

JLC X-BAND TECHNICAL NOTE

Evaluation of oxygen-free copper surfaces by SEM, AES and XPS

T. Higo, T. Takatomi and Y. Higashi

* KEK, High Energy Accelerator Research Organization
1-1, Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

Abstract

As one of the steps to improve the copper surface performance under high-field operation of X-band accelerator structures, copper surfaces were studied, which were prepared to simulating various processes in the structure fabrication. The test samples were inspected by SEM, AES and XPS. Carbon atoms always occupy 50% or so of the top surface being composed of mainly CH₂. Oxygen atoms migrated deep into copper by more than 10nm when treated in a vacuum furnace. In the vacuum treatment, a copper cap was effective to prevent the surface from being contaminated by foreign material from furnace components. Oxygen goes into copper by several nm when treated in wet processes such as etching and high pressure water rinsing.

SEM、AES 及び XPS 分析による無酸素銅表面の評価

肥後寿泰、高富俊和、東保男

高エネルギー加速器研究機構

アブストラクト

高電界特性改善のための研究のステップとして、SEM、AES、XPS の表面評価装置を用いて、加速管製作によくあるプロセスを模擬したサンプル表面を分析した。表面には 50at%程度のカーボンが必ずいて、CH₂形態をとっている。真空炉処理を行うと、酸素が 10nm 以上侵入する。また、同じ炉で、無酸素銅製のキャップをかぶせることにより、炉内のパーツから飛んでくるとされる多数の不純物から銅表面を守ることができることがわかった。エッチングや高圧純水洗浄の湿式処理をした表面には酸素が数 nm 級入り込むこともわかった。

序

Xバンド加速管の高電界特性改善は、JLC の主加速器としてXバンドを採用するために重要な鍵を担っている。現在、真空放電の頻度は許容値ぎりぎりであるが、放電による銅の削れによる周波数のドリフトに関しては、かなり改善すべきであろうと考えられている。[*]

加速管の構造変更から放電の影響に強くすることが進められているが、同時に放電回数を減らし、放電の増殖を抑えることも重要である。本研究では、無酸素銅を用いた加速管セルの製作に模擬した試験片を製作し、その表面の元素組成、化学組成を調べて、改善の糸口を探すことを目指す。

[*] 第2回高エネ研メカワークショップ、KEK-Proceeding 2002年4月

試料製作

試料は最近の Xバンド加速管の製作仕様を基本とし、いくつかの加工仕様の変更をしたものや加工後の種々の処理を経たものである。材料は全て無酸素銅、クラス 1 で、日立電線から供給されたものを使用した。

試料形状は、図 1 のような 25 φ の前面が平坦な円筒状で、この全面を観察する。この形状は、現在進行中である埼玉大における電極形状に極力合わせるが、測定面は測定しやすいように平面として設計してある。

試料製作に関するフローを次ページに示した。通常の加速管に使用するセルと比べて、洗浄工程に用いるアセトン液の清浄さに気をつけ、また洗浄後の乾燥とデシケータ内の保管に気をつけている。

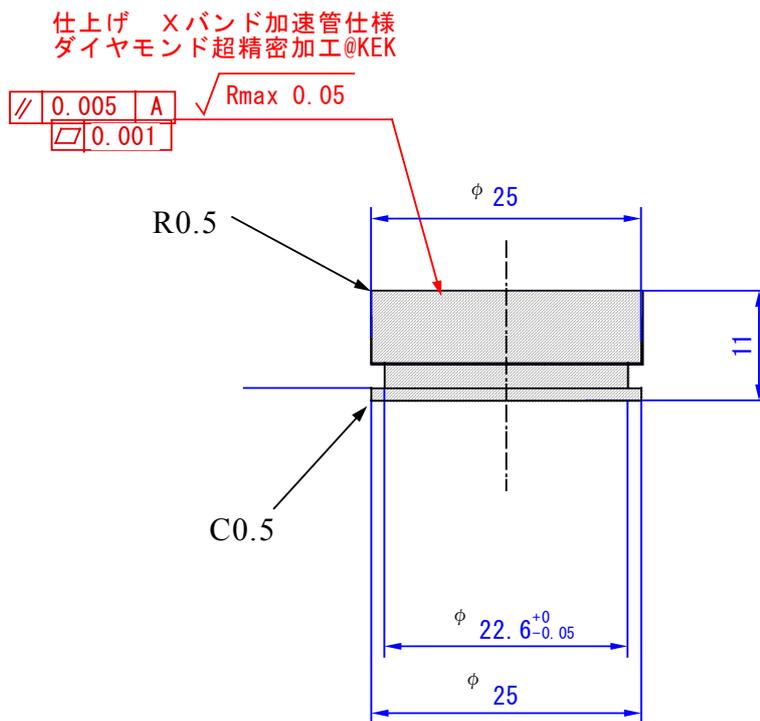


図 1 試験サンプル形状

試料製作フロー

● 基本製作フロー[SC2]

1. 荒加工
2. 500℃ 2時間の窒素雰囲気中でのアニール
3. 基本仕上げ加工 (RDDS 1仕様)
単結晶ダイヤモンド、2 μm 切り込み、フィード1 μm/回転、2800rpm
切削液ケロシンミスト、超精密旋盤加工、
クラス 10000 クリーンルーム内専用エアフローチャネル内加工
4. 加工直後の洗浄
アルコール浸析→アルコール超音波→アセトン超音波→
→アセトン新液超音波→アセトン新液ドリップによる表面置換
→窒素ガスブロー→アクリル真空デシケータ内仮置き
5. 各日の加工終了後、スクロールポンプにて排気しながらデシケータ中に
一晩保存して乾燥継続する
6. 翌日、純窒素ガス (A 級ボンベ) にてパージし保存状態とする。

● 基本仕上げ加工以外の加工方法について

1. [Kansai U. Non-oil diam. cut] : 窒素ガス吹きつけによる切削液無しの単
結晶ダイヤモンド加工。関西大、樋口教授の協力により加工していただ
いた。
2. [N2+Acetone] アセトンを窒素ガスでミストにして切削液とする加工。
3. [SC10] : 単結晶ダイヤモンド・10μm 切り込み・フィード 10 μm/回転
4. [PC10] : 多結晶ダイヤモンド・10μm 切り込み・フィード 10 μm/回転

● 加工後の処理仕様

1. [H2] : 水素炉処理・1020℃・5分又は1時間
2. [VAC open] : 真空炉・900℃・1時間
3. [VAC cap] : 同上、但し、無酸素銅製の蓋をかぶせて、直接ヒーター等炉
内を覗かないようなセットアップで処理。蓋には真空引き用の穴8個を
有し、各々直径8φ、長さ30mm程度で、中間付近で直角にクランクした
構造にしてある。
4. [HPR] : 野村メッキにおける、純水による高圧洗浄。
5. [Etching] : KEK での化学エッチング・エッチング液は、SLAC の加速管
セルに対する洗浄を模擬・時間は15秒間

6. [Stored in Desiccator for 2 months] : [SC2]標準仕様で加工した試料を、加速管セル製作時にストックする加工室内のデシケータ内に2ヶ月間保管したもの。但し、その間、種々の加工工程が行われており、頻繁な出し入れが行われた。また、雰囲気はクリーンルーム室内空気である。

装置仕様・使用条件等

分析は、日立協和(株)依頼分析で行った。AES 分析は、分析・試験事業部（ひたちなか市）、XPS 分析は、分析・試験技術部（日立市大みか）で行った。分析要領は、立ち会い時に打ち合わせて決定した。次ページに装置の仕様と運転状態の概略を示す。

AES 分析のスポットは μm 以下であるが、今回の測定は表面の平均的な分析を基本とするので、複数点の測定を行い、スペクトルが特に変化しないことを確かめて行っている。XPS は測定スポットが充分大きいので特にそのような配慮は行わなかった。

深さ分布情報を得るために、Ar ビームによるスパッタリングを行った。これまで無酸素銅に対するスパッタレートの直接の校正値がないので、通常 SiO_2 でのレート確認を行うと共に、 $0.1\mu\text{m}$ のメッキ銅に対するレート、更に 0.5mm 幅のスリットを介してスパッタした今回の試料表面の溝深さを測定して、確認を行った。結果を付録に載せた。

装置概要

Analysis		AES (FE-SAM)	XPS
Mode		SEM & AES	XPS
Contractor		Hitachi-Kyowa	Hitachi-Kyowa
Maker		ULVAC-PHI	島津/KRATOS 社
Type		Model 670	AXIS-HS
Primary Electron / X-ray		Electron	X-ray
Voltage or X-ray	kV	10	K α of Al
Sample current	nA	10	
Beam spot		40nm	1mm
Beam spot (typical this time)		100 μ mX100 μ m	↑
Vacuum level	Torr	$2 \times 10^{-9} \sim 10^{-7}$	$10^{-10} \sim 10^{-9}$
Sputter Ion gun		Ar	Ar
Ar pressure	Torr		3×10^{-5}
Voltage	kV	3	2.5
Ion current	μ A	61	
Exciting current	mA		15
Injection angle	deg	30 from Horizontal	45
Beam size		ϕ 0.2mm	
Sputter rate			
Without raster	nm/min	45	
With raster	nm/min	0.8	2
Raster area		4mmX4mm	2mmX2mm
Rate eq. SiO ₂	nm/min	0.9	2-3
VAC level	Torr	$< 5 \times 10^{-8}$	

SEM 観察

AES 装置で同時に SEM 測定できるので、まず試料の表面を 1000 倍程度で観察した。いくつか典型例を図 2～9 に掲げた。

- 図 2 [SC2] 典型的な、基本加工工程から製作される表面。洗浄跡を思われるシミの点列やピット様のものが確認されることもしばしばであるのが現状である。
- 図 3 [SC2] Ar スパッタ後に観察される表面で、加工工程で行うアニールにより数十ミクロンに肥大化した銅の多結晶構造が確認される。
- 図 4 [PC10] 旋盤の引き目である $10\mu\text{m}$ ピッチが観察される。また、単結晶ダイヤモンドの加工に比べて引き目間のバリや引き目内の数条のすじから、単結晶ダイヤモンドに比べて切れ味が悪いことが伺える。
- 図 5 [VAC open] 真空炉内で処理した典型的な表面パターンである。白い斑点は、銅以外の Mo, F, Ba, S 等雑多な成分を含んでいる。
- 図 6 [VAC cap] 真空炉内で同上の処理を施したサンプルであるが、処理中に無酸素銅のキャップをかぶせておいたサンプルである。オープンで処理したサンプルに現れる斑点状のパターンは見えず、結晶成長が顕著に観察できるようになった。結晶の方位によると思われるいくつかの異なる表面パターンが現れる。
- 図 7 [H2] 水素炉内で 1020°C 、1 時間の処理を経たもの。結晶粒が肥大化し、粒内は非常になめらかな表面となる。このパターンは、ロウ付けを想定した 5 分の処理でも同様に現れる。
- 図 8 [Etching] SLAC 仕様のエッチングを 15 秒施したサンプル表面である。エッチングにより、結晶粒界が際だって観察されるようになっている。
- 図 9 [HPR] 野村メッキで高圧純水洗浄を行ったサンプル表面である。洗浄後の乾燥工程が不完全なために現れたと考えられるピットや流れ跡の様な形状が観察された。但し、AES 分析はこれらを避けて行った。また、同様のサンプルを良い真空まで引いて乾燥させた場合は、このような跡は残らないことを確認している。

以上のように、各加工、処理工程により、表面の SEM 描像はかなり異なることがわかった。AES 分析では、局所的に可能であるが、今回は平均的な表面分析を目的とするため、特別の場合を除いて、異物等の無い場所の分析を行っ

た。XPS は分析エリアが広いので、特に場所を気にせずに分析を行った。



図 2 : [SC2] As machined surface with stained spots and a pit. Note the different scale comparing to the following figures.

