

3 表面・界面の分光学的解析

表面分析選択の際に考慮すべき要件

どの程度の表面分析深さが必要か

どこまでの深さの情報が必要か

どの程度の二次元分解能が必要か

どの程度の広さを分析する必要があるか？(数インチのウエハー)

検出すべき元素の濃度

分子構造に関する知見が必要か

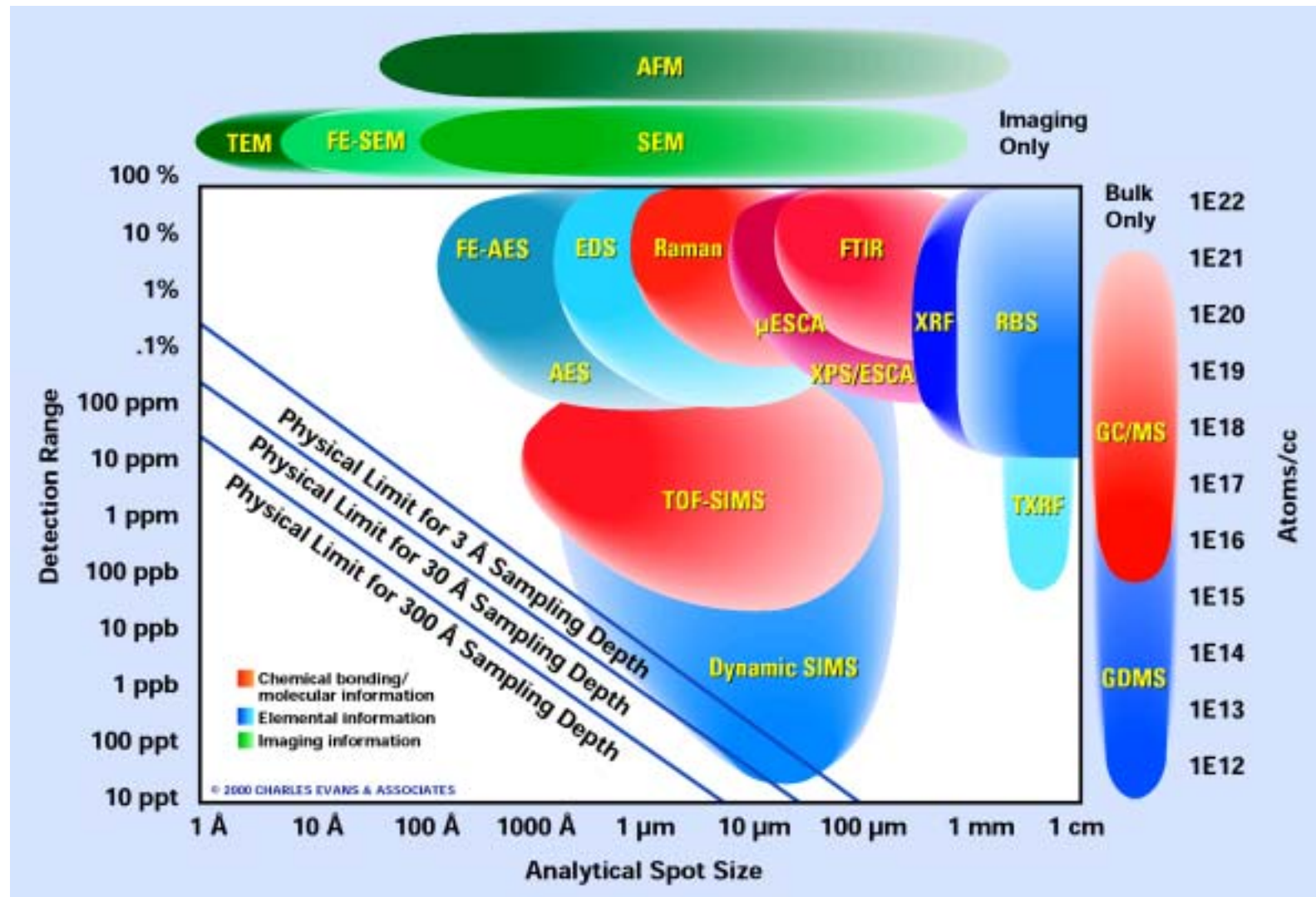
結晶構造に関する知見が必要か

真空以外の環境での測定が必要か

温度(分子運動との関連)

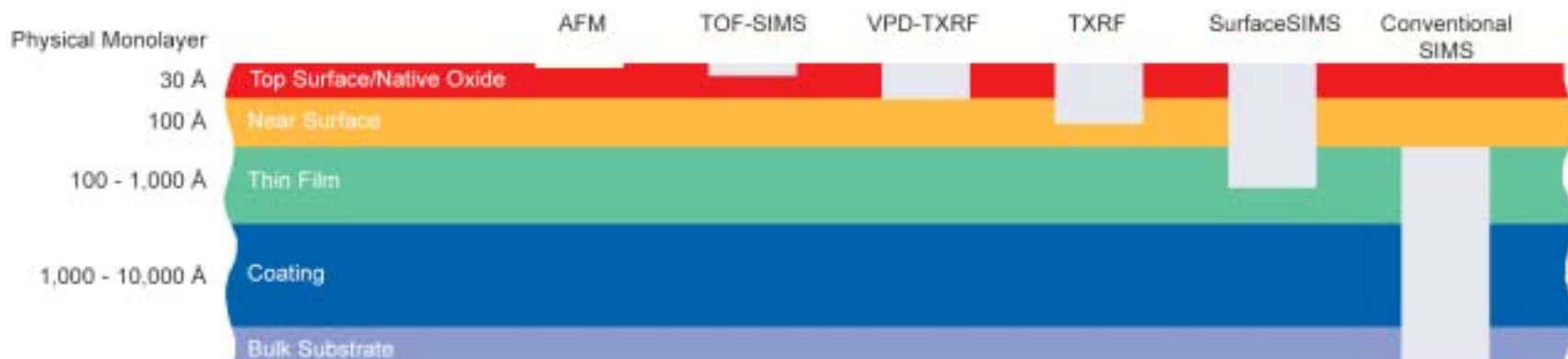
時間依存性

表面分析の二次元分解能と検出限界

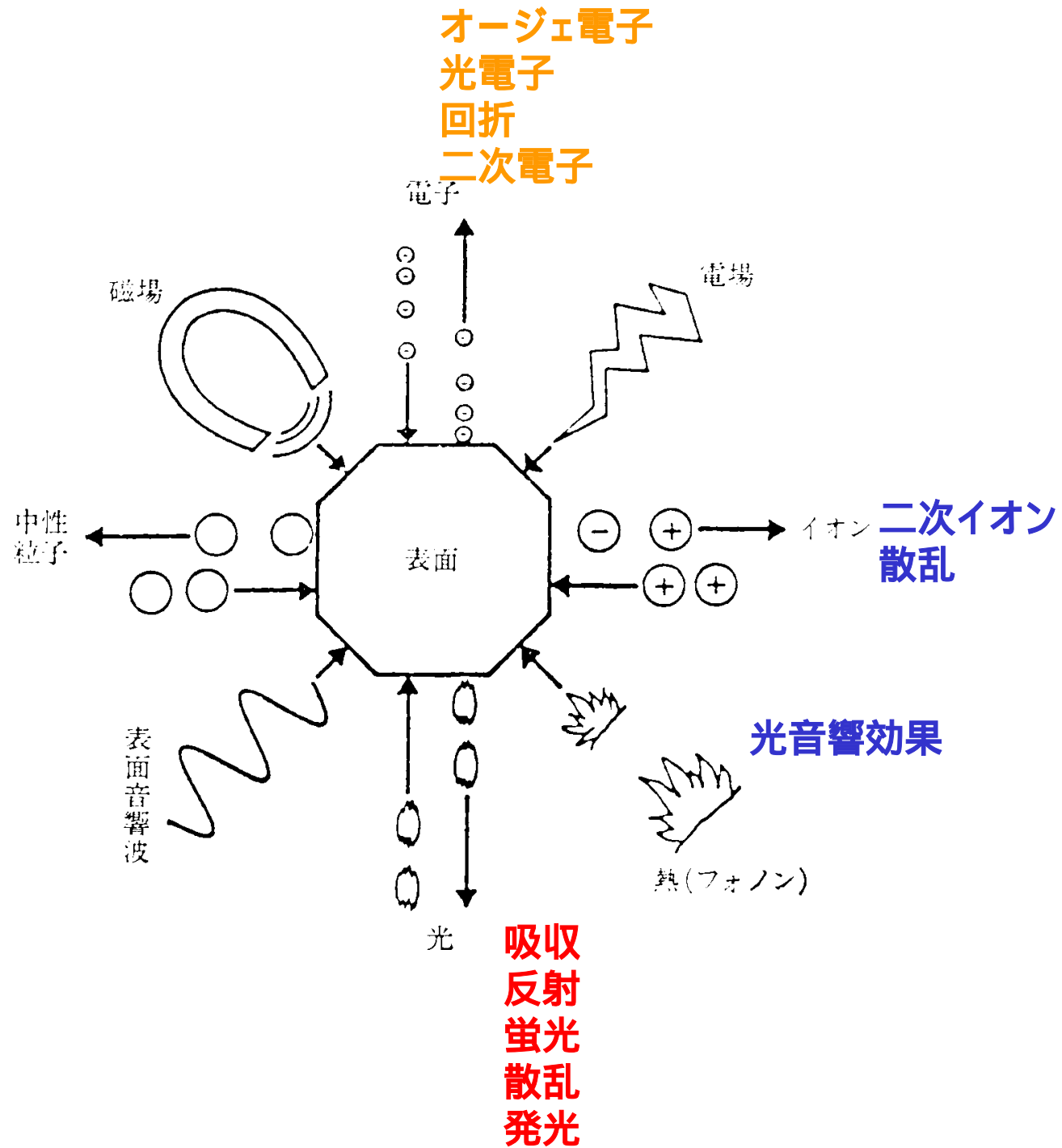


From Evans Application Notes
<http://www.eaglabs.com>

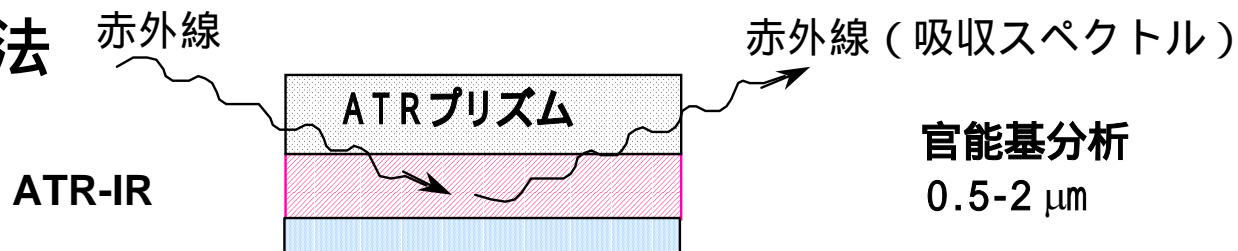
Technique	Resolution	Sample Size	Detection Sensitivity
VPD-TXRF	whole wafer	whole 300mm wafer	100 at% 1e22
TXRF	10 mm	whole 300mm wafer	10 at% 1e21
Lifetime	1 mm	whole 200mm wafer	1 at% 1e20
ESCA/XPS	10 μm	whole 200mm wafer	0.1 at% 1e19
SIMS	20 μm	1-2"	0.01 at% 1e18
μ-ESCA/XPS	10 μm	whole 200mm wafer	10 ppm 1e17
FTIR	15 μm	whole 200mm wafer	100 ppb 1e16
Raman	1 μm	whole 200mm wafer	10 ppb 1e15
SEM/EDS	0.5 μm	whole 200mm wafer	1 ppb 1e14
TOF-SIMS	2000 Å	whole 200mm wafer	1 ppb 1e13
Auger	1000 Å	1"	
FE Auger	150 Å	2"	
AFM	50 Å	whole 300 wafer	



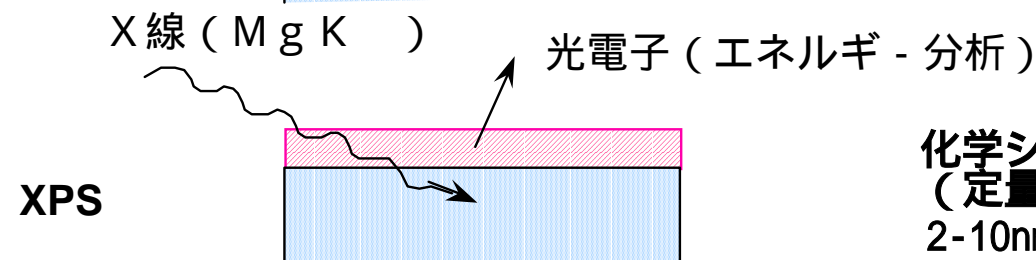
From Evans Application Notes
<http://www.eaglabs.com>



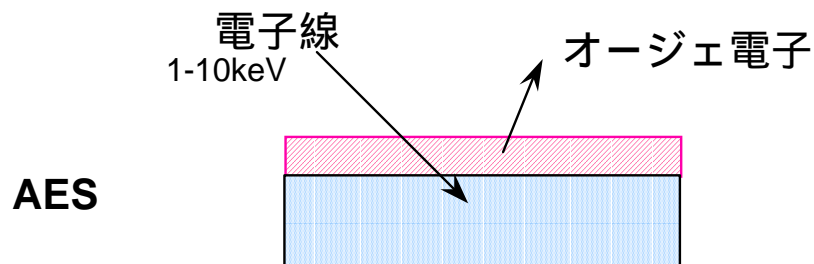
主な表面分光分析法



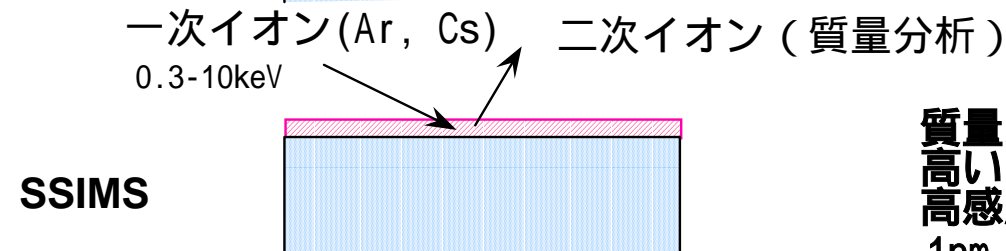
官能基分析
0.5-2 μm



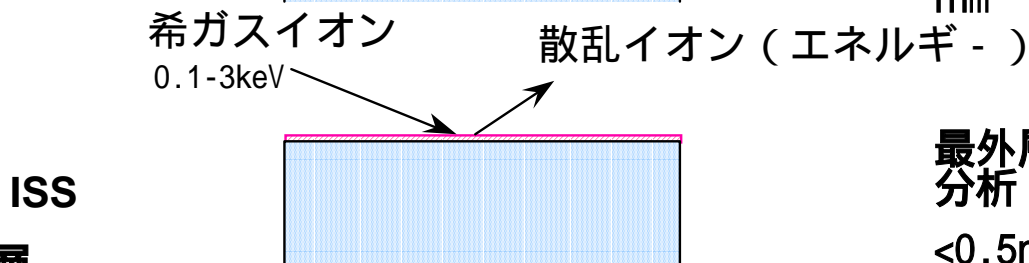
化学シフト
(定量性)
2-10nm



高い空間分解能
2-10nm



質量スペクトル
高い空間分解能
高感度
1nm

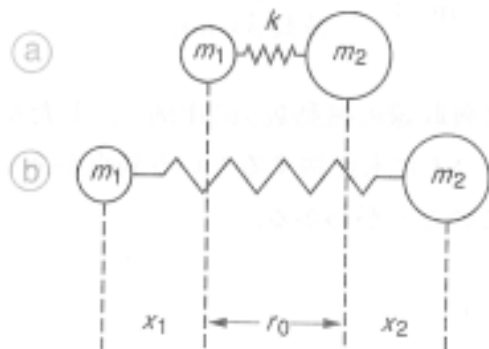


最外層原子の
分析
<0.5nm

 分析される層

3.1 赤外吸収分光法

1) IRの原理と表面分析への応用



$$V(r) = \frac{1}{2} k x^2 = 2\pi^2 \mu \nu_{osc}^2 x^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Delta E_{vib} = E_{n+1} - E_n = h\nu_{osc}$$

不連続な振動準位を伴う調和振動子のポテンシャルエネルギー曲線

例えば

$$k_{C \equiv C} > k_{C=C} > k_{C-C}$$

赤外光が吸収されるのは双極子モーメントが光の電気ベクトルと相互作用するときのみ

赤外吸収分光法

得られる情報と特徴(最も情報量の多い分析法)

- 1) 0.5 μm - 数 μm の化学結合状態分析
- 2) 内部反射(ATR)法による深さ方向の分布測定
- 3) 非破壊分析
- 4) 定量性
- 6) イメージング(10 μm 分解能 - 顕微IR)

適用試料

- 1) あらゆる固体試料
- 2) 界面での吸着膜なども評価可能(ATR、RAS、ERS)

測定条件

- 1) 真空 ~ 水中まで
- 2) 測定温度(低温から高温まで)

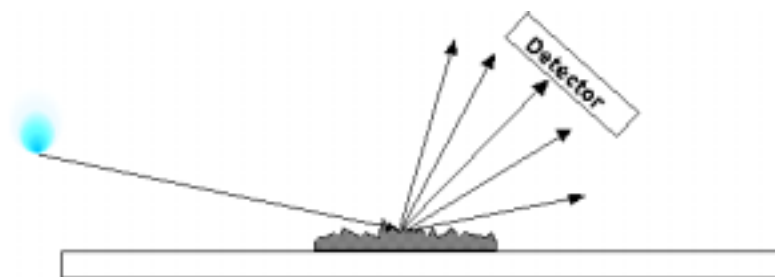
問題点

- 1) 深さ方向の分解能が悪い
- 2) 二次元分解能が低い

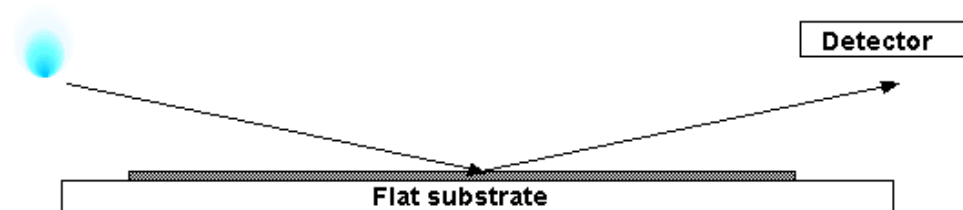
赤外吸収分光法



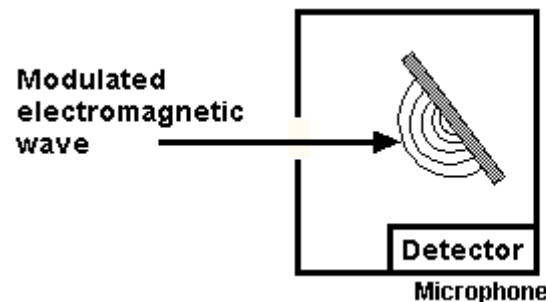
ATR-IR



DRS or DRIFT

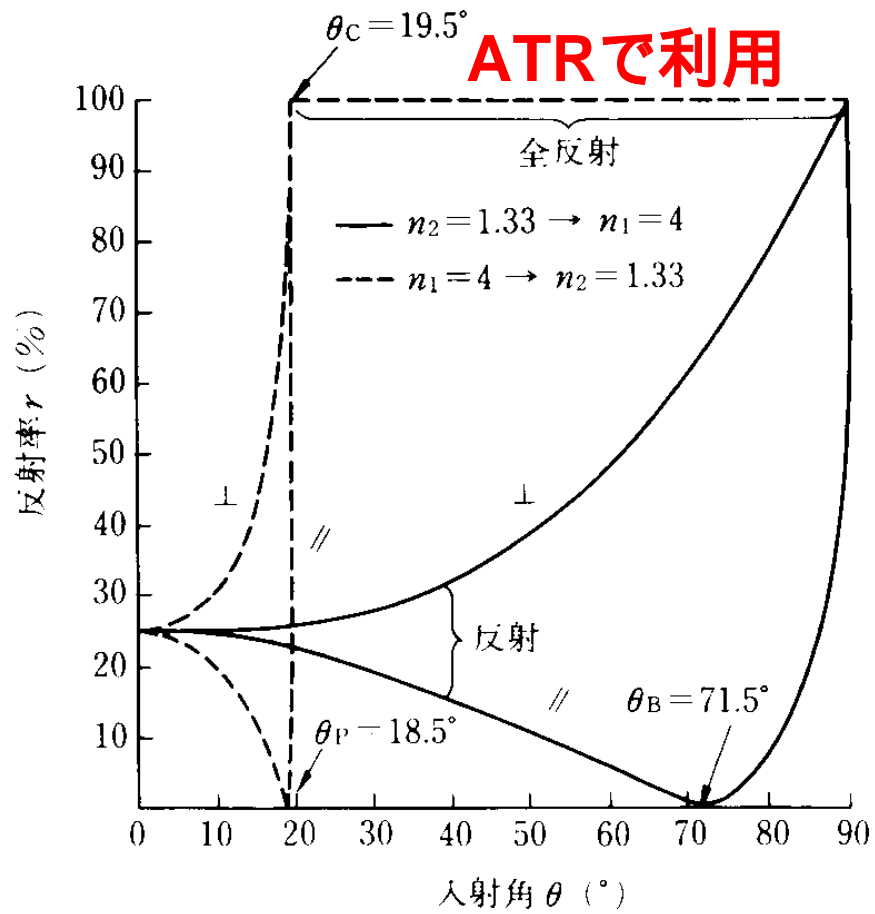


ERS or RAS

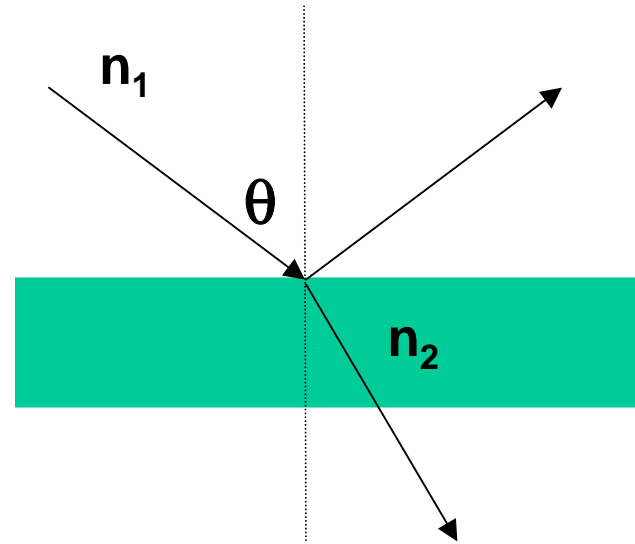


PAS

方法	基板	感度
透過法	NaCl、KCl、CaF ₂	普通
内部反射法 (ATR)	高屈折率プリズム (IRE)	高感度
外部反射法 (ERS)	平滑非金属表面、水面	低感度
反射吸収法 (RAS)	平滑金属表面	高感度
光音響法 (PAS)	不透明物質	高感度
拡散反射法 (DRIFT)	粗面試料	高感度



