



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	SIMSによる高純度銅中の微量金属不純物の定量分析
Author(s)	竹下, 博之; 香川, 卓也; 鈴木, 亮輔 他
Citation	日本金属学会誌, 60(3), 290-294 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.60.3_290
Issue Date	1996-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74869
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 60(3) 290.pdf



SIMS による高純度銅中の 微量金属不純物の定量分析

竹下博之[†] 香川卓也^{††} 鈴木亮輔
大石敏雄^{†††} 小野勝敏

京都大学工学部エネルギー応用工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 3 (1996), pp. 290-294

Quantitative SIMS Analysis of Trace Metallic Impurities in High Purity Copper

Hiroyuki T. Takeshita, Takuya Kagawa, Ryosuke O. Suzuki,
Toshio Oishi and Katsutoshi Ono

Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto

Quantitative analysis of trace amounts of dominant impurities in copper, Ag, Fe, Ni and Pb, were studied using secondary ion mass spectrometry (SIMS). Based on the survey of the secondary ions species, which disturbed the detection of atomic ions of impurities, the removal of these disturbance is proposed as the two methods; applying the high resolution of mass spectrometry, and calculating the isotopic abundance. The precision, detection limit and relative sensitivity factor were experimentally discussed to establish the reliable quantitative SIMS analysis at the local area of high purity copper.

(Received October 20, 1995)

Keywords: secondary ion mass spectrometry, impurity in copper, quantitative analysis, high resolution analysis, isotopic abundance

I. 緒 言

銅中の微量不純物は電気伝導度、強度、再結晶温度や熱伝導度などの様々な物性に影響を及ぼすため⁽¹⁾⁽²⁾、半導体デバイス用の極細線や薄膜への用途に、超高純度銅が近年開発されつつある⁽²⁾。このような高純度銅中の微量不純物の分布を評価するためには、優れた元素検出能力と空間分解能を併せ持つ局所分析技法が必要である。

二次イオン質量分析法(SIMS)はこのような要求を満たす微量不純物の評価手段として有望である。SIMSによる分析は、分析対象の微量不純物によってその検出方法が必ずしも同一ではなく、さらに他の元素の存在によって分析結果が大きく左右される⁽³⁾⁽⁴⁾という欠点があり、個々の微量不純物に対し、これらを検討した上での定量分析法の確立が必要である。しかし、SIMSによる銅中の微量不純物の定量化に関する研究は、酸素など一部の元素を除いてはほとんど報告されていない⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

本研究は、銅中の主要な金属不純物である、Ag, Fe, NiおよびPbについて、測定方法や検出下限の検討を行い、信頼性

の高いSIMSによる局所微量定量分析法の確立をめざすものである。なお、Fe, Ni, Pbに関するSIMS定量分析の試みがすでに報告されているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、分析阻害要因について明らかではなく、本研究で詳細に検討する。

II. 実験方法

試料は、出発原料として99.99%純度のJIS第1種無酸素銅にAg, Fe, Ni, Pbを所定量添加し、溶解することにより作製した。表面酸化層を除去した250gの無酸素銅をアルミナ坩堝に入れ、Ar-5% H_2 気流中、電気炉で1430 Kに加熱して融解した。内径4 mmの不透明石英管を用いて融液を採取急冷しこれを不純物無添加の分析用試料(Blank)とした。さらに、濃度5, 20, 50, 150, 300 mass ppmを目標に測定対象元素を無酸素銅箔に包んで順次添加し、添加毎に十分な攪拌保持を行った後、同様に融液を採取した。なお、Feの添加に際しては融解温度を1473 Kとした。急冷後、酸洗浄水洗により表面酸化皮膜を除去し、6濃度の各二元合金試料を準備した。

作製した試料のバルク濃度はアルゴンプラズマ発光分光分析(ICP-AES)により決定した。本化学分析に際し、母相の銅がいわゆるマトリクス効果を示し微量不純物の分析に干渉作用を生じたので、Fe, Ni, Pbについてはあらかじめ脱銅電析によ

[†] 京都大学大学院生、現在：大阪工業技術研究所

^{††} 京都大学大学院生、現在：松下電工(株)

^{†††} 現在：関西大学工学部

Table 1 ICP-AES chemical analysis of Ag, Fe, Ni and Pb in the 21 binary alloys used for SIMS.

