

技術報告

XPSによる超高純度銅の表面酸化層中の酸素の分析.

麻生昭弘

(株) ジャパンエナジー分析センター

335埼玉県戸田市新曽3-17-35

E-mail: akihiroa@j-energy.lab.co.jp

(1999年5月7日受理 ; 1999年5月22日掲載決定)

近年、超高純度銅表面の酸素の定量がLECO法により可能になっている。そこでXPS分析用標準試料作成するために、超高純度銅上の酸素の定量値とXPSのO1s強度の関係を調べた。その結果、両者には正の相関 ($r = 0.73$) が認められた。しかし、精度は十分ではなく、さらに向上させることが必要である。

Determination of oxygen content in the oxide layer on a high-purity copper specimen by XPS.

Akihiro Aso

Japan energy analytical research center Co., LTD
3-17-35, niizo-minami toda-shi, saitama 335, Japan

E-mail: akihiroa@j-energy.co.jp

(Received May 7 1999; accepted May 22 1999)

The amount of oxygen in the oxide layer on the high-purity copper specimen can be determined by LECO method. Then, we have investigated the relation between oxygen content by LECO method and those by XPS. The positives correlation (coefficient of correlation $r = 0.73$) was observed between them. However, the accuracy of the oxygen determined from XPS were rather poor due to the surface roughness.

1.はじめに

XPSを用いて、物質表面の定性分析を行うとほとんどの場合に酸素が検出される。この検出された酸素の絶対量はどのくらいであろうか。また、XPSのO1s強度から絶対量は推定できないのだろうか。

近年、Nakamuraら¹⁾は、インパルス加熱-赤外線吸収法(LECO法)による超高純度銅中の微量酸素分析のための前処理法を開発し、酸素の定量下限を $0.01 \mu\text{g/g}$ まで可能にした。この手法を用いることにより、超高純度銅中の酸素量とその表面の酸素量を求めることが可能となった。

そこで、超高純度銅上に酸化膜の厚さを変えた試料を作成し、各膜厚に対するXPSのO1s強度と

LECO法の酸素量との相関を求めることを試みた。

2.実験

2.1 試料実験に用いた超高純度銅はジャパンエナジー製6N品である。試料の大きさを $8 \times 8 \times 2 \text{mm}$ に切り出した。この時の重さは約1gである。

2.2 測定条件

2.2.1.X線光電子分光法(XPS)

測定に用いた装置はULVAC・PHI社製5600ciである。単色X線源にAlK α を用い、出力は300Wである。試料と検出器とのなす角度は65度である。検出面積は $800 \mu\text{m}^2$ である。測定時の装置内圧力

は $1\sim 3\times 10^{-9}$ torrである。帯電防止のため、中和銃を併用した。各元素の測定条件はPass Energyを58.7eV, ステップ幅を0.125eV, 検出時間を50msecとした。Cu 2p3の測定範囲は928~953eVであり, O 1sは528~538eV, Cu LMMは565~580eV, C 1sは282~292eVである。積算回数はCu2p3が1回, O 1sが4回, Cu LMMが2回, C 1sが4回である。

2.2.2. インパルス加熱赤外線吸収法(LECO)

測定に用いた装置はLECO社製TC-436型(高感度赤外線検出器付き)である。超高純度銅中の酸素量を求めるために前処理として、ベンゾトリアゾール-塩酸混液(ベンゾトリアゾール溶液(2g/ℓ)100mℓに塩酸2.5mℓを添加したもの)で表面を洗浄した。

2.3 酸化膜の厚さが異なる試料の作成

2.3.1 試料加熱による酸化膜の作成

機械研磨[(SiC#240→#1200→#2400)後, バフ研磨(Al_2O_3 , 0.1 μm , 10分間)]し, さらにアセトン超音波洗浄を30秒間, その後メタノール超音波洗浄を30秒間した。その試料を電熱ヒーターの上にそのまま置いて, 150°Cで加熱した。加熱する時間を0, 1, 6, 15, 30, 45, 60分間に変えて7種類(2枚づつ)の試料Aを作製した。その結果の写真をFig.1に示す。加熱時間が0min.から30min.までは色が濃くなっていったが30min.と45, 60min.はほぼ同じ色であった。

2.3.2 大気放置による自然酸化法

機械研磨[(SiC#240→#1200→#2400)後, バフ研磨(Al_2O_3 , 0.1 μm , 10分間)]し, さらにアセトン超音波洗浄を30秒間後, メタノール洗浄を30秒間して, その後SiC研磨紙(5 μm)に擦り付けて乾式研磨後, 室内に放置した。その放置時間を0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 50, 100, 200, 500時間に変え

