

超熱酸素分子線によるCu合金表面の酸化物生成過程の高分解能X線光電子分光研究

High-resolution XPS study of oxide-formation processes on Cu contained alloy surfaces induced hyperthermal oxygen beam

岡田 美智雄¹⁾ 橋之口 道宏¹⁾ 津田 泰孝¹⁾ 吉越 章隆²⁾ 寺岡 有殿²⁾
Michio OKADA Michihiro HASHINOKUCHI Yasutaka TSUDA Akitaka YOSHIGOE Yuden TERAOKA

¹⁾大阪大学 ²⁾原子力機構

(概要) Cu₃Au(111)および(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面方位依存性を調査し、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、Cu₃Au(111)および(110)単結晶表面の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。得られた結果から、Cu₃Au単結晶表面において、酸化物生成効率は面方位により異なることが明らかになった。

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を開発することが求められている。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、Cu₃Au(111)および(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、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(111)ならびにCu₃Au(110)表面に照射する酸素分子線のエネルギーと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X線光電子分光法により明らかにし、比較する。これにより分子線で誘起されるプロセスと熱的なプロセスが、合金表面の酸化物生成過程と保護膜形成にどのような効果をもたらすのかを明らかにし、特に原子拡散効果に着目して、その面方位依存性を明らかにする。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。更に、様々の分子線エネルギー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

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。Cu₃Au(110)および(111)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)および低速電子回折(LEED)を用いて、表面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 $\sim 1.4 \times 10^{14}$ molecules \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹である。今回の実験では、分子線照射およびXPSの測定はすべて300 Kにて行った。

3. 結果及び考察

図1に、表面温度 300 KにおいてCu₃Au(110)および(111)表面に超熱酸素分子線を照射した時に得られたO 1s XPSスペクトルを示す。(110)表面では、超熱酸素分子線を60秒照射後、結合エネルギー529.5 eVにピークを持つO 1s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。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(-Cu-O-Cu-鎖)に帰属される。高結合エネルギー側へピーク位置のシフトは、Cu₂Oの成長を示唆している。一方、(111)表面では、70秒照射後、529.4 eVにピークを持つ対称的なO 1sスペクトルが観測された。(110)表面に同量の超熱酸素分子線を照射した結果と比較した場合、特に低結合エネルギー側においてピーク形状の違いが認められる。これは、(111)表面では、(110)とは異なる酸化状態が生成していることを示唆している。(111)表面においても、照射時間の増加に伴い高結合エネルギー側へのピークシフトが観測された。これは、(110)表面と同様にCu₂Oが成長していることを示唆している。

図2に、O 1s スペクトル全面積強度から得られる酸素被覆率の照射時間に対する変化を示す。図2から、(110)表面での酸化反応効率が、(111)表面より高いこと示された。これらの結果は、合金表面の面方位によって、表面組成が反応性に与える効果が異なることを示唆するものである。

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Cu₃Au(110)、(111)表面を調べることにより、面方位によって酸化物生成効率が異なることが示された。今回は、300 Kでの測定を行ったので、今後は、酸化反応における表面温度依存性を詳細に測定し、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)

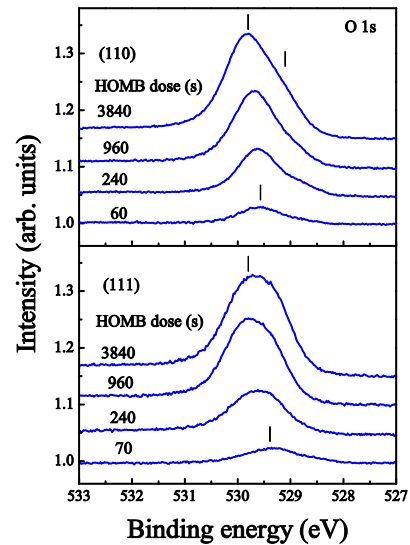


図1 Cu₃Au(110)並びに(111)表面に超熱酸素分子線を照射したときのO 1s スペク

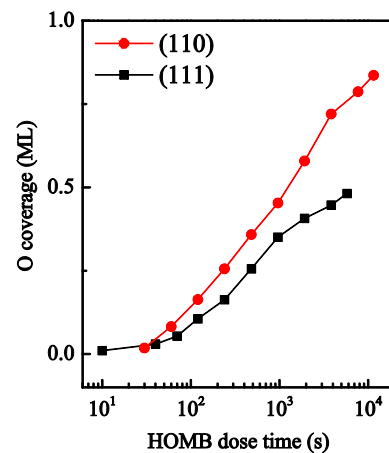


図2 酸素被覆率の超熱酸素分子線照射時間依存性