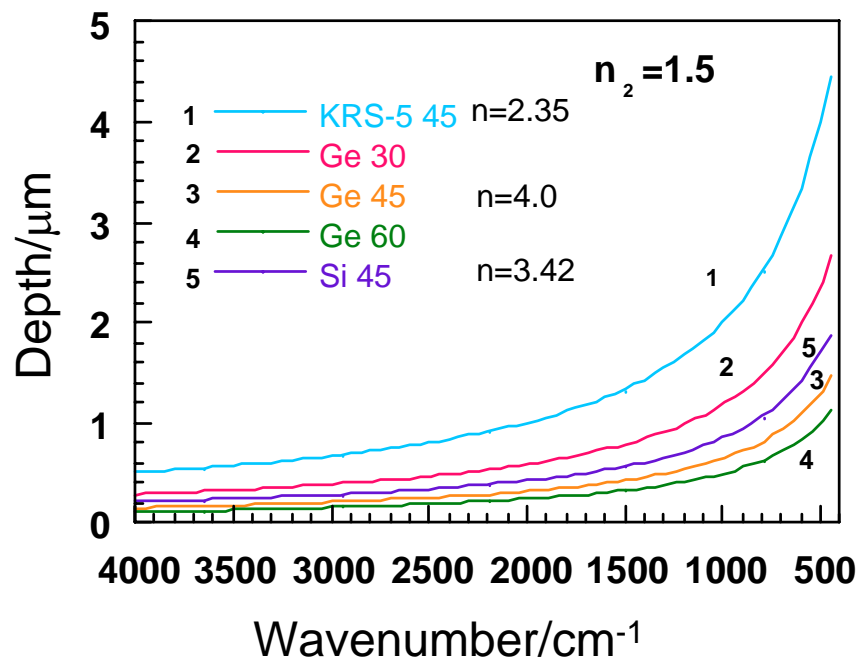
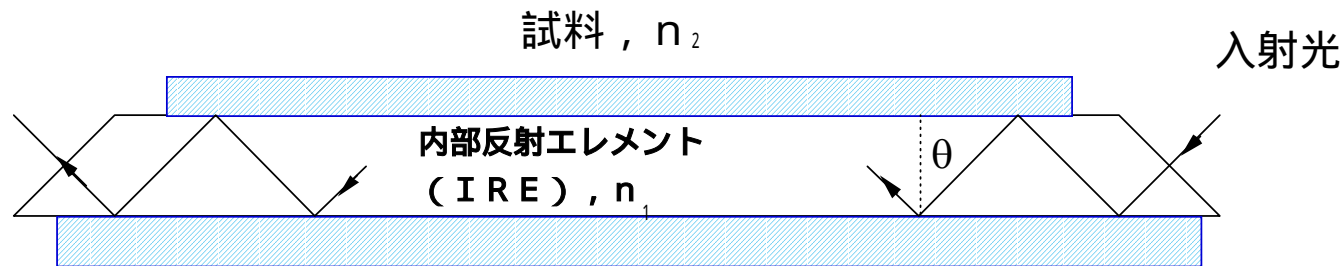
p-偏光
ブリュースター角の存在



$$R_{\perp} = \frac{\sin^2(\theta - \phi)}{\sin^2(\theta + \phi)}$$

$$R_{\parallel} = \frac{\tan^2(\theta - \phi)}{\tan^2(\theta + \phi)}$$

2) 多重全反射赤外吸収法(ATR-IR) 内部反射法

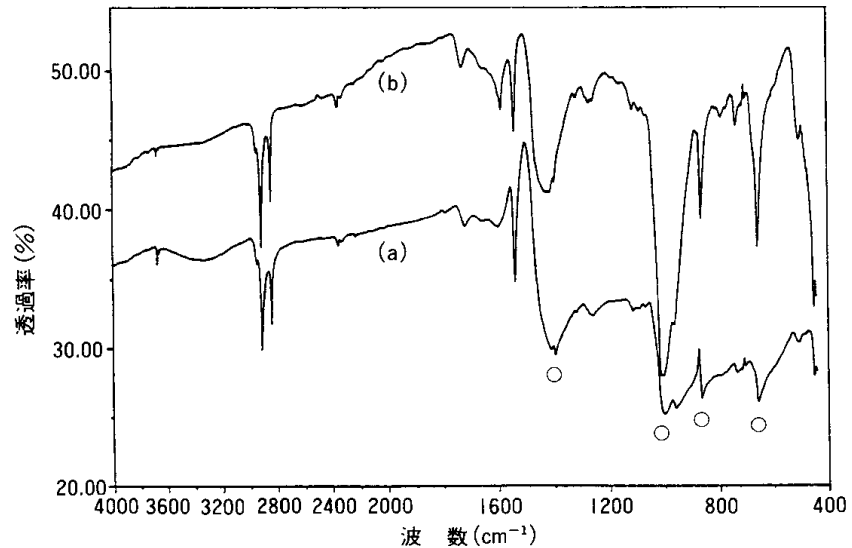


試料に高屈折率のプリズムを密着し、プリズムと試料界面で全反射させる。そのとき滲み出す赤外光(エバネッセント波)の吸収を評価する。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi} (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{-1/2}$$

エバネッセント波の滲み出す深さの波長依存性

吸収バンドの前後の屈折率変化の影響



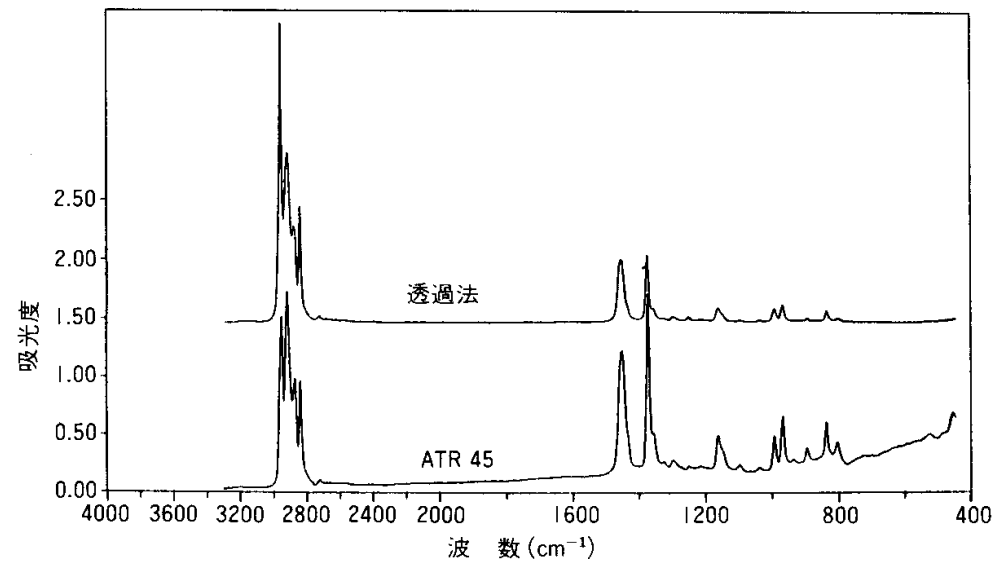
吸収バンドの前後でnが大きく変化するので、入射角を小さくするとATRスペクトルに歪みを生じる。

黒ゴム KRS-5

(a) =45 °

(b) =60 °

ポリプロピレンのATR-IRスペクトル

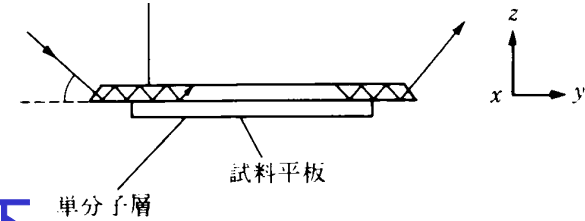
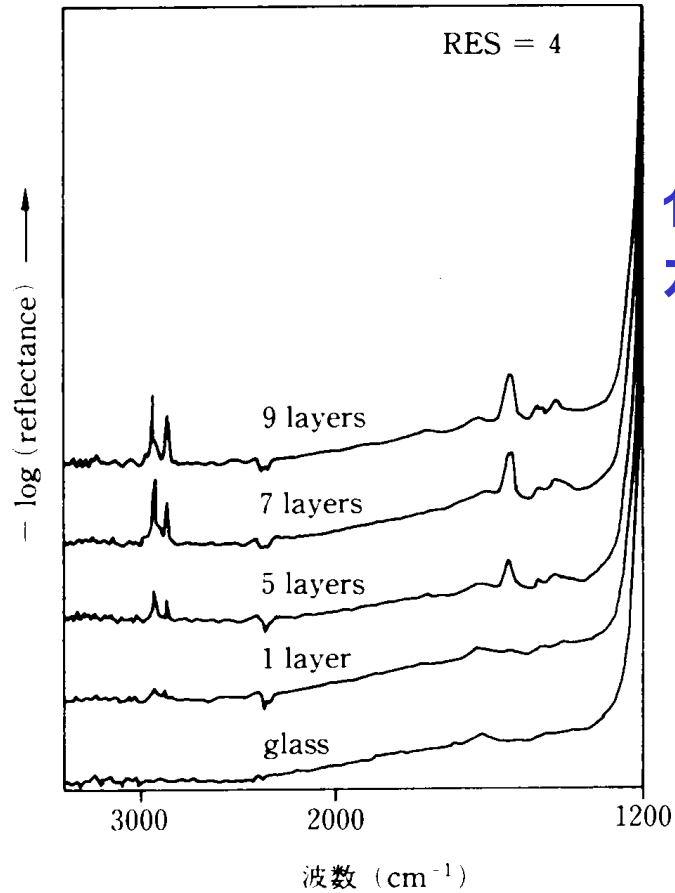


高波数領域で信号強度が弱く、低波数域ほど強くなる。

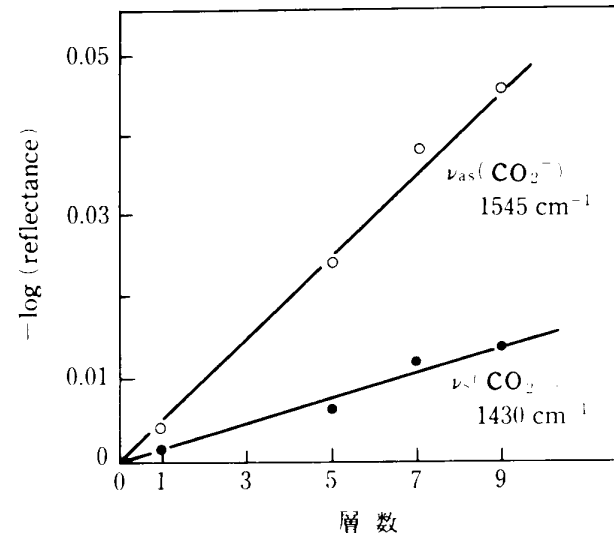
ATR-IR

アラキジン酸カドミウムLB膜

(T.Ohinishi et al., J.Phys.Chem., 82, 1990(1978).)

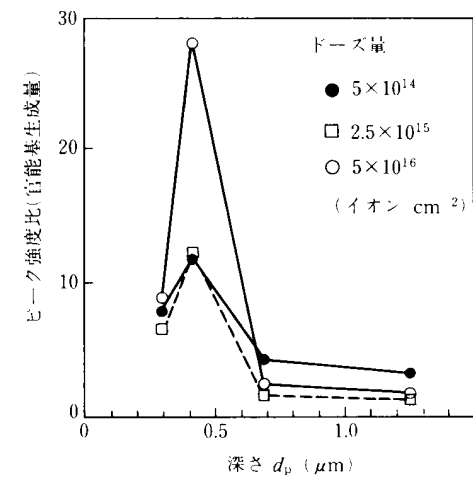
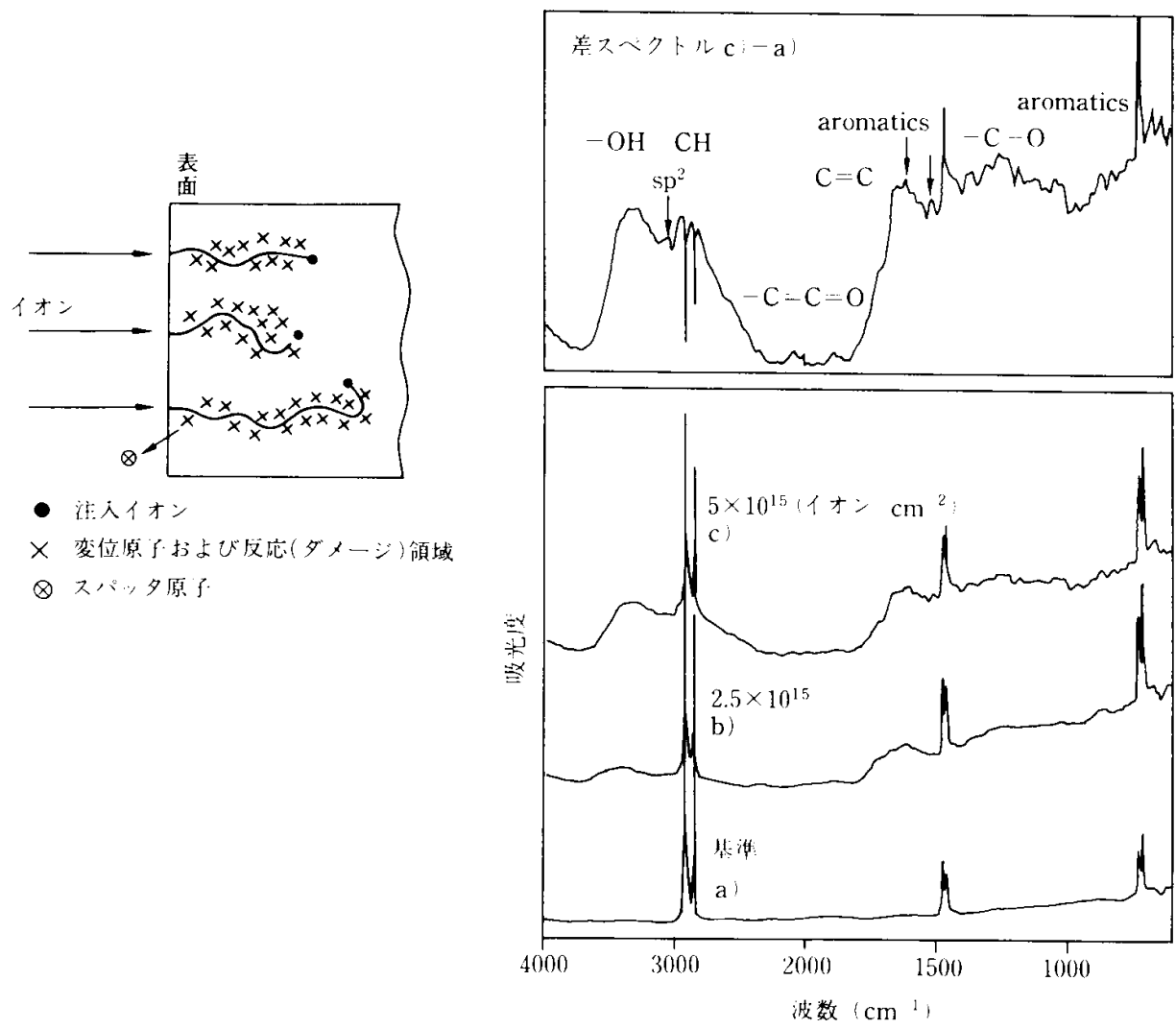


1200cm⁻¹以下
ガラスの強い吸収



- 2920cm⁻¹ CH₂ 逆対称伸縮振動
- 2850cm⁻¹ CH₂ 対称伸縮振動
- 1545cm⁻¹ COO⁻ 逆対称伸縮振動
- 1430cm⁻¹ COO⁻ 対称伸縮振動

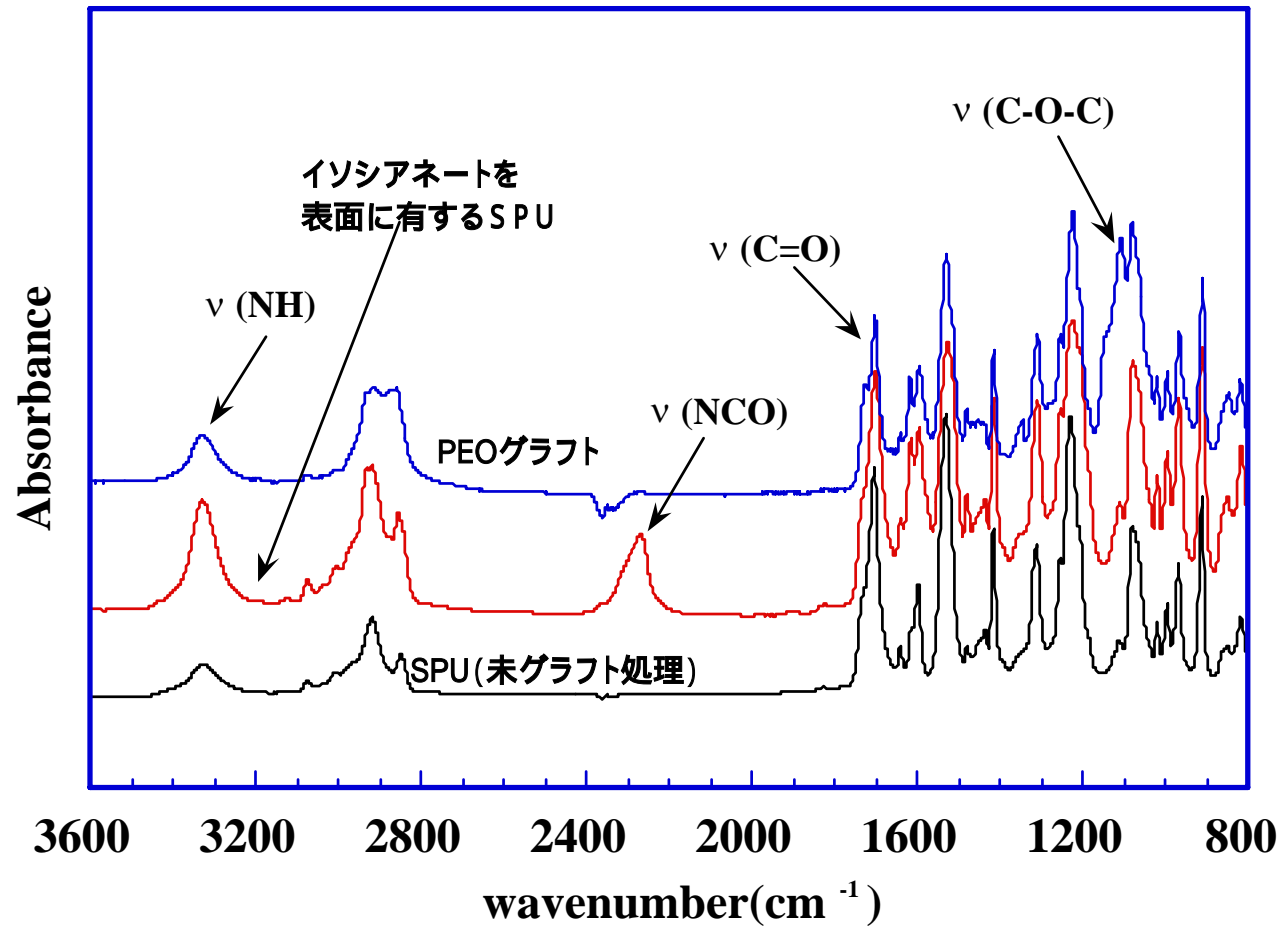
酸素イオンを注入したPEフィルム



生成した官能基の濃度は表面層内部で極大

A.Ishitani et al., Nucl. Inst. Methods Phys. Res., B39, 783(1989).

