

最表面原子の電子状態を捉える

EUPS

独立行政法人 産業技術総合研究所
計測フロンティア研究部門

富江 敏尚

EUPS分析の特長

1. 最表面原子が見える
(界面も見える:深さ分解能0.5nm)
2. バンド曲がりが評価できる
3. 絶縁薄膜が帯電しない
4. (絶縁物も)仕事関数が評価できる
5. (ナノ粒子も)最表面の金属性が評価できる
6. (ナノ粒子も)最表面原子の
電子雲の角度分布が評価できる

絶縁薄膜、有機薄膜、粉末の評価に大きな威力

1. EUVSの原理

EUV excited photoelectron spectroscopy

1992年7月に基本原理の考案

電子分光方法とこれを用いた電子分光装置, 特許第 2764505号、
電子分光装置, 2268802(英)、5569916(米)、4322852(独)

0. レーザー生成プラズマを、パルスEUV光源とする
光と電子の高効率の利用

1. 励起光の単色化: 分光器を使用しない
2. 電子の分光: 飛行時間法の採用

光電子分光は、暗い分析法

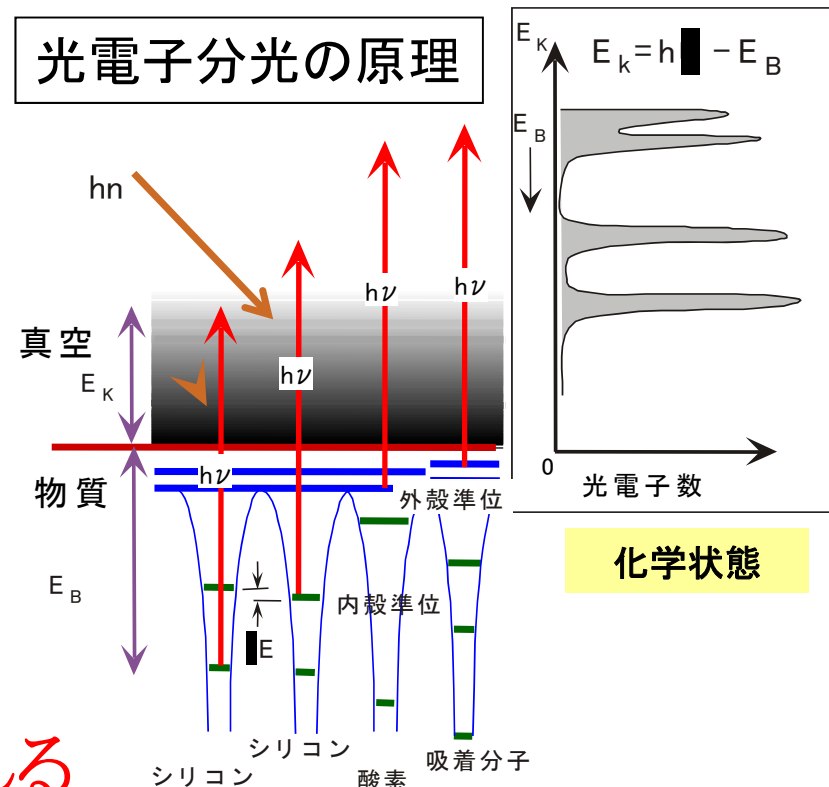
1. 狭帯域光で励起
2. 光電子の高エネルギー分解分光

⇒ 詳細な電子状態分析

物性は電子の移動で発現

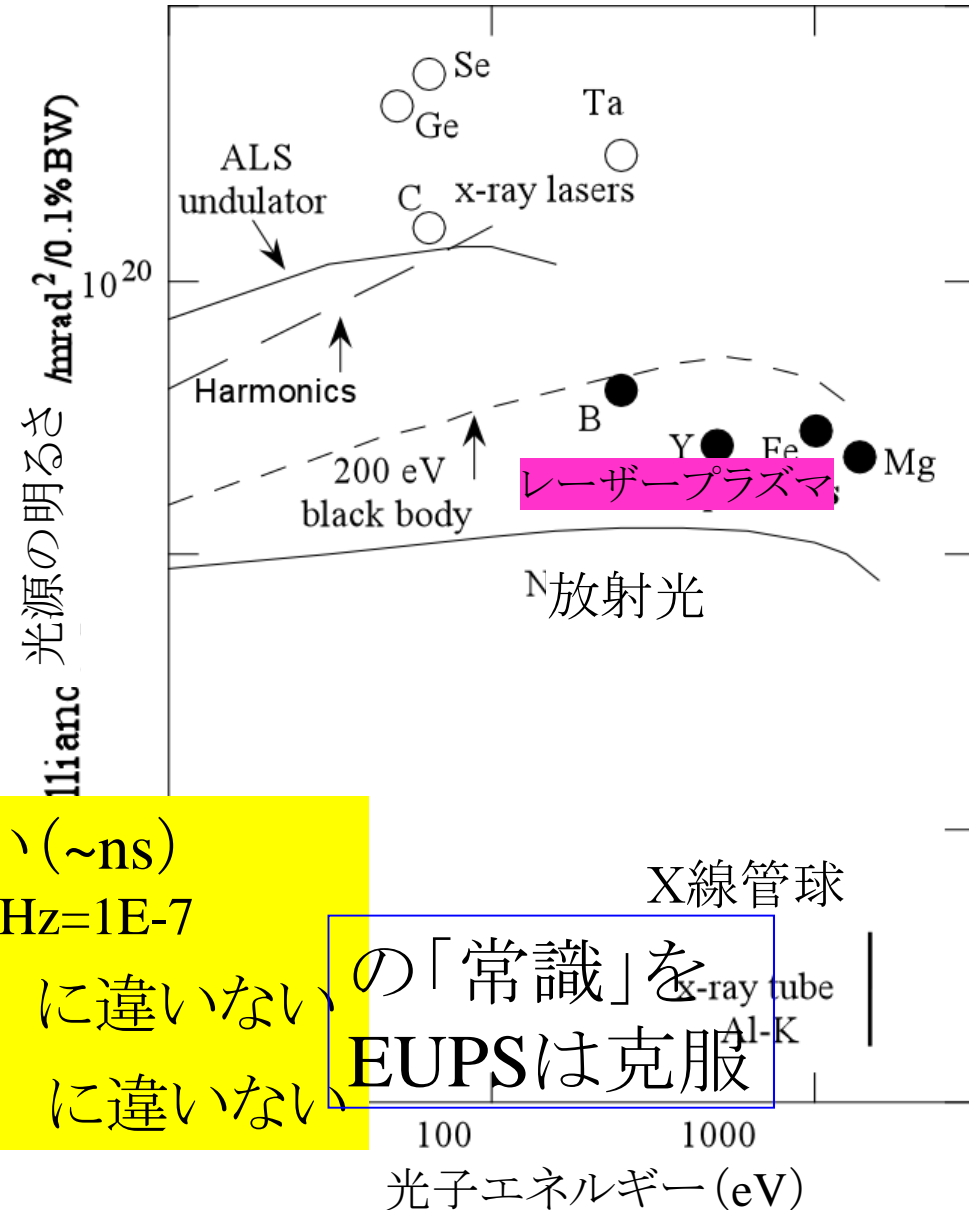
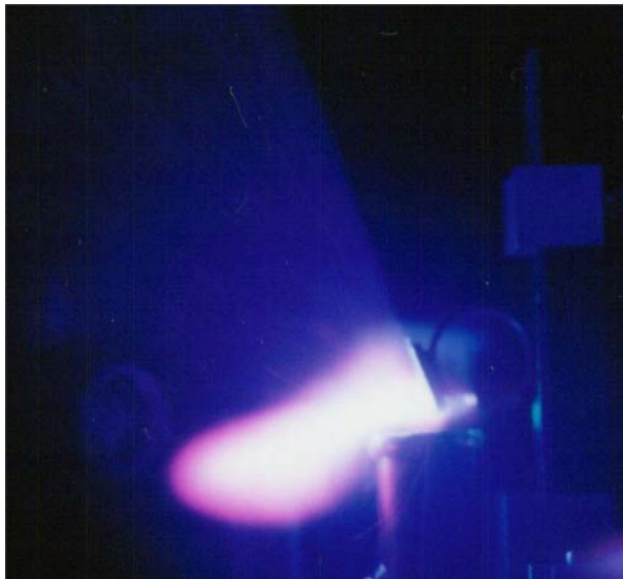
⇒ 物性発現の謎に迫れる

二つの、高エネルギー分解能が必要 ⇒ “暗い”分析法



レーザープラズマをEUVパルス光源にする

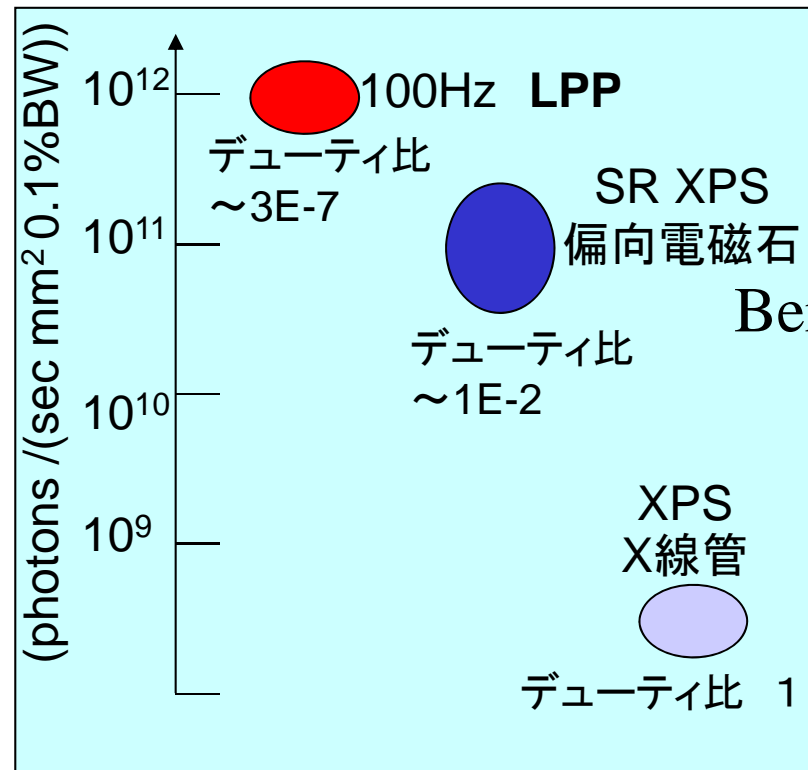
1. 超高輝度
2. 短パルス



LPPは、発光時間が短い (~ns)
 発光時間の割合 ~10ns x 10Hz=1E-7

時間平均パワーはうんと低い に違いない
 だから、光電子分光に適さない に違いない

試料上の時間平均光子フラックスは、放射光より大にできる



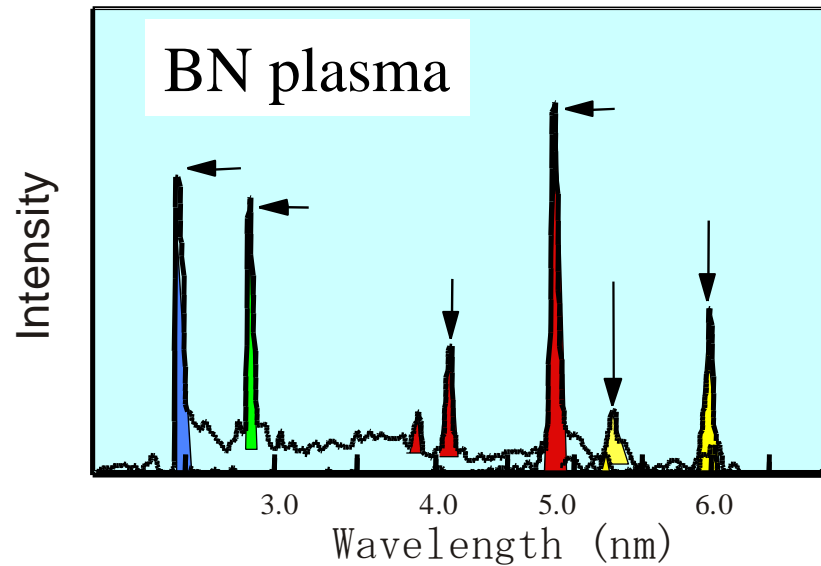
Berkeley ALSのHPより

EUPS : LPPのピークパワーが高い&分光損失が小さい



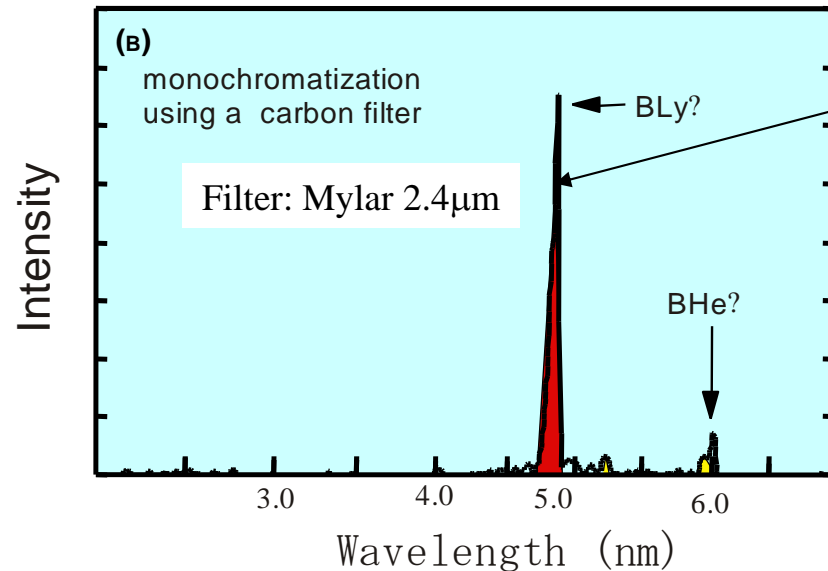
時間平均で、放射光と同程度の、試料上光子フラックス

工夫その1. 分光器無しで、狭帯域励起光を得る



分光器の挿入損失
($\sim 1E-4$)
がない

Spectrum from a BN plasma



4.86nm (255.17eV)

