

REELSによるバンドギャップ測定および水素含有量の評価

二股 佑允

ユーザーベネフィット

- ◆ REELSにより、半導体の光学的バンドギャップを算出することが可能です。
- ◆ 最表面におけるHの含有量の相対評価ができます。

■はじめに

X線光電子分光法(XPS)は、試料表面から約10 nmまでの領域における元素の定性、定量、および化学結合状態の解析を行う表面分析手法の一つです。XPSは材料表面の分析において有効であり、半導体や電池材料といった材料の研究開発の分野で幅広く活用されています。一方、XPSで水素の検出はできないため、表面上の水酸基の分析を目的とする場合は、XPSだけでは評価が難しいことがあります。例えば、シリコンウエハの鏡面同士の接合には表面の水酸基が大きく影響すると考えられています¹⁾。XPSではシリコンの酸化物と水酸化物を明確に判別することは難しいため、水素量を評価できる別の表面分析手法を併用し、試料を多角的に評価をすることが重要といえます。

反射エネルギー損失分光法(REELS)は、化学状態や電子構造の解析が可能な表面分析手法として注目を集めています。XPSでは困難な水素の検出が可能であり、検出器を共有することから、近年ではXPSの装置オプションとしても搭載されるようになってきました。

本報告では、XPSのオプションであるREELSを用いて半導体や有機系の高分子材料を分析した事例をご紹介します。

■電子エネルギー損失分光法(EELS)の原理

試料に電子を照射すると、一部は試料表面で相互作用によってエネルギーの一部を失い、非弾性散乱を起こします。このエネルギーの損失の過程から化学状態を評価する手法を電子エネルギー損失分光法(EELS)と呼びます。EELSは用途によっていくつか種類があり、その中に試料表面からの反射電子を測定する反射EELS(REELS)が存在します。反射電子のエネルギー損失スペクトルを用いれば、バンドギャップなどの表面の電子状態を評価したり、多くの表面分析手法で検出困難な水素の測定をしたりすることが可能です。また、XPSと同様に絶縁物であっても問題なく測定が可能です。XPS装置はKRATOS ULTRA2 (英国名: AXIS Supra) を使用しました。装置の写真を図1に示します。ULTRA2はハイエンドのXPS装置であり、様々な分析オプションを搭載可能です。今回は装置オプションの一つであるREELSを用いて、SiO₂やITO膜付きガラス材のバンドギャップ評価、有機高分子材料(PET, PTFE)の水素含有量の相対評価を行いました。



図1 KRATOS ULTRA2の装置全体像

■REELSによるバンドギャップ評価

SiO₂(酸化膜厚: 50 nm)およびITO膜付きガラス(膜厚: 50 nm)のバンドギャップ測定を行いました。バンドギャップは材料の価電子帯と伝導帯の間のエネルギー差を表した数値であり、半導体などの材料の特性を示す重要なパラメーターの一つです。MOSFETなどのスイッチング素子においては、バンドギャップの大きさが高電圧に対する耐久性などの性能に大きく影響します。そのため材料のバンドギャップを正確に測定、評価することは極めて重要です。

REELSの測定条件を表1に示します。REELSによって得られたSiO₂のスペクトルを図2および図3に示します。ITO膜付きガラスのスペクトルを図4および図5に示します。図3および図5に示すように、REELSにおいては反射電子の非弾性散乱が発生し始めるエネルギーの値からバンドギャップを算出することが可能です。この方法により、各試料のバンドギャップの値はITO膜で約3.2 eV、SiO₂で約8.9 eVであることがわかりました。この値は文献値と比較してほぼ同程度の値となっています²⁾³⁾。

表1 REELSの測定条件

KRATOS ULTRA2	
Electron gun type	Schottky field-emission
Electron acceleration voltage	1000 V
Pass energy [eV]	20

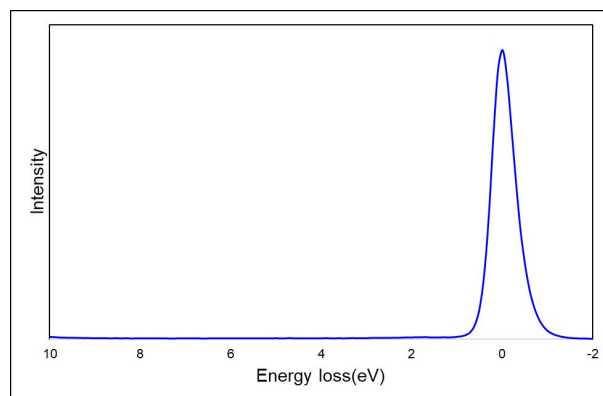


図2 SiO₂のREELSスペクトル

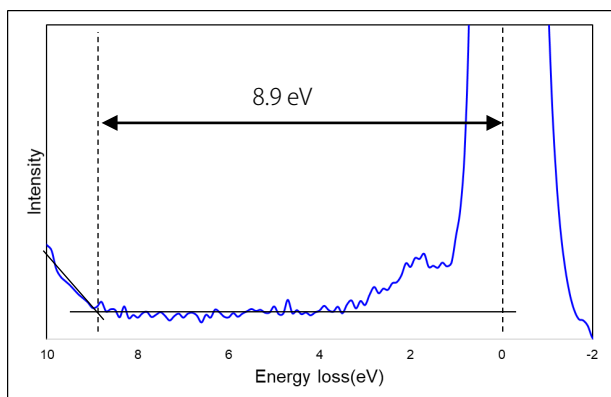


図3 SiO₂のREELSスペクトル(バックグラウンド近傍拡大)