ポリウレタンへの表面グラフト反応-ATR-IR



反応過程を反映したスペクトル変化

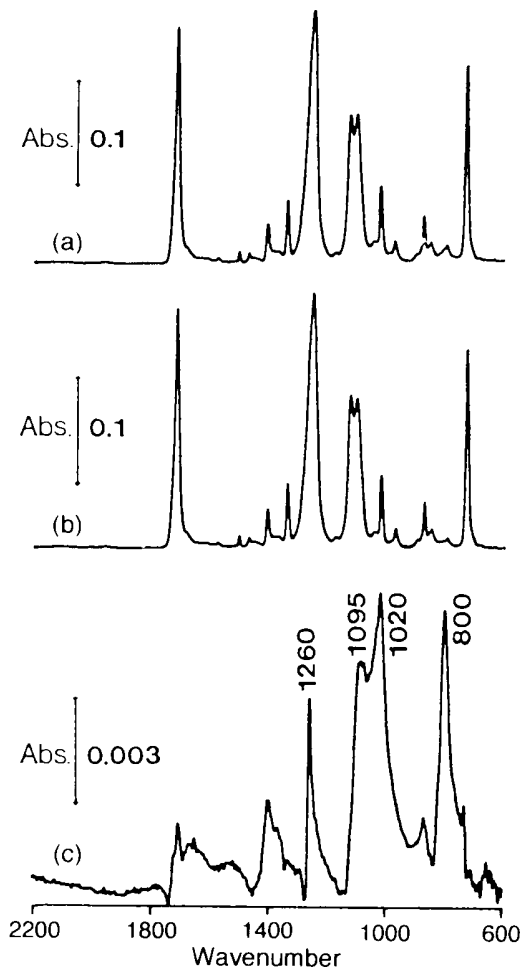
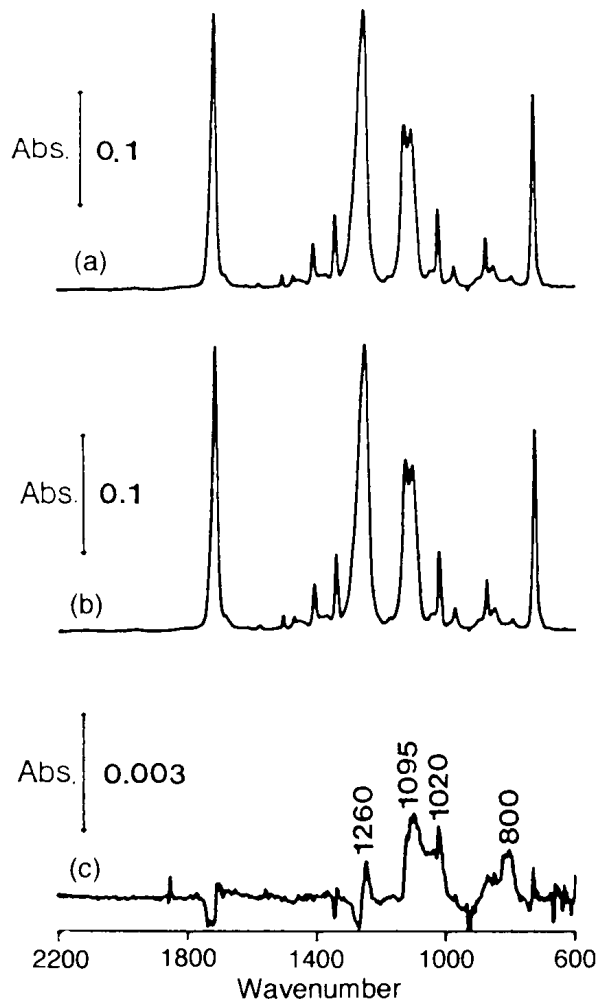
PDMS 2.5nm thick



(a) PDMS(2.5nm) on PET

(b) PET

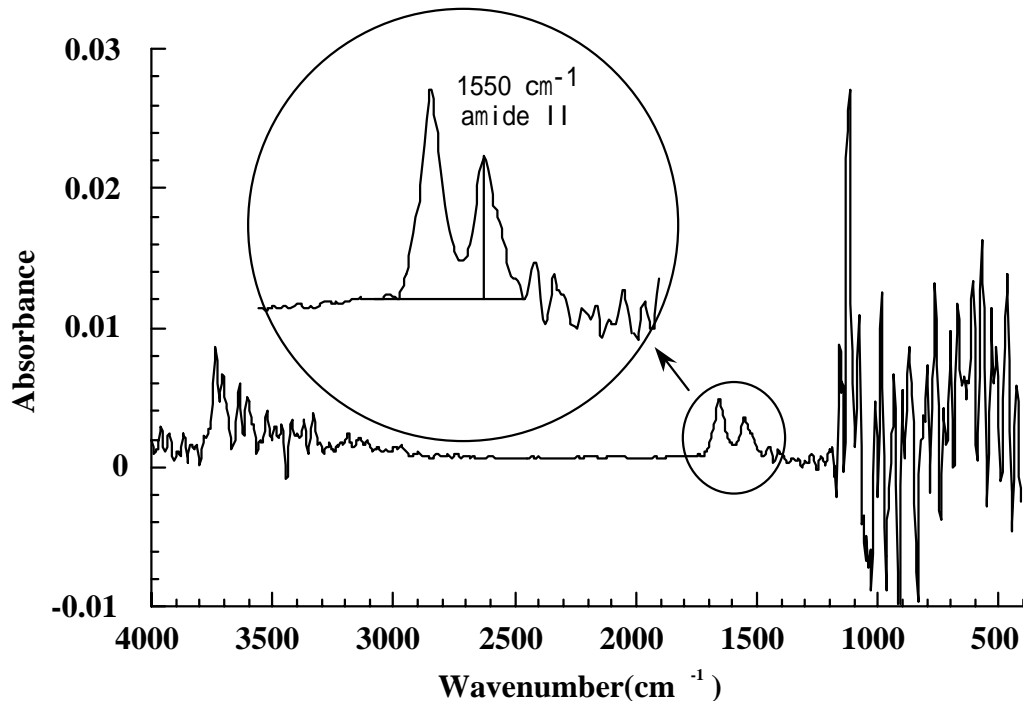
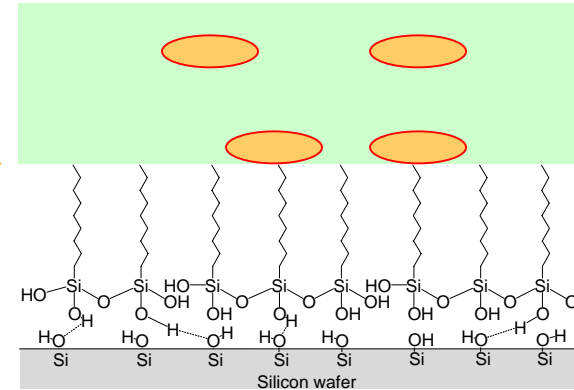
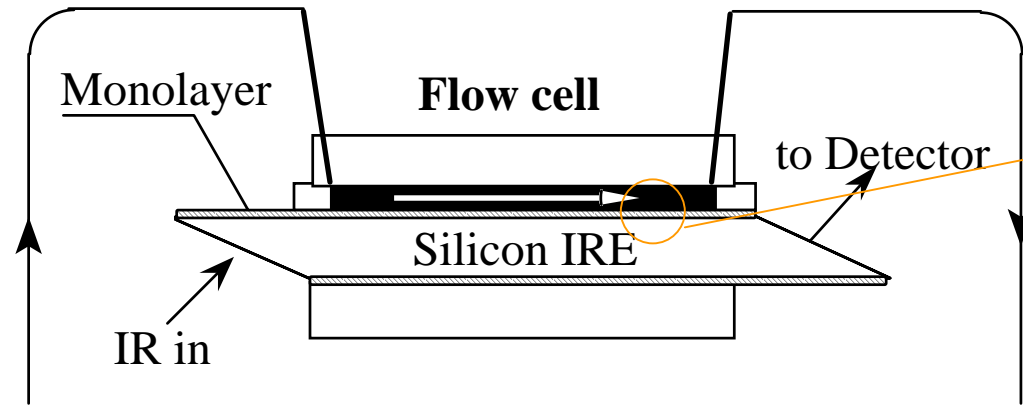
(c) (a)-(b)



6nm Ag filmを蒸着
感度の増大

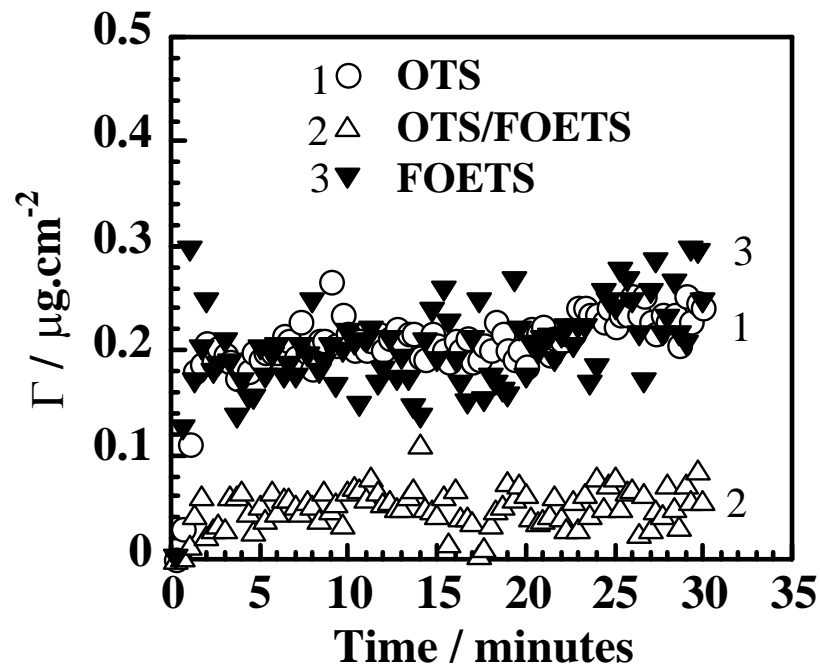
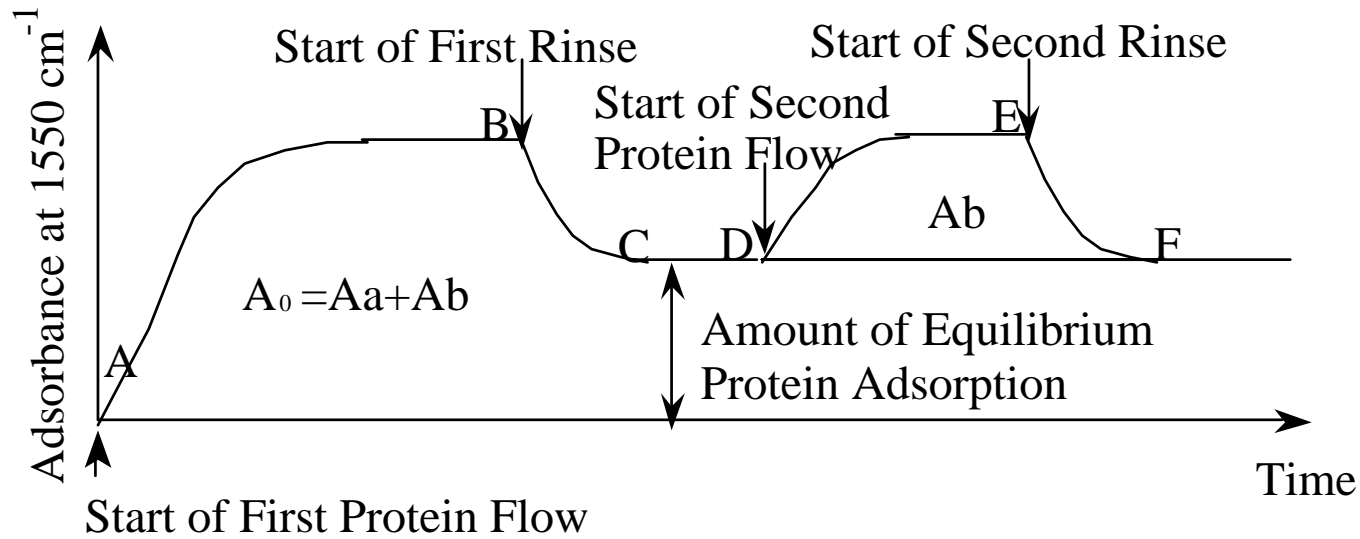
Y. Nishikawa et al., Appl. Spectrosc., 45, 752(1991).

ATR-IRの差スペクトルを利用することにより単分子層のタンパク吸着が連続的にモニターできる



シリコンのIREの上に有機シランタン分子膜を固定
牛血清アルブミンの吸着

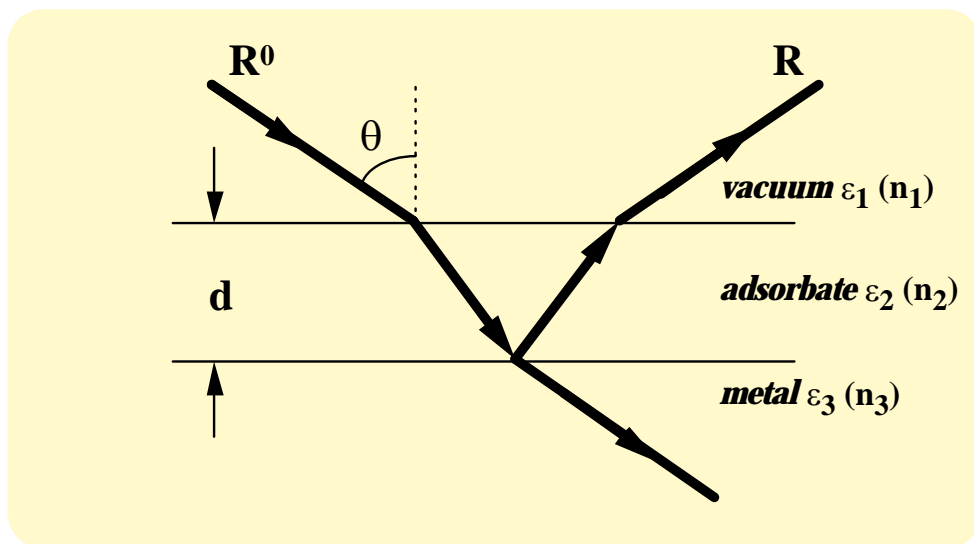
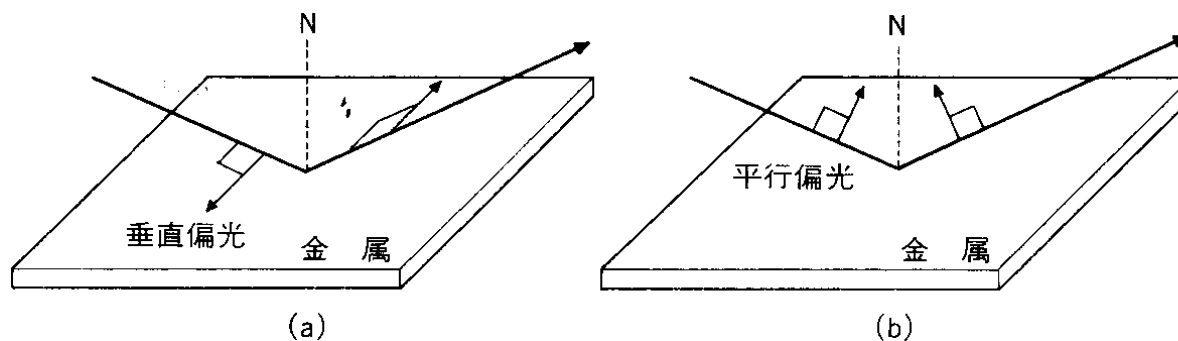
吸着量とコンフォメーション変化



- 強い疎水性相互作用のために短時間で吸着
- 混合単分子膜で吸着が抑制
ドメインを識別したBSAの吸着

48 J. Biomater. Sci.. Polym.
Ed., Vol.9, 131 (1998)

3) 高感度反射法(Reflection Absorption Spectroscopy:RAS)



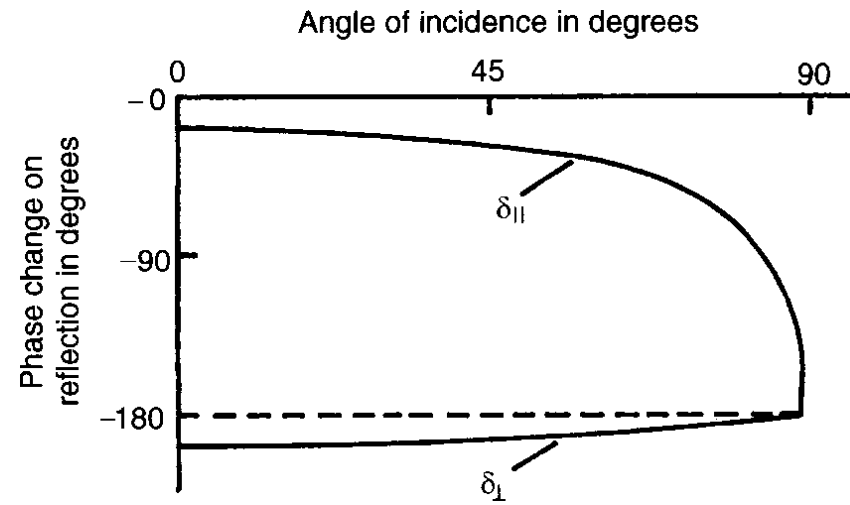
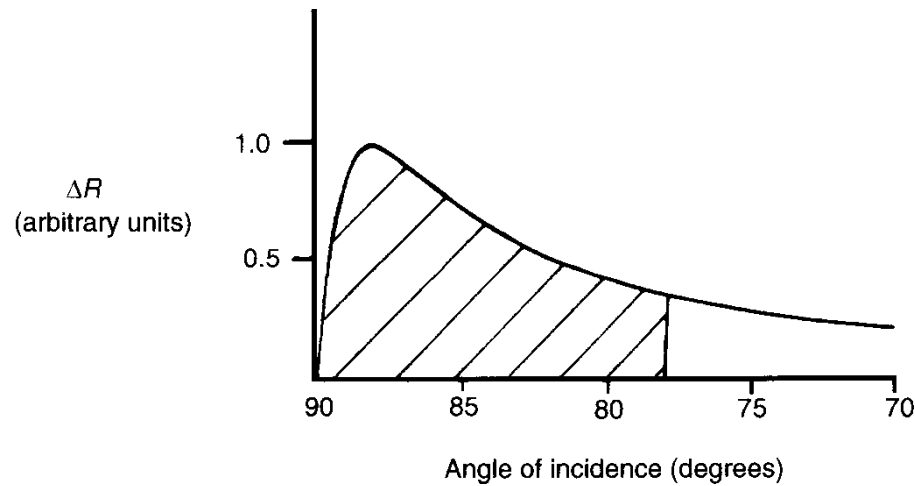
$$R_s = \frac{(n - \cos \theta)^2 + k^2}{(n + \cos \theta)^2 + k^2}$$

$$R_p = \frac{(n - \sec \theta)^2 + k^2}{(n + \sec \theta)^2 + k^2}$$

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cos \theta I_m \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 - \varepsilon_3} \right)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cos \theta I_m \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 - \varepsilon_3} \frac{1 - (1/\varepsilon_2 \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\sin^2 \theta}{1 - (1/\varepsilon_3)(1 + \varepsilon_3)\sin^2 \theta} \right)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi d \sin^2 \theta}{\lambda \cos \theta} I_m \left(-\frac{1}{\varepsilon_2} \right)$$