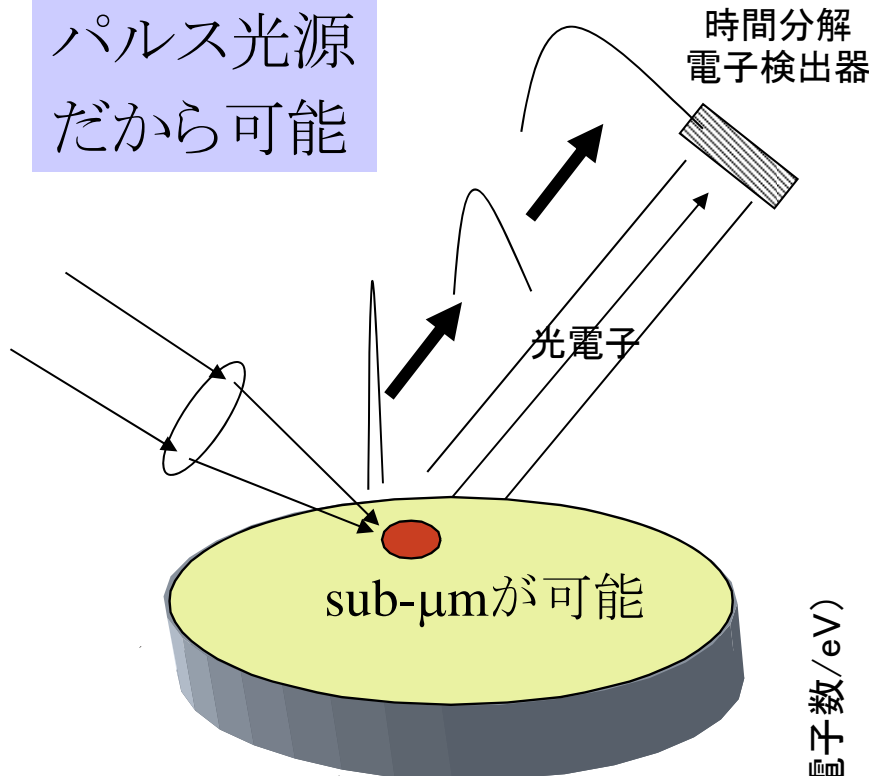
Bandwidth $< 1/1000$

$\Delta E = 0.1 \sim 0.3 \text{ eV}$

真空分離用の薄膜通過後の
スペクトル

工夫その2. 飛行時間型の電子分光

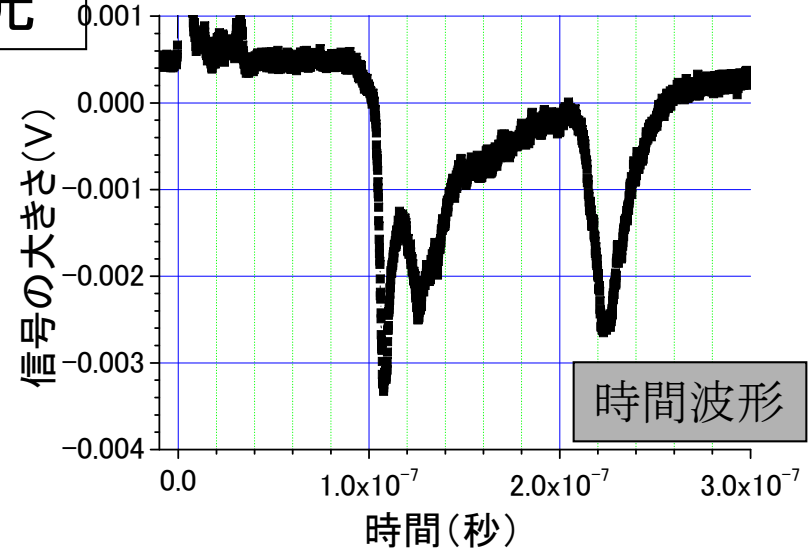
パルス光源
だから可能



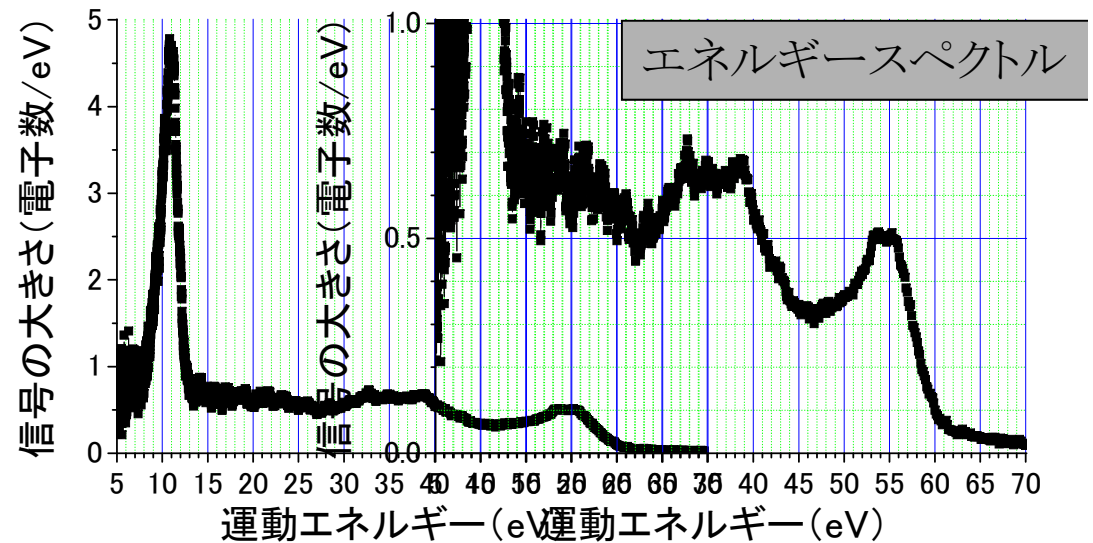
1. 全エネルギーの電子を同時測定
=チャンネル数が多い
2. 立体角の制限がない

