

# XPSの基礎理論と応用例

～ユーザーの立場から～

近藤英一

H15.3.11

地域共同研究センター高度技術研修

# XPS

- X-ray photoelectron spectroscopy (X線光電子分光法)
- 何がわかるか
  - 最表面の元素(定性分析)とその相対比(定量分析)  
→組成分析
  - 最表面の元素の化学結合状態  
→化合物同定
  - 深さ方向分析  
→組成変化

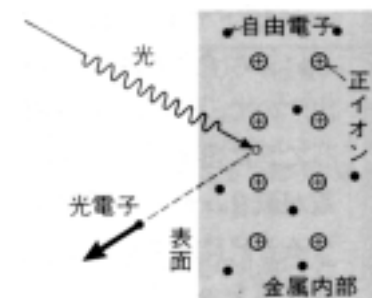
# XPSとは何か？

# 光電子とは？

物体に光を照射すると電子が放出される！  
(光電効果)



高校物理Ⅱ 東京書籍



高校物理Ⅱ 啓林館

## 光電子を測る

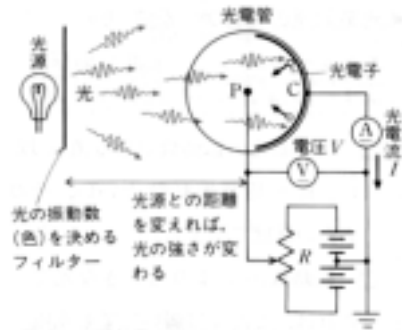


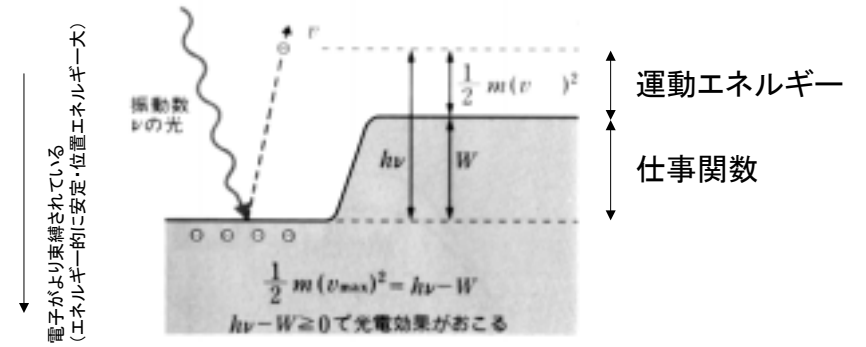
図4 光電効果を探る実験装置

光電効果は、光を当てた陰極から放出される光電子を集めて、電流(光電流)として流れるようにした真空管(光電管という)を用いて調べる。CP間の電圧 $V$ は、可変抵抗 $R$ によって変える。