垂直偏光では位相が180°
で入射光と反射光のベクトル
が相殺し合う

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)_{\parallel} = - \frac{4n_1^3 \sin^2 \theta}{n_2^3 \cos \theta} \alpha d$$

$$\frac{\Delta I}{I_0} = -\alpha d$$

R: 薄膜の存在による反射率の変化量

R₀: 薄膜の存在しないときの反射率

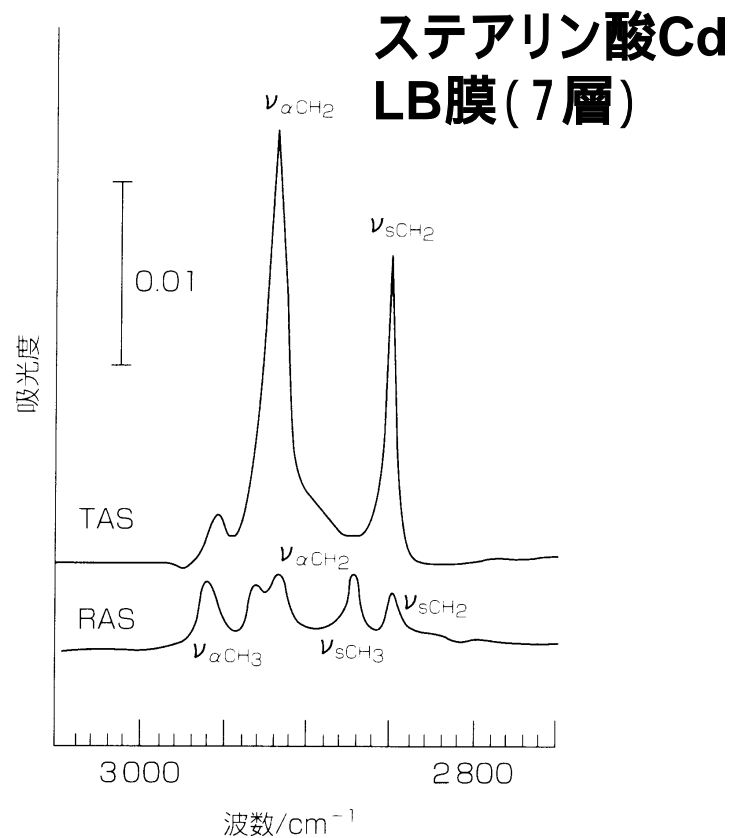
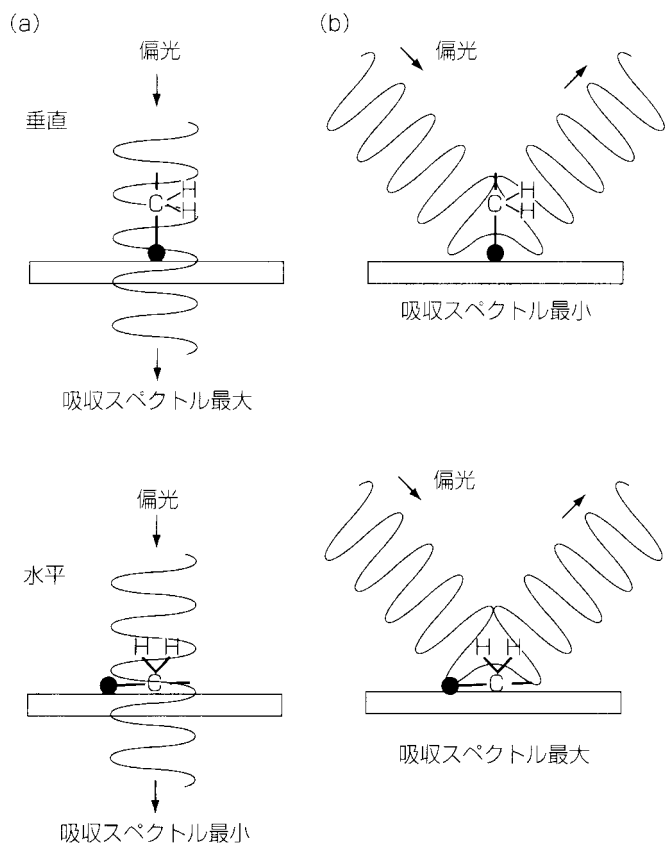
4sin² : 金属表面に形成される定常波強度の入射角依存

1/cos : 光の照射面積に依存

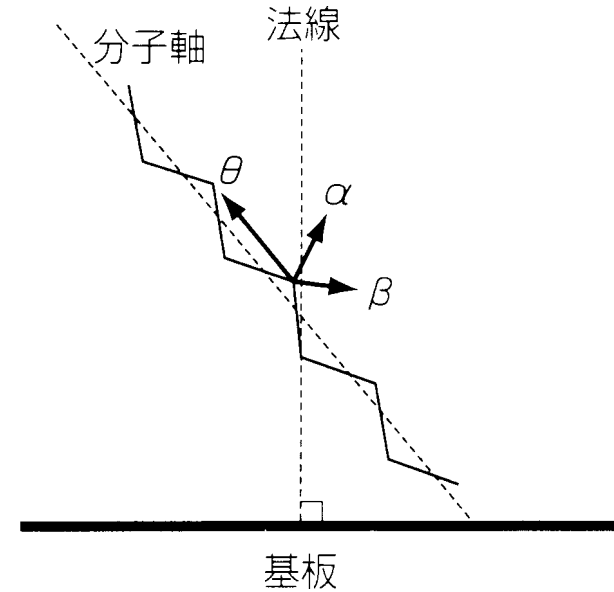
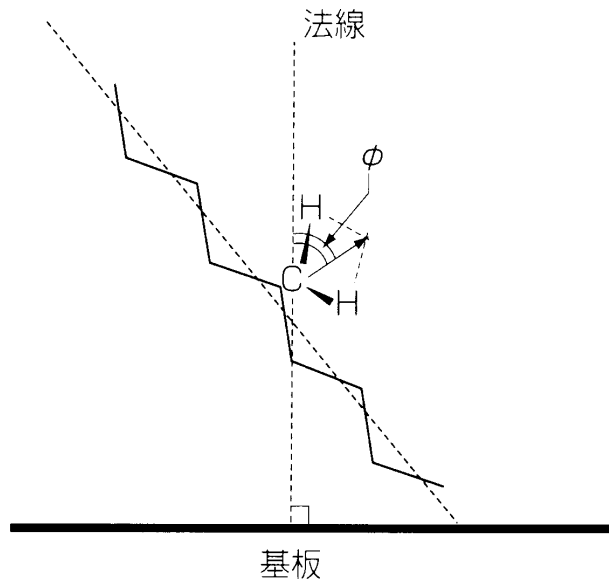
RASの特徴

- 1) 入射光のうち平行偏光のみが金属表面の吸着物質に作用
- 2) 金属表面の垂直な方向の振動(双極子モーメント)
- 3) 85-88° が最適の入射角

LB膜の透過法(TAS)と反射吸収スペクトル(RAS)



TASとRASの吸光度
比から分子の傾きが
評価できる



$$\frac{A_T}{A_R} = \frac{\sin^2 \phi}{2m_z \cos^2 \phi + m_x \sin^2 \phi}$$

A: 吸光度

φ: 遷移モーメントが基板の法線となす角

m: z,x軸方向の透過吸収スペクトルに対する反射吸収スペクトルの強度増大率(m_xはm_zの1/100以下)

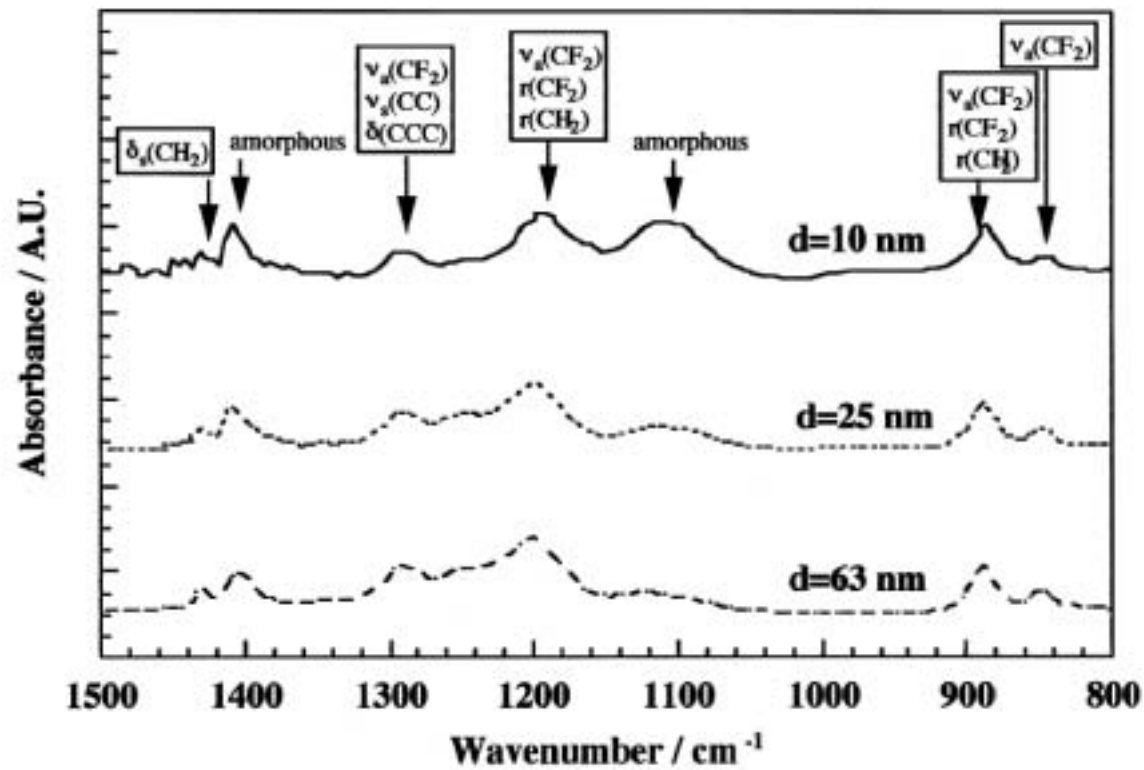
1. CH₂の対称伸縮振動で を求める。この の値を
2. CH₂の逆対称伸縮振動で を求め、これを
3. 配向角 は 、 と直交するので

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \theta = 1$$

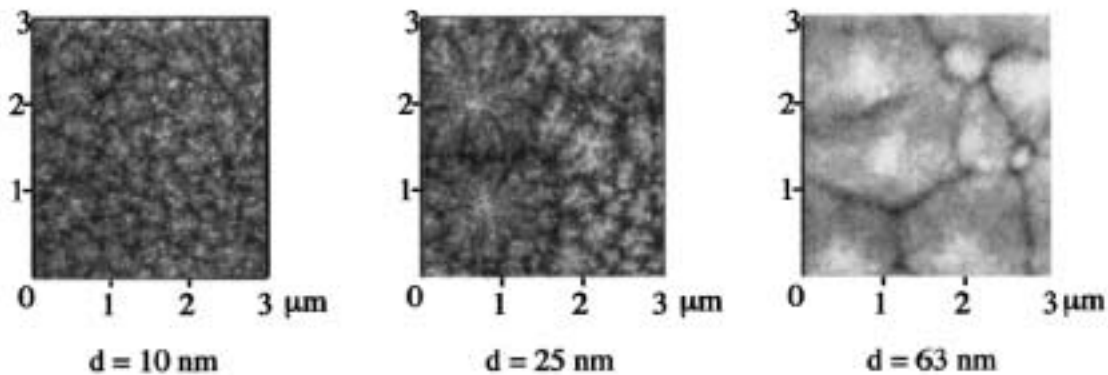
脂肪酸 25-35 °

脂肪酸塩 8 ± 5 °

P(VDF-co-TrFE) film on Au

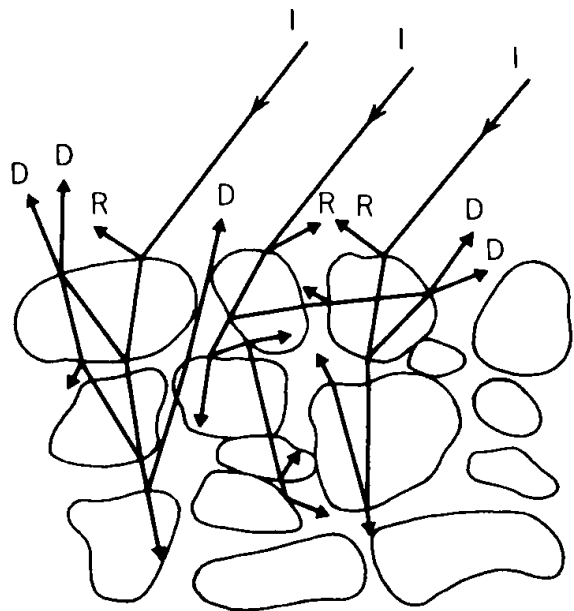


薄膜化に伴い結晶性が低下している



4) 拡散反射法(Diffuse Reflectance Spectroscopy:DRS)

粉体、粉体に吸着した物質の確認、構造推定



I:入射光、R:正反射光、D:拡散反射光

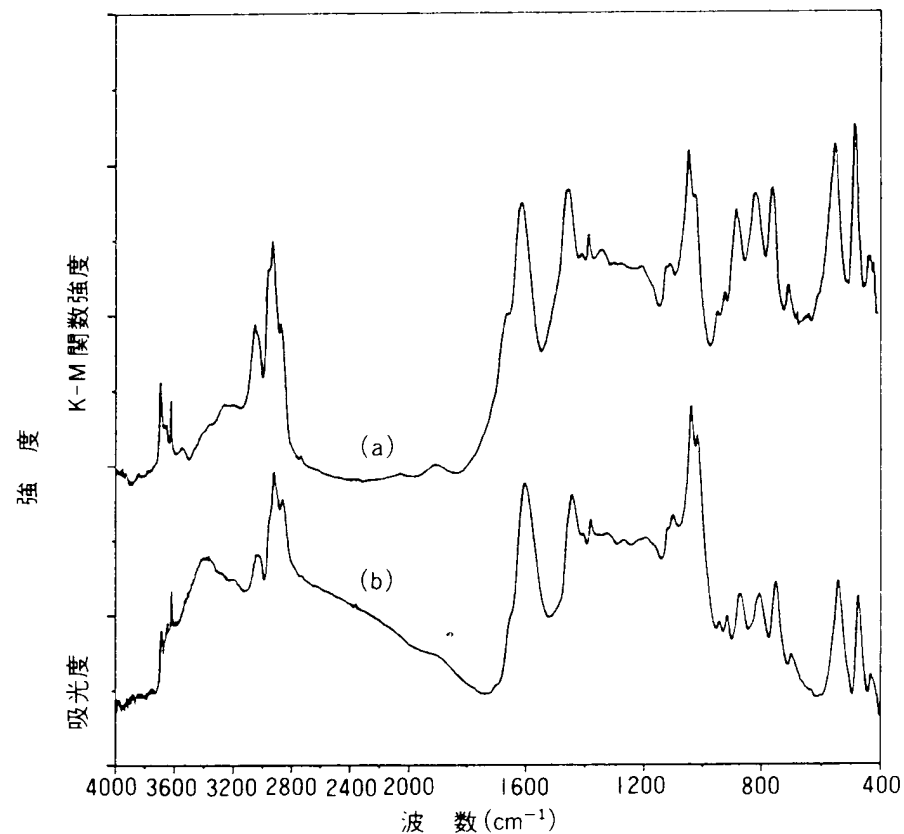
$$r_{\infty} = \frac{r_{\infty}(\text{sample})}{r_{\infty}(\text{standard})}$$

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

r : 相対拡散反射率

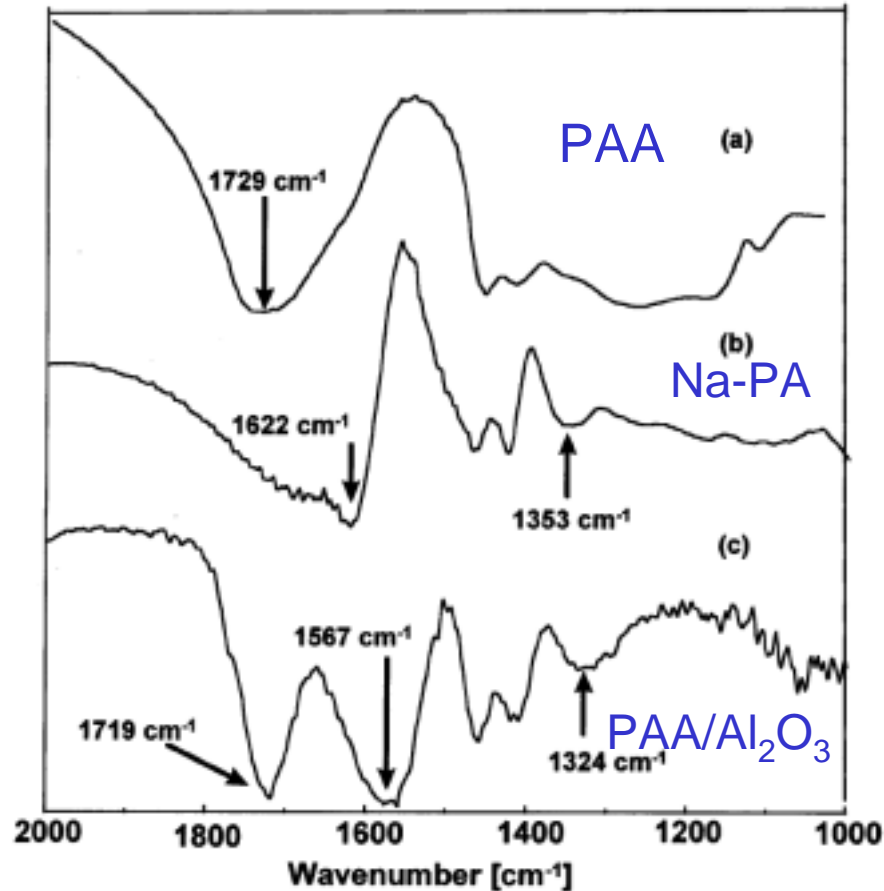
K: 吸収係数($I = I_0 \exp(-KI)$)

S: 光散乱係数(粒子の大きさ、形状、充填密度を反映)



石炭の拡散反射スペクトル(a) DRS, (b) KBr (TAS)

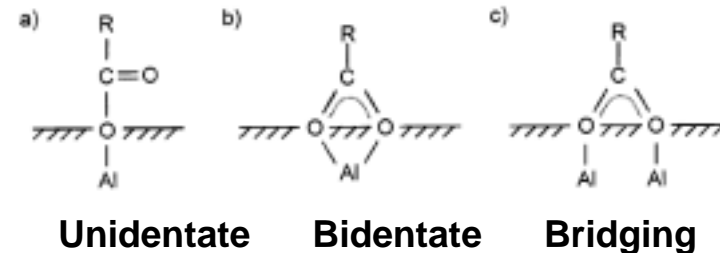
Application of Diffuse Reflectance Spectroscopy(DRS)



