

超熱酸素分子線によるCu合金表面の酸化過程の高分解能X線光電子分光研究

High-resolution XPS study of oxidation on Cu contained alloy surfaces induced hyperthermal oxygen beam

岡田 美智雄¹⁾

橋之口 道宏¹⁾

吉越 章隆²⁾

寺岡 有殿²⁾

Michio OKADA

Michihiro HASHINOKUCHI

Akitaka Yoshgoe

Yuden TERAOKA

¹⁾大阪大学

²⁾原子力機構

(概要) Cu₃Au 単結晶表面を用いて、酸素分子による極薄酸化膜形成過程の表面温度依存性を追跡し、これまで得ている Cu 単結晶表面での結果と比較する。それにより極薄酸化膜形成過程への合金化の効果を検討した。具体的には Cu₃Au(110)表面の表面温度を変化させながら、表面酸化がどのように進んでいるのかを放射光を用いた高分解能光電子分光法により追跡した。表面温度 300~500 K の範囲において、Cu₃Au(110)表面における酸化反応の表面温度依存性を調べることで、酸化物生成過程に Cu 原子の拡散過程が重要であることがわかった。

キーワード：銅合金酸化過程、高分解能 X 線光電子分光法

1. 目的

次世代のナノ配線材料や新規太陽電池の基板として銅 (Cu) をベースとしたナノ構造は有用であることが期待されている。我々は、その Cu の酸化プロセスのダイナミクスを詳細に理解し極薄ナノ酸化膜生成を制御しようとしている。一方で、配線材料という観点からは、酸化による腐食が重要な問題となる。腐食過程としての酸化過程を解明し、耐腐食性の高い材料の開発が求められている。ここでは、特に Cu を含有する CuAu 合金表面に着目し、極薄酸化膜生成反応における合金化の効果とその表面温度依存性に関する重要な基礎物性情報を世界に先駆けて得る。本研究では、Cu₃Au 単結晶表面を用いて、酸素分子による極薄酸化膜形成過程の表面温度依存性を追跡し、これまで得ている Cu 単結晶表面での結果と比較する。それにより極薄酸化膜形成過程への合金化の効果を解明することが目的となる。具体的には Cu₃Au(110)表面の表面温度を変化させながら、表面酸化がどのように進んでいるのかを放射光を用いた高分解能光電子分光法により明らかにすることである。その結果、酸素分子による Cu₃Au 表面酸化に表面温度がどのような寄与をするのかを明らかにする。また、過去の我々の研究から、酸化に伴い Cu が表面に析出し酸化物を形成することがわかっている[1-3]が、表面温度を変化させながら酸化物形成を追跡することで、合金酸化過程の熱的效果が明らかになる。さらに、これまで提案してきている Cu₃Au 表面層に形成される Au に起因する保護膜の性質を詳細に検討する。このような Cu を含む合金の酸化に関する研究はナノエレクトロニクスや新規太陽電池の開発分野の発展にとって特に重要である。

2. 方法

SPRing-8 BL23SU に設置してある表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) を用いて行った。Cu₃Au(110)表面は、Ar⁺イオンスパッタリングと 750 K でのアニーリングを繰り返すことにより清浄化した。X 線光電子分光 (XPS) により不純物がないこと、ならびに、低速電子回折 (LEED) が鋭い(110)表面のパターンを示すことにより清浄化の確認を行った。その後、O₂雰囲気下で表面を酸化し、シンクロトロン放射光を用いた XPS により各種光電子ピークを測定し酸化の程度を評価した。O₂露出時の表面温度は 300、400 ならびに 500 K に設定して実験を行った。XPS の測定はすべて室温にて行った。

3. 研究成果

図 1 に、表面温度 300、400 並びに 500 K で酸素雰囲気下において、 4.1×10^{15} molecules $\cdot$ cm $^{-2}$ の酸素分子を Cu₃Au (110) 表面に暴露した際に得られた (a) O 1s XPS スペクトルならびに (b) Au 4f スペクトルを示す。図 1 (a) に示すように、いずれの表面温度でも結合エネルギー 530.0 eV に主ピークが観測された。表面温度 300 および 400 K で得られた O1s スペクトルの全ピーク強度が同定度であるに対して、500 K ではその 7 割程度であることから、500 K では酸化反応効率が小さいことが分かる。また、O1s のピークの形状に関しては、明らかな表面温度依存性が存在する。300 K では、低結合エネルギー側に裾をひいた形になっている。この低結合エネルギーの成分は、表面 Au 原子上に生成した -Cu-O-Cu-O- に帰属される。表面温度 400 K では、O1s ピークの形は概ね対称である。これは、-Cu-O-Cu-O- が析出した Cu 上に生成していることを示している。一方、500 K では、高結合エネルギー側に僅かに裾を引いた形になっている。図 1 (b) に示す Au 4f のスペクトルにおいても、同様に表面温度依存性が確認された。結合エネルギー 84.5 eV (Au 4f_{7/2}) の位置にバルク Au に由来するピークが観測された。一方で、84.0 eV (Au 4f_{7/2}) に表面の Au に由来するピークが観測され、その強度は表面温度の上昇とともに減少している。これは、Cu 原子が表面近傍に析出し、表面に露出した Au が減少していることを示している。500 K では、酸化反応が表面への Cu 原子の析出を伴って効率よく起こるため、Cu₂O 相が生成していると考えられる。

図 2 に酸素の暴露量に対してプロットした酸素の表面被覆率変化を示す。表面温度 300 および 400 K と比較して、500 K では、酸素の表面被覆率が 0.2 ML 以上において明らかに酸化反応効率が小さい。これは、酸化物生成反応が促進される一方で、O₂ の前駆体経路の解離吸着が脱離のため起こりにくくなっているためである。

4. 結論・考察

表面温度 300~500 K の範囲において、Cu₃Au (110) 表面における酸化反応の表面温度依存性を調べることで、酸化物生成過程に Cu 原子の拡散過程が重要であることを示した。今後は異なる面方位の Cu-Au 系との比較を系統的に行い、Au との合金化が反応性に与える影響を、より一般的に検討する予定である。

5. 引用(参照)文献等

- [1] M. Okada et al., Applied Physics Letters, 89, 201912 (2006).
- [2] M. Okada et al., Surface Science, 600, 4228 (2006).
- [3] M. Okada et al., Applied Surface Science, 256, 5676 (2010)

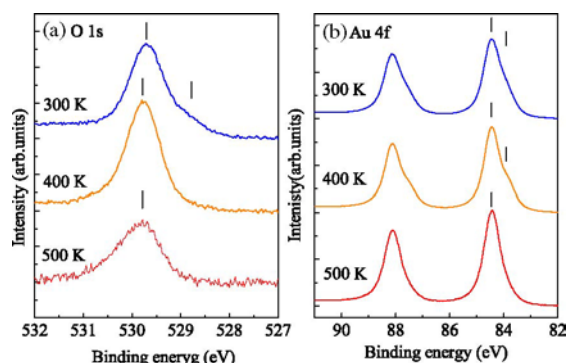


図 1 酸素に暴露した Cu₃Au (110) 面の
(a) O1s および (b) Au 4f XPS スペクトル

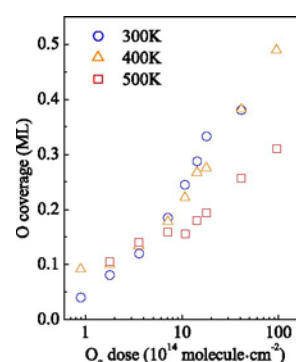


図 2 酸素被覆率の酸素暴露量
依存性およびその表面温度変化