高校物理Ⅱ 啓林館

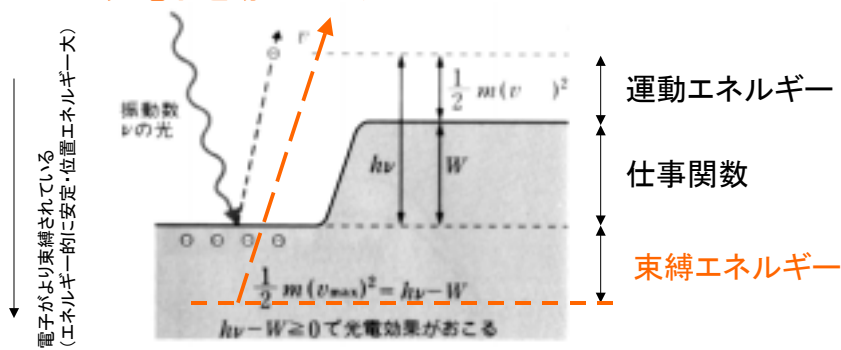
## 光電子の運動エネルギー

$$(\text{光のエネルギー}) - (\text{仕事関数}) = \text{光電子運動エネルギー}$$



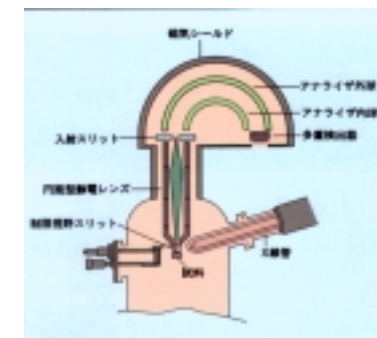
## 光電子運動エネルギーと束縛エネルギー

$$(\text{光のエネルギー}) - (\text{仕事関数}) - (\text{束縛エネルギー}) = \text{光電子運動エネルギー}$$

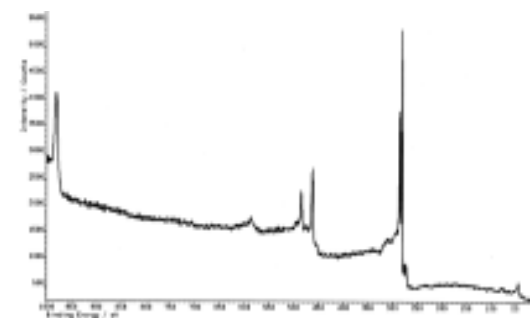
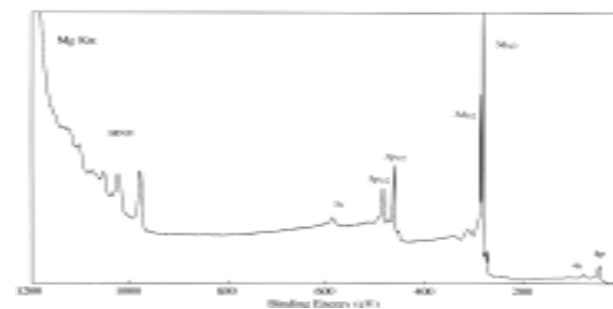
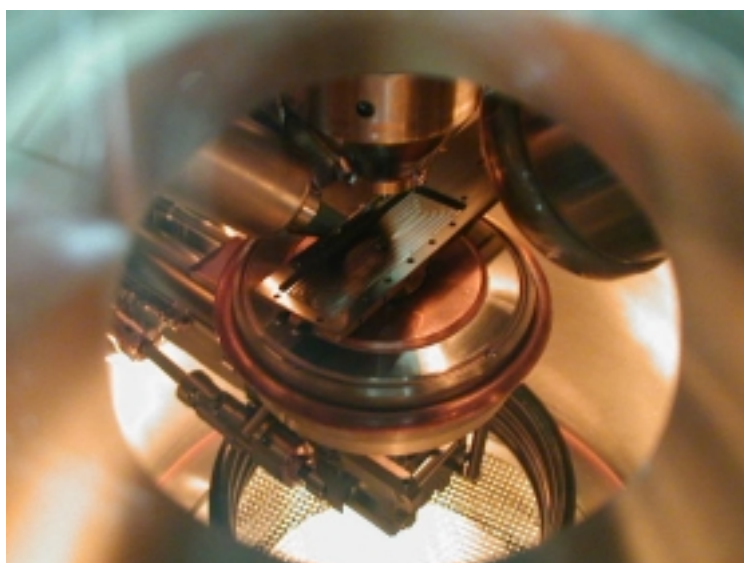
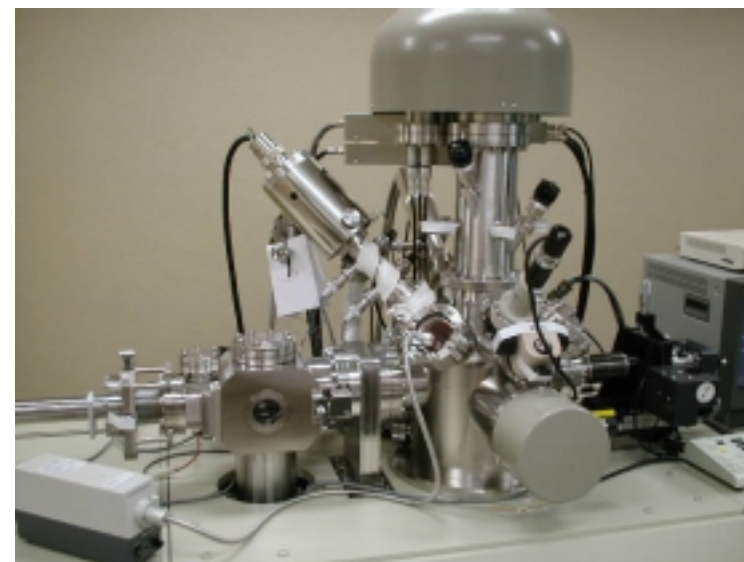


