

(論文)

FT-IRによる銅表面酸化第一銅(Cu₂O)の定量解析

Quantitative Analysis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Films on Copper Surfaces using Fourier Transform Infrared Spectroscopy



大脇武史(Ph. D.)
Dr. Takeshi Ohwaki

In order to quantify the cuprous oxide on copper, spectral simulation was performed in the infrared region. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to monitor changes in the copper surface over time, and the oxide thickness was quantified. It was observed that a cuprous oxide film about 0.4 nm thick formed on the surface of freshly cleaned copper when exposed to ambient air for 2 hours, and that the new film thickness increased logarithmically with time.

まえがき = 近年、素材の高機能化・高品質化への要求は強さを増し、表面機能を高めた製品の重要度が高まりつつある。表面構造の制御が重要視される製品の開発には、表面の分析・解析技術は不可欠な要素であり、製品物性の高度化とともに解析技術の向上が要求されている¹⁾。

前稿²⁾では、各種アルミニウムの自然酸化皮膜の解析にフーリエ変換式赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: 以下 FT-IR) を適用した結果について報告した。本稿では、銅の自然酸化皮膜、特に銅表面の酸化第一銅 (Cu₂O) についての検討結果を報告する。

銅表面の酸化皮膜に関する研究は古く、重量法や電気化学的手法、電子線回折や X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: 以下 XPS), そのほか様々な方法が適用されてきた。その結果、銅表面の酸化皮膜を除去して空气中に放置した場合、その表面には主として Cu₂O が生成し、時間とともに皮膜厚みが増加することが知られている³⁾⁻⁸⁾。

さて、前述の方法には一長一短があるが、銅表面にオングストロームオーダの Cu₂O 皮膜が存在した場合、その定量解析を行うことは困難である。例えば、XPS-Cu_{2p} スペクトルでは、Cu と Cu₂O の結合エネルギーがほぼ等しいため、Cu₂O の存在確認自体が困難である⁶⁾。オージェシグナルである Cu_{LMM} スペクトルでは、Cu₂O は Cu と分離して観測されるため、自然酸化皮膜中の Cu₂O の存在有無確認には有効である。しかしながら、オージェシグナルは、散乱光電子と 2 次電子が混在しており異方性を持つことから Cu_{LMM} スペクトルから Cu₂O の定量解析を行うことは困難である⁷⁾⁸⁾。前述のその他の方法を用いても、銅表面の自然酸化皮膜中から Cu₂O のみの情報を取出し、十分な精度で定量化することは困難である。

他方、銅表面酸化皮膜の IR スペクトルでは、Cu₂O と

CuO の吸収位置が大きく異なることから、両者の判別は容易である⁹⁾。IR スペクトルの定量解析を行うにはキャリブレーションカーブが必要となるが、Cu₂O の光学定数が既知であれば、理論計算によってキャリブレーションカーブを作成することができる¹⁰⁾¹¹⁾。また、FT-IR は非破壊であり、真空下で測定する必要もないため迅速性にも優れている。反面、両酸化物の吸収位置は遠赤外領域に近く測定感度が低いため、銅表面自然酸化皮膜の IR 測定はデータの獲得自体が困難であり、IR による過去の研究例は加熱や湿潤環境下で酸化皮膜厚みを意図的に成長させた場合に限定されている⁹⁾¹²⁾¹³⁾。しかしながら、現在の主流である FT-IR を使用し、測定条件を最適化すれば、自然酸化皮膜に関しても十分な情報が得られるものと期待できる。本稿では、銅表面に存在する Cu₂O の定量解析を目的とし、FT-IR を適用した結果について報告する。

1. 実験方法

1.1 供試材

純度 99.9% の銅シート (フルウチ化学株式会社製) を実験に供した。試料を 15 % H₂SO₄ に 5 分間浸漬した後、純水リンス及びアセトン洗浄を施し、表面酸化皮膜の除去を行った。酸化皮膜除去後のサンプルは空气中に所定時間放置し酸化皮膜を生成させた。

1.2 FT-IR 測定

FT-IR 測定には、Nicolet 製 Magna-750 spectrometer を用いた。外部反射測定用アタッチメントを使用し、入射角 75 度で測定した。ワイヤグリッドタイプの偏光子を使用し、平行偏光のみをモニタした。バックグラウンドスペクトルの採取には金蒸着ミラーを用いた。16 cm⁻¹ の分解能で 5 000 回の積算を行った。