PAA (cm ⁻¹)	Na-PA (cm ⁻¹)	PAA/Al ₂ O ₃ (cm ⁻¹)	Assignment
1729 s, b		1719 s	ν_s (R-C=O)
	1622 s, b	1567 s, b	ν_{as} (R-COO ⁻)
1454 m	1467 m	1459 m	δ (CH ₂) _n
1416 m	1427 m	1410 m	δ (CH ₂) _n
	1353 m, b	1324 m, b	ν_s (R-COO ⁻)

^a s = Strong, m = medium, b = broad.

$$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$$



$$\Delta\nu(\text{unidentate}) > \Delta\nu(\text{ionic}) \sim \Delta\nu(\text{bridging}) > \Delta\nu(\text{bidentate})$$

5) 光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy)

試料に光照射

光エネルギーの一部は熱を発生

熱拡散により熱エネルギーの一部が気体に伝達

光を断続的に変調
熱変換速度 \gg 変調周波数

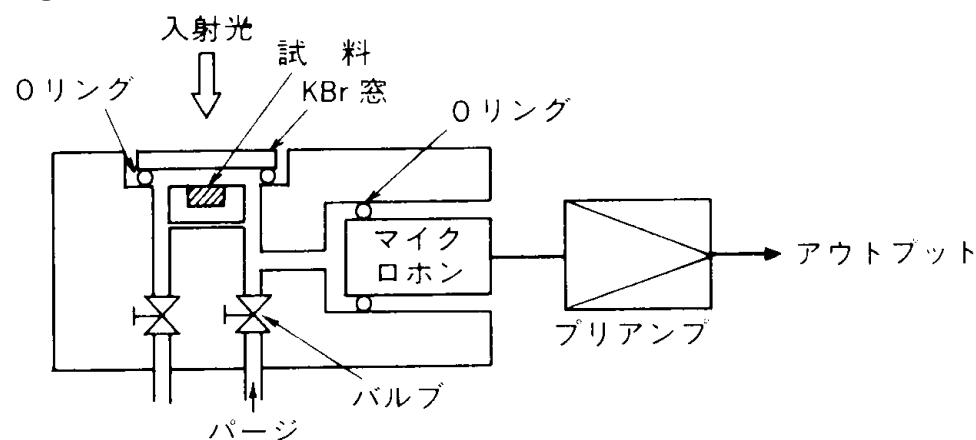
熱エネルギー伝達が断続的になり音波が発生

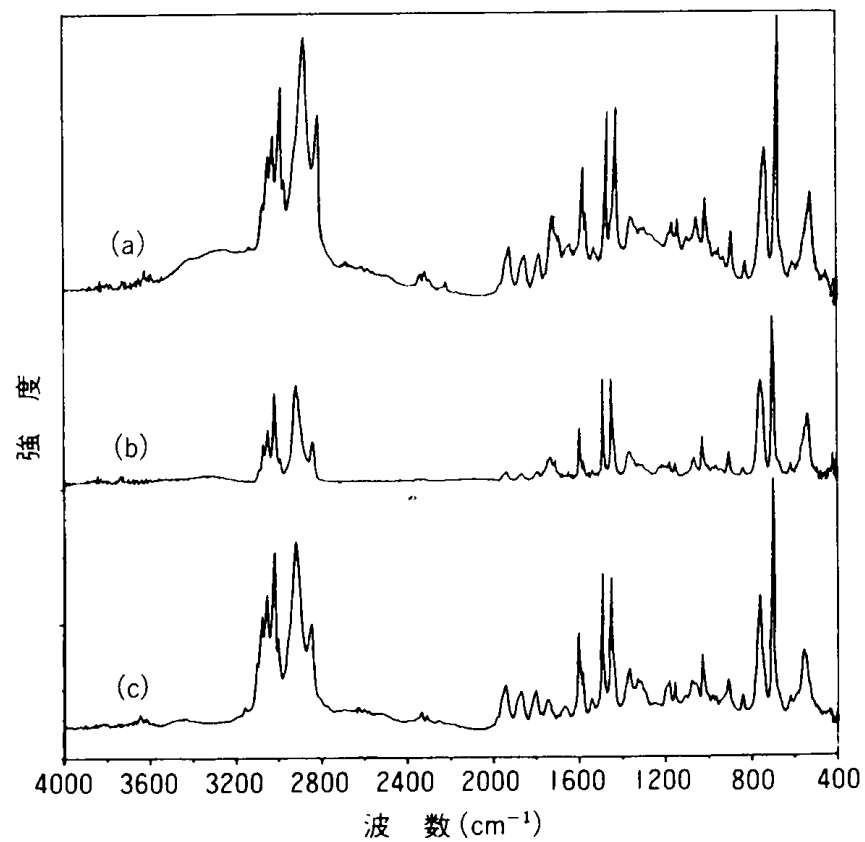
マイクロフォンで検知

PA信号

PAS

1. 試料の形状を変えずに測定できるという利点
2. 試料の前処理不要
3. 試料回収がほぼ完全
4. μm オーダーの深さ方向のプロファイル





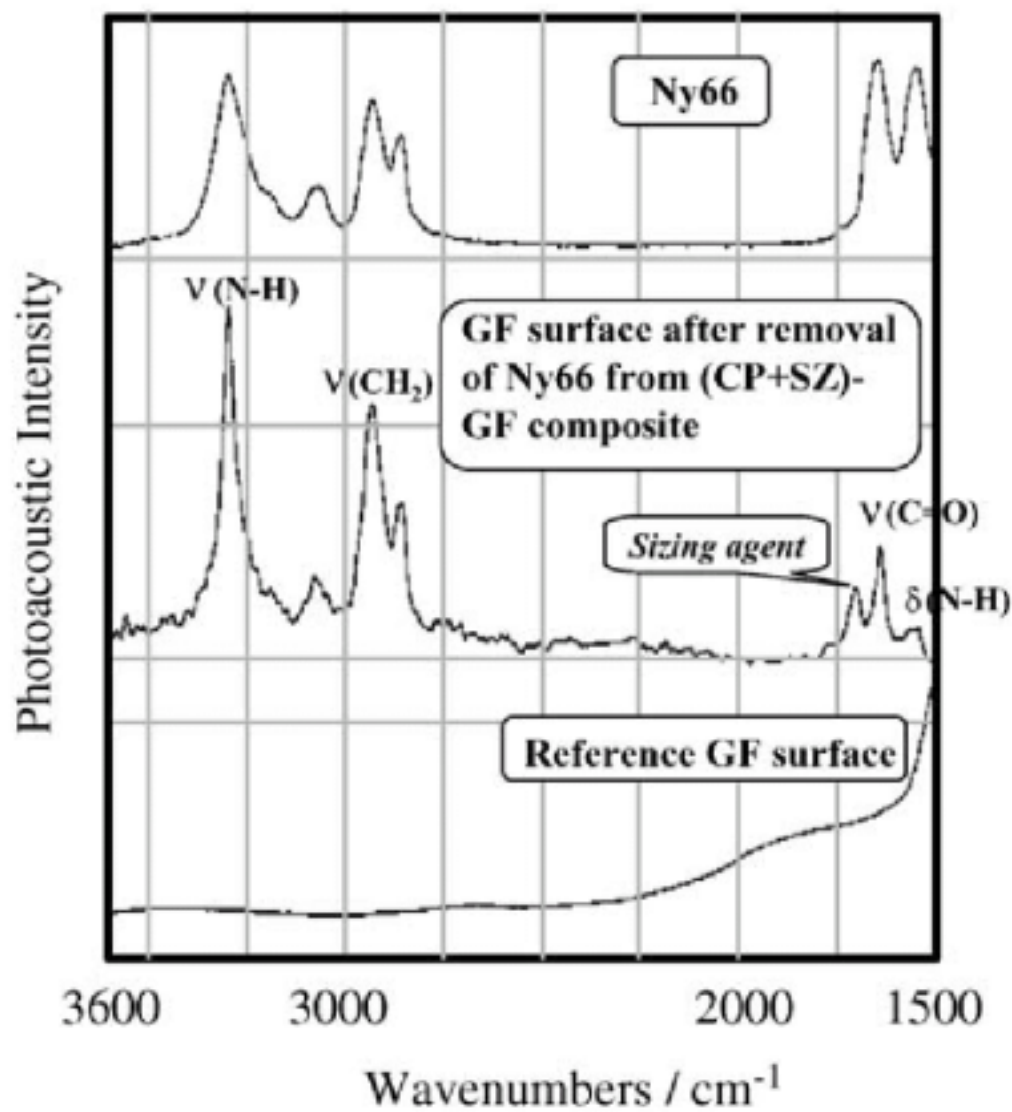
ポリスチレン(PAS)

(a) 発泡PS

(b) PS板

(c) PS粉末

材料の形態が異なっても本質的に同じスペクトルが得られている



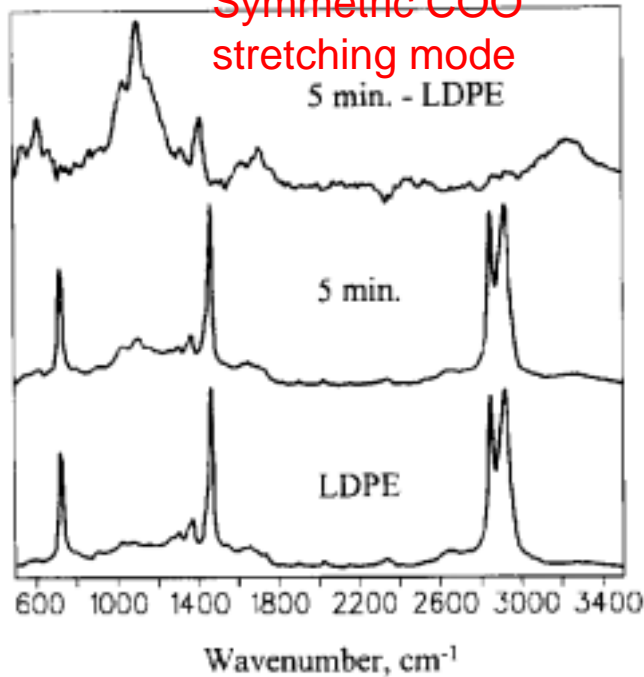
**PASによるガラス
繊維表面に付着し
た成分の解析**

Polymer 43, 4055 (2002).

PASでは赤外光の変調速度を変えることにより深さ方向のプロファイルが測定可能-ポリエチレン表面のスルホン化

1045, 1170 cm⁻¹
Symmetric and antisymmetric SO₃⁻ stretching mode

1412 cm⁻¹
Symmetric COO⁻ stretching mode

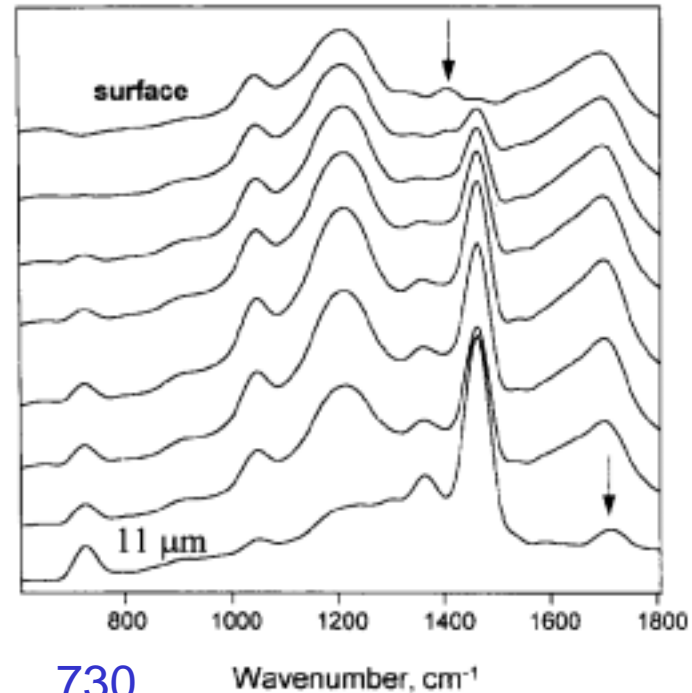


深さ方向のプロファイル
400Hzの変調

熱拡散長、 μ

1045, 1170 cm⁻¹
SO₃⁻ stretching mode

$$\mu = \left(\frac{2\alpha}{\omega} \right)^{1/2}$$



730

CH₂-rocking

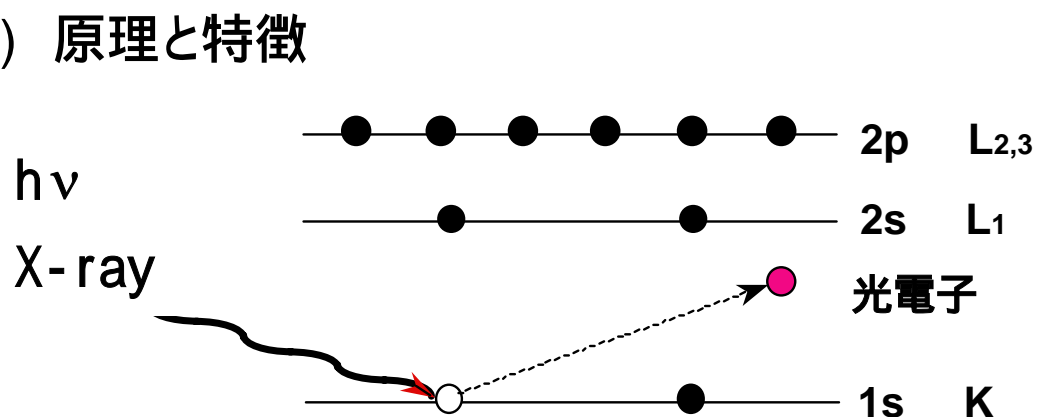
1472

CH₂-bending

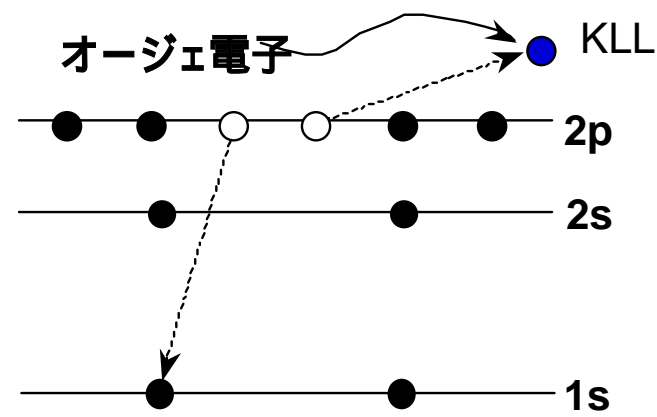
M. G. Sowa et al., J. Mol. Struct., 379, 77(1996).

3.2 X線光電子分光法(XPS)

1) 原理と特徴



光電子放出過程



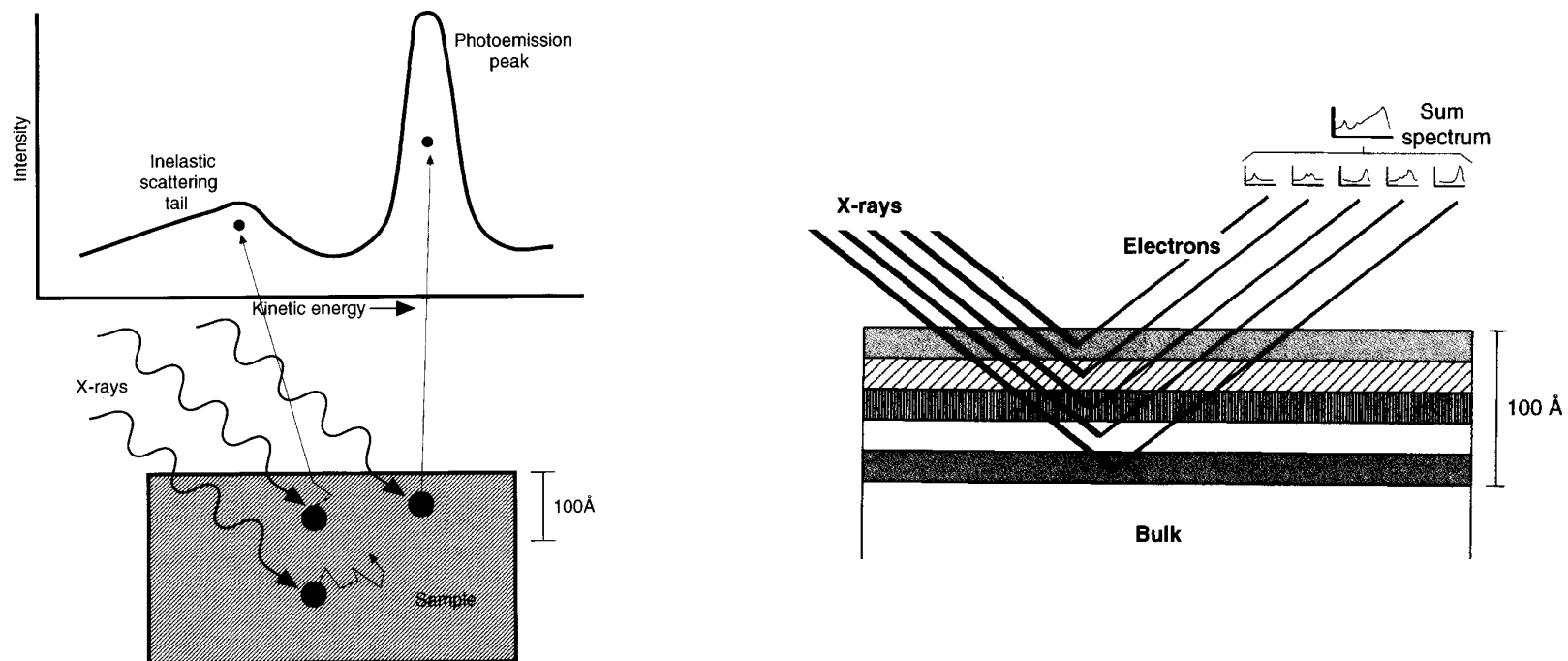
オージェ電子の放出過程

試料に高真空中でエネルギー $h\nu$ の軟X線(MgK、AlK)を照射し、光電効果で放出される光電子の運動エネルギー、 E_k を評価し、それより電子の束縛エネルギー、 E_b を評価する。放出される光電子の量は元素の量に比例する。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