## XPSでは...

X線を励起源(光源)とし、  
光電子の運動エネルギーを測定する



Al Kα 1487eV  
Mg Kα 1253eV



# なぜ元素同定ができるのか？

# 原子のエネルギーレベル



<Z=1~Arの電子配置>

元素名	原子	K	L	M
水素	${}^1_1\text{H}$	1		
ヘリウム	${}^2_2\text{He}$	2		
リチウム	${}^3_3\text{Li}$	2	1	
ベリリウム	${}^4_4\text{Be}$	2	2	
ボロン	${}^5_5\text{B}$	2	3	
炭素	${}^6_6\text{C}$	2	4	
窒素	${}^7_7\text{N}$	2	5	
酸素	${}^8_8\text{O}$	2	6	
フッ素	${}^9_9\text{F}$	2	7	
ネオン	${}^{10}_{10}\text{Ne}$	2	8	
ナトリウム	${}^{11}_{11}\text{Na}$	2	8	1
マグネシウム	${}^{12}_{12}\text{Mg}$	2	8	2
アルミニウム	${}^{13}_{13}\text{Al}$	2	8	3
シリコン	${}^{14}_{14}\text{Si}$	2	8	4
リン	${}^{15}_{15}\text{P}$	2	8	5
硫黄	${}^{16}_{16}\text{S}$	2	8	6
塩素	${}^{17}_{17}\text{Cl}$	2	8	7
アルゴン	${}^{18}_{18}\text{Ar}$	2	8	8

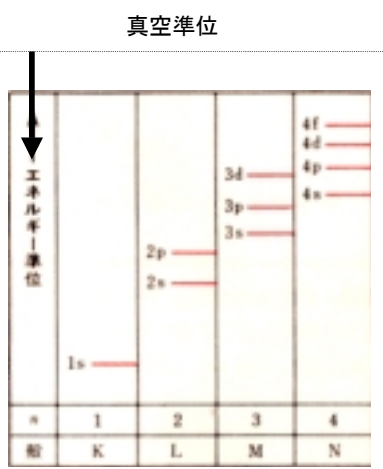
チャート式化学

# 原子軌道

殻	K	L	M	N
主量子数 n	1	2	3	4
軌道の数	1	2	3	4
軌道名	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
はいるべき電子数	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
総電子数	2	8	18	32

