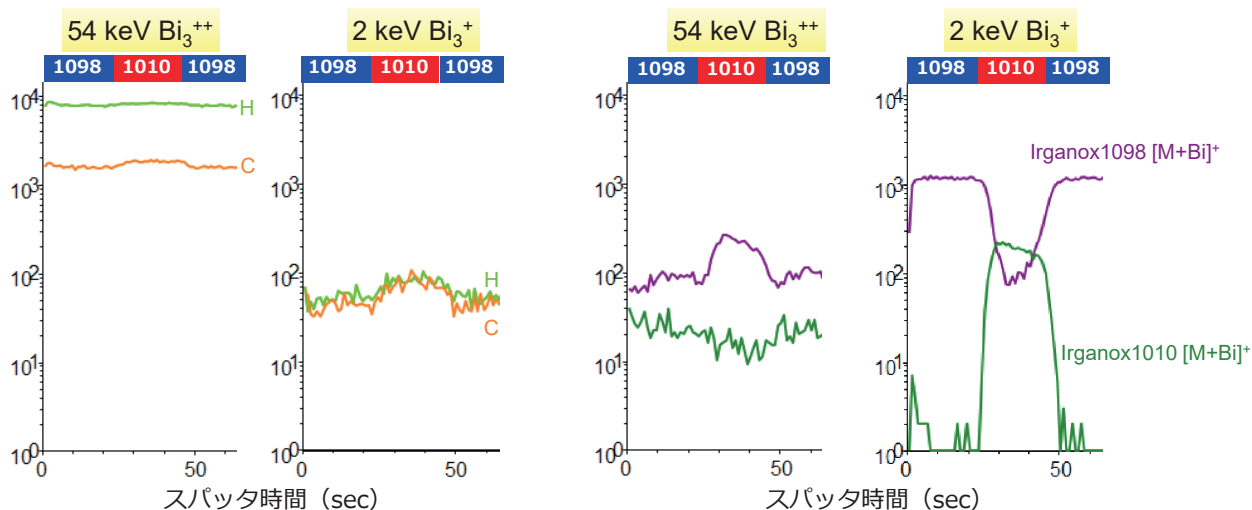
測定条件

一次イオン		} 比較
高エネルギー条件	54 keV Bi_3^{++}	
低エネルギー条件	2 keV Bi_3^+	
スパッタリング		
イオン種	Ar_{2500}^+	
加速電圧	10 kV	

40

結果

Irganox 1098 / Irganox 1010多層膜のデプスプロファイル (スパッタイオンは Ar_{2500}^+)



低エネルギー一次イオンを用いることで、水素、炭素が激減し、Bi付加の二次イオンが出現。

→さらにダメージを抑えた深さ方向分析が可能に！！

41

開催日： 2019年11月3日（日）～8日（金）
 場所： ホテルエミシア（新札幌）
 総参加者数： 約100名



概要：
 表面分析研究会（SASJ）と、韓国真空協会（KVS）が
 3年ごとに日本／韓国と交互に開催する国際会議。
 日本での開催は2013年の沖縄以来、6年ぶり。
 次回は2022年に釜山で開催される予定。



エクスカーションで訪れた小樽

11/4（月）	
午前1	プレナリー
午前2	標準化
午後1	理論 & シミュレーション1
午後2	理論 & シミュレーション2
午後3	アプリケーションII （有機材料）

11/5（火）	
午前1	Novel techniques & Instrumentation
午前2	データ解析1
午後1	データ解析2
午後2	ポスターセッション
午後3	

11/6（水）	
午前1	アプリケーション （半導体、ナノパーティクル）
午前2	アプリケーション （鉄鋼材料）

11/7（木）	
午前1	アプリケーション （SEM）
午前2	標準化
午後1	Novel Techniques & Instrumentation
午後2	アプリケーション （大気圧XPS）
午後3	Research Exchange Session

