

大気中加熱による酸化物表面汚染除去効果

柳内 克昭

TDK株式会社 開発研究所 〒385 長野県佐久市根々井113

表面分析手法を用いて標準物質のスペクトルを測定し、それを標準スペクトルとして登録するには、試料表面の汚染を取り除くことが不可欠である。そこで、MgOなどの酸化物の大気中加熱による表面汚染の除去効果をXPSで調べた。その結果、MgO基板やAl₂O₃基板において、300°C付近でCOの吸着が最大となり、400°Cから開始した汚染の減少は、800°Cで初期の汚染量の85%以上が除去されることが明らかになった。残りはグラファイトとして残留するものと考えられる。

また、MgO基板の初期表面には、OHが存在し、これは大気中800°C以上の加熱で除去できることを確認した。

1. はじめに

表面分析研究会(SASJ)の材料別分科会では、データベース構築のために標準スペクトル収集を計画している。標準スペクトルを測定するためには標準試料表面の汚染層を除去する必要がある、その方法について議論を行っている。

大気中に放置された試料は、水や炭化水素などで薄く覆われており、これを除去する方法として金属材料などでは、イオンスパッタリングが、酸化物などでは、真空下の加熱処理による清浄化が行なわれている¹⁾。

材料の評価など実際の応用では、酸化物試料に対しても、イオンスパッタリングを使うことがあるが、選択スパッタリングなど状態変化を起こしやすく、標準スペクトルの測定に用いるには注意を要する。

また、真空下で行う場合には、分析装置に加熱するための設備が必要であるため、標準スペクトル収集に参加できる場所は、これを所有している機関に限られてしまう。

そこで、実用的な方法として、大気中での加熱処理について検討した。

まず、MgO単結晶基板を試料として用い、各温度での表面汚染の除去効果についてXPSで調べた。

次に、加熱装置による比較やスパッタエッチングとの比較、汚染を除去したMgO基板を用いて初期表面の再現などを試みた。

さらに、Al₂O₃単結晶基板、Dy₂O₃粉末の試料についても、電気炉加熱処理による効果確認を実施した。

以下、これらの実験結果について報告する。

2. 実験

2. 1 測定試料

材料別分科会無機材料部会で配布された試料を使用した。

- (1) MgO単結晶(100)基板
10mm x 10mm x 0.5mm 片面研磨
純度99.9999%
- (2) Al₂O₃単結晶(100)基板
10mm x 10mm x 0.5mm 片面研磨
純度99.9999%
- (3) Dy₂O₃粉末
純度99.9%

2. 2 XPS測定条件

XPS装置は、島津・KRATOS社製AXIS-HSX型を用いた。エネルギー軸は、Au, Ag, Cuの標準試料を測定し、Cu 2p_{3/2} (932.67eV), Ag MNN (895.75eV), Ag 3d_{5/2} (368.27eV), Cu LMM (334.94eV), Au 4f_{7/2} (84.00eV), Cu 3p_{3/2} (75.13eV)の値を用いて校正した²⁾。使用した標準試料について、その相互のずれは0.04eV以内であった。

X線源はMg K α (1253eV, 12kV, 20mA)を用い、分析領域は2mm ϕ とした。パスエネルギーは20eV (Ag 3d_{5/2}の半値幅 0.96eV), エネルギーステップは0.1eV, 1点当たりの計数時間は300ms \times 10回で1つのスペクトルの測定時間は約10分であった。測定時の圧力は2 \times 10⁻⁹Paであった。

2. 3 実験方法

酸化物試料を高温加熱した清浄な磁器ルツボに入れ、無煙電気炉で加熱した。

加熱温度は、200°Cから100°Cごとに800°Cまでの各温度で1時間保持した後、ルツボを取り出し、できる限り速やかに、試料をホルダーへ取り付けて試料導入室で排気した。

800°Cに加熱した後、大気中に放置した時間とMgO基板表面温度の変化をFig.1に示す。約2分で室温近くまで急激に冷えるため、試料を装置へ導入するまでの時間をできる限り短くすることがポイントである。

その他、加熱装置にホットプレートを用いた。

3. 結果及び考察

3. 1 MgO基板の電気炉加熱実験

Fig.2に各加熱温度でのMg 2p, O 1s, C 1sのスペクトルを示す。エネルギー軸は、Mg 2pのピーク値を49.5eVとして帯電補正した。

MgO基板初期表面の汚染層は、C 1sスペクトルに、289eV, 285eVのピークがあり、これらは、それぞれCOO, CHによるピークと同定できる。

O 1sスペクトルでは、529.8eVのMgOに由来するO以外に531.8eVのピークが見られた。これは、COや水の吸着などによるOHに起因するものと考えられる。