Cの1s軌道からの光電子はC_{1s}と表示。

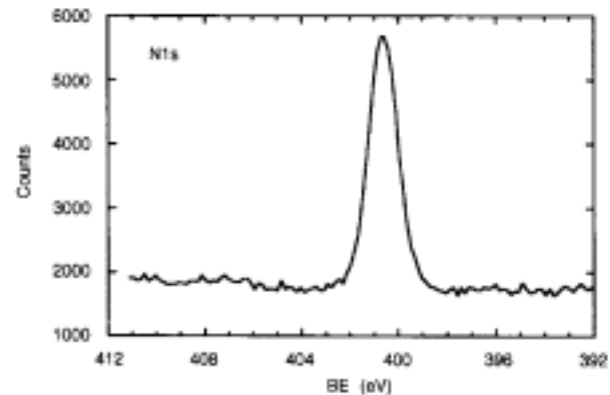
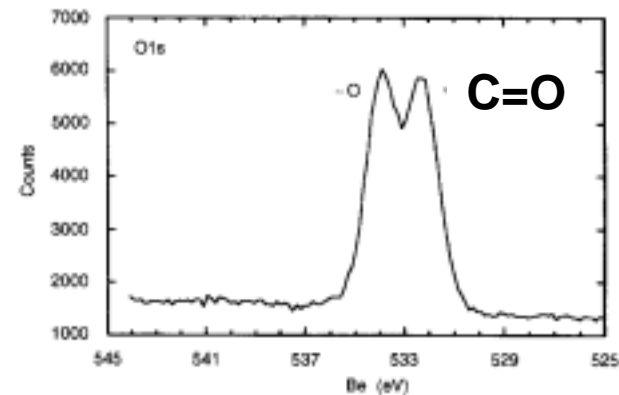
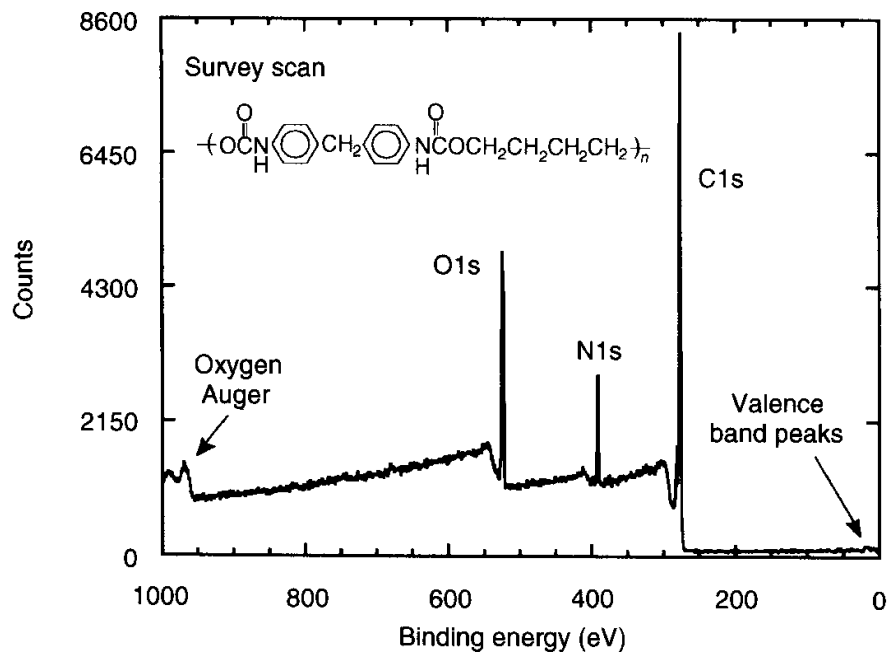
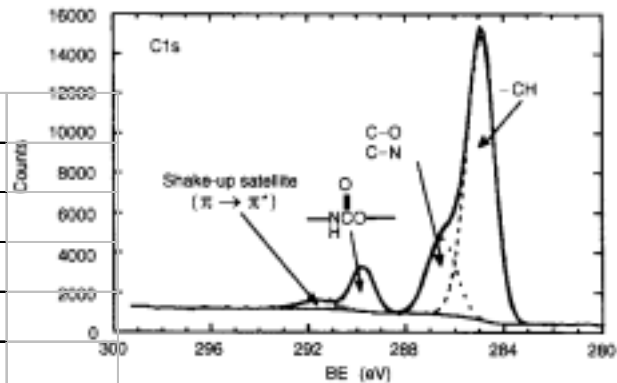
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA)



XPSで得られる情報

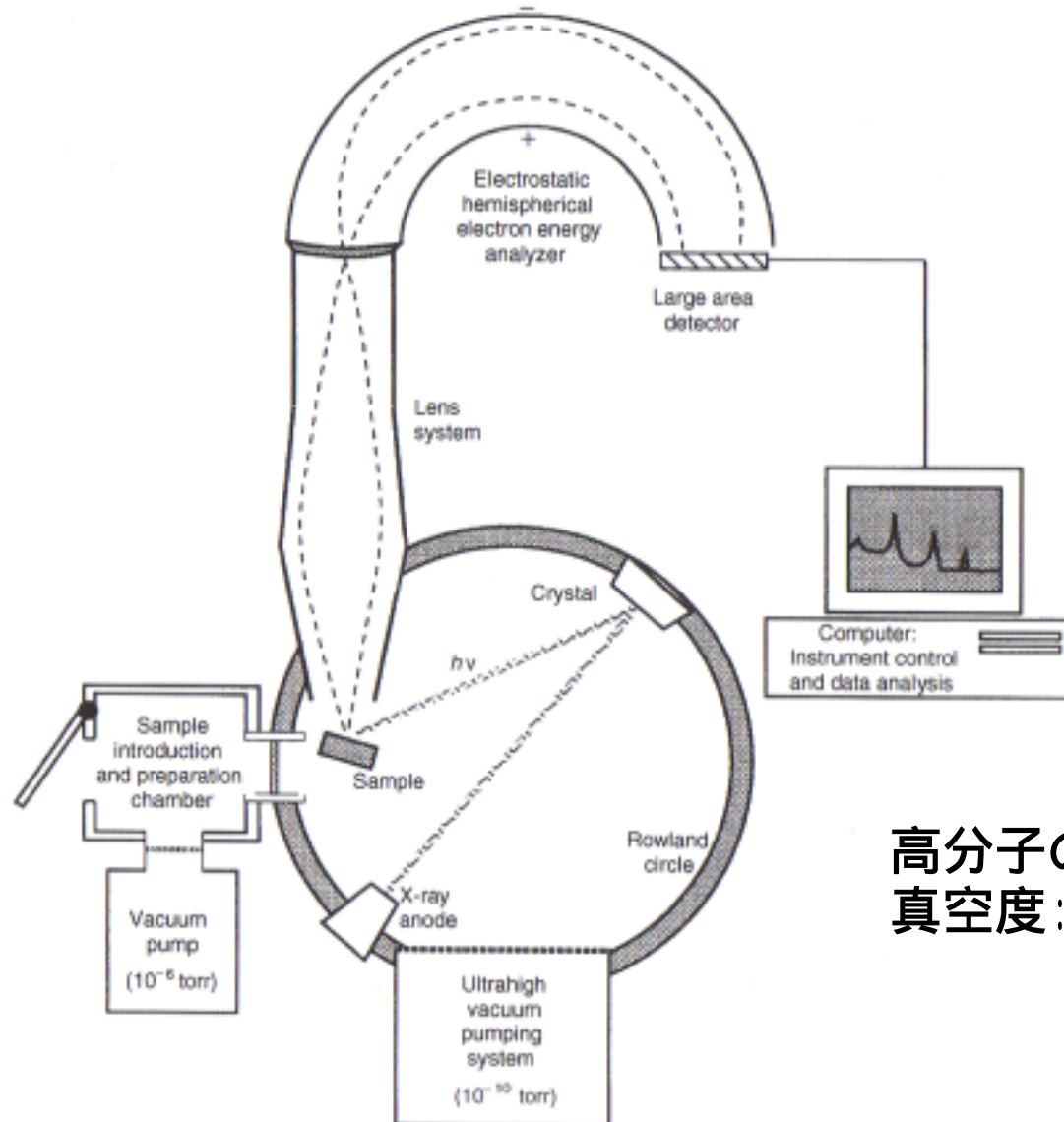
元素濃度と化学状態に関する情報		幾何学的構造に関する情報	
情報	パラメーター、手法	情報	手法
表面元素の種類	ピーク位置	深さ(x) 方向分布	光電子脱出角度変化法
表面元素の濃度	ピーク面積	$0 < x < 3$	
		$x > 3$	
化学結合状態	化学シフト サテライトピーク	: 電子の平均自由行程	
官能基の種類	化学修飾法	表面相分離状態	モデル界面・表面
電気伝導性	価電子帯スペクトル	有機分子の配向	と分子構造の知見

XPSの走査モード			
項目	ワイドスキャン (サーベイスペクト)	ナロースキャン	
		定量分析のみ	状態分析
測定領域	0 ~ 1200eV(Mg,Al)	ピークの両側 5 ~ 10eV	
エネルギー分解能	低分解能	中分解能	中、高分解能
エネルギーステップ	0.5 ~ 1eV	0.1 ~ 0.2eV	0.05 ~ 0.1eV
S/N比または時間	数分	S/N 10	S/N 10 ~ 50



ポリウレタンハードセグメントのワイドスキャンと
ナロースキャンスペクトル
(B. D. Ratner and D. Castner)

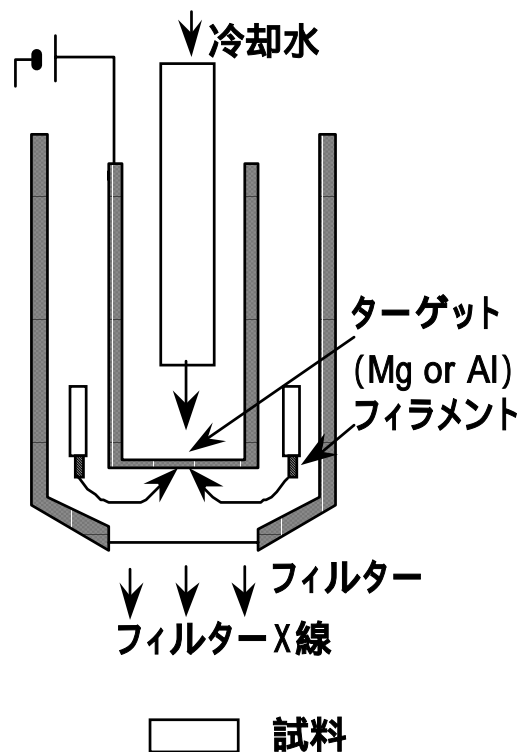
2) XPS装置



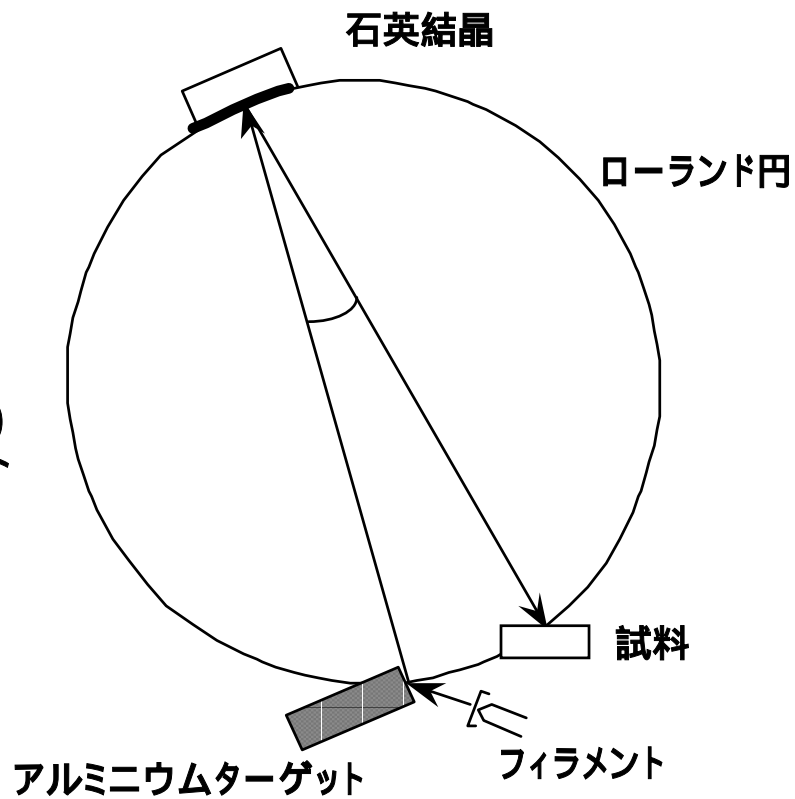
高分子の場合

真空度: 10⁻⁹torr (1torr=133Pa)

XPSで使うX線源



(a) フィルターX線源

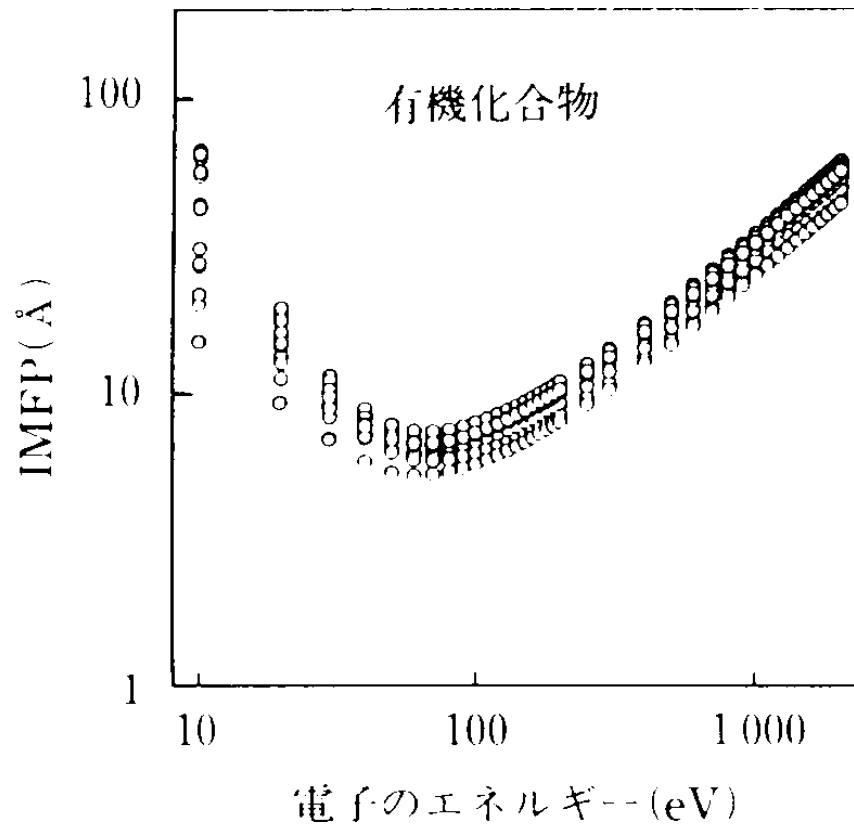


(b) 単色化X線源

特性X線のエネルギーと半値幅		
光源	エネルギー / eV	半値幅 / eV
MgK	1253.60	0.70
AlK	1486.60	0.85
TiK	4510.00	2.00
CrK	5414.70	2.55

$\lambda =$

3) XPSの分析深さを決める因子—光電子の平均自由行程 Inelastic Mean Free Path(IMFP)



IMFP 0.3-3nm

100eV付近で極小

光電子と分子の相互作用が最も大きい

固体中における電子の非弾性散乱は物質に特有な電子構造(主に価電子帯)を反映

Tanuma-Powell-Penn(TTP-2M式)

E 10-2000eV

N_v 1原子(分子)当たりの価電子数

M 原子または分子量

E_g バンドギャップエネルギー

E_p プラズモンエネルギー

ρ 密度

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 (\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2)}$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 0.069\rho^{0.19}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

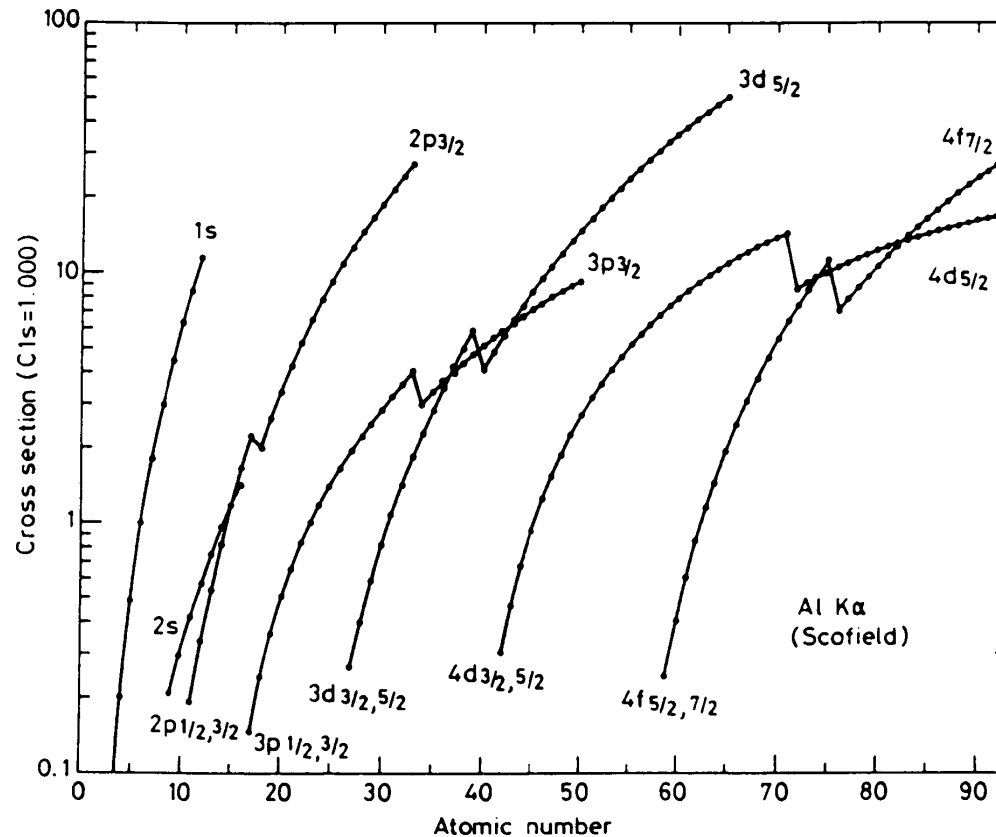
$$U = N_v\rho/M = E_p^2/829.4$$

S. Tanuma et al. Surf. Interface Anal., 21, 165(1994).

4) XPSによる定量分析

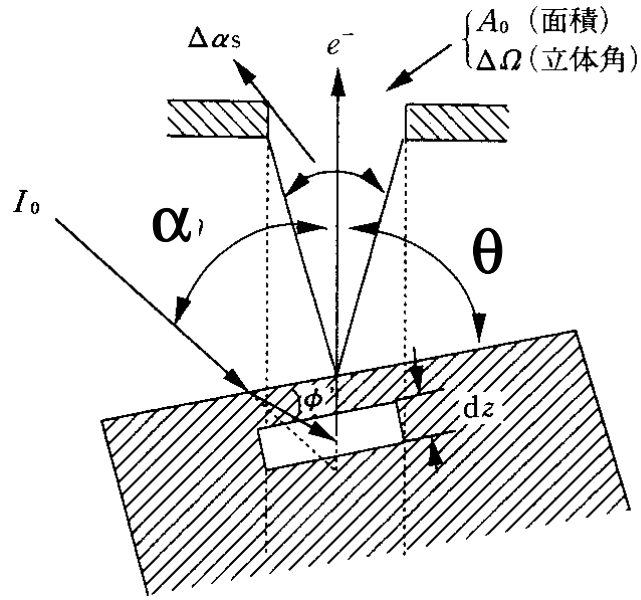
光電子の放出の確率は元素によって大きく異なる。

効率 - 光イオン化断面積



光イオン化断面積、は照射X線の波長、元素、および原子軌道によって変化

定量分析



光電子放出から検出器に届くまで

試料の表面より深さZにある元素、iからの光電子強度、 $dN_i(\theta)$

$$dN_i(\theta) = L_i(\alpha) \sigma_i \frac{n_i S_i}{\sin \theta} \text{Re} \exp\left(\frac{-Z}{\lambda_i \sin \theta}\right) dz$$

$$L_i(\alpha) = k I_0 \left[1 + \frac{\beta_i}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right]$$

θ : 光電子の放出角 (アナライザーが試料を見込む角)

$n_i(z)$: 単位体積あたりの原子数

σ_i : 光イオン化断面積

S_i : 分光器関数

R : 表面粗さ係数

k : 装置定数

I_0 : 入射X線強度

β_i : 光電子エネルギーと原子軌道の性質に依存する係数

α : X線源とアナライザーの方向のなす角度 これをZにつ

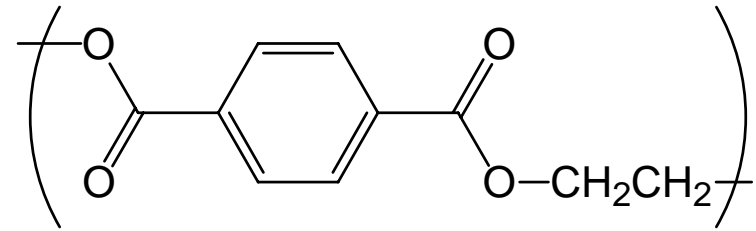
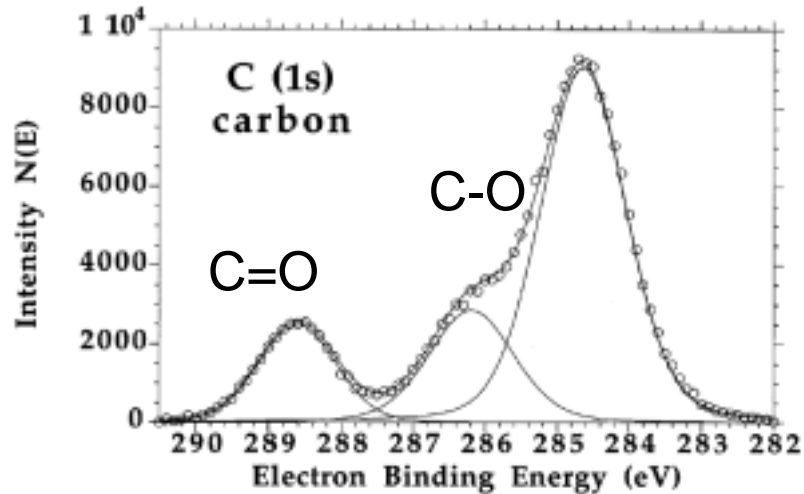
いて0から $\pi/2$ まで積分 厚い均一な組成の単体試料からの光電子強度

$$N_i(\theta) = L_i(\alpha) n_i \sigma_i \lambda_i S_i R$$

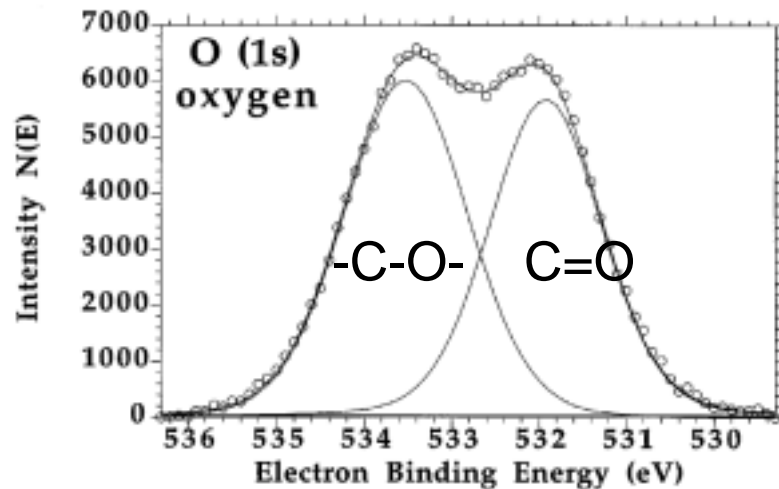
厚みtの薄膜

$$N_{it}(\theta) = L_i(\alpha) n_i \sigma_i \lambda_i S_i R \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\lambda_i \sin \theta}\right) \right]$$