高い電子捕集効率

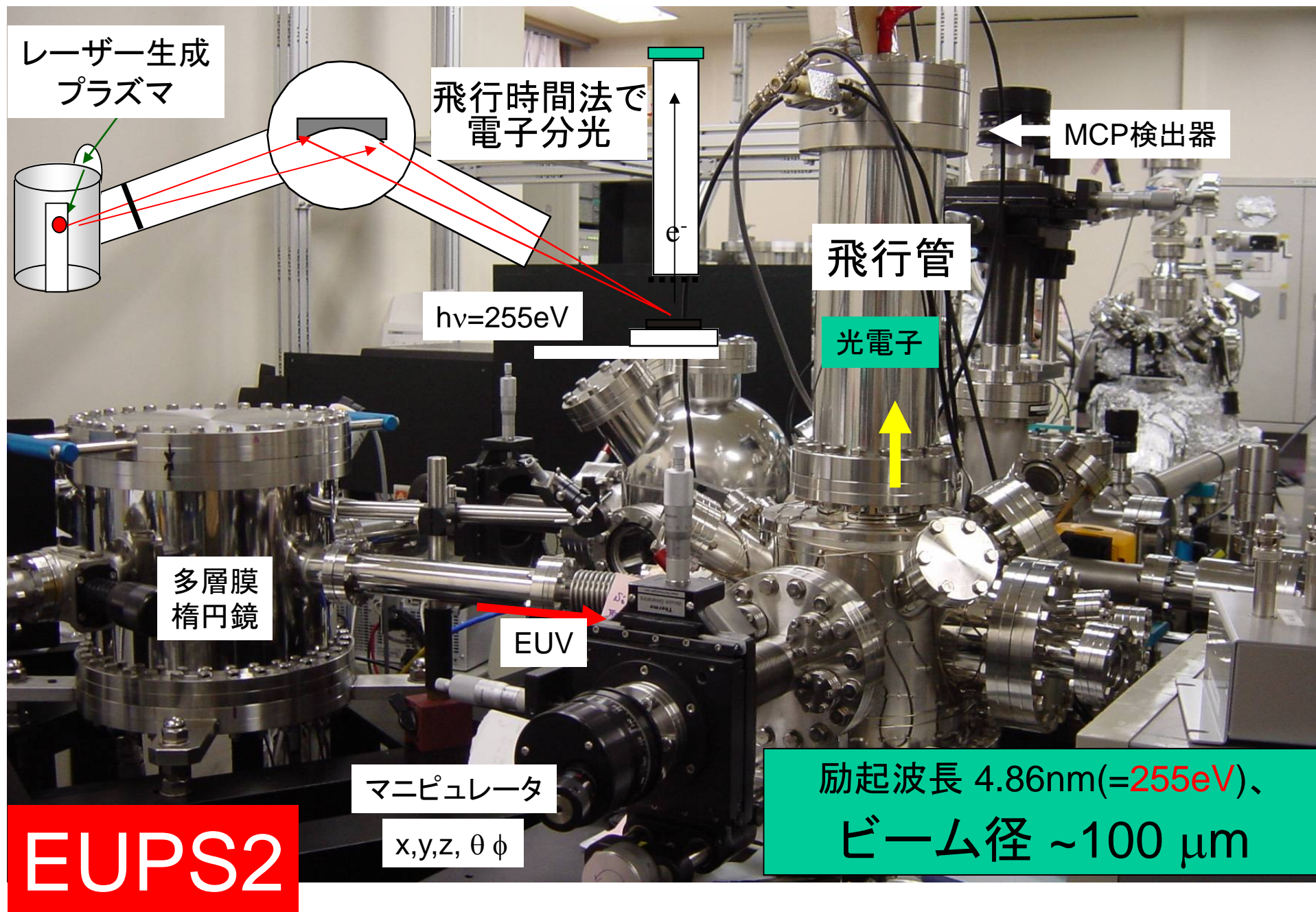
= > 帯電が軽微 = > 絶縁材料が帯電中和無しで測定可能



$$E = m_e v^2 / 2 = m_e (L/t)^2 / 2$$

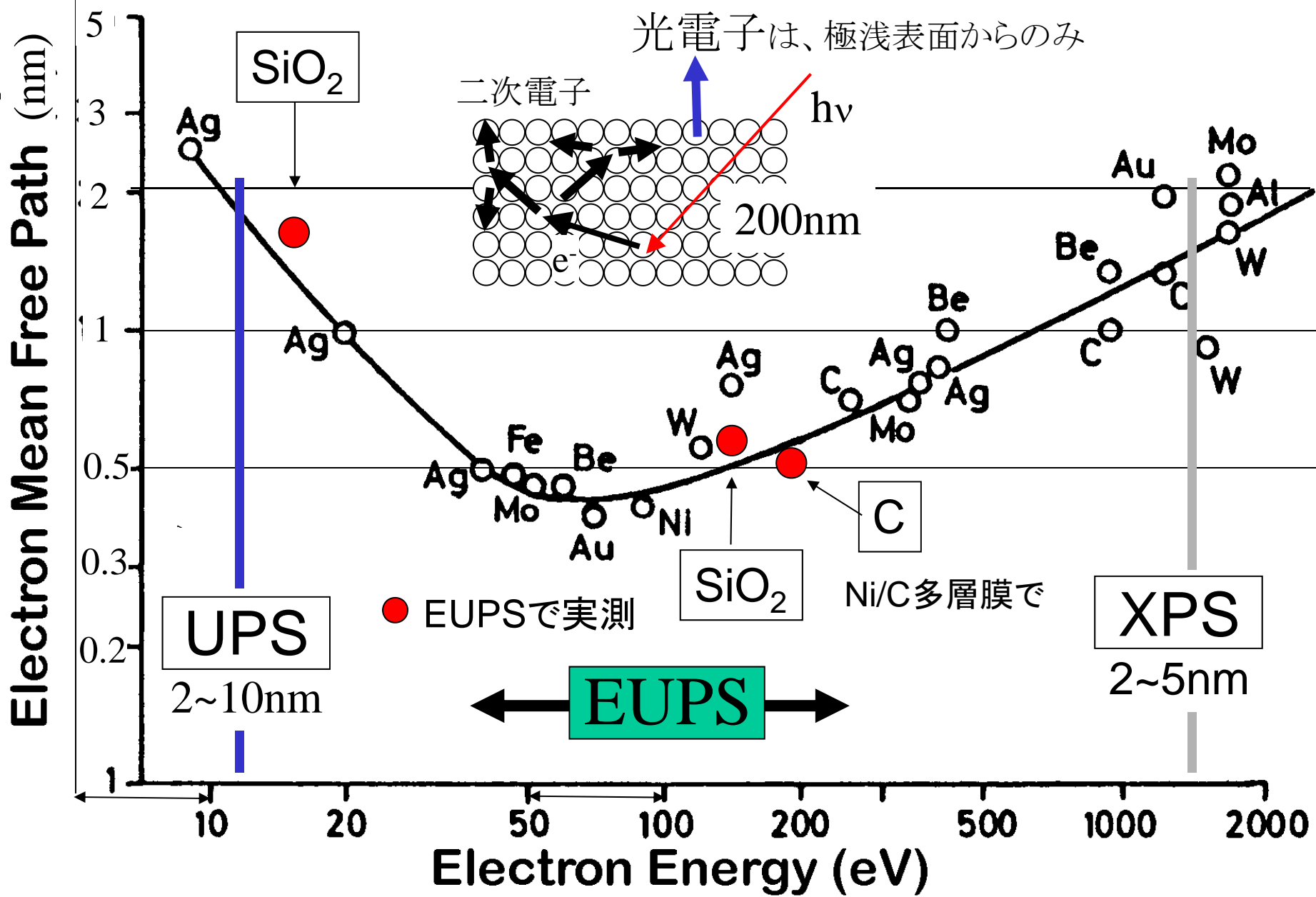


1992年に基本原理の考案;日米英独で特許

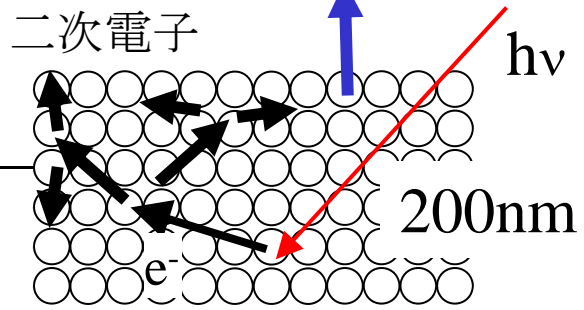


EUV励起で、最表面原子が見える

二次電子スペクトルから



光電子は、極浅表面からのみ



● EUPSで実測

SiO₂

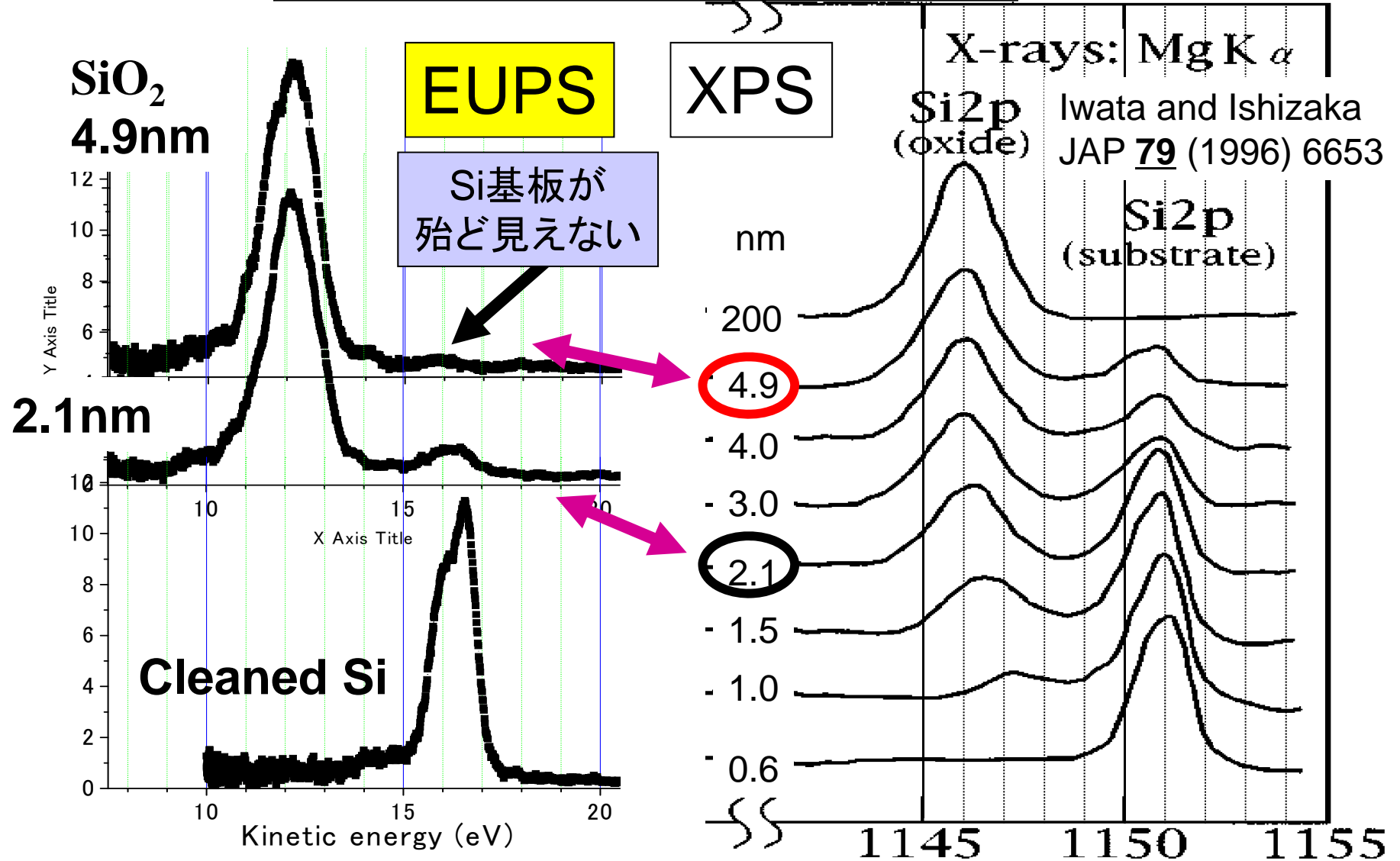
Ni/C多層膜で

XPS
2~5nm

UPS
2~10nm

EUPS

EUPSは、最表面原子を見る 実測データの比較

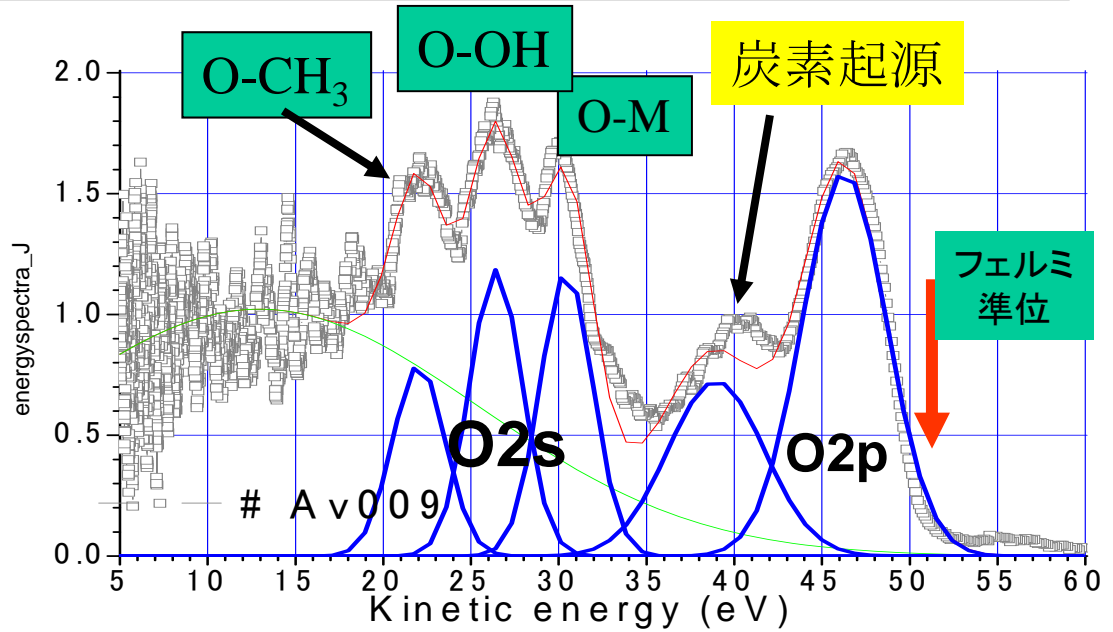
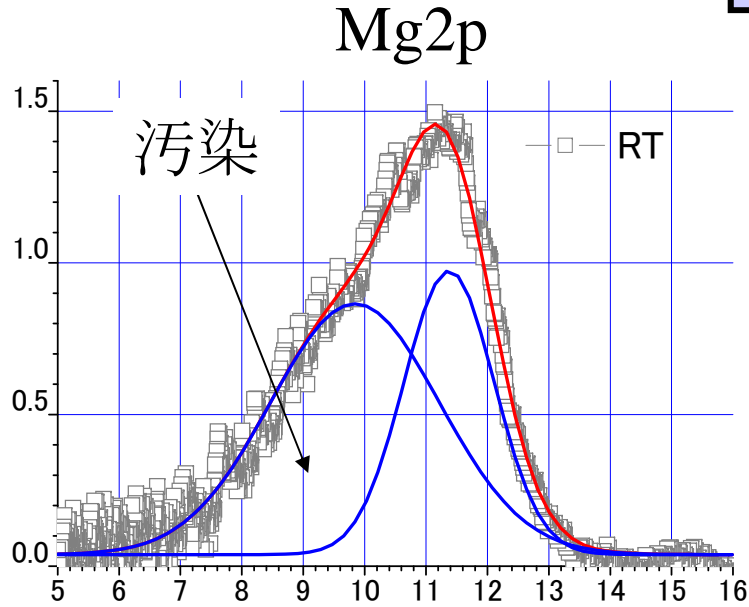


2. 実測データ例

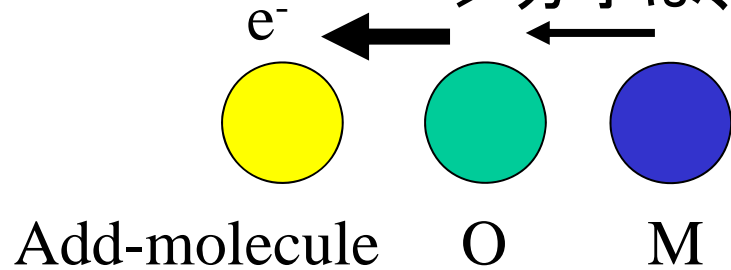
2. 1. 表面感度を活かした分析

EUPSは、価電子帯の感度が高く

一分子層の有機物汚染が見える



化学シフトの大きさ metal ($<4\text{eV}$) $<$ O2s (8eV)
=> 分子は、Oに吸着

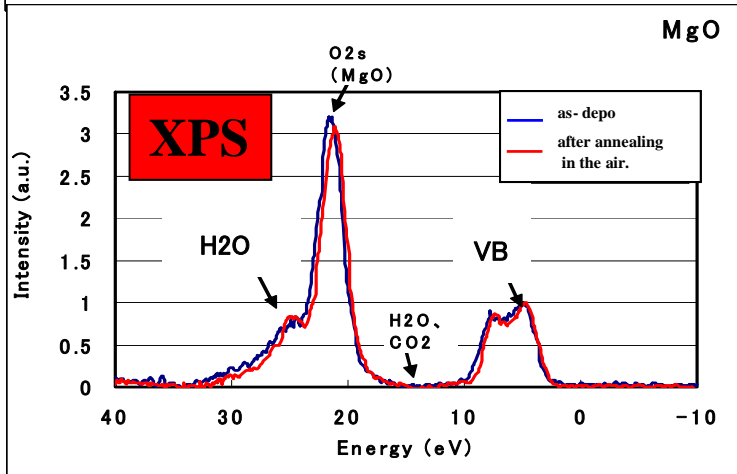
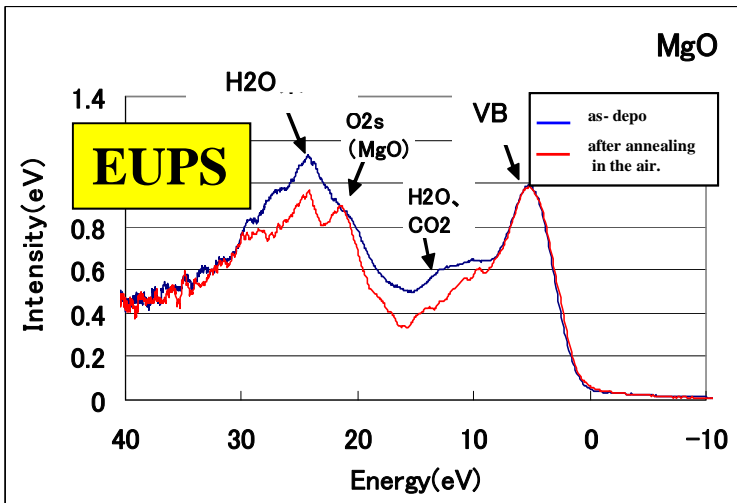


次世代プラズマディスプレイ(PDP)用電極保護絶縁膜の評価

by Panasonic

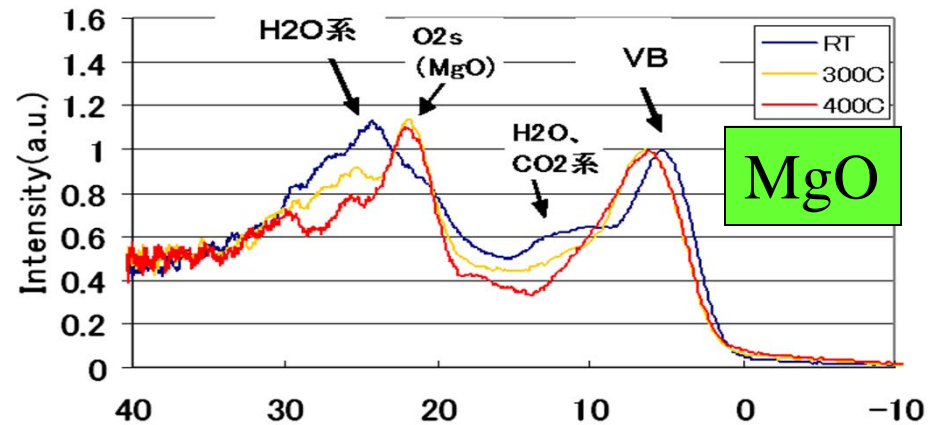
汚染物の検出感度

EUPS vs XPS

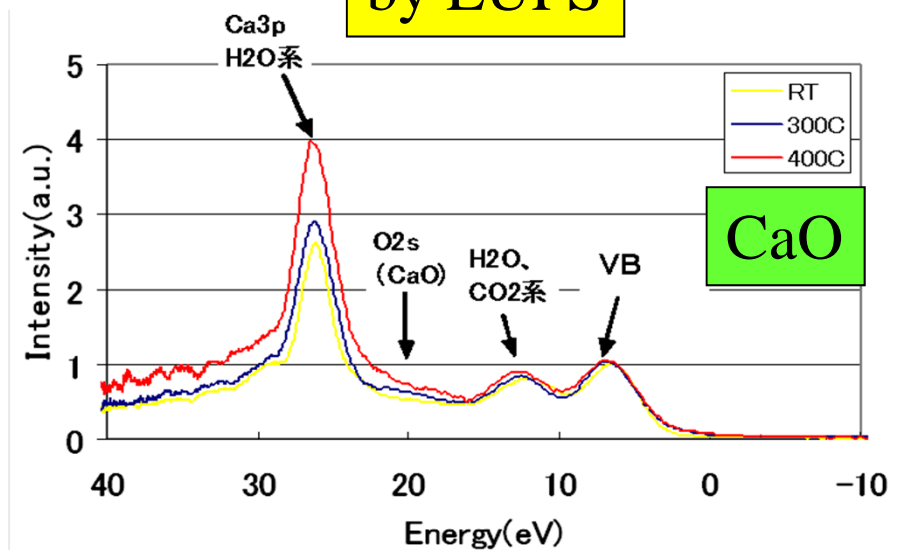


加熱による清浄化

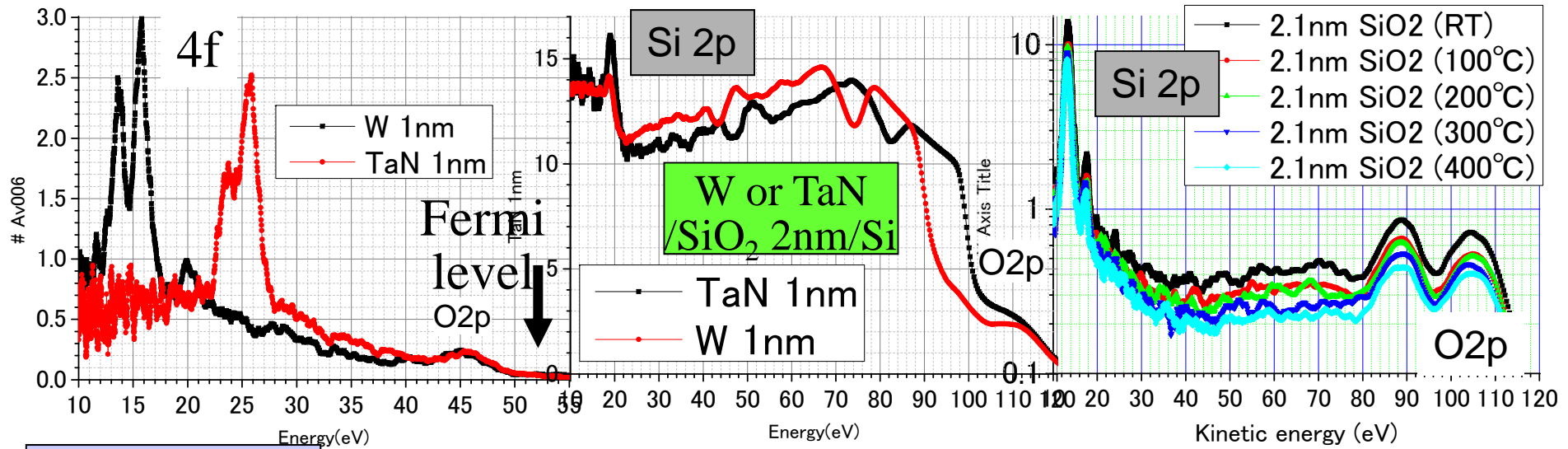
MgO vs CaO



by EUPS

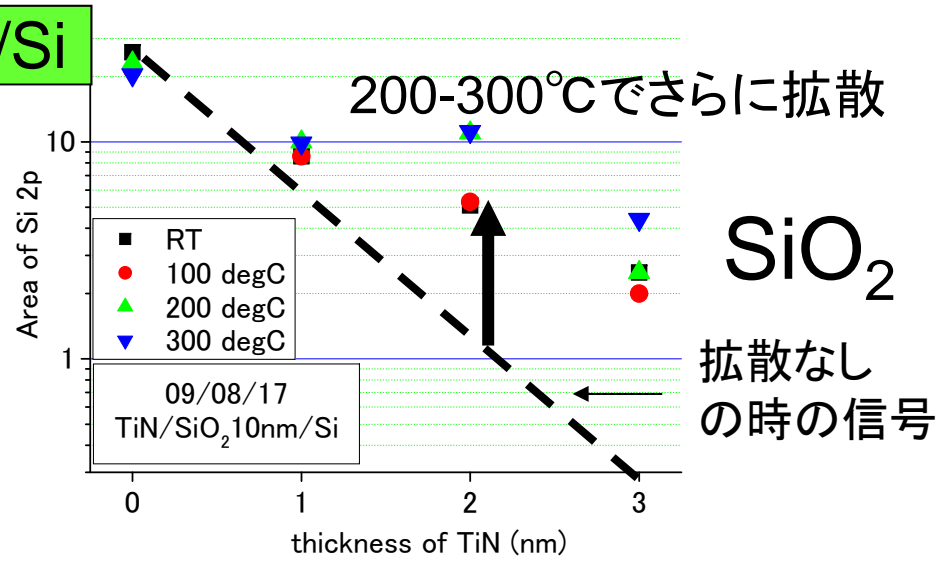
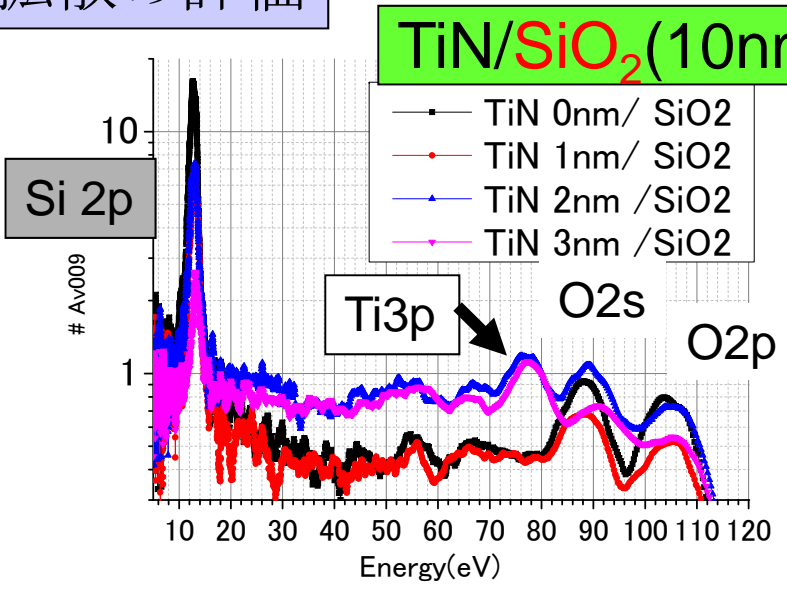