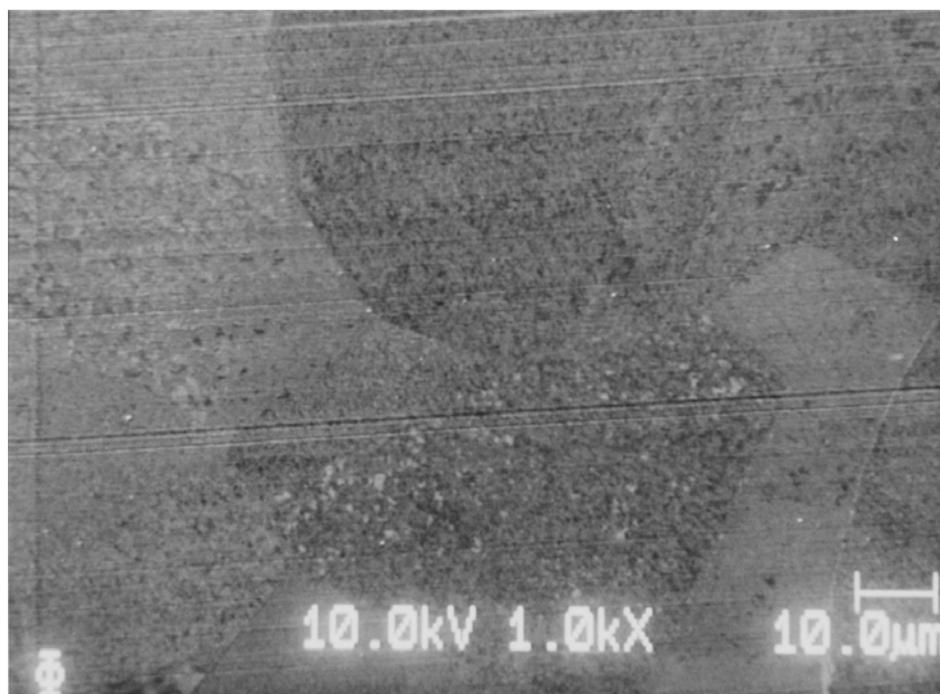


図 3 [SC2] As machined surface after Ar-sputtering

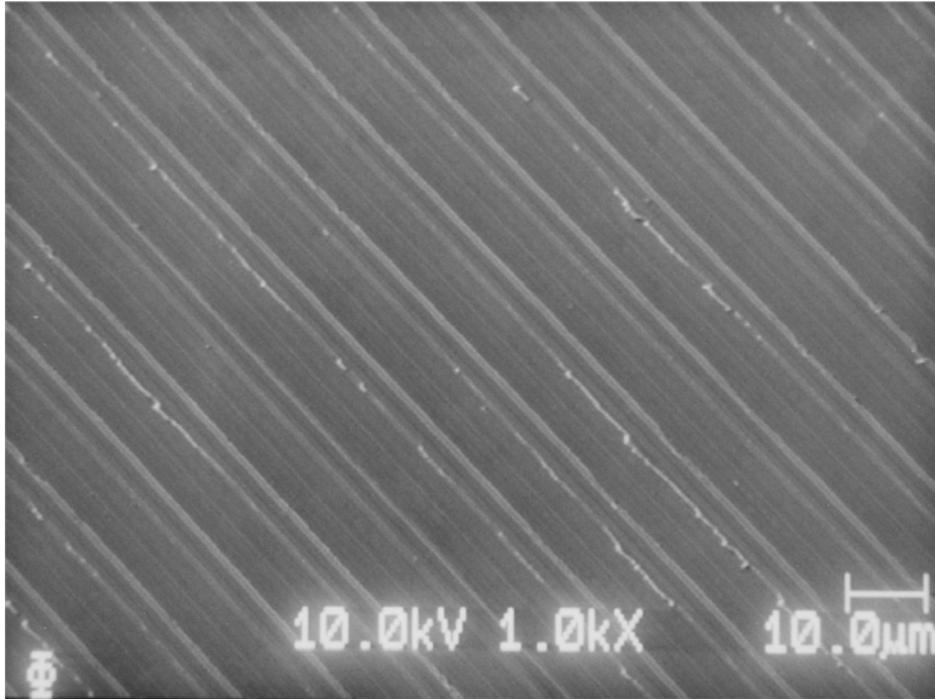


图 4 [PC10] PC10micron

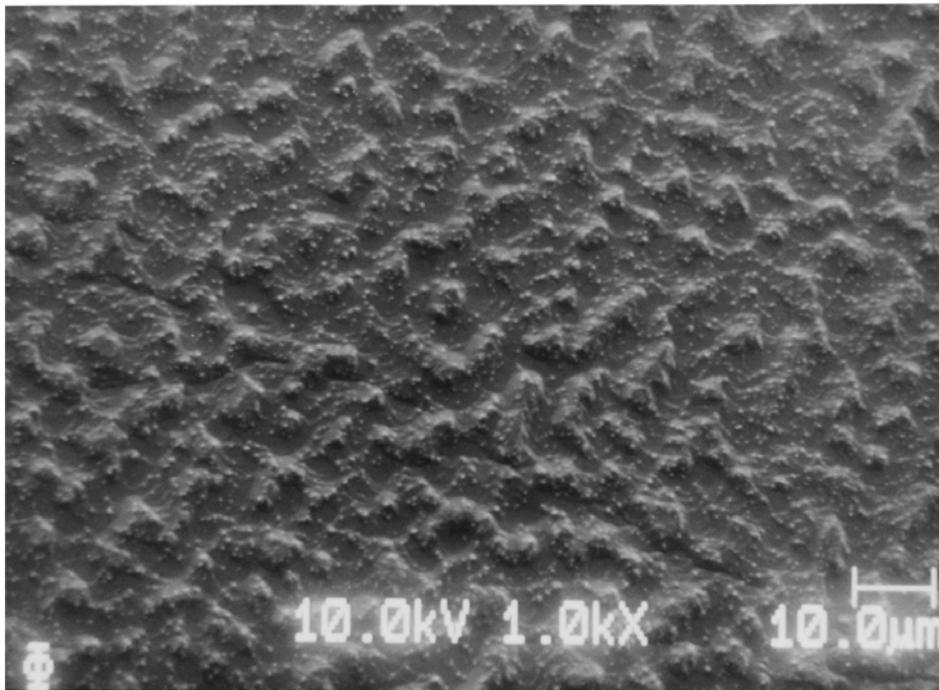
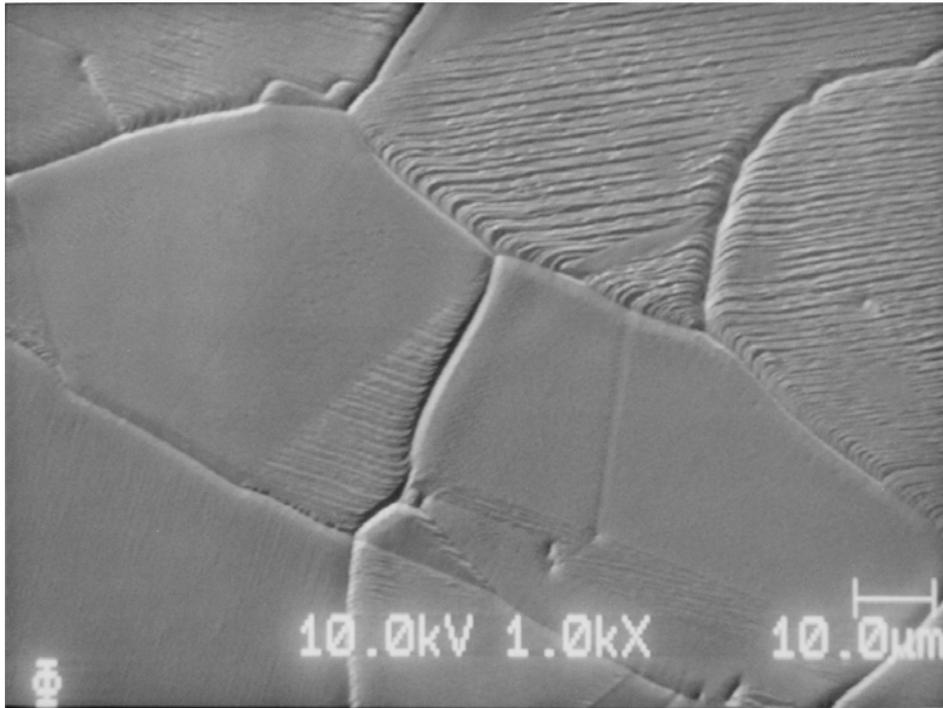
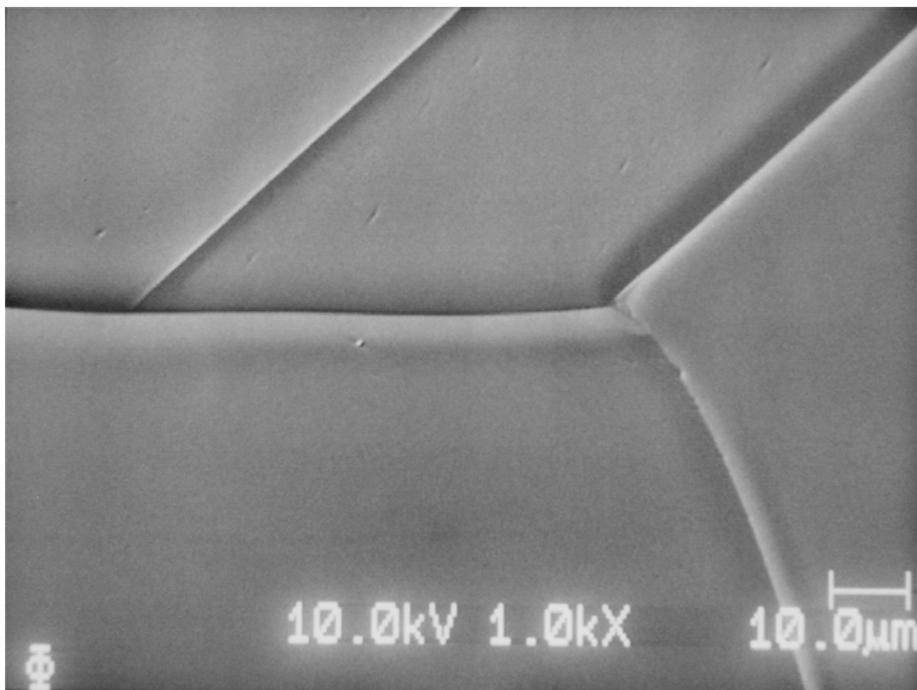


图 5 [VAC Open] Processed in a vacuum furnace at 1020C for an hour.