		Concentration (mass ppm metal)					
Ag	Sample Name	Blank	A	B	C	D	E
	ppm Ag	5.55	10.0	29.7	66.0	187	380
Fe	Sample Name	Blank	F	G	H	I	J
	ppm Fe	1.39	4.98	15.5	50.8	151	325
Ni	Sample Name	Blank	K	L	M	N	O
	ppm Ni	2.0	7.7	24.0	59.5	209	444
Pb	Sample Name	Blank	P	Q	R	S	T
	ppm Pb	0.6	4.9	24.7	69.6	124	160

Table 2 Operating conditions of SIMS analysis.

Primary ion species	O ₂ ⁺
Accelerating voltage	15 kV
Primary ion current	3 μ A
Beam diameter	150 μ m
Sputtered area	0.48 mm $\times$ 0.67 mm
Analyzed area	0.20 mm $\times$ 0.28 mm (for Ag, Ni) 0.28 mm $\times$ 0.39 mm (for Fe, Pb)
Width of exit slit	200 μ m
Width of collector slit	400 μ m (for Ag, Ni) 10 μ m (for Fe) 50 μ m (for Pb)

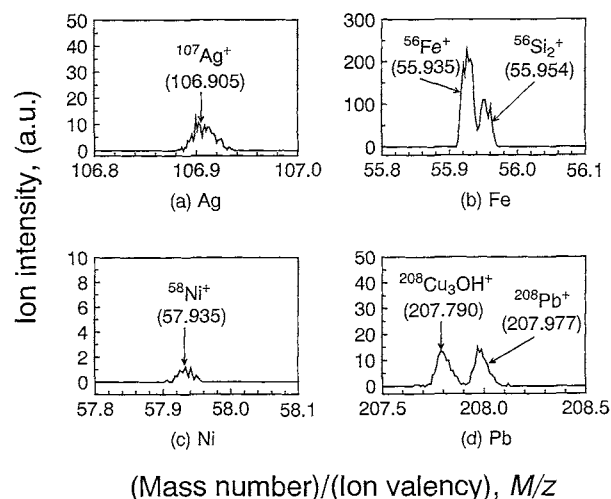
り、試料を溶解した硝酸酸性水溶液から95~99%の銅を除去後、分析した。Agについては脱銅電析が不可能であるため、試料溶液と同一濃度になるよう ICP-AES 較正用標準溶液に銅イオンを添加して用いた。Table 1 に作製した試料の ICP-AES による化学分析結果を示す。

SIMS 測定用の試料は研磨紙とアルミナバフを用いて鏡面研磨した。表面に残留する研磨材や加工層は硝酸水溶液で除去し、蒸留水、有機溶媒による洗浄後、SIMS 装置(日立製作所製, IMA-3)に挿入した⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾。SIMS 測定条件を Table 2 に示す。微量な金属元素を感度良く検出するため、一次イオンは正二次イオン収率の高い O₂⁺ イオンを用い、スパッタ速度を大きくするため、加速電圧、一次イオン電流密度を大きく設定した。なお分析は試料表面の数百 μ m 角の局所領域からの二次イオンのみで行った。

III. 実験結果

1. 二次イオンの選択

試料中の分析対象元素濃度は数 100 ppm 以下の微量であった二次イオン強度が小さいため、分析に用いる二次イオンを注意して選択した。SIMS で発生する二次イオンには原子イオンの他に、クラスターイオン、多価イオンなどがあるが、マス

Fig. 1 Mass spectra of (a) $^{107}\text{Ag}^+$, (b) $^{56}\text{Fe}^+$, (c) $^{58}\text{Ni}^+$ and (d) $^{208}\text{Pb}^+$.