て11種類(2枚づつ)の試料Bを作製した。

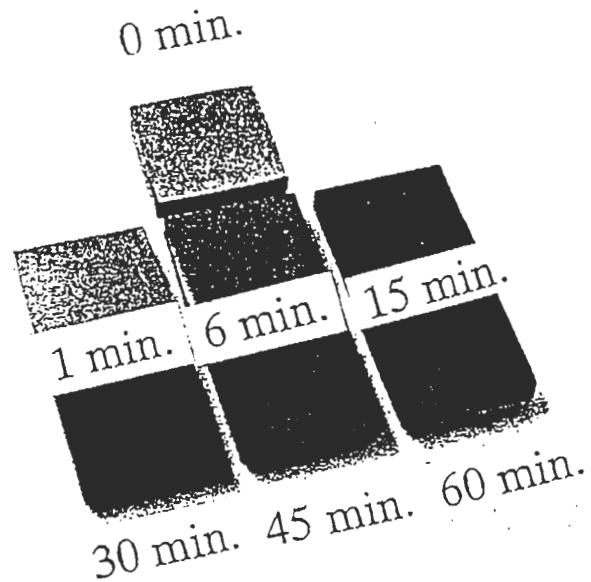


Fig.1 Photograph of the used specimens. Their color turned to black depending on the heating time.

3. 結果および考察

3.1 加熱および自然酸化の時間に対する

XPS強度の変化加熱および自然酸化の時間に対するXPSのCu 2p3, Cu LMM, O 1s, C 1s強度の変化をFig.2に示す。

その結果, 試料Aは加熱する時間を長くするとCu強度は増加し, O 1s強度はわずかに増加し, C 1s強度はわずかに減少した。試料Bは大気に放置した時間を長くするとCu強度は顕著に減少し, O 1sおよびC 1s強度は増加した。このことから, 試料Aは加熱時間が長くなると表面の吸着炭素が脱離し, Cu強度およびO 1s強度が上昇したと考えられる。一方, 試料Bは放置時間が長くなると表面が酸化されるた

めにCu強度が減少し、O 1s強度が増加したと考えられる。また、吸着炭素も増加していた。

素量が増加したが0.5時間以上に加熱すると酸素量は逆に少なくなった。試料Bは大気放置時間と酸素量には相関がないような結果を与えた。

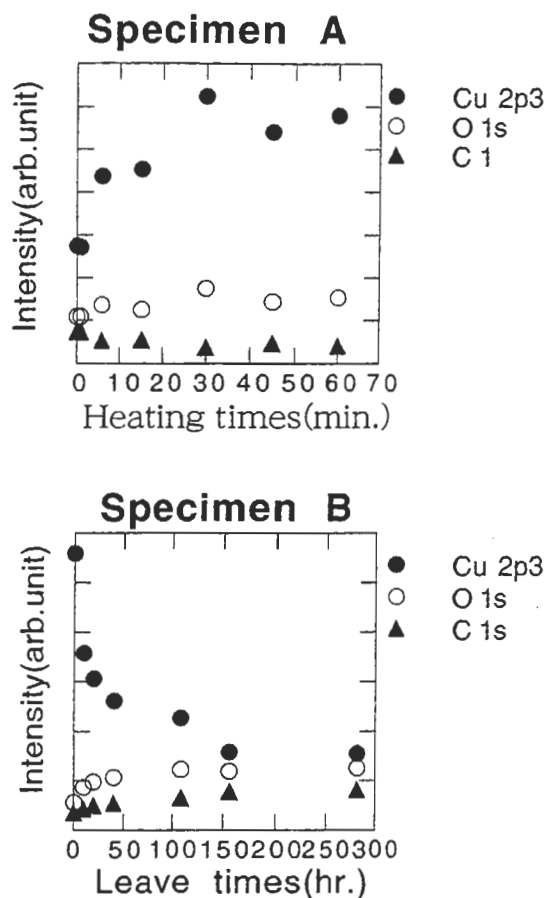


Fig.2 O1s, Cu 2p3 and C1s intensities versus oxidized time at 150°C and room temperature.

A: oxidized in the air at 150 °C.
B: oxidized in the air at room temperature .