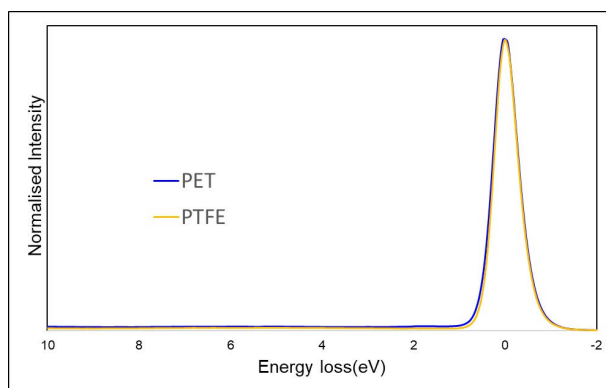


図6 PET,PTFEのREELSスペクトル

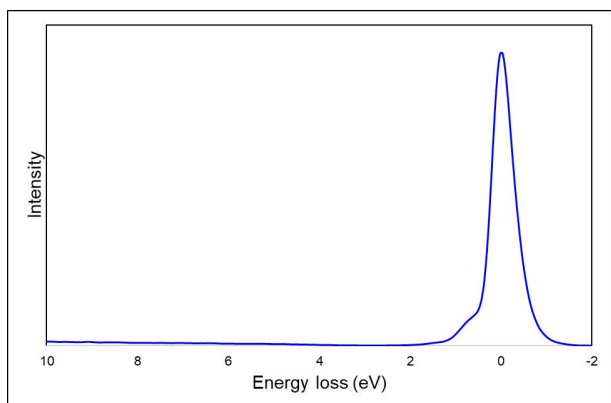


図4 ITO膜付きガラスのREELSスペクトル

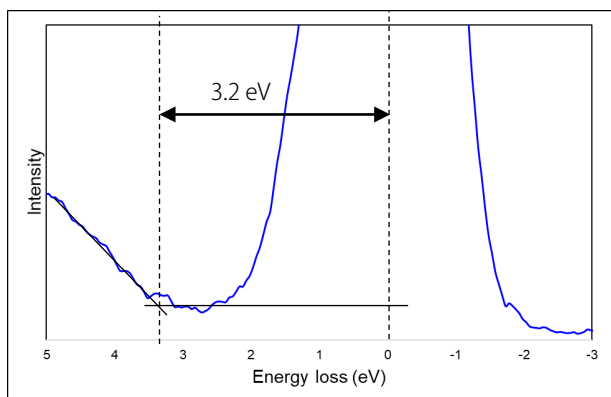


図5 ITO膜付きガラスのREELSスペクトル(バックグラウンド近傍拡大)

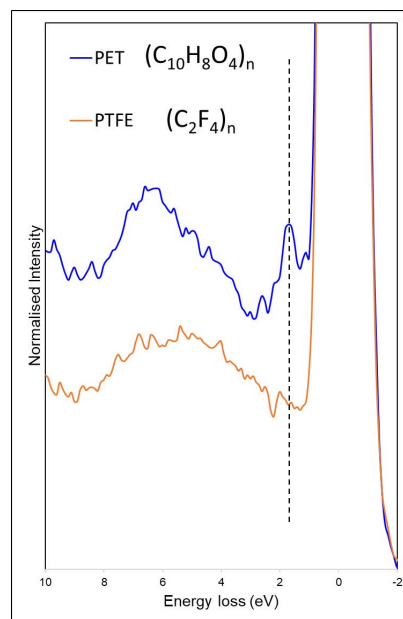


図7 PET,PTFEのREELSスペクトル(バックグラウンド近傍拡大)

■まとめ

XPS装置のオプションとして搭載されているREELSにより、半導体や有機系のフィルム材の分析を行いました。REELSを用いることで、XPSでは困難なバンドギャップの評価をしたり、水素の測定をしたりすることが可能です。

■有機系のフィルム材中の水素含有量の評価

REELSスペクトルでは、水素原子の反跳効果によって1~2 eV付近に水素に由来するピークが見られます。このピークから水素の含有量について相対評価を行うことが可能です。例として、PETとPTFEのフィルム材のREELSスペクトルを図6および図7に示します。図7より、分子中に炭化水素を含むPETは1~2 eV付近に水素由来のピークが確認できることがわかります。このように、REELSによる分析では他の手法では測定が難しい水素の測定も可能です。

<参考文献>

- 1)阿部孝夫, 三谷清, 中里泰章 ULSIのための貼り合わせSOI技術 応用物理 第63巻 第11号 pp.1080-1092(1994)
- 2) T.H. DiStefano and D.E. Eastman: "The band edge of amorphous SiO₂ by photoinjection and photoconductivity measurements" Solid State Communications Volume 9 pp.2259-2261(1971)
- 3) V. Arivazhagan and S. Rajesh: "Influence of In/Sn ratio on nanocrystalline indium tin oxide thin films by spray pyrolysis method" Archives of Physics Research, pp.19-25(2011)

Kratos Ultra2は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00635-JP 初版発行：2023年 9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ KRATOS Nova

イメージングX線光電子分光分析装置

関連分野

▶ プラスチック - 工業材
料/マテリアル

▶ 素材開発/研究

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