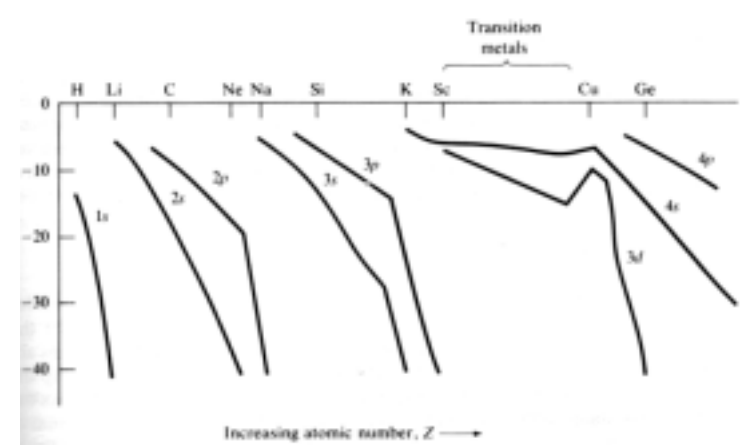
$\psi = (1/\sqrt{\pi})e^{-r/a_0}$

$\psi = (1/\sqrt{32\pi})e^{-r/2a_0}(3 - 2r/a_0)e^{-r/2a_0}$



チャート式化学

# なぜ元素同定(定性分析)ができるのか？



# ワイドスキャンスペクトル

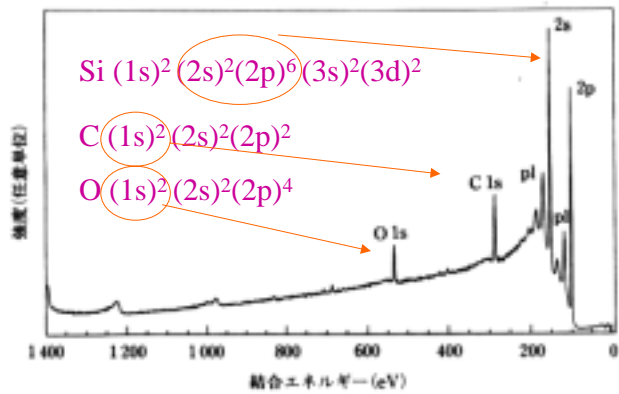


図 2-6 シリコンウエーハ(Si)表面のXPS スペクトル  
plはプラズモンピークを表す。

丸善 X線光電子分光法

原子番号	Z	軌道	結合エネルギー (eV)	...
1	H	1s	1312	
2	He	1s	2372	
3	Li	1s	543.1	
4	Be	1s	900.3	
5	B	1s	1182.1	
6	C	1s	284.8	
7	N	1s	401.3	
8	O	1s	533.3	
9	F	1s	688.1	
10	Ne	1s	867.1	
11	Na	2s	1070.8	
12	Mg	2s	1303.6	
13	Al	2s	1554.4	
14	Si	2s	1849.6	
15	P	2s	2181.1	
16	S	2s	2549.8	
17	Cl	2s	2962.1	
18	Ar	2s	3419.8	
19	K	3s	3900.2	
20	Ca	3s	4399.8	
21	Sc	3s	4917.6	
22	Ti	3s	5454.6	
23	V	3s	6011.6	
24	Cr	3s	6588.6	
25	Mn	3s	7185.6	
26	Fe	3s	7802.6	
27	Co	3s	8439.6	
28	Ni	3s	9106.6	
29	Cu	3s	9803.6	
30	Zn	3s	10530.6	
31	Ga	3s	11287.6	
32	Ge	3s	12074.6	
33	As	3s	12891.6	
34	Se	3s	13738.6	
35	Br	3s	14615.6	
36	Kr	3s	15522.6	
37	Rb	3s	16460.6	
38	Sr	3s	17429.6	
39	Y	3s	18430.6	
40	Zr	3s	19463.6	
41	Nb	3s	20528.6	
42	Mo	3s	21625.6	
43	Tc	3s	22754.6	
44	Ru	3s	23915.6	
45	Rh	3s	25108.6	
46	Pd	3s	26333.6	
47	Ag	3s	27590.6	
48	Cd	3s	28879.6	
49	In	3s	30200.6	
50	Sn	3s	31553.6	
51	Sb	3s	32938.6	
52	Te	3s	34355.6	
53	I	3s	35804.6	
54	Xe	3s	37285.6	
55	Ba	3s	38808.6	
56	La	3s	40363.6	
57	Ce	3s	41950.6	
58	Pr	3s	43569.6	
59	Nd	3s	45220.6	
60	Pm	3s	46904.6	
61	Sm	3s	48621.6	
62	Eu	3s	50372.6	
63	Gd	3s	52157.6	
64	Tb	3s	53976.6	
65	Dy	3s	55819.6	
66	Ho	3s	57696.6	
67	Er	3s	59607.6	
68	Tm	3s	61552.6	
69	Yb	3s	63531.6	
70	Lr	3s	65544.6	

電子の結合(軌道)エネルギー (eV)

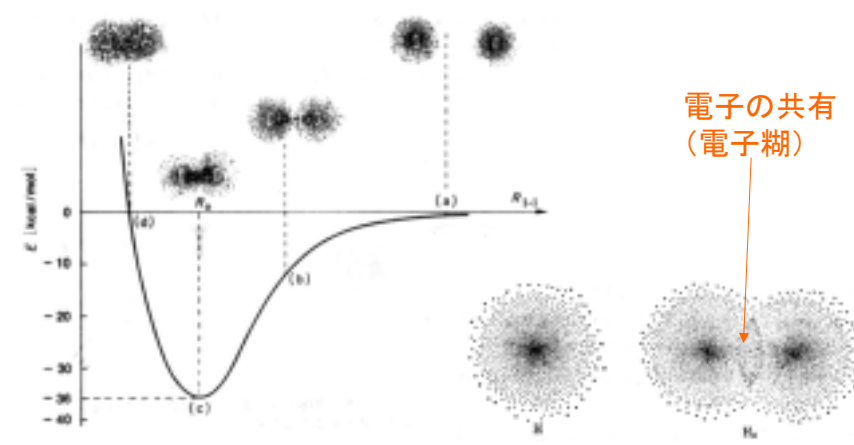
元素および軌道, O, F, Cl, S, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Te, Br, I, Xe, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

参考文献:  
 \* [1] A. Swenberg, A. F. Bar, J. Res. Natl. Bur. Stand. 70A (1965)  
 \* [2] M. Garton, J. Phys. Chem. 66 (1962)  
 \* [3] J. C. Fuggle, S. Hüfner, "Core Level Binding Energies in Metals", J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 11, 231 (1968)  
 \* [4] C. Williams, <http://www.csl.cmu.edu/~billw/engines.html>

線の位置と数は元素および軌道によって決まっている。

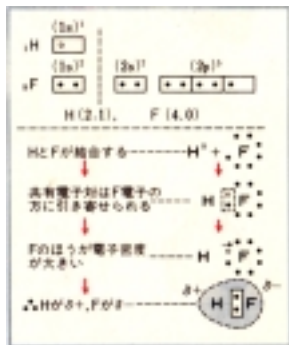
## なぜ化学結合状態がわかるのか？

## 化学結合をつくるとは？



ピメンテル 化学熱力学

# 結合電子(価電子=最外殻電子)の軌道のズレと電気陰性度

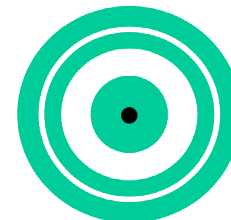
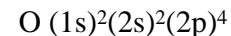
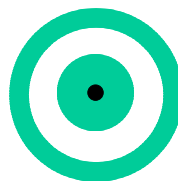
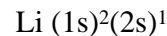