2. Cu₂O が銅表面に存在する場合の理論計算結果

「空気 / Cu₂O / 銅」配置を想定して理論計算を行った。計算式として、3層系のフレネルの式を用いた^{10) 11)}。スペクトルの計算には、Cu₂O と銅の光学定数を用いた^{14) 15)}。空気の屈折率は1とした。図1に、Cu₂O と銅の光学定数、及び、Cu₂O の横光学モード (transverse optical mode: 以下 TO モード) と縦光学モード (longitudinal optical mode: 以下 LO モード) を示す。図1(c)での TO モード及び LO モードのピーク位置は各々 609cm⁻¹, 641cm⁻¹ であり、実測値⁹⁾ と良好に一致している。

キャリブレーションカーブの作成を目的に、Cu₂O の膜厚を変化させて理論計算を繰返し、各々の膜厚でのスペクトルを作成した。図2に、銅表面に存在する Cu₂O の膜厚が 0 ~ 10 nm の間で変化した場合の計算結果を示す。基板として銅が存在するため LO モードのみが吸収ピークとして現われ、膜厚が 0 ~ 10 nm の範囲ではスペクトルの形状やピーク位置に変化は見られずピーク強度のみが変化した。この場合のキャリブレーションカーブ (図3) は、

Cu₂O の膜厚 (nm) = 691 × ピーク高さ.....(1)
で表される。なお、キャリブレーションカーブは FT-IR

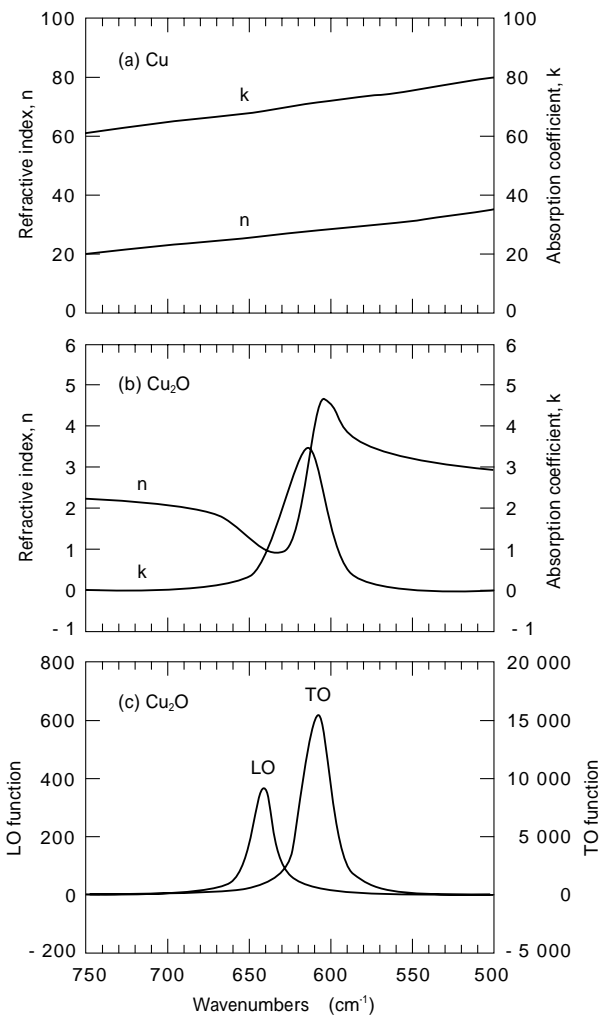


図1 (a) Cu の光学定数, (b) Cu₂O の光学定数, (c) Cu₂O の TO 関数と LO 関数
Fig. 1 (a) Optical constants of Cu, (b) Optical constants of Cu₂O, (c) TO and LO functions of Cu₂O

スペクトルの測定条件 (偏光状態・入射角) によって変化するため、上式は本研究における設定 (平行偏光・75 度入射) での適用に限定される。

3. 銅表面酸化皮膜の経時変化と Cu₂O の定量化

硫酸を用いて表面酸化皮膜の除去を行った後、所定時間空气中に放置し、FT-IR を用いて銅表面の経時変化を追跡した。測定結果を図4に示す。図中に示した時間は、酸化膜を除去してから空气中に放置した時間を示しており、サンプルコンパートメント内での窒素パージ時間は含んでいない。放置時間が0分のスペクトルでは Cu₂O の吸収は観測されなかった。120分経過後のスペクトルでは明瞭に Cu₂O の吸収が観測され、放置時間の増加とともに吸収強度が増加した。なお、図4では CuO のピークは観測されていないが、CuO 存在有無の判定は困難である。CuO の LO モードは 560 cm⁻¹ 付近にピークを持つが、その吸光係数は Cu₂O よりも小さく、また、ピーク形状もよりブロードであり、かつ、吸収位置が低感度