☒ 6 [VAC Cap] Processed in a vacuum furnace at 1020C for an hour with being set in a cap made of the same material, OFC, to present the specimen from seeing the inner surface of the furnace, such as heater etc.



☒ 7 [H2] Processed in hydrogen furnace at 1020C for 1 hour.

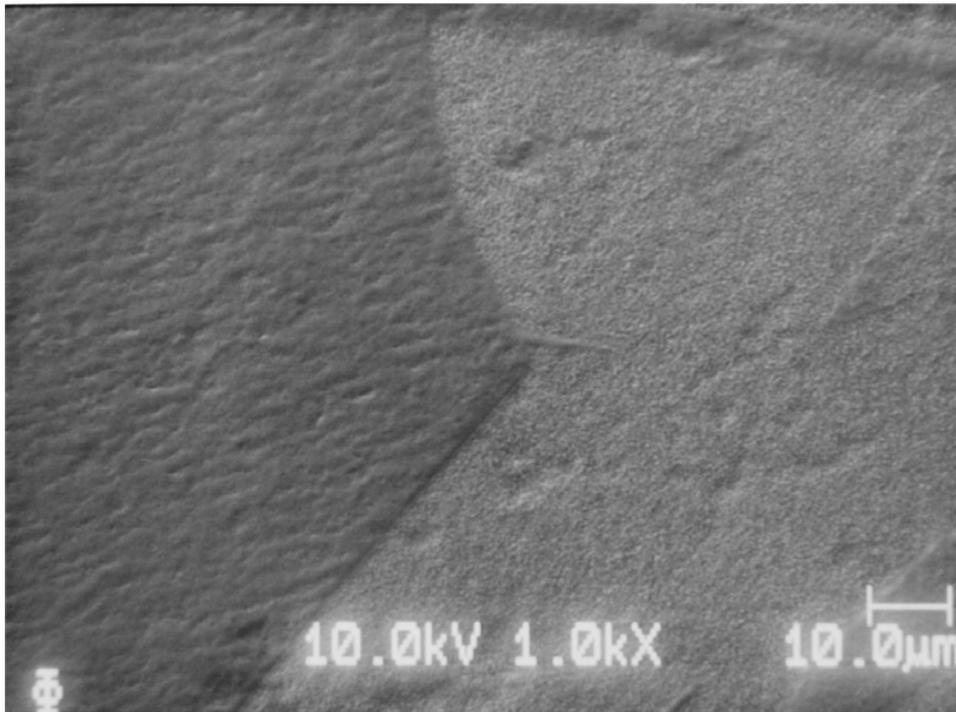


图 8 [Etching] Processed with a SLAC-spec chemical etching for 15 sec. Crystal grains are clearly seen.

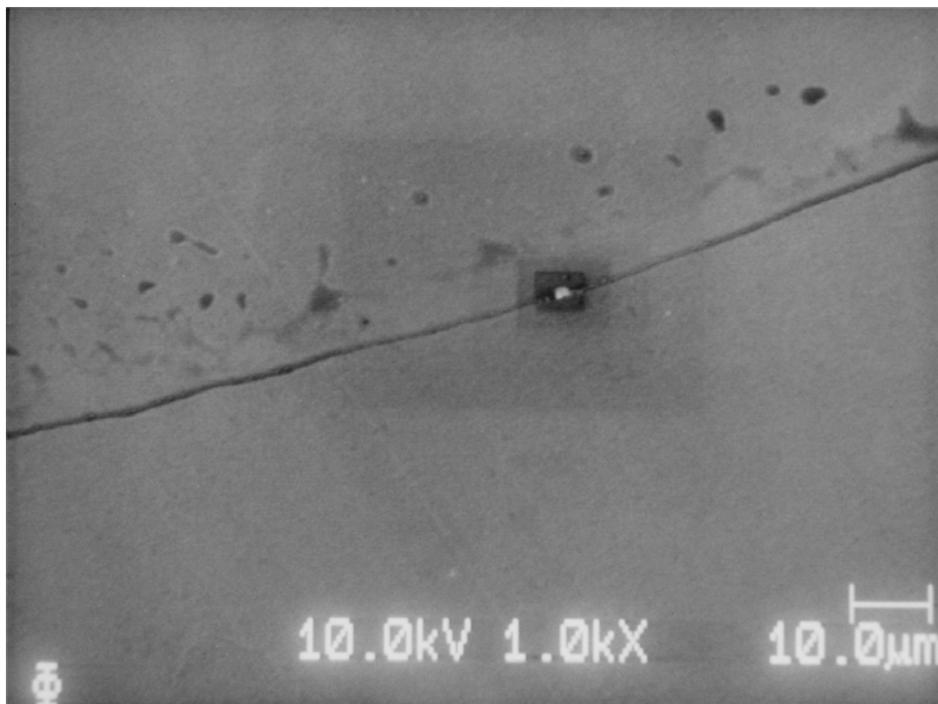


图 9 [HPR] High pressure pure-water rinsed surface. Typical surface area showing pits and long-narrow traces. AES analysis was performed on a small rectangular spot shown in this picture.

AES 表面スペクトル代表例

AES のフル (0 ~ 1 keV) スペクトルの典型例を図 1 0 ~ 1 5 に示した。

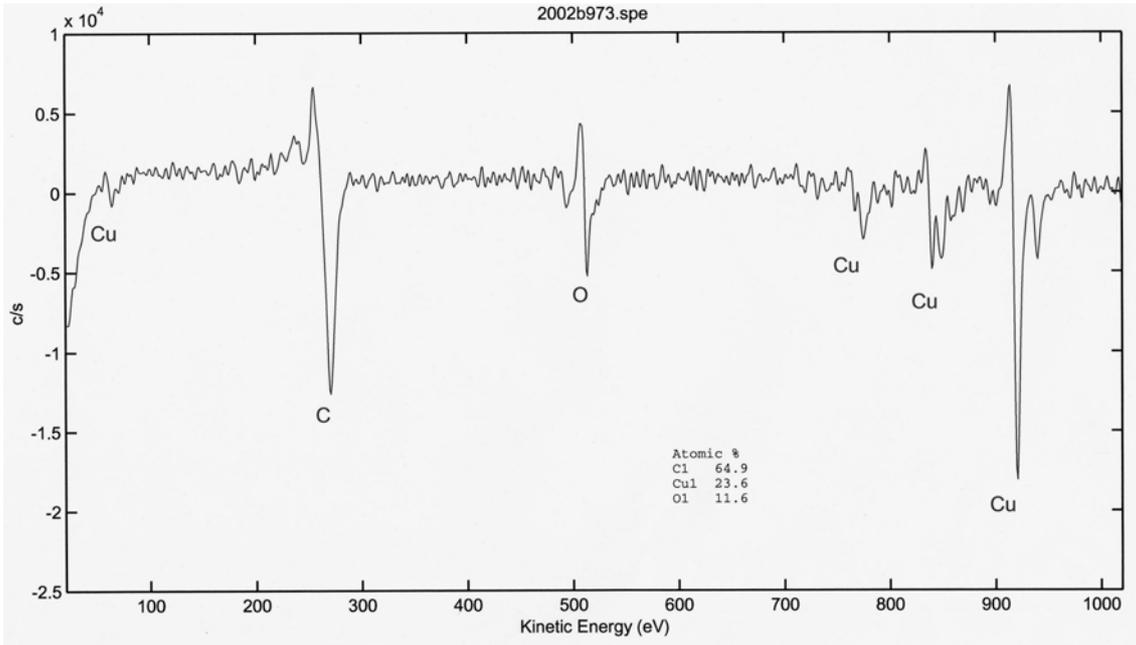
- 図 1 0 [SC2] 基本加工方法によるサンプルの表面のスペクトルでこれを通常としてそれ以外との比較をする。
- 図 1 1 [PC10] 塩素が確認できるが、他は[SC2]と同じである。
- 図 1 2 [VAC open] エリア内の平均的な分析では、カーボン、酸素以外は特に観察されず、通常[SC2]と同じである。
- 図 1 3 [VAC open] SEM 像で輝点に焦点をあてた分析結果であり、Mo, Ba, S, F 等、多数の不純物が同定された。
- 図 1 4 [H2] 通常[SC2]と同じである。
- 図 1 5 [HPR] 図 9 に示した、表面に残った異物に焦点を当てた分析。多種の不純物、Ba, Na, K, Ca, S 等が検出された。
- 図 1 6 [Etching] 60 秒エッチングの最表面スペクトルである。炭素、酸素以外に塩素が顕著に観測された。

まとめ：

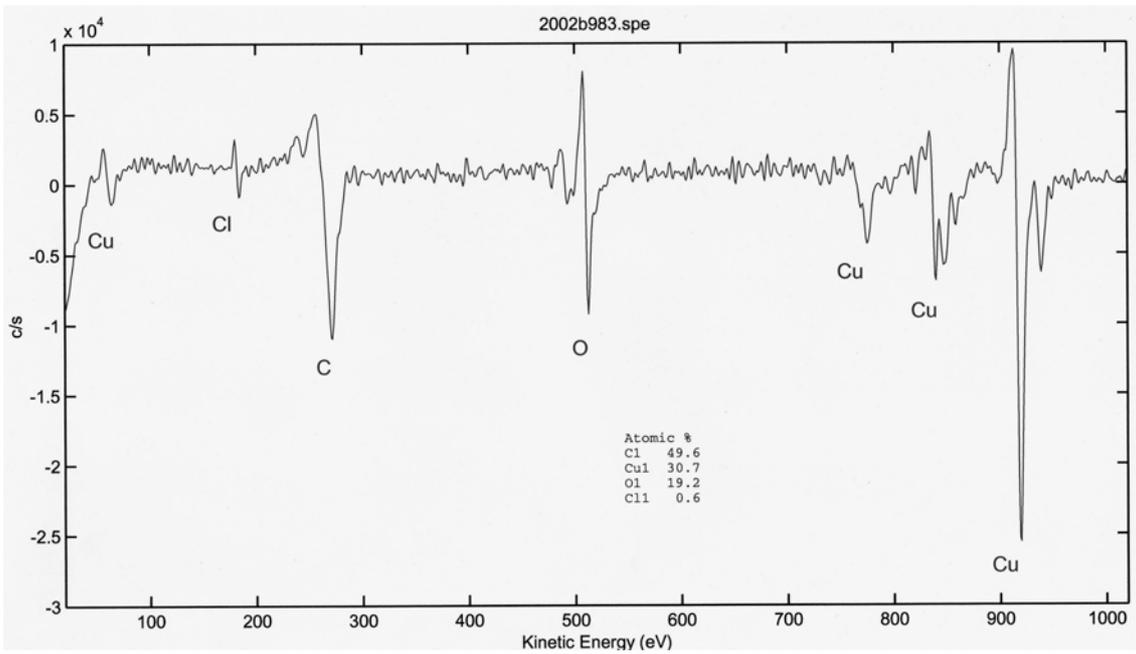
これらの例から伺えるように、どの表面でも、銅以外の元素は、カーボン、酸素が殆どであり、その他にはどの条件の表面にも若干の塩素が見えることである。