単結晶の標準試料といえども市販のものは最終工

程の処理が不明である。殊に鏡面研磨された単結晶では、研磨による表面歪み層を除去するために酸によるエッチングが行われることがある。その際に純水洗浄が用いられるのが、一般的である。したがって、最終的な酸化物表面では、水の吸着や水和物の生成が起こっている可能性がある。

MgOの場合、水が存在すると二酸化炭素を吸収し、ヒドロキシ炭酸塩： $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ となることが知られている。実際、XPSスペクトルにおいてもこれに対応するピークエネルギー (CO₂:289.9eV, OH:531.8eV)が観測された。

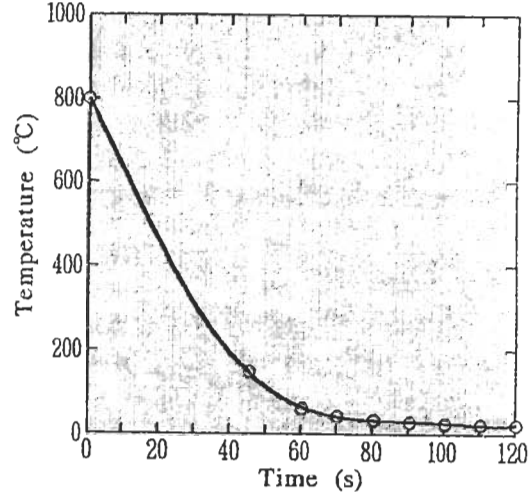


Fig.1 The surface temperature of the MgO substrate as a function of the retention time after heating at 800°C in the air.

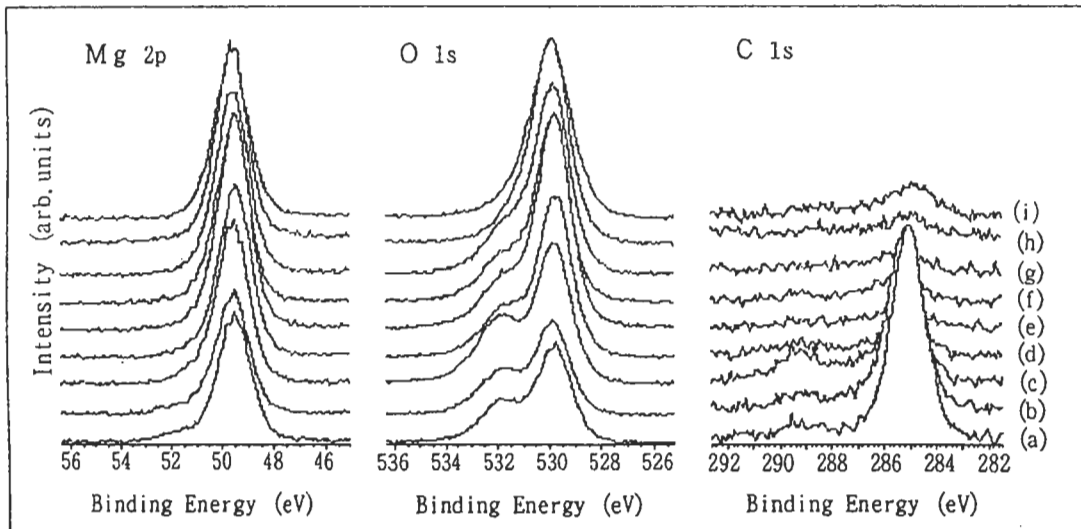


Fig.2 XPS(Mg 2p, O 1s, and C 1s) spectra of the MgO substrate surface.

(a) Nonheating, and heating at (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 600°C, (g) 700°C, (h) 800°C, and (i) 900°C.

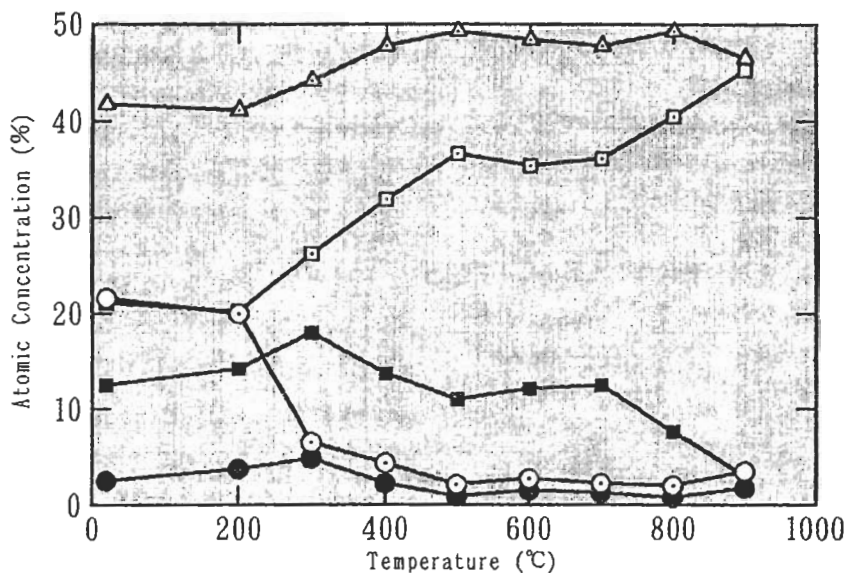


Fig.3 Relations between the atomic concentration and the heating temperature.

