

# 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<sup>1)</sup>

橋之口 道宏<sup>1)</sup>

吉越 章隆<sup>2)</sup>

寺岡 有殿<sup>2)</sup>

Michio OKADA

Michihiro HASHINOKUCHI

Akitaka Yoshgoe

Yuden TERAOKA

<sup>1)</sup> 大阪大学 <sup>2)</sup> 原子力機構

(概要) Cu<sub>3</sub>Au(110) 単結晶表面を用いて、超熱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調査し、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における合金化の効果を検討した。具体的には Cu<sub>3</sub>Au(110) 表面の表面温度を変化させて、表面酸化過程をシンクロトロン放射光を用いた高分解能 X 線光電子分光法により追跡した。Cu<sub>3</sub>Au(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により、酸化物生成過程において 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の太陽電池の基板として銅 (Cu) をベースとしたナノ構造は非常に有用である。我々は、その Cu の酸化過程のダイナミクスを詳細に理解し、更には極薄ナノ酸化膜生成を制御しようと試みている。一方、ナノ配線材料の観点からは、酸化による腐食が重要な問題となることから、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、Cu を含有する CuAu 合金に着目し、極薄酸化膜生成過程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、Cu<sub>3</sub>Au(110) 単結晶表面を用いて、超熱酸素分子線による極薄酸化膜形成過程の表面温度依存性を追跡し、これまでの研究で得られた 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 Cu<sub>3</sub>Au(110) 表面の表面温度を変化させて、表面酸化がどのように進んでいるのかをシンクロトロン放射光を用いた高分解能 X 線光電子分光法により明らかにすることである。その結果、超熱酸素分子線による Cu<sub>3</sub>Au 表面酸化過程において、表面温度がどのような寄与をするのかが明らかになる。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効果が明らかになる。更に、酸素ガス雰囲気下での極薄酸化膜形成過程の表面温度依存性の結果と比較することで、酸化過程における入射酸素分子の並進エネルギーの効果を明らかにし、これまで提案してきた Cu<sub>3</sub>Au 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

実験は、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。Cu<sub>3</sub>Au(110) 表面は、Ar<sup>+</sup> 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。表面垂直方向から並進エネルギー 2.2 eV の超熱酸素分子線を照射した後、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。今回実験に用いた超熱酸素分子線のフラックスは ~ 4.8 × 10<sup>14</sup> molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> である。超熱酸素分子線照射時、表面温度は 300 ならびに 400 K に設定した。また、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 ならびに 400 K において Cu<sub>3</sub>Au(110) 表面に超熱酸素分子線を照射した時に

得られた(a)O 1s ならびに(b)Au 4f XPS スペクトルを示す。表面温度 300 K では、超熱酸素分子線を 60 秒照射後、529.5 eV にピークを持つ O 1s のスペクトルが観測された。照射時間の増加に伴い、高結合エネルギー側へのピーク位置のシフト、更には低結合エネルギー側で新たなピークの成長が観測された。結合エネルギー 529.7 eV 付近に観測される主成分と低結合エネルギーに観測される成分は、それぞれ Cu 原子、Au 原子上に生成した Cu 酸化物に帰属される。一方、表面温度 400 K では、照射量増加に伴う高結合エネルギー側へのピーク位置シフトは観測されているが、低結合エネルギー側の成分は 300 K と比較して非常に小さいことが示された。図 1(b)に示すように、Au 4f のスペクトルにおいても、O 1s スペクトルと同様に、表面温度依存性が観測されている。いずれの温度においても、結合エネルギー 84.5 eV(Au 4f<sub>7/2</sub>)の位置にバルク Au に由来するピークが観測された。しかし、84.0 eV(Au 4f<sub>5/2</sub>)に観測される表面の Au に由来するピーク強度は、400 K で小さい。これらの結果から、表面温度 400 K では、酸化反応により表面第 2 層の Cu 原子が表面へ効率よく析出し、表面の Au が減少していることが分かった。

図 2 に超熱酸素分子線照射時間に対する O 1s スペクトル全ピーク強度変化を示す。図 2 に示すように、照射時間が 1000 秒以上で、300 K と比較して、400 K において酸化反応効率が高くなっている。これは、酸化反応に誘起される表面構造変化に伴い、清浄表面とは異なる素反応が反応を律速するようになっていると考えられる。

#### 4. 結論・考察

超熱酸素分子線及びシンクロトロン放射光を用いた X 線光電子分光法を用いて Cu<sub>3</sub>Au(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により、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(参考)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)

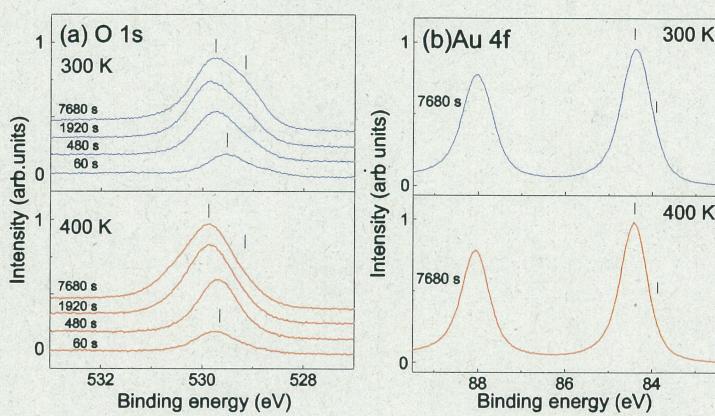


図 1 Cu<sub>3</sub>Au(110)に超熱酸素分子線を照射した時の  
(a)O 1s ならびに(b)Au 4f XPS スペクトル

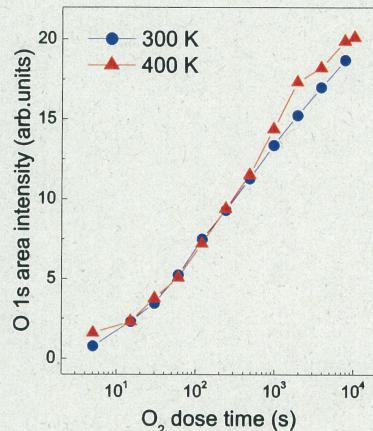


図 2 O 1s スペクトルのピーク強度の超熱酸素分子線照射時間依存性