

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 by hyperthermal oxygen beam

岡田 美智雄¹⁾ 橋之口 道宏¹⁾ 津田 泰孝¹⁾ 牧野 隆正¹⁾ 吉越 章隆²⁾ 寺岡 有殿²⁾

Michio OKADA Michihiro HASHINOKUCHI Yasutaka TSUDA Takamasa MAKINO

Akitaka YOSHIGOE Yuden TERAOKA

¹⁾大阪大学 ²⁾原子力機構

(概要) Cu₃Au(111)および(100)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(100)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、極薄酸化膜形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(100)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(100)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。これにより分子線により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する。特に原子拡散効果に着目して、その面方位依存性も明らかにする。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する。これにより、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(111)および(100)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 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(111) 表面に超熱酸素分子線を照射したときに得られたO 1s 並びにAu 4f XPSスペクトルを示す。超熱酸素分子線を 70 秒照射後、529.4 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、ピーク強度の増大、さらに高結合エネルギー側へのピーク位置のシフトが観測された。この結果は、超熱酸素分子線による酸化反応の進行過程で、Cu₂O酸化物が生成したことを示唆している。また、Au 4f スペクトルにおいて、照射時間の増加に従い、結合エネルギー84.0 eV (Au 4f_{7/2}) の位置に観測される表面のAuに由来するピーク強度の減少が観測された。これらの結果から、(111) 表面での酸化反応は、表面へのCu原子析出による構造変化を伴う反応であることが示唆された。さらに、O 1s スペクトル全面積強度から得られる酸素被覆率の超熱酸素分子線照射量依存性から、(100) 表面で得られた結果と比較した場合、(111) 表面での酸化効率率は、あまり変わらない。しかし、(100) 表面酸化反応においては、Cu₂Oの目立った成長は観測されていない [1]。また、表面温度を 400 Kに設定し、超熱酸素分子線を照射した場合においても、(100) 表面においてCu₂Oの目立った成長は観測されなかった。この結果は、合金表面の面方位によって、Cu₂O酸化物生成過程が大きく異なることを示唆している。Cu₃Au合金表面酸化反応では、酸化反応に誘起される反応初期の表面構造変化が、Cu₂Oの生成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Cu₃Au(111)、(100) 表面を調べることにより、面方位が、Cu₂O酸化物生成に大きく影響することが示された。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).

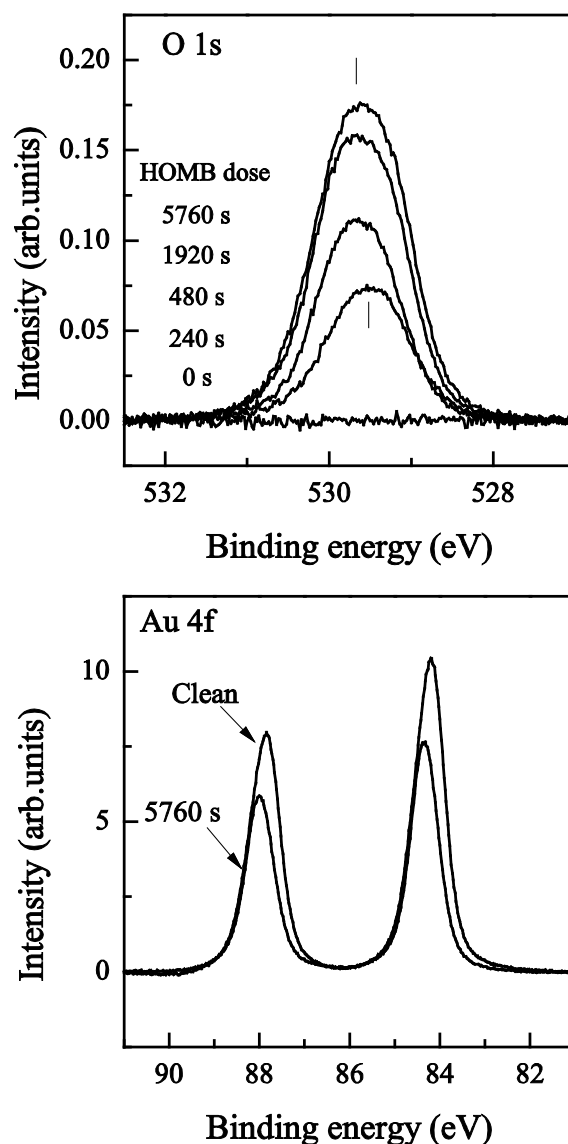


図1 Cu₃Au(111) 表面に超熱酸素分子線を照射した時の O 1s および Au 4f XPS スペクトル