TaN, W 1nm の透過率は~10% 膜中へのSiの拡散ナシ



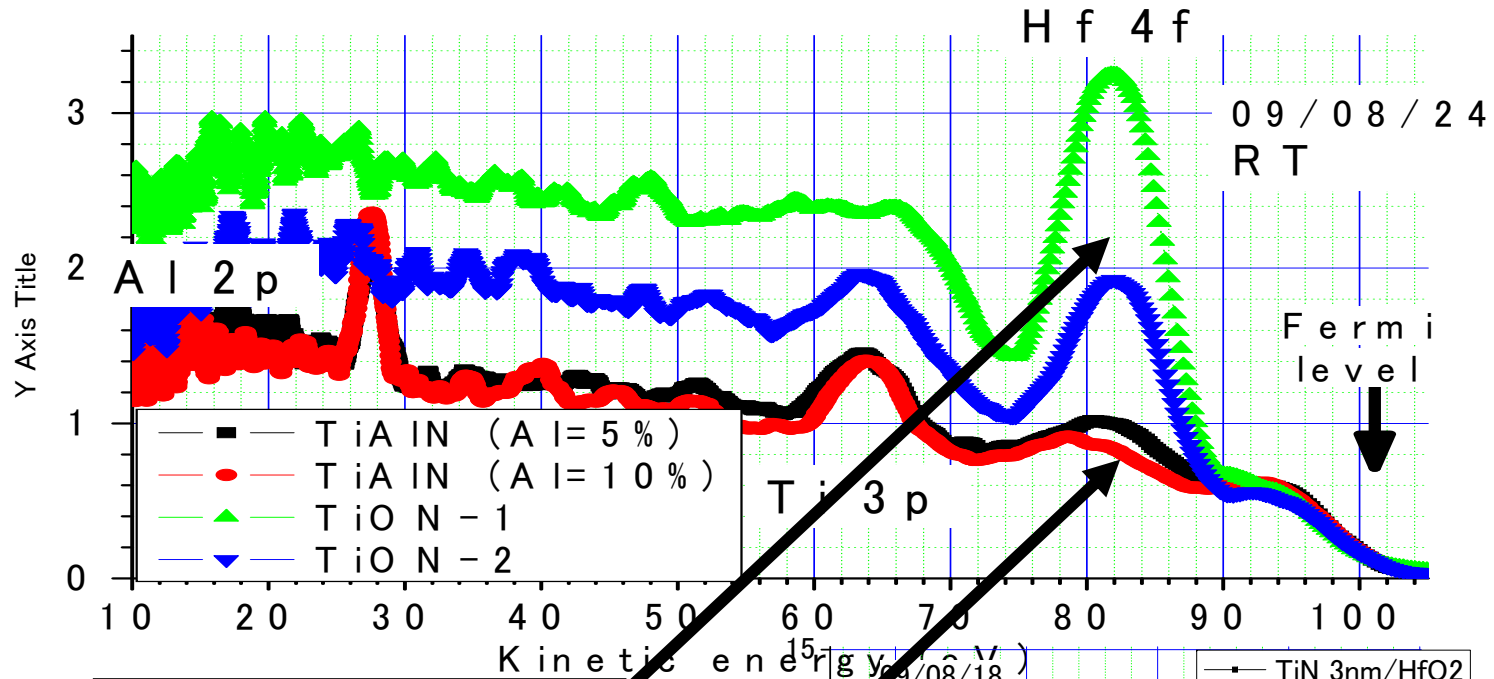
膜中への
拡散の評価

TiN中に、Siは大量に拡散

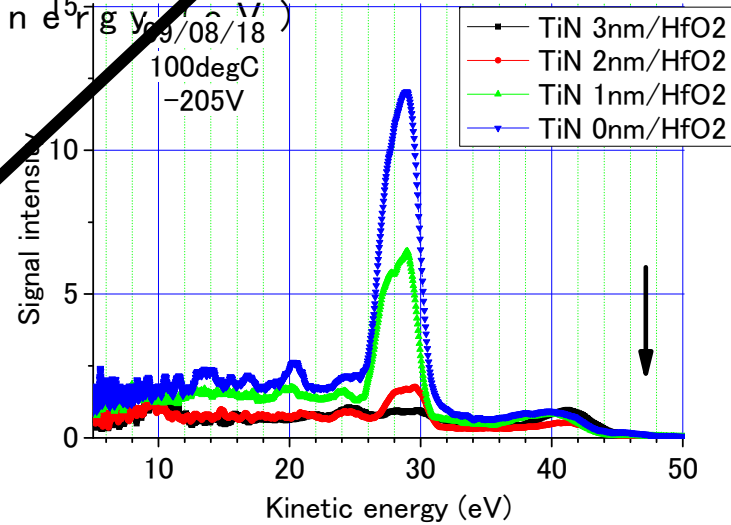


TiN中へのHfの拡散への

O, Alの添加の影響



1. 酸素の添加で Hfの拡散が増大
2. Alの添加で、Hfの拡散が抑制



2. 2

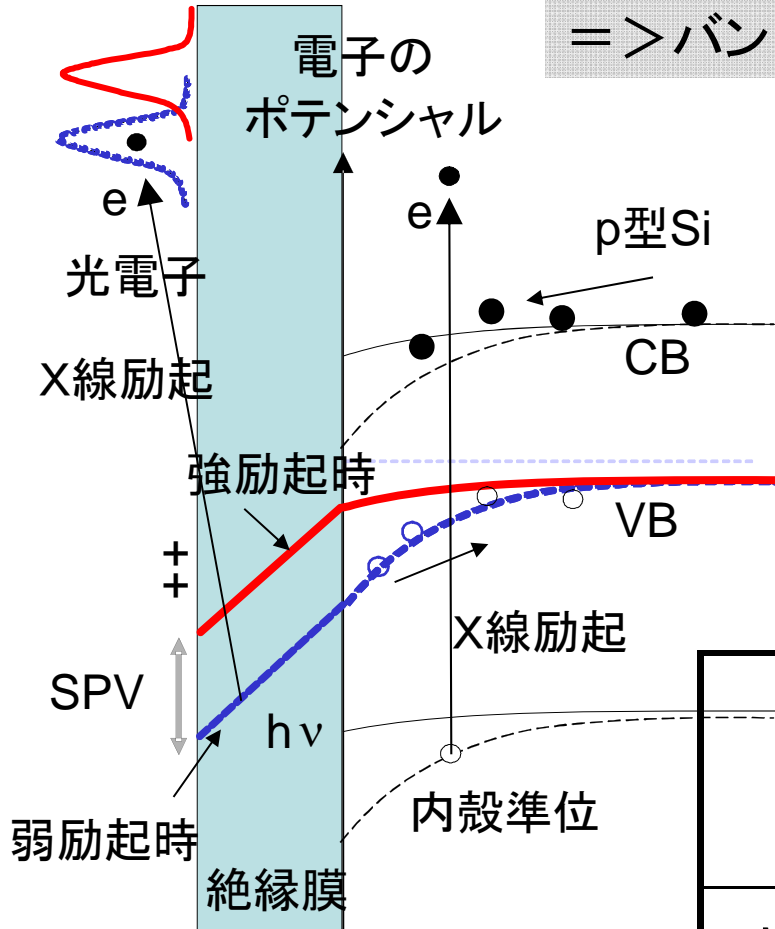
表面光起電力(surface photo-voltage, SPV)で、**バンド曲がり**を評価

強力光励起で、多数の電子・正孔対を発生
 => バンドを平坦化 => 表面電位が光強度依存

半導体界面のバンドの平坦化には
超高輝度ナノ秒パルス光源が必要

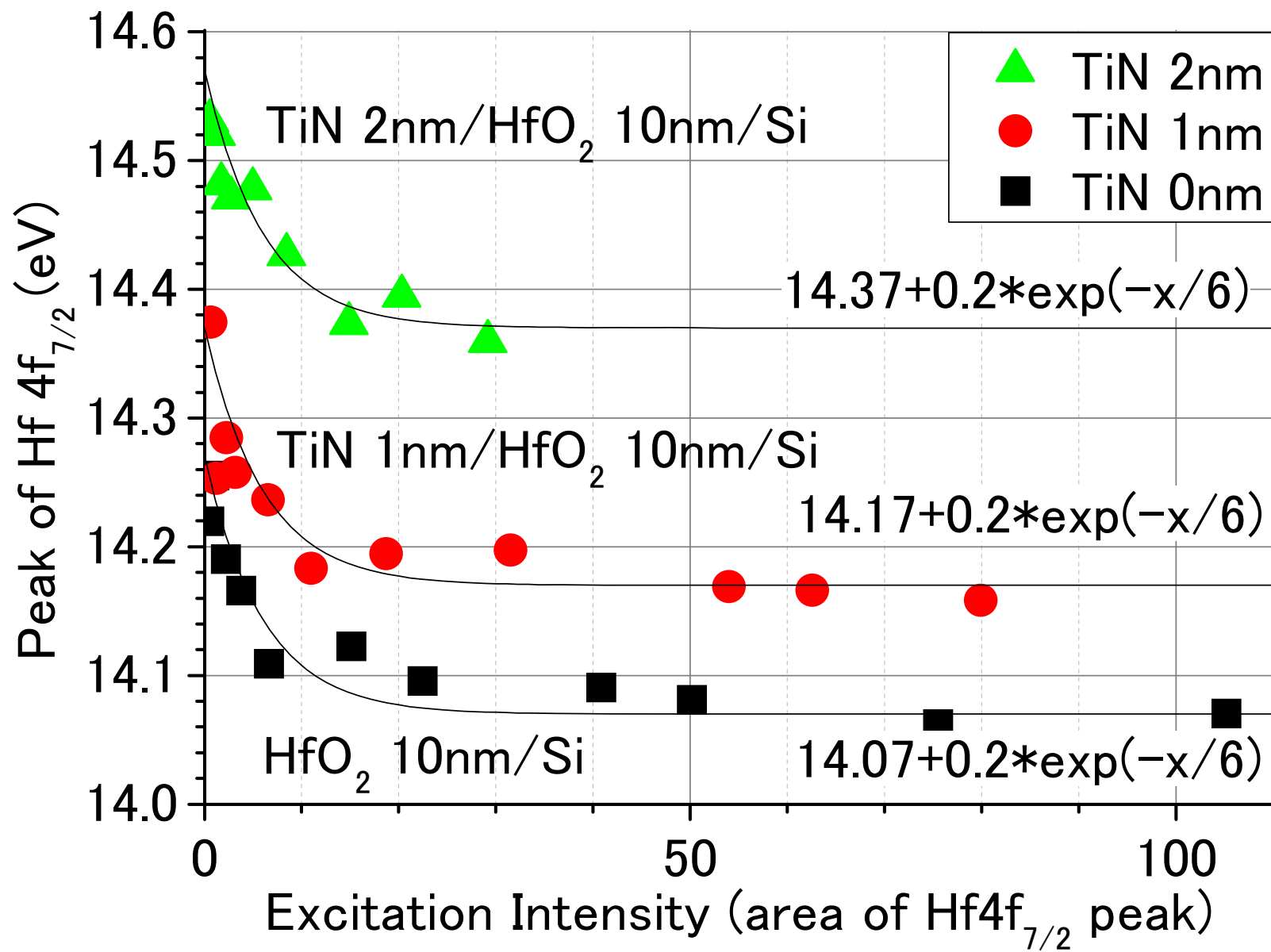
捕獲電荷量 $3E12/cm^2$ のキャンセルには
 => $3E12/cm^2$ の自由電子・正孔が必要

再結合時間数 ns ならば
 => $\sim 1E20 / (cm^2 \text{ sec})$ の光子が必要



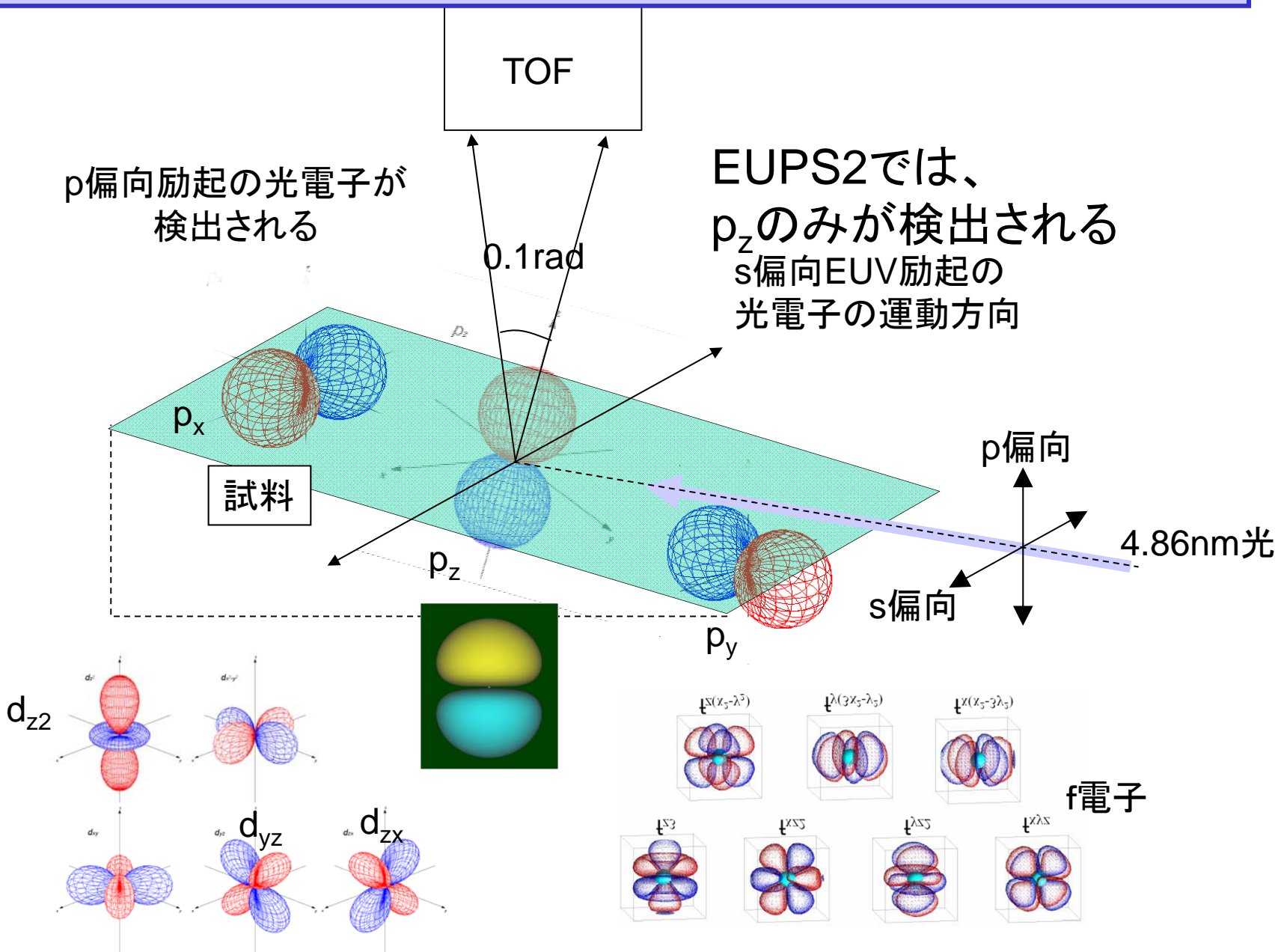
	Spring-8 硬X線 アンジュレータ	EUPS
ピーク光子束 (photons/(cm ² sec))	2E16	1E21