11/8（金）	
午前1	アプリケーション （SIMS）
午前2	理論 & シミュレーション
午前3	複合分析

	発表者	タイトル
1	宮山 卓也	Depth Profile Study of OLED Materials using LEIPS with GCIB
2	橋本 真希	Core-shell Structure Analysis of Powder Materials using CrK α HAXPES
3	真田 則明	XPS and Multi-Technique Surface Analysis of Diamond Like Carbon and Carbon-Based Materials
4	飯田 真一	TOF-SIMS MS/MS Depth Profiling of OLED Devices -Toward the Elucidation of Degradation Process-

1. Depth profile study of OLED materials using LEIPS with GCIB

背景・目的

有機EL (OLED) において、各有機層 (特に界面) のバンド構造を評価することは、高効率な発光デバイスを製作する上で不可欠である。

バンド構造を決定する方法の一つとして

- ・光電子分光法 (UPS)
- ・逆光電子分光法 (IPES)

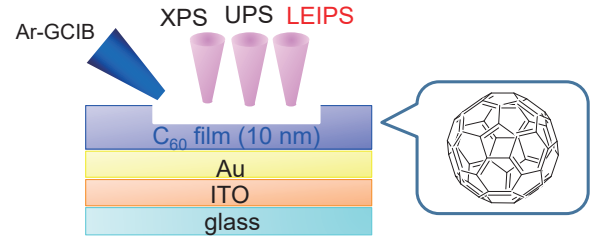
が挙げられ、これらにより価電子帯及び伝導帯の情報が得られる。

しかしながら、有機材料から構成される試料においては、高エネルギーの電子線を照射することができないという制約があり、測定が困難であった。

今回、低エネルギーの電子線を用いた逆光電子分光法 (LEIPS) により、OLED材料のバンド構造を決定した結果を紹介する。

* 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 (固体の空単位測定方法及び装置：吉田 弘幸)

試料



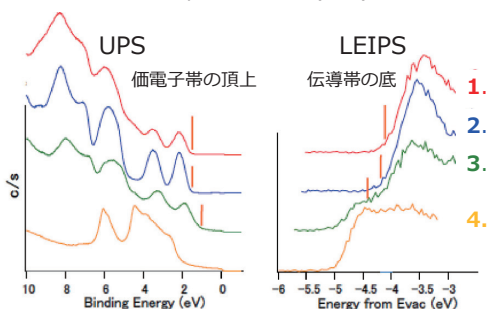
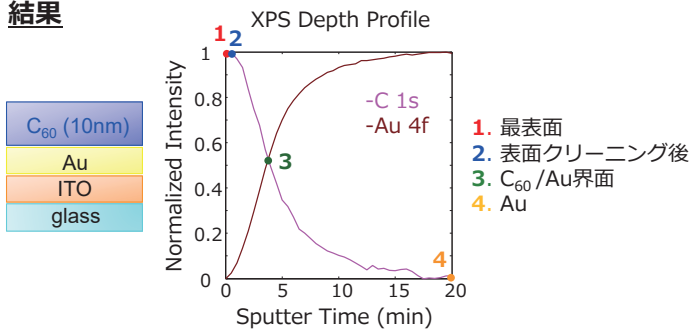
測定条件

	XPS	UPS	LEIPS
プローブ	Al K α (1486.6 eV)	He I (21.2 eV)	Electron (0 ~ 5 eV)
検出	光電子		近紫外光
スパッタ	2.5 kV Ar ₈₅₀ ⁺		