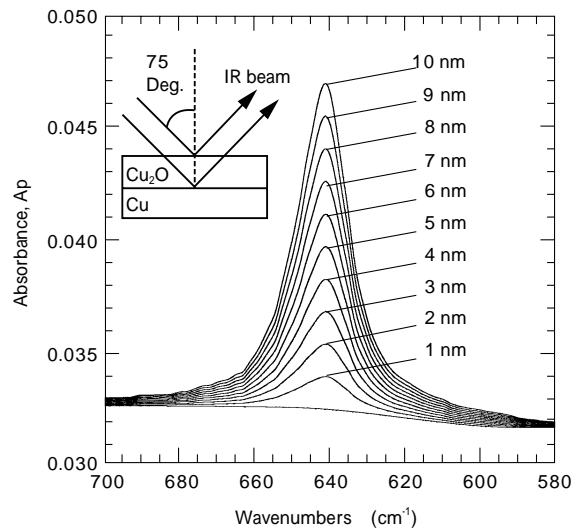


図2 空気 / Cu₂O / 銅配置を想定した場合の理論計算結果 (平行偏光・入射角 75 度)
Fig. 2 Calculated FT-IR spectra assuming air/Cu₂O/Cu configuration (P-polarization, 75 deg.)

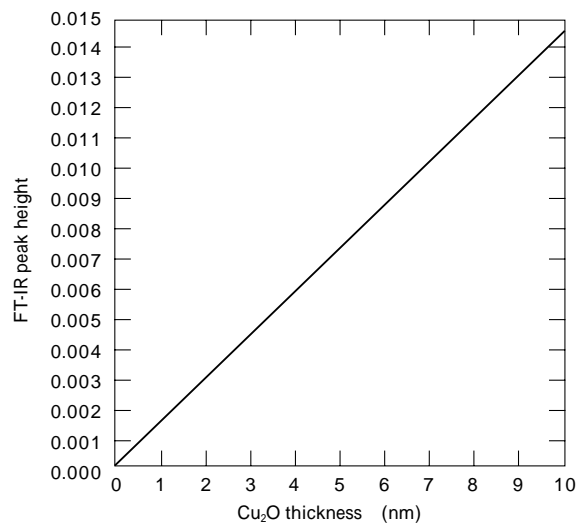


図3 キャリブレーションカーブ (平行偏光・入射角 75 度)
Fig. 3 Calibration curve (P-polarization, 75 deg.)

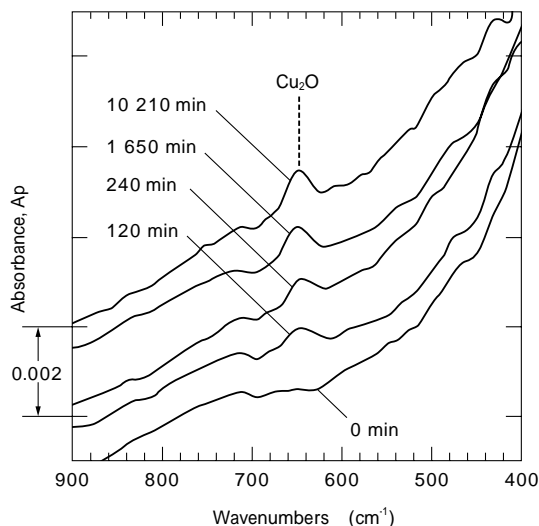


図4 銅表面自然酸化皮膜のFT-IR スペクトルと経時変化
Fig. 4 FT-IR spectra of copper native oxides showing the changes with the passage of time

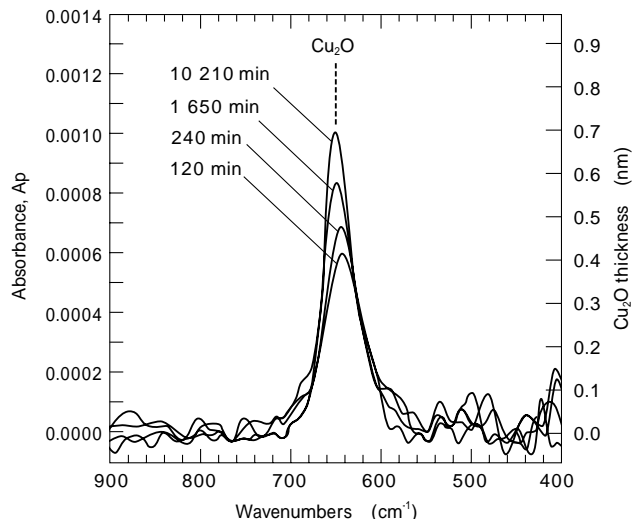


図5 差スペクトルの結果
Fig. 5 Results of spectral subtractions

側に位置するためである⁹⁾。

さて、放置時間が0分のスペクトルにおいてCu₂Oの吸収が観測されなかったため、各放置時間のスペクトルと0分のスペクトルとの引算を行い、差スペクトルを作成した。結果を図5に示す。縦軸の主軸に吸光度を、第2軸に膜厚を示した。図5では、良好とは言えないまでも、十分なS/Nが得られている。