3.2 LECO法による超高純度銅の酸素測定

LECO法により試料Aと試料Bの酸素量を測定した。また、実試料と同じ形状(8×8×2mm)ものを前処理後、ベンゾトリアゾール-塩酸混液で処理(B.T.)したものを測定した。それぞれの結果をTable 1に示す。B.T.の酸素量は0.7wtppmであった。試料Aおよび試料Bから検出された酸素量は3~14wtppmであり、いずれもB.T.より酸素量が多いことから、表面が酸化されていることがわかった。また、試料Aは0.5時間までは、加熱した時間の増加とともに酸

Table 1. Results of the oxygen contents determined by LECO Method. (wtppm)

Times (hr)	Specimen A	Specimen B
B.T.	0.7	
0.01	3.3	10.0
0.02	5.3	
0.1	7.2	9.6
0.2		10.4
0.25	8.7	
0.5	14.1	9.4
0.75	6.4	
1.0	5.6	9.7
2.0		11.4
5.0		9.3
6.0		13.4
50.0		11.4
100.0		12.1
200.0		10.2
500.0		12.3

この酸素量から、試料Aの酸化膜の厚さを計算により推定した。その結果をTable 2に示す。

なお、表面は平滑であり、酸化膜は一様に生成すると仮定した。その結果、各試料の酸化膜の厚さは13nm~66nmであった。

Tanumara²⁾のIMFP値はCu2p3が約1nm, Cu LMMで約1.5nmあり、加熱酸化試料はCuの脱出深さより厚い酸化膜が形成されていると考えられる。

3.3 LECO法により、求めた酸素量と

XPSのO 1s強度との相関

試料Aと試料Bについて、LECO法により求めた酸素量とXPSのO 1s強度および $(I_{O1s}/(I_{Cu2p} + I_{O1s}))$ との相関を求めた。その結果をFig.3に示す。

上図は両試料ともにLECO法により求めた酸素量とXPSのO1s強度との間には正の相関がある。しか

し、試料AはLECO法の酸素量が増加してもO1s強度はわずかに増加しただけであった($r=0.73$)。一方、試料BはLECO法の酸素量が増加するとともにO1s強度は増加していたがバラツキが大きかった($r=0.45$)。

下図の試料AはLECO法の酸素量に対して、 $(I_{O1s}/(I_{Cu2p} + I_{O1s}))$ 値はほぼ一定になった。この原因は酸化膜がXPSの情報深さより、厚い酸化膜であるためと考えられる。試料Bはバラツキが多い正の相関($r=0.56$)であった。

Table. 2 The estimation of the thickness of oxide layer of the heated specimen.

Times (hr.)	weght (g)	Total oxygen (g)	Surface oxygen (g)	Oxide volume (cm ³)	Specimen thickness (mm)	Surface area (cm ²)	Oxide layer (nm)
B.T.	1.0284	7.6E-7					
0.01	1.0878	3.6E-6	2.8E-6	2.5E-6	1.90	1.887	13
0.02	1.0444	5.5E-6	4.7E-6	4.2E-6	1.82	1.863	22
0.1	1.0463	7.5E-6	6.7E-6	5.9E-6	1.82	1.864	31
0.25	1.0513	9.1E-6	8.4E-6	7.3E-6	1.84	1.867	39
0.5	1.0449	1.5E-5	1.4E-5	1.2E-5	1.82	1.863	66
0.75	1.0798	6.9E-6	6.1E-6	5.4E-6	1.89	1.883	25
1.0	1.0862	6.1E-6	5.3E-6	4.7E-6	1.90	1.886	25