ペクトルを調査した結果、もっとも高強度であった原子イオンを選択した。分析元素に同位体が存在する場合は、天然同位体比が最大である原子イオンを選択した。この結果、 $^{56}\text{Fe}^+$, $^{58}\text{Ni}^+$, $^{208}\text{Pb}^+$ を分析イオンとした。Ag に関しては、 ^{107}Ag , ^{109}Ag の存在率がそれぞれ51.35%, 48.65%とほぼ同じであるので、両者を測定した。装置定数を相殺するための規格化イオンとしては、マトリクスである銅の $^{63}\text{Cu}^+$ を選択した。

選択した分析二次イオン強度 I を質量数/イオン価数 (M/z) に対して測定した結果を Fig. 1 に示す。Ag, Ni 希薄合金では分析イオンに重畳するような妨害イオンは明瞭には認められなかったが、Fe 合金では $^{56}\text{Si}_2^+$ ($=^{28}\text{Si}_2$), Pb 合金では $^{208}\text{Cu}_3\text{OH}^+$ ($=(^{63}\text{Cu})_2(^{65}\text{Cu})^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) が分析イオンのピーク近傍に認められる。これらのイオンを構成する Si は出発原料の無酸素銅中の微量不純物であり、H および O は一次イオンおよび試料室残留ガスに起因する。

以上より Ag, Ni は、質量分解能300~500程度の通常の方法で深さ方向分析を行うこととした。この通常モードでは最高20種類のイオンをほぼ同時に測定でき、また装置の検出能力が高い状態で測定できる⁽³⁾。一方、Fe, Pb に関しては、Fig. 1 に示した妨害イオンを高分解能質量分離のため、Table 2 に示したようにコレクタスリット幅を狭めて深さ方向分析を行った。この高分解能モードでは最高10000まで質量分解能を高めることができるが、装置の検出能力が低下し、また規格化のための Cu イオンを同時に測定することができない。そこで、高分解能モードで測定した直後、通常モードで Cu イオンを測定し、両者の比をとって測定値とした。

2. 銅中の微量元素の定量化

Cu 中の Ag, Fe, Ni, Pb の各元素に対し各濃度の試料につき、濃度偏析や結晶粒方向の影響を考慮して数ヶ所の測定点でイオン強度を測定した。各濃度におけるイオン強度比の平均値を

Fig. 2 に示す. Fe と Ni は, 濃度の対数に対してイオン強度比の対数の傾きがそれぞれ 1.08, 0.942 と, 1 に近い良好な直線関係を示した. なお, 既報⁽⁶⁾⁽⁷⁾の $^{60}\text{Ni}^+$ に比べ同位体存在比の高い $^{58}\text{Ni}^+$ は, イオン強度が高い点で定量分析に有利である. Ag, Pb は濃度の低下とともに傾きが小さくなり, 10 ppm 以

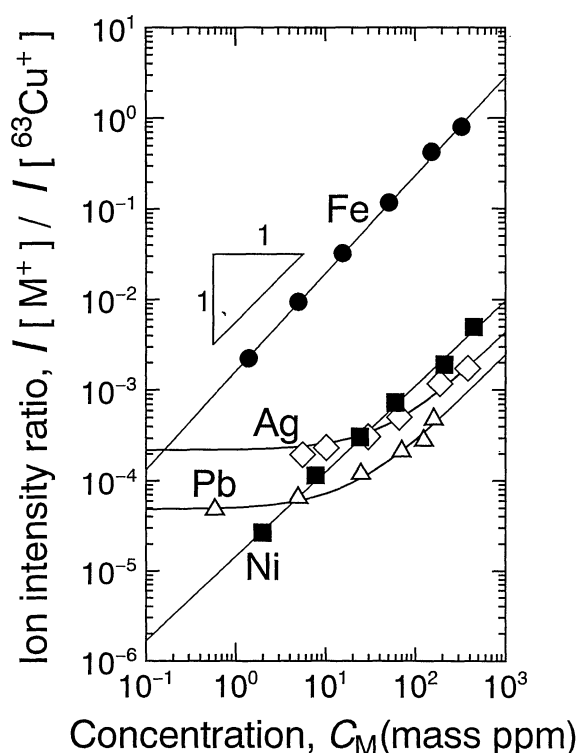


Fig. 2 Relationships between ion intensity ratios, $I[M^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$ ($M=^{109}\text{Ag}$, ^{56}Fe , ^{58}Ni and ^{208}Pb), and concentration of element, M .