チャート式化学

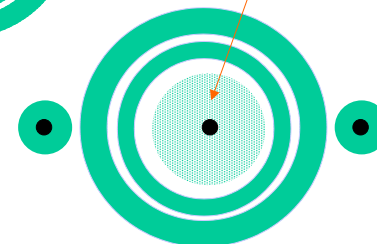
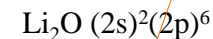


化学データブック (培風館)

# 結合ができると内殻電子も影響を受ける

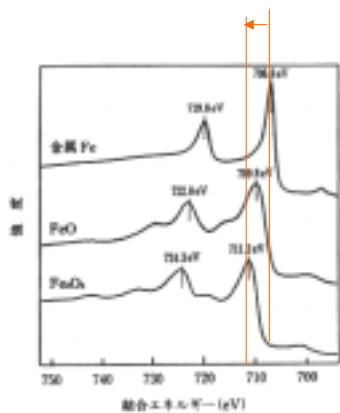


電子が加わる(電気陰性度が  
大の原子)と、内殻電子同士反発し、核との間の束縛は弱くなる  
↓  
束縛エネルギー減少

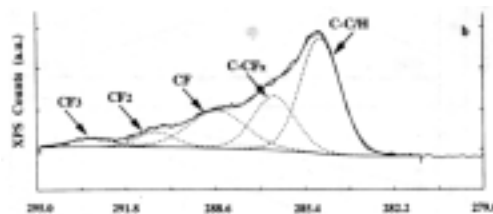


周囲の電子が奪われると(電気陰性度が小の原子)と、内殻電子と核の間の束縛は強くなる  
↓  
束縛エネルギー増加

# “酸化”状態によるピークシフト

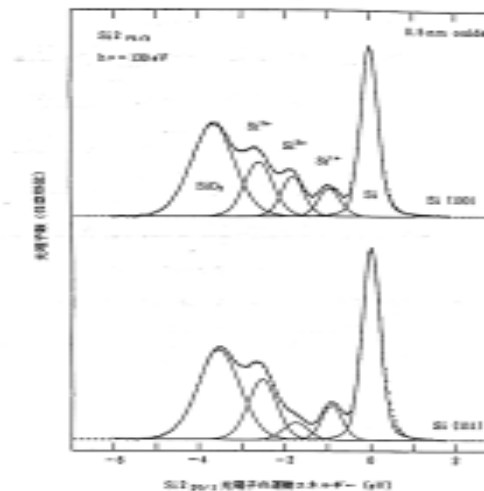


丸善 X線光電子分光法



Baklanov JVST 1997 (#416)