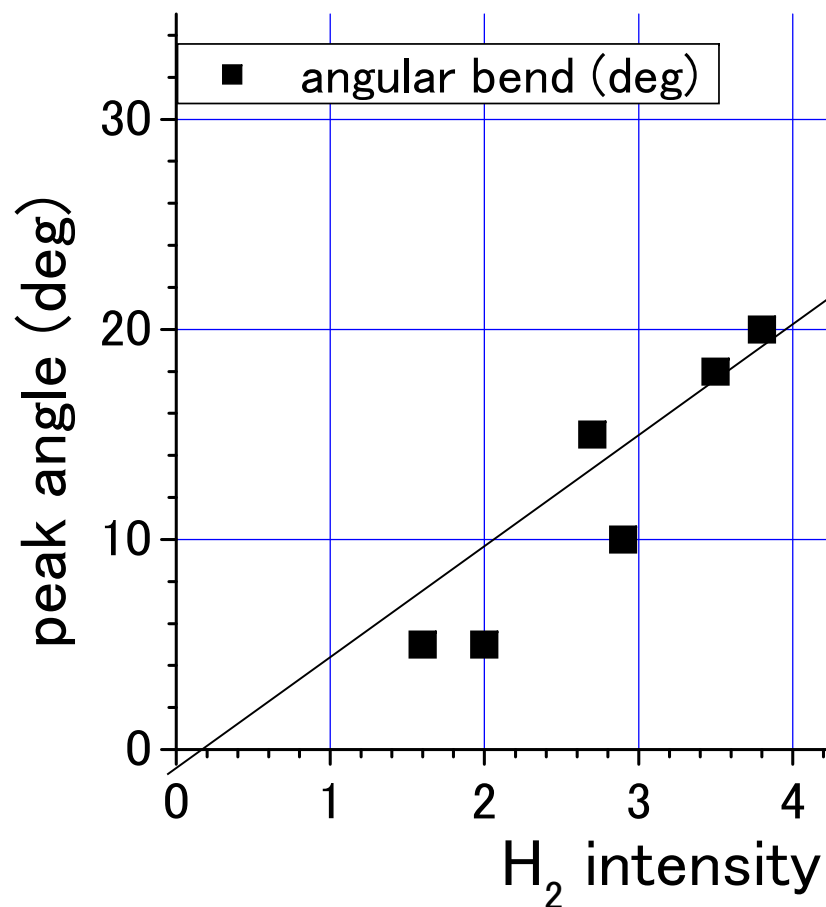


2.3 電子雲の角度分布が分かる

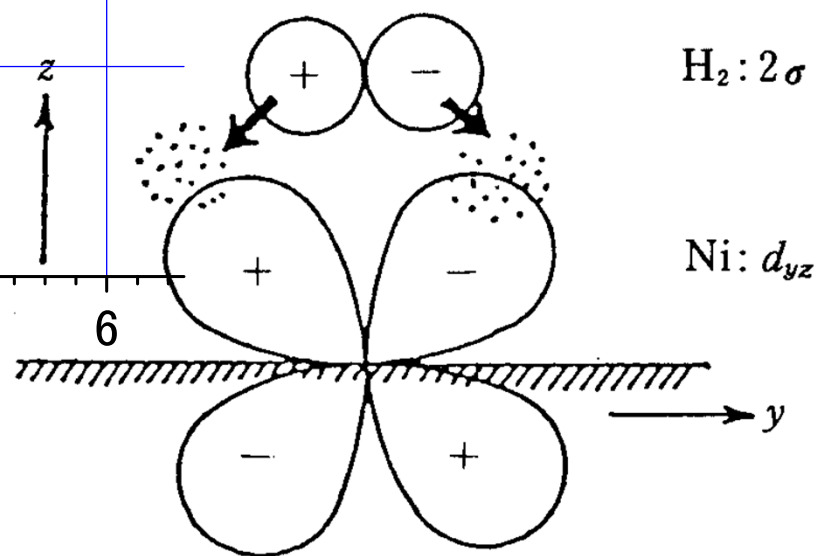
光電子強度の角度依存から、表面構造変化の情報



電子雲の傾斜角と、最大触媒活性は、非常に良い相関



分子の吸着、脱離速度が
電子雲の傾斜角で決まる？



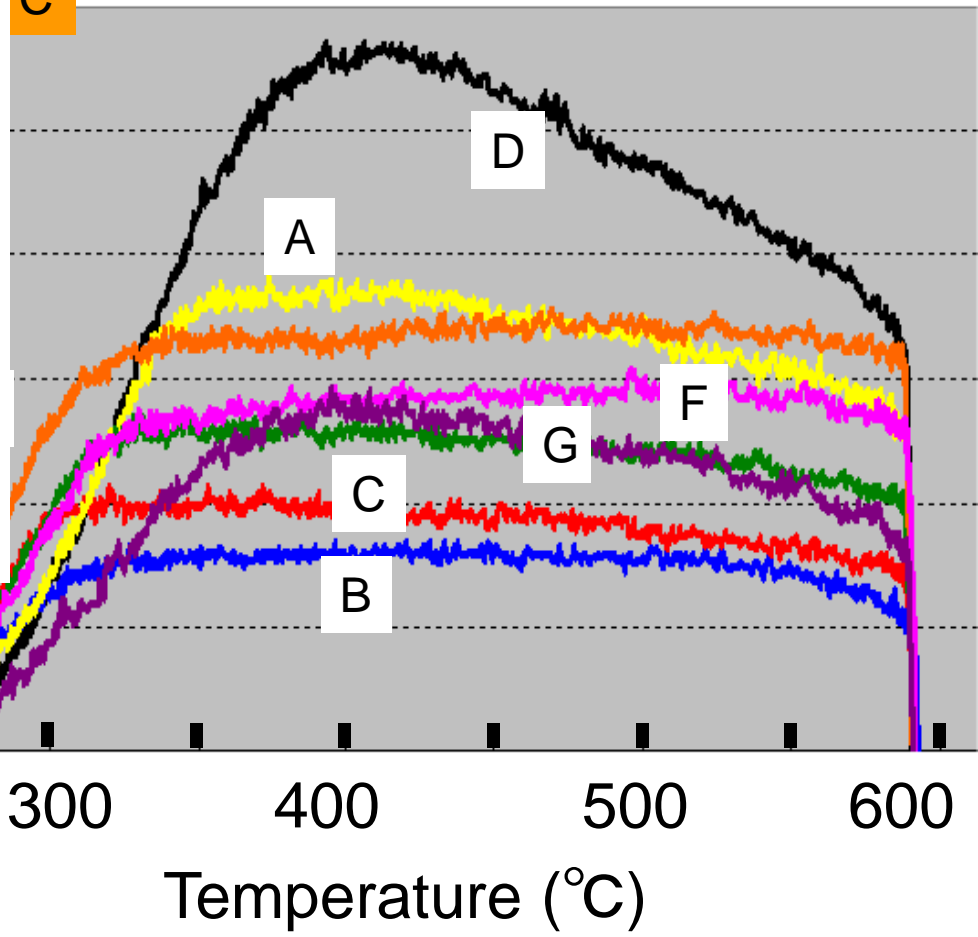
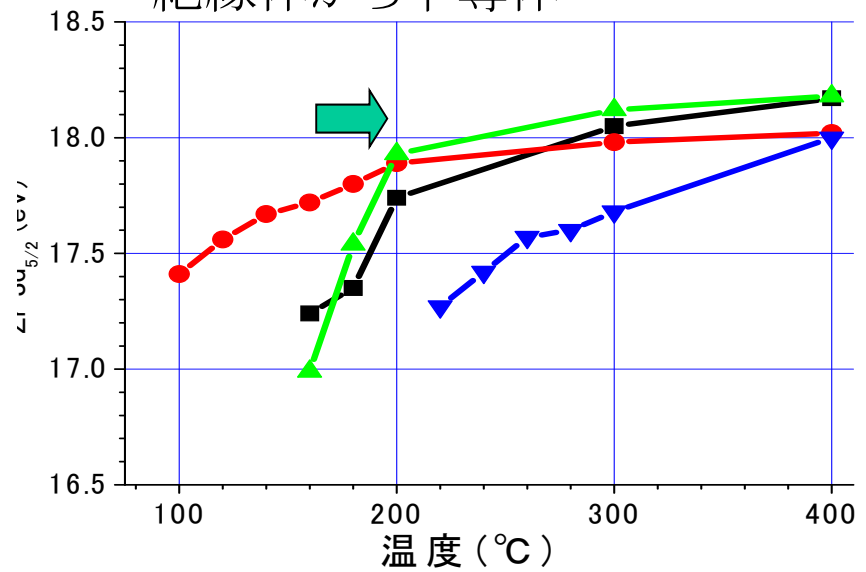
(b) H₂の反結合軌道2σとNiのd_{yz}軌道の混成

排気ガス浄化粉末触媒の評価 試料 from NE Chemcat

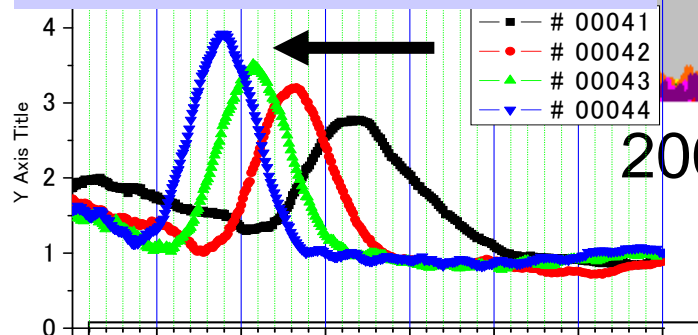
温度上昇で、母材が、
絶縁体から半導体へ

E A B
F C

D シフトが大きくなり始める温度
(導電率が小さくなり始める)



経時シフトから、導電率を評価

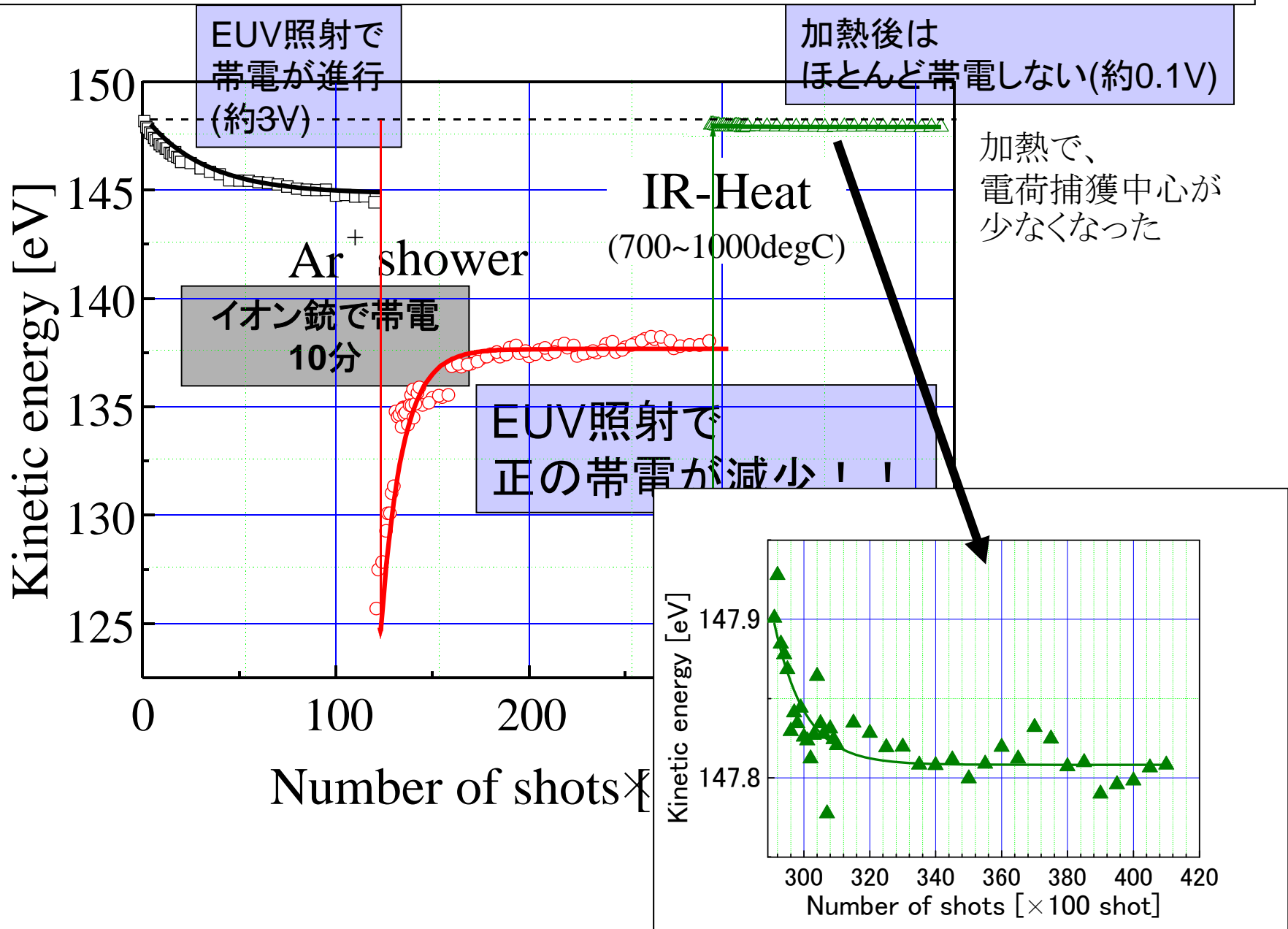


導電率が大きくなる温度と、活性が大きくなる温度は、良い相関

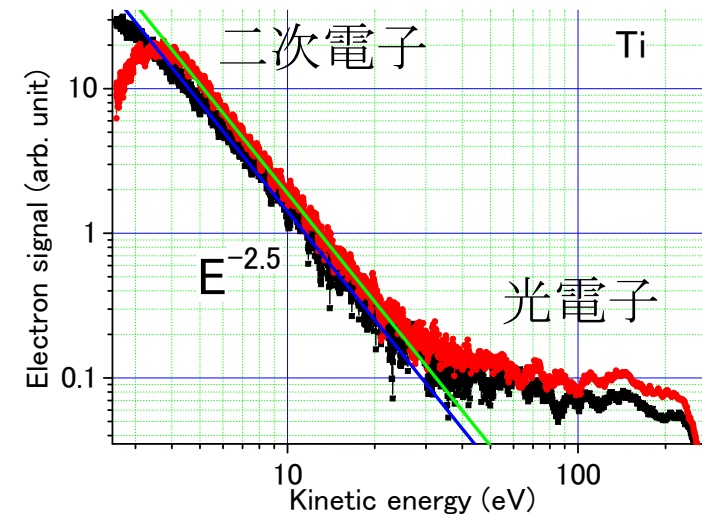
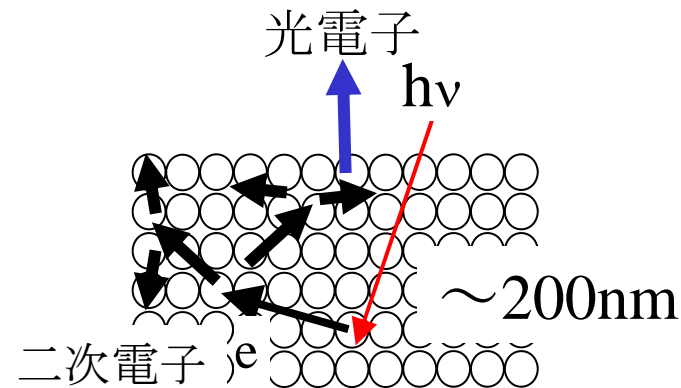
2. 4 光電子分光の常識の訂正 その1

絶縁物が帯電するのは、
光電子を出すから、ではなく
電荷捕獲中心があるから

熱酸化膜100nm SiO₂もアニールすれば帯電しない



2.5 二次電子測定による物性評価



1. 真空準位 (仕事関数) の評価

物質間の電子のやりとりを制御する物性

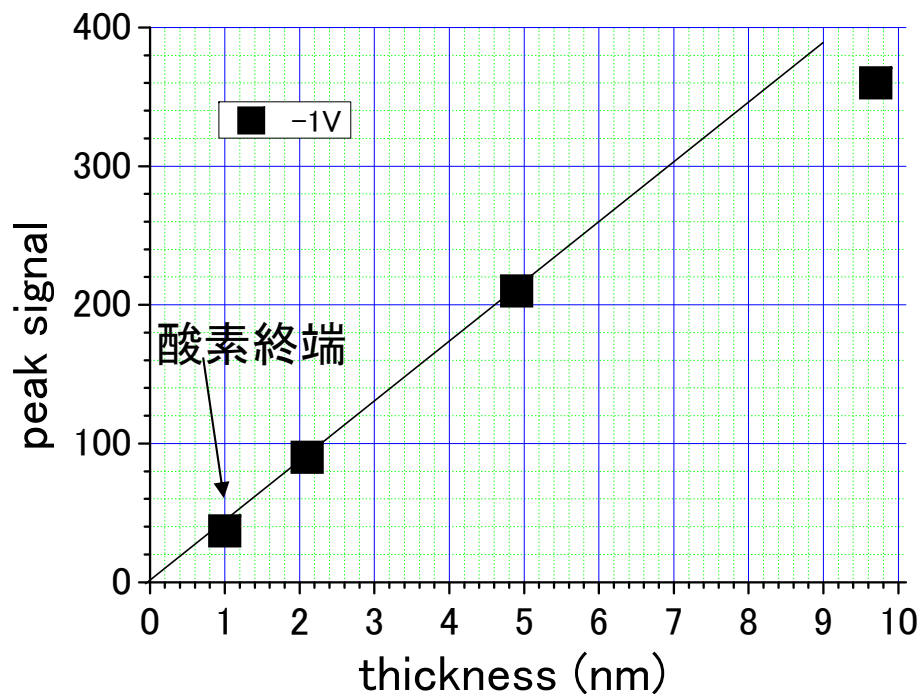
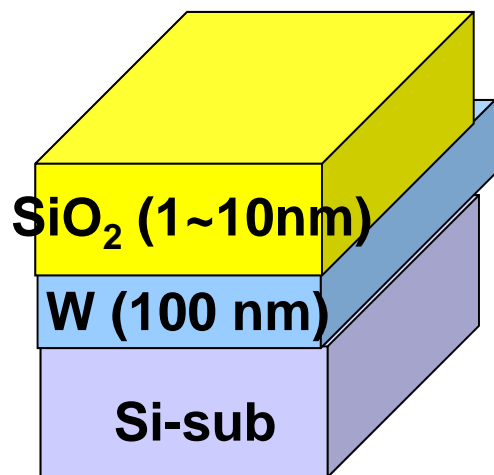
2. ナノ表面の金属性・絶縁性の評価