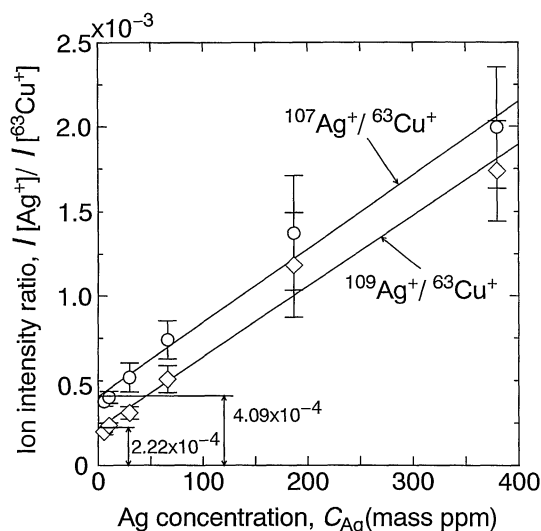


Fig. 3 Relationships between ion intensity ratios, $I[n\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$ ($n=107$ and 109), and Ag concentration.

Table 3 Relative standard deviations (RSD) of ion intensity ratios normalized by intensity of $^{63}\text{Cu}^+$. Sample names correspond to those in Table 1.

Ion species		Relative standard deviation (%)					
Ag	Sample Name	Blank	A	B	C	D	E
	$I[^{107}\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	7.1	8.8	16	15	25	18
	$I[^{109}\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	7.9	6.3	12	15	26	17
Fe	Sample Name	Blank	F	G	H	I	J
	$I[^{56}\text{Fe}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	14	8.4	6.6	14	11	24
Ni	Sample Name	Blank	K	L	M	N	O
	$I[^{58}\text{Ni}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	17	16	3.3	9.4	9.0	7.7
Pb	Sample Name	Blank	P	Q	R	S	T
	$I[^{208}\text{Pb}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	20	15	49	20	7.8	17

下の低濃度ではほぼ一定値となった. なお, 本実験濃度範囲では Ag, Fe, Ni, Pb の各元素に対しイオン強度は検出器の検出下限以上であった.

Fig. 2 中の Ag の結果は $^{109}\text{Ag}^+$ について示したが, $^{107}\text{Ag}^+$ でも同様の結果が得られた. Fig. 3 に $^{107}\text{Ag}^+$ と $^{109}\text{Ag}^+$ についての結果を比較して示す. 両者の最小自乗直線は大きな正の切片を有し, 両者の比は 1.842 : 1 となる. これは, $^{107}\text{Ag}^+$ と $^{109}\text{Ag}^+$ の天然同位体の比 1.056 : 1 とは異なる.

Table 3 に各測定値の測定誤差の目安となる相対標準偏差 (RSD) を示す. 大半の試料が RSD 値として 25% 以内で測定可能であった. RSD 値の濃度依存性は元素により異なった. すなわち, Ag, Fe では高濃度でやや大きな値を示すが, Ni は逆に高濃度で小さくなり, Pb の濃度依存性は明らかでない.

IV. 考 察

1. Ag, Pb 分析における妨害イオン

分析対象元素 M のイオン強度およびマトリックスの銅イオンの強度をそれぞれ $I[M^+]$, $I[\text{Cu}^+]$ とすると, イオン強度比 $I[M^+]/I[\text{Cu}^+]$ は濃度 C_M に対して,

$$I[M^+]/I[\text{Cu}^+] = C_M \cdot K[M^+]/K[\text{Cu}^+] \quad (1)$$

と表せる. ここで $K[M^+]$ および $K[\text{Cu}^+]$ は M^+ および Cu^+ の二次イオン収率を表し, 本研究のような低濃度では一般に定数と見なせる. したがって, 式 (1) の両辺の対数をとると,

$$\log \{I[M^+]/I[\text{Cu}^+]\} = \alpha + \log C_M \quad (\alpha: \text{定数}) \quad (2)$$

となり, Fig. 2 では傾き 1 の直線関係となる.