□ O 1s(529.8eV) : ■ O 1s(518.8eV) : △ Mg 2p(49.5eV)
○ C 1s(285.0eV) : ● C 1s(287.0eV and 289.0eV)

電気炉で加熱した各温度におけるそれぞれのピークについて組成換算した結果をFig.3に示す。感度係数は、XPS装置に組み込まれているデフォルト値を用いた。

200°Cから300°Cに至るまでCH(C 1s:285eV)は減少するが、CO(C 1s: 287eV, 289eV, O 1s:531.8eV)は増加している。

Marchonらが報告している黒鉛上O₂, CO₂, H₂O吸着に関するTPD(Temperature programmed desorption)及びXPSによる研究³⁾によれば、CO₂は、200°Cから500°Cまでの範囲で脱離し、200°Cでの発生量が最大であることが示されている。このことから、200°Cから300°Cという範囲の加熱によってMgO表面における汚染が増加した理由としては、ルツボや電気炉内部などの汚れからCO₂が発生し、周囲より温度の低い試料上に吸着したためと考えられる。

汚染除去の効果をC 1sスペクトル強度の減少率として表わした。減少率は、初期表面におけるC 1sスペクトル全体のpeak area(○+●)を100%とし、初期表面のpeak areaから各加熱後のpeak areaを引いた値(汚染が減少した分)が初期の何%に相当するかで表わした。

400°Cでは、CH(○), CO(●)ともに減少し、減少率は約70%であった。500°Cで、さらにCHが減少し、減少率は85%に達し、600°C以上では減少率に大きな変化はなかった。

微量の炭素を不純物として含む金属を真空中で加

熱すると表面にグラファイトが析出することが示された⁴⁾。その結果によれば、Niの単結晶をCOや炭化水素系のガス中で加熱すると約300°C以下では炭化物的な吸着層となり、400°C以上では単原子層のグラファイトを生成するとある。

したがって、高温で加熱しても、除去されなかった残りの約15%はグラファイトが生成したものと考えられる。

また、800°CからはOHに帰属される531.8eVのO 1sが減少し、MgOに帰属される529.6eVのO 1sが増加した。この時のO 1sスペクトルの変化をFig.4に示す。

Mg(OH)₂は赤熱すれば脱水してMgOとなる。(例えば、工業的には800°Cから900°C加熱で活性の高い軽焼マグネシア、1500°Cで活性のほとんどない硬焼マグネシアを作る。)このことから、800°C以上の加熱を行った後のO 1sスペクトルの変化は、Mg(OH)₂の減少を示しているものと考えられる。

3. 2 加熱装置による違い

ホットプレート及び電気炉で200°C加熱した後のC 1sスペクトルをFig.5に示す。ホットプレート加熱では、電気炉に比べてCOの増加量が大きかった。表面をアセトンやエタノールで洗浄した後、ホットプレートで加熱した場合も増加量の差こそあるが、同様な結果であった。

先にも述べたようにCOの増加は、加熱装置や器具

から発生したCO₂の再吸着によるものと考えられる。

電気炉内部は通常、高温で使用しているため、比較的内部の汚れが少ないのに対して、ホットプレートは常に大気中で保管されており、CO₂の発生量が多いものと思われる。また、試料表面の温度が低いために再吸着することが考えられる。

したがって、加熱処理する際には、温度差をできる限り小さくすることや装置や器具をあらかじめ空焼きするなど注意深く行なう必要がある。

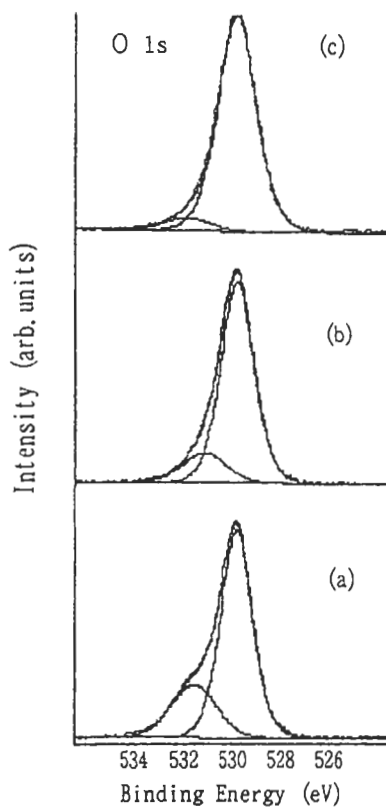


Fig.4 XPS(O 1s) spectra of the MgO substrate surface.