表面の清浄度の指標にもなる

光電子分光の教科書の訂正2

金属中での電子の脱出深さは
低運動エネルギーではサブnm

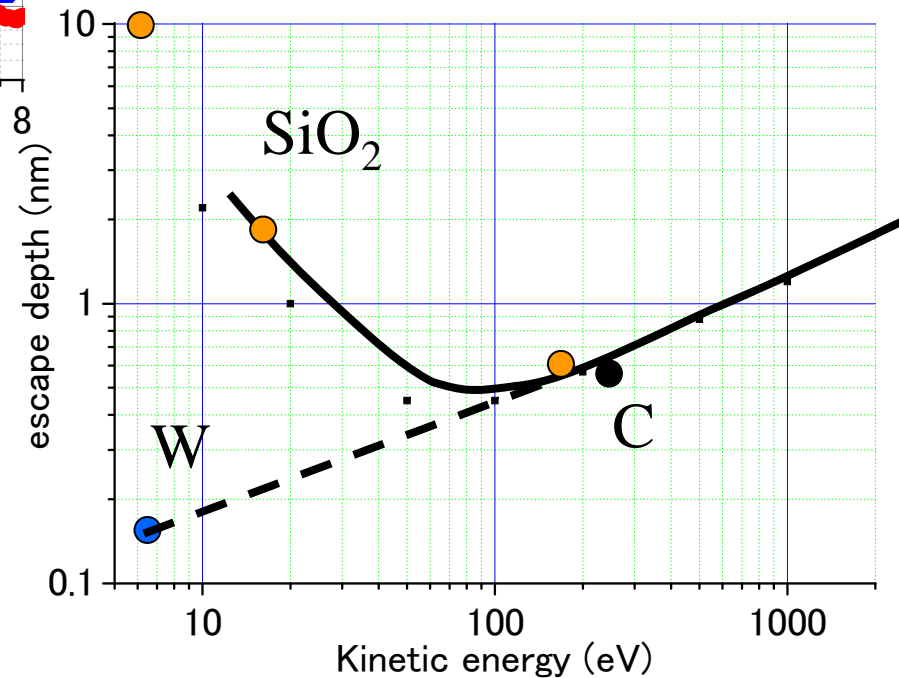
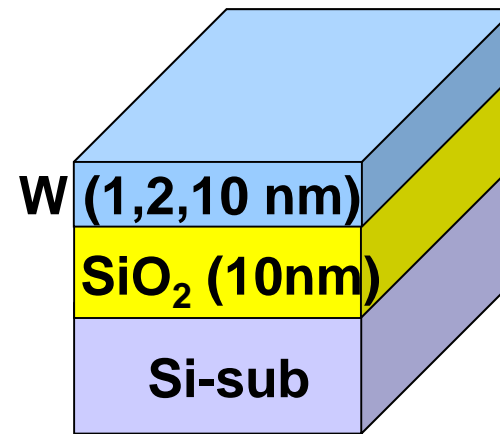
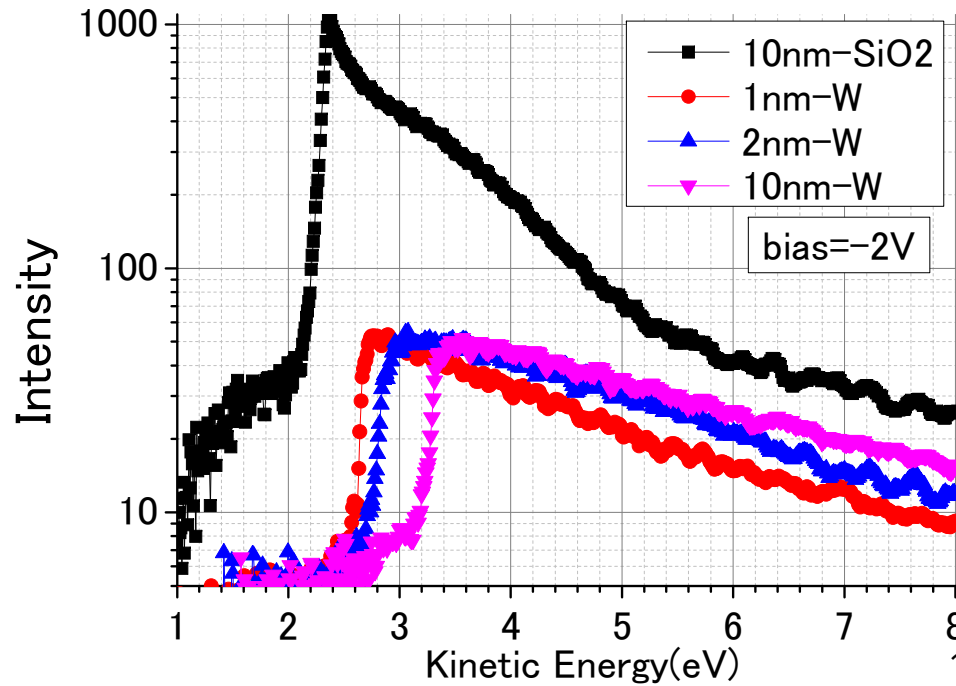
2. 5. 1. 1 絶縁膜中の非弾性平均自由行程 (IMFP) の評価