一方, 分析対象元素の二次イオンが他のイオン B^+ のイオン強度 $I[B^+]$ により妨害を受けると, 式 (1) は

$$I[M^+]/I[\text{Cu}^+] = C_M \cdot K[M^+]/K[\text{Cu}^+] + I[B^+]/I[\text{Cu}^+] \quad (3)$$

となる. B^+ が M を含まないイオン種であれば, 通常 $I[B^+]/I[\text{Cu}^+]$ は C_M に無関係な定数 β で表せるから, 式 (3) は

$$\log \{I[M^+]/I[\text{Cu}^+]\} = \log \{\alpha \cdot C_M + \beta\} \quad (4)$$

ここで, $\alpha \cdot C_M \ll \beta$ となるような M の低濃度域では,

$$\log \{I[M^+]/I[Cu^+]\} = \log \beta \quad (5)$$

となり、イオン強度比は一定値に近づくことになる。

Fig. 2 において、Fe, Ni については傾きがほぼ 1 の直線関係が得られたのは、測定イオン強度値に妨害イオンの著しい混入がなかったためである。一方、Ag, Pb についてはイオン強度比と濃度の関係が式(4), (5)で近似できることから、ある種の妨害イオンが混入していると考えられる。

Ag に関しては Fig. 1 に示したように妨害イオンは顕著には認められなかった。しかし、1000 mass ppm の Si を含む Cu-450 ppm Ag 試料を別に作製してその $M/z=107$ 近傍を精密に質量分離したところ、Fig. 4 に示すように Ag^+ に重畳する別のピークが認められた。これは質量差から $^{107}CuSiO^+$ の可能性がある。さらに天然同位体比から計算される分子種 $^{107}CuSiO$ と $^{109}CuSiO$ の比は 1.942:1 であり、Fig. 3 の y 切片の比 (1.842:1) に近い。以上から、Ag 分析における妨害イオンは $CuSiO^+$ であると判断した。したがって、Fig. 1 で $CuSiO^+$ が明瞭には確認できなかったのは、高質量分解能モードのため強度検出能が不足したためであろう。

Pb について中田ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾は、 Cu_3O に関する二次イオンが妨害することを示唆しているが、本研究では高質量分解能により $^{208}Cu_3OH^+$ を分離して測定したにも拘わらず、なお妨害イオンが混入していると考えられる。装置分解能と銅中の微量不純物を考慮すると、本高分解能モードで質量分離不可能なイオンとして、例えば $^{208}PbH^+$ が考えられるが、本研究では妨害イオン種を特定することができなかった。信頼性向上のためには、妨害イオンを特定するほか、一次イオン種の酸素とのクラスターイオン PbO^- 等をも考慮した分析イオンの選択が必要であろう。

2. 同位体比を用いた計算による Ag^+ と $CuSiO^+$ の分離

Ag^+ と $CuSiO^+$ の質量分離は、Fig. 3 のように両者のピークが重畳するため困難である。また二次イオンエネルギー分布の違いを利用するエネルギー分離法⁽³⁾⁽⁸⁾を適用しても装置の二次イオン検出能力の大幅な低下は避けられない。そこで本研究では、装置の検出能力が低下しない分離方法として、同位体比

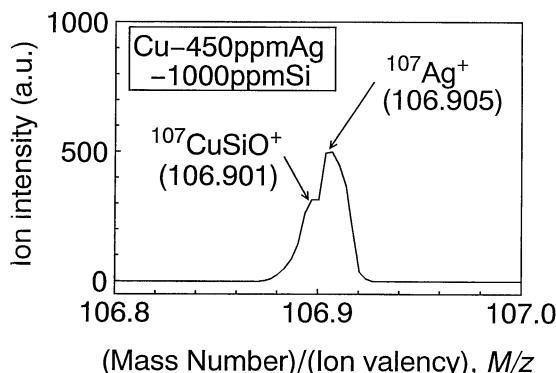


Fig. 4 Mass spectrum for Cu-450 ppm Ag-1000 ppm Si specimen.