真空処理をした[VAC open]では、炉内からの飛散元素と思われる Mo, Ba, S, F 等多数の元素が現れている。しかし、同じ炉処理であっても、キャップをかけた処理[VAC cap]では炉からの飛散物は全く測定されず、通常[SC2]通りのスペクトルである。

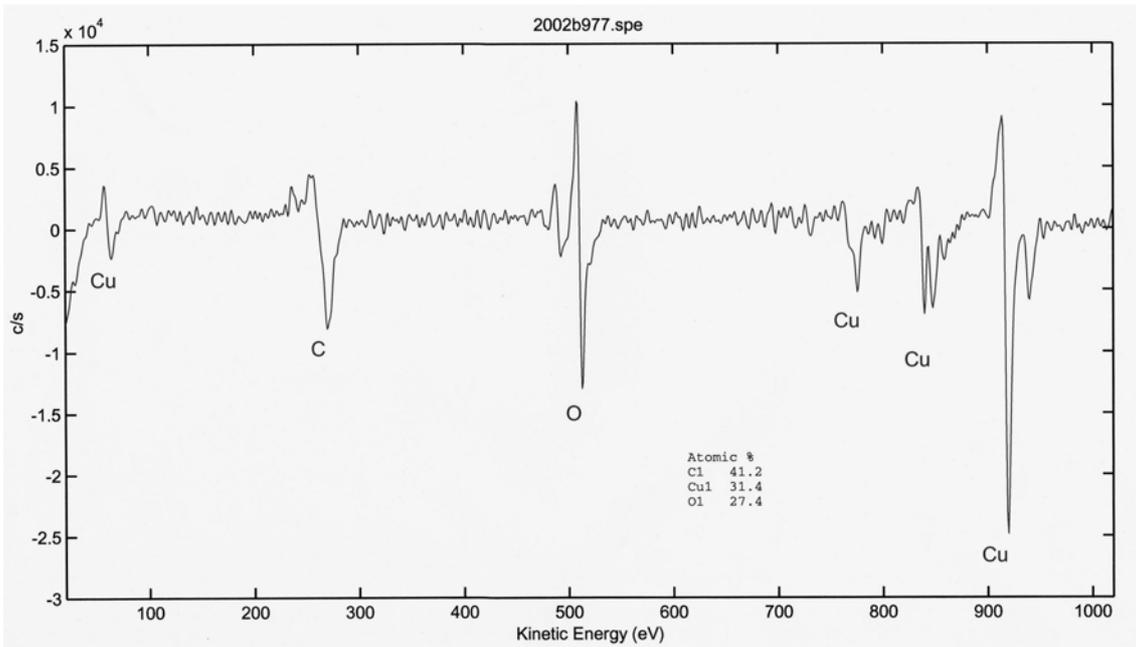
また、[HPR]の後処理の悪い場所での分析 (図 1 5) からわかるように、湿式処理後の乾燥工程が重要であることが伺える。詳細には今後の研究が必要である。



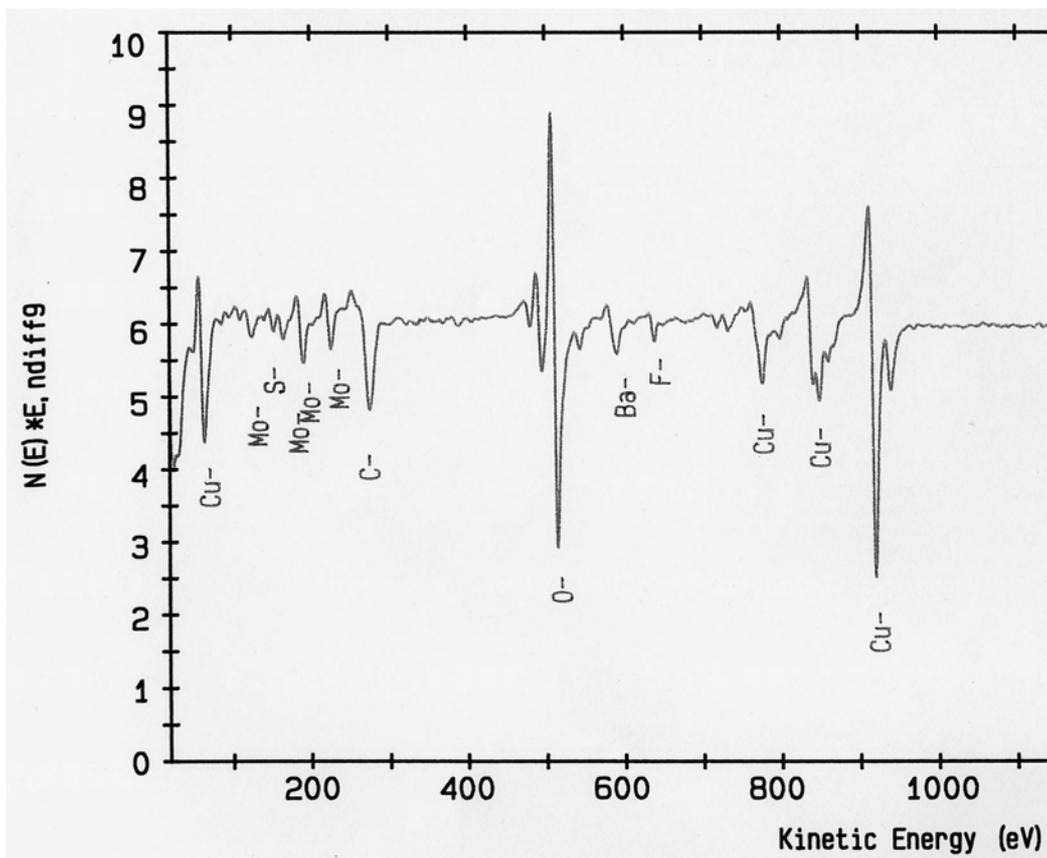
☒ 1 0 [SC2] AES: As machined surface.



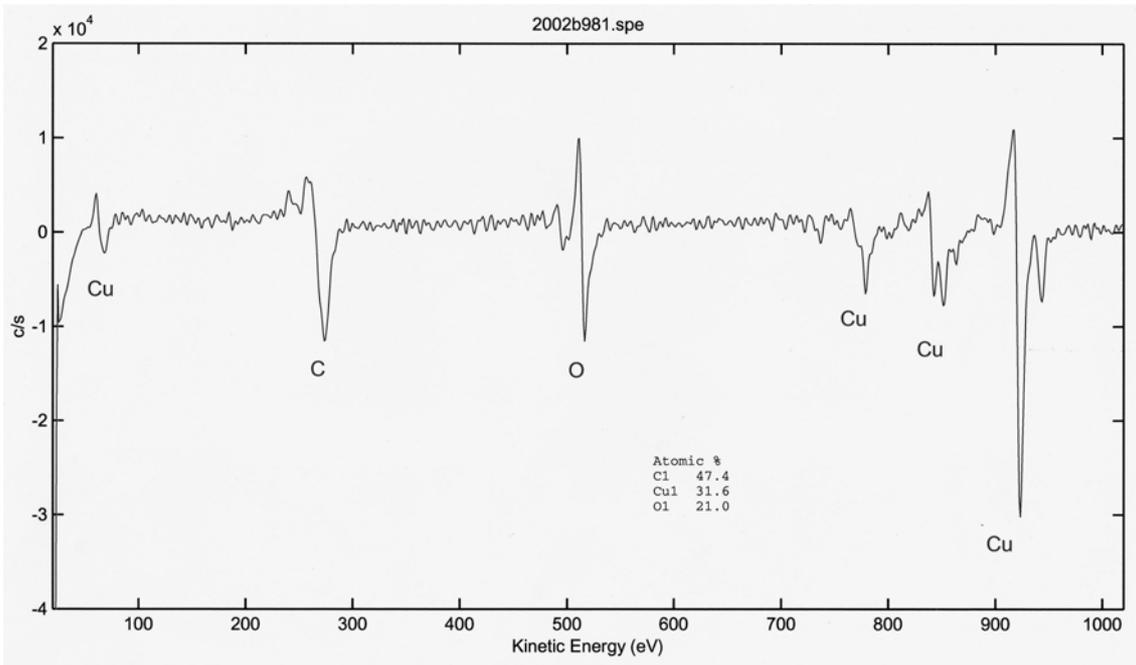
☒ 1 1 [PC10] AES: Poly-crystal 10 micron cut.



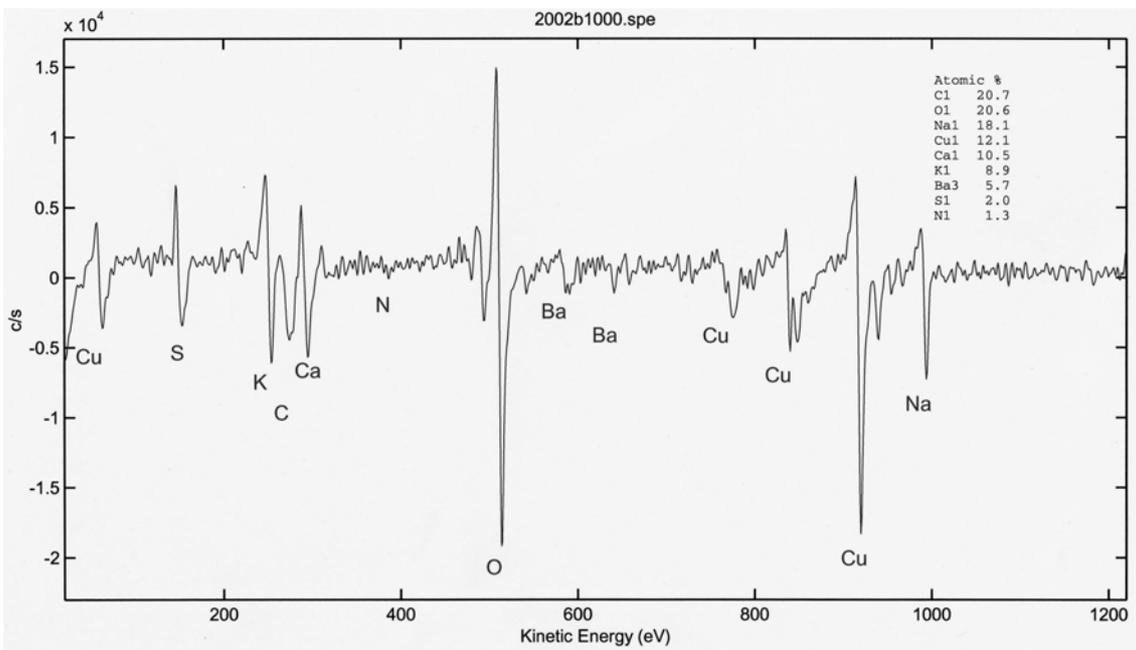
☒ 1 2 AES: [VAC open]



☒ 1 3 [VAC Open] AES: Analysis is focused on one of bright spots.