# 熱酸化0.5nm-SiO<sub>2</sub>膜

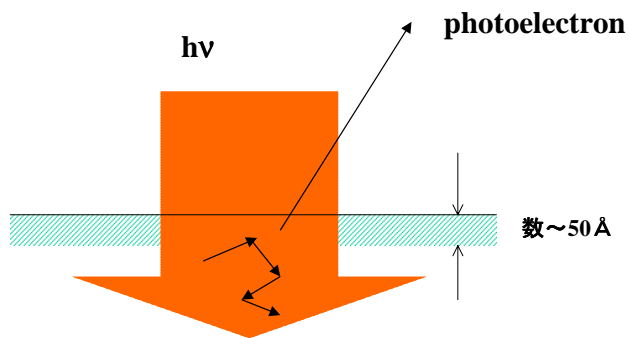


Be	101.1	Ca	285.3
B	117.9	Sc	284.5
C	284.5	Ti	458.5
N	401.0	V	523.3
O	532.5	Cr	598.5
F	688.0	Mn	653.5
Ne	844.5	Fe	710.5
Na	1011.0	Co	776.5
Mg	1186.5	Ni	853.5
Al	1386.5	Cu	931.5
Si	1547.0	Zn	1021.5
P	1601.0	Ga	1116.5
S	1648.5	Ge	1216.5
Cl	1798.5	As	1323.5
Ar	1961.0	Se	1436.5
K	2471.0	Br	1548.5
Ca	2845.5	Kr	1675.5
Sc	2984.5	Rb	1849.5
Ti	4585.5	Sr	1961.5
V	5233.5	Y	2072.5
Cr	5985.5	Zr	2264.5
Mn	6535.5	Nb	2351.5
Fe	7105.5	Mo	2426.5
Co	7765.5	Tc	2551.5
Ni	8535.5	Ru	2612.5
Cu	9315.5	Rh	2673.5
Zn	10215.5	Pd	2734.5
Ga	11165.5	Ag	2819.5
Ge	12165.5	Cd	2866.5
As	13235.5	In	2932.5
Se	14365.5	Sn	2982.5
Br	15485.5	Sb	3051.5
Kr	16755.5	Te	3119.5
Rb	18495.5	I	3177.5
Sr	19615.5	Xe	3234.5
Y	20725.5	Ba	3281.5
Zr	22645.5	La	3311.5
Nb	23515.5	Ce	3324.5
Mo	24265.5	Pr	3330.5
Tc	25515.5	Nd	3335.5
Ru	26125.5	Pm	3339.5
Rh	26735.5	Sm	3342.5
Pd	27345.5	Eu	3344.5
Ag	28195.5	Gd	3345.5
Cd	28665.5	Tb	3346.5
In	29325.5	Dy	3346.5
Sn	29825.5	Ho	3346.5
Sb	30515.5	Er	3346.5
Te	31195.5	Tm	3346.5
I	31775.5	Yb	3346.5
Xe	32345.5	Lu	3346.5
Ba	32815.5	Hf	3351.5
La	33115.5	Ta	3361.5
Ce	33245.5	W	3379.5
Pr	33305.5	Re	3397.5
Nd	33355.5	Os	3414.5
Pm	33395.5	Ir	3429.5
Sm	33425.5	Pt	3442.5
Eu	33445.5	Au	3476.5
Gd	33455.5	Hg	3510.5
Tb	33465.5	Tl	3544.5
Dy	33465.5	Pb	3581.5
Ho	33465.5	Bi	3620.5
Er	33465.5	Po	3661.5
Tm	33465.5	At	3704.5
Yb	33465.5	Rn	3750.5
Lu	33465.5	Ac	3799.5
Hf	33515.5	Th	3845.5
Ta	33615.5	Pa	3892.5
W	33795.5	U	3940.5
Re	33975.5	Np	3989.5
Os	34145.5	Pu	4039.5
Ir	34295.5	Am	4090.5
Pt	34425.5	Cm	4142.5
Au	34765.5	Bk	4195.5
Hg	35105.5	Cf	4249.5
Tl	35445.5	Es	4304.5
Pb	35815.5	Fm	4360.5
Bi	36205.5	Mn	4417.5
Po	36615.5	Uu	4475.5
At	37045.5	Uub	4534.5
Rn	37505.5	Uuc	4594.5
Ac	37995.5	Uud	4655.5
Th	38455.5	Uue	4717.5
Pa	38925.5	Uuq	4780.5
U	39405.5	Uug	4844.5
Np	39895.5	Uuh	4909.5
Pu	40395.5	Uui	4975.5
Am	40905.5	Uuj	5042.5
Cm	41425.5	Uuk	5110.5
Bk	41955.5	Uul	5179.5
Cf	42495.5	Uum	5249.5
Es	43045.5	Uun	5320.5
Fm	43605.5	Uuo	5392.5
Mn	44175.5	Uuq	5465.5
Uu	44755.5	Uuq	5539.5
Uu	45345.5	Uuq	5614.5
Uu	45945.5	Uuq	5690.5
Uu	46555.5	Uuq	5767.5
Uu	47175.5	Uuq	5845.5
Uu	47805.5	Uuq	5924.5
Uu	48445.5	Uuq	6004.5
Uu	49095.5	Uuq	6085.5
Uu	49755.5	Uuq	6167.5
Uu	50425.5	Uuq	6250.5
Uu	51105.5	Uuq	6334.5
Uu	51795.5	Uuq	6419.5
Uu	52495.5	Uuq	6505.5
Uu	53205.5	Uuq	6592.5
Uu	53925.5	Uuq	6680.5
Uu	54655.5	Uuq	6769.5
Uu	55395.5	Uuq	6859.5
Uu	56145.5	Uuq	6950.5
Uu	56905.5	Uuq	7042.5
Uu	57675.5	Uuq	7135.5
Uu	58455.5	Uuq	7229.5
Uu	59245.5	Uuq	7324.5
Uu	60045.5	Uuq	7420.5
Uu	60855.5	Uuq	7517.5
Uu	61675.5	Uuq	7615.5
Uu	62505.5	Uuq	7714.5
Uu	63345.5	Uuq	7814.5
Uu	64195.5	Uuq	7915.5
Uu	65045.5	Uuq	8017.5
Uu	65905.5	Uuq	8120.5
Uu	66775.5	Uuq	8224.5
Uu	67655.5	Uuq	8329.5
Uu	68545.5	Uuq	8435.5
Uu	69445.5	Uuq	8542.5
Uu	70355.5	Uuq	8650.5
Uu	71275.5	Uuq	8759.5
Uu	72205.5	Uuq	8869.5
Uu	73145.5	Uuq	8980.5
Uu	74095.5	Uuq	9092.5
Uu	75055.5	Uuq	9205.5
Uu	76025.5	Uuq	9319.5
Uu	77005.5	Uuq	9434.5
Uu	77995.5	Uuq	9550.5
Uu	78995.5	Uuq	9667.5
Uu	79995.5	Uuq	9785.5
Uu	80995.5	Uuq	9904.5
Uu	81995.5	Uuq	10024.5
Uu	82995.5	Uuq	10145.5
Uu	83995.5	Uuq	10267.5
Uu	84995.5	Uuq	10390.5
Uu	85995.5	Uuq	10514.5
Uu	86995.5	Uuq	10639.5
Uu	87995.5	Uuq	10765.5
Uu	88995.5	Uuq	10892.5
Uu	89995.5	Uuq	11020.5
Uu	90995.5	Uuq	11149.5
Uu	91995.5	Uuq	11279.5
Uu	92995.5	Uuq	11410.5
Uu	93995.5	Uuq	11542.5
Uu	94995.5	Uuq	11675.5
Uu	95995.5	Uuq	11809.5
Uu	96995.5	Uuq	11944.5
Uu	97995.5	Uuq	12080.5
Uu	98995.5	Uuq	12217.5
Uu	99995.5	Uuq	12355.5