Heating at (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C.

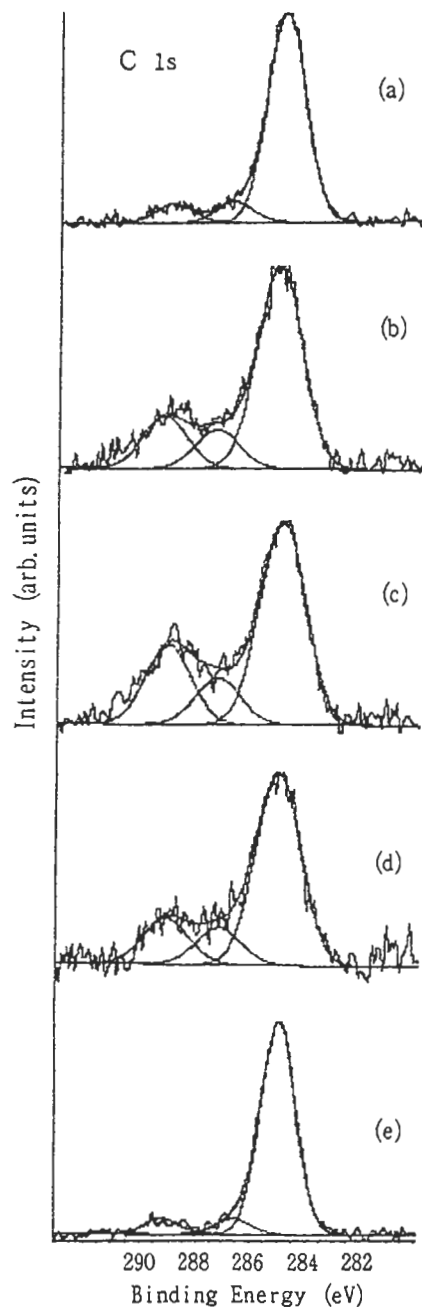


Fig.5 XPS(C 1s) spectra of the MgO substrate surface after heating to 200°C.

Heating by (a) the electric furnace, (b) the hot plate, (c) the hot plate after ethanol rinse, and (d) the hot plate after acetone rinse and (e) as received.

3. 3 初期表面の汚染層再現実験

汚染層を除去した試料を室温20°C前後に空調された環境下に1週間放置した後のスペクトルがFig.6(c)である。800°C加熱後のスペクトルFig.6(d)と比べてところ、CHの増加と532eV付近のCO and/or OHに帰属されるピークのわずかな増加が見られた。

表面汚染の状態については、シリコンウエハを大気中に放置した場合についてESDを用いて観察した興味深い結果が示されている⁹⁾。その報告によれば3カ月間放置したシリコンウエハ表面から、H⁺, H⁺, H₂O⁺, Cl⁻ 及びその他、炭化水素と思われる多数のイオン種が確認された。

これらのうちXPSで観測されたのは、炭化水素と

水分の影響によるOHであった。

Fig.6(b)は、汚染層を除去したMgO基板表面に純水を滴下し、1時間大気中に放置した後のXPSスペクトルである。531.8eV(OH), 289.0eV(CO₃), 287.0eV(CO), 285.0eV(CH)のピークが増加したことから、炭化水素や有機汚染の吸着とともにヒドロオキシ炭酸塩:MgCO₃・Mg(OH)₂の生成が考えられる。

この様に、水分が吸着した場合の表面はFig.6(a)の初期表面のスペクトルを再現した。したがって、汚染層の形成は、MgO単結晶基板の作製における洗浄工程での水の使用や湿度の高い環境下での保存によるものと推察できる。