5) 化学シフト

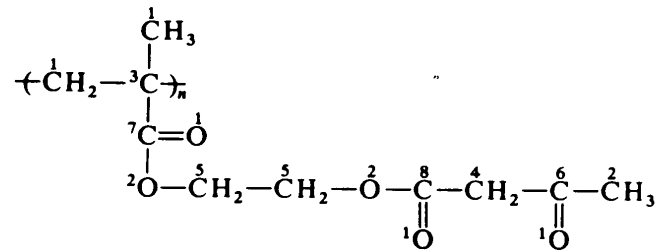
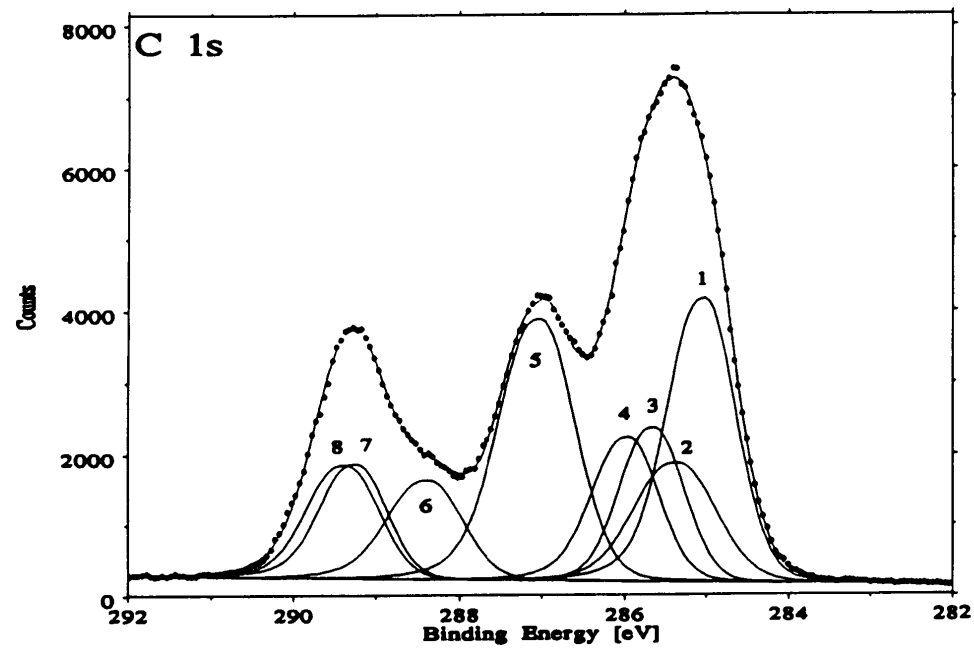


ポリエチレンテレフタレート(PET)

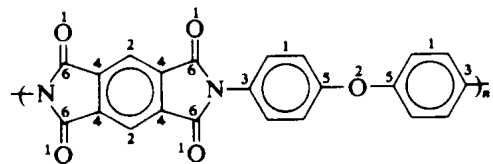
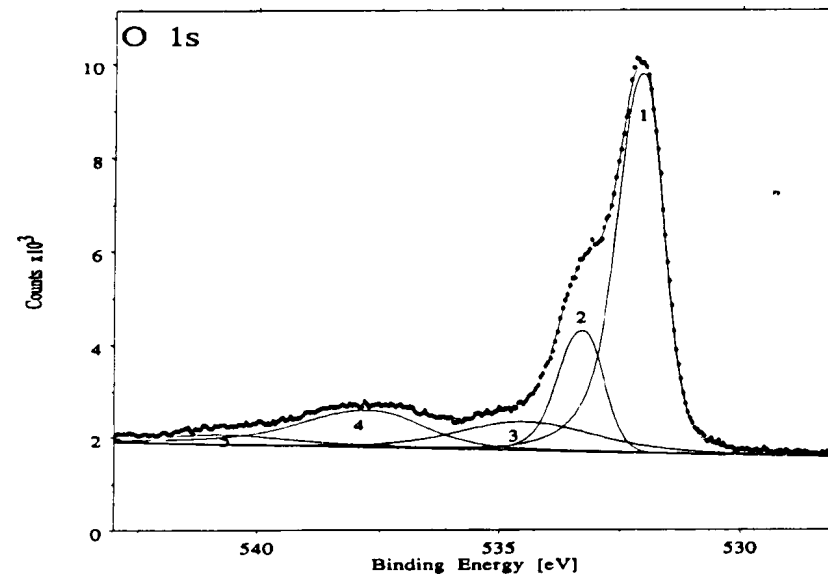
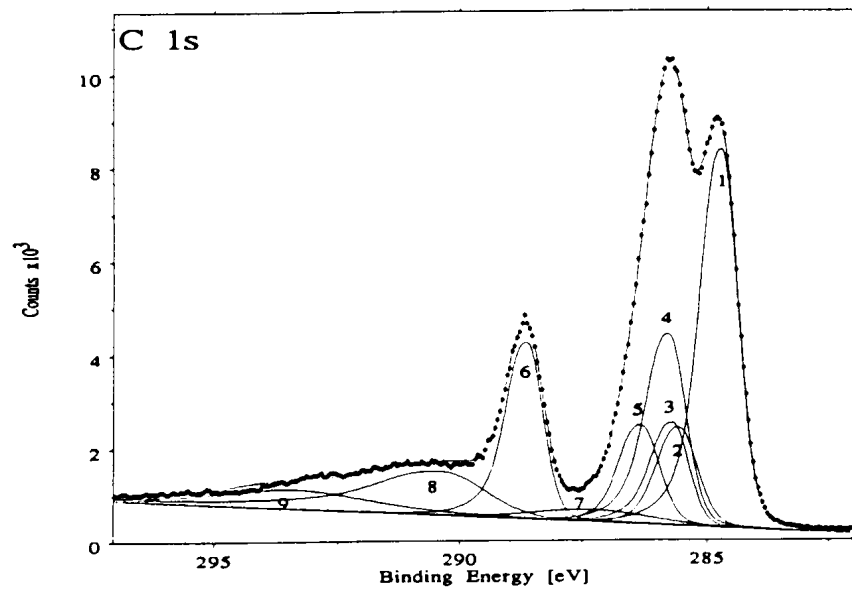


C_{1s} はCの結合状態によりピークがシフトする。電気陰性度の高い原子が隣接すると、高エネルギー側にシフト

炭素原子のケミカルシフト ポリ(アセチルアセトキシエチルメタクリレート)

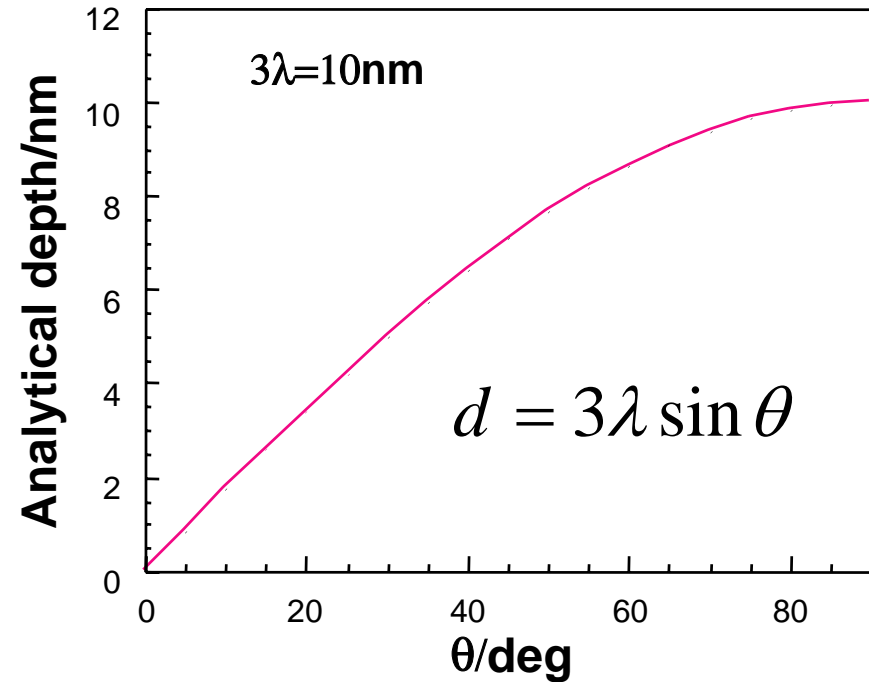
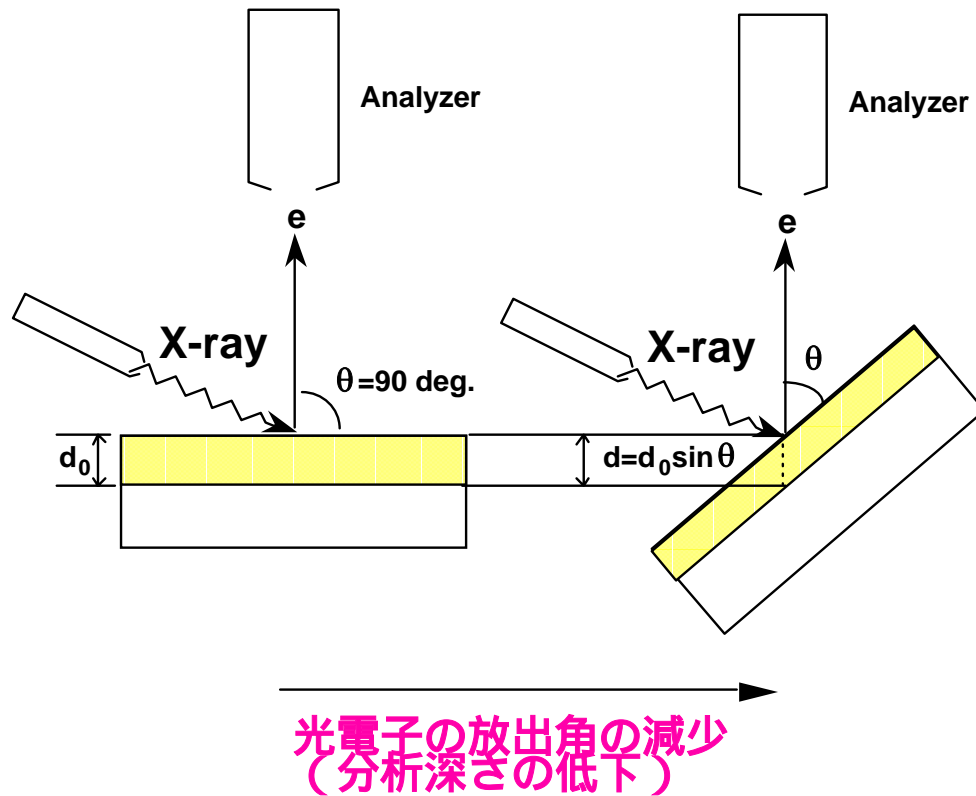


ポリイミドにおけるケミカルシフト

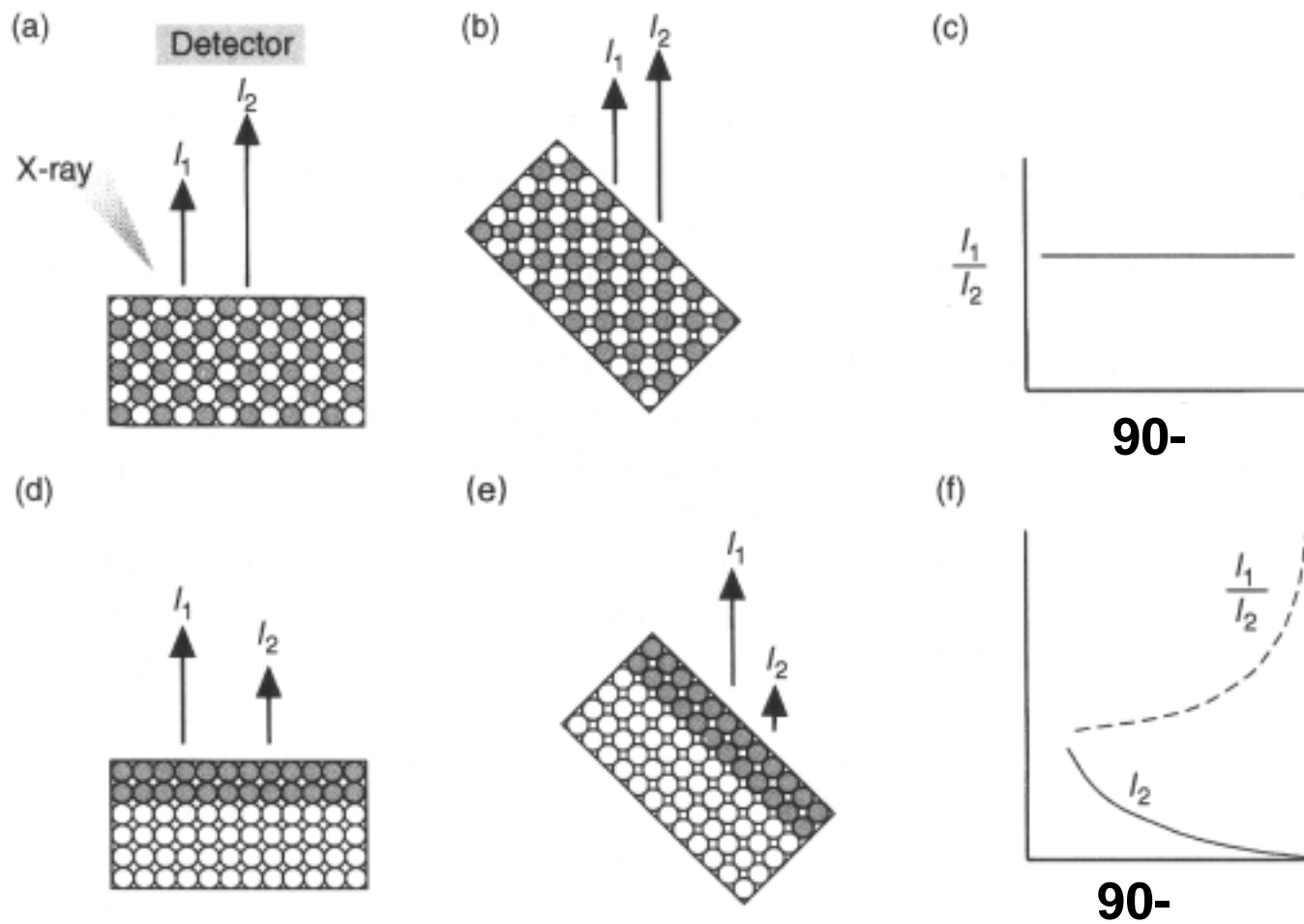


6) 深さ方向のプロファイリング

光電子の固体中での平均自由行程、は数nm以下なので、表面からの信号のみが検出される。



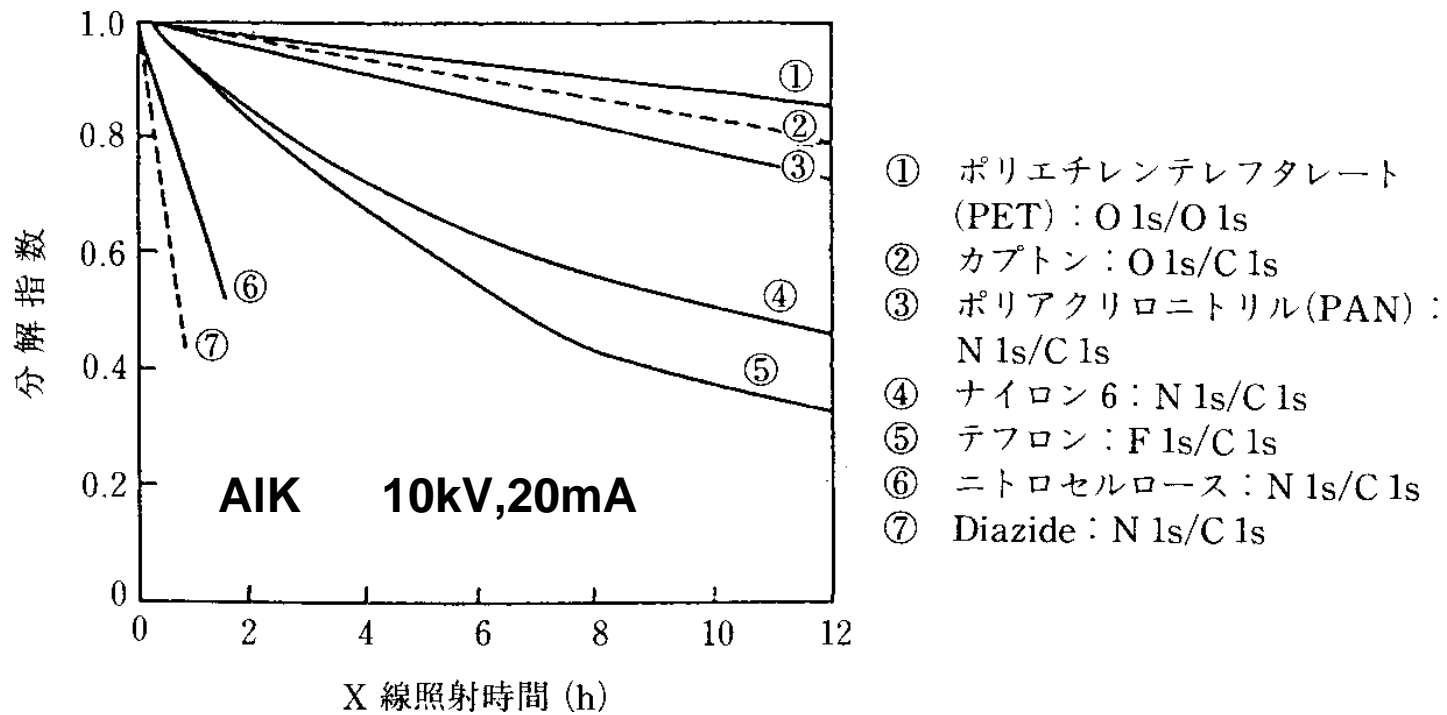
検出器方向からみた電子の飛び出す深さは一定
試料を傾斜させると表面からの寄与が大



均一な組成の分布の場合は光電子の放出角を変化させても、光電子の強度比は一定であるが、表面に成分1が濃縮していると を小さくすると I_1 の寄与がさらに大きくなる。