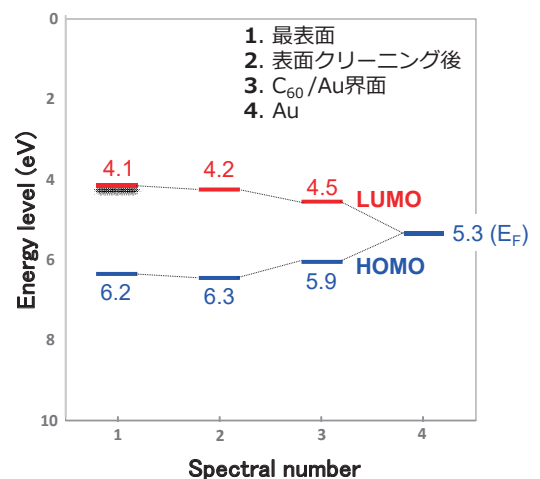
45

1. Depth profile study of OLED materials using LEIPS with GCIB

結果



エネルギーバンド図



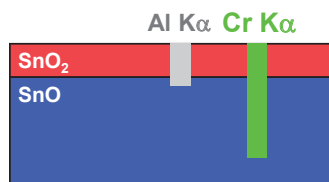
UPS/LEIPSの組み合わせにより、C₆₀層/Auのバンド構造を決定することができた。

46

背景・目的

XPSでバルクの組成を調べたい場合、表面の組成とバルクの組成が異なるケースが大半であるため、正確なバルクの組成を知ることが難しい。

今回、より深い領域の情報が得られるCr K α 線を用いて、バルクの組成評価を行った。

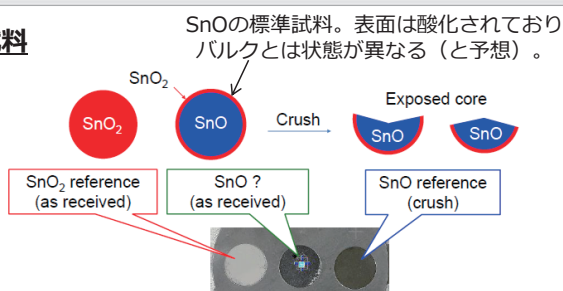
検出深さ

Sn 3dを用いた場合の検出深さ（計算値）

Al K α : 約9.3 nm

Cr K α : 約26.0 nm

Cr K α の方が約3倍深い！

試料**測定条件**

X-ray beam size

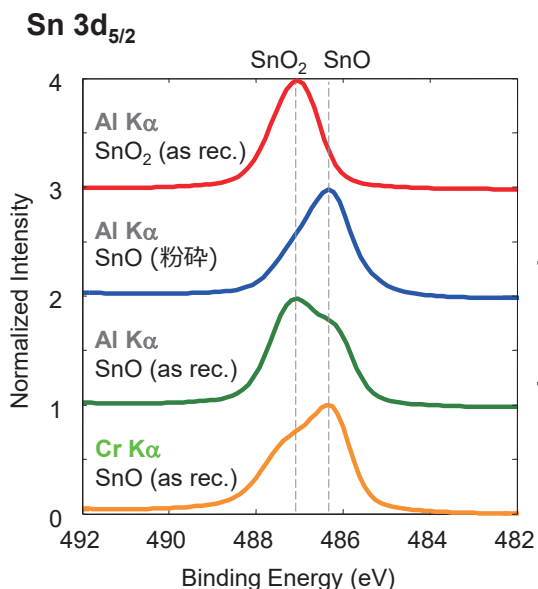
Al K α : 100 $\mu\text{m}\phi$ (25 W, 15 kV)

Cr K α : 100 $\mu\text{m}\phi$ (50 W, 20 kV)