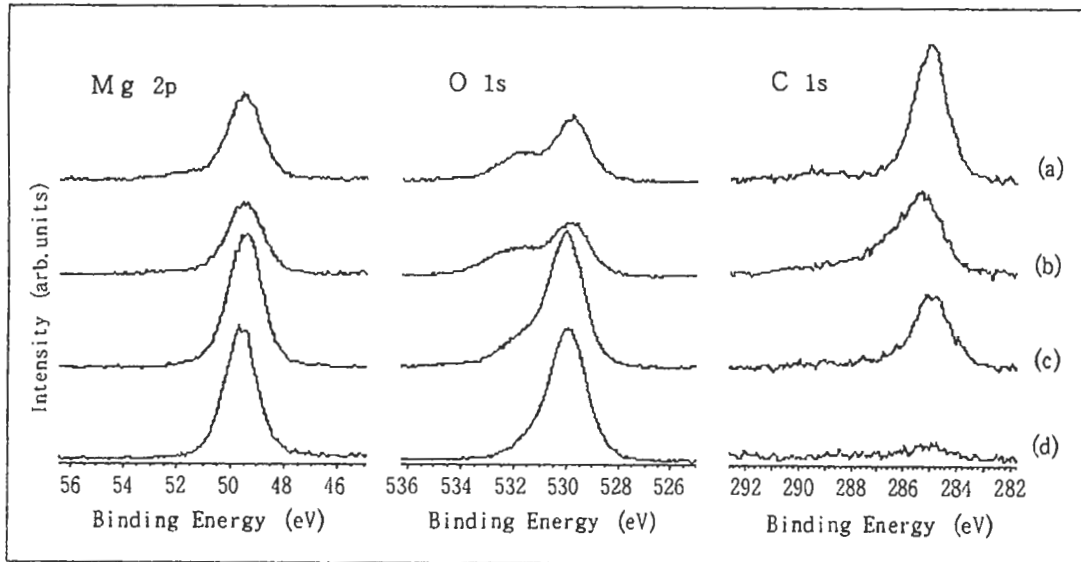


Fig.6 XPS(Mg 2p, O 1s, and C 1s) spectra of the MgO original surface state reappearance experiment.

(a) As received, (b) wetted with H₂O after heating at 800°C, and it exposed at the atmosphere for an hour, (c) Exposed to the atmosphere for a week after heating at 800°C, and (d) the heating at 800°C.

3. 4 イオンスパッタリングによる表面汚染

除去との比較

清浄な表面の作製法として、真空下での加熱処理やイオンスパッタリングを、対象試料によっては効果的に使うことができる。しかし、酸化物試料の場合では、還元または選択スパッタリングによって、酸素が優先的に失われることがある。

また、長時間のイオンスパッタリングを施しても knock-on 効果によって炭素が残るなど表面での化学的変化を生じることがある。

イオンスパッタリングによるMgO表面の汚染除去

を試みた。スパッタには、カウフマン型イオン銃を使用した(0.5kV, 30mA, 14nm/min for SiO₂)。結果として選択スパッタリングは見られないものの、炭素が除去しきれないことやFig.7(a)に示すようにスペクトルの半値幅の増大とピーク強度の低下、低エネルギー側へのシフトが観測されている。

汚染の除去にイオンスパッタリングを用いることは、酸化物試料の標準スペクトル測定に対しては、好ましくない結果を与えることがあり、注意が必要である。

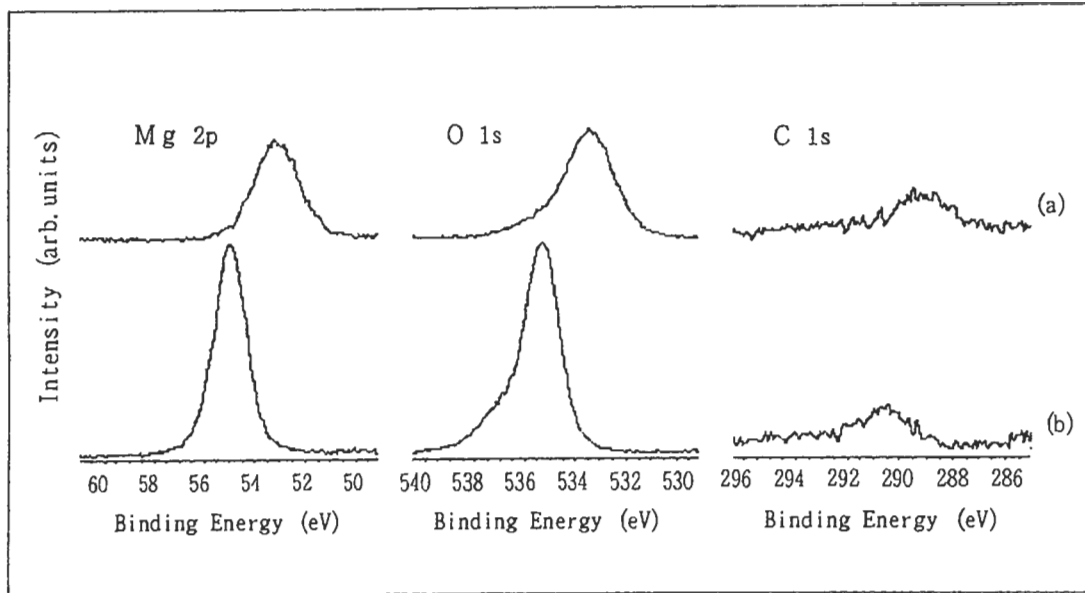


Fig.7 XPS(Mg 2p, O 1s, and C 1s) spectra of the MgO substrate surface after decontamination by (a) the ion sputtering and (b) the heating at 800°C.