☒ 1 4 [H2] AES:



☒ 1 5 [HPR] AES: Analysis is focused on one of the foreign matters such as shown in Fig. 9.

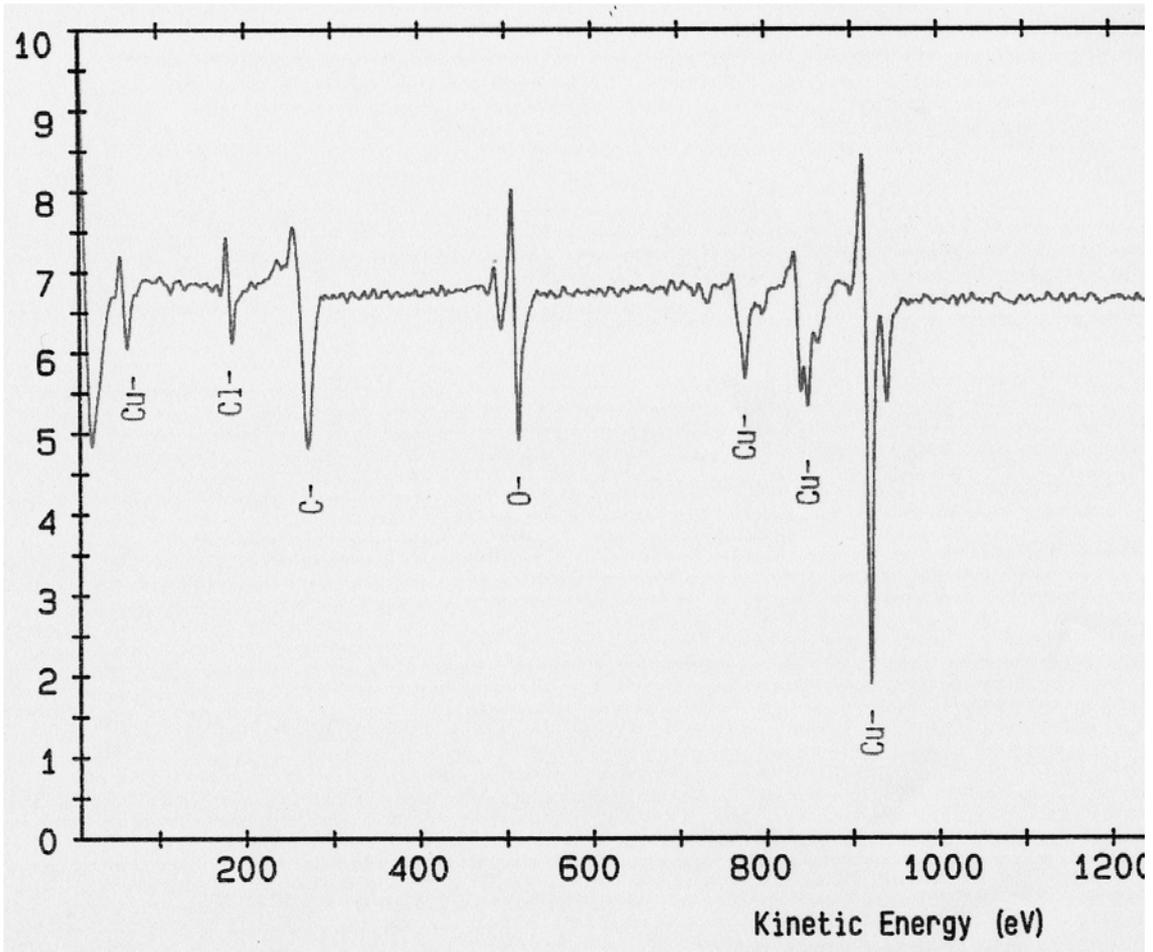


图 1 6 [Etching] AES: Top surface of copper sample etched for 60 sec.

AES 深さ分析

カーボン・酸素について：

表面に観測された典型的な2元素（C、O）について、Arスパッタを行いながら深さ分布を測定した。測定は、表面での微分ピーク波形を基準にスパッタした下層でのスペクトルをフィッティングすることにより得る。元素濃度～1%程度まではピークを目視にて確認できるので、読み値は確かであると思われるが、各種サンプルの結果を総合して見ると、2～3%が測定限界と見ておくのが賢明と思われる。

結果は図17、18のプロットに示した。以下に結果を述べる。

○ カーボンの挙動

真空炉処理したもの、特に炉内にむき出しで処理したもの[VAC open]は、数nm以上の侵入が認められたが、無酸素銅のキャップをかぶせて処理したものの[VAC cap]は、2nm以下のカーボン侵入に抑えられていることがわかる。また、デシケータに2ヶ月保存のもの[Stored in desiccator for 2 months]、及びノンオイルでの加工したもの[Kansai U. Non-oil diam cut] は、数nm程度までの少量侵入が認められた。それ以外は全て1～2nm止まりであり、ごく表面のみに局在していることがわかった。

○ 酸素の挙動

真空炉処理[VAC]するとキャップ有無に関わらず、酸素が数nm以上入り込み、この際3nm以深は、exponentialで減少している。但し、深さに関しては、キャップ無しは20nmにも達するが、キャップありでは10nm程度におさまっていることがわかる。

湿式の処理を施した[HPR]と[Etching]でも酸素の侵入が比較的深く、5nm程度の侵入がある。また、ノンオイルで加工したもの[Kansai U. Non-oil diam cut] も同様の酸素侵入が認められるようだ。

これに対して、デシケータに2ヶ月保存のもの[Stored in desiccator for 2 months]は、ごく表面2nm程度に酸化層を認められた。

これら以外では、1nm程度しか確認できず、つまり最表面を除いて酸素が認められない。

これらから類推できることは、

- ①加速管仕様でダイヤモンド旋盤加工で製作された表面は、カーボン・酸素共に 1nm 程度の侵入量におさまっている。
- ②真空炉処理されると、酸素 10nm 以上、カーボン数 nm 程度侵入する。
- ③高温水素炉処理を行っても、加工のままに比べて特に顕著な違いは見えてこない。また、真空炉の場合のような酸素の侵入が増すこともない。
- ④高圧純水洗浄とエッチングの湿式処理では、数 nm 級の酸素の侵入がある。
- ⑤長期間空中に保存しておく、表面の酸化は 2 nm 止まりであるが、カーボンの侵入量は 2 ヶ月程度で深さは数 nm 級となる。
- ⑥ノンオイルで低酸素分圧の加工であっても、カーボンや酸素は逆に侵入量が多くなるらしい。

その他の元素：

塩素 Cl は、サンプルによって観測されたりされなかったりして安定しないが、殆どどの条件のサンプル表面にも観測されることがある。濃度は 0.5at% 程度である。但し、ごく表面のみに存在し、せいぜい 1nm 程度までの分布でしかないことがわかった。

また、真空炉や水素炉中で、高温で処理したサンプルでは、硫黄 S がごく表面に観測されたことがあり、熱処理による表面への S の析出[1]に関係するかも知れない。また、高電界試験後に見つかっている MnS[2]に関係するかも知れないが、Mn は特に検出されていない。

真空炉処理サンプルには、窒素 N が観測されることがあり、パージガスによるものと考えられる。

[1] B. Singh et al., "AES study of sulfur surface segregation on polycrystalline copper", J. Vac. Sci. Technol., 17(1), Jan/Feb, 1980.

[2] F. Le Pimpec et al., LCC-0097 Rev. 1, Aug. 2002.

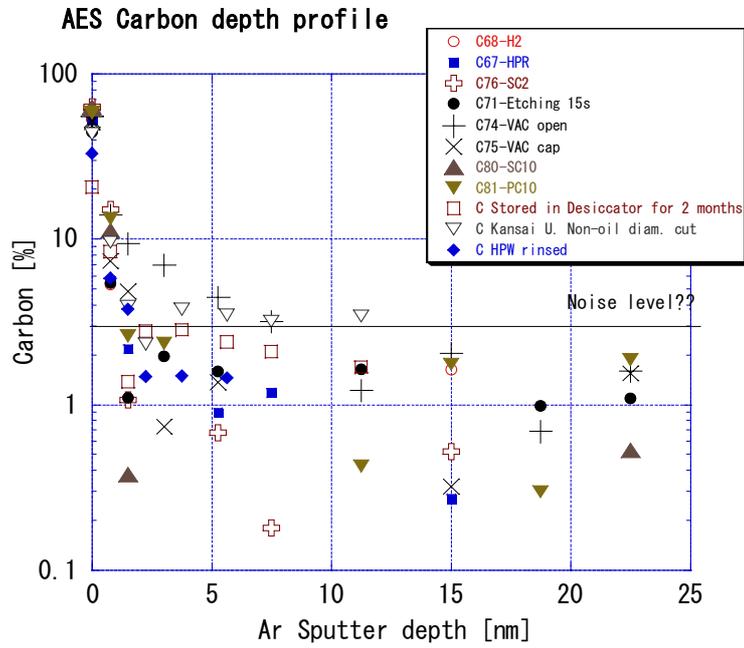


図 1 7 Carbon depth profile by AES.