を用いた計算によるピーク分離を試みた。 $M/z=107, 109$ で通常モードで測定した二次イオン強度をそれぞれ $I(107)$, $I(109)$ とすると

$$I(107) = I[^{107}Ag^+] + I[^{107}CuSiO^+] \quad (6)$$

$$I(109) = I[^{109}Ag^+] + I[^{109}CuSiO^+] \quad (7)$$

また、天然同位体比より、

$$I[^{107}Ag^+] = 1.056 \cdot I[^{109}Ag^+] \quad (8)$$

$$I[^{107}CuSiO^+] = 1.942 \cdot I[^{109}CuSiO^+] \quad (9)$$

の関係があるから、式(6)~(9)より

$$I[^{107}Ag^+] = 2.312 \cdot I(109) - 1.190 \cdot I(107) \quad (10)$$

$$I[^{109}Ag^+] = 2.190 \cdot I(109) - 1.128 \cdot I(107) \quad (11)$$

したがって、測定値 $I(107)$, $I(109)$ から Ag^+ によるイオン強度のみを抽出することが可能となる。本法により分離した Ag^+ のイオン強度比と Ag 濃度の関係を Fig. 5 に示す。最小自乗直線の傾きは 0.98 と 1 に近く、妨害イオンの影響が良好に除去された。なお、RSD 値には上記の計算誤差が加算されるため、分離前と比べて RSD 値は増加する。例えば ICP-AES 分析値 5.55 ppm の Blank 試料では RSD 値は 150% となり、また計算イオン強度が負となる場合があった。これらは検出下限以下と判断して、Fig. 5 の最小自乗直線の計算には除外した。

3. 検出下限と相対感度係数

本実験値をもとに検出下限および相対感度係数を見積もる。検出下限は、Blank 試料として作製した最低濃度試料での SIMS 分析値(イオン強度比)の標準偏差 σ_{blank} を用い、最小自

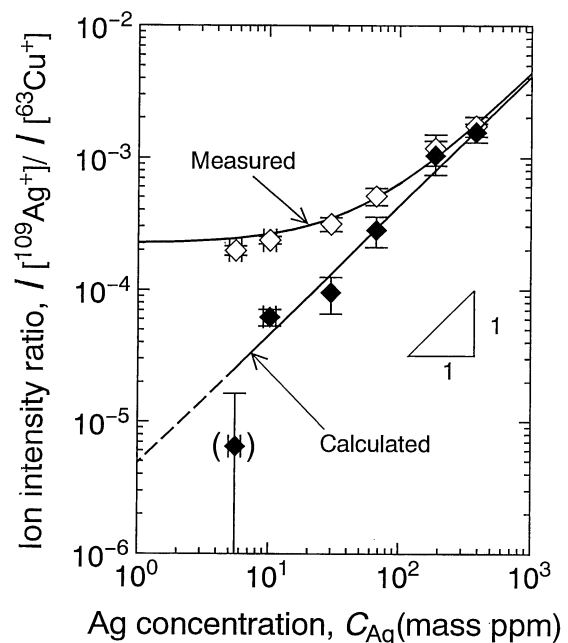


Fig. 5 Ion intensity ratios of $I[^{109}Ag^+]/I[^{63}Cu^+]$ against Ag concentration. The open and closed symbols are the measured values and the calculated ones, respectively.

Table 4 Detection limit (D.L.) and relative sensitivity factor (RSF) of Ag, Fe, Ni and Pb in copper.

Ion species	Method*	D.L.(ppm)	RSF
Ag	$I[^{107}\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	Normal	18
	$I[^{109}\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	Normal	11
	$I[^{107}\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	Calc.	6
	$I[^{109}\text{Ag}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	Calc.	6
Fe	$I[^{56}\text{Fe}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	High	<0.6
Ni	$I[^{58}\text{Ni}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	Normal	0.9
Pb	$I[^{208}\text{Pb}^+]/I[^{63}\text{Cu}^+]$	High	12

* : Normal : depth profiling with normal mass resolution.

Calc. : calculation by isotopic abundance.