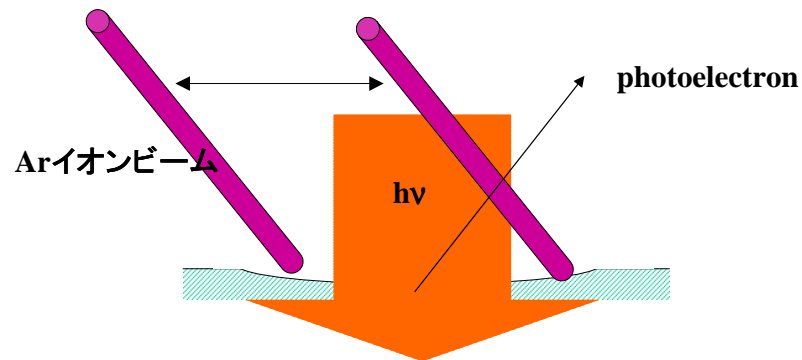
ピークシフトの量は  
結合状態に依存  
↓  
化学結合状態  
(=化合状態)  
の決定

表面の分析  
深さ分析  
定量分析

XPSは表面敏感である



深さ分析



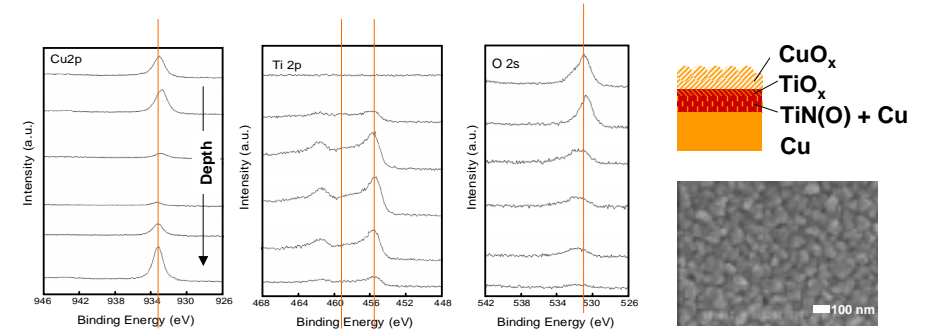
- X線は広い面積に照射される(∴光電子も広面積)から、広い範囲をエッチングする
- 分析されるのは、極表層
- 表面清浄化

## 定量分析

ピーク強度(光電子数)  $\propto$  元素の数密度  $\times$  係数  
(バックグラウンド処理後)