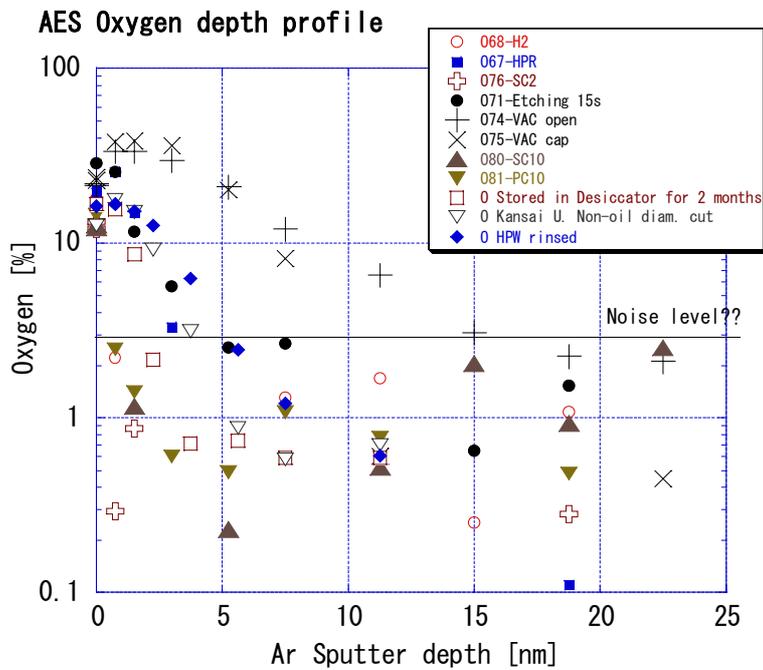


図 1 8 Oxygen depth profile by AES.

エッチング表面の AES 分析

同様の AES 分析を、エッチング条件（エッチング時間）を変化させて処理した表面に対して行った。特徴的なスペクトルとして、再表面のスペクトル例を図 16 に示した。エッチング以外でもよく見られる最表面のパターンを示しており、銅の他に炭素、酸素、塩素が観測された。分析した結果まとめを下記表に示す。

エッチング時間を変えたときの変化を下表にまとめた。これからわかることは、

1. 炭素は、エッチング時間によらず一定で、表面に 40at%程度、3nm 下では数 at%存在する。
2. 酸素は、表面の分布はエッチング時間によらず一定であるが、侵入深さはエッチング時間と共に単調に増加する。
3. 塩素は最表面には常に数 at%観測されるが、3nm 深さには全く検出できず、表面近傍のみに存在すると考えられる。
4. エッチング液の主成分である燐酸に含まれる燐 P は検出されなかった。

等である。

表： エッチング時間を変えたときの AES 分析結果

エッチング時間	深さ	銅	カーボン	酸素	塩素
無し	表面	42	41	15	3
	3nm	95	5	-	-
5秒	表面	43	31	21	5
	3nm	89	5	6	-
10秒	表面	43	35	18	4
	3nm	86	6	8	-
60秒	表面	42	33	20	5
	3nm	79	6	14	-

XPS 分析

次に、銅以外の元素の化学結合状態を推定するために、同様に製作されたサンプルを XPS 分析したので、その結果を下記に示す。

まずは元素の同定であるが、図 1 9、2 0 に、標準加工[SC2]のサンプルに対する、束縛エネルギー1400eV までのフルスペクトルを示した。最表面には、カーボン、酸素、塩素が見られるが、1nm のスパッタで殆ど見えなくなり、銅のラインが顕著になる。殆どのサンプルのスペクトルは概略これと同等であり、主な不純物はカーボンと酸素であってきわめて表面近傍～nm のみに存在する。

図 2 1～2 3 に、Cu-2p, C-1s, O-1s, Cl-2p のピーク付近の狭スペクトル分析を、最表面、1nm、2nm で測定した例を示した。これに表されているフィッティングによるピーク分析を行って、カーボン・酸素関連の化学結合状態を予想した。分析結果を総合して表 2～5 に掲げてある。また、図 2 6 にカーボン、酸素に対してグラフ化して示した。

図 2 5 には、塩素 Cl、図 2 5 には硫黄 S に関する狭スペクトルを示して、Cu との化学結合状態を作っていることを確認した。

また、図 2 7 に、カーボン、酸素以外で顕著に現れた組成をまとめて示してある。Si、Cl、S 等が見つかったが、これらが加工、処理、取り扱い等のどこから侵入したのかはトレースできていないが、このような元素の混入があり得ることは充分注意を要することであり、今後の確認研究が必要である。

XPS 分析 スペクトル 典型例

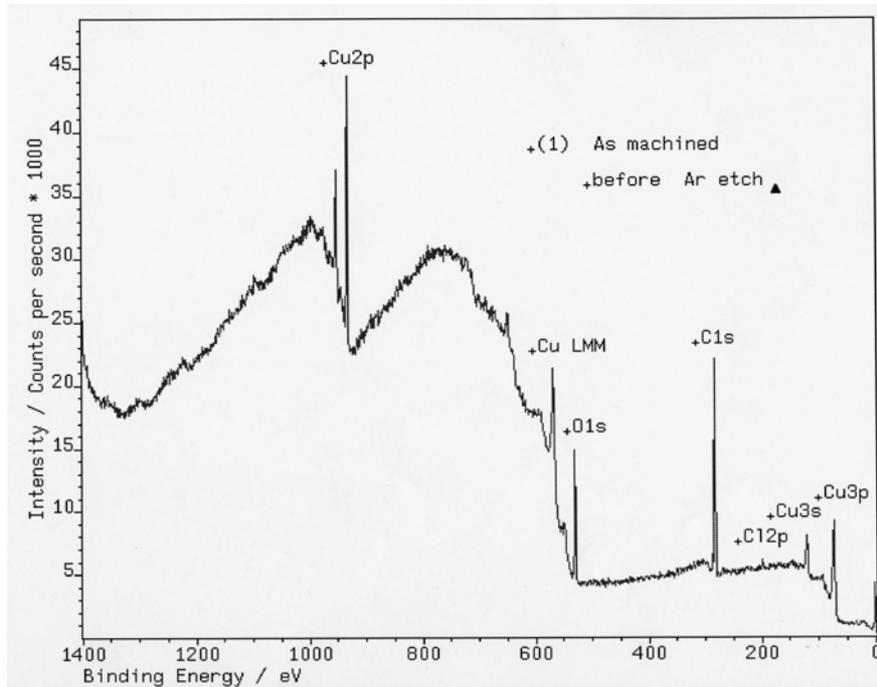


図 1 9 [SC2] XPS: As machined before sputter

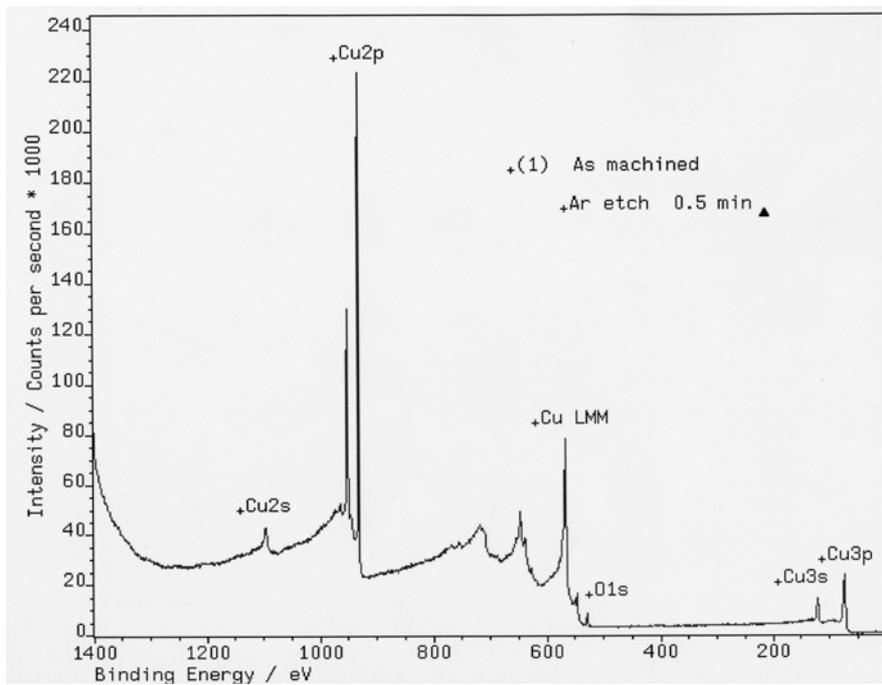


図 2 0 [SC2] XPS: As machined after 1nm sputter.

XPS 狭スペクトル 典型例

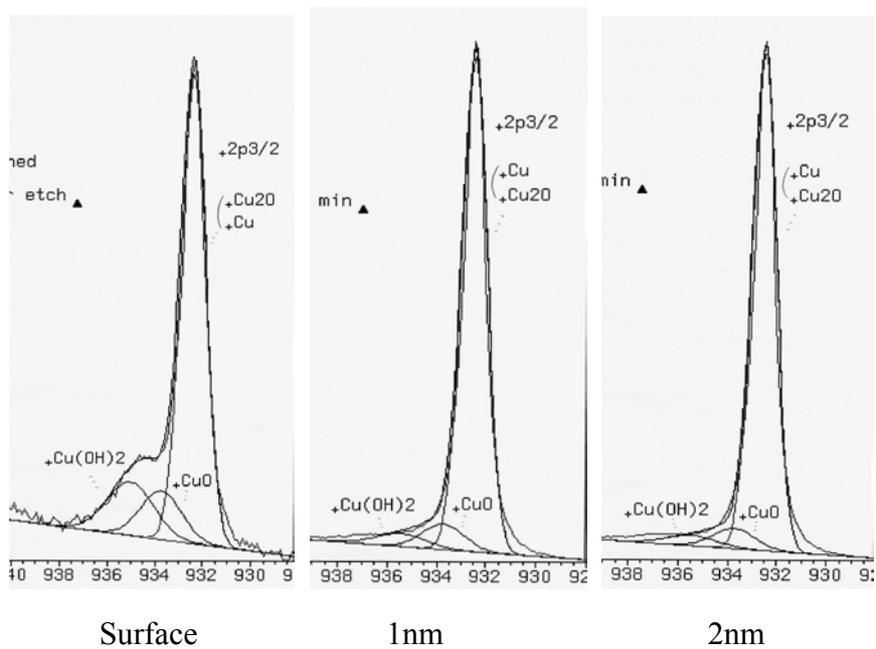


図 2 1 [SC2] XPS: Cu 2p peak of as-machined surface.

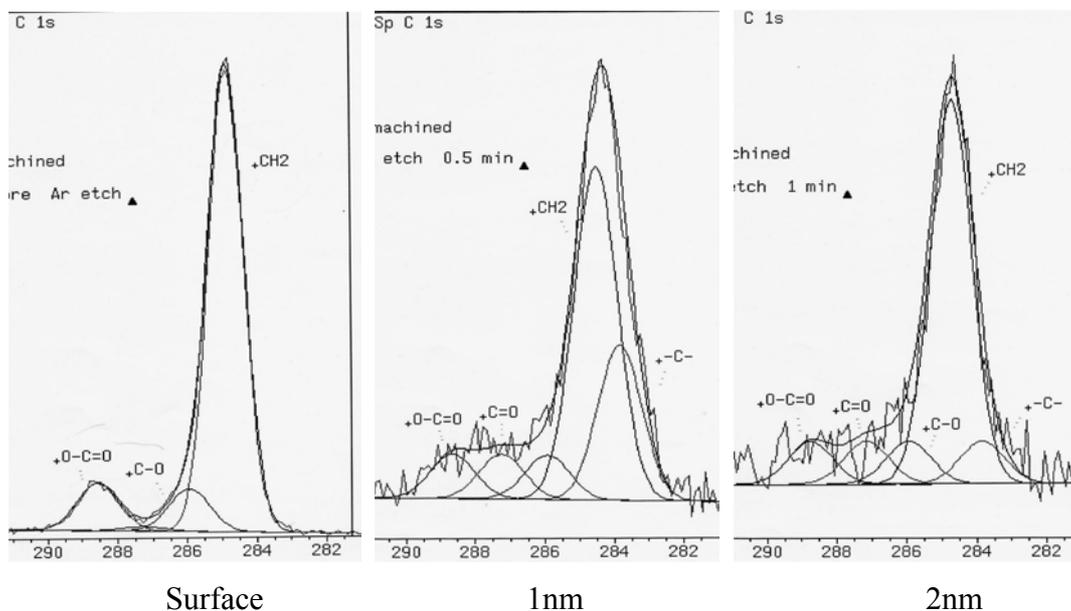


図 2 2 [SC2] XPS: Carbon C1s peak of as-machined surface.