High : depth profiling with high mass resolution.

乗直線で $3\sigma_{\text{blank}}$ を与える濃度とする。銅に対する元素 M の相対感度係数 (RSF) は,

$$RSF = (I[M^+]/N_M) \cdot (N_{\text{Cu}}/I[\text{Cu}^+]) \quad (12)$$

で表される。ここで, N_M, N_{Cu} はそれぞれ元素 M と Cu のモル分率である。式(12)を用いて Ag, Fe, Ni および Pb の Cu に対する RSF を求めた結果を Table 4 に示す。

妨害イオンの混入のなかった Fe, Ni では 1 ppm 以下まで検出可能であったが, 妨害イオンの影響を受けた Ag, Pb の検出下限は 10 ppm 以上となった。Fe, Ni, Pb についての結果は中田らの報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾におおむね一致した。

以上に鑑みその改善策として前節の計算法により妨害イオンを除去した場合, Ag については検出下限は 6 ppm に改善された。なお, Blank 試料の測定値に対する標準偏差 σ_{blank} から算出される Fe の検出下限は 0.6 ppm であったが, さらに低濃度まで検出可能であろう。Fe の RSF は他元素より約100倍大きいこと, Blank 試料の測定でもイオン強度が十分高いこと, を考え併せると, Fe は数 10 ppb まで検出できると期待される。

V. 結 言

本研究では銅中の数 ppm～数 100 ppm レベルの Ag, Fe, Ni, Pb に対し SIMS による局所定量分析を行った。いずれの元素も相対標準偏差 RSD が25%以内で定量可能である。銅あるいは

は不純物元素の二次イオンによる妨害を受けやすいことから, それらの原因と対策について重点的に調べた。

(1) Ag は微量の Si の存在により CuSiO^+ による妨害を受けたので同位体比を用いた計算によりその影響を分離した。本法により, 検出下限は 6 ppm まで改善される。分析誤差は増加したが, RSD 値約30%以内で 10 ppm まで定量可能となる。

(2) Fe は微量の Si に起因する Si^+ の妨害を受けたが, 分析計の分解能を高めることにより質量分離し, RSD 値25%以内で約 1 ppm まで定量可能となる。検出下限は高くても 0.6 ppm である。

(3) Ni は妨害イオンの影響なく測定可能であり, RSD 値 20%以内で 2 ppm まで定量できる。検出下限は 0.9 ppm である。

(4) Pb には少なくとも Cu_3OH^+ の妨害があるが, これを分離した高分解能モードでも不明な他イオンの妨害を受け, 検出下限は 12 ppm にとどまる。

本研究に当たり, 京都大学工学部材料工学教室 富井洋一先生には有意義な議論を頂きました。実験には京都大学大学院 西 隆之氏(現:住友金属株式会社), 佐野忠徳氏(現:住友電工株式会社), および京都大学工学部材料工学教室 羽村 守氏のご協力を賜りました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- (1) 西山進一: 日本金属学会会報, **28**(1989), 137.
- (2) 岡本晴道, 緒方 俊, 川澄良雄, 山本則雄, 大田一義, 寺崎秀敏: 資源・素材学会誌, **105**(1989), 150.
- (3) 竹下博之, 鈴木亮輔, 小野勝敏: まてりあ, **33**(1994), 356.
- (4) C. A. Evans, Jr.: Anal. Chem., **42**(1970), 1130.
- (5) 西 隆之, 佐野忠徳, 竹下博之, 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会誌, **54**(1990), 480.
- (6) 中田嘉信, 須賀久明, 高塚利元, 峰 和久: 「諸材料中の酸素, 水素定量の最近の発展と諸問題シンポジウム」予稿, 日本金属学会, 仙台, (1991), p. 28.
- (7) Y. Nakada, T. Koutsuka, K. Mine and H. Suga: Proc. of 9th Intern. Conf. of Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS-IX, Ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner, John Wiley & Sons, Chichester, (1994), p. 199.
- (8) 竹下博之, 富井洋一, 鈴木亮輔, 小野勝敏: 日本金属学会誌, **59**(1995), 973.