図5から得られる各放置時間と膜厚の関係を図6に示す。得られた膜厚はプローブ領域(長軸が20 mm, 短軸が5 mmの楕円)内の平均値である。放置時間の増加に伴ないCu₂Oの膜厚は対数関数的に増加した。なお、酸化皮膜を除去し数日間放置した銅の表面にはCu₂Oに加えCuOが生成していると考えられるが^{7),8)}、前述の理由によりFT-IRを用いてオングストロームオーダのCuOを解析することは困難である。Cu₂OとCuOの同時解析にはFT-IRとXPSなどを相補的に使用する必要がある。

以上の結果から、FT-IRが銅表面自然酸化皮膜の解析に十分な感度を持ち、かつ、FT-IRによってCu₂Oの定量化が可能であると結論できる。

むすび = 銅表面に存在する酸化第一銅(Cu₂O)の定量解析を目的として、赤外領域での理論計算を行いキャリブレーションカーブを作成した。FT-IRを用いて銅表面酸化皮膜の経時変化を追跡した。定量解析の結果、酸化皮膜除去後空气中に2時間放置した銅表面には約0.4 nm厚のCu₂Oが生成していた。皮膜厚は放置時間の増加に伴ない対数関数的に増加した。

今後は、本研究で得られた知見を活かし、表面酸化皮膜がより精密に制御された各種表面関連製品の開発を目指していく。

参考文献

- 1) 中山武典ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.2 (2000) p.2.
- 2) 大脇武史：R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.2 (2000) p.70.

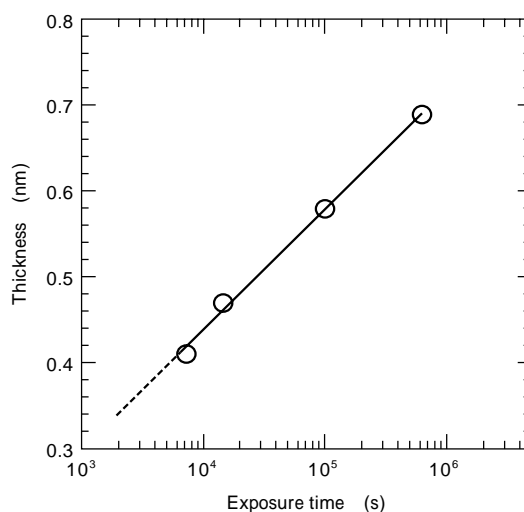


図6 Cu₂O 皮膜厚の時間変化
Fig. 6 Cu₂O thickness as a function of air exposure time

- 3) T. N. Rhodin : J. Am. Chem. Soc., Vol.72 (1950) p.5102.
- 4) J. A. Allen : Trans. Faraday Soc., Vol.43 (1952) p.273.
- 5) S. M. Wilhelm et al. : Corros., Sci., Vol.22 (1982) p.791.
- 6) T. Farrel : Material Science, Vol.10 (1976) p.87.
- 7) S. K. Chawla et al. : Corrosion Science, Vol.33 (1992) p.1617.
- 8) S. Suzuki et al. : Material Trans., JIM, Vol.38 (1997) p.1004.
- 9) G. W. Poling : J. Electrochem. Soc.: Solid State Science, Vol.116 (1969), p.958.
- 10) O. S. Heavens : Optical Properties of Thin Solid Films (1965) Chap.9, Dover Publications.
- 11) T. Ohwaki et al. : Characterization of Composite Materials (1994), Chap.9, Butterworth-Heinemann.
- 12) J. M. Macheferet et al. : Surf. Interface Anal., Vol.17 (1991) p.137.
- 13) 伊藤純ほか：材料と環境討論会講演集, 第45回(1998) p.119.
- 14) M. O'Keefe : J. Chem. Phys., Vol.39 (1963) p.1789.
- 15) Von B Dold et al. : Optik, Vol.22 (1965) p.435.