3.5 他の酸化物の表面汚染除去効果

MgO基板同様に、Al₂O₃基板、Dy₂O₃粉末についても大気中加熱を試みた。

Al₂O₃の場合に得られた結果をFig.8に示す。

C 1sの減少率は、約85%でMgOと同様な効果が得られた。

そして、MgOの場合に観察されたOHの影響は観測

されなかった。

Dy₂O₃についての結果をFig.9に示す。除去効果は約50%であった。粉末試料であり、加熱後のサンプリングに3~4分を要し、表面温度が室温付近まで低下した。そのため、汚染が再吸着し、MgO基板やAl₂O₃基板ほど除去効果が上がらなかったものと考えられる。

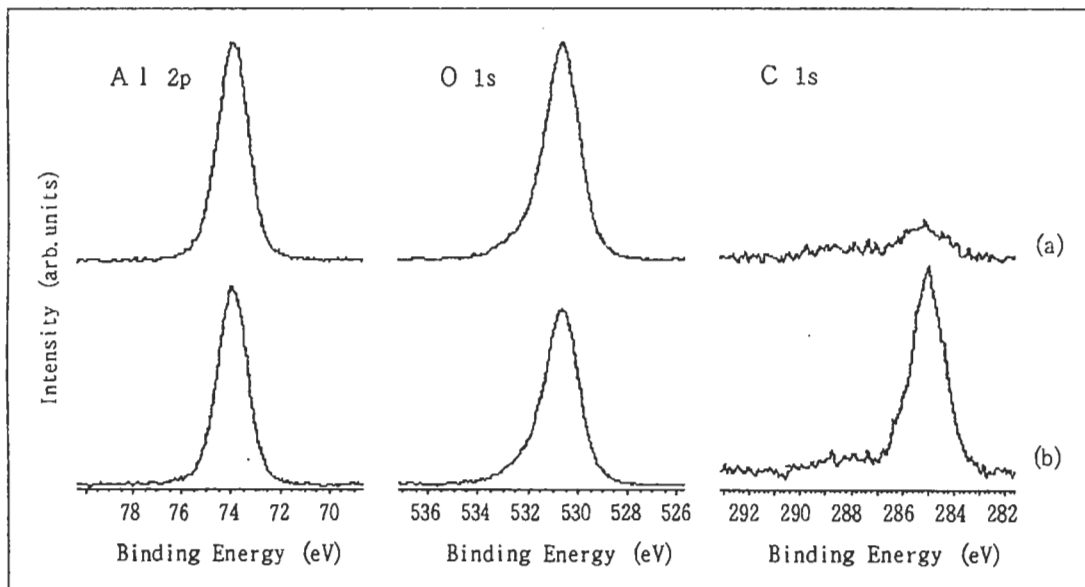


Fig.8 XPS(Al 2p, O 1s, and C 1s) spectra of the Al₂O₃ substrate surface by the heating in the air. (a) Heating at 800°C and (b) as received.

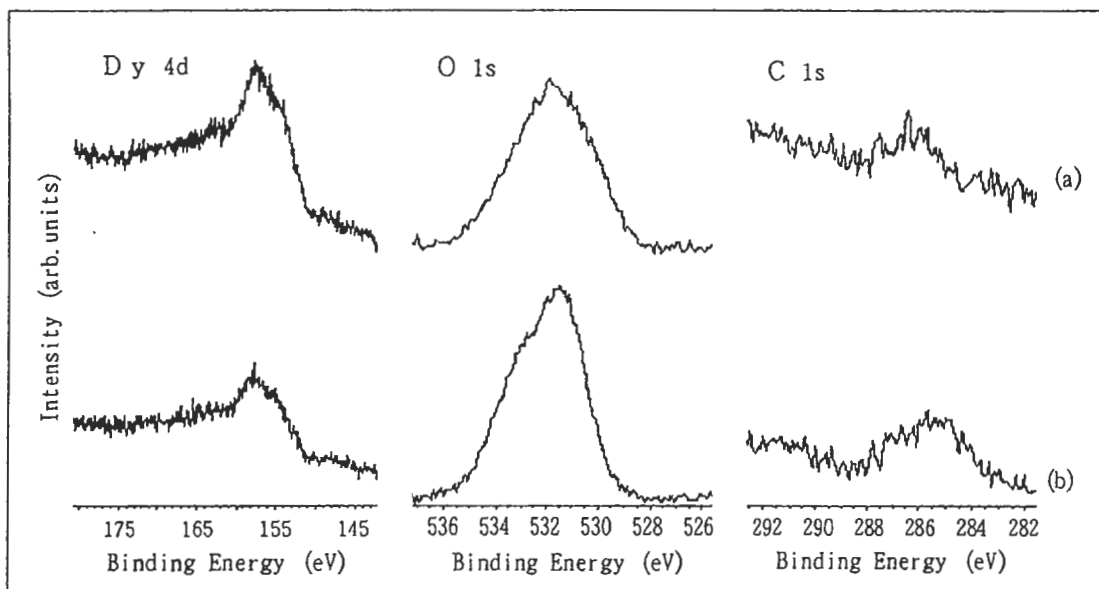


Fig.9 XPS(Dy 4d, O 1s, and C 1s) spectra of the Dy_2O_3 powder surface by the heating in the air.
(a) Heating at 800°C and (b) as received.