ピーク強度(光電子数)  $\propto$  標準試料の強度  $\times$  係数  $\times$  存在比

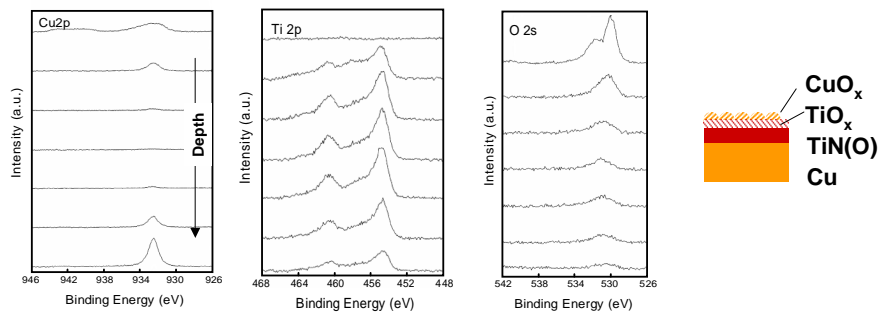
## 表面酸化Cu層の解析



O<sub>2</sub>プラズマ5min暴露後のTiNキャップCu表面

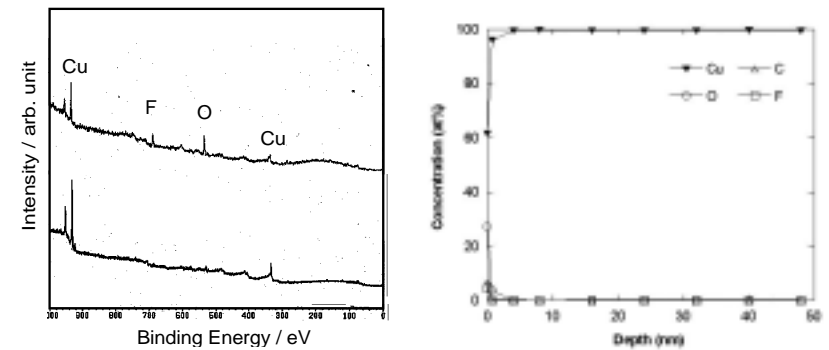
近藤ら 応用物理学会1999春

## 表面酸化Cu層の解析



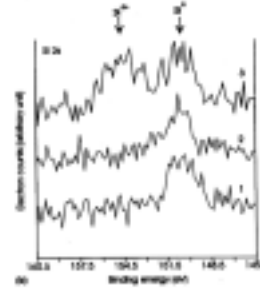
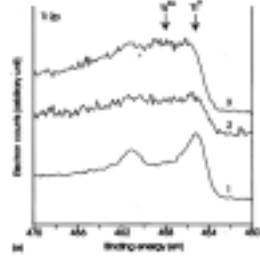
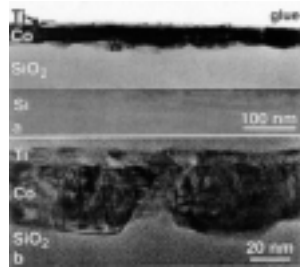
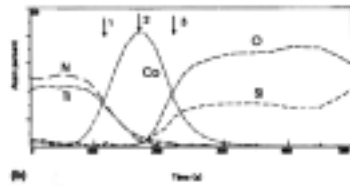
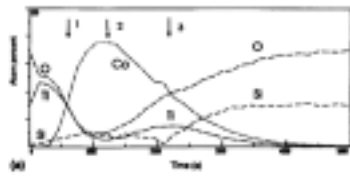
O<sub>2</sub>プラズマ2min暴露後のTiNキャップCu表面

## Cuの表面汚染

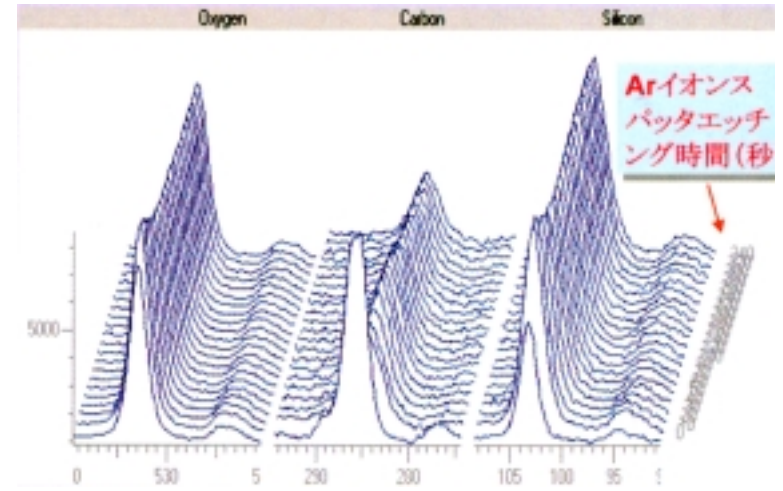


近藤 シリコンテクノロジー研究会2003





E. Kondoh J. Mater. Res. 1999



JEOL カタログ

## XPS vs. AES

	XPS	AES
チャージアップ	○	△
試料損傷	○	△
化学状態分析	○	×
局所分析	×	○
深さ分析	△	○