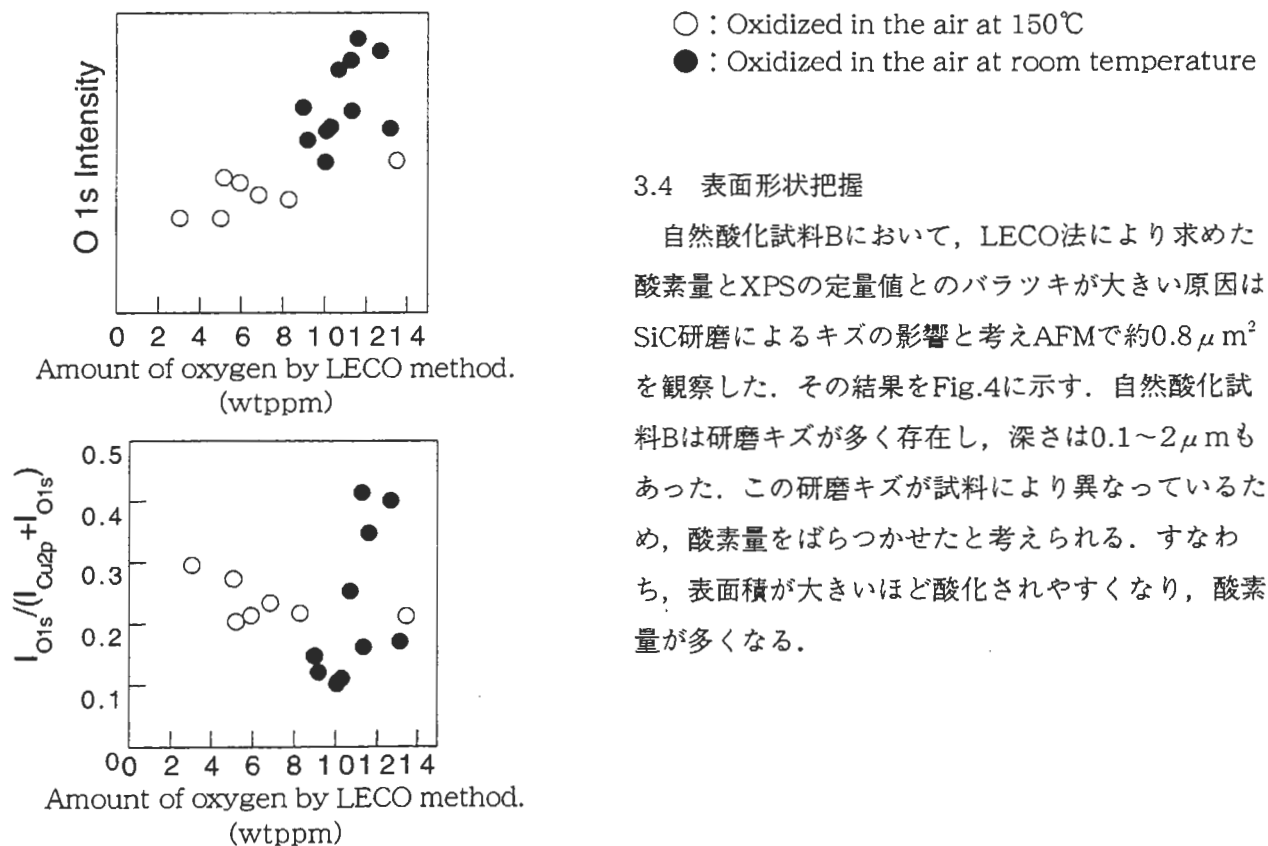


Fig.3 The amount of oxygen of the LECO method and those of from the O 1s Intensity of XPS.

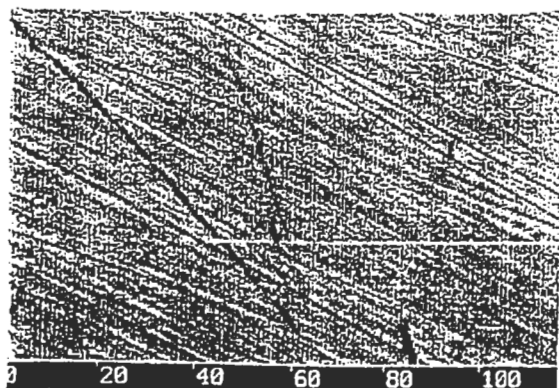


Fig.4 The AFM images of the specimen surfaces.

4.まとめ

超高純度銅上に酸化膜の厚さを変えた試料を作成し、各膜厚に対するXPSのO 1s強度とLECO法により求めた酸素量との相関を求めることを試みた。酸化膜試料は膜厚を変えるために、温度を150℃に固定して、加熱時間を7種類に変えたもの（加熱酸化試料A）とSiC乾式研磨後、大気に放置した時間を11種類に変えたもの（自然酸化試料B）の二種類の方法で作成した。

その結果、加熱酸化試料Aは加熱時間を長くしてもXPSのO1s強度にあまり変化が見られなかった。しかし、LECO法により求めた酸素量は加熱時間ともに増加した。この原因は加熱温度150℃で1分以上の酸化はXPSの情報深さより深い酸化膜が生成されるためと考えられる。自然酸化試料Bは放置時間が約50時間まではXPSのO1s強度が上昇した。LECO法により求めた酸素量も増加した。しかし、そのバラツキは大きかった。その原因は表面の凹凸の影響が大きく、各試料の表面積にばらつきが生じたためであることが判明した。

今後の課題としては、試料全面を平滑にし、表面積を正確に求める工夫が必要である。

5.文献

1. Y. Nanamura, Y. Murai and S. Maeda., Ultra High Purity Base Metals, 417(1994)
2. S. Tanuma, C.J. Powell, and, D.P. Penn, Surf. Interface Anal. 11, 577(1988)

付録

LECOの原理

LECO法は試料表面の酸化物を物理的または化学的に除去後、ヘリウム雰囲気中の黒鉛るつぼに試料を投入し、インパルス加熱によりガス化(O→CO)させ、さらに酸化銅ヒータでCO₂にし、非拡散赤外線検出器により検出する方法である。