4. まとめ

MgOの場合には、用いた標準試料の表面汚染層がヒドロキシ炭酸塩となっていた可能性があり、OHの除去に、800°C以上の加熱を要した。

また、200°Cから300°C程度の加熱では、加熱装置や器具の表面から発生するCO₂や試料表面温度が低くなるためにCOの吸着が起こっているものと考えられる。

500°C以上の加熱で汚染は減少し、減少率が85%以上となる除去効果を確認した。

一方、900°Cまで加熱を試みたが、グラファイトと考えられる残留物は除去しきれなかった。

以上を踏まえて、標準スペクトル測定用の試料を準備する際には、高温加熱可能な機関であらかじめ処理して、OH等を除去し、乾燥剤などを入れて封止した状態で配布することが適当であると考えられる。表面が炭化水素のみの汚染であれば、500°C程度の加熱でも除去できるため、多くの機関で実用化できると思う。

その他の材料としてAl₂O₃基板やDy₂O₃粉末でも汚染の除去効果が確認できた。したがって、高温加熱で安定な物質に限られるが、酸化物を中心に本方法の多くの試料への応用が期待できる。

また、高温加熱に伴うグラファイトと思われる残留物や汚染層を除去した後、大気中に放置して吸着させた炭化水素をエネルギー軸の補正に利用するこ

とも考えられる。

今後、除去しきれない残留物がグラファイトであることの確認と各種無機材料の汚染除去効果の確認、さらにエネルギー軸補正法について取り組んで行く予定である。

5. 謝辞

本報告作成の契機となったPowell賞において投票して下さった方々とさまざまなアドバイスをしていただいた信州大学繊維学部東原秀和博士、当研究所の杉原洋博士に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah 編, 「志水, 合志監訳」 "表面分析 上巻" (アグネ承風社, 1990), p. 50.
- 2) M. Nagosi, J. Surf. Anal., **1**, 278 (1995).
- 3) B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann and G. A. Somorjai, Carbon, **26**, 507 (1988).
- 4) J. Nakamura, H. Hirano, M. Xie, I. Matsuo, T. Yamada and K. Tanaka, Surf. Sci., **222**, L809 (1989).
- 5) 関 節子, 住谷弘幸, 田村一二三, 広瀬 博, 表面科学, **13**, 249 (1992).

査読者との質疑応答

三浦： Al_2O_3 単結晶基板の不純物成分が「定量下限以下」とありますが、「何が、いくら以下なのでしょうか」

田中： 何の手法の下限以下なのでしょうか。どのレベルで検出しないのかを明確にして下さるようお願いします。

著者： 不純物分析は材料別分科会無機材料部会にて実施されました。 MgO 基板と Al_2O_3 基板は金属材料研究所のICP-MS、ICP-AESで、 Dy_2O_3 は日産アークのICPで分析した結果が、95年5月鳥羽での研究会で配布されました。転載許可を受けておりませんでしたので、この部分は削除いたしました。

福島： Fig. 1等、試料の表面温度の測定はどの様になさったのでしょうか。

著者： 走査示差熱量計(DSC)のクロメル-コンスタンタンに接触させて、時間に対する温度変化を付属の制御装置で記録しました。電気炉から取り出して、DSCにセッティングするまでに45秒を要しました。45秒以降の温度が実測値です。

三浦： Fig. 3の強度軸をIntensity(cps)で表示されていますが、Atm%等に規格化して表示した方が判りやすくありませんか。

著者： 装置関数の補正や構成元素の結合状態の決定が十分でないため、組成表示には、抵抗があります。規格化することで汚染の吸着や除去に関する現象が明確になることから、組成換算表示に変更しました。感度係数はXPS装置内のデフォルト値を用いました。

田中： 「200℃から300℃という範囲の加熱によって MgO 表面における汚染が増加した理由としては、ルツボや電気炉内部などの汚れから発生した CO_2 が吸着したためと考えられる。」とありますが、試料もルツボも同じ温度であるとすれば、どちらも発生量最大で、汚染が減る方向でない論理が合わないと思います。

この場合、試料温度が周囲よりもやや低いために、吸着したと考える方が妥当ではないのでしょうか。

著者： ご指摘の通りと考えますので、本文を訂正

いたしました。 MgO の熱伝導率が低いため、ホットプレートと接触していない分析面側では、設定温度に到達していないと思われます。一方、電気炉のなかは比較的均一で試料との温度差は少ないものと思われます。むしろ、試料を取り出すときにFig. 1で示したように急速に表面温度が低下することで CO の吸着を起こすものと考えられます。