二次電子強度がSiO₂膜厚に比例 =>

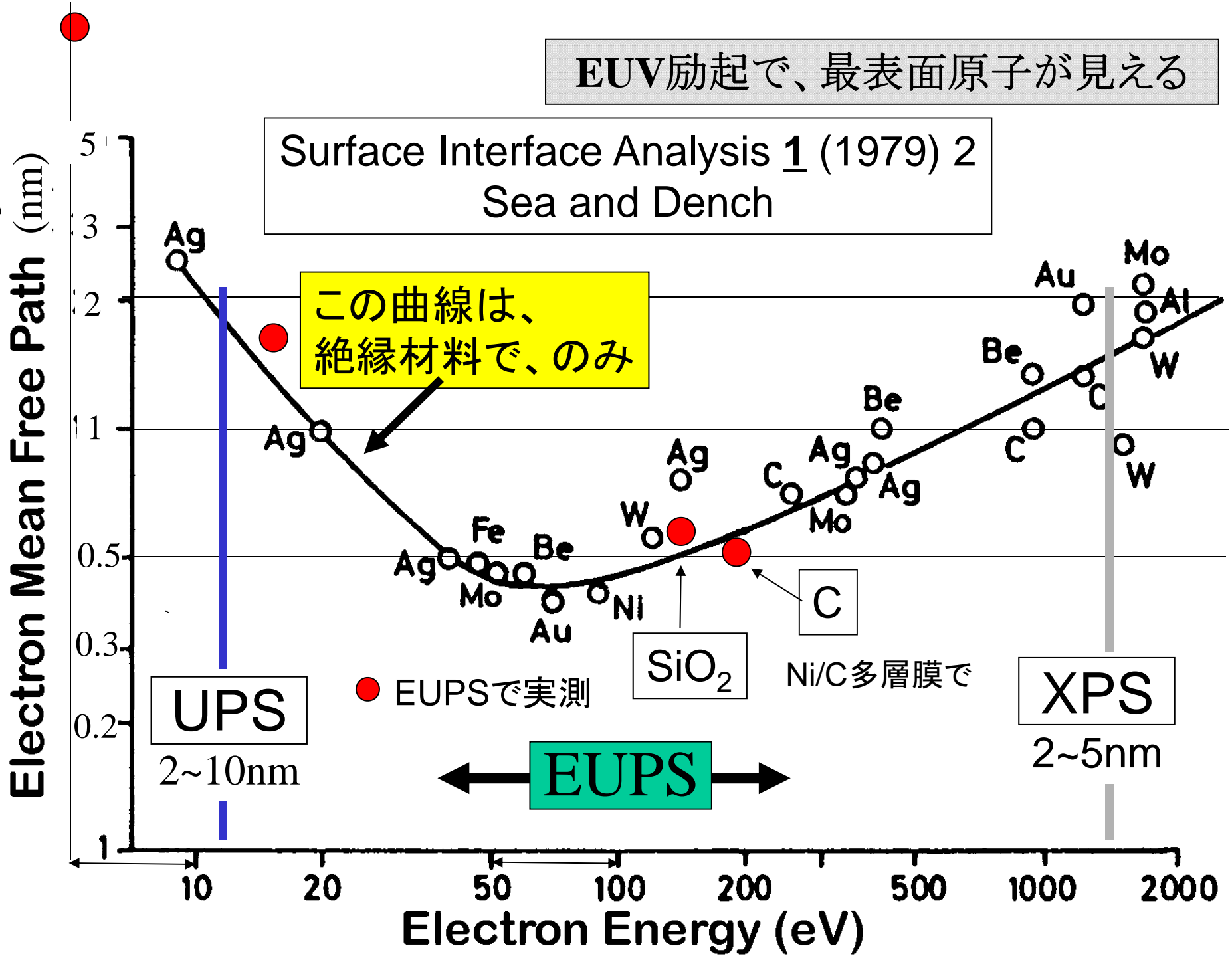
SiO₂膜中では、10nmからも、電子が出てくる

2.5.1.2 金属中の非弾性平均自由行程(IMFP)の評価



EUV励起で、最表面原子が見える

Surface Interface Analysis 1 (1979) 2
Sea and Dench



この曲線は、
絶縁材料で、のみ

UPS
2~10nm

● EUPSで実測

SiO₂

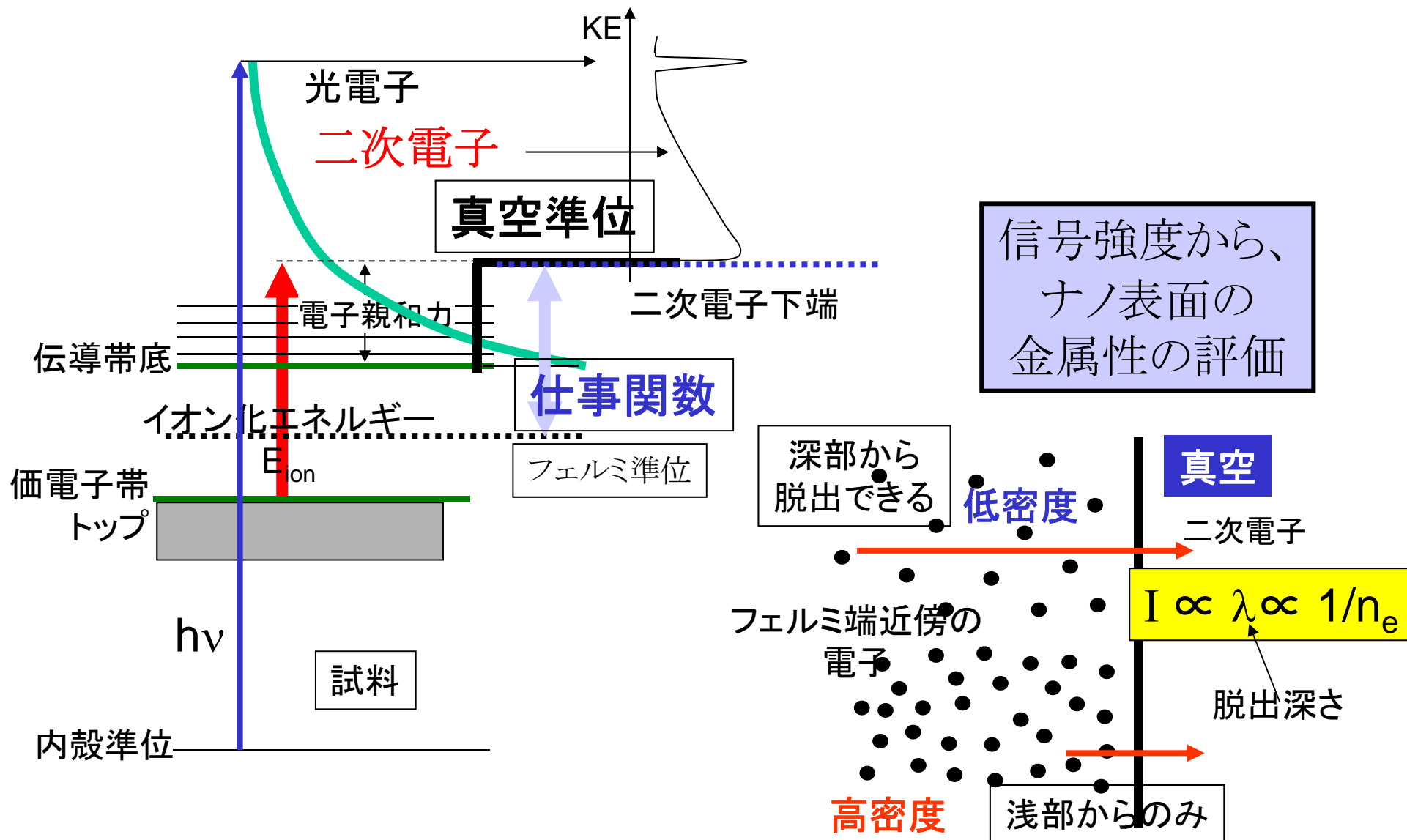
Ni/C多層膜で

C

XPS
2~5nm

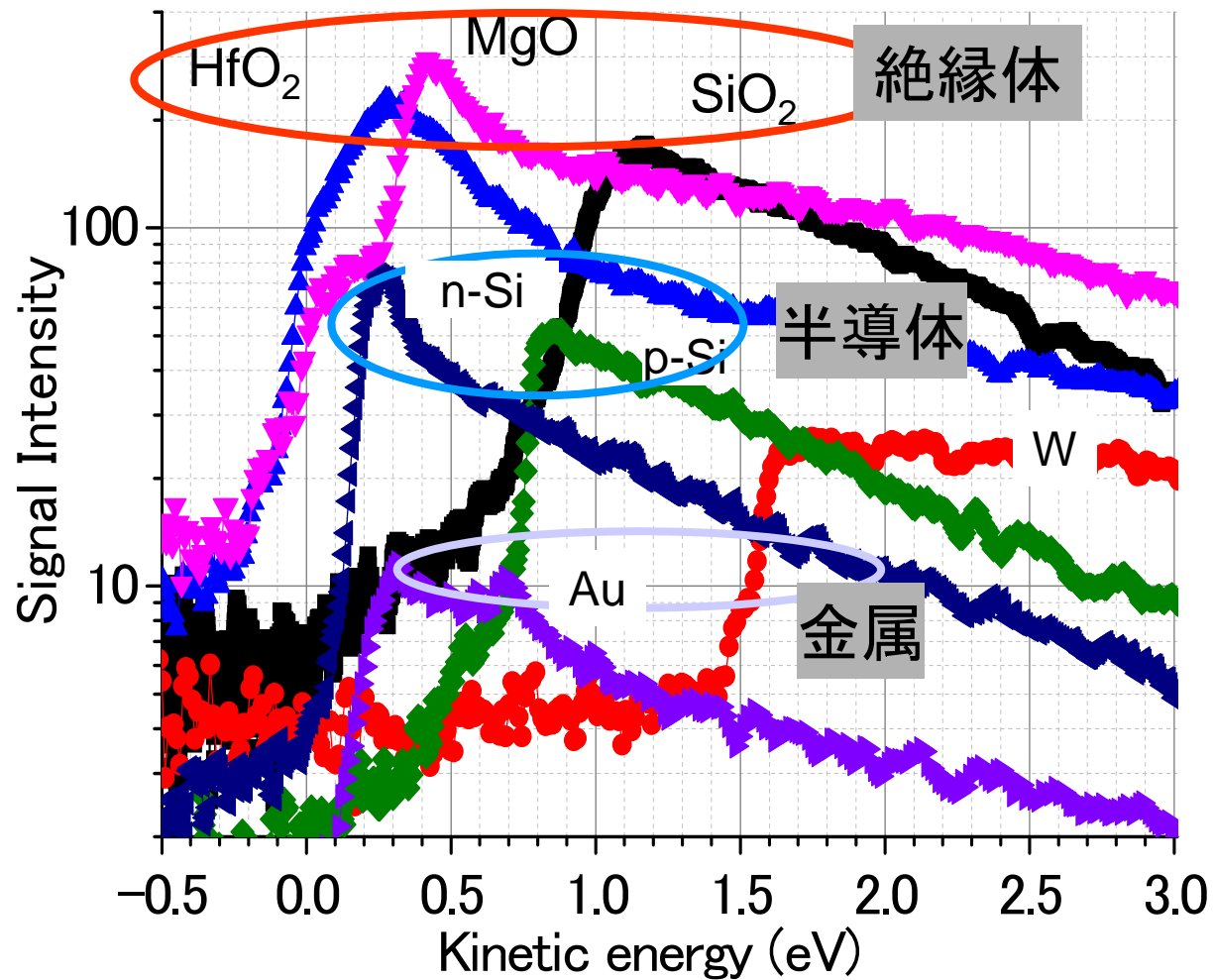
EUPS

2.5.2 二次電子スペクトル下端から真空準位の評価



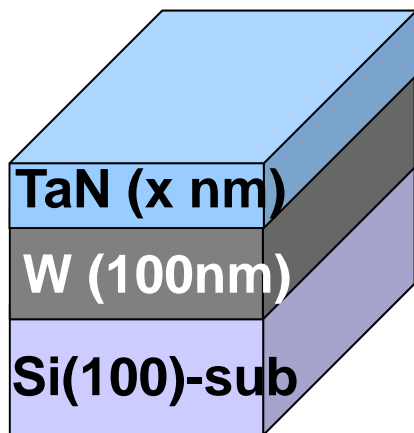
各種材料の二次電子スペクトル

1. 下端位置が様々 => 真空準位が様々
2. 強度は、導電性と相関



2.5.3.1 ナノ薄膜の金属性の、膜厚依存

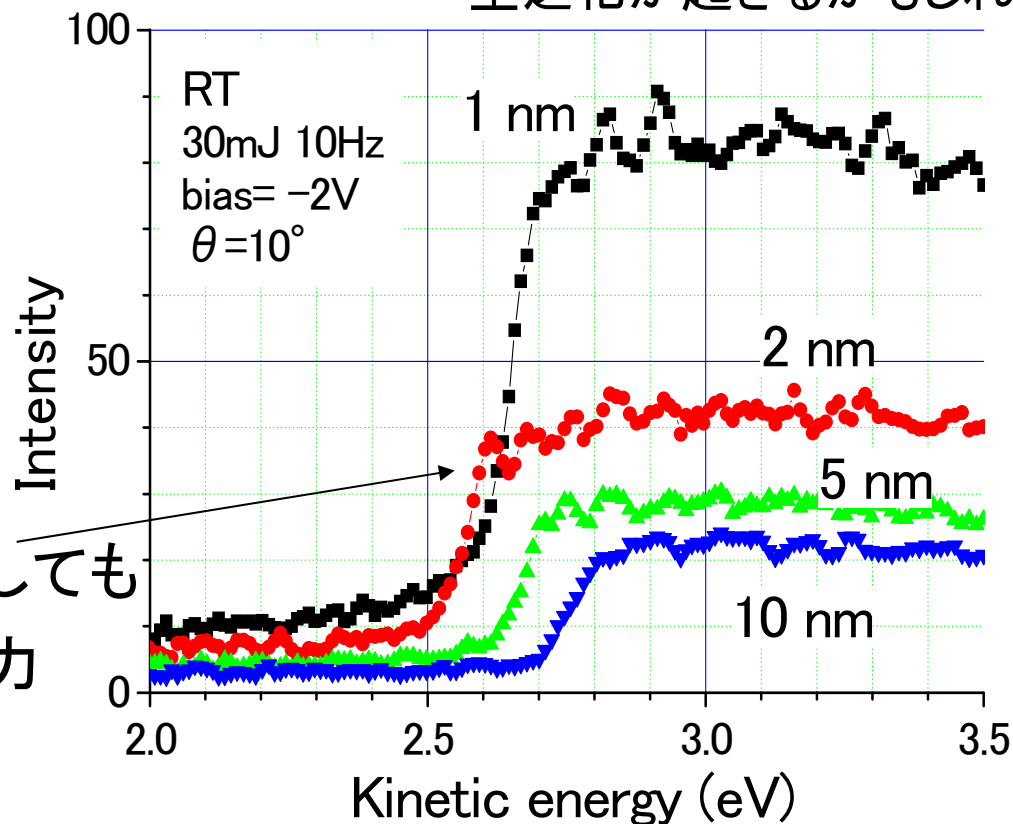
TaN (x nm)/W(100nm)/Si試料



X=0,1,2,5,10

TaNを2nmまで薄くしても
十分な電子供給能力
だろう

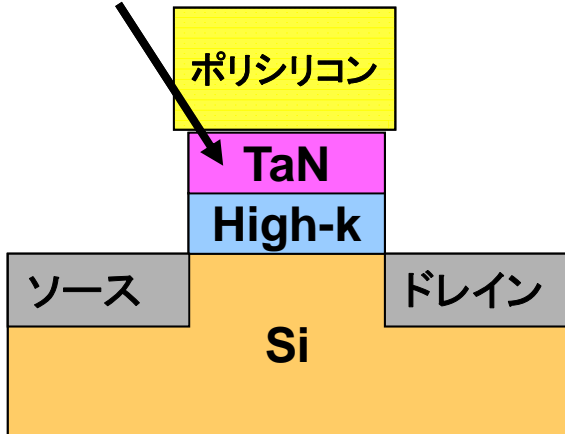
TaN 1nm は、二次電子信号が大
空乏化が起きるかもしれない



デバイス設計に於ける真空準位と金属性の評価の重要性

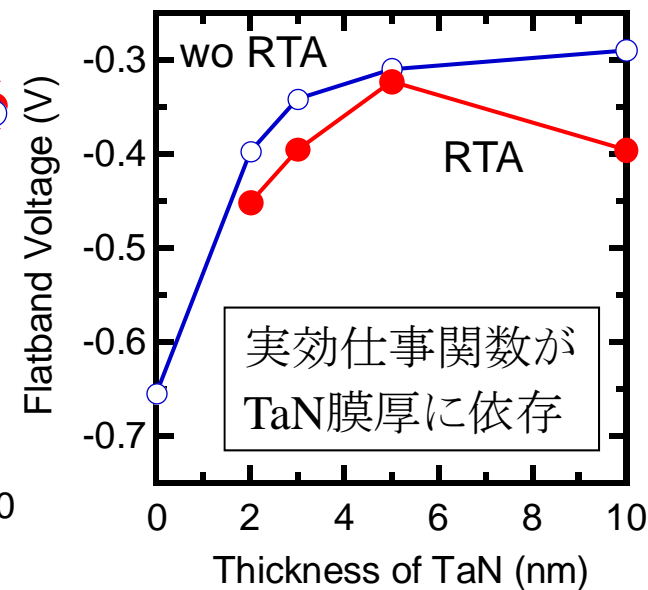
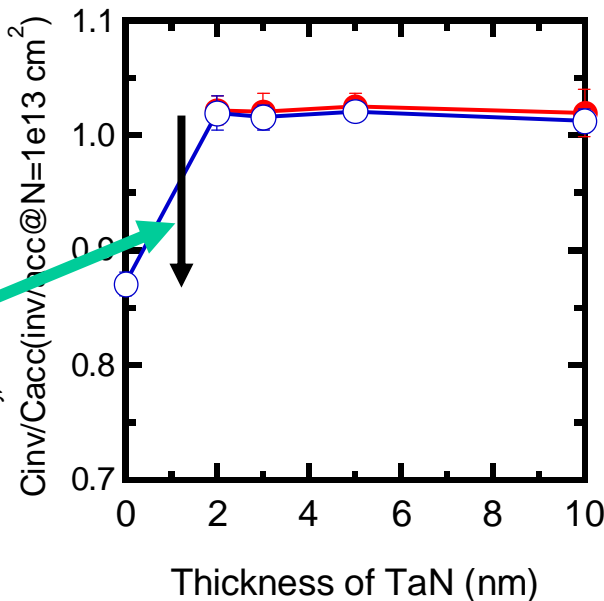
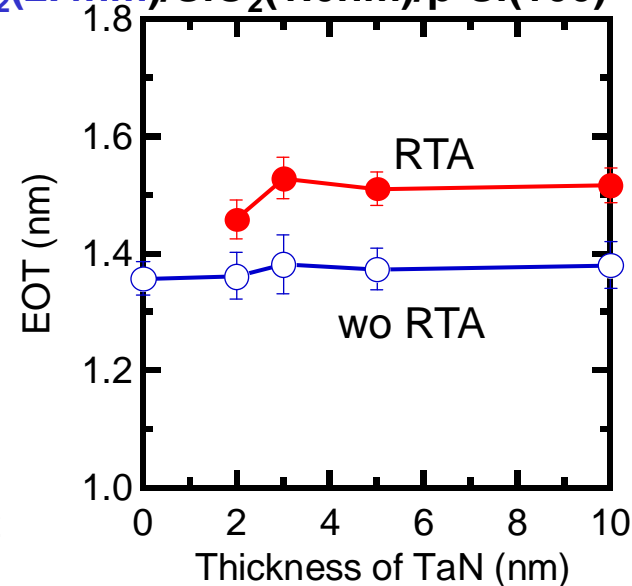
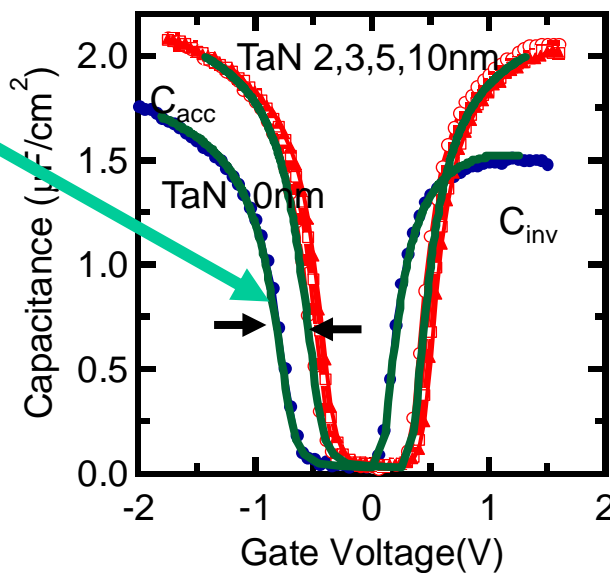
金属を挟むと
真空準位が変化して
動作電圧が変化

電子供給能力
増強のため
メタルを挟む



TaNを挟まない
Poly-Siの電子供給能力不足で
容量が低下(=空乏化)

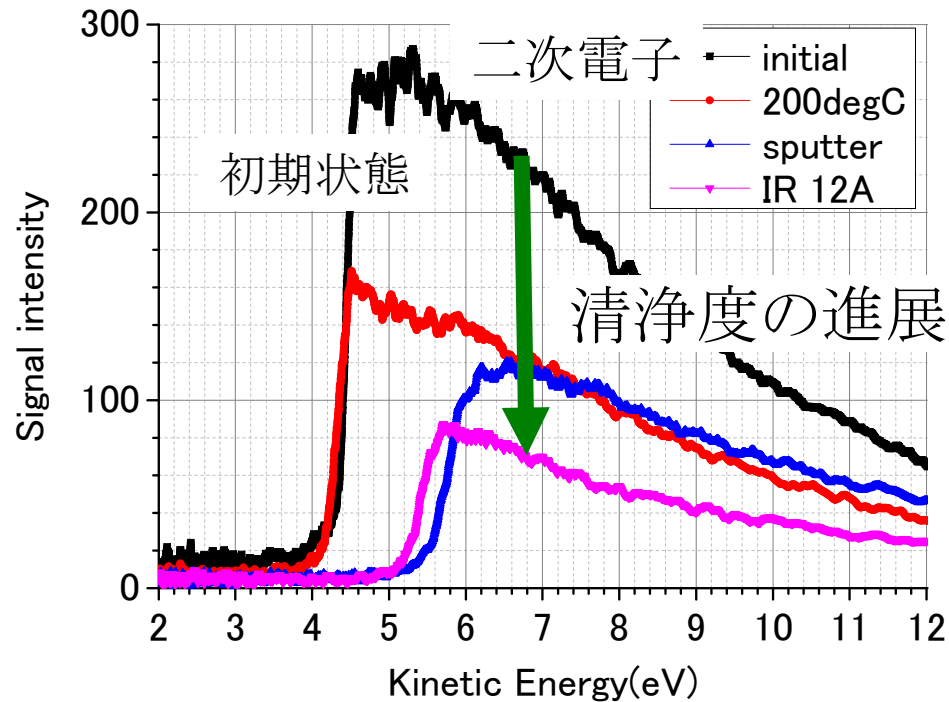
n⁺ poly-Si/TaN(xnm)/HfO₂(2.4nm)/SiO₂(1.0nm)/p-Si(100)



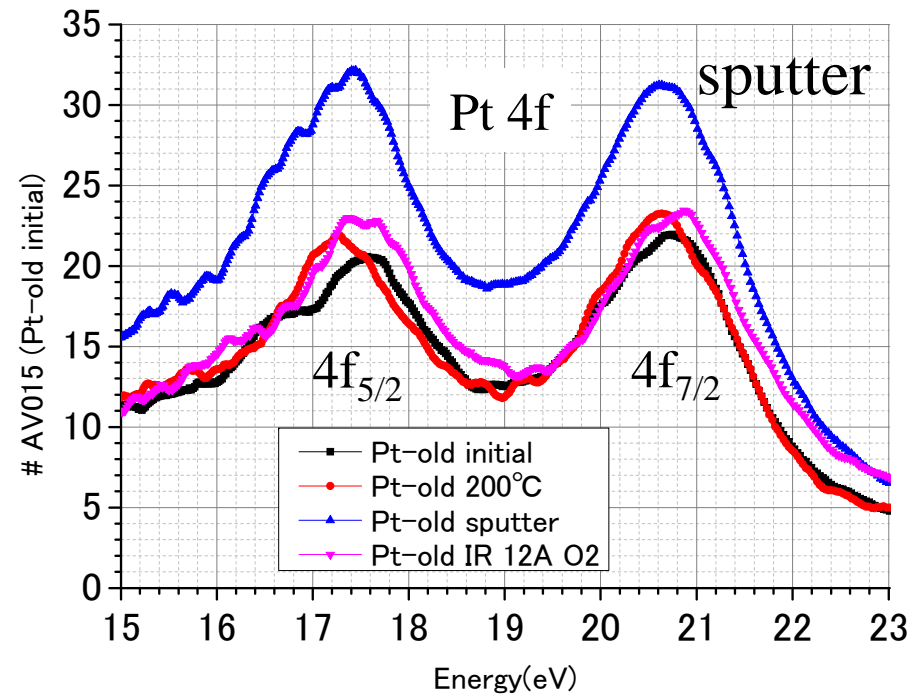
2.5.3.2 二次電子強度で、 清浄化(金属性向上)の評価

Pt板表面の清浄化

- 2次電子信号強度の低下
- 真空準位の変動は大きい



Pt 4f スペクトルの変化は僅か



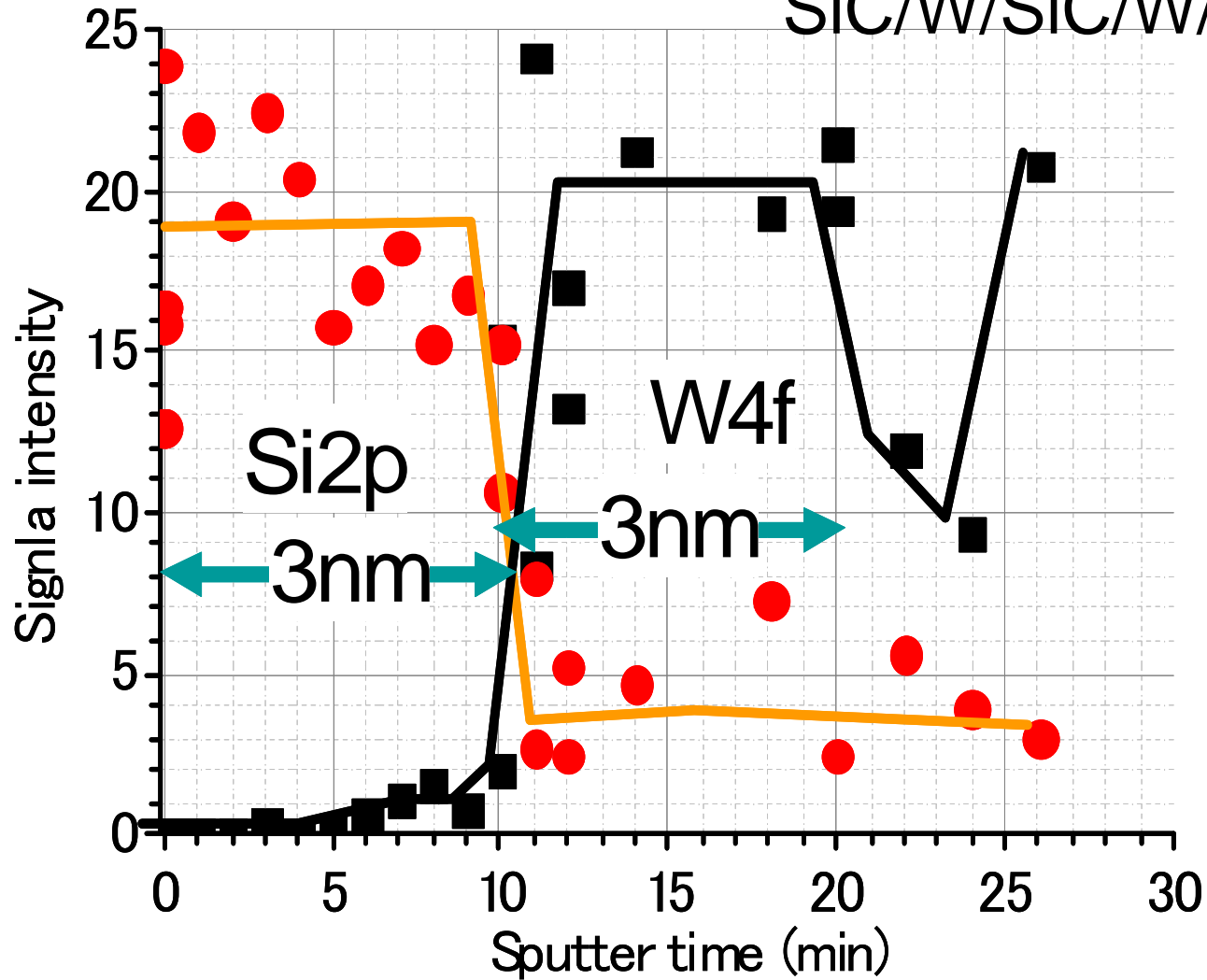
埋め込み界面の電子状態評価 (0.5nm深さ分解能)