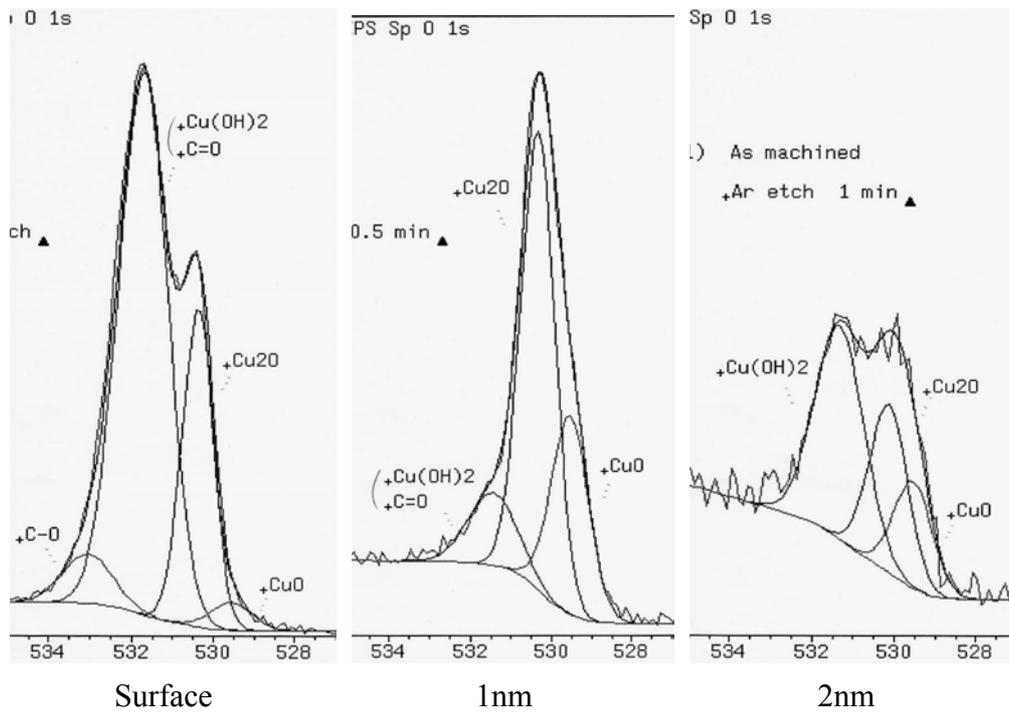


图 2 3 [SC2] XPS: Oxygen O1s peak of as-machined surface.

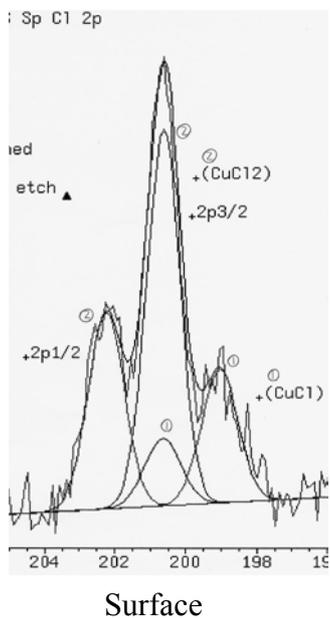


图 2 4 [SC2] XPS: Chlorine 2p peak of as-machined surface.

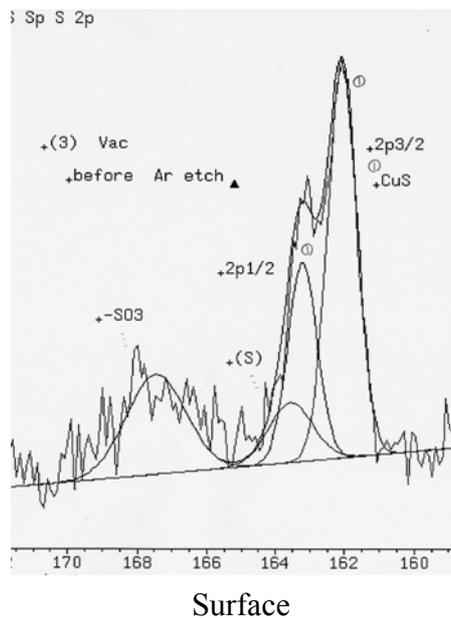


图 2 5 [VAC open] XPS: S2p peak

表 2 : XPS 元素組成分析

試料	スパッタ nm	Cu %	Si %	S %	Cl %	O %	N %	C %
As machined	0	9			2	22		66
	1	85			0.3	9		6
	2	94			0.2	2		4
H2 5min	0	20	5			29		45
	1	93	0.7			3		3
	2	98	0.4			0.6		1
VAC open	0	29		2		35	5	28
	1	72		3		18	1	6
	2	88		1		7	0.4	4
H2 1hr	0	20	7			31		43
	1	81	3			10		6
SC10	0	18			2	23		58
	1	86			0.3	9		5
PC10	0	9	6			26		59
	1	69	4			14		13
N2+_Kerosene	0	13	5			26		57
	1	86	2			7		5
PC2	0	22	1			29		47
	1	85	0.7			11		4
HPR	0	47				29	0.7	24
	1	75				23		3

表 3 : XPS Cu2p 3/2 ピーク分析

試料	スパッタ nm	Cu2p 3/2			
		Cu Cu2O	CuO	Cu(OH)2	CuS
As machined	0	72	12	16	
	1	88	8	5	
	2	90	6	4	
H2 5min	0	81	11	8	
	1	89	7	4	
	2	90	6	4	
VAC open	0	67	16	11	6
	1	81	6	3	9
	2	81	8	4	7
H2 1hr	0	81	11	8	
	1	88	8	4	
SC10	0	83	8	9	
	1	87	9	4	
PC10	0	82	8	9	
	1	86	9	5	
N2+_Kerosene	0	82	8	10	
	1	88	9	4	
PC2	0	79	10	12	
	1	87	9	5	
HPR	0	91	5	4	
	1	89	7	4	

表 4 : XPS O1s ピーク分析

試料	スパッタ nm	O1s			
		CuO	Cu2O	Cu(OH)2 C=O SiO	C-O
As machined	0	3	25	66	6
	1	28	59	13	
	2	20	31	50	
H2 5min	0	4	31	60	4
	1	9	34	47	10
	2	6	21	60	13
VAC open	0	4	39	53	3
	1	10	81	9	
	2	31	54	14	
H2 1hr	0	4	38	55	4
	1	9	31	51	9
SC10	0	4	38	53	5
	1	24	67	8	
PC10	0	2	24	67	6
	1	6	31	50	13
N2+_Kerosene	0	3	31	61	6
	1	14	40	40	5
PC2	0	3	36	57	5
	1	21	68	10	
HPR	0	5	77	16	2
	1	9	85	6	

表5 : XPS C1s ピーク分析

試料	スパッタ nm	C1s				
		-C-	CH2	C-O	C=O	O-C=O
As machined	0		81	9	1	10
	1	25	54	7	7	7
	2	8	68	8	8	8
H2 5min	0		90	4		6
	1	21	62	8	8	
	2	19	69	12		
VAC open	0		67	15	4	14
	1		74	12	4	10
	2	8	68	9	7	8
H2 1hr	0		88	6		7
	1	20	62	7	3	7
SC10	0		84	8		8
	1	18	60	10	4	8
PC10	0		87	6		6
	1	28	49	12	5	5
N2+_Kerosene	0		86	7		7
	1	34	46	10	3	7
PC2	0		79	9		12
	1	12	68	8	3	9
HPR	0		85	7		8
	1	9	66	12	3	9