田中： 「初期表面のC 1sスペクトル強度から減少した割合を減少率として表わす」とある減少率とは、結合エネルギー値で分けたピーク毎に考えているのでしょうか。それとも総和の強度で勘定するのでしょうか。

著者： 総和の強度(peak area)を用いました。

田中： この値は測定した強度の変化で述べるのが本筋なのですが、そのような表記でしょうか

著者： 初期表面のC 1sスペクトル強度を100%とし、初期表面の強度から各加熱後の強度を引いた値(減少した分)がその何%に相当するかを示したものです。すなわち、減少した分を初期表面の強度で割った値に100をかけて%表示しました。

福島： Fig. 2を見る限り、8~900度で加熱した場合の単体類似の炭素の生成は間違いありません。ただし、単原子層のグラファイトであると断言するには根拠が薄いと思われます。参考として著者が挙げておられる例は金属Niの表面での同物質の生成ですが、金属Niは還元性触媒能が大変高い為、このような反応が起こりやすかったものと考えられます。これに対して、Niよりも還元触媒能はかなり低いのではないかとと思われる MgO の表面で同様な反応が効率よく起きる(Niの場合では CO 系や炭化水素系のガス中での反応)可能性はかなり低いのではないのでしょうか。

著者： 一般に、有機物を1000℃程度に加熱した場合には無定形炭素となり、1400℃以上で炭素六員環の網平面が拡がるとされています。

また、グラファイト化には空気を遮断して2500℃の加熱が必要です。

したがって、ご指摘のようにグラファイトとはできません。

しかし、高温に加熱した試料を真空中に入れますので、その際にグラフアイト化する可能性もあると思います。MgO以外の酸化物も含めて、残留炭素の構造確認を今後も検討していきたいと考えます。

三浦： Fig. 5に、初期表面のスペクトルを追加するとCOの増加の様子がより分かりやすいと思います。

著者： ご指摘の通りと考え、追加いたしました。

三浦： Fig. 6(c)において、C 1sの増加以外に、532eV付近に、CO and/or OHに帰属されると考えられるピーク（ショルダー）が認められますが、如何でしょうか（Fig. 6にFig. 2(h)のスペクトルを追加するとより分かりやすいと思います）。

著者： O 1sのスペクトルを波形分離してFig. 2(h)のと比較したところ、532eV付近のピークがわずかに増加していることがわかりました。本文を修正し、Fig. 2(h)のスペクトルを追加いたしました。

三浦： シリコンウェハの表面汚染についてのESD

での分析結果の引用は適切なものでしょうか
著者： 試料や放置された環境が異なっており、同じ吸着が起こったとは言えませんが、大気中に放置して、吸着するものとして、そのほとんどが炭化水素であったことを確認した事例として引用しました。

田中： 「531.8eV(OH)と287.0eV(CO), 285.0eV(CH)のピークが増加したことから、炭化水素の吸着とともにヒドロキシ炭酸塩： $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ の生成が考えられる。」とありますが、 CO_3 ならばC 1sの結合エネルギーは289~289.5eVでなければ勘定が合わないと思います。286~288eVにかけての存在は有機汚染の吸着と思います。

著者： ご指摘の通りと考えます。本文を修正いたしました。

三浦： 「イオンスパッタリングによる表面汚染の除去と比較」において、スパッタリングはどのような条件下で行われたのでしょうか。

著者： 本文中に記述いたしました。

Effect of Decontamination on Metal Oxides by the Heating in the Air

Katsuaki YANAGIUCHI
TDK CORPORATION, 113,
Nenei, Saku, Nagano 385, Japan
kfg00331@niftyserve.or.jp

In order to obtain a standard spectrum of standard material, the removal of its surface contamination is very important. By means of XPS, it was found that the contamination on some metal oxides decreased effectively after heating the sample 800°C in the air. The result on MgO single crystal substrate was discussed. As shown in Fig. 1, the surface temperature of heated MgO decreased rapidly. Therefore it is preferable to transfer the sample into vacuum chamber within 2 min after heating it in the air. XPS spectra of MgO pretreated in the range of temperature from

room temperature to 900°C are shown in Fig. 2 and 3. Beside the decrease in the intensity of CH peak (C 1s at 285.0eV), the peaks corresponding to CO (C 1s at 287.0eV and 289.9eV, O 1s at 531.8eV) increased after heating at 200 and 300°C. The origin of CO species was assumed to be the contaminant on the wall of electric furnace, crucible, or hot plate used in the pretreatment. The residual carbon was attributed to graphite. On the other hand, OH peak decreased at the temperatures of 800 and 900°C as shown in Fig. 4. Thus cleaned MgO surface was wetted by pure water and maintained in the air for one hour again. The observed C 1s and O 1s spectra was similar to the initial pattern as illustrated in Fig. 6. These results indicated that the contamination on MgO was composed of ordinary hydrocarbons and surface species such as $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$