Analysis area : 100 $\mu\text{m}\phi$

Take off angle : 90°

Pass energy : 26 eV

結果

粉末試料の場合、試料を粉碎することで、フレッシュな表面が得られ、Al K α でもSnOの標準スペクトルを得ることができる。

SnOの粉末を従来のAl K α で測定すると、表面酸化層（SnO₂）からの情報が支配的

一方、SnOの粉末をCr K α で測定すると、バルクの情報が支配的となる。

↓
粉碎することができない試料やスパッタすると状態が変化するような試料のバルク組成を調べる場合に有用

背景・目的

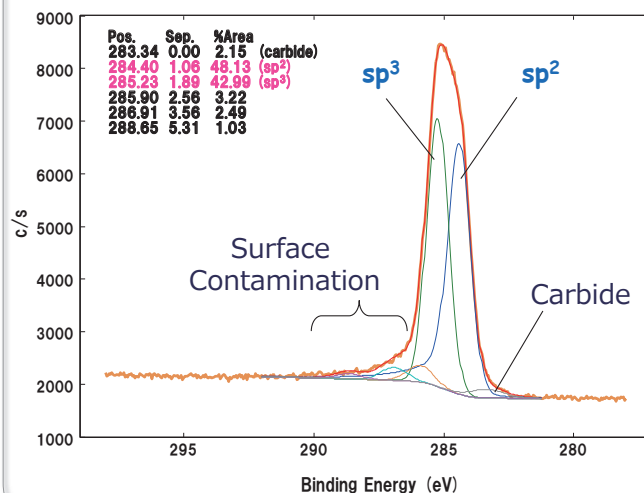
DLC (Diamond-like carbon) は高硬度で、耐摩耗性に優れるため、工業的に広く用いられている。

DLCは、黒鉛とダイヤモンドの中間の状態にあり、sp² (黒鉛) とsp³ (ダイヤモンド) が混在している。DLCの特性を評価する上で、sp²とsp³の状態分析を行うことは必須である。

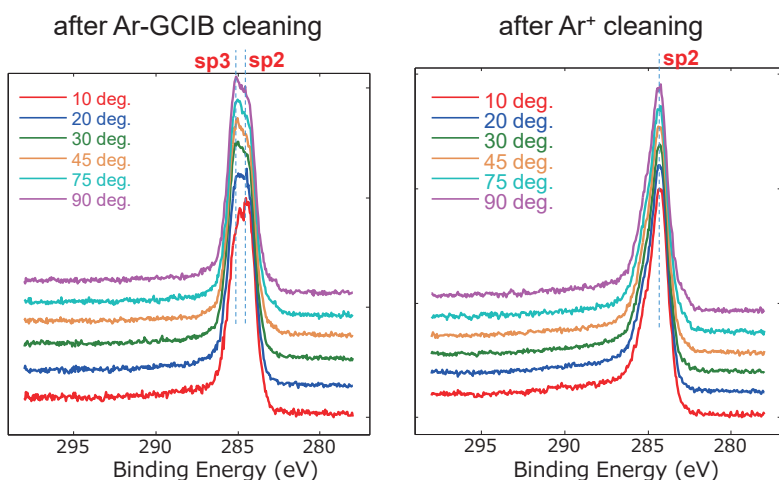
今回、DLC膜をXPS及びREELSで評価した結果を紹介する。

サンプル

- ①FAD (Filtered Arc Deposition) 法で作製したDLC膜
- ②ペットボトルにコーティングされているDLC膜

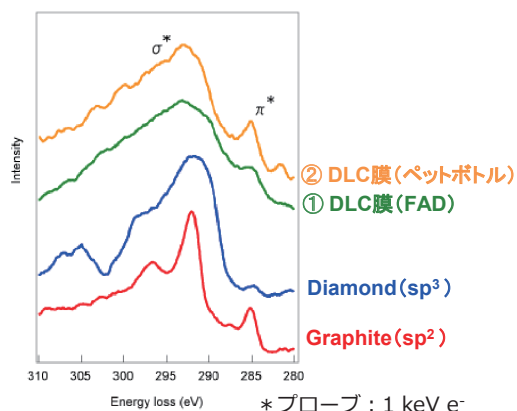
DLC表面のスペクトル

49

結果**AR-XPSの結果
サンプル①**

表面ではsp²、表面下ではsp³

単原子イオンでスパッタすると状態が変わってしまう

**REELSの結果
サンプル①及び②**

REELSでDLCの化学結合状態の違いを見ることが可能。

50