XPS 定量まとめ

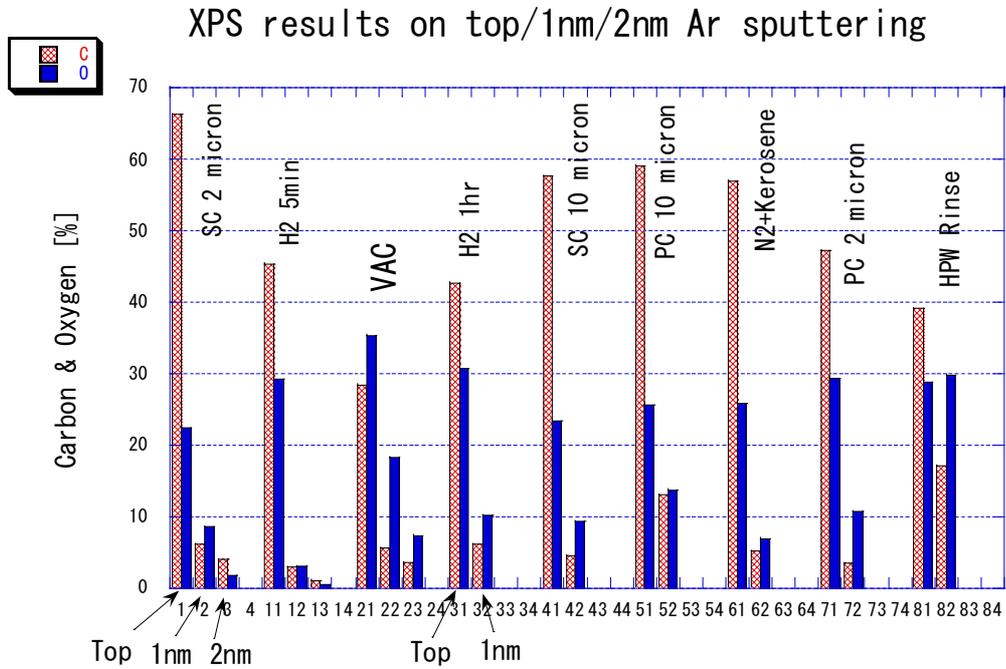


図 2 6 カーボン、酸素の定量。各サンプルに対して左から表面、及び 1 n m スパッタ後、 2 n m スパッタ後の量の純に棒グラフで示してある。

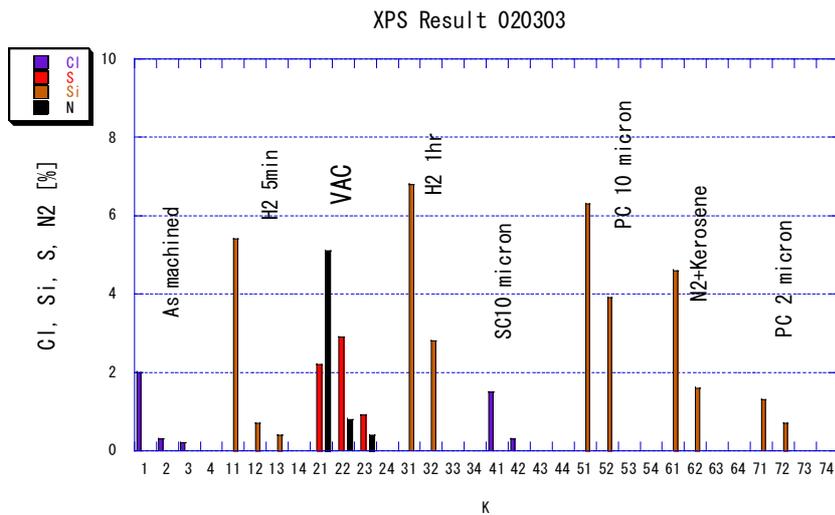


図 2 7 カーボン、酸素以外の元素の XPS での定量

XPS まとめの記述

図19、20及び表2に明瞭に観察されるように、殆どのサンプルに対して、表面には必ず50%近傍のカーボンと20～30%の酸素が認められるが、1nm程度スパッタすると、かなり減少することがわかった。但し、真空炉処理したもの及び高压洗浄したサンプルに関しては、酸素がnm以上に侵入することも確認できて、AES測定と矛盾しないことがわかる。

図22に現れているように、カーボンは殆どがCH₂を形成されていることが表5より明らかである。

図21、23より、銅は主にCu, CuO, Cu₂O, Cu(OH)₂の形態で存在していることがわかる。表3より、CuOとCu(OH)₂の形では、各々数%～10%程度存在しており、その他の大部分はCu自身かCu₂Oであるが、これらの表面での比率を推定しよう。表4から、表面でCu₂O/CuO=10/1であり、また表3から(Cu+Cu₂O)/CuO=10/1でほぼ同じ比率なので、表面の銅の多くはCu₂Oの形に酸化されていることが想像される。

図24から、塩素は、銅との化合物、CuCl, CuCl₂等を形成していることがわかる。

また、真空処理したサンプルで硫黄Sが顕著に観測されたが、図25よりわかるように、主に銅との化合物CuSを形成していることがわかった。

測定結果まとめと推考

ここまで SEM、AES、XPS の各測定結果を示してきたが、最後に一連の測定結果を踏まえて、加速管製作に重要と思われる事項についてまとめる。

- ① どの様に加工、処理しても、現状程度の取り扱いを経ると、表面の 1～2 nm はカーボン、酸素で覆われている。これは、クリーンルーム中とはいえ、炭化水素系等の汚染物質が浮遊していて、作業中の吸着によるものが多いと思われる。[1]
- ② カーボンは殆ど CH₂ 形態である。
- ③ ノンオイル・低酸素分圧加工例では、酸素、カーボン共に標準加工に比べて侵入が深い。(但し、加工ラボが標準と異なるので、それ以外の加工条件の違いが関係していることも否定できない。)
- ④ 空中で2ヶ月程度保存すると、酸素は2nm程度で止まるが、カーボン層は表面の数nm程度まで侵入する。
- ⑤ 真空炉処理をすると、キャップ有無に関わらず、酸素が10nm級侵入する。また、カーボンは数nm級侵入するが、キャップをかぶせることで2nm程度に抑えられる。
- ⑥ エッチングや高圧純水洗浄の湿式処理で酸素が数nm級侵入する。エッチングに関して侵入深さのエッチング時間の依存性を調べると、単調に増加することがわかった。
- ⑦ エッチング、純水高圧洗浄、水素炉処理等で、表面のカーボン量が抑えられたかは、今回の測定では、表面汚染や測定感度、ノイズ等の影響により不明である。取り扱い時や測定時の表面汚染を抑制した状態での測定が必要である。また、加速管製作時にいくら完璧な処理を施しても、処理後に空気等に曝されることがあると、簡単に表面汚染が起こることを考慮すべきことがわかる。特に炭化水素系の汚染は要注意であろう。[1]
- ⑧ 湿式の洗浄では、乾燥工程管理も重要である。真空引き特性が悪かったりすると、シミなどが残る可能性が高く、またその周辺に銅以外の不純物が多数析出したり、ピットを形成したりしやすいようである。加工後の洗浄後の表面でもそれが伺える。

[1] 大見忠弘編：「ウェットサイエンスが拓くプロダクトイノベーション」 p54、サイペック(株)REALIZE 事業部門発行、平成13年。

付録

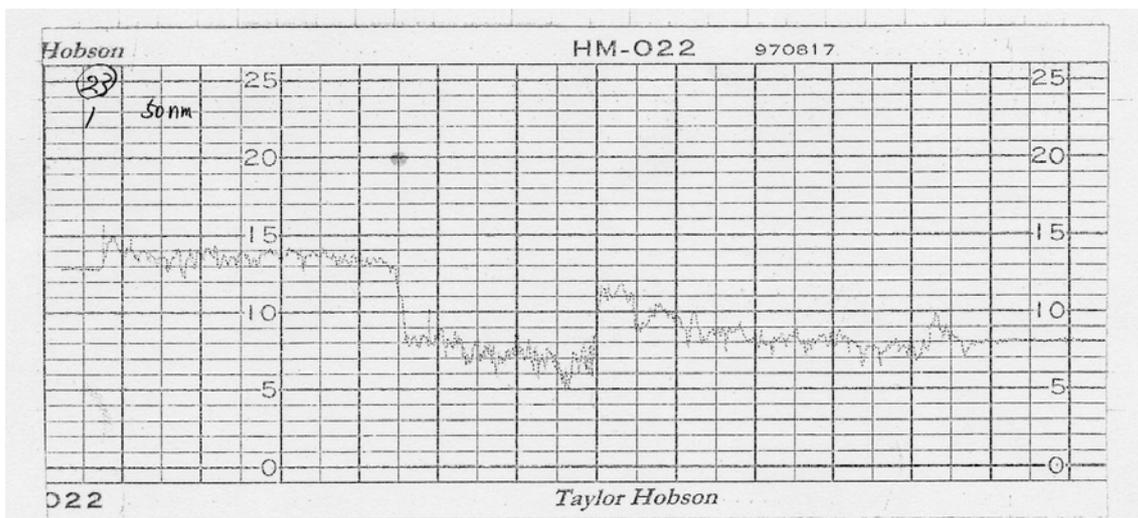
AES でのスパッタレートの評価

AES での Ar スパッタレートの校正は、通常 SiO₂ をスパッタして行われる。今回最終測定終了後にその校正を行うと、100nm フォイルのスパッタが 10.5 分で終了したのではほぼ 10nm/min であったことが確認できた。このように、スパッタレートが安定していたことを確認できる。

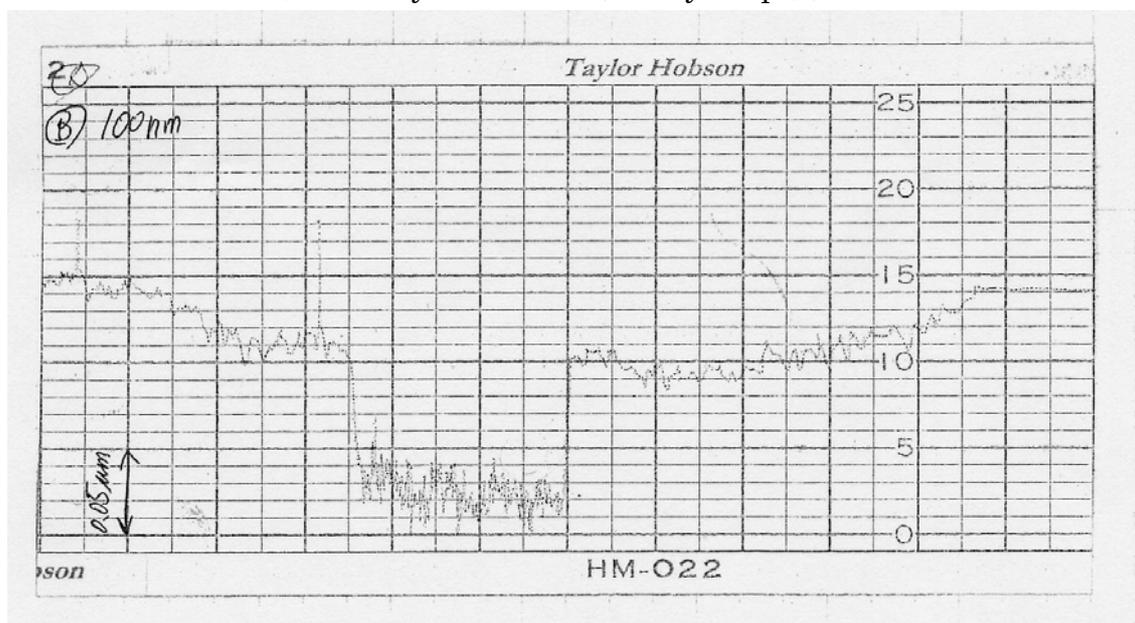
さて、銅に対してのスパッタレートは SiO₂ と異なることが予想されるので、まず (無電界) 硫酸銅メッキした銅に対してのスパッタ時間を測定した。0.1 μm の銅に対して 13.4 分となったので、これより 75 Å/分を得た。

また、今回と同じ試料を、薄い SUS の 0.5 mm スリットを介して 50nm 相当と 100nm 相当のスパッタを施し、できた溝の深さを測定して実際のレートを推定した。溝は、KEK 工作センターのタリーステップを用いた。結果を下記 2 例に示した。

50nm スパッタ→Taylor Hobson 社 Taly Step 測定 50±10 nm



100nm スパッタ→Taylor Hobson 社 Taly Step 測定 80±15 nm



結論：

結果をまとめると下表のようになった。

方法	厚さ	時間	スパッタレート
単位	nm	min	nm/min
SiO ₂	100	10.5	9.5
銅メッキ	100	13.4	7.5
マスクング	50±10	5	10
マスクング	85±15	10	8.5

これらから、今回の AES 測定での、試料、無酸素銅に対するスパッタレートは SiO₂ 換算に比べて 8～9 割であると評価できた。この値は、メッキ銅での測定とも矛盾しない。従って、スパッタ条件を今回と統一して、

8 nm/min

として解析した。