X線照射による試料の劣化

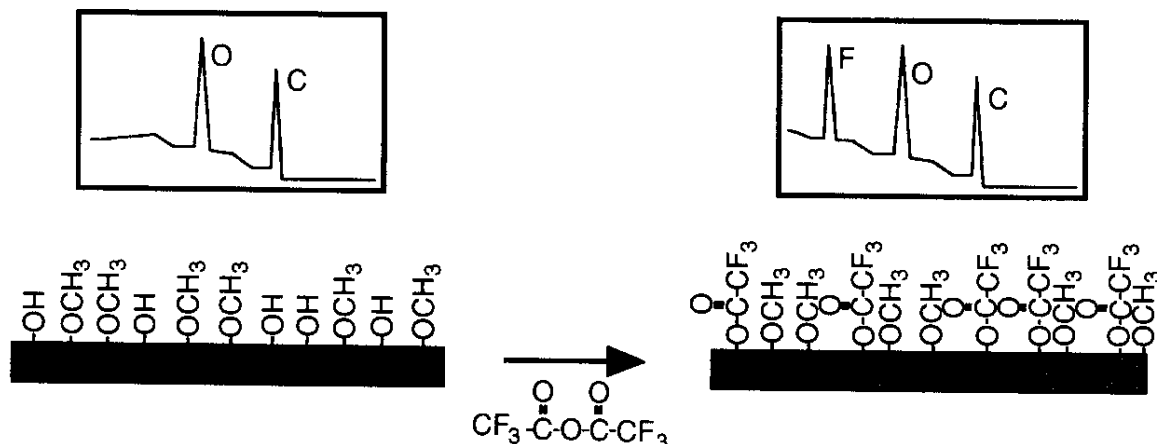
1. X線による官能基の分解
2. 温度上昇による揮発性成分の蒸発
3. 添加剤の表面偏析



ハロゲン-C結合と劣化の関係

1. 短時間での測定
2. 低温での測定

7) 表面の官能基の識別



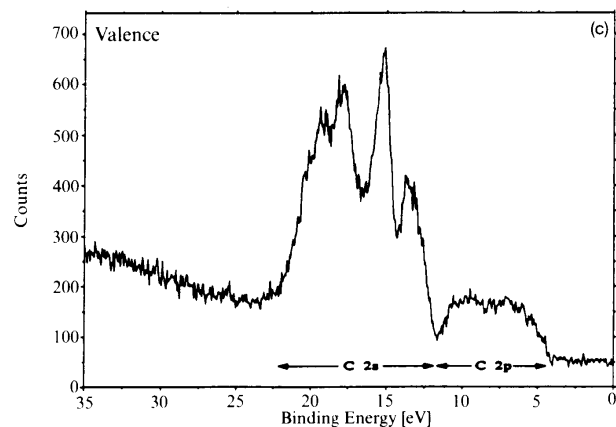
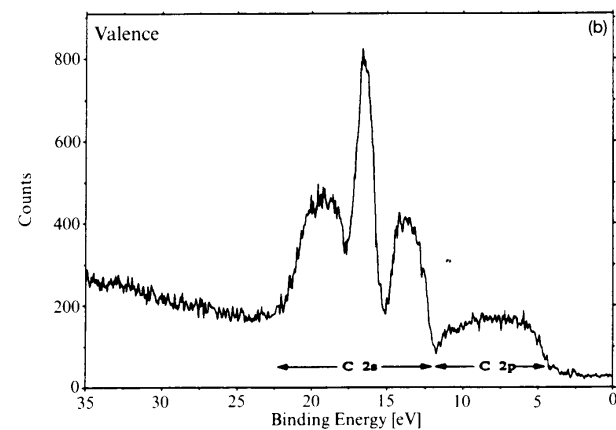
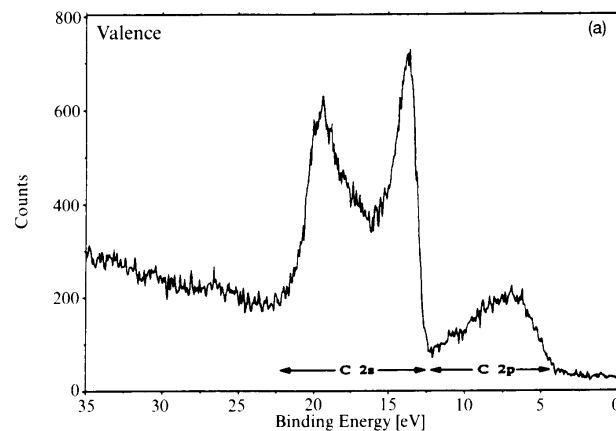
Group	Reaction
Hydroxyl -OH	$-\text{OH} + (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow -\text{OCOCF}_3$ trifluoroacetic anhydride
Carbonyl -C=O	$-\text{C}=\text{O} + \text{NH}_2\text{NH}_2 \rightarrow -\text{C}=\text{NNH}_2$ hydrazine
Carboxylic acid -COOH	$-\text{COOH} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]{\text{carbodiimide}}$ trifluoroethanol
Unsaturated -CH=CH-	$-\text{CH}=\text{CH}- + \text{Br}_2 \rightarrow -\text{CHBr}-\text{CHBr}-$

光イオン化断面積の大きなFでラベル

問題点

- 1) 反応が100%進行？
- 2) 表面構造を保持？

8) 価電子帯のスペクトル

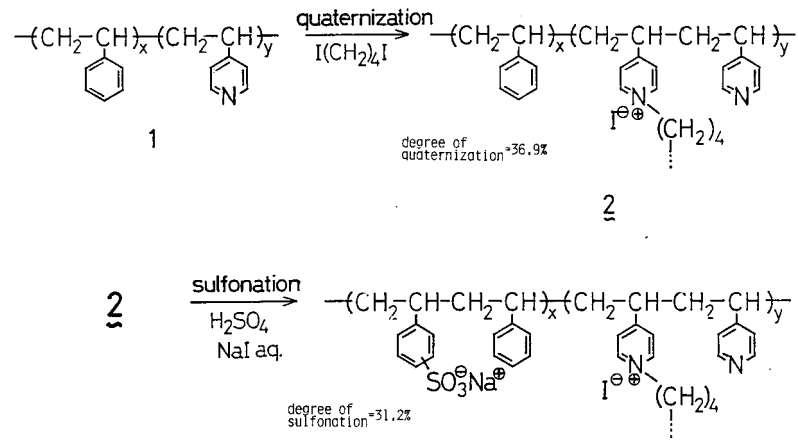


ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンの価電子帯のスペクトル

C_{1s} では全く同じスペクトルを与えるが、価電子帯ではHとの結合状態によって、 C_{2s} 、 C_{2p} のピークが異なった形状で観測

9) 測定例 モザイク荷電膜

モザイク荷電の生成が段階的に確認できた



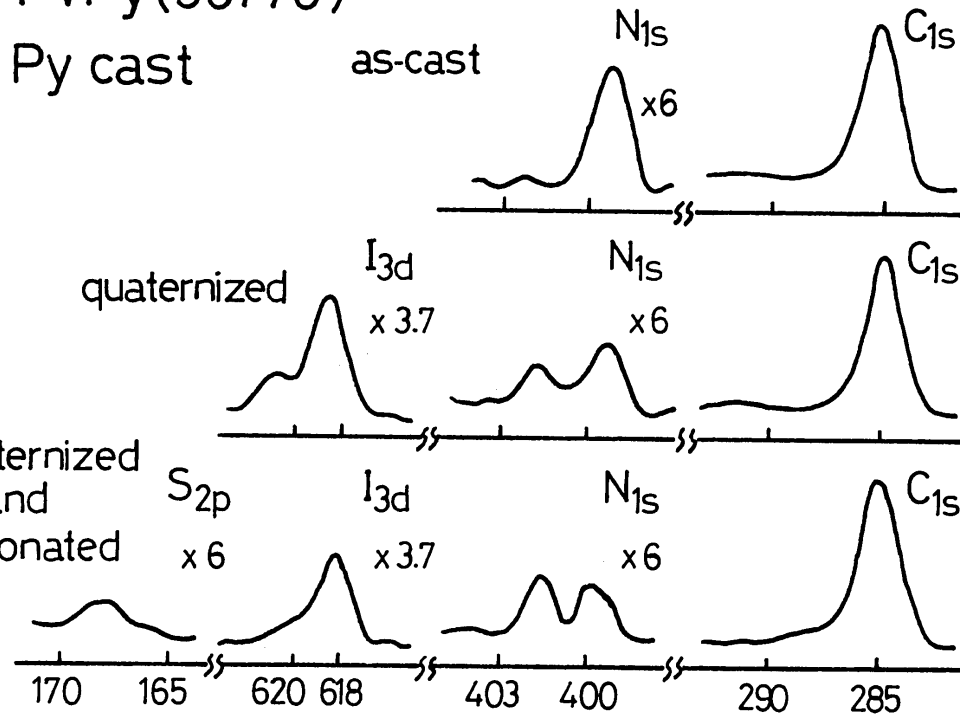
PSt/PVPy(30/70)

Py cast

as-cast

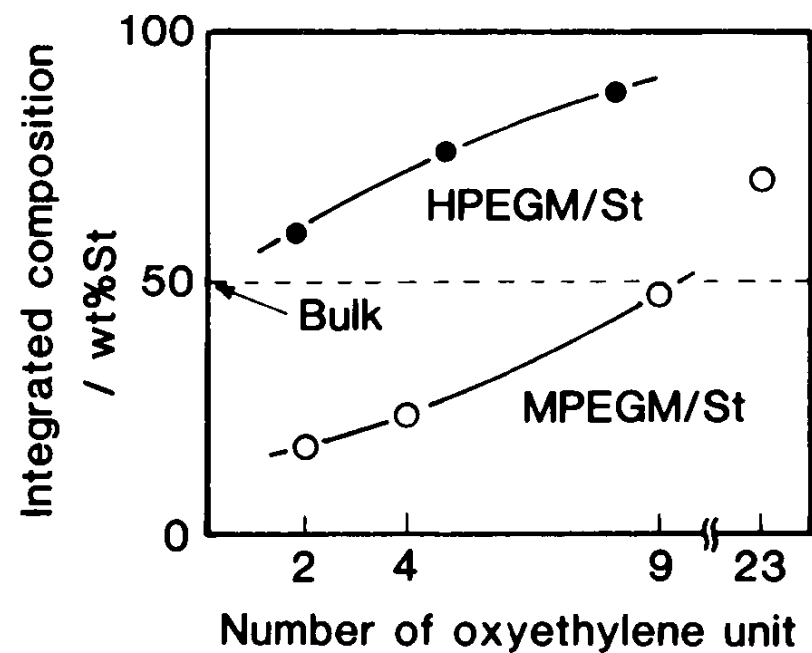
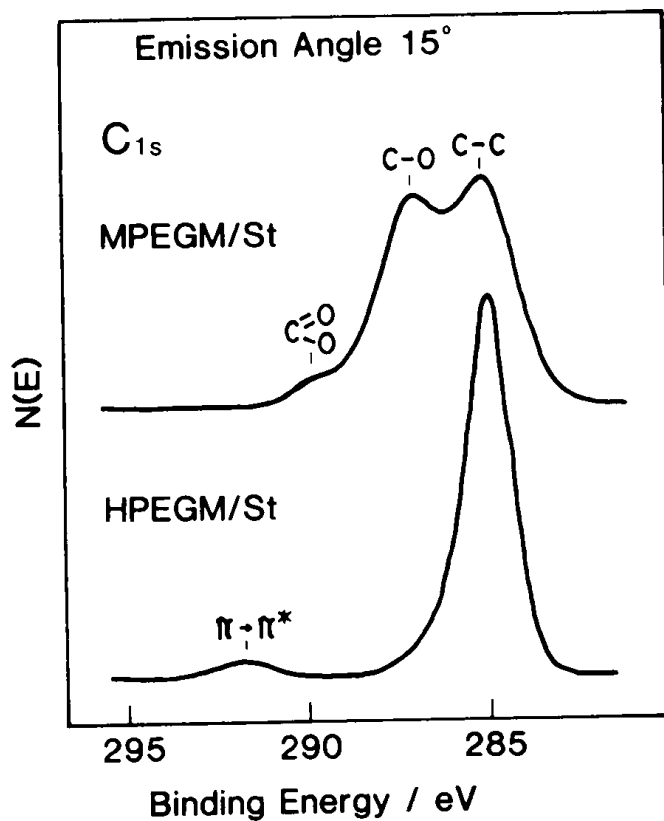
quaternized

quaternized and sulfonated



Binding energy/eV

グラフト分子末端基の影響

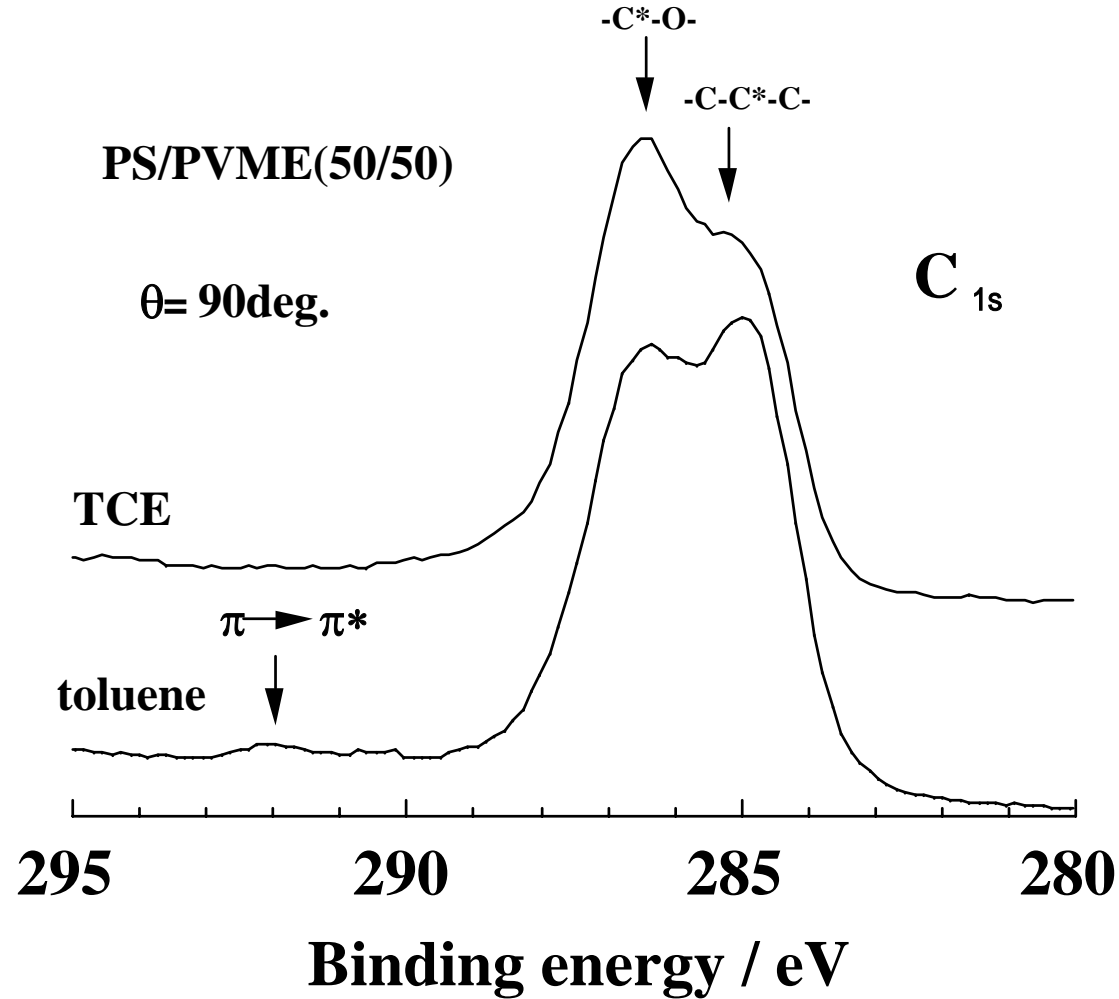


末端にメトキシ基があると、高い
のPEG成分も表面に存在

Polym. Bull. Vol.24, 333 (1990).

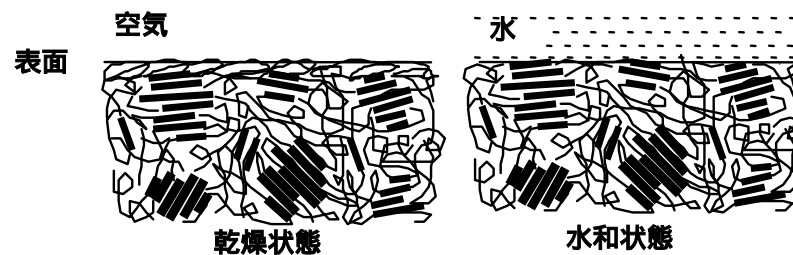
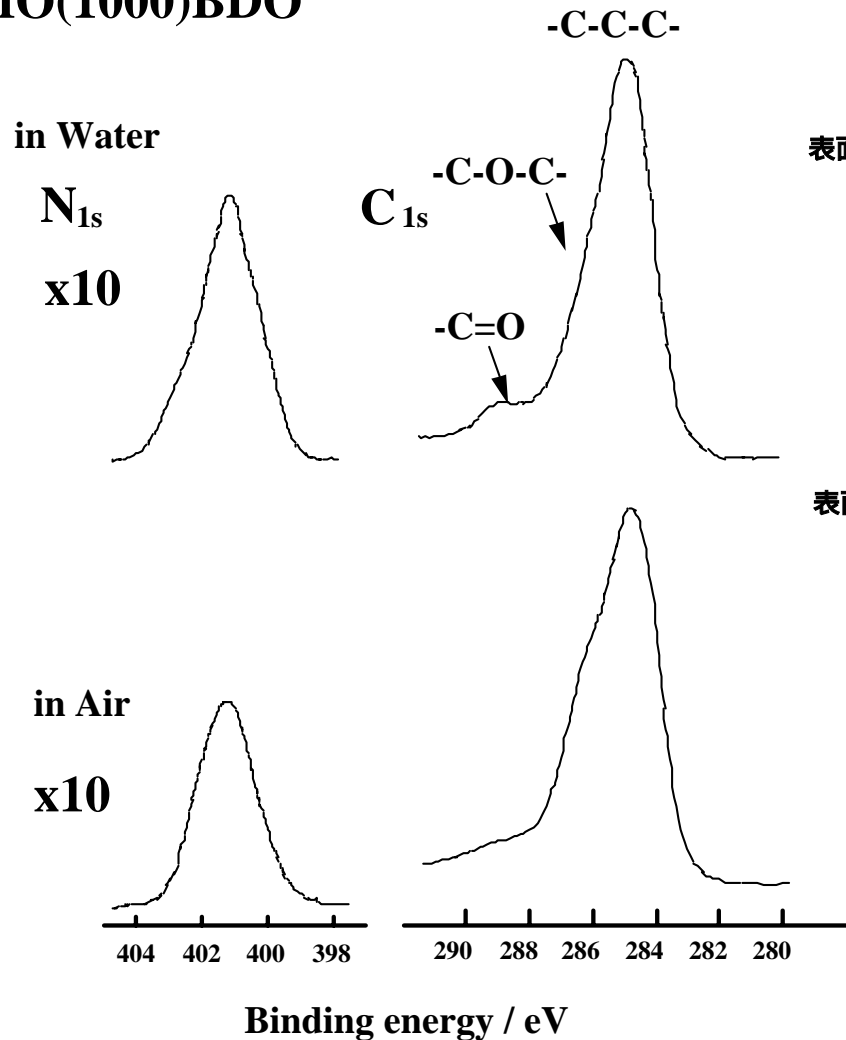
ポリマーブレンド

低表面自由エネルギーのPVMEが表面に濃縮
(PSの両溶媒の場合、表面のPVME濃度は低下)

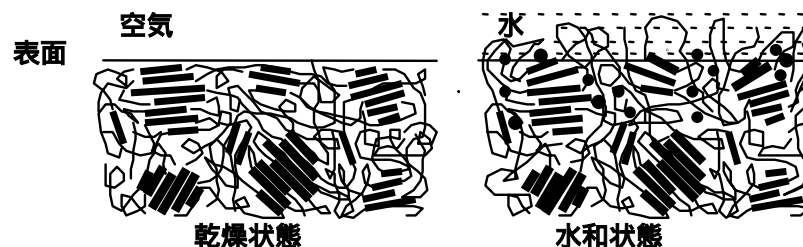


凍結乾燥XPSによるセグメント化ポリウレタンのダイナミクス評価

PTMO(1000)BDO



PTMOをソフトセグメントに含むSPU



PEOをソフトセグメントに含むSPU