2.5.2.1 界面双極子の検出

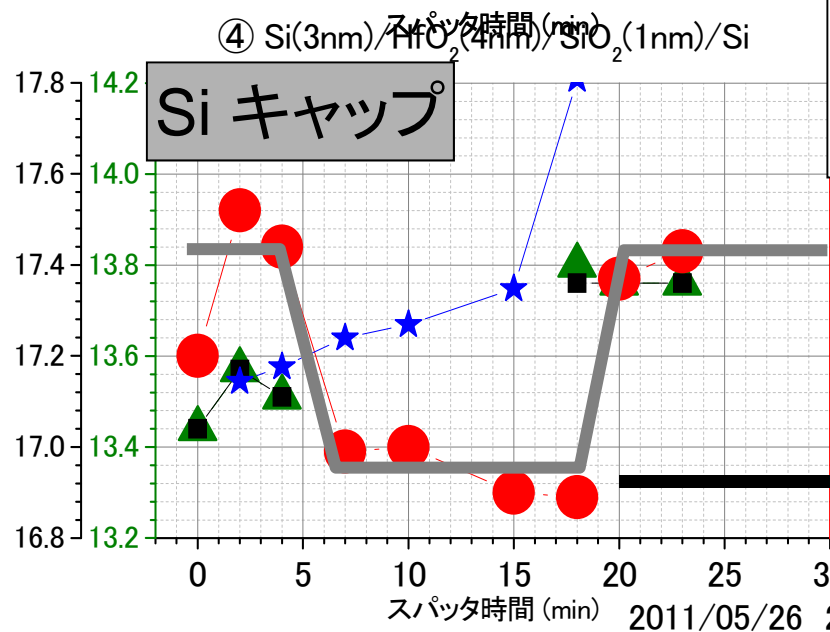
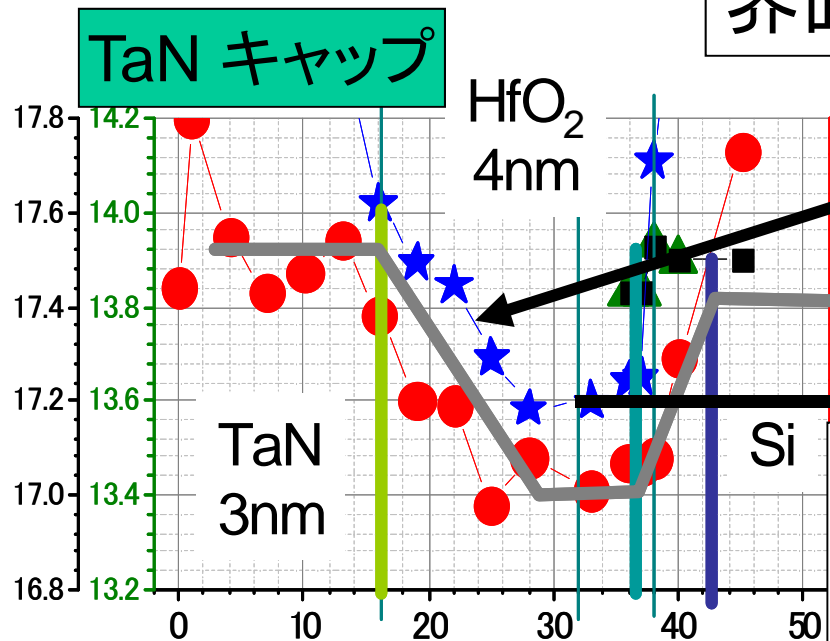
イオンスパッターの深さ分解能は0.5nm

$\Delta Z \sim 0.5\text{nm}$

SiC/W/SiC/W/--/--/--



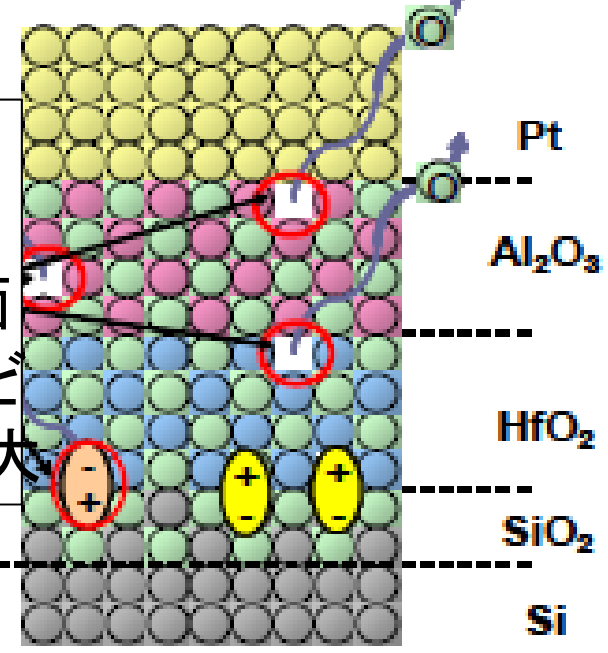
界面ダイポールの検出



1. HfO₂中に酸素欠損
2. TaN/HfO₂界面に近いほど酸素欠損大

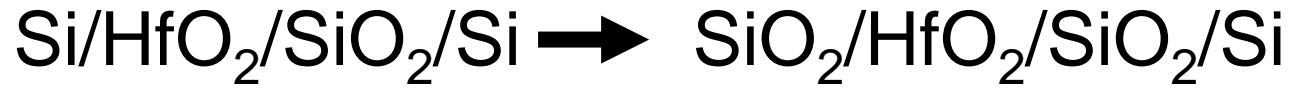
Interface dipole

Oxygen defects

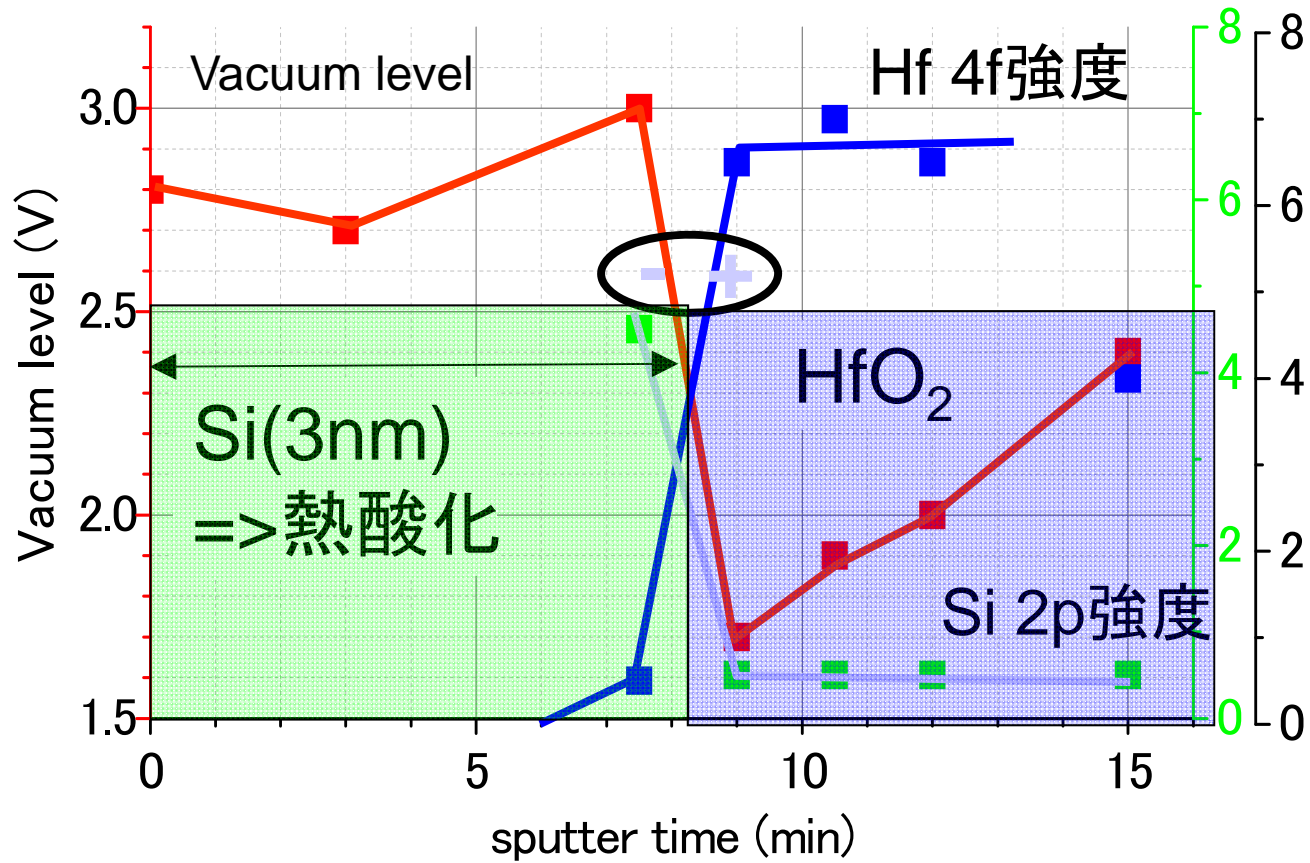


Model by Y.Kamimuta *et al.*
2007 IEDM

Si キャップを酸化



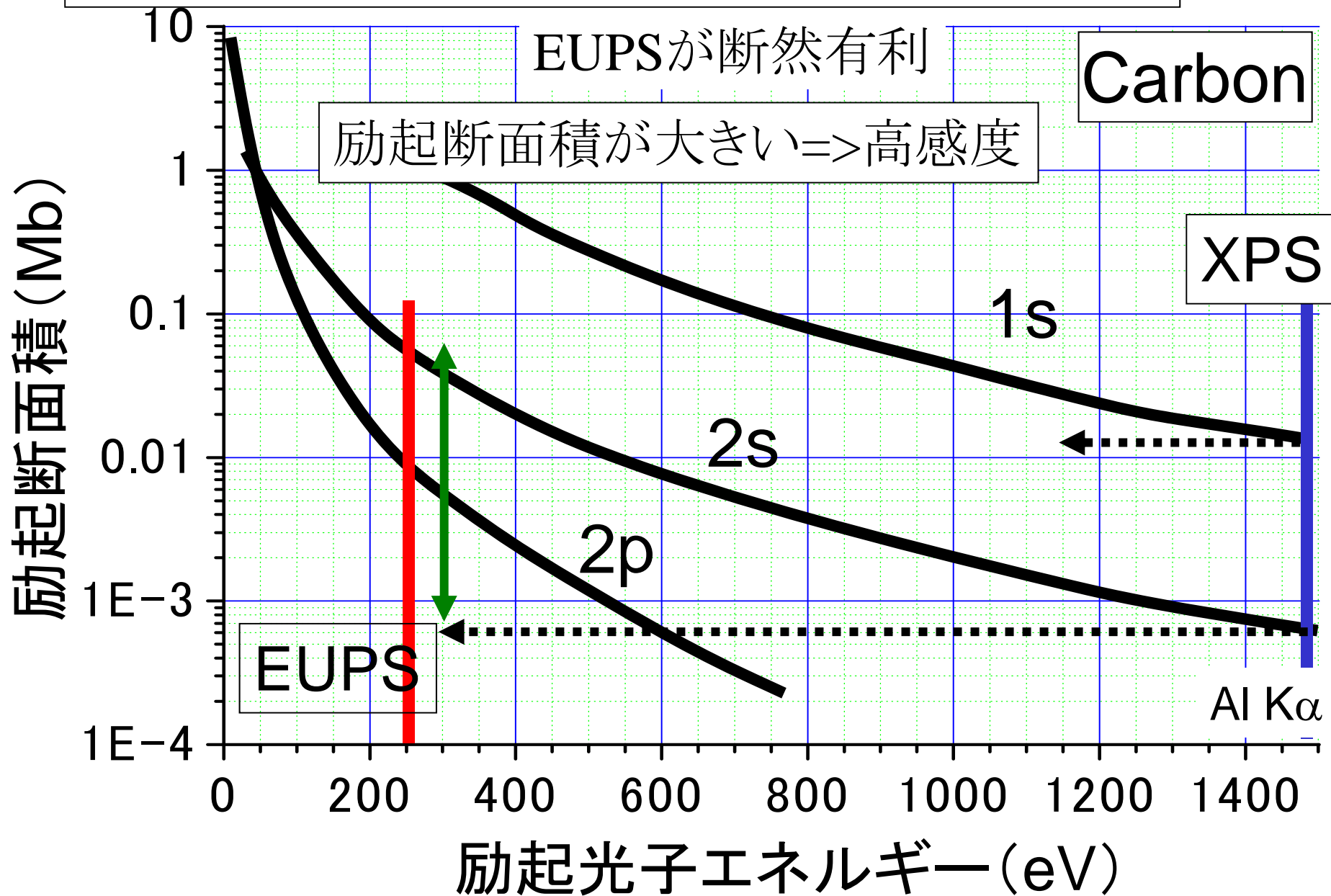
SiO₂/HfO₂界面にダイポール



2.6 有機物の分析

1. 損傷が軽微 (捕集効率が高い)
2. 帯電しない
3. 価電子帯に感度が高い
4. 仕事関数が測れる

化学反応を決める価電子帯の分析は



まとめ

従来の光電子分光 (XPS, UPS)

バルク (2-5nm) の着目元素の価数評価

EUPS  物性発現の分析法に変貌

- 最表面原子 (超微量汚染、価数・組成の深さ分布)
- 高い電子捕集効率 (絶縁材料の帯電中和処理無しで測定可能)
- 電子雲の傾斜角 (化学反応性との相関)
- 絶縁薄膜の帯電機構の解明 (高い抵抗率は原因ではない)
- 二次電子 (真空準位、ナノ表面の金属性、表面の清純度)
- 半導体のバンド曲がり (超微量電荷、界面準位)

1. EUV励起 (光電子の脱出深さが浅い) => 最表面原子
2. パルス光源
 2. 1 ピークパワーが高い => バンドの平坦化
 2. 2 TOF => 電子捕集効率が高い => 絶縁物の評価
3. 励起と検出の方向が直交 => 電子雲の傾斜角